UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

REDUCCIÓN DE CO_2 HACIA LA PRODUCCIÓN DE CO Y COMBUSTIBLES SOLARES USANDO EL FOTOCATALIZADOR WO_3/In_2O_3-Cu BAJO LUZ SOLAR SIMULADA

Por

MICHELLE LUCIA CHICO VECINO

Como requisito parcial para obtener el grado de MAESTRÍA EN CIENCIAS con orientación en Química Analítica Ambiental

Octubre, 2022

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

REDUCCIÓN DE CO_2 HACIA LA PRODUCCIÓN DE CO Y COMBUSTIBLES SOLARES USANDO EL FOTOCATALIZADOR WO_3/In_2O_3-Cu BAJO LUZ SOLAR SIMULADA

Por

MICHELLE LUCIA CHICO VECINO

Como requisito parcial para obtener el grado de MAESTRÍA EN CIENCIAS con orientación en Química Analítica Ambiental

Octubre, 2022

REDUCCIÓN DE CO_2 HACIA LA PRODUCCIÓN DE CO Y COMBUSTIBLES SOLARES USANDO EL FOTOCATALIZADOR WO_3/In_2O_3-Cu BAJO LUZ SOLAR SIMULADA

Aprobación de tesis:

Dra Ma. Aracely Hernández Ramírez
Presidente

Dra. Maria de Lourdes Maya Treviño
Secretario

Dr. Jorge Luis Guzman Mar
Vocal

Dr. Jose Martín Rosas Castor
Vocal

Dra. María Elena Cantú Cárdenas
Subdirectora de Estudios de Posgrado

REDUCCIÓN DE CO_2 HACIA LA PRODUCCIÓN DE CO Y COMBUSTIBLES SOLARES USANDO EL FOTOCATALIZADOR WO_3/In_2O_3-Cu BAJO LUZ SOLAR SIMULADA

Comité de tesis:

Dra Ma. Aracely Hernández Ramírez
Directora de tesis

Dra. María de Lourdes Maya Treviño
Co-directora

Dr. Juan Camilo Murillo Sierra
Co-director externo

Dr. Jorge Luis Guzmán Mar
Miembro comité tutorial

Dr. Jose Martín Rosas Castor
Miembro comité tutorial

Dra. Maria Guadalupe Sánchez Anguiano
Miembro comité tutorial

RESUMEN

Michelle Lucia Chico Vecino

Facultad de Ciencias Químicas

Universidad Autónoma de Nuevo León

Título del Estudio: REDUCCIÓN DE CO_2 HACIA LA PRODUCCIÓN DE CO Y COMBUSTIBLES SOLARES USANDO EL FOTOCATALIZADOR WO_3/In_2O_3-Cu BAJO LUZ SOLAR SIMULADA.

Número de páginas: 110

Candidato para obtener el grado de Maestro en Ciencias con orientación en Química Analítica Ambiental

Área de estudio: Química Analítica Ambiental

Propósito y Método del Estudio: El propósito de este trabajo fue investigar la actividad fotocatalítica del catalizador heteroestructurado WO_3/In_2O_3-Cu para la reducción de CO_2 a productos de valor agregado como CO y combustibles solares. Se utilizó un reactor de flujo continuo alimentado con una mezcla de CO_2 balance helio (10% v/v), en presencia de vapor de agua e iluminado con una lámpara de Xe 300 W. Se empleó el método de síntesis solvotérmica para obtención de los materiales con diferentes composiciones de WO_3/In_2O_3 (5, 10 y 15 % m/m). El material que mostró la mayor actividad fotocatalítica en la conversión de CO_2 se modificó con diferente cantidad de cobre (1, 3 y 5%) y se evaluó el efecto de la temperatura en la conversión de CO_2 a hidrocarburos y CO. Los materiales se caracterizaron por distintas técnicas tales como: difracción de rayos X (DRX), fisisorción de N_2, espectroscopia de UV-Vis con reflectancia difusa (UV-Vis-DRS), microscopia electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de fotoluminiscencia (PL), espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), emisión atómica con plasma inductivo con detección óptica (ICP-OES) y técnicas electroquímicas como respuesta de fotocorriente y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). El seguimiento de la conversión de CO_2 se llevó a cabo mediante un cromatógrafo de gases en línea con detectores de ionización de flama (FID) y de conductividad térmica (TCD).

Contribuciones y conclusiones: la principal contribución de este trabajo fue la síntesis de un nuevo material WO_3/In_2O_3-Cu para la reducción de CO_2 a productos de valor agregado. Los resultados demostraron que dentro de los fotocatalizadores evaluados el que posee la mayor incorporación de WO_3 (15%) aumentó considerablemente la generación de productos como CH_4 y C_3H_6. Esto fue atribuido a la posible formación de una heterounión tipo esquema Z-directo, lo que incrementó la densidad de los portadores de carga disminuyendo la tasa de recombinación. Por otro lado, se realizó un diseño de

experimentos evaluando la temperatura de reacción y el porcentaje de cobre incorporado en el semiconductor heteroestructurado $W_{15\%}$/In. Se encontró que el aumento de la temperatura (100 °C) es favorable en la obtención de hidrocarburos debido a que facilita la desorción de productos sobre la superficie y la menor incorporación de cobre favorece la obtención de hidrocarburos (CH_4 y C_3H_6). Por lo tanto, se considera que la aplicación de fotocatálisis heterogénea con el desarrollo de materiales semiconductores heteroestructurados como el WO_3/In_2O_3-Cu es una alternativa viable para la reducción de CO_2, ya que representa un menor gasto energético comparado con las tecnologías usadas actualmente y además permite la obtención de productos de valor agregado como el CO, CH_4 y C_3H_6.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el financiamiento de la beca Nacional para mis estudiso de maestría con número de becaria 1154813.

A la Dra. Aracely Hernández por la formación integral que me ha brindado durante todo este proceso.

Al Dr. Juan Camilo Murillo y la Dra. María de Lourdes Maya por su acompañamiento e instrucción.

A la Dra. Raisa Núñez y el Dr. Diego Pino por todas sus orientaciones y recomendaciones durante este proceso que fueron de mucha ayuda en mi formación.

Al comité tutorial que con sus múltiples sugerencias y aportaciones enriquecieron mi preparación y la mejora de este proyecto.

Al Dr. David Contreras por brindarme la oportunidad de realizar una estancia llena de mucho aprendizaje.

A todo el personal del Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental (LAFEAM).

Al Ing. Wilian Javier Cauich en el Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales, Cinvestav-IPN; financiado por los proyectos FOMIX-Yucatán 2008-108160, CONACyT LAB-2009-01-123913, 292692, 294643, 188345 y 204822 por la realización de análisis de XPS.

A la Universidad de Autónoma de Nuevo León por brindarme las instalaciones para la realización de este proyecto.

FINANCIAMIENTO

El presente trabajo de investigación fue financiado:

Por el consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) mediante el proyecto A1-S-40260 y a través de la beca de maestría No. 1154813.

ÁREA DE TRABAJO

El presente trabajo de investigación fue desarrollado en el Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental (LAFEAM) de la Facultad de Ciencias Químicas, U.A.N.L. bajo la dirección general de la Dra. Aracely Hernández Ramírez.

TABLA DE CONTENIDO

CAPITULO I....1
1.1 INTRODUCCIÓN....1
1.2 MARCO TEORICO....5
1.2.1 Reducción de CO_2....5
1.2.2 Usos y aplicaciones de CO y combustibles solares....8
1.2.3 Fotocatálisis heterogénea....8
1.3 ANTECEDENTES....11
1.4 ANÁLISIS CRÍTICO DE LA LITERATURA....15
1.5 HIPÓTESIS....16
1.6 OBJETIVO GENERAL....16
1.7 OBJETIVOS ESPECÍFICOS....17
CAPITULO II....18
2.1 MATERIALES Y MÉTODOS....18
2.1.1 Reactivos....18
2.1.2 Síntesis de WO_3....18
2.1.3 Síntesis de WO_3/In_2O_3....19
2.1.4 Síntesis de WO_3/In_2O_3–Cu....20
2.1.5 Soporte de catalizadores en el sustrato de vidrio....20
2.1.6 Pruebas control....21
2.1.7 Evaluación de la reducción fotocatalítica de CO_2....21
2.1.8 Diseño experimental....24
2.1.9 Disposición de residuos....24
2.2 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES....25
2.2.1 Difracción de rayos X (DRX)....25
2.2.2 Fisisorción de nitrógeno....26
2.2.3 Espectroscopia UV-Vis reflectancia difusa (UV-Vis DRS)....27
2.2.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDS)....28
2.2.5 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)....28
2.2.6 Espectroscopia de Fotoluminiscencia (PL)....29

2.2.7 Emisión Atómica con plasma inductivo acoplado con detección óptica (ICP-OES) 30
2.2.8 Desorción de CO_2 a temperatura programada (CO_2-TPD) 31
2.2.9 Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (EPR) 31
2.3 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS 32
2.3.1 Pruebas de respuesta de fotocorriente 32
2.3.2 Pruebas de impedancia electroquímica (EIS) 33
CAPITULO III 34
RESULTADOS Y DISCUSIÓN 34
3.1 CARACTERIZACION DE LOS MATERIALES 34
3.1.1 Difracción de rayos X (DRX) 34
3.1.2 Fisisorción de N_2 37
3.1.3 Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa (UV-Vis DRS) 40
3.1.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM/EDS) 41
3.1.5 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) 43
3.1.6 Espectroscopia de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) 47
3.1.7 Espectroscopia de fotoluminiscencia (PL) 48
3.1.8 Desorción de CO_2 a temperatura programada (CO_2-TPD) 49
3.1.9 Resonancia paramagnética electrónica (EPR) 51
3.2 ESTUDIOS ELECTROQUÍMICOS 53
3.2.1 Pruebas de fotocorriente 53
3.2.2. Pruebas de impedancia electroquímica 55
3.3 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA PARA LA REDUCCIÓN DE CO_2 59
3.3.1 Pruebas control 59
3.3.2 Pruebas preliminares 60
3.3.3 Evaluación de la influencia del contenido de cobre y la temperatura. 63
3.3.4 Pruebas de reuso 68
3.3.5 Evaluación de la actividad fotocatalítica del catalizador W/In-$_{(Cu1\%)}$ empleando luz visible (> 420 nm) 69
3.3.6 Evaluación de cambio de flujo en la de la actividad fotocatalítica. 70
3.3.7 Comparación de resultados con la literatura 72

CAPITULO IV 72
CONCLUSIONES 72
RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVA 75
REFERENCIAS 75
ANEXOS 85
1. Cromatografía de gases con detector de ionización de flama y conductividad térmica (CG-FID-TCD) 85
2. Esquema del diseño de experimentos 86
3. Curvas de calibración 87
4. Análisis EDS 90
5. Espectros de emisión de la lámpara 91
6. Diagrama de predominancia de especies 92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de posición de bandas de energía de diversos semiconductores y potencial redox de la reducción de CO_2 a pH 7 en solución acuosa. 7
Figura 2. Diagrama de la transferencia de los portadores de carga en diferentes tipos de heterouniones: **(a)** tipo I, **(b)** tipo II, **(c)** tipo III y **(d)** esquema Z-directo.). 10
Figura 3. Diagrama de síntesis de WO_3. 19
Figura 4. Diagrama de síntesis de **(a)** WO_3/In_2O_3 **(b)** WO_3/In_2O_3-Cu 20
Figura 5. Esquema representativo del reactor acoplado al sistema cromatográfico.. 23
Figura 6. Representación de la difracción de rayos X en un cristal 25
Figura 7. Representación esquemática de un circuito para la trasferencia de electrones reversible. 34
Figura 8. Patrones de DRX de los fotocatalizadores sintetizados. 36
Figura 9. (a) Isotermas de adsorción-desorción de N_2 y **(b)** Diagrama de distribución de poro de los materiales sintetizados. 39
Figura 10. (a) Espectro de absorbancia y **(b)** Gráficos de Tauc de los fotocatalizadores sintetizados. 41
Figura 11. Imágenes SEM de **(a)** WO_3, **(b)** In_2O_3, **(c)** $W_{5\%}/In$, **(d)** $_{W10}\%/In$, **(e)** $W_{15\%}/In$, **(f)** $W/In\text{-}_{(Cu1\%),}$ **(g)** $W/In\ _{(Cu3\%),}$ y **(h)** $W/In\text{-}\ _{(Cu5\%)}$. 43
Figura 12. Espectros XPS del WO_3, In_2O_3, $W_{15\%}/In$ y $W/In\text{-}_{(Cu1\%)}$. 44
Figura 13. Espectros de alta resolución de W 4f y O 1s del WO_3. 44
Figura 14. Espectros de alta resolución de XPS de In_2O_3. 45
Figura 15. Espectros de alta resolución de W%/In para W 4f, O 1s y In 3d. 46
Figura 16. Espectros de alta resolución de XPS de $W/In\text{-}Cu_{(x\%)}$ de Cu 2p. 46
Figura 17. Espectros de fotoluminiscencia de los semiconductores sintetizados. 49
Figura 18. Perfiles CO_2-TPD de los semiconductores WO_3, In_2O_3, $W_{15\%}/In$ y $W/In\text{-}Cu_{(1\%).}$ 51
Figura 19. Espectros EPR de los semicondutores sintetizados. 52
Figura 20. Espectros EPR de especies radicalarias empleando la sonda POBN para los semiconductores sintetizados. 53
Figura 21. Respuesta de densidad de fotocorriente de los catalizadores sintetizados. 55
Figura 22. Diagrama de Nyquist de los catalizadores sintetizados. 56
Figura 23. Curvas Mott-Schottky de los catalizadores sintetizados. 58
Figura 24. Evolución de la generación de **(a)** CO **(b)** CH_4 y **(c)** C_3H_6 durante 6 h de reacción. 61
Figura 25. Promedio de obtención de **(a)** CO, **(b)** CH_4 y **(c)** C_3H_6 después de los 150 min. 62
Figura 26. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para las variables de respuesta **(a)** CO, **(b)** CH_4 y **(c)** C_3H_6. 65
Figura 27. Diagramas de contorno con factores significativos de la respuesta en producción de **(a)** CO, **(b)** CH_4 y **(c)** C_3H_6. 66
Figura 28. Mecanismo propuesto de heterounión tipo esquema Z-directo para el catalizador $W/In\text{-}_{(Cu1\%)}$ 67

Figura 29. Promedio de producción de **(a)** CO y **(b)** CH_4 y C_3H_6 durante 6 h por 3 ciclos. 68
Figura 30. Comparación de promedio de producción a las 6 h de reacción **(a)** CO y **(b)** CH_4 y C_3H_6 empleando filtro cut-off luz visible (> 420 nm) vs sin filtro.....70
Figura 31. Comparación de flujo en la generación de **(a)** CO, **(b)** CH_4 y **(c)** C_3H_6 usando el catalizador ($W/In_{-(Cu1\%)}$). 71
Figura 32. Esquema de configuración de las celdas en un detector TCD.....86
Figura 33. Esquema representativo de un diseño central compuesto. Fuente:(Hernández Cruz, 2007).....87
Figura 34. Curvas de calibración de mezcla de hidrocarburos C1-C4.....89
Figura 35. (a) Cromatograma estándar C1-C4 y (b) cromatograma obtenido en prueba de reducción fotocatalitica de CO_2.....90
Figura 36. Analísis EDS de **(a)** WO_3, **(b)** In_2O_3, **(c)** $W_{5\%}/In$, **(d)** $_{W10}\%/In$, **(e)** $W_{15\%}/In$, **(f)** $W/In\text{- }Cu_{(1\%),}$ **(g)** $W/In\text{- }Cu_{(3\%)}$ y **(h)** $W/In\text{- }Cu_{(5\%)}$.....91
Figura 37. Espectros de emisión de la lámpara de xenón empleada.....91
Figura 38. Diagrama de predominancia de especies de W. 92
Figura 39. Diagrama de predominancia de especies de Cu. 93
Figura 40. Diagrama de distribución de especies de In.. 93

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Niveles de los factores usados en el diseño de experimentos central compuesto centrado en las caras con α=1. 24
Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores sintetizado 36
Tabla 3. Contenido de elementos real vs teórico calculado en los semiconductores acoplados.....48
Tabla 4. Valores de potencial de banda plana y pendiente de los gráficos de Mott-Schottky. 59
Tabla 5. Resultados del diseño experimental compuesto centrado en las caras con α=1. 63
Tabla 6. Análisis estadístico ANOVA del diseño de experimentos.....64
Tabla 7 Límite de detección y cuantificación de los analitos. 88
Tabla 8. Valores del coeficiente de correlación lineal (R^2) obtenidos a partir de la curva de calibración. 89

ABREVIATURAS

GEI	Gases de efecto invernadero
FH	Fotocatálisis heterogénea
PAOx	Procesos avanzados de oxidación
BC	Banda de conducción
BV	Banda de valencia
$\boldsymbol{e^-/h^+}$	electrón-hueco
C2+	Hidrocarburos de más de 2 carbonos
NHE	Electrodo normal de hidrógeno
ΔG	Energía libre de Gibbs
UV	Ultravioleta

CAPITULO I

1.1 INTRODUCCIÓN

El dióxido de carbono (CO_2) es un compuesto que presenta alta estabilidad debido a la presencia de dobles enlaces O=C=O y forma parte de los denominados gases de efecto invernadero (GEI), cuyas emisiones a la atmósfera contribuyen al incremento de la temperatura global (Albero et al., 2020). Existe evidencia de su impacto en el desarrollo de los diferentes ecosistemas como consecuencia del cambio climático. Por esta razón, tanto la comunidad científica como los diferentes gobiernos se han unido en acuerdos para la implementación de políticas que permitan la mitigación de las causas que producen este fenómeno (Hoegh-Guldberg O. et al., 2018).

En el panel gubernamental del cambio climático se han realizado acuerdos para reducir las emisiones de gases que producen el efecto invernadero y se han declarado medidas para hacerle frente al cambio climático, que ha sido advertido desde hace más de dos décadas en convenciones internacionales como el Protocolo de Kioto (1997), el Acuerdo de Copenhague (2009) y más recientemente en la 21° Conferencia del Cambio Climático de Paris (2015) (COP21). El aumento en la concentración del CO_2 en la atmósfera desde el año 2000 ha sido de aproximadamente 20 ppm por década, lo cual es 10 veces más rápido que cualquier otro incremento de esta sustancia en los anteriores 800,000 años (Bereiter et al., 2015). Actualmente, según la Organización Mundial Meteorológica (WMO, por sus siglas en inglés) la abundancia de CO_2 global es de 413,2 ppm, a corte de 2020, siendo así el principal gas contribuyente a los GEI con un porcentaje de 66% (WMO, 2021).

Una de las primeras soluciones que se podría plantear es utilizar a los captadores de CO_2 por naturaleza: las plantas, organismos fotosintéticos y sumideros naturales como el océano (Shishegaran et al., 2020), pero son las mismas consecuencias del cambio climático las que varían las condiciones de los ecosistemas haciendo que exista aumento en la temperatura del aire, régimen de precipitación distinto, acidificación de los mares, provocando que los ecosistemas produzcan adaptaciones a estos cambios lo cual resulta incierto a futuro (Keenan, 2015). La implementación de esta solución a escala macro no es muy esperanzadora, pensar solo en recuperar la superficie forestal no es suficiente para la resolución de este problema, pues solo representaría la mitigación del 11% de la emisión de CO_2 global (Anwar et al., 2018). Por procesos naturales se necesitarían cientos de miles de años para remover el exceso de dióxido de carbono de la atmósfera (Allen et al., 2018). Adicionalmente, se sigue emitiendo en mayor proporción este gas siendo responsable las plantas de energía cerca del 40% del total de emisiones de CO_2, el sector del transporte es responsable de cerca el 20%, la construcción y agricultura de 17% (Anwar et al., 2018).

Actualmente, algunas de las vías planteadas para la disminución de CO_2 se basan en procedimientos de captura y almacenamiento, conocidos por las siglas de su nombre en inglés como CCS (Carbon Capture Storage), las cuales consisten en la captación del CO_2 proveniente de la atmósfera y su posterior almacenamiento dentro de la corteza terrestre. El principal inconveniente de estos procedimientos es que la filtración o fuga durante el almacenamiento puede significar nuevos problemas como la acidificación del suelo y la re-emisión a la atmósfera (Anwar et al., 2018).

La plasmólisis, por otra parte, es un mecanismo para la separación gaseosa de CO_2, CO y O_2, con el uso de materiales con propiedades de adsorción y topología adecuada como las

zeolitas, el cual se plantea como alternativa de remediación para altas concentraciones de CO_2 atmosférico. Sin embargo, una de las desventajas de esta estrategia es el imperativo uso de energía eléctrica, lo que al ser llevado a gran escala puede ser contraproducente debido a la generación de CO_2 si se utilizan las fuentes de energía no renovable tradicionales como carbón y petróleo (Perez-Carbajo et al., 2018).

Por otro lado, un proceso viable para la disminución de CO_2 y a su vez para la generación de productos de valor agregado es la fotocatálisis heterogénea (FH), la cual pertenece a los llamados procesos avanzados de oxidación (PAOx). Esta es una alternativa que ha ganado considerable atención debido a que puede aprovechar la luz solar como fuente de energía, lo cual representa una disminución de costos comparada con las tecnologías de captura y almacenamiento (CCS) (Gondal et al., 2017).La reducción fotocatalítica del CO_2 se plantea como alternativa para su transformación a compuestos de valor agregado, tales como los combustibles solares (Sahara & Ishitani, 2015). Los combustibles solares surgen como alternativas más amigables con el medio ambiente, se les llama así debido a que son generados por procesos donde interviene la luz solar. Entre estos combustibles solares se encuentra el hidrógeno, que al ser usado como combustible no produce gases de efecto invernadero, así mismo los hidrocarburos ligeros como metano (CH_4) o productos de más de dos carbonos (C2+) que tienen múltiples aplicaciones como precursores de síntesis en la industria de polímeros como solventes y como combustibles, entre otros (Albero et al., 2020). La ventaja de la obtención de C2+ es debido su mayor aprovechamiento por su amplio uso y su mayor valor en el mercado (Fu et al., 2020; Gust et al., 2009).

La FH para la reducción de CO_2 trata de mimetizar la fotosíntesis natural que se lleva a cabo en plantas en presencia de luz solar, por lo que también es conocido como fotosíntesis

artificial (Du et al., 2020). Actualmente, se ha planteado el estudio de múltiples semiconductores para realizar este proceso, por ejemplo, el óxido de tungsteno (WO_3) es uno de los catalizadores más utilizados debido a la posición de su banda de valencia (BV), aproximadamente de 3.44 eV, y su banda de conducción (BC), que se encuentra alrededor de 0.74 eV, y cuya Eg es de 2.4 - 2.9 eV (Gondal et al., 2017; Xie et al., 2020). El potencial de la BV del WO_3 favorece las reacciones de oxidación, sin embargo, presenta algunas desventajas tales como, la insatisfactoria actividad fotocatalítica causada por la rápida recombinación de los pares electrón-hueco (e^-/h^+) (B. Li et al., 2020; Xie et al., 2020). Por otra parte, el compuesto óxido de indio (In_2O_3) es un semiconductor de tipo n, conocido por tener una Eg de aproximadamente 2.8 eV. Su BC y BV se encuentran en -0.63 y 2.17 eV, respectivamente (Jiang et al., 2015), se sabe que es activo bajo radiación de luz visible, así como sensibilizador eficiente para extender el espectro de absorción desde la región ultravioleta a la visible de algunos óxidos semiconductores (Cao et al., 2014). Su potencial de la BC lo hace prometedor favoreciendo las reacciones de reducción (Xie et al., 2020).

Por otra parte, se ha demostrado que el uso de metales de transición como co-catalizadores puede ser benéfico para incrementar el tiempo de vida media de los electrones y para mejorar la transferencia de cargas a las moléculas de interés (Cao et al., 2014). En este contexto, el cobre ha despertado gran interés en el área de fotocatálisis debido a sus propiedades fotocatalíticas, bajo costo y gran disponibilidad. En el estudio realizado por Bao y colaboradores (Bao & Chen, 2017) para un sistema $Cu_2O/Cu/g\text{-}C_3N_4$ el cobre actuó como mediador de cargas lo cual mejoró el rendimiento del fotocatalizador para la degradación de especies fenólicas.

Además del uso de metales como co-catalizadores, una de las estrategias para mejorar el rendimiento del fotocatalizador es la formación de heterouniones entre dos o más semiconductores (Guo et al., 2020). Especialmente, la heterounión tipo esquema Z directo, ha sido últimamente de gran interés debido a que permite optimizar la capacidad redox de los semiconductores involucrados (Lu et al., 2019; Wen Teh et al., 2019; Xie et al., 2020).

De aquí que en el presente trabajo se propuso la síntesis de un fotocatalizador semiconductor heteroestructurado tipo esquema Z-directo utilizando el sistema fotocatalítico WO_3/In_2O_3-Cu variando la incorporación de cobre en un rango entre 1 – 5 (% m/m). Los catalizadores sintetizados se evaluaron en la reacción de conversión del CO_2 hacia la producción de monóxido de carbono y combustibles solares.

1.2 MARCO TEORICO

1.2.1 Reducción de CO_2

El CO_2 es una molécula estable e inerte, que, a condiciones de temperatura y presión moderada, no puede ser reducida, por lo que para la conversión de CO_2 a hidrocarburos se requiere, por lo general, aplicar grandes cantidades de energía. De aquí que se están investigando tecnologías como la electroquímica y fotocatalítica para lograr la conversión eficiente de este gas con menores gastos de energía que las tecnologías aplicadas actualmente como termoquímica, que requiere de altas temperaturas y presiones, lo cual es una desventaja al llevar el proceso a escala industrial, y la hidrogenación de CO_2, que es ampliamente usada para la obtención de metanol, pero requiere de igual forma altas

temperaturas (alrededor de los 900 °C) y presiones, además de un catalizador (Gondal et al., 2017; Manrique Suarez, 2020; Reyes Pérez, 2018).

El proceso de fotocatálisis heterogénea es una tecnología prometedora para la conversión de CO_2 a productos de valor agregado como el CO e hidrocarburos ligeros por vía reductiva. En la fotocatálisis se requiere de un catalizador semiconductor que al activarse con luz produce los pares e^-/h^+ con los cuales se pueden llevar a cabo procesos redox en la superficie (Chakraborty et al., 2014; Friedmann et al., 2010; Hernández-Ramírez et al., 2015). Al adsorberse el CO_2 sobre la superficie del catalizador se da la formación de diferentes formas de coordinación de la especie de CO_2 parcialmente cargada. Como paso inicial, una vez adsorbido el gas sobre el semiconductor, la molécula obtiene su primer electrón y se da la formación del radical aniónico $^{\bullet}CO_2^-$ (Ecuación 1). Esta primera reacción es determinante debido a que se necesita un semiconductor con las características favorables que supere el potencial de reducción electroquímico de la molécula de CO_2 (Fig. 1) y se dé la formación de compuestos como metano (Ecuación 3), monóxido de carbono (Ecuación 2), etano, propano, metanol (Ecuación 4), entre otros (Du et al., 2020).

$$CO_2 + e^- \rightarrow {}^{\bullet}CO_2^- \qquad E^0_{redox} = -1.90\ V\ (NHE) \tag{1}$$

$$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CO + H_2O \qquad E^0_{redox} = -0.53\ V\ (NHE) \tag{2}$$

$$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + H_2O \qquad E^0_{redox} = -0.24\ V\ (NHE) \tag{3}$$

$$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CH_3OH + H_2O \qquad E^0_{redox} = -0.38\ V\ (NHE) \tag{4}$$

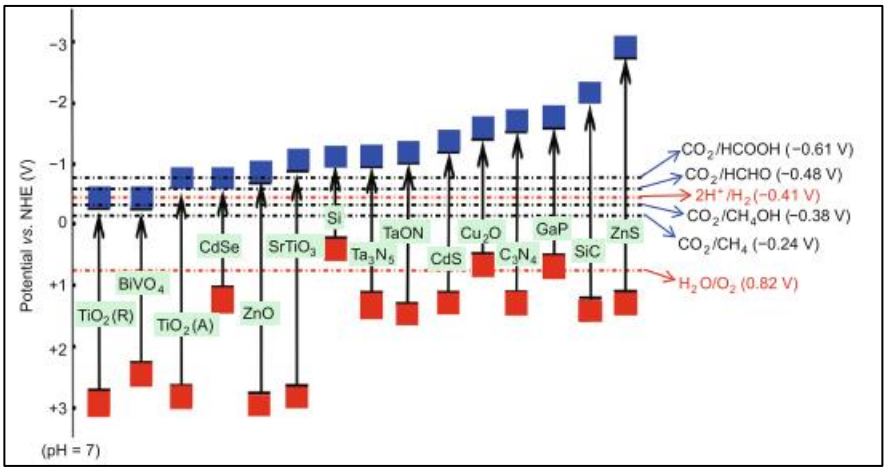


Figura 1. Diagrama de posición de bandas de energía de diversos semiconductores y potencial redox de la reducción de CO_2 a pH 7 en solución acuosa. Fuente: (X. Li et al., 2014). *NHE: Electrodo normal de hidrógeno.

En el caso de los compuestos de más de dos carbonos (C2+) el potencial electroquímico de reducción de esa primera especie radical $^{\bullet}CO_2^-$ es de 1.9 eV Vs NHE, por lo tanto, la formación de estos es menos frecuente (Du et al., 2020). Si bien, el mecanismo de formación de los compuestos con múltiples carbonos todavía no se encuentra bien elucidado, existen algunas rutas propuestas y se estima que para esto es necesario la transferencia de gran cantidad de electrones, factor que limita la reacción (Albero et al., 2020; Karamian & Sharifnia, 2016). También existe competencia por la reacción de reducción del protón H^+, la cual es termodinámicamente más favorable en comparación con la reducción del CO_2, lo que hace que disminuya la selectividad por esta última (B. Li et al., 2020). Por lo anterior, las condiciones de reacción y la estructura del catalizador deben ser cuidadosamente seleccionadas para asegurar la adsorción de la molécula de CO_2 sobre la superficie, rápida transferencia de carga desde el catalizador hasta la molécula de CO_2 al tiempo que se liberan los productos reducidos (Du et al., 2020).

1.2.2 Usos y aplicaciones de CO y combustibles solares

El CO es uno de los principales gases de síntesis en la industria química debido a que es empleado en diferentes reacciones para la obtención de compuestos como alcanos, alquenos, ácido acético, entre otros. Una de las reacciones más empleadas es la denominada Fischer-Tropsch en la cual se obtienen hidrocarburos a partir de CO e hidrógeno en presencia de un catalizador (Underwood, 1940). Además, es ampliamente usado como agente reductor en el sector metalúrgico (Berg & Olsen, 2000).

Por otro lado, los hidrocarburos alifáticos como CH_4 Y C_3H_6 tienen diversos usos. Por ejemplo, el CH_4 es el componente principal del gas natural y es utilizado ampliamente en la industria para síntesis de productos de valor agregado como metanol, cloroformo, y nitrometano (Jawaharraj et al., 2020). Por otra parte, el C_3H_6 es un combustible empleado en el sector petroquímico y como monómero de polimerización del polipropileno (Hisham A. Maddah, 2016) .

1.2.3 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis heterogénea consiste en la utilización de un material semiconductor que es activado con luz de energía igual o superior a su ancho de banda de energía prohibida (Eg), que induce la excitación de los electrones (e^-) desde la BV hasta la BC generando pares electrón-hueco (e^-/h^+). Estos pares e^-/h^+ o portadores de carga, participan en reacciones redox en la superficie del semiconductor (Y. Wang et al., 2013; Xie et al., 2020). Los electrones fotogenerados en la BC pueden ser usados para la reducción de CO_2 mientras que los huecos pueden oxidar al agua. Sin embargo, uno de los inconvenientes

de esta tecnología es que los pares e^-/h^+ pueden recombinarse en el catalizador antes de alcanzar los sitios activos en la superficie de este, lo cual inhibe el proceso fotocatalítico (Du et al., 2020; Y. Wang et al., 2013).

Por lo anterior, una forma efectiva de inhibir el proceso de recombinación es acoplando dos semiconductores con características apropiadas que permitan la transferencia y aumente significativamente el tiempo de vida de los portadores carga (Cao et al., 2014). Una de las estrategias empleadas es la combinación de dos o más semiconductores para formar heterouniones. Una heterounión se define como la unión en el plano atómico entre dos semiconductores con bandas de energía distintas y con una función de trabajo (o nivel de Fermi) distinto, que al estar contacto provoca la formación de una interfaz debido a la difusión de los electrones desde el semiconductor con mayor nivel de Fermi hacía el semiconductor con menor nivel de Fermi (H. Yang, 2021). Como resultado se da una alineación del nivel de Fermi a través de un potencial eléctrico en la interfaz (Low, Yu, et al., 2017; H. Wang et al., 2014).

Dentro de los diferentes tipos de heterouniones se encuentra: tipo I, tipo II, tipo III y esquema Z-directo (Fig. 2). La formación de cada una depende del tipo de semiconductores (tipo n o tipo p), la función de trabajo (nivel de Fermi) y la posición de las bandas de valencia (BV) y de conducción (BC) de los materiales involucrados (H. Yang, 2021).

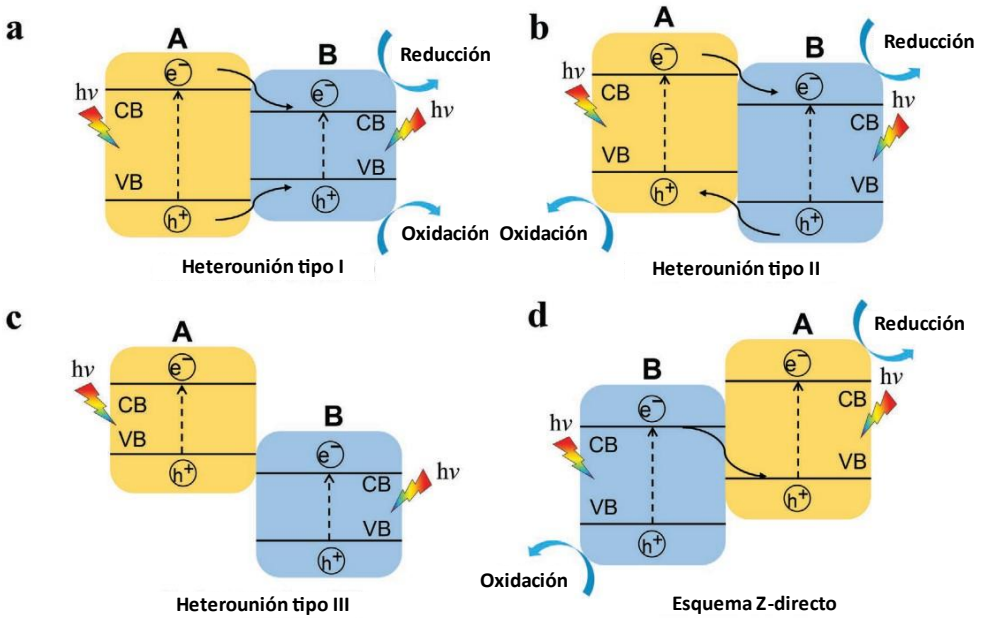


Figura 2. Diagrama de la transferencia de los portadores de carga en diferentes tipos de heterouniones: **(a)** tipo I, **(b)** tipo II, **(c)** tipo III y **(d)** esquema Z-directo. Fuente: (Su et al., 2020).

Una de las heterouniones más eficientes es la denominada tipo esquema Z-directo, como se ilustra en la Figura 2d. Cuando se encuentran en contacto dos semiconductores, la diferencia en el nivel de Fermi provoca que los electrones migren hasta alcanzar el equilibrio. Esta transferencia y acumulación de electrones en la interfaz provoca un campo eléctrico interno entre los semiconductores el cual permite la separación de los electrones fotogenerados y propicia que se acumulen en la BC del semiconductor con un potencial redox más negativo (A) y los huecos en la banda de valencia del semiconductor con un potencial redox más positivo (B). Lo que permite mejorar la separación de los portadores de carga (Huang et al., 2017; Low, Jiang, et al., 2017; Wen Teh et al., 2019; Xie et al., 2020; Xu et al., 2018).

1.3 ANTECEDENTES

Dentro de los materiales recientemente estudiados para la reducción fotocatalítica de CO_2 se encuentra el In_2O_3, el cual es bastante atractivo debido a que la posición de su BC tiene el potencial lo suficientemente negativo para que, termodinámicamente, sea favorable la obtención de distintos productos de la reducción de CO_2 (Cao et al., 2014). Se ha demostrado que la síntesis conjunta de In_2O_3 con otros semiconductores como óxido de grafeno reducido (rGO) propicia la mayor obtención de hidrocarburos como CH_4 (953.72 μmol g^{-1}) comparado con el In_2O_3 puro (10.19 μmol g^{-1}), además se obtienen en mayor proporción productos de más de dos carbonos como C_2H_6 (189.07 μmol g^{-1}) y C_2H_4 (15.39 μmol g^{-1}). En este trabajo se hace pasar el CO_2 en una solución 2M de NaOH dentro de un reactor en batch y a presión y temperatura ambiente. La combinación In_2O_3-rGO modifica la estructura del In_2O_3 al propiciar defectos como vacancias de oxígeno, lo que disminuye la velocidad de recombinación de los pares e^-/h^+ y por lo tanto mejora la actividad en la reducción fotocatalítica de CO_2 (Devi & Singh, 2021). En el trabajo de Tahir y Saidina Amin (Tahir & Amin, 2016) se reportó el catalizador acoplado de In_2O_3 con TiO_2 y NiO reportando que la mayor conversión de CO_2 se obtuvo con el fotocatalizador NiO–In_2O_3/TiO_2 (10.2%) en comparación con In_2O_3/TiO_2 (6.42%) y el óxido de titanio (1.7%). Además, se obtuvo CO (11,325 μmol g^{-1}), CH_4 (144 μmol g^{-1}), C_2H_6 (12.06 μmol g^{-1}), C_2H_4 (3.12 μmol g^{-1}), C_3H_8 (8.00 μmol g^{-1}) y C_3H_6 (38.03 μmol g^{-1}) como productos de reducción. Esta reacción fue llevada a cabo en matriz gas y en un reactor flujo continuo.

Por otra parte, se ha reportado el efecto de la adición de elementos de transición en un óxido semiconductor, por ejemplo, molibdeno (Mo) en el WO_3, favoreciendo una mayor

generación de productos de reducción en comparación con WO_3 sin modificar. Los mayores valores de conversión obtenidos con el catalizador dopado fueron 13.80 μmol g^{-1} de CH_3OH y 5.96 μmol g^{-1} de CH_4 (L. Wang et al., 2016). Dicha reacción se llevó a cabo empleando un reactor en batch y en matriz gas a 250 °C. De igual manera, se ha reportado el acoplamiento del WO_3 con nitruro de carbono grafitico y evaluado en un reactor batch burbujeando CO_2 a una matriz liquida de agua/trietanolamina (95/5 mL) y manteniendo el sistema a una presión de 1-4 10^5 Pa. Como resultado se generaron como productos de reducción principalmente CO y CH_4 con rendimientos máximos empleando el catalizador nombrado 10-WO/CN de 50.8 y 41.47 μmol g^{-1}, respectivamente (Xin. Li et al., 2020). Así mismo, se ha reportado que el contenido de WO_3 en la heterounión tipo esquema Z-directo de WO_3/ZnS es una variable que inhibe el crecimiento del tamaño de cristal, lo cual favorece la formación de productos como CH_4, C_2H_6, C_3H_8 y C_3H_6 (Murillo-Sierra et al., 2022). Este trabajo es precedente a la investigación actual y fue desarrollado en el mismo reactor con las mismas condiciones descritas en el presente proyecto.

El catalizador In_2O_3/WO_3 se ha estudiado previamente en el trabajo reportado por Gondal y colaboradores (Gondal et al., 2017), en donde se realizó la conversión de CO_2 para la obtención de metanol como producto principal (496 μmol g^{-1} h^{-1}) en una hora. Sin embargo, en este trabajo se estudió en una reacción en batch y burbujeando CO_2 en una matriz liquida de agua. Por otra parte, en la investigación de Xie y colaboradores (Xie et al., 2020) se reportó la síntesis de un fotocatalizador de In_2O_3/WO_3 con mecanismo esquema Z-directo. Sin embargo, fue evaluado únicamente en la degradación de compuestos orgánicos en una matriz acuosa. Trabajos más recientes como los de Raza y colaboradores (Raza et al., 2020) proponen heterouniones tipo esquema Z-directo como

las responsables de disminuir la tasa de recombinación de los portadores de carga, formando nanocompuestos ternarios de WO_3-TiO_2/Cu_2ZnSnS_4. Además, se reporta que el empleo de WO_3 mejora la absorción de la luz en el rango visible, generando productos de la reducción de CO_2 como 26.6 μmol g^{-1} h^{-1} de CO y 2.47 CH_4 μmol g^{-1} h^{-1}. Este mecanismo de heterounión tipo esquema Z-directo ha sido ampliamente reportado para la reducción de CO_2, debido a que mejora la separación de los portadores de carga, inhibiendo altas tasas de recombinación y por lo tanto aumentando el tiempo de vida media de los pares e^-/h^+ mejorando así la actividad fotocatalítica en comparación con los semiconductores sin acoplar (Xin. Li *et al*. 2020; Nie *et al*. 2018; Tang *et al*. 2018). Para la reducción de CO_2 se ha reportado la heterounión esquema Z-directo de WO_3/g-C_3N_4 en un reactor tipo batch con matriz líquida y se reportó un incremento de 8.9 y 47.7 para la generación de CO y CH_4, respectivamente, en comparación con el semiconductor individual de g-C_3N_4 (Xin. Li et al., 2020). A sí mismo, se ha reportado la heterounión de Ag-Cu_2O/TiO_2 en un sistema batch y se obtuvo como productos de reducción CO y CH_4, incrementando la generación de estos empleando el sistema acoplado en comparación al TiO_2 P25, atribuyendo la mejora en la conversión de CO_2 a la formación de la heterounión esquema Z-directo debido a que facilita la separación de los portadores de carga (X. Wang et al., 2022).

Si bien la combinación de dos semiconductores para formar heterouniones es una estrategia para mejorar el rendimiento fotocatalítico, el efecto del uso de metales como co-catalizadores también ha sido ampliamente estudiado. Un ejemplo de esto es el cobre, el cual ha sido uno de los elementos más atractivos para la reducción de CO_2, debido a que produce un cambio en la selectividad de los fotocatalizadores hacía la generación de

diferentes productos. En el trabajo de Tahir y colaboradores (Tahir et al., 2016) se estudió la reducción fotocatalítica de CO_2 empleando In_2O_3/TiO_2-Cu. Reportaron que la adición del cobre favorece la reducción fotocatalítica de CO_2 hacía CH_4 con un rendimiento de 181 μmol g^{-1} h^{-1} comparado con este mismo semiconductor sin cobre. Por otra parte, se ha reportado que en sistemas $Bi_2WO_6/Cu/WO_3$ el cobre actúa como mediador de portadores de carga lo cual mejora la eficiencia de reducción de CO_2 comparado con los materiales sin la incorporación de este metal, obteniendo producción de CH_4 de 8.80 μmol g^{-1} (Wen Teh et al., 2019).

Además de las condiciones intrínsecas de los catalizadores, un factor influyente es el tipo de reactor empleado. Generalmente se reportan trabajos de reducción de CO_2 en reactores tipo batch (Mahmodi et al., 2013; Tahir & Amin, 2016; Yazdanpour & Sharifnia, 2013). Sin embargo, este tipo de reactores presentan algunas desventajas como la posible re-adsorción de intermediarios y otros productos de reducción y la participación en otras reacciones de hidrogenación o incluso en la re-oxidación hacia CO_2 (Dilla et al., 2016). Además, estos procesos generalmente se realizan con configuraciones y condiciones propias del reactor en cada estudio, por lo que, al no estar estandarizado, resulta difícil la comparación.

Por otra parte, en un reactor continuo el tipo de soporte juega un papel muy importante, comparando un reactor con soporte de placa plana con uno de soporte de monolito, bajo las mismas condiciones, se encontró que el soporte de placa plana favoreció la producción de CH_4 mientras que en el reactor donde se usó el monolito presentó una mayor selectividad hacía la obtención de CO. Esto se lo atribuyen los autores a que la rapidez de los procesos de adsorción-desorción involucrados difiere según la interacción con el

catalizador en cada soporte. Para el reactor con placa plana, se le atribuye una menor velocidad de desorción de los productos por lo que el CO adsorbido en la superficie se convirtió en CH_4, mientras que en los reactores tipo monolito este proceso de desorción se realiza de forma más rápida por lo que se favoreció la obtención de CO (Tahir, 2018; Tahir & Amin, 2016).

1.4 ANÁLISIS CRÍTICO DE LA LITERATURA

El empleo de la fotocatálisis heterogénea como una tecnología para la reducción de CO_2 es muy prometedor. Se deben desarrollar fotocatalizadores con características como: baja recombinación de los portadores de carga, activación en el rango visible de la luz solar, aprovechando así esta fuente de energía renovable, estabilidad química, no toxicidad y bajo costo (X. Li et al., 2014; Loka & Lee, 2021; Sahara & Ishitani, 2015). La formación de heterouniones tipo esquema Z-directo es un mecanismo idóneo para remediar uno de los principales problemas de los semiconductores: la alta tasa de recombinación de los pares e^-/h^+ (Ali et al., 2020; Low, Jiang, et al., 2017; Tang et al., 2018).

Previamente se ha reportado que el material acoplado WO_3/In_2O_3 ha sido evaluado en la degradación de colorantes (Xie et al., 2020) y en la conversión de CO_2 en fase acuosa en un sistema tipo batch (Gondal et al., 2017). Sin embargo, esta heterounión no ha sido probada con la incorporación de metales como Cu, Ni, Ag, entre otros, los cuales han demostrado ser una estrategia para mejorar el rendimiento de la conversión de CO_2 a productos de valor agregado, ya sea por que promueven la formación de defectos como vacancias de oxígeno, mejoran la selectividad hacía ciertos productos, actúan como

mediadores en los portadores de carga o favorecen la absorción en la región visible (Kim et al., 2018; Raza et al., 2020; Tahir & Saidina Amin, 2017; Wen Teh et al., 2019).

Así mismo, dentro del proceso de la evaluación de la conversión de CO_2, un aspecto clave es el tipo de reactor utilizado. El empleo de un reactor de flujo continuo supera limitaciones de los sistemas en batch como la posible re-adsorción de los productos o intermediarios en la superficie del catalizador y las reacciones competitivas como la hidrogenación o re-oxidación nuevamente hacia CO_2, entre otras (Ali et al., 2019).

Por lo anterior, en este trabajo de investigación se llevó a cabo la evaluación de la actividad fotocatalítica en la reducción de CO_2 del catalizador WO_3/In_2O_3-Cu en un reactor de flujo continuo. Además, se evaluó el efecto del cobre añadido y la influencia de la temperatura en la conversión de CO_2 hacia CO y combustibles solares.

1.5 HIPÓTESIS

La heterounión esquema Z-directo de WO_3/In_2O_3-Cu mejora la conversión de CO_2 hacía la producción de CO y combustibles solares comparada con los semiconductores individuales, adicionalmente, la incorporación de Cu propicia una mayor generación de los productos.

1.6 OBJETIVO GENERAL

Reducir fotocatalíticamente el CO_2 usando el catalizador WO_3/In_2O_3-Cu bajo radiación solar simulada para producir monóxido de carbono y combustibles solares.

1.7 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar mediante el método solvotérmico el WO_3/In_2O_3 en diferentes proporciones de WO_3 incorporando simultáneamente el cobre.
- Caracterizar los materiales sintetizados mediante las siguientes técnicas: difracción de rayos (DRX), fisisorción de N_2 (BET), desorción de CO_2 a temperatura programada (CO_2-TPD) espectroscopias: UV-Vis con reflectancia difusa (DRS), de fotoluminiscencia (PL), de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), de emisión óptica con acoplamiento de plasma inductivo (ICP-OES) y microscopia electrónica de barrido con detector EDS (SEM-EDS).
- Realizar un estudio electroquímico de los materiales sintetizados empleando técnicas como respuesta de fotocorriente y espectroscopia de impedancia electroquímica.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados en la conversión fotocatalítica de CO_2.

CAPITULO II

2.1 MATERIALES Y MÉTODOS

2.1.1 Reactivos

Los reactivos empleados fueron: Tungstato de sodio dihidratado ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O \geq 99\%$), nitrato de indio ($In(NO_3)_3 \cdot X h_2O$ 99.9%), nitrato de cobre (II) hemi(pentahidratado) ($CuN_2O_6 \cdot 2.5H_2O$ 98%), urea (CH_4N_2O 98%) y Nafion® de grado analítico (Sigma-Aldrich). Dietilenglicol ($(HOCH_2CH_2)_2$ 99.8%) (CTR), ácido clorhídrico (HCl 37.4%), sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4 99%), alcohol etílico absoluto (C_2H_5OH 99.6%) de grado reactivo (DEQ S.A.). Se empleó agua bidestilada en todos los experimentos realizados (Laboratorios Monterrey, S.A.S.).

Para los experimentos de reducción fotocatalítica se empleó gas de CO_2 balance Helio (10%) (AOC). Para la realización de la curva de calibración se emplearon tres estándares de mezcla de gases: Cat No: 501816, Cat. No: 501662 y Cat No: 22566 con contenido de mezclas de hidrocarburos (C1-C6) (Supelco Analytical TM).

2.1.2 Síntesis de WO_3

La síntesis de WO_3 se realizó a través de precipitación en medio ácido siguiendo la metodología reportada por Murillo-Sierra y colaboradores (Murillo-Sierra, 2021). Se utilizó 1.5 g de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ disueltos en 20 mL de agua bidestilada y se colocó en agitación magnética hasta la dilución, luego se agregó gota a gota 15 mL de una disolución de ácido clorhídrico 4 M y se agitó magnéticamente durante 4 h hasta la obtención de un precipitado color amarillo. El precipitado obtenido se dejó envejecer durante 20 h para luego ser lavado con agua bidestilada y etanol. Seguidamente se secó a 60 °C en una estufa

por 12 h y posteriormente se calcinó a 450 °C durante 2 h utilizando rampa de calentamiento de 5 °C/min. Por último, se pulverizó en un mortero de ágata. El proceso de síntesis se encuentra representado en la Figura 3.

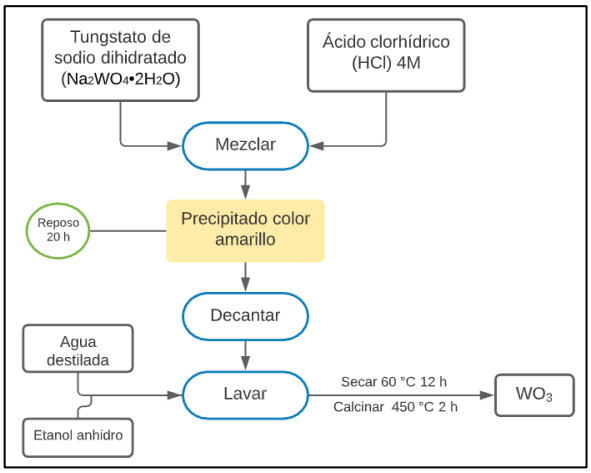


Figura 3. Diagrama de síntesis de WO_3.

2.1.3 Síntesis de WO_3/In_2O_3

Para la síntesis del composito WO_3/In_2O_3 se siguió la metodología propuesta por Xie y colaboradores (Xie et al., 2020), se adicionó el WO_3 previamente sintetizado en proporciones estequiométricas de 5, 10 y 15%. Se agregaron 40 mL de dietilenglicol y 16 mL agua desionizada y esta mezcla fue sometida a baño de ultrasonido durante 20 min, luego se agitó magnéticamente durante 3 h. Pasado este tiempo se adicionó nitrato de indio y se agitó magnéticamente durante 2 h. Posteriormente, se adicionaron 2.5 g de urea y la suspensión se agitó durante 1 h, para luego ser secada en una estufa de a 60°C por 24 h. El sólido resultante se calcinó por 3 h a 500 °C a una rampa de calentamiento de 2 °C/min. La síntesis de estos compositos se encuentra representada en la Figura 4a y las muestras

fueron etiquetadas como $W_{x\%}/In$ (x = 5, 10 y 15). El óxido de indio (In_2O_3) fue sintetizado de manera análoga, sin la adición de WO_3.

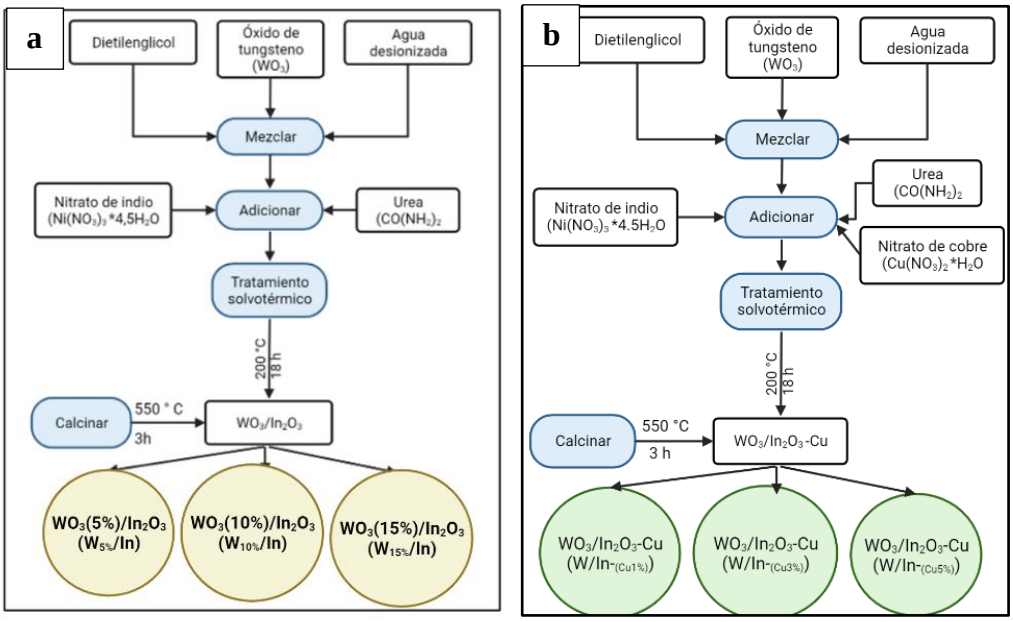


Figura 4. Diagrama de síntesis de **(a)** WO_3/In_2O_3 **(b)** WO_3/In_2O_3-Cu.

2.1.4 Síntesis de WO_3/In_2O_3–Cu

La síntesis de WO_3/In_2O_3–Cu se realizó de manera análoga a la metodología anteriormente descrita, con una modificación en el paso de la adición de nitrato de indio, en el cual también fue adicionado el nitrato de cobre (II) hemi(pentahidratado) en diferentes proporciones (1, 3, 5 % m/m). y se continuó con el mismo procedimiento, como se esquematiza en la Figura 4b y fueron etiquetadas como $W/In\text{-}_{(Cux\%)}$ (x = 1, 3 y 5).

2.1.5 Soporte de catalizadores en el sustrato de vidrio

Para la evaluación de la actividad fotocatalítica de los catalizadores sintetizados se realizó la inmovilización empleando como soporte de vidrio de dimensiones 75 x 25 mm, el cual se sometió a un pretratamiento en una disolución de HF diluido (5 % v/v). Previamente a

la deposición del fotocatalizador, el soporte fue lavado con NaOH 0.1 M. Se prepararon suspensiones en forma de pasta, sonicando aproximadamente 0.250 g de catalizador con 0.5 mL de isopropanol durante diez minutos, seguidamente, esta pasta se adicionó sobre el sustrato de vidrio utilizando una pipeta Pasteur creando una capa uniforme y se secó en una estufa a 60 °C hasta la obtención de un recubrimiento uniforme del catalizador.

2.1.6 Pruebas control

Antes de realizar los análisis de reducción fotocatalítica de CO_2, se llevaron a cabo dos pruebas de control para cada uno de los materiales evaluados, esto con el fin de confirmar que los productos generados provienen exclusivamente del proceso de reducción fotocatalítica de CO_2. Para la primera prueba control, se realizó en oscuridad y se hizo pasar un flujo de helio (30 cm^3 min^{-1}) a través del reactor con el semiconductor introducido y a una temperatura 20 °C por encima de la temperatura estipulada en la reacción durante 30 min, esto con el fin de eliminar alguna contaminación dentro del reactor o algún compuesto de carbono que podría estar adsorbido sobre la superficie del catalizador. En el segundo caso se empleó una mezcla de CO_2 (10%) balance helio y se ajustó a la temperatura de trabajo de cada reacción con la lámpara apagada, esto con el fin de determinar que los productos sean debido a la actividad fotocatalítica y no a una conversión por temperatura. Adicionalmente, se llevó a cabo una prueba de fotolisis, es decir, empleando una mezcla de CO_2 (10%) balance helio con la luz encendida y sin el semiconductor introducido.

2.1.7 Evaluación de la reducción fotocatalítica de CO_2

El fotocatalizador previamente soportado se introdujo en un reactor de lecho fijo en placa plana el cual fue alimentado con un flujo continuo con una fuente de CO_2 (10%) balance helio y saturado con vapor de agua, el cual fue empleado como agente reductor. Este reactor (Fig. 5) está acoplado en línea con un cromatógrafo de gases (Agilent 8890) con una derivación para usar dos columnas capilares (GS-Gaspro (30 m x 0.32mm)), las cuales fueron empleadas para la separación de hidrocarburos ligeros. Las columnas se encuentran conectadas a un detector de conductividad térmica (TCD) y a uno de ionización en flama (FID), respectivamente, ambos con una temperatura de 180 °C. Como fuente de irradiación se usó una lámpara de Xe de 300 W usando un filtro AM1.5, el cual refleja luz en el rango λ = 300 – 1100 nm con una intensidad de 150 mW cm^{-2}. Se utilizó helio como gas acarreador con un caudal de 1.6 mL/min, se realizó una rampa de temperatura de 30 a 100 °C con un incremento 20 °C/min.

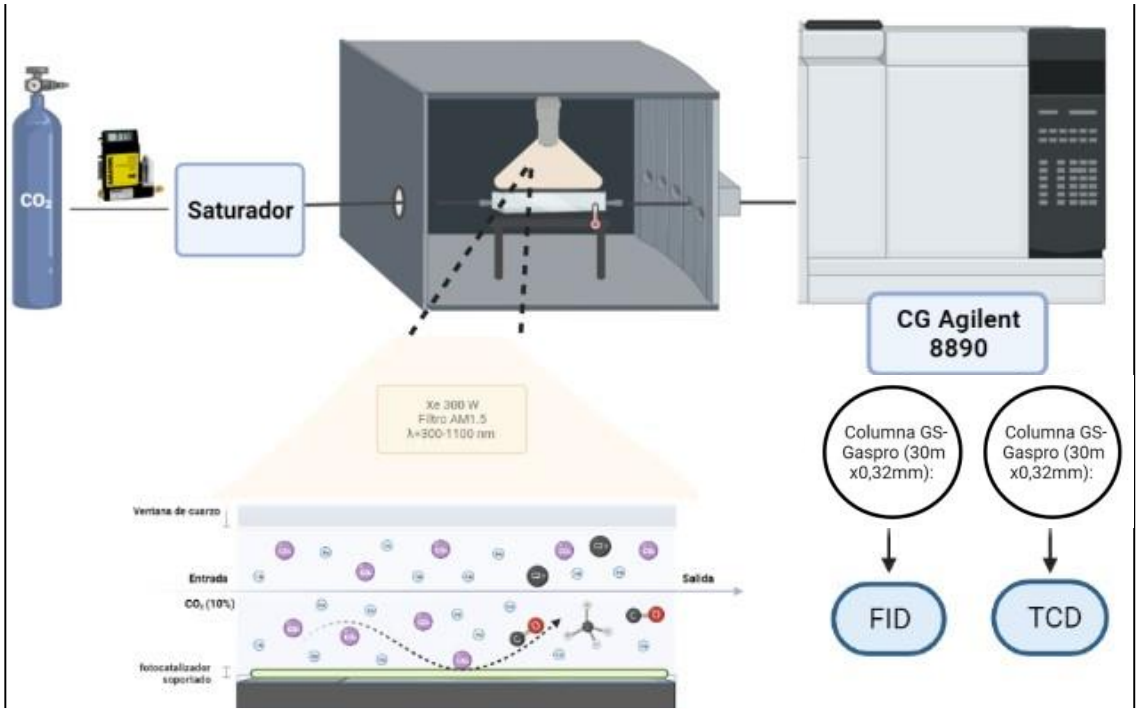


Figura 5. Esquema representativo del reactor acoplado al sistema cromatográfico. *FID: Detector de ionización de llama. TCD: detector de conductividad térmica.

Con el fin de asegurar que no se encuentren sustancias adsorbidas sobre el catalizador, una vez ingresado en el reactor, se realizó un pre-tratamiento incrementando la temperatura del reactor 20 °C por encima de la temperatura de trabajo y con flujo de He de 30 cm^3/min por una hora. Una vez finalizado el pre-tratamiento del catalizador se realizaron dos blancos con el catalizador en oscuridad: el primero en presencia del gas acarreador He, esto con el fin de garantizar que las líneas y el reactor se encuentren libres de sustancias remanentes y, el segundo en presencia de vapor de agua y CO_2 a la temperatura de reacción estipulada en cada experimento, esto con el fin de garantizar que todos los productos obtenidos sean debido a la actividad fotocatalítica del catalizador a evaluar.

2.1.8 Diseño experimental

Para evaluar el efecto de la incorporación de cobre y de la temperatura en la reducción fotocatalítica de CO_2 se utilizó un diseño de experimentos central compuesto centrado en las caras con α=1 y 2 réplicas en el punto central, como se muestra en la Tabla 1. Se realizaron 11 experimentos los cuales fueron llevados a cabo en orden aleatorio. Las variables de respuesta fueron la tasa de producción de los productos obtenidos, en este caso, tres variables de respuesta. Para realizar el análisis estadístico se empleó el software Minitab.

Tabla 1. Niveles de los factores usados en el diseño de experimentos central compuesto centrado en las caras con α=1.

Factor	Nivel Bajo (-1)	Nivel Central (0)	Nivel Alto (1)
Temperatura del reactor (°C) (A)	60	80	100
Cu añadido (%) (B)	1	3	5

2.1.9 Disposición de residuos

Los residuos generados en este proyecto fueron clasificados según el Manual de Deposición de Residuos de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León. Dichos residuos son originarios de la síntesis de los semiconductores evaluados en este proyecto y puesto en disposición en el colector A: “soluciones salinas de pH 6-8, sales, ácidos y bases orgánicas” y el colector E: “inorgánico. Muy tóxico, cancerígeno, inorgánico” según su naturaleza.

2.2 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

2.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

Esta técnica estudia la interacción entre la radiación de rayos X y la materia, de forma que al interactuar un haz de rayos X con los átomos de un cristal hace que una porción del haz sea dispersada con un ángulo θ. En un cristal, al ser una estructura ordenada en el espacio, este efecto es acumulativo y produce el fenómeno de difracción (Skoog et al., 2008), como se ilustra en la Figura 6.

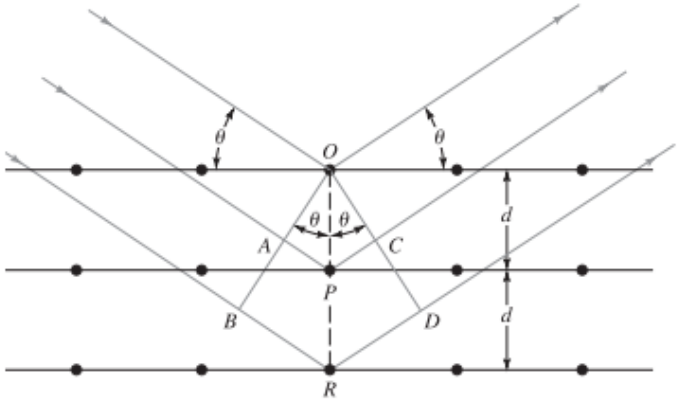


Figura 6. Representación de la difracción de rayos X en un cristal. Fuente: (Skoog et al., 2008).

Para que suceda este fenómeno de difracción es necesario que los rayos X incidentes tengan interferencia constructiva del haz a un ángulo θ. Esta relación matemática fue planteada por Bragg:

$$\mathbf{n}\lambda = 2\mathrm{d}\ \mathrm{sen}\theta \qquad (5)$$

En donde *n* es un número entero, d es la distancia interplanar entre los planos cristalinos, λ es la longitud de onda del haz incidente y θ es el ángulo de difracción (Faraldos & Goberna, 2011).

Para realizar este análisis se empleó un difractómetro de rayos X Bruker AXS modelo D2 Phaser con las siguientes condiciones: fuente de radiación Cu (Kα: 1.5418 Å), rango de medición 2θ de 5° a 90°, velocidad de barrido: 0.05 ° s^{-1}.

Además, se calculó el tamaño de cristalito empleando la ecuación de Debye-Scherrer (Ec. 6):

$$D = \frac{\kappa * \lambda}{\beta * \cos\theta} \quad (6)$$

En donde D es el tamaño de cristalito, k es el factor de forma cristalina, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, θ es el ángulo de Bragg y β es el diámetro a la altura media del pico máximo de difracción (Haiduk et al., 2019).

2.2.2 Fisisorción de nitrógeno

Con el fin de caracterizar la porosidad de la superficie de los sólidos sintetizados se empleó la técnica de fisisorción de nitrógeno. Esta técnica consiste, en el caso de sistemas de sólidos/gas, en la adsorción (física) de moléculas de un vapor no reactivo en las vacancias de la superficie del sólido a cierta temperatura, el cual es un proceso reversible y en general se puede describir con la siguiente ecuación:

$$n = f(P/P°)_T \quad (7)$$

En donde n representa la cantidad adsorbida a una presión relativa (P/P°) (Sing & Williams, 2004). En este fenómeno están involucradas fuerzas atractivas (Van de Waals) entre los átomos de la superficie del sólido y las moléculas del gas (Faraldos & Goberna, 2011). Además, según el acuerdo de IUPAC (Sing et al., 1985) esta técnica permite clasificar los sólidos según el tamaño de sus poros como macro (poros > 50 nm), meso (poros entre 2-50 nm) y microporosos (poros < 2 nm) lo cual da información significativa sobre la superficie del material (Thommes et al., 2015).

Para el estudio de las propiedades superficiales se empleó un equipo Micromeritics modelo TriStar II Plus. Se emplearon 0.06 g de muestra que fueron desgasificadas a vacío a 200 °C durante 5 h.

2.2.3 Espectroscopia UV-Vis reflectancia difusa (UV-Vis DRS)

Esta técnica consiste en el estudio de la interacción entre la luz no reflejada especularmente (dispersada) y una muestra. El espectro que resulta permite observar el porcentaje de reflexión vs la longitud de onda (Campins Falcó & Querol Piñón, 2012). Se empleó la función de Kubelka-Munk, debido a que permite la transformación de los datos de reflectancia como se muestra a continuación

$$f(R) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (8)$$

En donde f(R) es la función de remisión, R_∞ es la relación entre la reflectancia de la muestra y referencia medidas a una distancia de penetración infinita (Faraldos & Goberna, 2011).

Para la medición de los espectros de absorbancia se empleó un espectrofotómetro UV-Vis (Perkin Elmer) modelo Lambda 365 con las siguientes condiciones: rango de medición de 200 a 700 nm, equipado con una esfera de integración, velocidad de barrido de 300 nm min^{-1} y doble haz.

2.2.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDS)

En esta técnica el haz de electrones de la fuente incide sobre la superficie de una muestra produciendo distintas señales y finalmente transformándola a una imagen del material, cada una de estas señales ofrece información acerca de la topografía y composición de la muestra. Al acoplar con un detector de espectroscopia por dispersión de energía (EDS), permite dar información composicional de la muestra. En este análisis los rayos X característicos emitidos del sólido son detectados por un sistema que produce pulsos de altura proporcional a la energía de cada fotón incidente (Zhou et al., 2007).

En este trabajo se utilizó un microscopio marca JEOL JSM 6701F con un detector EDS. Las imágenes fueron tomadas con un voltaje de aceleración de 8.0 Kv y magnificación de 20.000 y 50.000X.

2.2.5 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

El principio de esta técnica se fundamenta en el efecto fotoeléctrico, en donde un fotón interactúa con un electrón de un orbital de un átomo cediéndole toda la energía y proporcionando la emisión del fotoelectrón del átomo. Esta transferencia de energía se da por la radiación de una muestra con energía superior a la energía de enlace de los electrones en el átomo, haciendo que los electrones emitidos tengan una energía cinética

igual a la diferencia de la energía del fotón y la energía del enlace del electrón al átomo (Faraldos & Goberna, 2011; Skoog et al., 2008).

Al registrar los valores de la energía cinética de los electrones emitidos, estos valores se asocian a los valores de la energía de enlace de los electrones de forma bastante precisa y es a través del estudio del cambio de las líneas de los espectros de los electrones internos asociadas al estado de oxidación de cada elemento. Por consiguiente, esta técnica es ampliamente utilizada debido a que proporciona información sobre la composición atómica de la muestra, estructura y estado de oxidación (Skoog et al., 2008).

En este trabajo se empleó un K-Alpha Surface Analysis (Thermo Fischer Scientific) en el cual se realizó la medición en dos modos de trabajo, la primera en amplio barrido (0-1350V), energía de paso 100 eV con 1 eV/paso y el segundo empleando el modo de ventanas pequeñas con energía de paso de 50 eV con 0.1 eV/paso.

2.2.6 Espectroscopia de Fotoluminiscencia (PL)

Esta técnica consiste en la medición de la radiación emitida por un sólido como consecuencia de la excitación a una longitud de onda específica. Al ser irradiado por una fuente de energía, el analito absorbe la radiación electromagnética y produce una transición de los electrones al estado excitado, sin embargo, al volver al estado fundamental el exceso de energía se libera al emitir un fotón en un proceso radiativo (Skoog et al., 2008).

En particular, esta técnica es ampliamente usada en la caracterización de catalizadores debido a que la fluorescencia ocurre cuando se da la recombinación de los e^-/h^+ y puede ser empleada para estudiar las diversas vías de recombinación de los portadores de carga.

La intensidad de la señal de PL es ampliamente usada para comparar diferentes sistemas fotocatalíticos debido a que los materiales pueden tener trampa de electrones como impurezas o defectos lo que provoca una disminución en la intensidad de esta señal (Hernández-Ramírez et al., 2015).

Para este trabajo se utilizó un equipo PerkinElmet LS55 con una longitud de onda de excitación de 325 nm.

2.2.7 Emisión Atómica con plasma inductivo acoplado con detección óptica (ICP-OES)

Esta técnica es útil parala determinación cuantitativa de la mayoría de los elementos químicos. Se hace uso de un plasma acoplado por inducción, generalmente se emplea argón, para convertir los átomos del elemento de interés en estado gaseoso o iones y se mide la emisión de las especies involucradas. Este fenómeno de emisión ocurre cuando un átomo se encuentra en un estado basal y a través de un medio externo se logra la excitación de un electrón, sin embargo, este electrón al poseer un tiempo de vida media muy corto retorna al estado fundamental emitiendo un fotón. Esta técnica presenta algunas ventajas como pocas interferencias químicas debido a la utilización de temperaturas hasta 10000 K, característica del plasma, además de permitir el análisis multielemental y de elementos refractarios a bajas concentraciones (Skoog et al., 2008).

En este trabajo se empleó el equipo de ICP-OES Perkin Elmer Optima 4300 DV. Se realizó la medición de los elementos W (239.7 nm), In (325.6 nm) y Cu (324.7 nm). El caudal de introducción de la muestra fue de 1.5 mL min^{-1} y para generar el plasma de argón es de 15 L min^{-1}.

2.2.8 Desorción de CO_2 a temperatura programada (CO_2-TPD)

Esta técnica consiste en la detección de CO_2 desprendido de la muestra al ir incrementando la temperatura una vez haya transcurrido un proceso de adsorción-desorción previo. Permite medir la capacidad de adsorción y la fuerza de interacción de este gas sobre un adsorbente. El instrumento empleado en esto casos consiste un horno que permite el calentamiento y que se encuentra acoplado, generalmente, con un detector de conductividad térmica (TCD) que permite la cuantificación de los gases que son emitidos al ir calentando la muestra en el equipo térmico (Faraldos & Goberna, 2011).

Para la realización de este análisis se divide tres etapas: i) la limpieza del catalizador: se emplearon 200 mg de cada catalizador el cual fue sometido a un proceso de haciendo pasar un flujo de He (20 mL min^{-1}) hasta alcanzar una temperatura de 400 °C, se mantiene a esta temperatura durante 2 h y se disminuye el flujo (10 mL min^{-1}). Posteriormente se deja enfriar hasta 50 °C. ii) Adsorción de CO_2: Se hace pasar un flujo (20 mL min^{-1}) de una mezcla de CO_2 balance helio (10% v/v) durante 2 h con una rampa de temperatura de 10 °C min-1. Terminada la adsorción se hace pasar He (20 mL min^{-1}) hasta obtener una línea base estable en el detector TCD. iii) Desorción: Se hace pasar He desde una temperatura de 30 a 700 °C con un flujo de 50 ml min^{-1} y empleando una rampa de temperatura de 5 °C min^{-1}. Los análisis fueron llevados a cabo empleando un equipo TPD/TPR Micromeritics 2900.

2.2.9 Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (EPR)

Esta técnica está fundamentada en la interacción de la radiación electromagnética con una muestra debido el momento magnético inherente de esta. Para ello la muestra es irradiada con frecuencias microondas, generalmente alrededor de 9.5 GHz (banda X), mientras que se le aplica un campo magnético. Para que exista interacción la muestra debe tener electrones desapareados El momento angular intrínseco está asociado el momento angular del spin de los electrones desapareados y cuando estos electrones absorben suficiente energía entran en resonancia, lo que quiere decir que induce a una transición del spin a un nivel de energía más alto. Esta técnica es fundamental para la caracterización estructural de sistemas paramagnéticos y además es ampliamente usado para la detección de especies radicalarias en presencia de sondas como POBN, PBN, DMPO, entre otras (Jeschke, 2016).

En este trabajo se empleó un equipo EPR Bruker 300. Para el análisis de sólidos fue medido a una temperatura de 95 K. Para el análisis de las especies radicalarias se adicionó en un capilar el fotocatalizador junto a una sonda de POBN (α -(4-piridil-1-óxido)-N-terc-butilnitrona) y se llevó a radiación solar simulada durante 30 min.

2.3 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

2.3.1 Pruebas de respuesta de fotocorriente

Para medir la respuesta de fotocorriente se empleó la técnica de cronoamperometría, la cual consiste en la medición de la intensidad de corriente en función del tiempo con un potencial fijo aplicado, el cual puede corresponder al potencial de circuito abierto (OCV, por sus siglas en inglés), para cada electrodo de trabajo.

El electrodo de trabajo se preparó mezclando 10 mg del fotocatalizador, 200 μL de Nafion® y 800 μL de etanol bajo agitación por 30 min y luego fue depositado en un vidrio conductor FTO con un área expuesta de 1.82 cm^2. Se utilizó como electrolito soporte una solución de Na_2SO_4 0.5 M, con un electrodo de referencia de Ag/AgCl y contraelectrodo de platino, los cuales fueron ubicados en una celda de cuarzo. Se realizó la medición de la respuesta de fotocorriente durante 4 ciclos de encendido y apagado de la lámpara Xe de 300 W (λ = 300 – 1100 nm) con una intensidad de 150 mW cm^{-2}. Estos experimentos fueron realizados empleando un potenciostato BioLogic SP-150.

2.3.2 Pruebas de impedancia electroquímica (EIS)

Para la medición de la impedancia es necesario primero aplicar una perturbación eléctrica con una amplitud periódica pequeña, luego se selecciona un intervalo de frecuencias de trabajo y se mide la respuesta eléctrica. Finalmente se construye un circuito equivalente.

Generalmente, en estos sistemas se mide dos resistencias, la primera asociada a él electrolito que separa los electrodos R_Ω, que es denominada la resistencia de la solución. La segunda denominada resistencia a la transferencia de carga R_{ct}, que es asociada a la interacción en la doble capa eléctrica, al actuar esta última como un condensador C_d, de la interfase electrodo-disolución. Además, en una transferencia de electrones reversible sencilla también está asociada una resistencia en serie para la velocidad de transporte de

masa, denominada impedancia Warburg. Así, el circuito equivalente se puede esquematizar de acuerdo con la Figura 7 (Faraldos & Goberna, 2011):

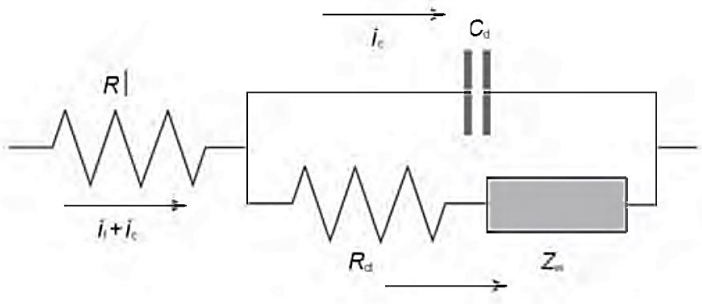


Figura 7. Representación esquemática de un circuito para la trasferencia de electrones reversible. Fuente: *(Faraldos & Goberna, 2011)*. *R: resistencia. Rct: resistencia a la transferencia de carga. Zw: impedancia Warburg. Cd: condensador. i: intensidad de la corriente.

A partir de la medición de la impedancia se obtienen las representaciones o diagramas de Nyquist las cuales brindan información como R_{Ω}, R_{ct} y $C_{d.}$ Para la medición de las pruebas de impedancia electroquímica se empleó la misma metodología descrita en la sección anterior, con la excepción de la no utilización de una lámpara de xenón.

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERIZACION DE LOS MATERIALES

3.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

Los patrones de difracción de rayos X de los óxidos individuales y de los compositos sintetizados se muestran en la Figura 8. Para el WO_3, las reflexiones corresponden a la

fase monoclínica del óxido (JCPDS 043-1035). El In_2O_3 individual presentó picos característicos de la fase cristalina cúbica (JCPDS 006-0416), por el contrario, en los compositos $W_{5\%}$/In, $W_{10\%}$/In, y $W_{15\%}$/In, se evidencia un cambio en la forma cristalina del óxido de indio. En estos compositos no fueron detectados los picos correspondientes al WO_3, sin embargo, la incorporación de éste en la síntesis promueve el cambio de la formación preferencial de la fase cúbica a la fase hexagonal (JCPDS 022-0336) del In_2O_3. Se ha reportado que la fase cristalina hexagonal del In_2O_3 mejora la eficiencia de hidrogenación de CO_2 a metanol ya que al emplear esta fase de In_2O_3 se incrementó la producción de metanol, por encima de la cúbica y de la ortorrómbica. Esto se atribuyó a la formación de vacancias de oxígeno debido al tratamiento térmico durante la síntesis que propician una superficie parcialmente reducida del In_2O_3 (Qin & Li, 2020).

Por otra parte, en los compositos con adición de Cu, se mantuvo la fase hexagonal del In_2O_3 pero no se denotan picos relacionados al Cu, debido a que la cantidad de Cu incorporado es muy baja para ser detectada por esta técnica.

Se realizó el cálculo del tamaño de cristalito en cada uno de los materiales empleando la ecuación de Debye-Scherrer y los resultados se muestran en la Tabla 2. Se observa un decrecimiento en el tamaño del cristalito del In_2O_3 al acoplar WO_3/In_2O_3, respecto a los óxidos individuales y al ir aumentando la cantidad de WO_3 disminuye el tamaño de cristalito. Por otro lado, los compositos con cobre exhiben valores ligeramente menores al $W_{15\%}$/In.

Previamente se ha reportado una relación directa entre el tamaño de cristalito y la generación de los productos durante la reducción fotocatalítica de CO_2 ya que esta

característica tiene influencia en la estructura electrónica de los diferentes materiales (Murillo-Sierra et al., 2022).

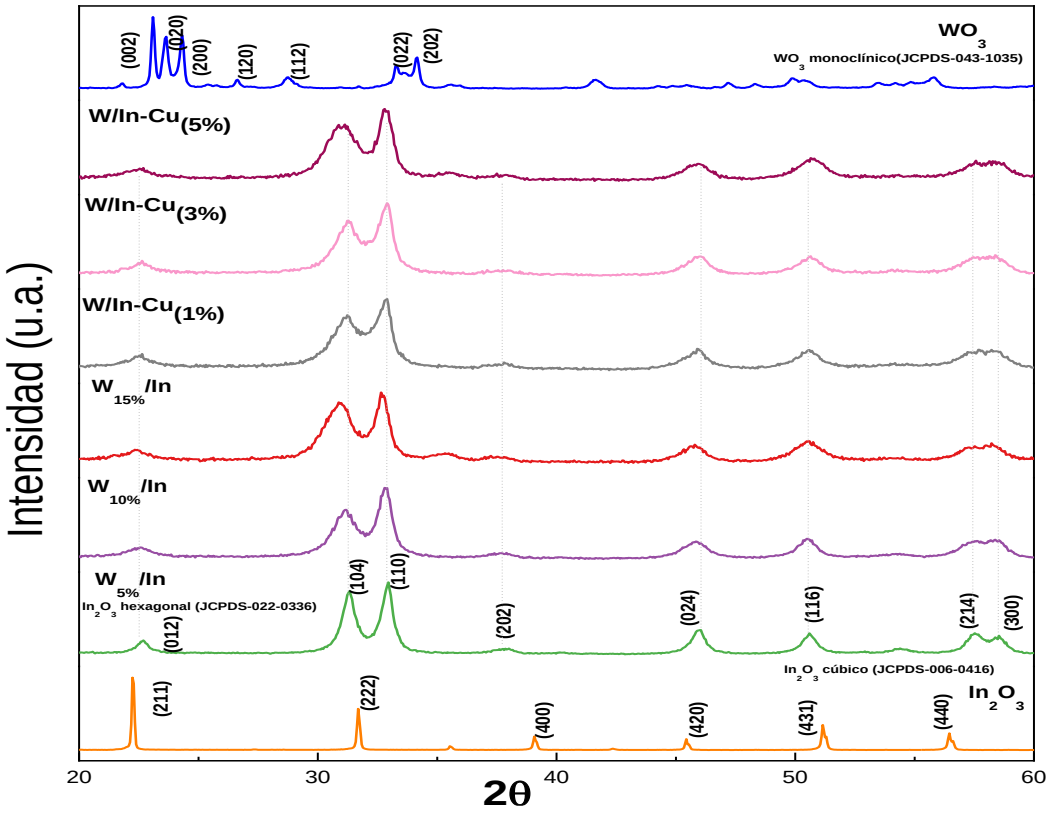


Figura 8. Patrones de DRX de los fotocatalizadores sintetizados.

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores sintetizado

Fotocatalizador	**Área superficial específica (BET) ($m^2 g^{-1}$)**	**Tamaño promedio del poro (BJH) (nm)**	**Eg (eV)**	**λ (nm)**	**Tamaño de cristalito (nm)**
WO_3	3. 2	15.1	2.63	471.5	43.6
In_2O_3	16.2	12.9	2.85	435.0	59.8
$W_{5\%}/In$	54.5	15.4	2.99	414.7	14.0
$W_{10\%}/In$	67.9	14.3	2.89	429.1	10.5
$W_{15\%}/In$	63.4	7.9	2.98	416.1	9.7

$Cu_{1\%}/W_{15}In$	70.2	7.4	2.98	416.1	7.2
$Cu_{3\%}/W_{15}In$	60.3	7.5	2.97	417.5	8.7
$Cu_{5\%}/W_{15}In$	68.1	6.7	2.91	426.1	8.9

3.1.2 Fisisorción de N_2

En la Figura 9a se presentan las isotermas de adsorción-desorción de N_2 correspondientes a los materiales sintetizados. El WO_3 presenta isoterma tipo II característica de sólidos no porosos o macroporosos, de acuerdo con la clasificación IUPAC (Thommes et al., 2015). El In_2O_3 y el resto de los catalizadores sintetizados presentan isotermas tipo IV con ciclo de histéresis tipo H4, según la clasificación IUPAC, la cual es característica de sólidos mesoporosos. Por otro lado, el acoplamiento de WO_3/In_2O_3 produce un incremento en el área superficial (Tabla 2) en comparación con los óxidos individuales. Se ha reportado que el incremento en el área superficial es beneficioso en procesos fotocatalíticos debido a que incrementa la probabilidad de tener sitios activos en el catalizador y mejora la capacidad de absorción de luz (Jiang et al., 2015; Q. Wang et al., 2021).

Adicionalmente, como se observa en la Figura 9b, la combinación de WO_3/In_2O_3 produce una predominancia en la distribución de poros entre 2-5 nm de diámetro. Esto es relevante debido a que la mesoporosidad puede jugar un papel importante en las reacciones en fase gaseosa al favorecer la interacción molecular entre el sólido y el gas reactante por la percolación de moléculas pequeñas tales como el CO_2 (X. Chen et al., 2012; Tahir et al., 2016).

Algunos autores han reportado que el empleo de semiconductores con valores altos de área superficial mejora la adsorción de CO_2 sobre la superficie del catalizador, lo cual, al

ser el primer paso crítico de la reacción mejora a su vez la actividad fotocatalítica del semiconductor (Raza et al., 2020).

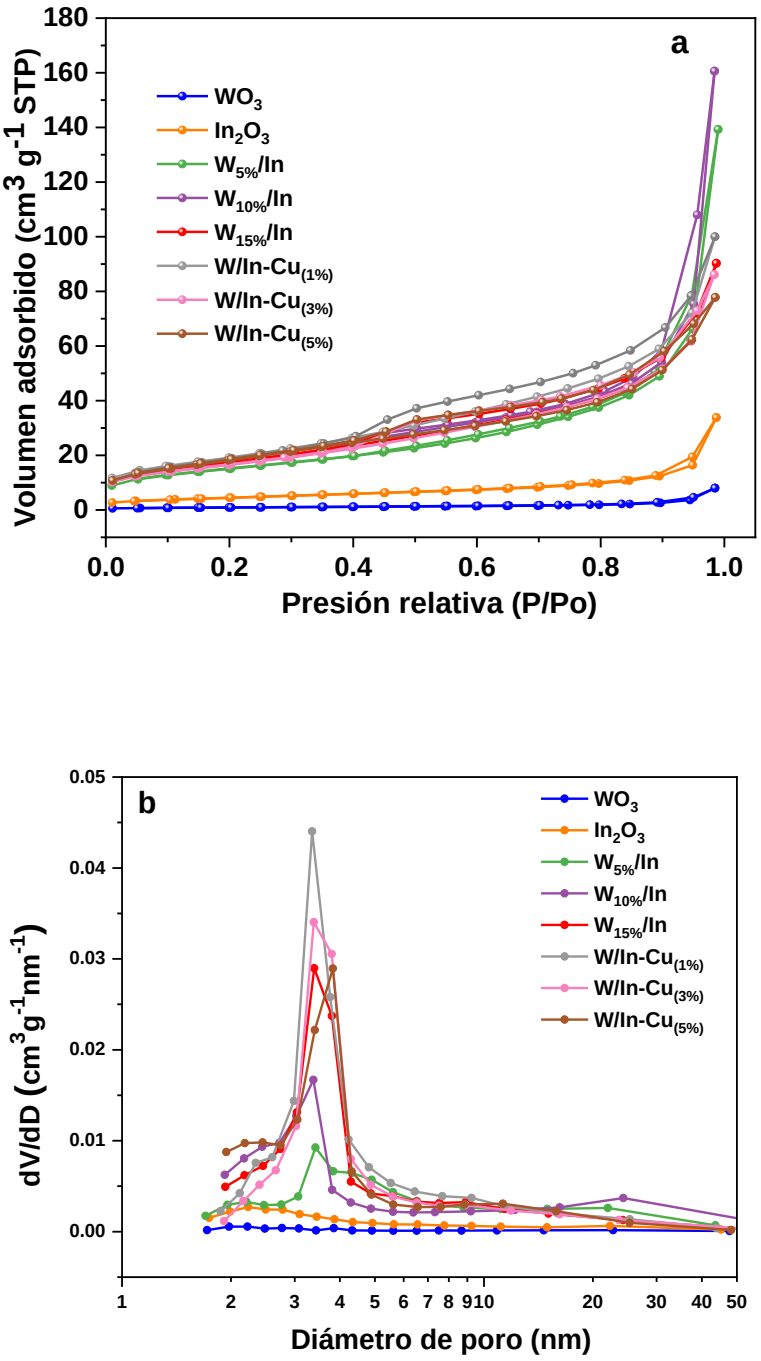


Figura 9. (a) Isotermas de adsorción-desorción de N_2 y **(b)** Diagrama de distribución de poro de los materiales sintetizados.

3.1.3 Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa (UV-Vis DRS)

En la Figura 10a se presentan los espectros UV-Vis de los fotocatalizadores sintetizados. Se denota un claro incremento la absorción de la luz de los semiconductores acoplados con respecto a los individuales. El borde de absorción del WO_3 se presenta en un valor de aproximadamente 470 nm, lo que indica que el catalizador se activa con radiación de la región visible del espectro electromagnético. Por su parte, el In_2O_3 presenta el borde de absorción a menor longitud de onda (435 nm). Al acoplar WO_3/In_2O_3 se observa un corrimiento hacia valores menores de energía en el borde de absorción con respecto a los óxidos individuales. Sin embargo, a pesar de este corrimiento, los compositos sintetizados absorben en un rango de 414 a 430 nm, lo que los hace activos en la región visible y permite un mejor aprovechamiento de la luz solar (Peh et al., 2015).

Adicionalmente, haciendo uso de la función de Kubelka-Munk, se obtuvieron los gráficos de Tauc, mostrados en la Figura 10b. A partir de estos gráficos se calcularon los valores de Eg para cada uno de los materiales y se presentan en la Tabla 2. Para el WO_3 y In_2O_3, los valores de Eg experimental encontrados fueron 2.6 y 2.8 eV, respectivamente, los cuales son muy cercanos a los reportados en literatura (Murillo-Sierra et al., 2021; Xie et al., 2020). Por su parte, el $W_{5\%}$/In presentó un incremento del valor de Eg a 2.99 eV, sin embargo, al ir aumentando la incorporación de WO_3 a 10 y 15% el valor de Eg disminuyó ligeramente teniendo así valores de 2.89 y 2.75 eV para los compositos de $W_{10\%}$/In y $W_{15\%}$/In respectivamente. Por otra parte, la adición de cobre no produjo un cambio significativo en el valor de Eg.

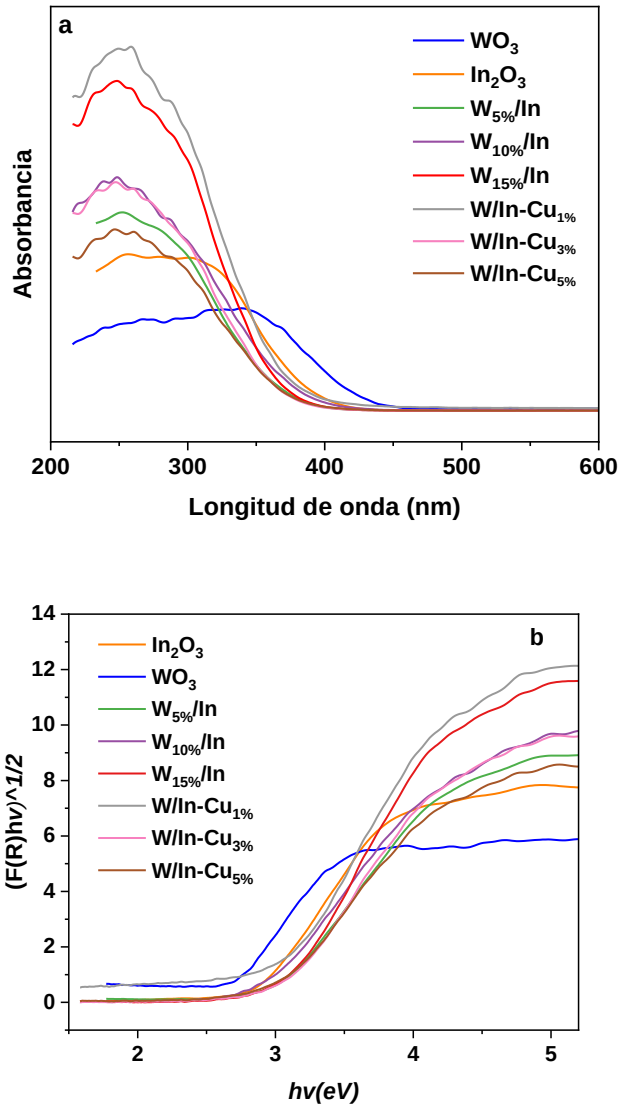


Figura 10. (a) Espectro de absorbancia y **(b)** Gráficos de Tauc de los fotocatalizadores sintetizados.

3.1.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM/EDS)

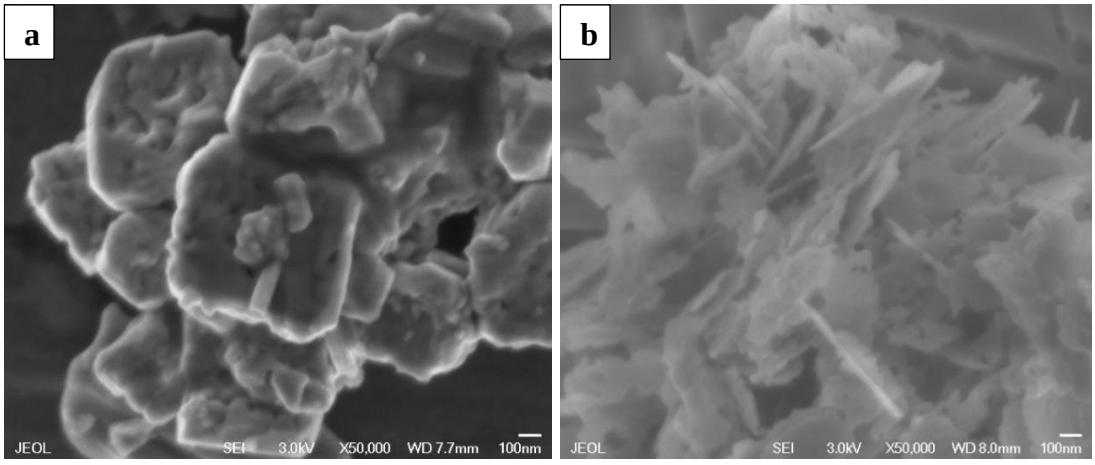
En la Figura 11 se presentan las imágenes SEM de los compuestos sintetizados. En la Figura 11a, correspondiente al WO_3, se evidencian aglomerados de partículas laminares

con bordes regulares. Por otra parte, el In_2O_3 (Fig. 11b) se presenta en forma de láminas delgadas, también descritas como hojuelas, con una extensión desde 512 hasta 700 nm.

El composito de $W_{5\%}$/In (Fig. 11c) presenta partículas irregulares soportadas sobre la superficie, sin embargo, para los catalizadores $W_{10\%}$/In (Fig. 11d) y $W_{15\%}$/In (Fig. 11e) se denota una morfología similar a las hojuelas características del In_2O_3, con partículas irregulares sobre la superficie, de menor tamaño que las hojuelas.

Por otra parte, la adición de cobre en la síntesis provocó un cambio en la morfología de los materiales acoplados, en donde se evidencian estas hojuelas características del In_2O_3 entrecruzadas entre si con apariencia de nanoflores.

Los análisis de EDS (Anexo 2) permitieron confirmar la presencia del elemento de W, el cual no fue evidenciado por medio de difracción de rayos X, en el material acoplado.



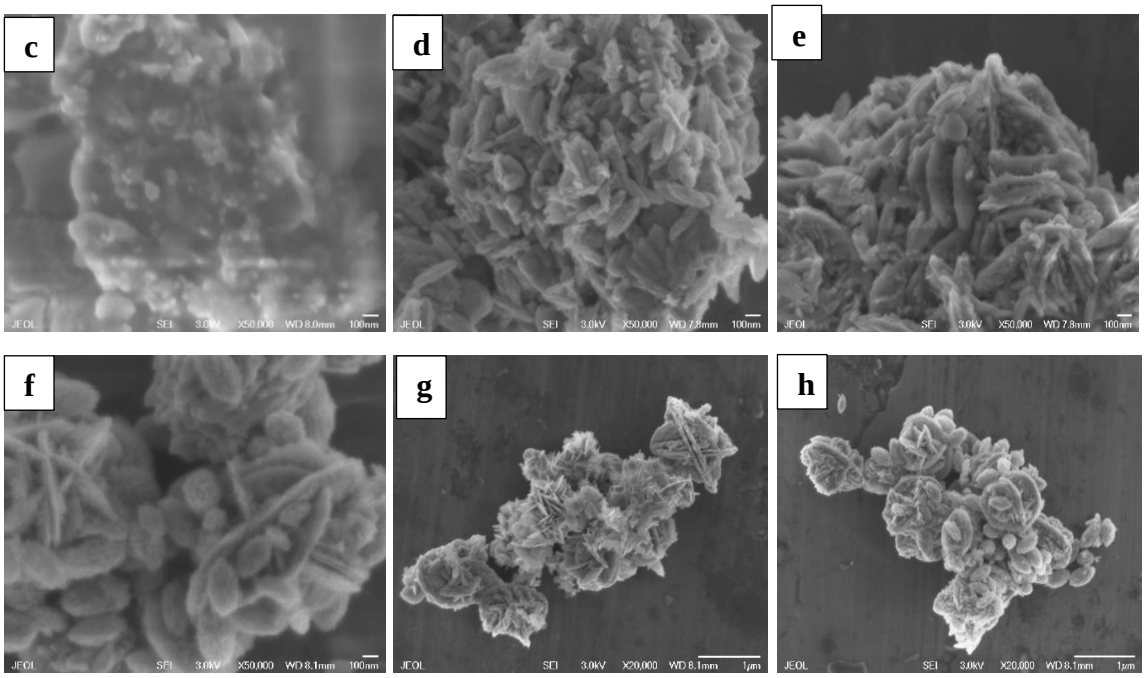


Figura 11. Imágenes SEM de **(a)** WO_3, **(b)** In_2O_3, **(c)** $W_{5\%}$/In, **(d)** $_{W10}$%/In, **(e)** $W_{15\%}$/In, **(f)** W/In-$_{(Cu1\%),}$ **(g)** W/In $_{(Cu3\%),}$ y **(h)** W/In- $_{(Cu5\%)}$.

3.1.5 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

En la Figura 12 se presenta el espectro XPS de WO_3, se evidencia la presencia de W, O, y C. La señal de carbono se observa comúnmente en este tipo de análisis y está relacionada a la contaminación en el proceso de preparación de la muestra (Y. Li et al., 2015). En la Figura 13 se presenta el espectro de alta resolución del WO_3 para las señales de W 4f y O 1s. Como resultado se obtuvo dos señales a energías de enlace de 35.18 eV (W $4f_{7/2}$) y 37.3 eV (W $4f_{5/2}$) que han sido reportados como picos característicos de W^{6+}. Por otra parte, el O 1s presenta la señal más intensa con energía de enlace 529.98 eV (O 1s) la cual está asociada al enlace W-O en la estructura cristalina del WO_3 (Xin. Li et al., 2020; Loka & Lee, 2021; Raza et al., 2020).

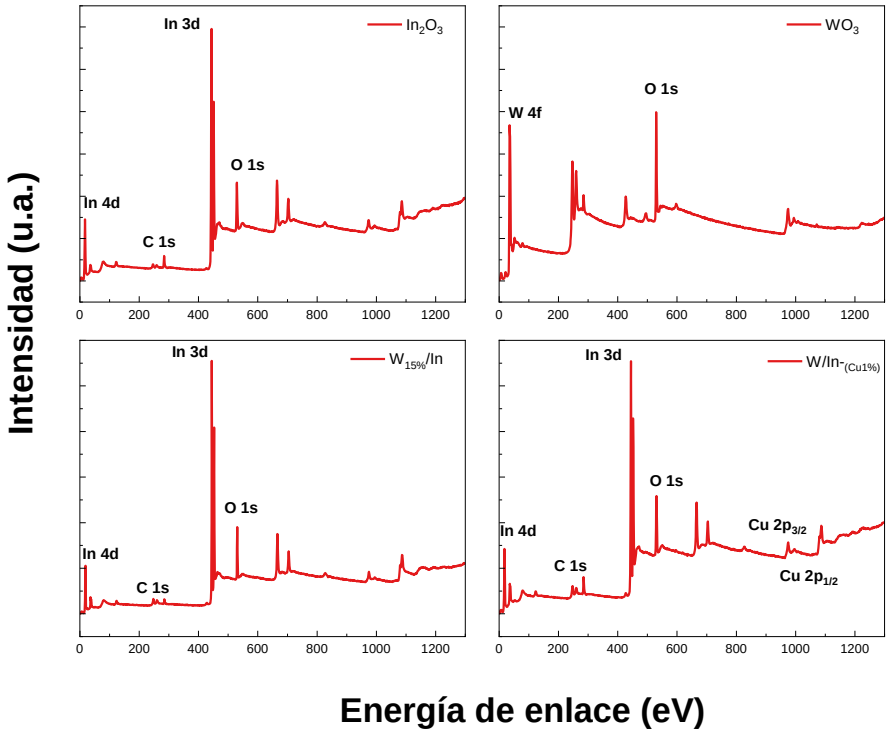


Figura 12. Espectros XPS del WO_3, In_2O_3, $W_{15\%}$/In y W/In-$_{(Cu1\%)}$.

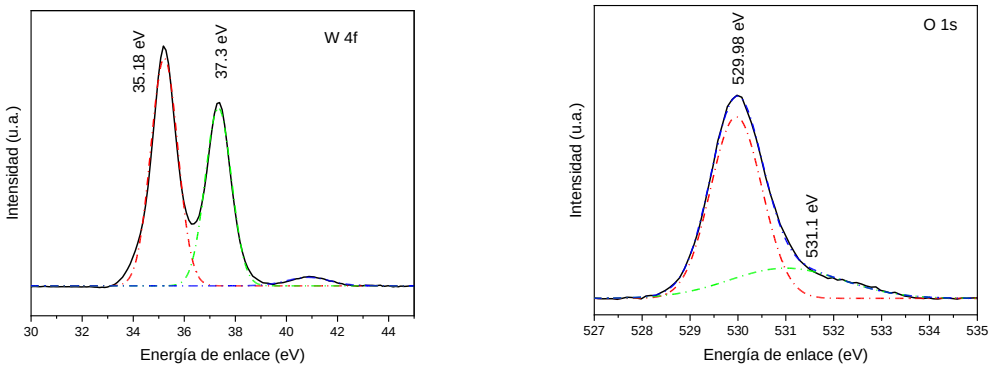


Figura 13. Espectros de alta resolución de W 4f y O 1s del WO_3.

Por otra parte, el In_2O_3 presentó señales correspondientes a In 3d, O 1s, y C 1s (Fig. 12).

En la Figura 14 se presenta el espectro de alta resolución para las señales correspondientes

al In 3d, donde se denotan picos centrados en valores cercanos a 444.08 eV ($3d_{5/2}$) y 451.68 eV ($3d_{3/2}$). Lo anterior indica que el átomo de indio se encuentra como In^{3+} u óxido de indio (In_2O_3) (Tahir et al., 2016). Por otra parte, la deconvolución del pico O 1s presentó dos señales: una a 529.6 eV (O_L) que se asocia al oxígeno correspondiente en la celda cristalina del In_2O_3 y otra a 531.2 eV (Ov) asociada a las vacancias de oxígeno. (Han et al., 2021; Q. Wang et al., 2021).

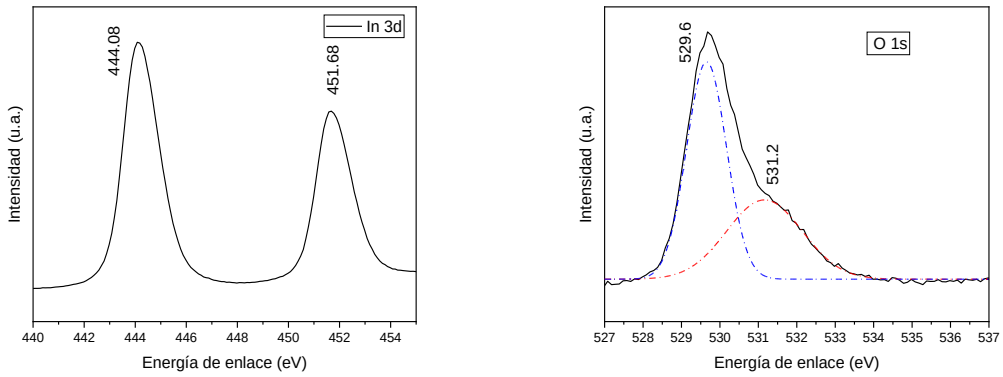


Figura 14. Espectros de alta resolución de XPS de In_2O_3.

Los espectros de alta resolución de los materiales $W_{x\%}$/In se presentan en la Figura 15. Se observa que las señales correspondientes a W 4f presentan mayor intensidad a medida que aumenta el porcentaje de incorporación de WO_3. Además, se puede apreciar un corrimiento de las dos señales características de W 4f de 35.18 eV (W $4f_{7/2}$) y 37.3 eVv (W $4f_{5/2}$) en los materiales $W_{x\%}$/In con respecto al WO_3 lo que se debe a la interacción entre los semiconductores involucrados. Esta misma interacción produce el corrimiento de las señales características en la señal In 3d como se observa en la Figura 15. Por otra parte, en la señal de O 1s se deconvoluciona en 3 picos alrededor de 529.2, 530.3 y 531.0 eV, que son valores cercanos a la combinación de las señales observadas en WO_3 y In_2O_3.

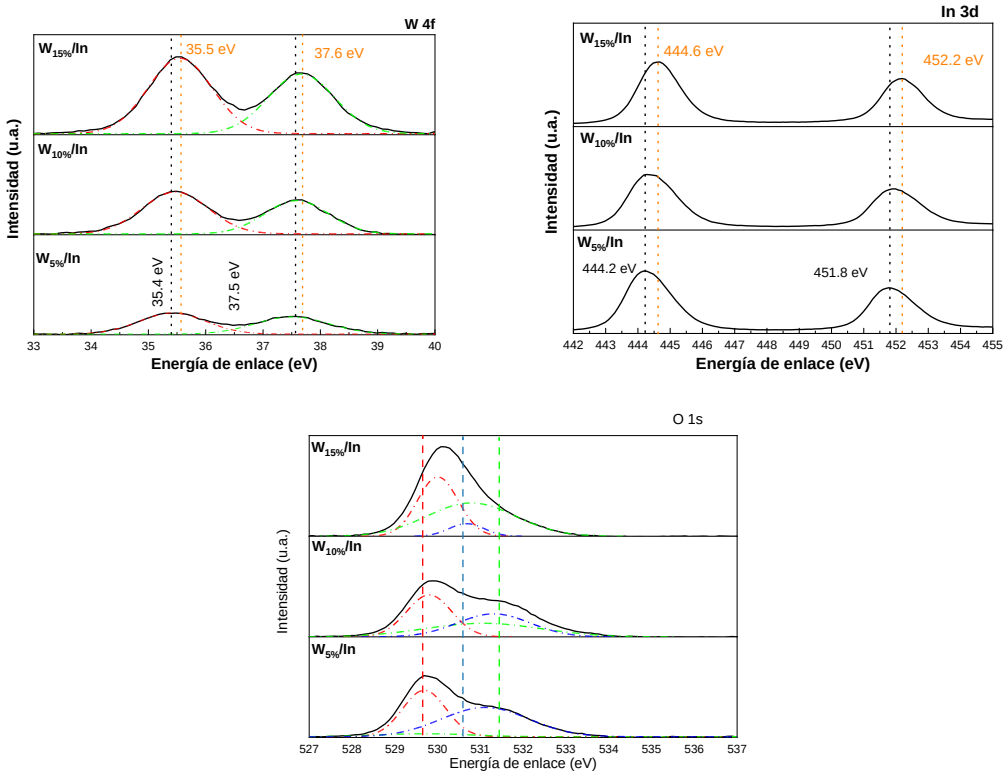


Figura 15. Espectros de alta resolución de W%/In para W 4f, O 1s y In 3d.

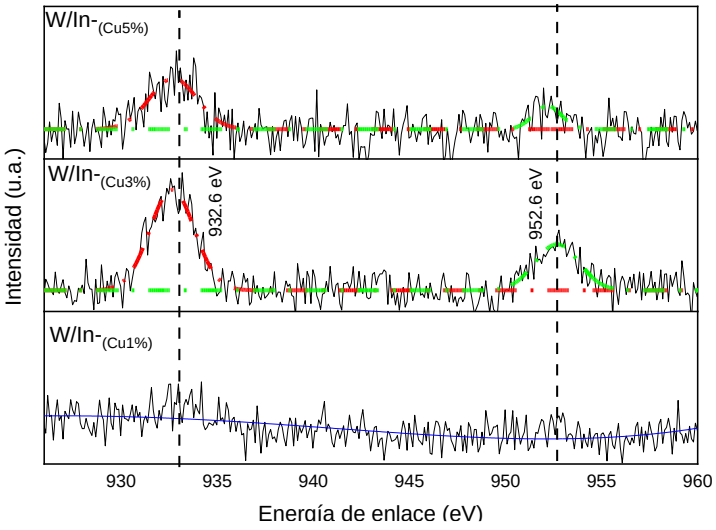


Figura 16. Espectros de alta resolución de XPS de W/In-Cu$_{(x\%)}$ de Cu 2p.

En la Figura 16 se observan las señales características 932.6 eV (Cu $2p_{3/2}$) y 952.6 eV (Cu $2p_{1/2}$). Estos valores se encuentran asociados al estado de oxidación de Cu^{2+} lo cual sugiere que el Cu se incorpora en forma de CuO (Pino-Sandoval et al., 2020). Además, se denota un incremento en la intensidad de las señales asociadas al material etiquetado con 3 y 5% de cobre. Esto va en concordancia con los resultados obtenidos por la técnica de ICP-OES, que se discutirán a continuación, en donde se obtuvo una mayor incorporación del cobre en el material etiquetado con el 3% y en consecuencia la señal de cobre se evidencia más intensa con respecto al material etiquetado como 5% de incorporación de cobre.

3.1.6 Espectroscopia de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES)

Para corroborar la incorporación real de cada compuesto en los catalizadores se utilizó la técnica ICP-OES. Los resultados se muestran en la Tabla 3. Al ir incrementando la cantidad de WO_3 en la síntesis de los compositos W/In se observa una diferencia entre el valor teórico de tungsteno y el obtenido experimentalmente, esto se debe a que el incremento del pH (2.8 a 5.8) durante la síntesis conjunta con el In_2O_3 puede provocar la lixiviación del tungsteno. Como revela el diagrama de predominancia de especies en el cual a partir del pH 5 el W se encuentra como una especie soluble (Anexo 6). Por otro lado, la incorporación de cobre difiere notablemente del valor teórico lo que se atribuyó a la forma y el orden en que se adicionaron los reactivos durante la síntesis

Tabla 3. Contenido de elementos real vs teórico calculado en los semiconductores acoplados

Catalizador	%Teórico W	% Real W	%Teórico In	% Real In	% Teórico Cu	% Real Cu
$W_{5\%}$/In	3.9	3.5 ±0.4	96.1	96.4 ±0.4	0	0
$W_{10\%}$/In	7.9	5.6 ±0.8	92.1	94.4 ±0.8	0	0
$W_{15\%}$/In	12.0	7.0 ±0.8	88.0	92.9 ±0.8	0	0
W/In-$_{(Cu1\%)}$	12.0	9.9±0.6	84.0	89.9 ±0.06	1.0	0.03±0.004
W/In-$_{(Cu3\%)}$	12.0	3.5±0.49	82.0	93.6±0.2	3.0	2.9 ±0.2
W/In-$_{(Cu5\%)}$	12.0	5.6 ±0.4	80.0	91.7±1.3	5.0	2.6±0.8

.

3.1.7 Espectroscopia de fotoluminiscencia (PL)

En la Figura 17 se presentan los espectros de fotoluminiscencia registrados para los diferentes catalizadores. El semiconductor acoplado $W_{15\%}/In_2O_3$ al ser excitado con una longitud de onda de 325 nm, presenta un pico intenso de emisión aproximadamente a los 480 nm, un comportamiento similar a lo observado en los óxidos individuales. Este pico es atribuido a la recombinación de los portadores de cargas (H. Zhang et al., 2014). No obstante, al incorporar cobre en proporciones etiquetadas como 1% y 3% se produce una disminución evidente en la intensidad de la señal, lo que está relacionado con la disminución en la tasa de recombinación de los portadores de carga fotogenerados e^-/h^+. Este comportamiento ha sido observado en sistemas de Cu-In_2O_3/TiO_2 (Tahir et al., 2016), en donde se ha reportado que la presencia del cobre promueve una trasferencia más eficiente de los electrones y por lo tanto una disminución de la recombinación de pares e^-/h^+.

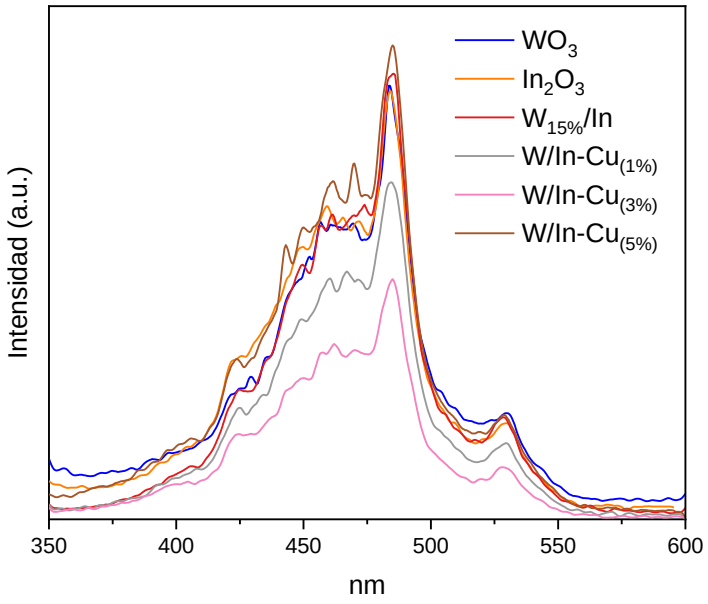


Figura 17. Espectros de fotoluminiscencia de los semiconductores sintetizados.

3.1.8 Desorción de CO_2 a temperatura programada (CO_2-TPD)

Esta técnica fue utilizada para el estudio de los sitios básicos presentes en los semiconductores sintetizados, la cantidad total de CO_2 liberado durante la desorción a temperatura programada por gramo de catalizador es igual a los sitios de desorción presentes en el catalizador (Azzouz et al., 2006). Este parámetro es importante en la fotocatálisis debido a que permite conocer la interacción del CO_2 sobre la superficie de los catalizadores, el cual es el primer paso crítico en el mecanismo de reducción del CO_2, asociado con la posible generación de las especies $^{\bullet}CO_2^-$ (Du et al., 2020; Z. Zhang et al., 2011).

En la Figura 18 se presenta los resultados correspondientes al análisis CO_2-TPD de los semiconductores individuales, $W_{15\%}$/In y W/In-$Cu_{(1\%)}$. Todas las muestras presentan

señales de desorción de CO_2 a temperaturas entre 25-200 °C, las cuales están asociadas a sitios básicos débiles de Lewis. El WO_3 presenta el pico de desorción con menor intensidad alrededor 170 °C comparado con los otros materiales evaluados, lo que indica que hay una menor adsorción de CO_2 en la superficie del catalizador comparado con los demás materiales evaluados. Por su parte, el In_2O_3 presenta señales a temperaturas entre 60-200 °C asociado a sitios básicos débiles y señales a temperaturas aproximadas de 550 °C que están asociadas a sitios básicos fuertes debido a la quimisorción del CO_2 sobre la superficie del semiconductor (Azzouz et al., 2006). El composito acoplado $W_{15\%}$/In presenta un incremento significativo en la intensidad de los picos de desorción a bajas temperaturas, comparado con los óxidos individuales, lo cual está asociado a una mejora en las interacciones débiles entre el gas y la superficie, lo que indica que en este composito se ven favorecidas la adsorción del CO_2 sobre la superficie permitiendo así mejorar la reducción de este gas. Por otra parte, la inserción del cobre evidencia un incremento del pico de desorción en la zona de altas temperaturas, con respecto a los semiconductores individuales y el composito sin cobre, lo que indica que la interacción del CO_2 con la superficie es mayormente debido a la quimisorción del CO_2 sobre la superficie, lo que a su vez favorece la producción de hidrocarburos como CH_4 Y C_3H_6 (B. Li et al., 2020; Q. Wang et al., 2021).

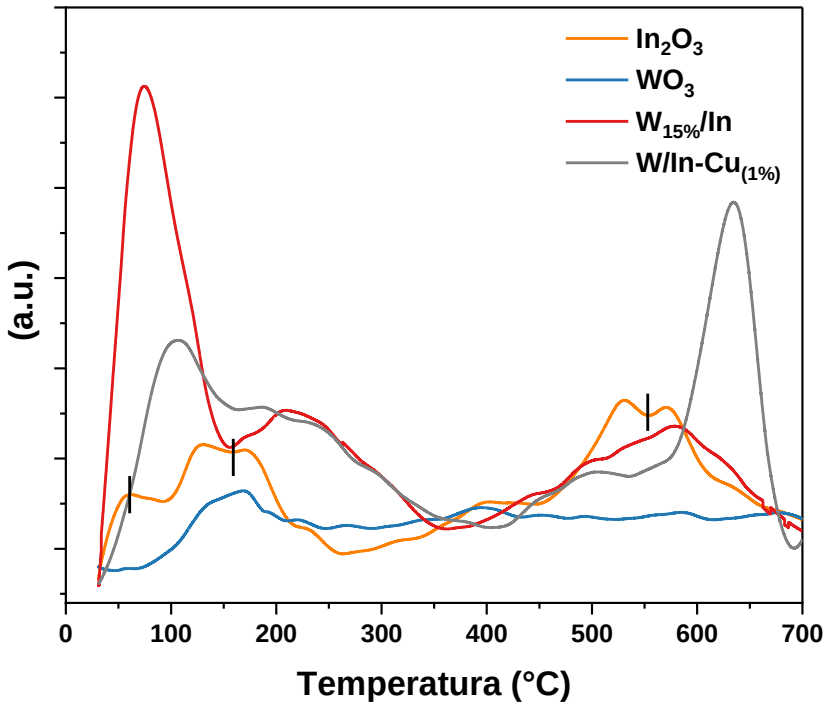


Figura 18. Perfiles CO_2-TPD de los semiconductores WO_3, In_2O_3, $W_{15\%}/In$ y W/In-$Cu_{(1\%)}$.

3.1.9 Resonancia paramagnética electrónica (EPR)

Los resultados correspondientes al análisis de sólidos de EPR se presentan en la Figura 19. El WO_3 no presenta ninguna señal debido a que esta molécula no contiene sitios paramagnéticos (S. Chen et al., 2018). Por su parte, el In_2O_3 presenta al In^{3+} que es un ion diamagnético y por lo tanto no se esperaría obtener señal (Hoffmann et al., 2013). No obstante, los materiales In_2O_3 y $W_{15\%}/In$ presentan una señal ensachada debido posiblemente a defectos como las vacancias de oxígeno (Lei et al., 2014).

Por último, el composito con cobre muestra una señal adicional en 3300 G, esta es característica de la naturaleza paramagnética de Cu^{2+} que posee una configuración terminada en $3d^9$ (Purnima et al., 2017).

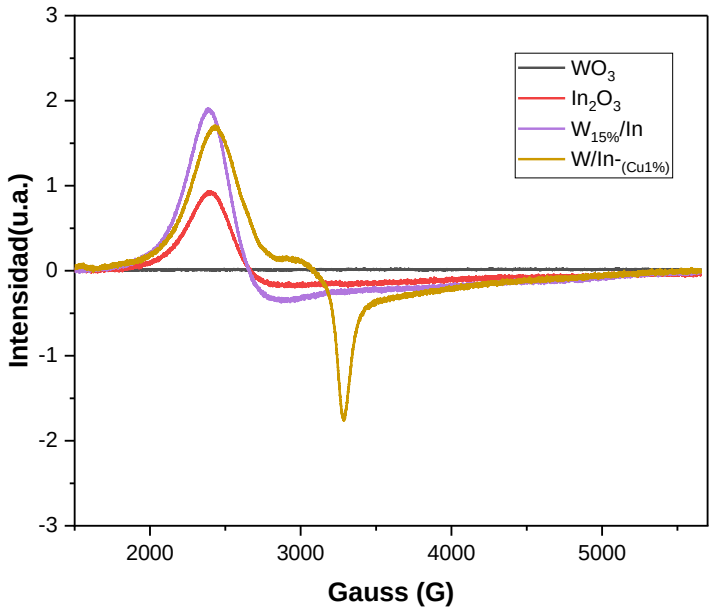


Figura 19. Espectros EPR de los semicondutores sintetizados.

Por otra parte, se empleó una solución de POBN y metanol para la determinación de carácter cualitativo de las especies presentes ($*O_2^-$) producidas al exponer el catalizador a luz solar simulada. Y los resultados se presentan en la Figura 20. Como resultado se presentan una señal característica del aducto de POBN para los compositos acoplados de W/In y para los materiales con cobre con una incorporación del 1% y 3%. Sin embargo, oara el WO_3 individual no es apreciable la señal asociada a la especie ($*O_2^-$) (Panchenko et al., 2004).

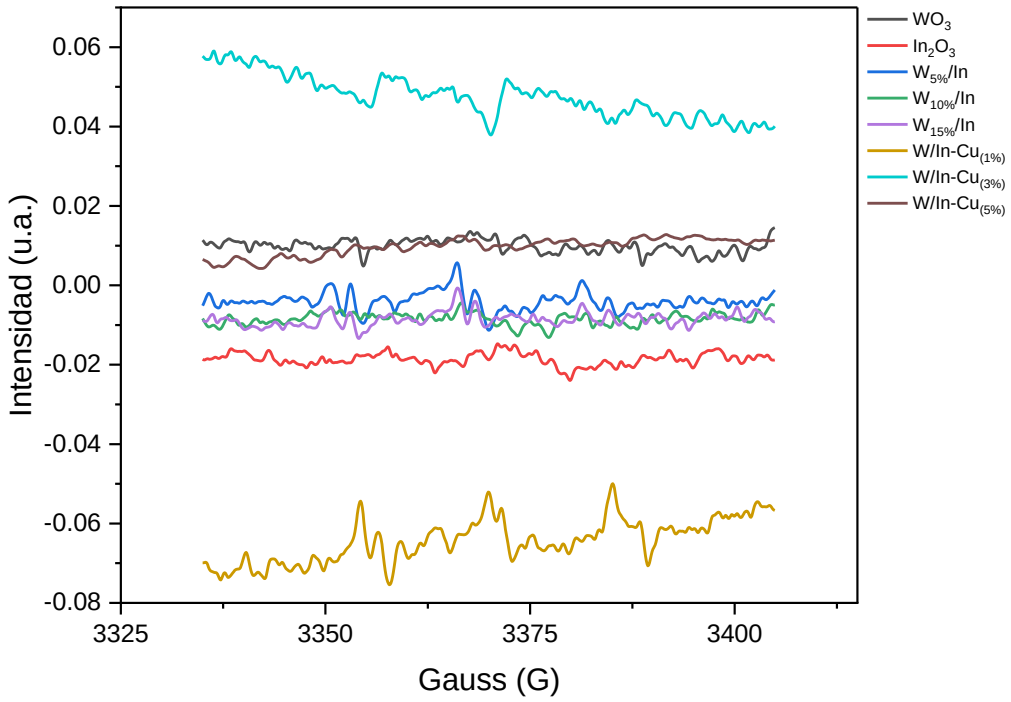


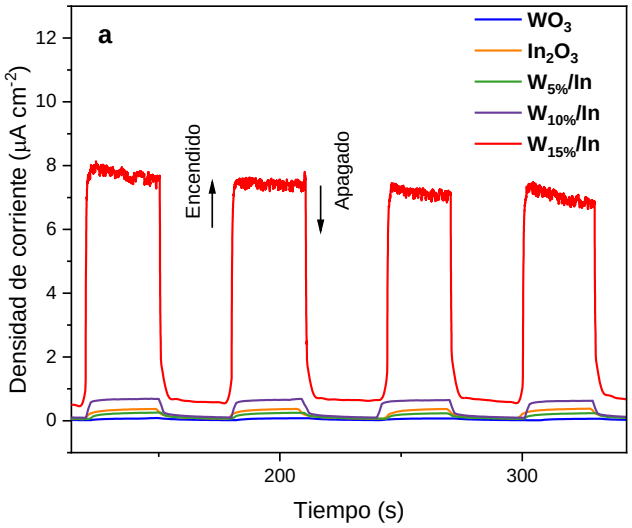
Figura 20. Espectros EPR de especies radicalarias empleando la sonda POBN para los semiconductores sintetizados.

3.2 ESTUDIOS ELECTROQUÍMICOS

3.2.1 Pruebas de fotocorriente

En la Figura 21 se muestran los resultados de foto-respuesta de densidad de corriente. El WO_3 presenta la menor respuesta de fotocorriente indicando que este material tiene una alta tasa de recombinación de los portadores de carga. Los resultados del WO_3/In_2O_3 con 10% y 15% muestran que a mayor incorporación de WO_3, aumenta la respuesta de fotocorriente, indicando una menor tasa de recombinación de los pares fotogenerados. La mejora en la densidad de corriente significa que la heterounión entre los semiconductores favorece una mayor separación de los portadores de carga (Xie et al., 2020). Con respecto

a la incorporación de cobre se denota un decrecimiento en esta señal. Así, al ir incrementando la cantidad de cobre incorporada durante la síntesis del material propicia una disminución en la densidad de corriente obtenida, esto a su vez puede estar asociado a la disminución del WO_3 en el composito como se mencionó anteriormente en el análisis de ICP. Este comportamiento podría ser debido a que el cobre actúa como trampa de electrones (Kovačič et al., 2020).



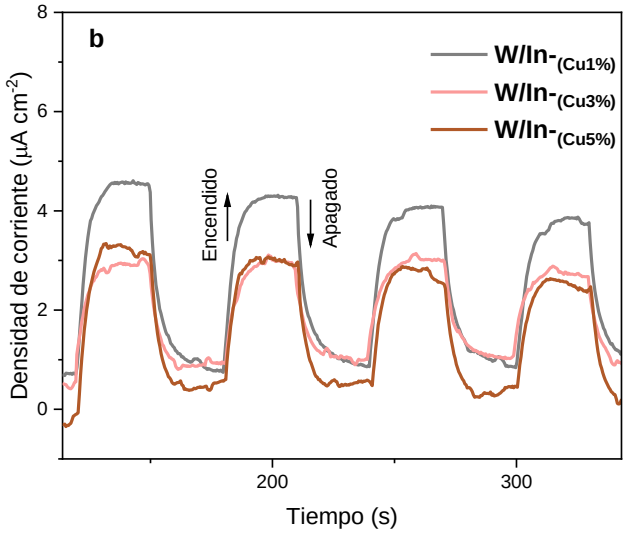


Figura 21. Respuesta de densidad de fotocorriente de los catalizadores sintetizados.

3.2.2. Pruebas de impedancia electroquímica

En la Figura 22 se presentan los diagramas de Nyquist de los semiconductores sintetizados que se obtienen a partir de la respuesta de frecuencia de la celda y se grafica en función de $-Z_{im}$ vs Z_r. El arco de semicírculo del material acoplado ($W_{15\%}$/In) es menor comparado con los semiconductores individuales y los compositos con cobre. Esto resulta en concordancia con lo reportado en respuesta de fotocorriente y sugiere que el material $W_{15\%}$/In produce una menor resistencia a la transferencia de carga y por lo tanto eso favorece la transferencia de los pares e^-/h^+. Por otra parte, la presencia de cobre no produce un cambio apreciable en el arco del semicírculo comparado con $W_{15\%}$/In.

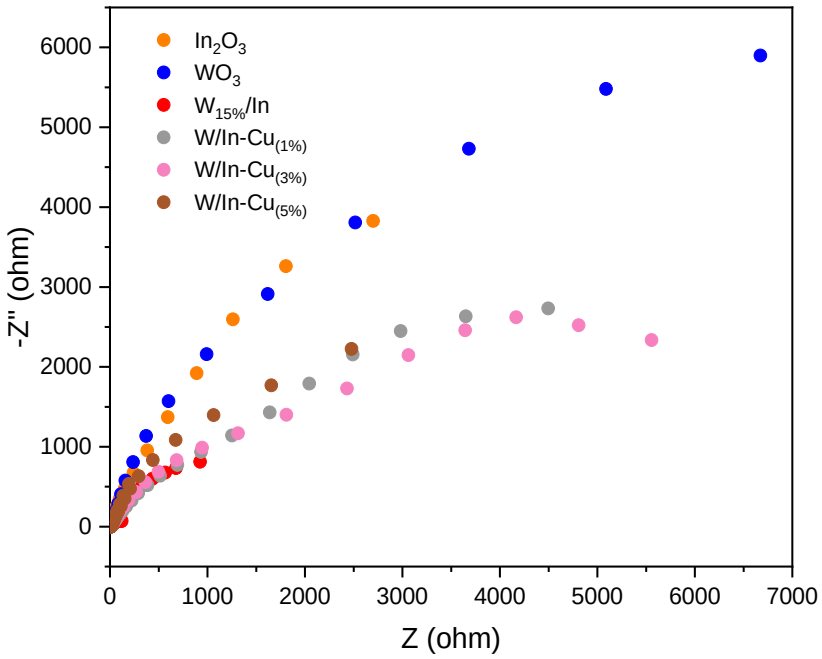


Figura 22. Diagrama de Nyquist de los catalizadores sintetizados.

Las gráficas de Mott-Schottky se construyen a partir de los resultados de impedancia electroquímica y permiten obtener información sobre el potencial de banda plana y la densidad de los portadores de carga (Murillo-Sierra, 2021). Empleando las gráficas de Mott-Schottky, presentadas en la Figura 23 se calcularon los valores de potencial de banda plana a partir del intercepto con el eje X (Tabla 4), además de la magnitud de la pendiente se encuentra relacionada inversamente con la densidad de portadores de carga (Ec. 9):

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{e N_d \varepsilon_0 \varepsilon A^2}\left(V - V_{fb} - \frac{kT}{e}\right) \qquad (9)$$

En donde *e* es la carga elemental, C es la capacitancia, ε es la constante dieléctrica del semiconductor, A es el área efectiva, Nd es la concentración de los portadores de carga,

V es el voltaje aplicado, Vfb es el potencial de banda plana, k es la constante de Boltzman y ε_0 es la permitividad eléctrica del vacío (Murillo-Sierra, 2021).

Se observó un corrimiento considerable hacía valores más negativos de la pendiente, especialmente para $W_{15\%}$/In, comparado con el In_2O_3 lo cual sugiere una mejora en la transferencia interfacial de electrones (Karimi-Shamsabadi & Behpour, 2021). Por otra parte, todas las curvas de Mott-Schottky presentan pendiente positiva, lo que indica que estos materiales son semiconductores tipo n (Alves et al., 2001). En ese sentido, es ampliamente reportado que para los semiconductores tipo n el valor del nivel de Fermi es 0.1 V por debajo del valor de la BC (C. Zhang et al., 2020). En la Tabla 4 se presentan los valores calculados del potencial de banda plana, los cuales fueron usados para estimar los valores de la BC de cada material. Además, obtenido este valor y conociendo el de Eg, presentado anteriormente, se puede calcular el valor de la banda de valencia empleando la ecuación:

$$\mathrm{E_{BV}} = \mathrm{E_{BC}} + Eg \qquad (10)$$

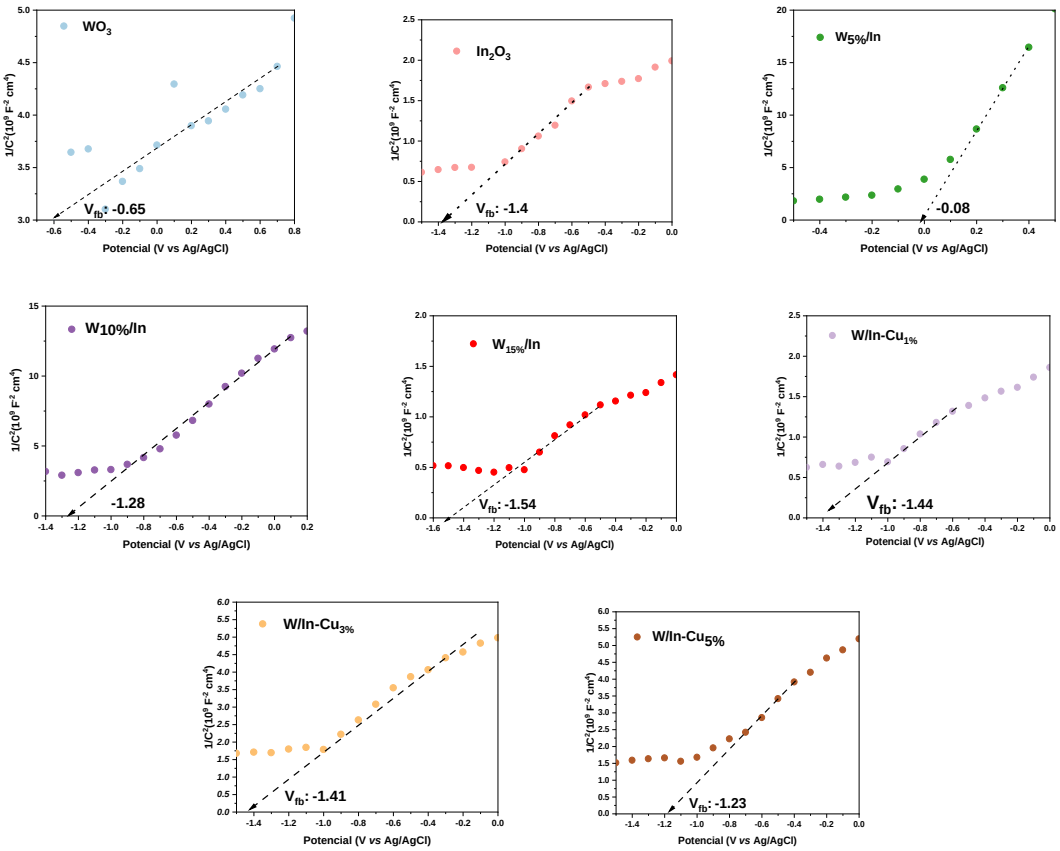


Figura 23. Curvas Mott-Schottky de los catalizadores sintetizados.

Por otra parte, la disminución del valor de la pendiente está relacionada con un incremento en la densidad de los portadores de carga. Los valores de la pendiente para WO_3 y In_2O_3 fueron 3.36 y 1.79, respectivamente. Se presentó una disminución de este valor en los compositos $W_{15\%}$/In y WIn- $Cu_{(1\%)}$ comparado con los materiales individuales, lo que indica que estos materiales poseen la mayor densidad de portadores de carga entre los semiconductores evaluados.

Tabla 4. Valores de potencial de banda plana y pendiente de los gráficos de Mott-Schottky.

Fotocatalizador	Potencial de banda plana (ENH)	Valor de la pendiente
WO_3	-0.65	3.36
In_2O_3	-1.40	1.79
$W_{5\%}/In$	-0.08	3.11
$W_{10\%}/In$	-1.28	2.01
$W_{15\%}/In$	-1.54	1.49
$WIn\text{-}Cu_{(1\%)}$	-1.44	1.57
$WIn\text{-}Cu_{(3\%)}$	-1.41	3.20
$WIn\text{-}Cu_{(5\%)}$	-1.23	4.62

3.3 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA PARA LA REDUCCIÓN DE CO_2

3.3.1 Pruebas control

En la primera prueba control realizada en ausencia de luz, con helio y a 20 °C por encima de la temperatura de reacción no fueron detectados productos generados, lo que permite concluir en el reactor o en la superficie del semiconductor no presentaron compuestos de carbono por encima del límite de detección de los detectores empleados. De igual manera, en la segunda prueba control, en oscuridad, empleando CO_2/He y a la temperatura de reacción, no fueron detectados ningún producto. Así, los productos de reducción reportados se deben a la actividad fotocatalítica.

Por otra parte, en la prueba de fotolisis realizada no fueron detectados productos de reducción.

3.3.2 Pruebas preliminares

Se realizaron las pruebas preliminares de reducción de CO_2 utilizando los semiconductores individuales y los materiales acoplados de $W_{5\%}$/In, $W_{10\%}$/In y $W_{15\%}$/In sin incorporar cobre. Estas fueron realizados a 80 °C con un flujo de 2 cm^3 min^{-1}. Como resultado se generó CO como principal producto de reducción con todos los materiales evaluados (Fig. 24a). Al inicio de la reacción, en el minuto 30, se obtiene la mayor generación de CO, sin embargo, a partir de los 150 min se presentó la estabilización en la obtención de este producto. Esto puede ser debido a que al inicio de la reacción la superficie del catalizador absorbe eficientemente la luz y la dinámica de adsorción-desorción es facilitada (Tahir, 2018). Sin embargo, a medida que transcurre la reacción la obtención de CO disminuye probablemente debido a la desactivación del catalizador por algunos intermediarios y productos de la reacción en la superficie (Tahir & Amin, 2016).

Por otra parte, con la heterounión entre WO_3/In_2O_3 se promueve, además de la generación de CO, la formación de hidrocarburos como CH_4 (Fig. 21b) y C_3H_6 (Figura 21c), obteniendo este último en mayor cantidad. Así, la cantidad de WO_3 incorporada juega un rol importante debido a que tiene un efecto significativo en la conversión de CO_2 hacia la generación de hidrocarburos.

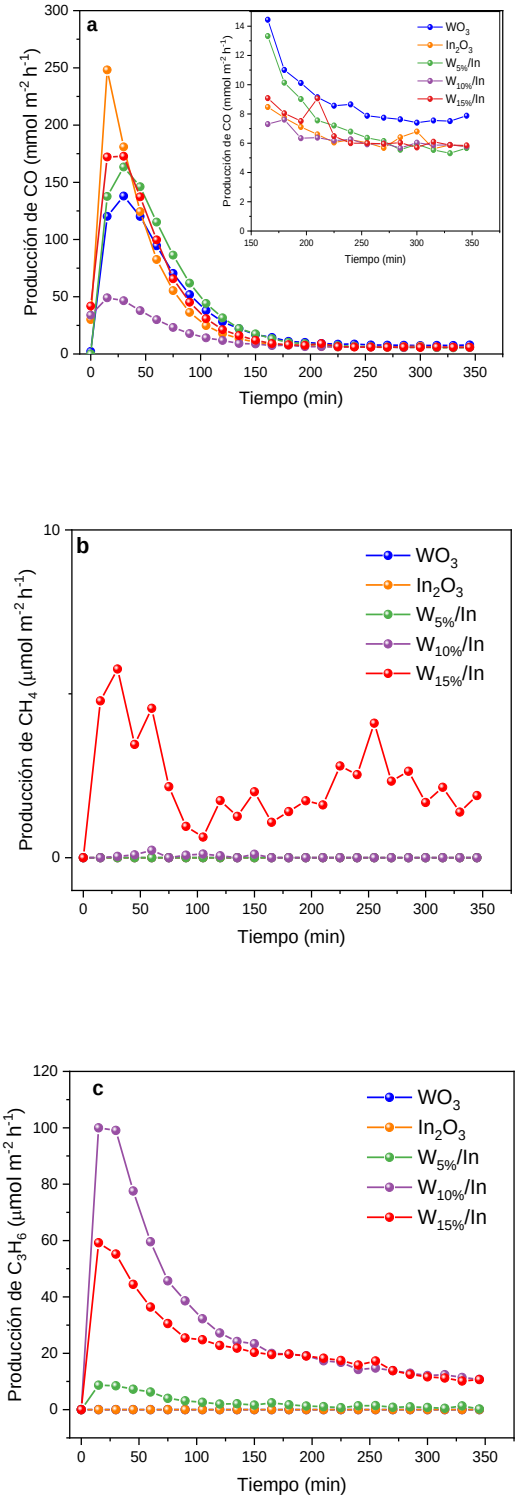


Figura 24. Evolución de la generación de **(a)** CO **(b)** CH_4 y **(c)** C_3H_6 durante 6 h de reacción.

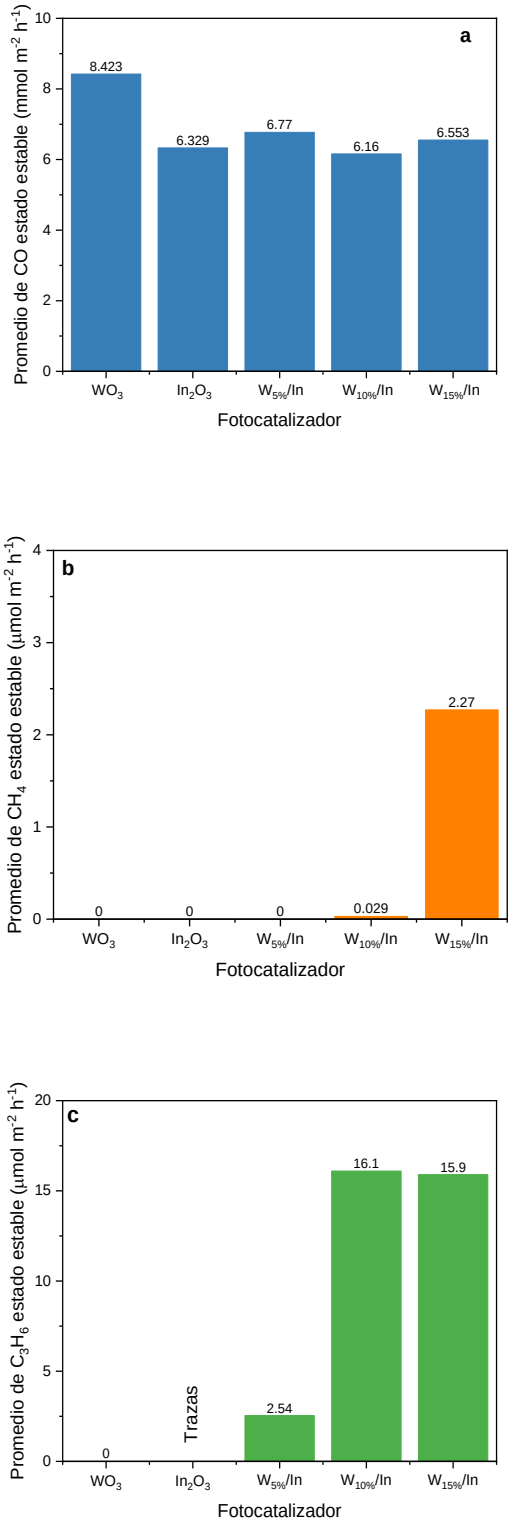


Figura 25. Promedio de obtención de **(a)** CO, **(b)** CH_4 y **(c)** C_3H_6 después de los 150 min.

Debido a que la mayor producción de hidrocarburos se obtuvo con el catalizador $W_{15\%}$/In se seleccionó éste para para realizar la modificación con cobre y posteriormente se realizó el diseño experimental cuyos resultados serán discutidos en el siguiente apartado.

3.3.3 Evaluación de la influencia del contenido de cobre y la temperatura.

Los resultados correspondientes al diseño de experimentos se encuentran resumidos en la Tabla 5, donde se presenta el promedio de la cantidad obtenida durante 6 h de cada producto de valor agregado para los experimentos realizados.

Tabla 5. Resultados del diseño experimental compuesto centrado en las caras con α=1.

Orden de experimento	Temperatura	Cu	CO (µmol m^{-2} h^{-1})	CH_4 µmol m^{-2} h^{-1})	C_3H_6 µmol m^{-2} h^{-1})
8	0	1	73946.9	3.6	12.4
10	0	0	10871.2	6.2	21.0
3	-1	1	12715.6	3.5	25.8
4	1	1	242650	5.3	20.1
11	0	0	11697.7	2.1	36.6
6	1	0	14878.7	12.3	37.1
5	-1	0	15844.1	4.4	24.1
2	1	-1	19931.7	15.4	54.2
1	-1	-1	39050.0	3.5	15.6
7	0	-1	13885.1	7.9	27.4
9	0	0	15123.0	1.3	45.6

Se obtuvieron los coeficientes de determinación ajustados (R^2adj) para cada variable de respuesta de generación de CO, CH_4 y C_3H_6 que fueron 79.31%, 74.59% 49.64% respectivamente. Como los valores encontrados se encuentran por debajo o muy cercanos al mínimo de del comportamiento de la respuesta aceptado no se recomienda utilizarlo para fines de optimización porque su calidad de predicción no es la adecuada (Gutierrez

Pulido & de la vara Salazar, 2007). Sin embargo, se realizó un análisis estadístico ANOVA del diseño experimental que permitió evaluar el efecto de las variables estudiadas en el proceso, como se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6. Análisis estadístico ANOVA del diseño de experimentos.

	Respuesta					
	CO		**CH_4**		**C_3H_6**	
Fuente de variación	Valor F	Valor p	Valor F	Valor p	Valor F	Valor p
Modelo	8.67	0.0167*	6.18	0.0223*	4.45	0.0476*
Temperatura (A)	7.48	0.0411*	10.43	0.0145*	4.30	0.0769
%Cu (B)	11.17	0.0205*	4.67	0.0675	3.06	0.1235
AB	15.80	0.0106*	3.43	0.1063	5.98	0.0444*

*Valor significativo $p<0.05$

Para la obtención de CO, se determinó que el modelo que más se ajustó fue el modelo cuadrático y para la obtención de metano y propileno, el modelo es 2FI fue el que más se ajustó a los datos experimentales y para ambos casos es significativo. Se define como significativo estadísticamente un factor cuando el valor de $p < 0.05$ para un intervalo de confianza del 95%. La obtención de CO depende tanto de la temperatura (A) como de la cantidad de Cu incorporado (B) como se observa en el diagrama de Pareto presentado en la Figura 26a.

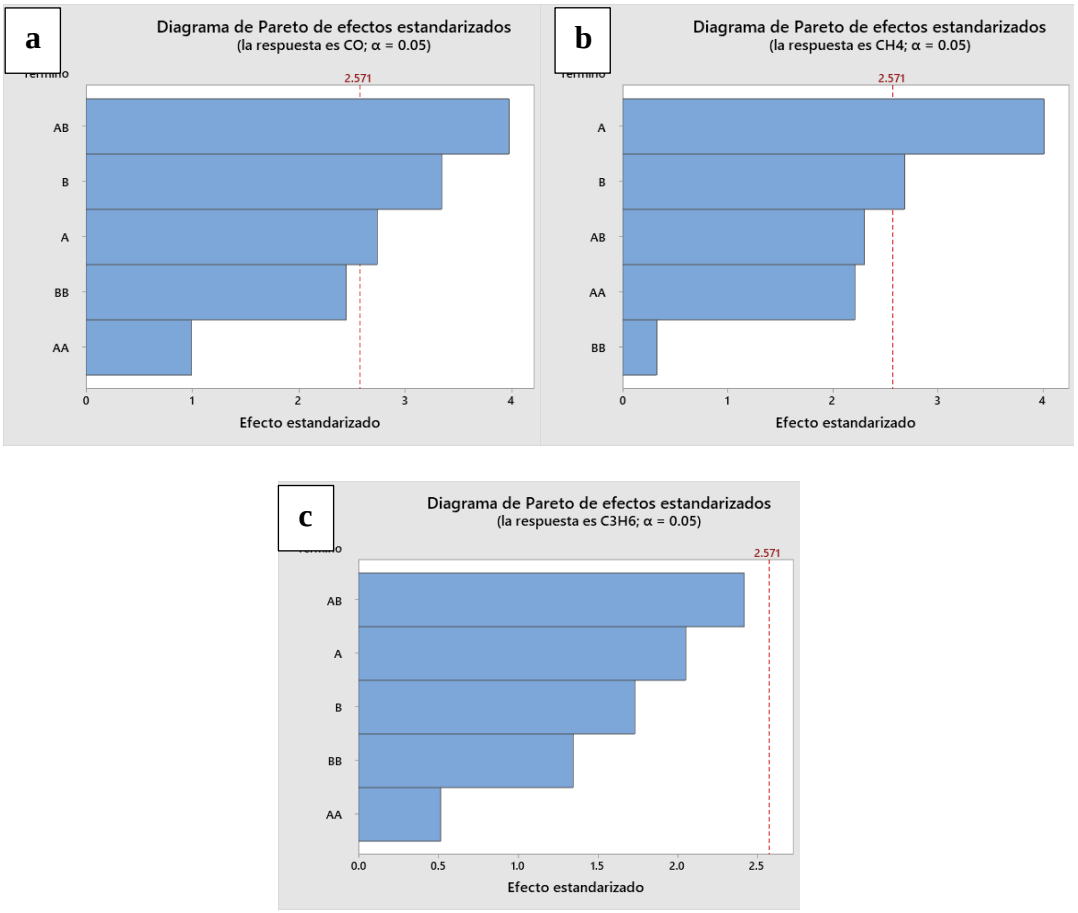


Figura 26. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para las variables de respuesta **(a)** CO, **(b)** CH_4 y **(c)** C_3H_6.

En el caso de la variable de respuesta de generación de metano, la temperatura se considera que tiene un efecto mayor que la proporción de cobre incorporada. Por último, en el caso de la variable de respuesta de la obtención de propileno no se observó un efecto significativo en los factores evaluados.

Para determinar cómo influyen las variables, en la Figura 27 se presentan las gráficas de contorno correspondientes a las tres respuestas. En el caso de los hidrocarburos, CH_4 y C_3H_6, se ve favorecida la producción con el aumento de la temperatura y la disminución de la incorporación de cobre (Figura 27b y 27c). Por otro lado, la mayor generación de monóxido se ve favorecida con altas temperaturas y mayor porcentaje de incorporación

de cobre (Figura 27a). El efecto del aumento temperatura incrementa la obtención todos los productos de reducción y esto puede ser a que facilita una rápida desorción de los productos que pueden estar sobre la superficie del catalizador (Ali et al., 2019; Murillo-Sierra et al., 2022).

La menor incorporación de cobre favorece la producción de hidrocarburos, esta mejora puede ser atribuida a que estos materiales (WIn-$Cu_{(1\%)}$ y WIn- $Cu_{(3\%)}$) presentaron una menor tasa de recombinación de los portadores de carga, de acuerdo con los resultados de PL. Esto sugiere que el cobre actúa como un centro de depósito de electrones.

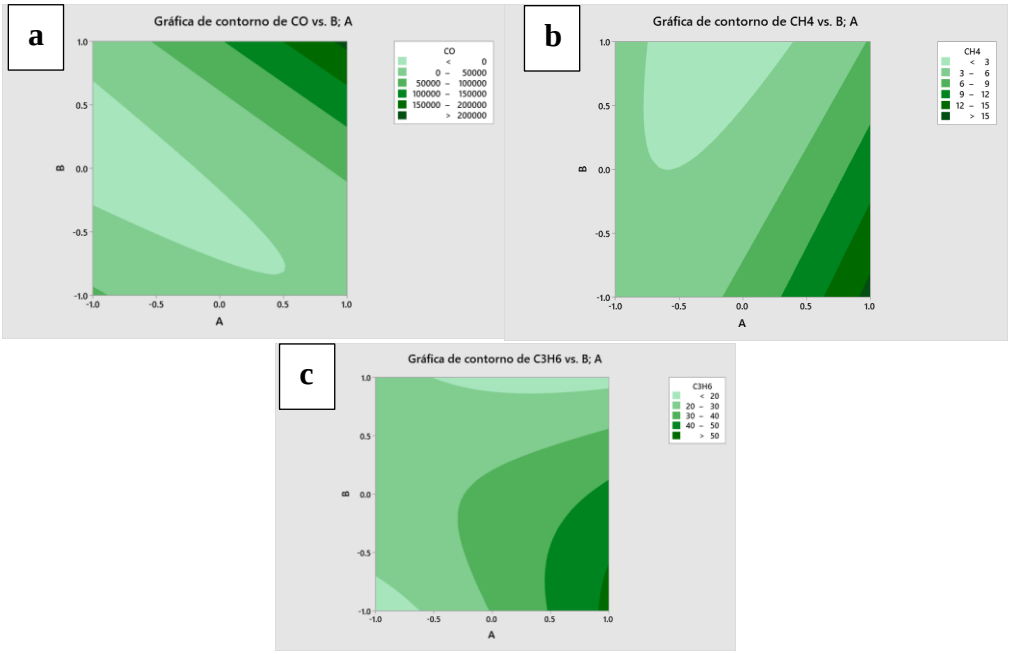


Figura 27. Diagramas de contorno con factores significativos de la respuesta en producción de **(a)** CO, **(b)** CH_4 y **(c)** C_3H_6.

De acuerdo con lo anterior, la mejora en la actividad fotocatalítica para la obtención de hidrocarburos (CH_4 y C_3H_6) al acoplar $W_{15\%}$/In puede ser principalmente debido al incremento en la separación de los portadores de carga y el incremento de la transferencia

interfacial de electrones debido a la formación de una heterounión esquema Z-directo. Como se ilustra en la Figura 28, En una heterounión en el plano atómico, los electrones fotogenerados en la BC del WO_3 son más propensos a recombinarse con los huecos en la BV del In_2O_3 debido al campo eléctrico en la interfaz y permitiendo la mayor acumulación de electrones en la BC del In_2O_3 y de huecos en la BV del WO_3. Este proceso inhibe la recombinación de los portadores de carga, mejorando así la actividad fotocatalítica (Guo et al., 2020).

Por su parte la presencia de cobre promueve mayor formación de hidrocarburos comparado con el material $W_{15\%}$/In. No obstante, el mejor resultado se obtuvo con menor incorporación de cobre lo que se puede atribuir posiblemente a que una mayor cantidad de moléculas de cobre sobre la superficie del composito W/In reduce los sitios activos de este (Bao & Chen, 2017).

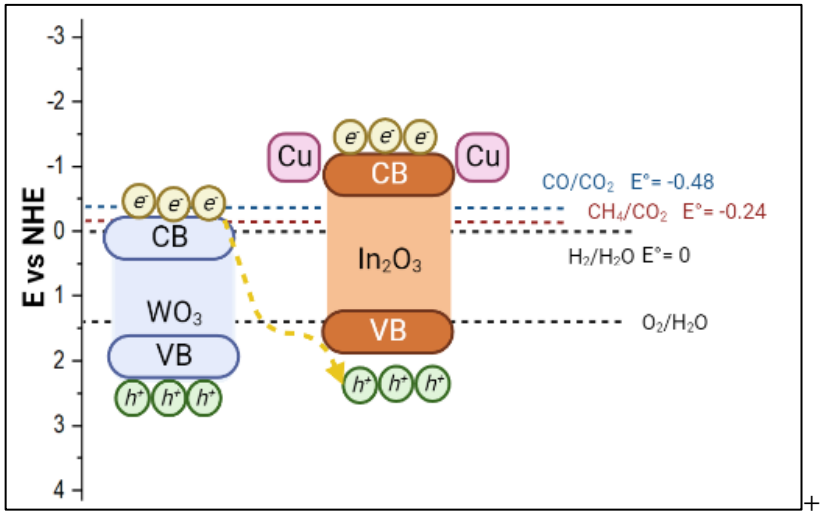


Figura 28. Mecanismo propuesto de heterounión tipo esquema Z-directo para el catalizador W/In-$_{(Cu1\%)}$.

3.3.4 Pruebas de reuso

Usando el catalizador con mejor respuesta en la obtención de hidrocarburos (W/In-$_{(Cu1)\%}$) y a la mejor condición de temperatura (100 °C) durante 6 h, se realizaron 3 ciclos de reuso para evaluar la evolución de la actividad fotocatalítica (Figura 29).

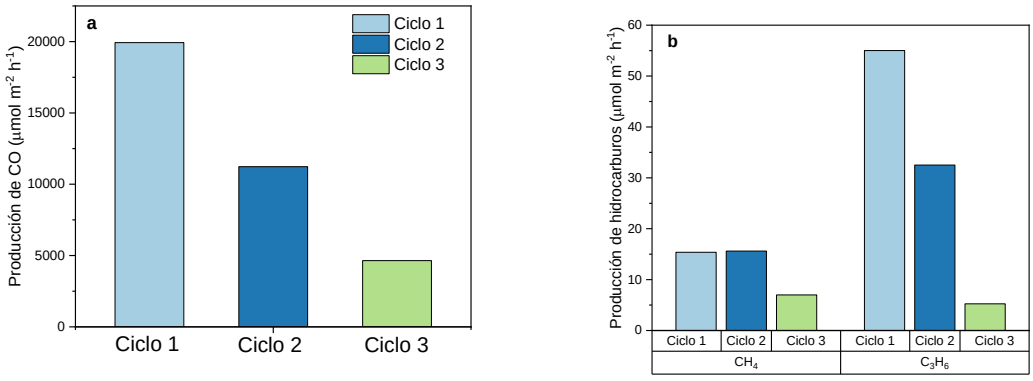


Figura 29. Promedio de producción de **(a)** CO y **(b)** CH_4 y C_3H_6 durante 6 h por 3 ciclos.

Para el caso de la generación de CO, disminuye significativamente al transcurrir 3 ciclos, sin embargo, la generación de productos se mantiene en un valor significativo. Por su parte, en la generación del propileno se observa un comportamiento similar al CO, sin embargo, antes de finalizar el tercer ciclo, la generación de este producto está por debajo de los límites de detección del sistema cromatográfico empleado. Por otro lado, la producción de metano fue muy similar durante los dos primeros ciclos de la reacción, pero disminuyó casi en un 50% en el último ciclo. Al trascurrir los ciclos es evidente una pérdida de la actividad fotocatalítica del material y esto puede ocurrir por factores como envenenamiento del catalizador ó subproductos adsorbidos en la superficie, entre otros (Du et al., 2020).

3.3.5 Evaluación de la actividad fotocatalítica del catalizador W/In-$_{(Cu1\%)}$ empleando luz visible (> 420 nm)

Se realizó una prueba usando un filtro cut-off > 420 nm (CEL-UVIRCUT420) sobre la lámpara, el cual permite el paso de la luz solo en la región del espectro de la luz visible > 420 nm. Se realizó la prueba empleando las mejores condiciones de temperatura (100 °C) y a un flujo de 2 mL min^{-1}. Como resultado se incrementó considerablemente la producción de monóxido, mientras que no se generaron los hidrocarburos metano y propileno (Figura 30). Esto se debe a que este catalizador W/In-$_{(Cu1\%)}$ presenta un valor de Eg de 2.98 eV, lo que indica que se activa con energía de λ 416 nm y por lo tanto la energía de la radiación utilizada es muy cercana a su borde absorción y es probable que disminuya la energía de los electrones fotogenerados. Se obtuvo una mayor generación de CO y no favorece la obtención de productos como CH_4 y C_3H_6. Esto se debe a que para la reducción a CH_4 y C_3H_6 es requerido la transferencia de 8e^- y 20e^-, siendo más probable la obtención de CO que solo requiere de 2e^- (Albero et al., 2020).

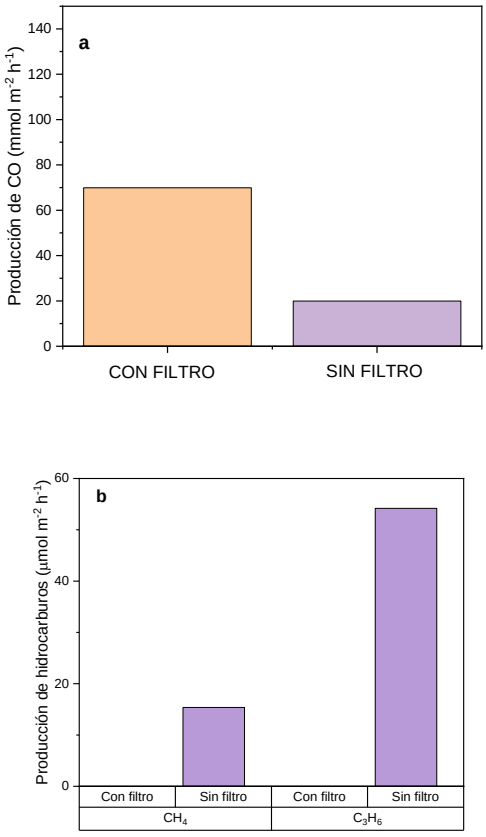


Figura 30. Comparación de promedio de producción a las 6 h de reacción **(a)** CO y **(b)** CH_4 y C_3H_6 empleando filtro cut-off luz visible (> 420 nm) *vs* sin filtro.

3.3.6 Evaluación de cambio de flujo en la de la actividad fotocatalítica.

En la Figura 31 se presentan los resultados de la comparación de dos flujos distintos empleando el catalizador (W/In-$_{(Cu1\%)}$) a una temperatura de 100 °C. Como resultado se puede observar que la generación de los todos los productos de reducción se ve favorecida con el menor flujo. Esto se debe a que a menor flujo permite un mayor tiempo de residencia, incrementando la posibilidad de interacción entre las moléculas del CO_2 con la superficie del catalizador (Murillo-Sierra et al., 2022).

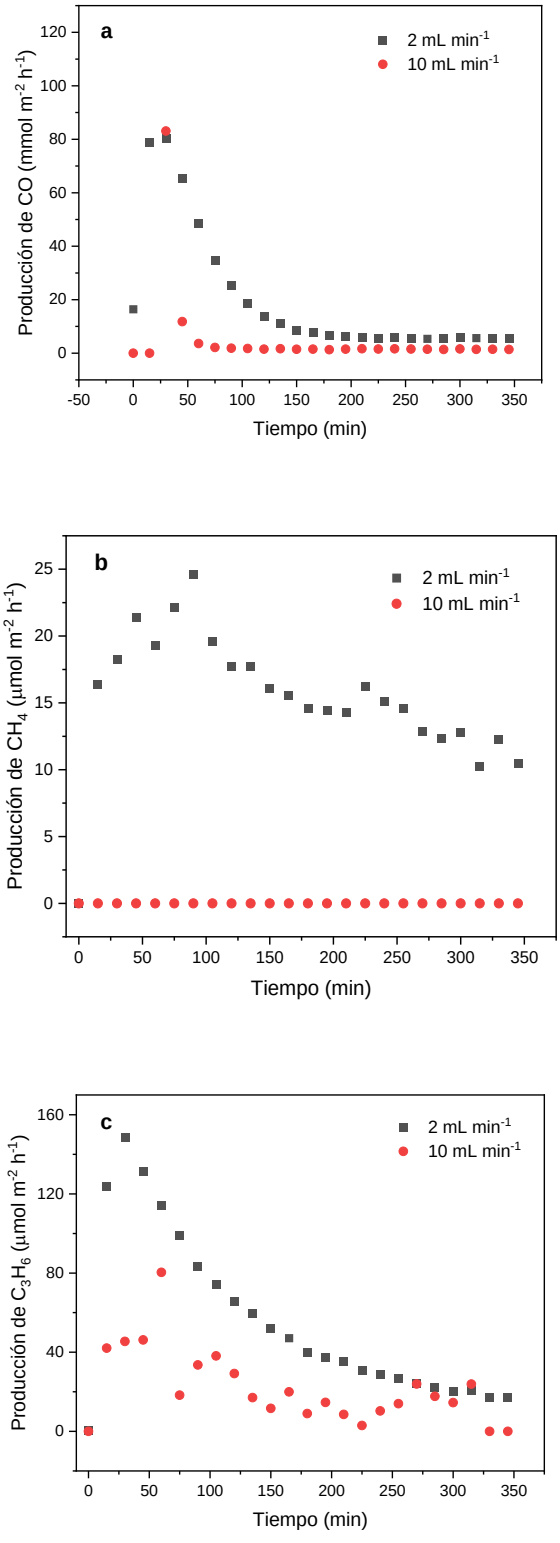


Figura 31. Comparación de flujo en la generación de **(a)** CO, **(b)** CH_4 y **(c)** C_3H_6 usando el catalizador ($W/In_{-(Cu1\%)}$).

3.3.7 Comparación de resultados con la literatura

Es importante recalcar que además del semiconductor empleado, la configuración del reactor utilizado y el agente reductor juegan un rol muy importante. En el trabajo de Wang y colaboradores (Q. Wang et al., 2021), emplearon un fotocatalizador de S-C/In_2O_3-CeO_2 obteniendo generación de CH_4 de hasta 80 umol h^{-1} g^{-1} y de CO 20 umol h^{-1} g^{-1}. Sin embargo, la configuración de este reactor fue tipo batch. Por otro lado, en el trabajo de Tahir y colaboradores (Tahir et al., 2016) se evaluó la influencia del agente reductor empleando un fotocatalizador de 1% Cu-3% In_2O_3/TiO_2 y como resultado se obtuvo que empleando CO_2-H_2O se obtuvo el rendimiento a las 8 horas de reacción de 26 umol h^{-1} g^{-1} de CH_4 y 7 l umol h^{-1} g^{-1} de CO, sin embargo, al emplear H_2 se obtiene 12 umol h^{-1} g^{-1} y la mezcla de H_2O-H_2 37 umol h^{-1} g^{-1}. En contraste con lo reportado, en la actual investigación empleando el catalizador W/$In_{-(Cu1\%)}$ se ha reportado la obtención de CO de hasta 19.9 mmol $m^{-2}h^{-1}$ (149.5 umol h^{-1} g^{-1}), de CH_4 15.4 umol $m^{-2}h^{-1}$ (0.11 umol h^{-1} g^{-1}) y de C_3H_6 54.2 umol $m^{-2}h^{-1}$ (0.40 umol h^{-1} g^{-1}).

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

Se sintetizó satisfactoriamente el material WO_3/In_2O_3-Cu a través del método solvotérmico. La incorporación de W/In modificó propiedades del composito como la disminución del tamaño de cristalito en comparación a los semiconductores individuales que influye en las características electrónicas del material. Además, la combinación W/In

produjo un cambio en la característica superficial de los materiales al incrementar el área superficial con respecto a los óxidos individuales.

La heterounión de esquema Z-directo en el catalizador $W_{15\%}$/In promueve la mayor separación y facilidad para la transferencia de los portadores de carga. Esto fue evidenciado mediante los estudios electroquímicos y considerando las posiciones de las bandas de energía entre los dos semiconductores. Aunado a esto, la formación de esta heterounión mejora la actividad fotocatalítica del catalizador en la conversión de CO_2 hacia la generación de CH_4 y C_3H_6.

Como resultado del diseño experimental se encontró que para la generación de CO y CH_4 tanto la temperatura como la cantidad de cobre añadida son significativas, mientras que para la generación de C_3H_6 no lo son. La incorporación de cobre en baja concentración (W/In-$Cu_{(1\%)}$) mejoró la obtención de hidrocarburos, lo cual se atribuye a que el cobre actúa como un depósito de electrones. Sin embargo, al incrementar el e cobre (3% y 5%) se observó una disminución de la incorporación de tungsteno lo que dio como resultado que disminuyera la capacidad de absorción de los fotones y la actividad de estos materiales.

Con relación a los experimentos de reducción de CO_2 con los compositos modificados con cobre el aumento de la temperatura mejoró el rendimiento fotocatalítico para la generación de CO, CH_4 y C_3H_6, lo cual se asocia con el aumento en las tasas de adsorción-desorción sobre la superficie de los catalizadores.

Los experimentos de reuso del catalizador W/In-$Cu_{(1\%)}$ (3 ciclos), indicaron una desactivación del material dada la disminución en la generación de CO y C_3H_6.

Los resultados indican que el material heteroestructurado W/In-Cu presenta características viables para la conversión de CO_2 hacia CO y combustibles solares como el C_3H_6 y CH_4, sin embargo, es necesario evaluar la apropiada incorporación del cobre y la estabilidad del material.

RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVA

Con el fin de confirmar la heterounión a nivel atómico y la formación de la interfaz entre los semiconductores de los catalizadores estudiados es necesario realizar análisis de microscopia electrónica de transmisión (TEM y HRTEM). Por otra parte, sería importante hacer el seguimiento de la reacción a través de cromatografía acoplada con detector de masas, con el fin de elucidar un posible mecanismo de reacción.

REFERENCIAS

Albero, J., Peng, Y., & García, H. (2020). Photocatalytic CO2 Reduction to C2+ Products. *ACS Catalysis*, *10*(10), 5734–5749. https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00478

Ali, S., Flores, M. C., Razzaq, A., Sorcar, S., Hiragond, C. B., Kim, H. R., Park, Y. H., Hwang, Y., Kim, H. S., Kim, H., Gong, E. H., Lee, J., Kim, D., & In, S. il. (2019). Gas phase photocatalytic CO_2 reduction, "a brief overview for benchmarking." *Catalysts*, *9*(9), 1–26. https://doi.org/10.3390/catal9090727

Ali, S., Lee, J., Kim, H., Hwang, Y., Razzaq, A., Jung, J. W., Cho, C. H., & In, S. il. (2020). Sustained, photocatalytic CO2 reduction to CH4 in a continuous flow reactor by earth-abundant materials: Reduced titania-Cu2O Z-scheme heterostructures. *Applied Catalysis B: Environmental*, *279*. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119344

Allen, M. R., O.P.Dube, Solecki, W., Aragon-Durand, F., Cramer, W., Humphreys, S., Kainuma, M., Kala, J., Mahowald, N., Mulugetta, Y., Perez., R., Wairiu, M., & Zickfeld, K. (2018). Framing and Context. In: Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the . In V. Masson-Delmotte, P. Zhai, H.-O. Pörtner, D. Roberts, J.Skea, P. R. Shukla, A. Pirani, W. Moufouma-Okia, C. Péan, R. Pidcock, S. Connors, J. B. R. Matthews, Y. Chen, X. Zhou, M. I. Gomis, E. Lonnoy, T. Maycock, M. Tignor, & T. Waterfield (Eds.), *Global Warming of 1.5°C* (pp. 49–92). Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA. https://doi.org/10.1017/9781009157940.003

Alves, V. A., Ashton Brett, C. M., & Montemor, M. D. F. (2001). Characterization of passive films formed on mild steels in bicarbonate solution by EIS. *Electrochimica Acta*, *47*(2), 2081–2091. https://doi.org/10.1590/s0100-40422005000200007

Anwar, M. N., Fayyaz, A., Sohail, N. F., Khokhar, M. F., Baqar, M., Khan, W. D., Rasool, K., Rehan, M., & Nizami, A. S. (2018). CO_2 capture and storage: A way forward for sustainable environment. *Journal of Environmental Management*, *226*(August), 131–144. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.009

Azzouz, A., Nistor, D., Miron, D., Ursu, A. v., Sajin, T., Monette, F., Niquette, P., & Hausler, R. (2006). Assessment of acid-base strength distribution of ion-exchanged montmorillonites through NH3 and CO2-TPD measurements. *Thermochimica Acta*, *449*(1–2), 27–34. https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.07.019

Bao, Y., & Chen, K. (2017). A novel Z-scheme visible light driven Cu2O/Cu/g-C3N4 photocatalyst using metallic copper as a charge transfer mediator. *Molecular Catalysis*, *432*, 187–195. https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.01.008

Bereiter, Bernhard., Eggleston, Sarah., Schmitt, Jochen., Nehrbass-Ahles, Christoph., Stocker, T. F., Fischer, Hubertus., Kipfstuhl, Sepp., & Chappellaz, Jerome. (2015). Revision of the EPICA Dome C CO2 record from 800 to 600-kyr before present. *Geophysical Research Letters*, *42*(2), 542–549. https://doi.org/10.1002/2014GL061957

Berg, K. L., & Olsen, S. E. (2000). Kinetics of manganese ore reduction by carbon monoxide. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, *31*(3), 477–490. https://doi.org/10.1007/s11663-000-0154-4

Campins Falcó, P., & Querol Piñón, F. M. (2012). Aplicaciones Del Uso De La Técnica De Espectroscopía De Reflectancia Difusa En Química Forense Para La Caracterización De Autenticidad De Sellos De Correos De España. *Gac. Int. Cienc. Forence*, *5*, 48–75. https://www.uv.es/gicf/4Ar6_Campins_GICF_05.pdf

Cao, S. Wen., Liu, X. Feng., Yuan, Y. Peng., Zhang, Z. Yi., Liao, Y. Sen., Fang, Jun., Loo, S. C. Joachim., Sum, T. Chien., & Xue, Can. (2014). Solar-to-fuels conversion over In2O3/g-C3N4 hybrid photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, *147*, 940–946. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.10.029

Chakraborty, A. K., Rhaman, M. M., Hossain, M. E., & Sobahan, K. M. A. (2014). Preparation of $WO_3/TiO_2/In_2O_3$ composite structures and their enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, *111*(1), 371–382. https://doi.org/10.1007/s11144-013-0623-9

Chen, S., Xiao, Y., Xie, W., Wang, Y., Hu, Z., Zhang, W., & Zhao, H. (2018). Facile strategy for synthesizing non-stoichiometric monoclinic structured tungsten trioxide (WO3−x) with plasma resonance absorption and enhanced photocatalytic activity. *Nanomaterials*, *8*(7). https://doi.org/10.3390/nano8070553

Chen, X., Zhou, Y., Liu, Q., Li, Z., Liu, J., & Zou, Z. (2012). Ultrathin, single-crystal WO_3 nanosheets by two-dimensional oriented attachment toward enhanced photocatalystic reduction of CO_2 into hydrocarbon fuels under visible light. *ACS Applied Materials and Interfaces*, *4*(7), 3372–3377. https://doi.org/10.1021/am300661s

Devi, P., & Singh, J. P. (2021). Visible light induced selective photocatalytic reduction of CO2to CH4on In2O3-rGO nanocomposites. *Journal of CO2 Utilization*, *43*(November 2020), 101376. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101376

Dilla, M., Schlogl, R., & Strunk, J. (2016). Photocatalytic CO2 reduction under continuous flow high-purity conditions: Quantitative evaluation of CH4 formation in the steady state. *ChemCatChem*. https://doi.org/10.1002/cctc.201601218

Du, C., Wang, X., Chen, W., Feng, S., Wen, J., & Wu, Y. A. (2020). CO_2 transformation to multicarbon products by photocatalysis and electrocatalysis. *Materials Today Advances*, *6*. https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2020.100071

Faraldos, M., & Goberna, C. (2011). Técnicas de análisis y caracterización de materiales. In *39*. http://libros.csic.es/product_info.php?products_id=498

Friedmann, D., Mendive, C., & Bahnemann, D. (2010). TiO2 for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, *99*(3–4), 398–406. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.014

Fu, J., Jiang, K., Qiu, X., Yu, J., & Liu, M. (2020). Product selectivity of photocatalytic CO2 reduction reactions. *Materials Today*, *32*(xx), 222–243. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.06.009

Gary D, C. (2016). *Química Analítica* (R. Alvarez, Ed.; Sexta edic, p. 858).

Gondal, M. A., Dastageer, M. A., Oloore, L. E., & Baig, U. (2017). Laser induced selective photo-catalytic reduction of CO2 into methanol using In2O3-WO3 nano-composite. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *343*, 40–50. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.04.016

Guo, L., You, Y., Huang, H., Tian, N., Ma, T., & Zhang, Y. (2020). Z-scheme g-C_3N_4/$Bi_2O_2[BO_2(OH)]$ heterojunction for enhanced photocatalytic CO_2 reduction. *Journal of Colloid and Interface Science*, *568*, 139–147. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.02.025

Gust, D., Moore, T. A., & Moore, A. L. (2009). Solar fuels via artificial photosynthesis. *Accounts of Chemical Research*, *42*(12), 1890–1898. https://doi.org/10.1021/ar900209b

Gutierrez Pulido, H., & de la vara Salazar, R. (2007). *Análisis y diseño de experimentos* (S. A. de C. V. McGraw-hill/Interamericana editores, Ed.; 2nd ed.). McGraw-Hill Interamericana.

Haiduk, Y. S., Khort, A. A., Lapchuk, N. M., & Savitsky, A. A. (2019). Study of WO_3 – In_2O_3 nanocomposites for highly sensitive CO and NO_2 gas sensors. *Journal of Solid State Chemistry*, *273*, 25–31. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.02.023

Han, L., Jing, F., zhang, J., Luo, X. Z., Zhong, Y. L., Wang, K., Zang, S. H., Teng, D. H., Liu, Y., Chen, J., Yang, C., & Zhou, Y. T. (2021). Environment friendly and remarkably efficient photocatalytic hydrogen evolution based on metal organic framework derived hexagonal/cubic In2O3 phase-junction. *Applied Catalysis B: Environmental*, *282*(September 2020), 119602. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119602

Hernández Cruz, E. E. (2007). *Estudio Comparativo de Diseños Experimentales de Superficie de Respuesta para la Optimización de Factores Limitantes en Procesos Industriales-Edición Única*. 1–108. file:///C:/Users/HP CORE I3/Downloads/DocsTec_6278.pdf

Hernández-Ramírez, A., Medina-Ramírez, I., Bustos, E., Manríquez, J., & Peralta-Hernández, J. M. (2015). *Photocatalytic Semiconductors*.

Hisham A. Maddah. (2016). Polypropylene as a Promising Plastic: A Review. *American Journal of Polymer Science*, *6*(1), 1–11. https://doi.org/10.5923/j.ajps.20160601.01

Hoegh-Guldberg O., D., J., M., T., M., B., S., B., I., C., A., D., & Djalante, R. (2018). Chapter 3: Impacts of 1.5°C global warming on natural and human systems. In: Global Warming of 1.5 °C. An IPCC special report on the impacts of global warming of 1.5 °C above preindustrial levels and related global greenhouse gas emission pathways [...]. *Special Report, Intergovernmental Panel on Climate Change*, *ISBN 978-92-9169-151-7*, 175–311.

Hoffmann, R. C., Kaloumenos, M., Heinschke, S., Erdem, E., Jakes, P., Eichel, R. A., & Schneider, J. J. (2013). Molecular precursor derived and solution processed indium-zinc oxide as a semiconductor in a field-effect transistor device. Towards an improved understanding of semiconductor film composition. *Journal of Materials Chemistry C*, *1*(14), 2577–2584. https://doi.org/10.1039/c3tc00841j

Huang, Z. F., Song, J., Wang, X., Pan, L., Li, K., Zhang, X., Wang, L., & Zou, J. J. (2017). Switching charge transfer of $C_3N_4/W_{18}O_{49}$ from type-II to Z-scheme by interfacial band bending for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Nano Energy*, *40*(May), 308–316. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.08.032

Jawaharraj, K., Shrestha, N., Chilkoor, G., Dhiman, S. S., Islam, J., & Gadhamshetty, V. (2020). Valorization of methane from environmental engineering applications: A

critical review. *Water Research*, *187*, 116400. https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116400

Jeschke, G. (2016). Physical Chemistry IV Part 2: Electron Paramagnetic Resonance. In *Ethz.Ch*. https://ethz.ch/content/dam/ethz/special-interest/chab/physical-chemistry/epr-dam/documents/education/EPR_PCIV_compressed.pdf%0Apapers3://publication/uuid/1D8A4D8D-5FE1-43FC-9C39-7F0C87F3C868

Jiang, Z., Jiang, D., Yan, Z., Liu, D., Qian, K., & Xie, J. (2015). A new visible light active multifunctional ternary composite based on TiO2-In2O3 nanocrystals heterojunction decorated porous graphitic carbon nitride for photocatalytic treatment of hazardous pollutant and H2 evolution. *Applied Catalysis B: Environmental*, *170–171*, 195–205. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.01.041

Karamian, E., & Sharifnia, S. (2016). On the general mechanism of photocatalytic reduction of CO2. *Journal of CO_2 Utilization*, *16*, 194–203. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2016.07.004

Karimi-Shamsabadi, M., & Behpour, M. (2021). Comparing photocatalytic activity consisting of Sb_2S_3 and Ag_2S on the TiO_2–SiO_2/TiO_2 nanotube arrays-support for improved visible-light-induced photocatalytic degradation of a binary mixtur. *International Journal of Hydrogen Energy*, *46*(53), 26989–27013. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.199

Keenan, R. J. (2015). Climate change impacts and adaptation in forest management: a review. *Annals of Forest Science*, *72*(2), 145–167. https://doi.org/10.1007/s13595-014-0446-5

Kim, C., Cho, K. M., Al-Saggaf, A., Gereige, I., & Jung, H. T. (2018). Z-scheme Photocatalytic CO2 Conversion on Three-Dimensional BiVO4/Carbon-Coated Cu2O Nanowire Arrays under Visible Light. *ACS Catalysis*, *8*(5), 4170–4177. https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00003

Kovačič, Ž., Likozar, B., & Huš, M. (2020). Photocatalytic CO2 Reduction: A Review of Ab Initio Mechanism, Kinetics, and Multiscale Modeling Simulations Žan. *ACS Catalysis*, *10*, 14984–15007.

Lei, F., Sun, Y., Liu, K., Gao, S., Liang, L., Pan, B., & Xie, Y. (2014). Oxygen vacancies confined in ultrathin indium oxide porous sheets for promoted visible-light water splitting. *Journal of the American Chemical Society*, *136*(19), 6826–6829. https://doi.org/10.1021/ja501866r

Li, B., Sun, L., Bian, J., Sun, N., Sun, J., Chen, L., Li, Z., & Jing, L. (2020). Controlled synthesis of novel Z-scheme iron phthalocyanine/porous WO_3 nanocomposites as efficient photocatalysts for CO_2 reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, *270*(January), 118849. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118849

Li, X., Wen, J., Low, J., Fang, Y., & Yu, J. (2014). Design and fabrication of semiconductor photocatalyst for photocatalytic reduction of CO2 to solar fuel. In *Science China Materials* (Vol. 57, Issue 1). https://doi.org/10.1007/s40843-014-0003-1

Li, Xin., Song, Xianghai., Ma, Changchang., Cheng, Yulong., Shen, Dong., Zhang, Simin., Liu, Wenkai., Huo, Pengwei., & Wang, Huiqin. (2020). Direct Z-Scheme WO3/Graphitic Carbon Nitride Nanocomposites for the Photoreduction of CO2. *ACS Applied Nano Materials*, *3*(2), 1298–1306. https://doi.org/10.1021/acsanm.9b02083

Li, Y., Ding, H., Mao, K., Wang, D., Wang, Q., & Zhang, W. (2015). Bactericidal activity of Ag nanoparticles decorated TiO2 microspheres and effects of water composition and extracellular polymeric substances. *Clean - Soil, Air, Water*, *43*(4), 512–520. https://doi.org/10.1002/clen.201300551

Loka, C., & Lee, K. S. (2021). Preparation and photocatalytic performance of silver nanocrystals loaded Cu2O-WO3 composite thin films for visible light-active photocatalysis. *Materials Research Bulletin*, *137*(December 2020), 111192. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.111192

Low, J., Jiang, C., Cheng, B., Wageh, S., Al-Ghamdi, A. A., & Yu, J. (2017). A Review of Direct Z-Scheme Photocatalysts. *Small Methods*, *1*(5), 1–21. https://doi.org/10.1002/smtd.201700080

Low, J., Yu, J., Jaroniec, M., Wageh, S., & Al-Ghamdi, A. A. (2017). Heterojunction Photocatalysts. *Advanced Materials*, *29*(20). https://doi.org/10.1002/adma.201601694

Lu, L., Wu, B., Shi, W., & Cheng, P. (2019). Metal–organic framework-derived heterojunctions as nanocatalysts for photocatalytic hydrogen production. *Inorganic Chemistry Frontiers*, *6*(12), 3456–3467. https://doi.org/10.1039/c9qi00964g

Mahmodi, G., Sharifnia, S., Madani, M., & Vatanpour, V. (2013). Photoreduction of carbon dioxide in the presence of H2, H2O and CH4 over TiO2 and ZnO photocatalysts. *Solar Energy*, *97*, 186–194. https://doi.org/10.1016/j.solener.2013.08.027

Manrique Suarez, R. (2020). *HIDROGENACIÓN DE CO 2 A METANOL SOBRE CATALIZADORES Pd , Pd-Zn Y Pd-Ga*.

Murillo-Sierra, J. C. (2021). *ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LA HETEROUNIÓN WO3/ZnS BAJO LUZ UV-VIS EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES Y CONVERSIÓN DE CO2*.

Murillo-Sierra, J. C., Hernandez-Ramirez, A., Pino-Sandoval, D. A., & Ruiz-Ruiz, E. (2022). Promoting multielectron CO_2 reduction using a direct Z-scheme WO_3/ZnS

photocatalyst. *Journal of CO_2 Utilization*, *63*(June). https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102122

Murillo-Sierra, J. C., Hernández-Ramírez, A., Zhao, Z. Y., Martínez-Hernández, A., & Gracia-Pinilla, M. A. (2021). Construction of direct Z-scheme WO_3/ZnS heterojunction to enhance the photocatalytic degradation of tetracycline antibiotic. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *9*(2). https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105111

Panchenko, A., Dilger, H., Kerres, J., Hein, M., Ullrich, A., Kaz, T., & Roduner, E. (2004). In-situ spin trap electron paramagnetic resonance study of fuel cell processes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *6*(11), 2891–2894. https://doi.org/10.1039/b404253k

Peh, C. K. N., Gao, M., & Ho, G. W. (2015). Harvesting broadband absorption of the solar spectrum for enhanced photocatalytic H2 generation. *Journal of Materials Chemistry A*, *3*(38), 19360–19367. https://doi.org/10.1039/c5ta05042a

Perez-Carbajo, Julio., Matito-Martos, Ismael., Balestra, S. R. G., Tsampas, M. N., Van De Sanden, Mauritius., Delgado, J. A., Águeda, V. Ismael., Merkling, P. J., & Calero, Sofia. (2018). Zeolites for CO2-CO-O2 Separation to Obtain CO2-Neutral Fuels. *ACS Applied Materials and Interfaces*, *10*(24), 20512–20520. https://doi.org/10.1021/acsami.8b04507

Pino-Sandoval, D., Villanueva-Rodríguez, M., Cantú-Cárdenas, M. E., & Hernández-Ramírez, A. (2020). Performance of Ag-Cu/TiO2 photocatalyst prepared by sol-gel method on the inactivation of Escherichia coli and Salmonella typhimurium. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *8*(6). https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104539

Purnima, M., Edukondalu, A., Siva Kumar, K., & Rahman, S. (2017). EPR and optical absorption studies of Cu2+ in boro-arsenate glasses. *Materials Research*, *20*(1), 46–52. https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0042

Qin, B., & Li, S. (2020). First principles investigation of dissociative adsorption of H_2 during CO_2 hydrogenation over cubic and hexagonal In_2O_3 catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *22*(6), 3390–3399. https://doi.org/10.1039/c9cp05867b

Quiroz, W. (2021). Speciation analysis in chemistry. *ChemTexts*, *7*(1), 1–17. https://doi.org/10.1007/s40828-020-00125-8

Raza, A., Shen, H., Haidry, A. A., Sun, L., Liu, R., & Cui, S. (2020). Studies of Z-scheme WO3-TiO2/Cu2ZnSnS4 ternary nanocomposite with enhanced CO2 photoreduction under visible light irradiation. *Journal of CO_2 Utilization*, *37*(November 2019), 260–271. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.12.020

Reyes Pérez, E. M. (2018). *Conversión de dióxido de carbono (CO 2) a productos químicos de valor agregado mediante reducción electroquímica " La ciencia no consiste sólo en saber lo que debe o puede hacerse , sino también en saber lo que podría hacerse , aunque quizá no debería h*.

Sahara, G., & Ishitani, O. (2015). Efficient photocatalysts for CO2 reduction. *Inorganic Chemistry*, *54*(11), 5096–5104. https://doi.org/10.1021/ic502675a

Shishegaran, A., Shishegaran, A., Najari, M., Ghotbi, A., & Boushehri, A. N. (2020). Effect of plants on an environment with high carbon dioxide concentration. *Cleaner Engineering and Technology*, *1*(August), 100002. https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100002

Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., & Siemieniewska, T. (1985). REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure and Applied Chemistry*, *57*(4), 603–619. https://doi.org/10.1002/pola.26338

Sing, K. S. W., & Williams, R. T. (2004). Physisorption hysteresis loops and the characterization of nanoporous materials. *Adsorption Science and Technology*, *22*(10), 773–782. https://doi.org/10.1260/0263617053499032

Skoog, D., Holler, F., & Crouch, S. (2008). Principios de análisis instrumental. In *Principios de análisis fundamental*.

Su, Q., Li, Y., Hu, R., Song, F., Liu, S., Guo, C., Zhu, S., Liu, W., & Pan, J. (2020). Heterojunction Photocatalysts Based on 2D Materials: The Role of Configuration. *Advanced Sustainable Systems*, *4*(9), 1–19. https://doi.org/10.1002/adsu.202000130

Tahir, M. (2018). Photocatalytic carbon dioxide reduction to fuels in continuous flow monolith photoreactor using montmorillonite dispersed Fe/TiO_2 nanocatalyst. *Journal of Cleaner Production*, *170*, 242–250. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.118

Tahir, M., & Amin, N. A. S. (2016). Performance analysis of nanostructured NiO-In_2O_3/TiO_2 catalyst for CO_2 photoreduction with H_2 in a monolith photoreactor. *Chemical Engineering Journal*, *285*, 635–649. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.033

Tahir, M., & Saidina Amin, N. A. (2017). Photo-induced CO_2 reduction by hidrogen for selective CO evolution in a dynamic monolith photoreactor loaded with Ag-modified TiO_2 nanocatalyst. *Hydrogen Energy*, 16.

Tahir, M., Tahir, B., Saidina Amin, N. A., & Alias, H. (2016). Selective photocatalytic reduction of CO 2 by H 2 O/H 2 to CH 4 and CH 3 OH over Cu-promoted In 2 O 3 /TiO 2 nanocatalyst. *Applied Surface Science*, *389*, 46–55. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.155

Tang, N., Li, Y., Chen, F., & Han, Z. (2018). In situ fabrication of a direct Z -scheme photocatalyst by immobilizing CdS quantum dots in the channels of graphene-hybridized and supported mesoporous titanium nanocrystals for high photocatalytic performance under visible light. *RSC Advances*, *8*(73), 42233–42245. https://doi.org/10.1039/c8ra08008a

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. v., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, *87*(9–10), 1051–1069. https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117

Underwood, A. J. V. (1940). Industrial Synthesis of Hydrocarbons from Hydrogen and Carbon Monoxide. *Industrial and Engineering Chemistry*, *32*(4), 449–454. https://doi.org/10.1021/ie50364a002

Wang, H., Zhang, L., Chen, Z., Hu, J., Li, S., Wang, Z., Liu, J., & Wang, X. (2014). Semiconductor heterojunction photocatalysts: Design, construction, and photocatalytic performances. *Chemical Society Reviews*, *43*(15), 5234–5244. https://doi.org/10.1039/c4cs00126e

Wang, L., Ha, M. N., Liu, Z., & Zhao, Z. (2016). Mesoporous WO3 modified by Mo for enhancing reduction of CO2 to solar fuels under visible light and thermal conditions. *Integrated Ferroelectrics*, *172*(1), 97–108. https://doi.org/10.1080/10584587.2016.1176507

Wang, Q., Chen, Y., Liu, X., Li, L., Du, L., & Tian, G. (2021). Sulfur doped In2O3-CeO2 hollow hexagonal prisms with carbon coating for efficient photocatalytic CO2 reduction. *Chemical Engineering Journal*, *421*(P1), 129968. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129968

Wang, X., Jiang, Z., Chen, H., Wang, K., & Wang, X. (2022). Photocatalytic CO2 reduction with water vapor to CO and CH4 in a recirculation reactor by Ag-Cu2O/TiO2 Z-scheme heterostructures. *Journal of Alloys and Compounds*, *896*, 163030. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163030

Wang, Y., Wang, Q., Zhan, X., Wang, F., Safdar, M., & He, J. (2013). Visible light driven type II heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: A review. *Nanoscale*, *5*(18), 8326–8339. https://doi.org/10.1039/c3nr01577g

Wen Teh, Y., Wei Goh, Y., Ying Kong, X., Ng, B. J., Yong, S. T., & Chai, S. P. (2019). Fabrication of Bi_2WO_6/Cu/WO_3 All-Solid-State Z-Scheme Composite Photocatalyst to Improve CO_2 Photoreduction under Visible Light Irradiation. *ChemCatChem*, *11*(24), 6431–6438. https://doi.org/10.1002/cctc.201901653

WMO. (2021). *Boletín de la OMM sobre los gases de efecto invernadero* (Vol. 17, pp. 1–14). https://doi.org/ISSN 2078-0796

Xie, R., Fang, K., Liu, Y., Chen, W., Fan, J., Wang, X., Ren, Y., & Song, Y. (2020). Z-scheme In_2O_3/WO_3 heterogeneous photocatalysts with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity toward degradation of organic dyes. *Journal of Materials Science*, *55*(26), 11919–11937. https://doi.org/10.1007/s10853-020-04863-5

Xu, Q., Zhang, L., Yu, J., Wageh, S., Al-Ghamdi, A. A., & Jaroniec, M. (2018). Direct Z-scheme photocatalysts: Principles, synthesis, and applications. *Materials Today*, *21*(10), 1042–1063. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.04.008

Yang, G., Hadioui, M., Wang, Q., & Wilkinson, K. J. (2019). Role of pH on indium bioaccumulation by Chlamydomonas reinhardtii. *Environmental Pollution*, *250*, 40–46. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.03.116

Yang, H. (2021). A short review on heterojunction photocatalysts: Carrier transfer behavior and photocatalytic mechanisms. *Materials Research Bulletin*, *142*(April), 111406. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111406

Yazdanpour, N., & Sharifnia, S. (2013). Photocatalytic conversion of greenhouse gases (CO_2 and CH_4) using copper phthalocyanine modified TiO_2. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *118*, 1–8. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.07.051

Zhang, C., Fei, W., Wang, H., Li, N., Chen, D., Xu, Q., Li, H., He, J., & Lu, J. (2020). p-n Heterojunction of BiOI/ZnO nanorod arrays for piezo-photocatalytic degradation of bisphenol A in water. *Journal of Hazardous Materials*, *399*(December 2019), 123109. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123109

Zhang, H., Yang, J., Li, D., Guo, W., Qin, Q., Zhu, L., & Zheng, W. (2014). Template-free facile preparation of monoclinic WO 3 nanoplates and their high photocatalytic activities. *Applied Surface Science*, *305*, 274–280. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.03.061

Zhang, Z., Xian, S., Xi, H., Wang, H., & Li, Z. (2011). Improvement of CO2 adsorption on ZIF-8 crystals modified by enhancing basicity of surface. *Chemical Engineering Science*, *66*(20), 4878–4888. https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.06.051

Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L., & Joy, D. (2007). Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM). *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*, 1–40. https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0_1

ANEXOS

1. Cromatografía de gases con detector de ionización de flama y conductividad térmica (CG-FID-TCD)

La cromatografía de gases es una técnica de separación de mezclas. Dentro de estas encontramos la cromatografía de gas-sólido (adsorción), en donde el analito se obtiene en estado vapor se distribuye entre la fase estacionaria y el gas acarreador (eluyente). Generalmente los analitos deben ser térmicamente estables y volátiles, en caso de no ser volátiles se recurre a procedimientos de derivatización para su análisis. En la cromatografía gas-sólido los gases se separan por adsorción sobre la superficie sólida de la columna (Gary D, 2016; Skoog et al., 2008).

La columna empleada fue una columna capilar PLOT, la cual consiste en una columna tubular abierta con capa porosa, en esta las partículas de fase sólida se encuentran adheridas a la pared de la columna y son ampliamente usadas para la separación de gases permanentes e hidrocarburos volátiles. El detector de conductividad térmica (TCD) consiste en dos filamentos colocados de forma opuesta de un puente de Wheastone (Figura 32) asociados a dos resistencias, se hace pasar el gas de referencia (gas acarreador) y el gas con el analito y la diferencia de la temperatura y por consiguiente de la conductividad térmica es medida en la resistencia asociada al filamento. Este detector es ampliamente utilizado para el análisis de gases como el CO_2 (Faraldos & Goberna, 2011; Skoog et al., 2008). Por otro lado, el detector de ionización de flama (FID) emplea una llama de aire e hidrógeno para producir iones y electrones que se detectan a través de un electrodo colector. La principal desventaja de este detector es la destrucción de la muestra (Skoog *et al*., 2008).

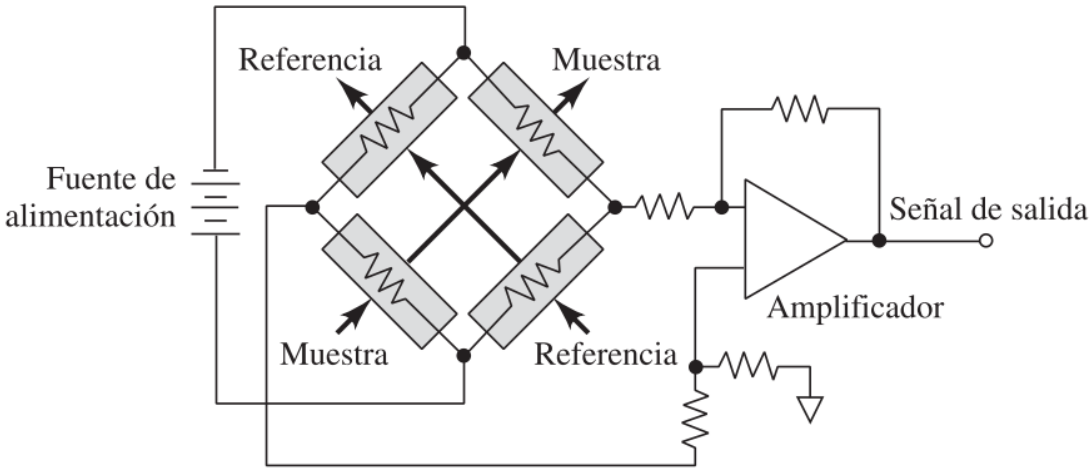


Figura 32. Esquema de configuración de las celdas en un detector TCD. Fuente:(Skoog et al., 2008).

2. Esquema del diseño de experimentos

El diseño experimental empleado en este trabajo fue un diseño central compuesto centrado en las caras con α=1 y 2 réplicas en el punto central. Este tipo de diseños esta aplicado a la obtención de valor óptimo de alguna variable que se ajusta a una respuesta. (Hernández Cruz, 2007). A continuación, se presenta el esquema del diseño de experimentos propuesto:

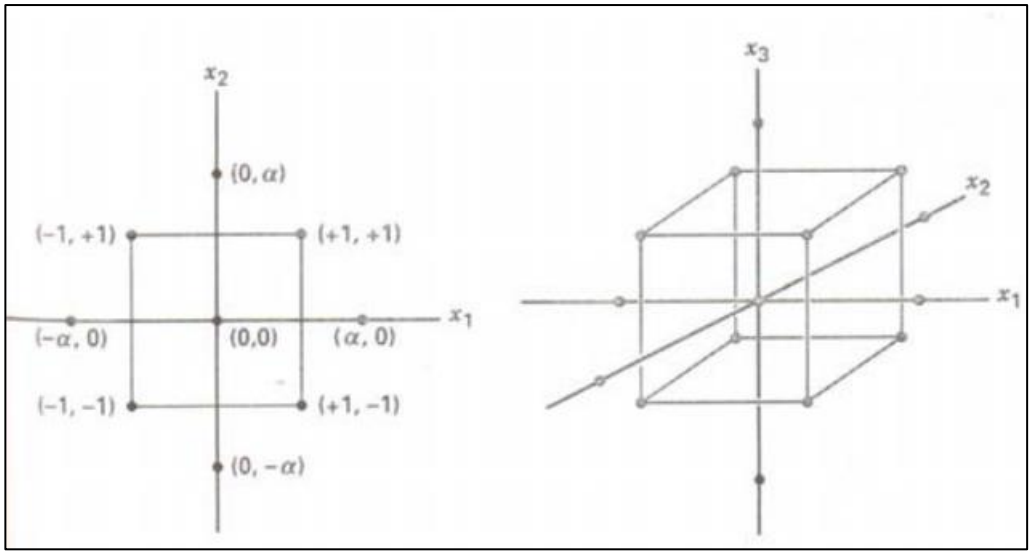


Figura 33. Esquema representativo de un diseño central compuesto. Fuente:(Hernández Cruz, 2007).

3. Curvas de calibración

Para la determinación y cuantificación de los analitos estudiados se realizaron curvas de calibración con tres mezclas de estándares de hidrocarburos: i) acetileno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, etano, etileno y metano (1% Cat. No. 501662 Supelco Analytical), ii) Alcanos C1-C6 (1000 ppm Cat. No. 501816 Supelco Analytical), iii) Metano, etano, etileno, acetileno, propano, propileno, metilacetileno y butano (15 ppm Cat. No. 22566 Supelco Analytical).

Se determinó el límite de cuantificación (LOQ) y el límite de detección (LOD) teniendo en cuenta la desviación estándar medida en el punto con menor concentración de la curva (Sb) y la pendiente (m) empleando las siguientes ecuaciones:

$$LOD = \frac{3x\ Sb}{m} \qquad (10)$$

$$LOQ = \frac{10x\ Sb}{m} \quad (11)$$

Para la determinación del límite de cuantificación y detección se realizaron curvas de calibración, Figura 29 con los diferentes estándares que contienen los analitos de interés dando como resultado lo reportado en la Tabla 7.

Tabla 7 Límite de detección y cuantificación de los analitos.

Analito	**Límite de detección**	**Límite de cuantificación**	**Detector**	**Ecuación**
CO	0.00067646	0.002254868	TCD	y = 267.32x
CH_4	4.59308E-06	1.53103E-05	FID	y = 3384.3x + 0.1174
C_2H_4	1.70452E-07	5.68175E-07	FID	y = 12447x + 0.3637
C_3H_6	2.39124E-06	7.97081E-06	FID	y = 9582.6x + 0.292

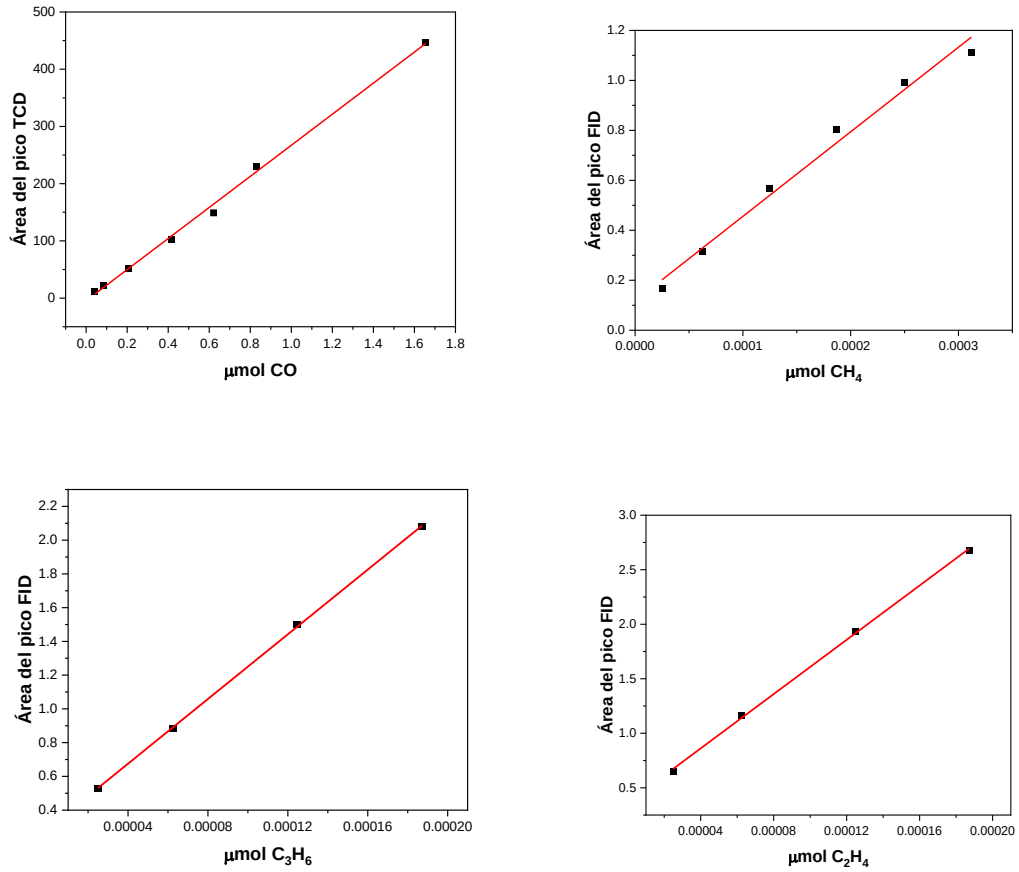


Figura 34. Curvas de calibración de mezcla de hidrocarburos C1-C4.

Tabla 8. Valores del coeficiente de correlación lineal (R^2) obtenidos a partir de la curva de calibración.

Analito	R^2	R^2 ajustado
CO	0.997	0.996
CH_4	0.987	0.983
C_2H_4	0.999	0.998
C_3H_6	0.999	0.999

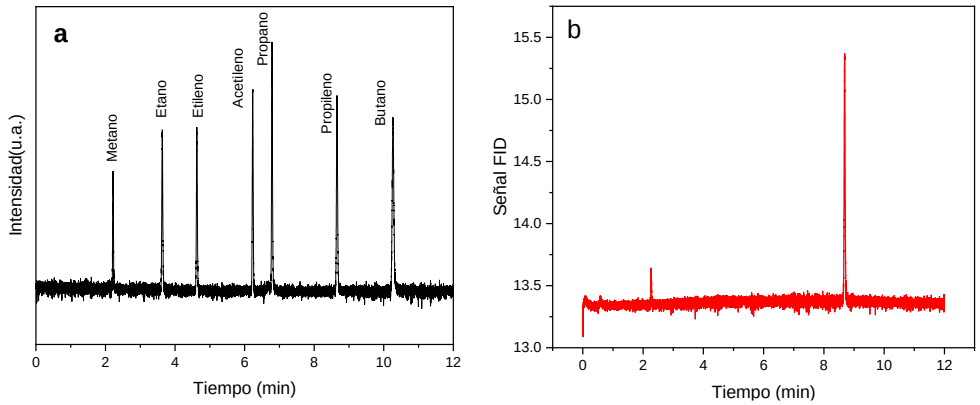
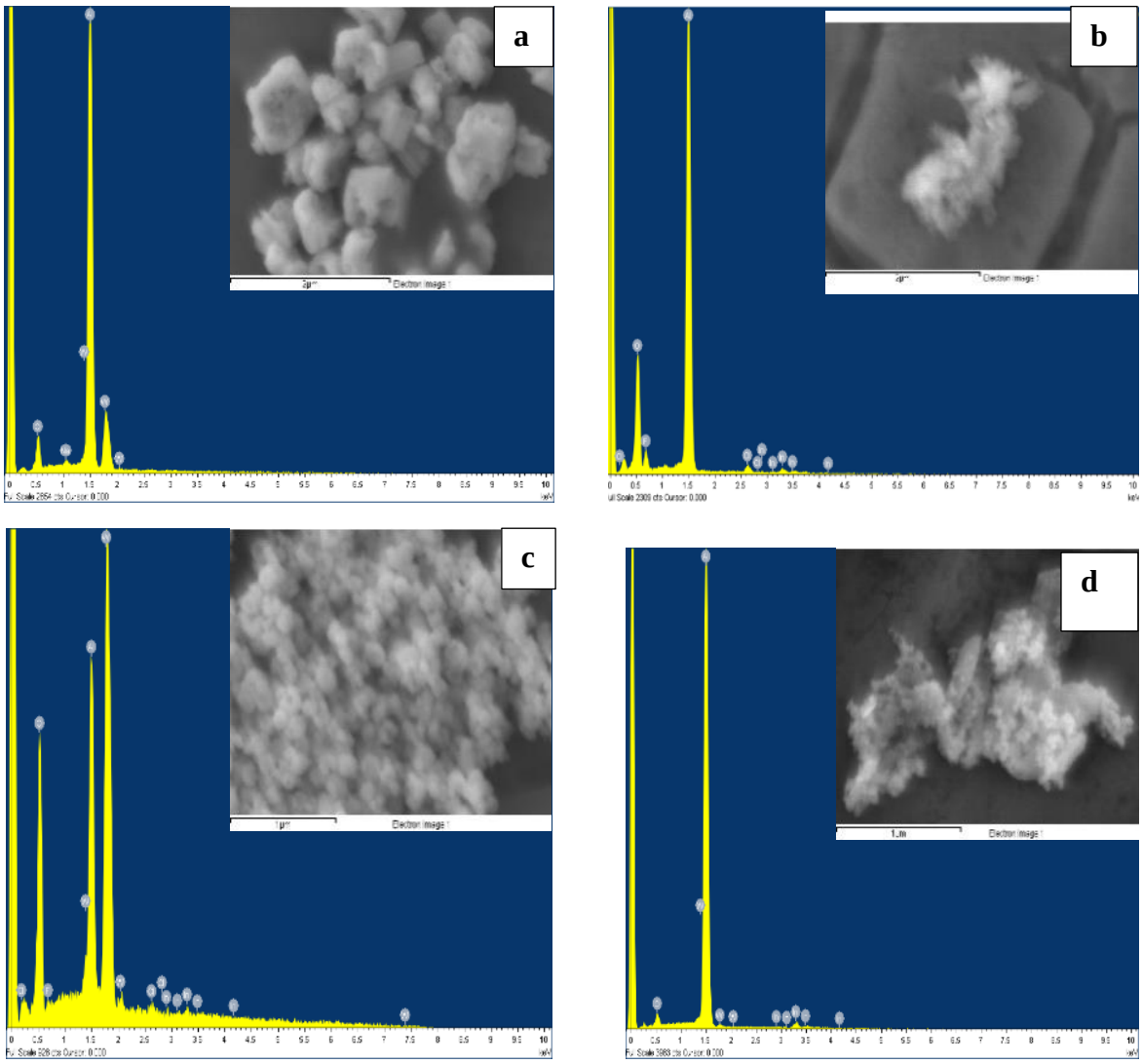


Figura 35. (a) Cromatograma estándar C1-C4 y (b) cromatograma obtenido en prueba de reducción fotocatalitica de CO_2.

4. Análisis EDS



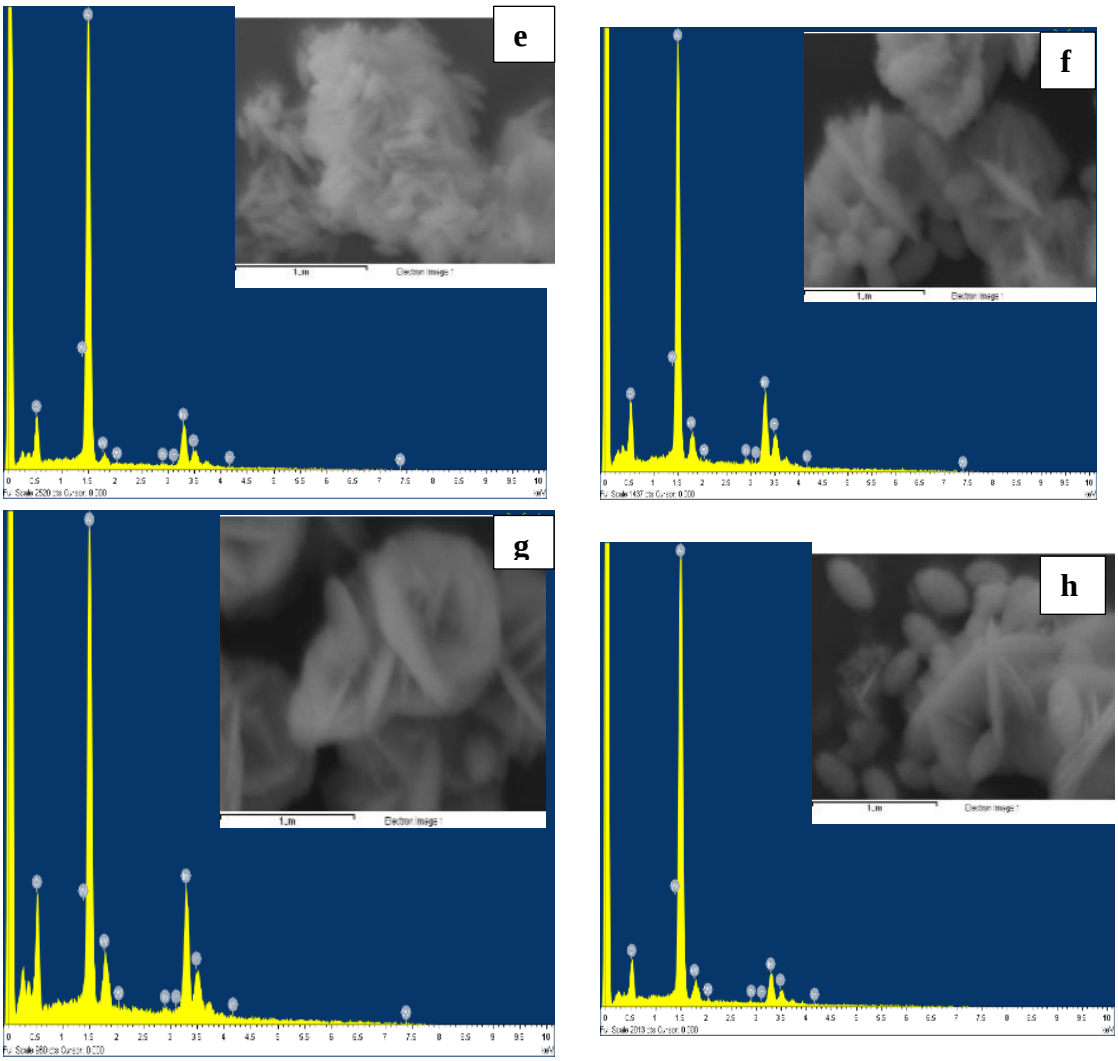


Figura 36. Analísis EDS de **(a)** WO_3, **(b)** In_2O_3, **(c)** $W_{5\%}/In$, **(d)** $_{W10}\%/In$, **(e)** $W_{15\%}/In$, **(f)** $W/In\text{- }Cu_{(1\%)}$, **(g)** $W/In\text{- }Cu_{(3\%)}$ y **(h)** $W/In\text{- }Cu_{(5\%)}$

5. Espectros de emisión de la lámpara

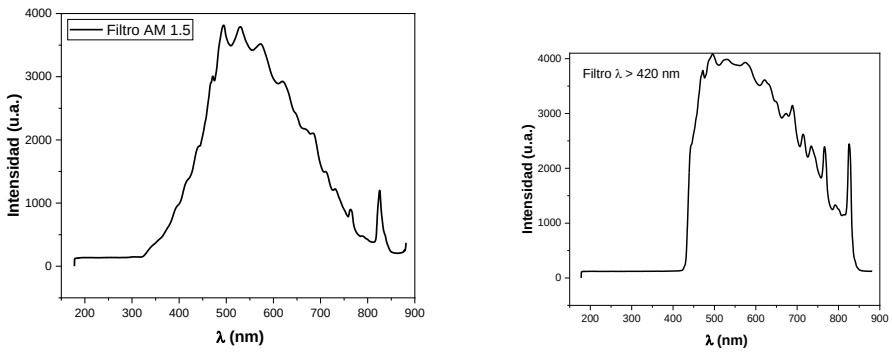


Figura 37. Espectros de emisión de la lámpara de xenón empleada.

6. Diagrama de predominancia de especies

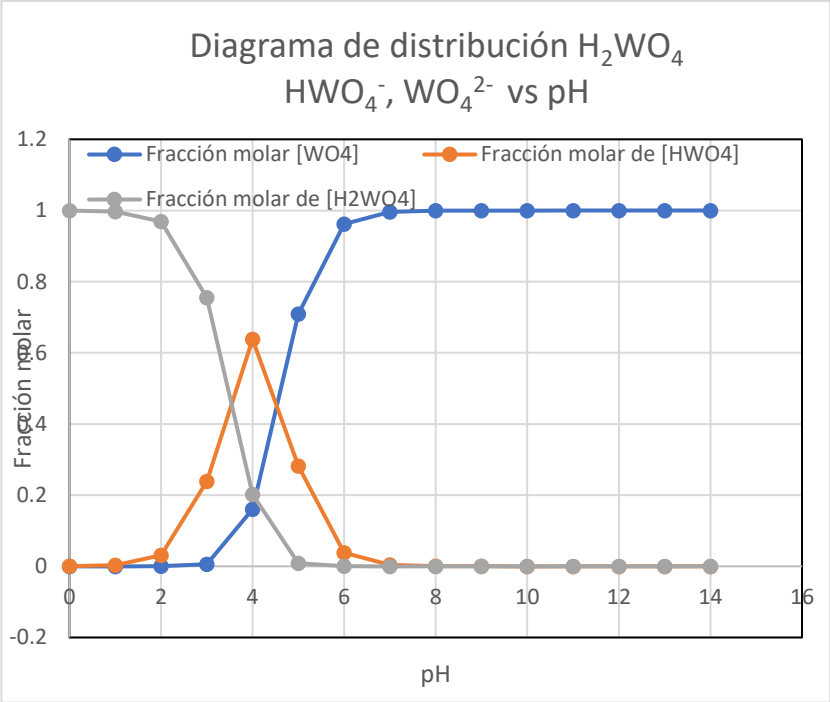


Figura 38. Diagrama de predominancia de especies de W.

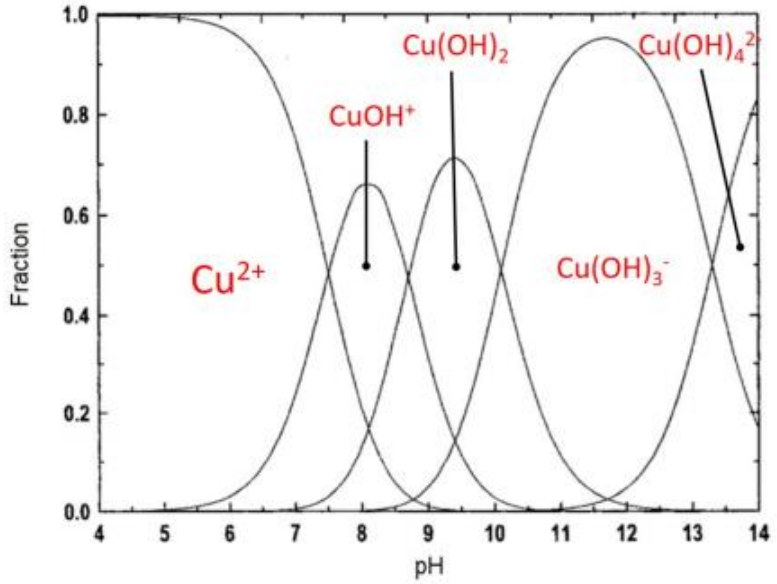


Figura 39. Diagrama de predominancia de especies de Cu. Fuente: (Quiroz, 2021).

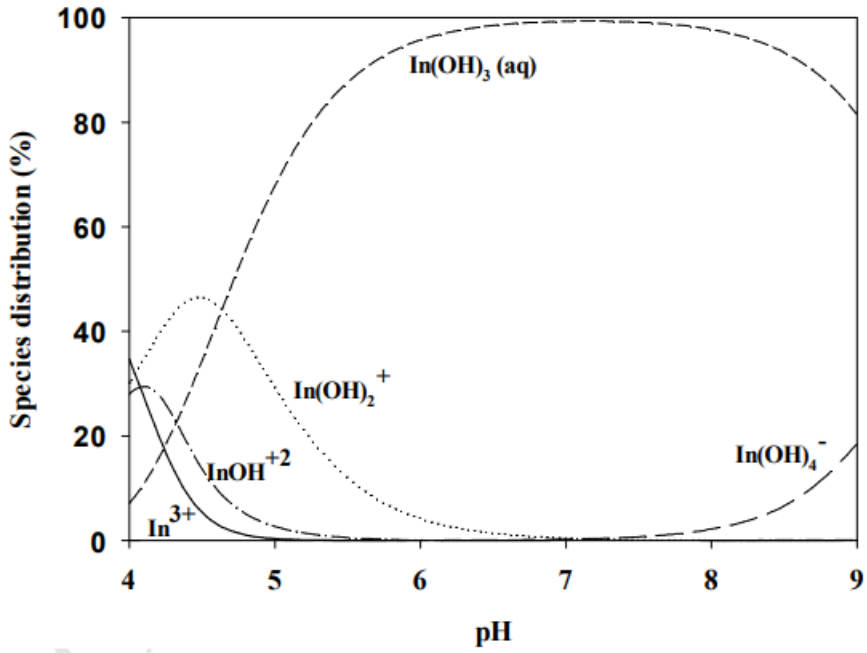


Figura 40. Diagrama de distribución de especies de In. Fuente: (G. Yang et al., 2019).