

---

**REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE CO<sub>2</sub> USANDO  
NANOALAMBRES DE SILICIO CON  
NANOPARTÍCULAS DE COBRE BAJO  
IRRADIACIÓN VISIBLE**

PRESENTADO POR:  
**I.Q. YOLANDA CASADOS MEXICANO**

PARA OBTENER EL GRADO DE:  
**MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA**

Febrero 2022

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO  
EN ELECTROQUÍMICA**

**REALIZADO POR:**

I.Q. YOLANDA CASADOS MEXICANO

**DIRIGIDA POR:**

DR. JOSÉ DE JESÚS PÉREZ BUENO

**CO- DIRIGIDA POR:**

DR. GOLDIE HARIKRISHNA OZA

**SINODALES**

**Dr. Gabriel Trejo Córdova**  
Presidente

---

Firma

**Dr. René Antaño López**  
Secretario

---

Firma

**Dr. Jesús Adrián Díaz Real**  
Vocal

---

Firma



**Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y  
Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la  
dirección de**

**Dr. JOSÉ DE JESÚS PÉREZ BUENO**

**Dr. GOLDIE HARIKRISHNA OZA**

## RESUMEN

En este trabajo de tesis se aborda el estudio experimental de nanoestructuras de silicio en configuración de nanoalambres de silicio, los cuales, a diferencia de sus propiedades en volumen, han mostrado tener la propiedad de fotocátalisis y foto electrocátalisis logrando llevar a cabo reacciones redox. Se realizó la preparación de nanoalambres de silicio sin y con nanopartículas de cobre ( $\text{Si}_{\text{NWs}}$  y  $\text{Si}_{\text{NWs}} - \text{Cu}_{\text{NPs}}$ ). Se caracterizaron los materiales sintetizados por técnicas de análisis de superficies y de composición química. El largo de los  $\text{Si}_{\text{NWs}}$  fue en promedio de 45  $\mu\text{m}$ . Los difractogramas mostraron que las  $\text{Cu}_{\text{NPs}}$  desarrollan en superficie una capa de  $\text{Cu}_2\text{O}$  cristalino, de igual forma los espectros de XPS mostraron Si, Ag y Cu como los elementos principales en las nanoestructuras. Se logró probar la actividad fotocatalítica de las nanoestructuras de  $\text{Si}_{\text{NWs}} - \text{Cu}_{\text{NPs}}$  empleando naranja de metilo como indicador. Se demostró que la mayor eficiencia fotocatalítica la tuvieron las superficies con  $\text{Cu}_{\text{NPs}}$  depositadas vía electroless. Además, el mayor porcentaje de degradación se obtiene con iluminación visible. A los 150 min de exposición se obtuvieron decoloraciones de NM de alrededor de 92%. Como contribución a la electroquímica, se puede resaltar que se alcanzó el utilizar a las obleas de silicio como electrodos de trabajo para realizar técnicas electroquímicas en silicio con nanoestructuras. Esto abre la posibilidad de estudiar electroquímicamente las modificaciones superficiales y de nanoestructuras de silicio. Se realizó mediciones de OCP, voltamperometrías, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en muestras de  $\text{Si}_{\text{NWs}}$  y  $\text{Si}_{\text{NWs}} - \text{Cu}_{\text{NPs}}$ . Aun cuando las primeras mediciones tenían baja transferencia de electrones, con señales con alto nivel de ruido, se ha establecido una metodología para realizar estas mediciones manteniendo lecturas estables con bajo ruido y alta tasa de transferencia de electrones entre el contacto posterior y la cara frontal de las muestras de silicio. Los resultados experimentales obtenidos en el desarrollo de este trabajo de tesis permiten establecer que los sistemas de  $\text{Si}_{\text{NWs}}$  y  $\text{Si}_{\text{NWs}} - \text{Cu}_{\text{NPs}}$  son materiales fotoactivos con la propiedad de fotocátalisis.

## ABSTRACT

This thesis work deals with the experimental study of silicon nanostructures in the configuration of silicon nanowires, which, unlike their bulk properties, have been shown to have the property of photocatalysis and photoelectrocatalysis, achieving redox reactions. The preparation of silicon nanowires without and with copper nanoparticles ( $\text{Si}_{\text{NWs}}$  and  $\text{Si}_{\text{NWs}} - \text{Cu}_{\text{NPs}}$ ) was carried out. The synthesized materials were characterized by surface analysis and chemical composition techniques. The length of the  $\text{Si}_{\text{NWs}}$  was on average 45  $\mu\text{m}$ . The diffractograms showed that the  $\text{Cu}_{\text{NPs}}$  develop a layer of crystalline  $\text{Cu}_2\text{O}$  on the surface, in the same way the XPS spectra showed Si, Ag and Cu as the main elements in the nanostructures. It was possible to test the photocatalytic activity of the  $\text{Si}_{\text{NWs}} - \text{Cu}_{\text{NPs}}$  nanostructures using methyl orange as an indicator. It was shown that the highest photocatalytic efficiency was found on surfaces with  $\text{Cu}_{\text{NPs}}$  deposited via electroless. In addition, the highest percentage of degradation is obtained with visible lighting. At 150 min of exposure, MO discolorations of around 92 % were obtained. As a contribution to electrochemistry, it can be highlighted that silicon wafers were used as working electrodes to carry out electrochemical techniques in silicon with nanostructures. This opens the possibility of electrochemically studying the surface and nanostructure modifications of silicon. OCP measurements, voltammetry, Electrochemical Impedance Spectroscopy were performed on samples of  $\text{Si}_{\text{NWs}}$  and  $\text{Si}_{\text{NWs}} - \text{Cu}_{\text{NPs}}$ . Even when the first measurements had low electron transfer, with high noise level signals, a methodology has been established to perform these measurements maintaining stable readings with low noise and high electron transfer rate between the back contact and the front face of the electrode. silicon samples. The experimental results obtained in the development of this thesis allow us to establish that the  $\text{Si}_{\text{NWs}}$  and  $\text{Si}_{\text{NWs}} - \text{Cu}_{\text{NPs}}$  systems are photoactive materials with the property of photocatalysis.

## **DEDICATÓRIA**

Para ti Catita<sup>†</sup>, que desde el cielo aún me cuidas.  
Para ti papi, Simón Casados Méndez.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradezco al CIDETEQ por abrirme las puertas para lograr mi superación a través de los estudios de Maestría.

Agradezco a mis asesores el Dr. José de Jesús Pérez Bueno y el Dr. Goldie Harikrishna Oza. Agradezco a mis profesores en las materias de Maestría impartidas en el CIDETEQ, S.C.

Agradezco al M. en C. Q. Carlos Hernández Rodríguez por el acompañamiento en parte de la experimentación. Agradezco a mis compañeros en el laboratorio a la Dra. Coraquetzali Magdaleno López, M. C. en I. A. María Reina García Robles y al M. en E. Q. José Antonio Cabello Méndez. A mi amigo incondicional Robert por todos los momentos vividos dentro y fuera del CIDETEQ, S.C.

Agradezco a mis padres, por su sacrificio, apoyo, confianza y amor incondicional. A mis hermanos, Yaretsi y Simón por siempre estar para mí y por todo su amor. A Alma por siempre acompañarme y apoyarme en los buenos y malos momentos, gracias.

Se agradece el apoyo del Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos (LNMG) a través del proyecto CONACYT 315799.

Se agradece el apoyo del Laboratorio Nacional en Innovación y Desarrollo de Materiales Ligeros para la Industria Automotriz (LANIAUTO) a través del proyecto CONACYT 315878.

Una servidora agradece por la participación en el proyecto patrocinado por CONACyT-SENER a través del Centro Mexicano de Innovación en Energía Solar (CeMIE-Sol) coordinado por el Instituto de Energías Renovables (IERUNAM), en el marco de la Convocatoria 2013-02, del FONDO SECTORIAL CONACYT-SENER-SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA, dentro del Proyecto Estratégico No. 314580 (P62) con título: "Sistema híbrido prototipo de un expansor de CO<sub>2</sub> supercrítico con espejos planos de policarbonato en heliostatos automatizados" por medio del cual fue posible desarrollar la investigación y apoyar la formación de recursos humanos a nivel de Posgrado.

# ÍNDICE

RESUMEN .....	I
ABSTRACT.....	I
ÍNDICE.....	1
ÍNDICE DE FIGURAS .....	1
INTRODUCCIÓN .....	2
CAPÍTULO I FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	3
1.1 El CO <sub>2</sub> y su efecto global.....	5
1.1.1 Problemática ambiental del CO <sub>2</sub> .....	5
1.1.2 Efecto invernadero.....	6
1.1.3 Propiedades fisicoquímicas de CO <sub>2</sub> .....	8
1.1.4 Utilización de CO <sub>2</sub> .....	9
1.2 Fotocatálisis y materiales fotocatalíticos .....	11
1.2.1 Fotocatálisis heterogénea.....	11
1.3 Silicio con nanoestructura y actividad fotocatalítica .....	12
1.3.1 Nanoalambres de silicio.....	12
1.3.2 Síntesis de Si <sub>NWs</sub> .....	13
1.3.3 Depósito de Cu <sub>NPs</sub> sobre Si <sub>NWs</sub> .....	14
1.4 Transformación del CO <sub>2</sub> por reducción en productos .....	16
1.4.1 Reducción electroquímica de CO <sub>2</sub> .....	16
1.4.3 Reducción Fotocatalítica del CO <sub>2</sub> .....	19
1.5 Dispositivos microfluidicos .....	21
JUSTIFICACIÓN .....	23
HIPÓTESIS .....	23
OBJETIVOS .....	23
Objetivo General.....	23
Objetivos específicos .....	24
CAPÍTULO II DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	25
2.1 Síntesis de Si <sub>NWs</sub> .....	29
2.1.1 Depósito electroless de Ag / ataque químico.....	29
2.1.2 Depósito electroless de Cu <sub>NPs</sub> .....	29
2.1.3 Contacto ohmico/Sputtering .....	29
2.2 Reducción fotoelectroquímica de CO <sub>2</sub> .....	30
2.3 Diseño y construcción del prototipo microfluídico .....	31
CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	32
3.1 Experimentación: electroquímica, Si <sub>NWs</sub> y celda microfluídica .....	34
3.1.1 Montaje de celda electroquímica .....	34
3.1.2 Impedancia de Obleas de Silicio.....	36
3.2 Diseño de prototipo microfluídico.....	38
3.3 Caracterización de los Si <sub>NWs</sub> - Cu <sub>NPs</sub> .....	39
3.3.1 Microscopia óptica digital (MOD).....	39
3.2.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB) .....	40



3.2.3 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) .....	41
3.2.4 Difracción de Rayos X (DRX).....	43
3.3 Fotodegradación de Naranja de metilo (NM) utilizando Si <sub>NWs</sub> - C <sub>UNPs</sub> como catalizadores.....	45
3.3.1 Curva de calibración para Naranja de Metilo .....	45
3.3.2 Fotocatálisis del Naranja de Metilo .....	46
3.4 Respuesta electroquímica de los electrodos de trabajo .....	50
3.4.1 Voltamperometría cíclica.....	50
3.4.2 Efecto de la luz en cada electrolito soporte .....	50
3.4.3 Efecto del electrodo de trabajo .....	54
3.4.4 Comparativa con Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> como electrolito soporte.....	56
3.4.5 Impedancia electroquímica .....	58
CONCLUSIONES .....	63
PERSPECTIVAS .....	65
REFERENCIAS.....	66
ANEXO 1 Trabajo sometido a revista con arbitraje internacional .....	71
ANEXO 2 Trabajos en Congresos Nacionales .....	72

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> a) Concentraciones de CO <sub>2</sub> en la atmósfera (ppm) del Observatorio Mauna Loa de NOAA en 60 años (NOAA RESEARCH National Oceanic and Atmospheric Administration, 2021). b) Anomalía de la temperatura media mundial de la tierra y el mar en relación con la temperatura media de 1961-1990 (Ritchie & Roser, 2017). c) Las emisiones de CO <sub>2</sub> acumuladas a 2020 (Ritchie & Roser, 2017). d) Calentamiento global heterogéneo (Ritchie & Roser, 2017).....	5
<b>Figura 2.</b> Representación esquemática del efecto invernadero (W. Elder; National Park service, 2019). .....	7
<b>Figura 3.</b> Vibraciones de la molécula de CO <sub>2</sub> . (Peter Styring, 2015). .....	7
<b>Figura 4.</b> Representación orbital de CO <sub>2</sub> (North, 2015).....	8
<b>Figura 5.</b> Estructuras de Lewis resonantes de la molécula de CO <sub>2</sub> . .....	9
<b>Figura 6.</b> Transformaciones químicas del CO <sub>2</sub> (Arakawa et al., 2001). .....	10
<b>Figura 7.</b> Formación fotoinducida de un par de electrón-hueco en un semiconductor con posibles rutas de desintegración. A = aceptador de electrones, D = donante de electrones Transformaciones químicas del CO <sub>2</sub> (Nakata & Fujishima, 2012). .....	11
<b>Figura 8.</b> Imagen de microscopia electrónica de barrido (SEM) de Si <sub>NWs</sub> formados a partir de obleas de silicio tipo p, mediante ataque químico con HF (5 M)/AgNO <sub>3</sub> (0.035 M) en solución acuosa a 55°C durante 30 min (Fellahi et al., 2010). .....	13
<b>Figura 9.</b> Vista superior de imagen SEM de Si <sub>NWs</sub> -CuNPs; utilizando soluciones acuosas CuCl <sub>2</sub> (0,035 M) / HF (1,45 M) durante 1 min a temperatura ambiente (Fellahi et al., 2010). .....	15
<b>Figura 10.</b> Ejemplo de una síntesis electroquímica en electrocatalizadores alimentados por una célula fotovoltaica (J. Wu et al., 2017). .....	18
<b>Figura 11.</b> Representación esquemática de una reducción fotoelectrocatalítica de CO <sub>2</sub> (Xie et al., 2016).....	20
<b>Figura 12.</b> Ilustración esquemática del mecanismo básico de la reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub> con H <sub>2</sub> O en un fotocatalizador semiconductor (Habisreutinger et al., 2013). .....	21
<b>Figura 13.</b> Ejemplo de un micro-reactor optofluídico (Kalamaras et al., 2017). .....	22
<b>Figura 14.</b> Metodología general. ....	28
<b>Figura 15.</b> Celda electroquímica utilizada, mostrando la configuración de la celda y el	

acomodo de los electrodos. ....	34
<b>Figura 16.</b> Respuestas voltamperométricas obtenidas placas con Si <sub>NWS</sub> a dos diferentes espesores del recubrimiento de Au, en el sistema 0.1 M NaHCO <sub>3</sub> a 20 mV/s. ....	35
<b>Figura 17.</b> Ajuste de las curvas de impedancia a) probeta A y b) probeta B. ....	36
<b>Figura 18.</b> Comparación de las curvas de impedancia de las probetas estudiadas. ....	37
<b>Figura 19.</b> Vista desglosada del prototipo de la celda microfluídica en 3D, elaborado en SolidWorks® ..... 38	38
<b>Figura 20.</b> (A) Si <sub>NWS</sub> - Cu <sub>NPs</sub> vista superficial 500x; (B) Si <sub>NWS</sub> - Cu <sub>NPs</sub> vista perpendicular 500x. ....	39
<b>Figura 21.</b> (A) Microfotografía transversal de Si <sub>NWS</sub> -Cu <sub>NPs</sub> a 2000x; (B)Espectro EDS vista superior de Si <sub>NWS</sub> -Cu <sub>NPs</sub> ..... 40	40
<b>Figura 22.</b> (A) Mapeo (15 keV) general de la sección transversal de los Si <sub>NWS</sub> -Cu <sub>NPs</sub> 2000x; (B) Mapeo de Cu <sub>NPs</sub> vista transversal 2000x; (C) Mapeo de Ag <sub>NPs</sub> vista transversal 2000x. ....	41
<b>Figura 23.</b> Espectros XPS de superficie de Si <sub>NWS</sub> -Cu <sub>NPs</sub> ; (A) Survey y regiones; (B) Si2p; (C) C1s; (D) O1; (E) Cu2p y (F) Ag3d..... 42	42
<b>Figura 24.</b> Difractogramas de Si <sub>NWS</sub> -Cu <sub>NPs</sub> , modo haz rasante, ángulo de tubo 1° y 2° ..... 43	43
<b>Figura 25.</b> Difractogramas de Si <sub>NWS</sub> -Cu <sub>NPs</sub> , modo acoplado. .... 44	44
<b>Figura 26.</b> Curva de calibración del Naranja de Metilo. .... 45	45
<b>Figura 27.</b> Espectros de absorción de UV/Vis correspondiente al naranja de metilo, (A) Dependiente de la concentración; (B) Fotodegradación de NM utilizado Si <sub>NWS</sub> -Cu <sub>NPs</sub> dependiente del tiempo..... 46	46
<b>Figura 28.</b> Estudio comparativo del arreglo del catalizador mediante la fotodegradación de NM, utilizando radiación visible. .... 47	47
<b>Figura 29.</b> Degradación de NM utilizando Si <sub>NWS</sub> con Cu <sub>NPs</sub> depositadas (A) vía PVD y (B) vía Electroless. Las líneas negras y rojas corresponden a los casos con iluminación visible y UV, respectivamente. .... 48	48
<b>Figura 30.</b> Estudio comparativo entre la degradación de NM con estructuras de Si <sub>NWS</sub> y Si <sub>NWS</sub> - Cu <sub>NPs</sub> depositadas vía PVD y electroless bajo radiación visible. .... 49	49
<b>Figura 31.</b> Efecto de la luz en el blanco (izq.) y CO <sub>2</sub> (der.) en el electrodo de trabajo Si-C. .... 51	51

<b>Figura 32.</b> Efecto de la luz en el blanco (a) y CO <sub>2</sub> (b) en el electrodo de trabajo Si <sub>NWs</sub> . .....	53
<b>Figura 33.</b> Efecto de la luz en el blanco (a) y CO <sub>2</sub> (b) en el electrodo de trabajo Si <sub>NWs</sub> -CuNPs. ....	54
<b>Figura 34.</b> Comparación de los efectos del CO <sub>2</sub> y de la luz en cada electrodo de trabajo. ....	55
<b>Figura 35.</b> Carga eléctrica determinada para cada voltamperograma cíclico (izq.). Detalle de la carga eléctrica para el electrodo de Si-C (der.). ....	56
<b>Figura 36.</b> Comparación de voltamperogramas cíclicos obtenidos con NaHCO <sub>3</sub> 0.1 M y Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 M en ausencia de CO <sub>2</sub> y con luz sobre el electrodo de Si <sub>NWs</sub> -CuNPs. ....	57
<b>Figura 37.</b> Comparación de espectros de impedancia con el electrodo Si <sub>NWs</sub> en el blanco. a) luz y b) oscuridad. ....	59
<b>Figura 38.</b> Comparación de espectros de impedancia con el electrodo Si <sub>NWs</sub> en CO <sub>2</sub> . a) luz y b) oscuridad. ....	60
<b>Figura 39.</b> Comparación de espectros de impedancia con el electrodo Si <sub>NWs</sub> -CuNPs en el blanco. a) luz y b) oscuridad. ....	61
<b>Figura 40.</b> Comparación de espectros de impedancia con el electrodo Si <sub>NWs</sub> -CuNPs en CO <sub>2</sub> . a) luz y b) oscuridad. ....	62

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Productos químicos producidos comercialmente a partir de dióxido de carbono (Hall et al., 2015). .....	9
<b>Tabla 2.</b> Potencial estándar de la reducción electroquímica de CO <sub>2</sub> (J. Wu et al., 2017). .....	18
<b>Tabla 3.</b> Algunas reacciones posibles relacionadas con la conversión fotocatalítica de CO <sub>2</sub> con H <sub>2</sub> O (Xie et al., 2016). .....	19
<b>Tabla 4.</b> Medición de impedancia de dos muestras de obleas de silicio para determinación de resistividad eléctrica. ....	36
<b>Tabla 5.</b> Experimentos realizados por voltamperometría cíclica. ....	50
<b>Tabla 6.</b> Experimentos realizados por impedancia electroquímica. ....	58

## INTRODUCCIÓN

En los últimos años, el acelerado crecimiento demográfico y la industrialización a nivel mundial ha impulsado el aumento significativo de la demanda de energía. Hoy en día, la demanda de energía se basa principalmente en la utilización de los combustibles fósiles. El consumo cada vez mayor de combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural), la deforestación y la producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos (conversión de vapor y oxidación parcial) por la humanidad da lugar a una acumulación de CO<sub>2</sub> en la atmósfera.

Para superar este problema, numerosos grupos de investigación están tratando de utilizar técnicas alternativas para reducir la crisis energética y utilizar el CO<sub>2</sub>. En la última década, los dispositivos basados nanoestructuras como los dispositivos optofluídicos en aplicaciones fotocatalíticas proporcionan una alta área de superficie específica a relación de volumen, una alta distribución de luz y una mejor penetración de la luz que ayudara a poder realizar la reducción del CO<sub>2</sub>.

Con la finalidad de apoyar los estudios previos de investigación y aportar conocimientos en dicha área, el presente trabajo de tesis plantea la reducción de CO<sub>2</sub> vía fotocatalítica mediante el uso de superficies nanoestructuradas de silicio con heterouniones metálicas (Ag<sub>NPs</sub> -Si<sub>NWs</sub> - Cu<sub>NPs</sub>) y poder obtener mezcla de metanol/etanol/ácido fórmico.

# **CAPÍTULO I FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

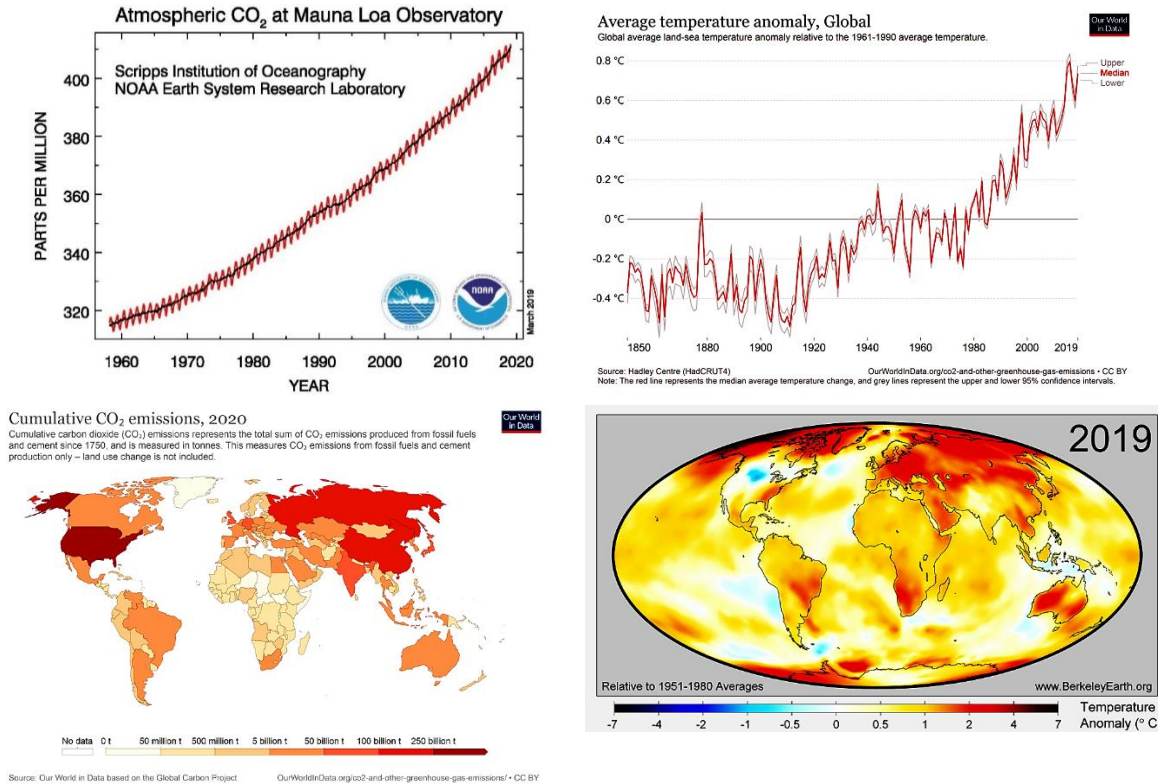
En este capítulo se presentan los conceptos fundamentales y una revisión de la literatura en los temas de CO<sub>2</sub>, Fotocatálisis heterogénea, reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>, semiconductores con actividad fotocatalítica, nanoalambres de silicio, depósito de Cu<sub>NPs</sub> sobre Si<sub>NWs</sub> y dispositivos microfluídicos.



# 1.1 El CO<sub>2</sub> y su efecto global

## 1.1.1 Problemática ambiental del CO<sub>2</sub>

El dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) es un gas de efecto invernadero, producido por procesos naturales y actividades humanas cotidianas, especialmente la quema de combustibles fósiles se considera en gran parte responsable de los fenómenos del calentamiento global. El CO<sub>2</sub> es un compuesto termodinámicamente estable debido a su estructura lineal y centro-simétrica.



**Figura 1.** a) Concentraciones de CO<sub>2</sub> en la atmósfera (ppm) del Observatorio Mauna Loa de NOAA en 60 años (NOAA RESEARCH National Oceanic and Atmospheric Administration, 2021). b) Anomalía de la temperatura media mundial de la tierra y el mar en relación con la temperatura media de 1961-1990 (Ritchie & Roser, 2017). c) Las emisiones de CO<sub>2</sub> acumuladas a 2020 (Ritchie & Roser, 2017). d) Calentamiento global heterogéneo (Ritchie & Roser, 2017).

Según datos de la *National Oceanic and Atmospheric Administration* la concentración promedio global de CO<sub>2</sub> ha incrementado de 408.52 ppm en 2018, a 417.79 ppm en el 2021, como se observa en la Figura 1a (NOAA RESEARCH National Oceanic and Atmospheric Administration, 2021). Nuevas formas para la conversión de energía y la utilización del CO<sub>2</sub> se han considerado unas de las áreas de investigación más importantes (NOAA RESEARCH National Oceanic and Atmospheric Administration, 2021). Adicionalmente, hay una directa

correlación entre las concentraciones de gases de efecto invernadero y las temperaturas globales (Ritchie & Roser, 2017) (Fig 1b), lo cual es causal del cambio climático. En los últimos 150 años, el ascenso de temperatura ha sido de alrededor de 1.1 °C (Ritchie & Roser, 2017), pero la tendencia de las últimas décadas es creciente con una pendiente de alrededor de 45°. En la Figura 1c) se muestra las emisiones acumuladas de CO<sub>2</sub> al término de 2020 por país. También, es notorio pero desconocido por la gente que el incremento global de temperaturas es heterogéneo, como se muestra en la Figura 1.d, cuya distribución no es fija y es cambiante.

### **1.1.2 Efecto invernadero**

En los últimos años, el acelerado crecimiento demográfico y la industrialización han causado problemas de contaminación atmosférica provocando cambios climáticos que ocurren por una exacerbada acción del efecto invernadero.

Este es un fenómeno natural que ha desarrollado el planeta para mantener la vida; el cual consiste en lo siguiente: el planeta está cubierto por una capa de gases llamada atmósfera, la cual permite la entrada de algunos rayos solares a la Tierra; estos la calientan y son reflejados al espacio exterior. Sin embargo, debido a la atmósfera parte de ellos no escapan de la Tierra, regresándolos a la superficie terrestre y reteniendo de esta manera el calor en el planeta. Este mecanismo permite que el planeta tenga una temperatura aceptable para el desarrollo de la vida. Sin embargo, el efecto invernadero se ve acentuado por la emisión de gases denominados Gases de Efecto Invernadero (GEI) como el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), hidrofluorocarbonos (HFCs), perfluorocarbonos (PFCs) y hexafluoruro de azufre (SF<sub>6</sub>), aumentando la temperatura de la Tierra (Yang, Zhen-Zhen; He, Liang-Nian; Song, 2012).



**Figura 2.** Representación esquemática del efecto invernadero (W. Elder; National Park service, 2019).

La atmósfera de la Tierra es transparente a la luz visible proveniente del sol, la cual golpea la superficie de la Tierra y se reemite como radiación infrarroja. Las moléculas que tienen un efecto invernadero son las que absorben la radiación emitida por la superficie de la Tierra, que se sitúa en la zona del infrarrojo, y que la vuelven a emitir en todas las direcciones (Figura 2).

La molécula de dióxido de carbono tiene tres modos de vibración: dos de estiramiento (simétrico y antisimétrico) y uno de flexión (Figura 3); el estiramiento asimétrico y de flexión implican un cambio en el momento dipolar molecular y, por lo tanto, son activos en la zona del infrarrojo. Las vibraciones infrarrojamente activas del CO<sub>2</sub> son directamente responsables de su papel como un GEI (Hall et al., 2015; North, 2015; Styring, 2015; von der Assen et al., 2015).



**Figura 3.** Vibraciones de la molécula de CO<sub>2</sub>. (Peter Styring, 2015).

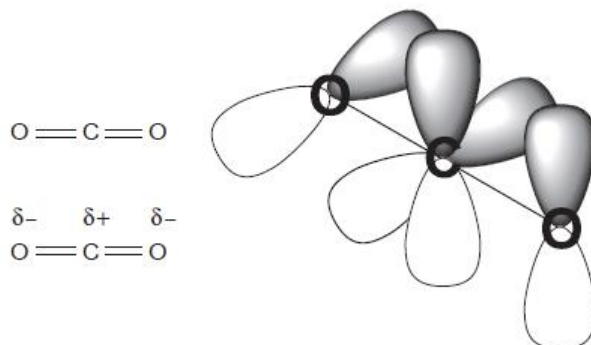
De acuerdo al inventario nacional de emisiones de gases de efecto invernadero, en el 2015 México emitió 683 millones de toneladas de dióxido de carbono. El inventario comprende las emisiones de dióxido de carbono, metano, óxido nitroso, hidrofluorocarbonos,

perfluorocarbonos, hexafloruro de azufre y carbono negro en el periodo 1990-2015. El gas más relevante que emite nuestro país es el dióxido de carbono con 71% de las emisiones, seguido del metano con 21% (I. N. d. E. y. C. Climático, n.d.).

### 1.1.3 Propiedades fisicoquímicas de CO<sub>2</sub>

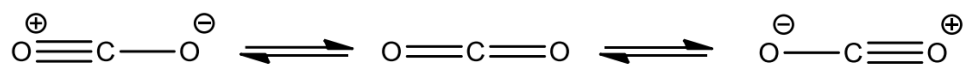
El CO<sub>2</sub> es un gas a temperatura y presión ambiente relativamente inerte que no es explosivo ni inflamable y que no soporta la combustión, se produce naturalmente en la atmósfera de la Tierra como resultado de erupciones volcánicas, incendios forestales y la respiración de plantas y animales. Es esencial para el crecimiento de las plantas verdes que utilizan la fotosíntesis para convertir el dióxido de carbono y el agua en azúcares. Estas son partes clave del ciclo natural del carbono que controla el nivel de dióxido de carbono en la atmósfera de la Tierra y, por lo tanto, la temperatura de la superficie del planeta.

El dióxido de carbono es una molécula triatómica con un peso molecular de 44.01 g/mol, es un gas relativamente inerte que tiene una densidad de 1.98 kg/m<sup>3</sup>, su molécula tiene una estructura lineal en la que cada oxígeno tiene dos enlaces con el carbono, un enlace  $\sigma$  y uno  $\pi$ , cuyas longitudes son de 116.3 pm. En su estructura, los dos enlaces  $\pi$  son ortogonales entre sí y, como cualquier enlace C-O, están polarizados de manera que el átomo de carbono porta una carga positiva y los átomos de oxígeno llevan una carga negativa, siendo así una molécula de carácter no polar (Figura 4) (Hall et al., 2015; North, 2015; Styring, 2015; von der Assen et al., 2015).



**Figura 4.** Representación orbital de CO<sub>2</sub> (North, 2015).

El dióxido de carbono es el producto final de la oxidación del carbono y sus compuestos son termodinámicamente estables, la molécula de CO<sub>2</sub> tiene una estructura lineal con las siguientes estructuras de Lewis resonantes (Figura 5), la cual comprende átomos tanto electrofílicos (C) como nucleófilos (O).



**Figura 5.** Estructuras de Lewis resonantes de la molécula de CO<sub>2</sub>.

### 1.1.4 Utilización de CO<sub>2</sub>

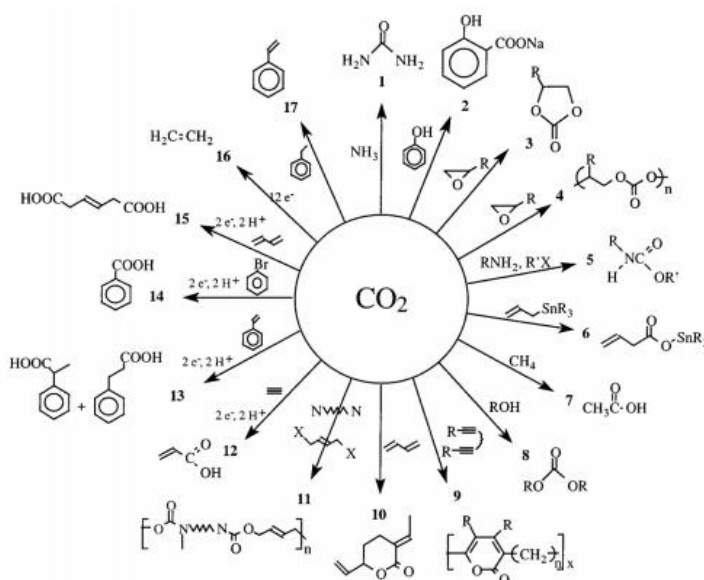
El CO<sub>2</sub>, ya sea originado en procesos industriales o extraído de depósitos naturales, es utilizado principalmente con dos propósitos industriales: (i) aplicaciones tecnológicas y (ii) transformación en productos químicos.

La Tabla 1 enumera los productos químicos orgánicos que se producen comercialmente a partir del dióxido de carbono y su escala de producción. Sin embargo, debe observarse que existen otras formas en que las reacciones del dióxido de carbono pueden ser industrialmente importantes, como su reacción con las aminas primarias y secundarias que se utiliza en la mayoría de los sistemas de captura y almacenamiento de carbono y su uso como aditivo en la hidrogenación de Monóxido de carbono a metanol, que utiliza seis millones de toneladas de dióxido de carbono por año. Con mucho, el mayor uso químico de dióxido de carbono es en la producción de urea a partir de dióxido de carbono y amoníaco, que ha sido un proceso comercial desde 1922 (Hall et al., 2015).

**Tabla 1.** Productos químicos producidos comercialmente a partir de dióxido de carbono (Hall et al., 2015).

Producto químico	Escala de producción [Tonelada]
Urea	157,000,000
Ácido salicílico	90,000
Carbonatos cíclicos	80,000
Policarbonatos alifáticos	76,000
Policarbonatos aromáticos	605,000
Metanol	4000

En la Figura 6 se esquematizan algunas de las rutas de productos químicos que pueden sintetizarse a partir del CO<sub>2</sub>, tales como: urea (1), ácido salicílico (2), carbonatos cíclicos (3), policarbonatos (4), uretanos (5), inserción en enlaces Sn-C para formar derivados alílicos carboxilados (6), ácido acético (7), carbonatos (8), polipirones (9), lactonas (10), poliuretanos (11), ácido propanoico (12), el acoplamiento reductivo de CO<sub>2</sub> con estireno (13) catalizados por benzonitrilo, bromoarenos también pueden ser carboxilados para formar el ácido carboxílico correspondiente (14), butadieno (15), etileno (16), estireno (17) (Arakawa et al., 2001).



**Figura 6.** Transformaciones químicas del CO<sub>2</sub> (Arakawa et al., 2001).

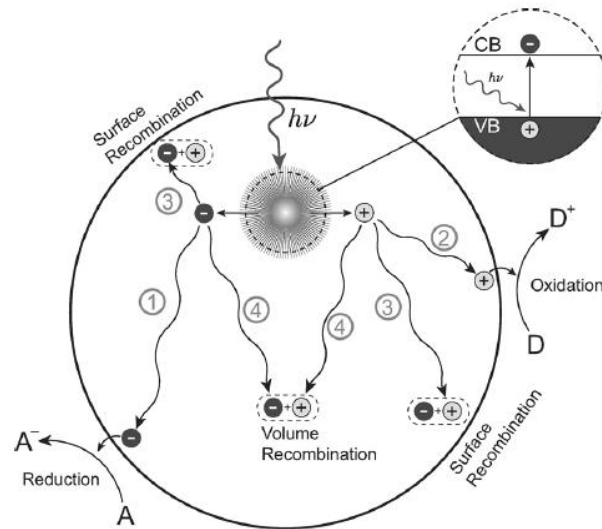
Una gran línea de investigación al respecto del uso de CO<sub>2</sub> como materia prima, es la reducción de este recurso para la producción de combustibles sintéticos como el metanol y otros compuestos orgánicos, al respecto, existen numerosos métodos utilizados para la reducción de CO<sub>2</sub>, tales como químicos, radioquímicos, termoquímicos, bioquímicos, fotoquímicos, electroquímicos y fotoelectroquímicos (Hall et al., 2015).

## 1.2 Fotocatálisis y materiales fotocatalíticos

### 1.2.1 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea se diferencia de la catálisis convencional por el modo de activación de catalizador, ya que su iniciación se lleva a cabo mediante la radiación ultravioleta, visible o infrarroja en presencia de un fotocatalizador, ya sea una sustancia o la superficie de un sólido (Figura 7). (Nakata & Fujishima, 2012).

En la fotocatalisis se busca inhibir los procesos de recombinación y promover los procesos de migración ya que estos últimos terminan en la oxidación o reducción de contaminantes. En ausencia de un donador o aceptor de electrones la recombinación electrón-hueco se ve extremadamente favorecida por lo que esta es una limitación práctica en la reacción fotocatalítica (Bora & Mewada, 2017; Lian et al., 2020; Xu et al., 2018).



**Figura 7.** Formación fotoinducida de un par de electrón-hueco en un semiconductor con posibles rutas de desintegración. A = aceptor de electrones, D = donante de electrones Transformaciones químicas del CO<sub>2</sub> (Nakata & Fujishima, 2012).

## 1.3 Silicio con nanoestructura y actividad fotocatalítica

### 1.3.1 Nanoalambres de silicio

Los semiconductores nanoestructurados han captado la atención ya que las propiedades resultantes mejoran el desempeño en comparación con el sustrato original. En el caso del Silicio, los Si<sub>NWs</sub> se han vuelto muy populares, debido a su papel en la microelectrónica y su potencial aplicación en la elaboración de sensores químicos y biológicos. La importancia de los Si<sub>NWs</sub> radica en sus novedosas propiedades resultantes tales como la emisión de luz, emisión de electrones de campo, rendimiento termoeléctrico mejorado y efecto de confinamiento cuántico.

Existen distintos métodos para la síntesis de Si<sub>NWs</sub>, entre los cuales se encuentran la ablación por láser, la deposición química de vapor, método de descarga de arco con corriente continua (DC) y la evaporación térmica. Sin embargo, estos métodos requieren de condiciones extremas o consumos considerables de energía. Por otra parte, el ataque químico asistido con depósito electroless de metal es una técnica para la síntesis de Si<sub>NWs</sub> que tiene ventajas a ser destacadas; es rentable debido a su bajo costo, opera en condiciones ambientales y es relativamente rápida, además de facilitar el control en la preparación de diferentes morfologías de los Si<sub>NWs</sub> (Sahoo & Marikani, 2015).

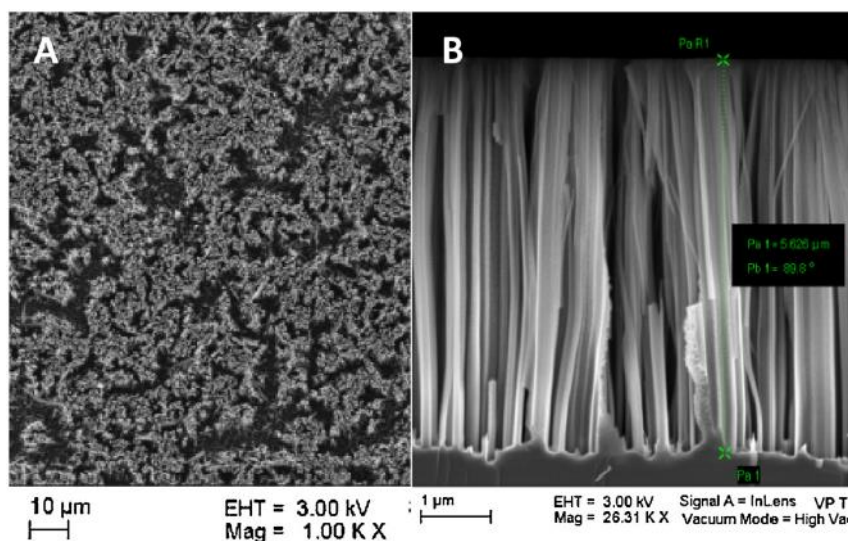
Este método consiste básicamente en dos etapas. En primer lugar, se realiza el depósito electroless de metal (Au, Pt o Ag) en la superficie de silicio cristalino en presencia de HF en solución, llevándose a cabo la reducción del metal y la oxidación del silicio a dióxido de silicio, procesos que tienen lugar en la superficie de manera simultánea (García Robles et al., 2018). En segundo término, posterior a la formación de la capa de nanopartículas metálicas en la superficie, se lleva a cabo la formación de los Si<sub>NWs</sub> por inmersión de esta en una solución de HF y un agente oxidante. Los agentes oxidantes comúnmente usados son: peróxido de hidrógeno, ácido nítrico o persulfato de sodio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) (García Robles et al., 2018). Las nanopartículas en la superficie pueden atraer electrones del silicio y ser transferidos al agente oxidante, y por lo tanto servir como catalizadores locales para la reacción catódica. Además, debido a que las nanopartículas no pueden moverse horizontalmente, tienden a hundirse en los pozos donde se disuelve el silicio oxidado, dando como consecuencia matrices de Si<sub>NWs</sub> con alta orientación perpendicular al sustrato.



La importancia de los Si<sub>NWs</sub> radica en sus novedosas propiedades tales como la emisión de luz, emisión de electrones de campo, rendimiento termoeléctrico mejorado y efecto de confinamiento cuántico (Chiou et al., 2013).

### 1.3.2 Síntesis de Si<sub>NWs</sub>

Existen distintos métodos para la síntesis de Si<sub>NWs</sub> entre los cuales se encuentran la ablación por láser (Fukata et al., 2007), la deposición química de vapor (Hofmann et al., 2003), método de descarga de arco con corriente continua (DC) (Feng et al., 2009) y la evaporación térmica (Hutagalung et al., 2007). Sin embargo, estos métodos requieren de condiciones extremas o consumos considerables de energía.



**Figura 8.** Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de Si<sub>NWs</sub> formados a partir de obleas de silicio tipo p, mediante ataque químico con HF (5 M)/AgNO<sub>3</sub> (0.035 M) en solución acuosa a 55°C durante 30 min (Fellahi et al., 2010).

Por otra parte, el ataque químico asistido con depósito electroless de metal (MACE) es una técnica para la síntesis de Si<sub>NWs</sub> que tiene ventajas a ser destacadas, es rentable debido a su bajo costo, opera en condiciones ambientales y es relativamente rápida además que facilita el control en la preparación de diferentes morfologías de los Si<sub>NWs</sub> (Chiou et al., 2013) (Figura 8).

Consiste básicamente en dos etapas, en primer lugar, se realiza el depósito electroless de una capa delgada de metal (Au, Pt o Ag) en una superficie de silicio cristalino, posteriormente se lleva a cabo la formación de los Si<sub>NWs</sub> por inmersión de la superficie en una solución de HF

y un agente oxidante. Los agentes oxidantes comúnmente usados son: peróxido de hidrogeno, ácido nítrico o persulfato de sodio. ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) (Fellahi et al., 2010).

La naturaleza de las matrices producidas depende de parámetros de síntesis, tales como la temperatura, composición del catalizador y tiempo de reacción (García Robles et al., 2018).

### **1.3.3 Depósito de $\text{Cu}_{\text{NPs}}$ sobre $\text{Si}_{\text{NWs}}$**

La nanoestructura de un semiconductor juega un papel crucial en la determinación de su rendimiento fotocatalítico. Muchos parámetros estructurales pueden afectar la cinética de los procesos fotocatalíticos, incluida la foto-absorción, la separación de electrones y la reacción de la superficie.

El proceso catalítico real suele ser más eficiente en la superficie de un co-catalizador, aunque también puede proceder en la superficie del semiconductor. Típicamente, las nanopartículas de metal (Pt, Pd, Cu, Ni, etc.) u óxido de metal ( $\text{NiO}$ ,  $\text{RuO}_2$ ) que forman una estructura compuesta con el semiconductor se emplean como co-catalizador. En los últimos años, se ha puesto énfasis en la nanoestructura y / o dispersión del semiconductor para mejorar sus propiedades de separación de carga y transporte, así como para aumentar la superficie disponible.

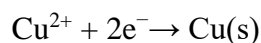
En lo particular, para la reducción de  $\text{CO}_2$  se ha estudiado el impacto de los tamaños de partícula para algunos metales como el Cu, Au, Pd y Ag. Tal es el caso de lo reportado por (Strasser et al., 2018) quienes estudiaron el efecto del tamaño de nanopartículas ( $\text{Np}$ ) de Cu y Au ( $\text{Cu}_{\text{NPs}}$  y  $\text{Au}_{\text{Np}}$ ) con dimensiones de 2 a 15 nm y 1 a 8nm, respectivamente (preparadas vía encapsulación micélica inversa), depositadas sobre electrodos de carbón vítreo (vía la técnica de *dip coating*) (GCE, de sus siglas en inglés para *glassy carbon electrode*).

Como ya se había expresado, la deposición de partículas de metal (Au, Ag, Pt, Pd o Cu) en la superficie  $\text{Si}_{\text{NWs}}$  aumenta la actividad catalítica para la fotodegradación de contaminantes orgánicos (Shao et al., 2009).

El decorado de nanopartículas de cobre puede realizarse mediante la técnica de depósito electroless o electrolítica, de la siguiente manera, en disoluciones acuosas, los iones metálicos con potencial redox mayor que el hidrógeno, atraen electrones de los átomos de Si y se reducen a su forma atómica (Megouda et al., 2011). En disoluciones de HF, el Cu se adhiere en la superficie de Si con facilidad y se deposita localmente en forma de partículas.

El depósito vía electroless se ha aplicado con éxito para el decorado de Cu en nanoestructuras de silicio poroso (Halim et al., 2014).

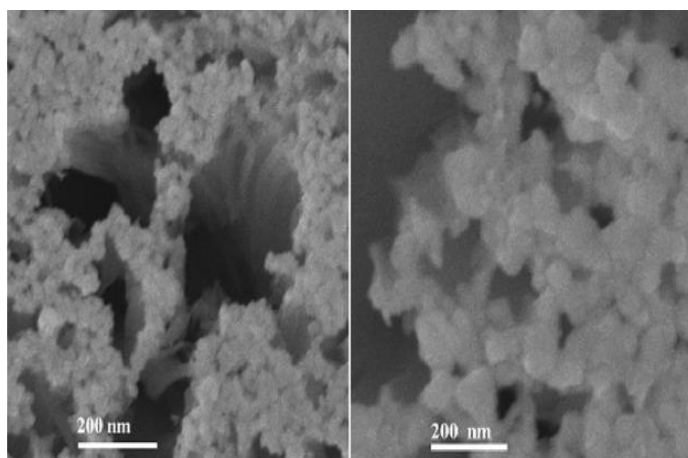
La deposición electroless de Cu en Si<sub>NWs</sub> se produce según la siguiente reacción catódica:



Los átomos metálicos depositados forman en primer lugar núcleos (nucleación) y luego nanoaglomerados para dar lugar a las nanopartículas. Esta reacción se acompaña de la oxidación del silicio:



El HF en este proceso químico, sirve para remover la capa de SiO<sub>2</sub>. Debido al gradiente de concentración de iones metálicos, las nanopartículas tienden a crecer en las puntas de los nanoalambres. Por lo que, las nanopartículas metálicas van agregándose y haciéndose más grandes, mientras que los Si<sub>NWs</sub> adquieren forma cónica. En una vista superior (Figura 9) puede apreciarse como los nanoalambres se unen entre sí para formar paquetes, este fenómeno se explica debido a las fuerzas de Van der Waals entre los Si<sub>NWs</sub> tras el secado (Piret et al., 2011).



**Figura 9.** Vista superior de imagen SEM de Si<sub>NWs</sub>-CuNPs; utilizando soluciones acuosas CuCl<sub>2</sub> (0,035 M) / HF (1,45 M) durante 1 min a temperatura ambiente (Fellahi et al., 2010).

Según lo descrito por Hori, la selectividad electroquímica del producto y la eficiencia de las reacciones de reducción de CO<sub>2</sub> dependen en gran medida de los electrocatalizadores y las condiciones de funcionamiento (Hori et al., 1997).

El cobre es quizá el metal más estudiado dentro de la reducción electroquímica de CO<sub>2</sub>, ya que es prácticamente nula la formación de compuestos con un solo átomo de carbono; sus principales productos son: metano, etileno y alcoholes (Kas et al., 2014). Derivado de las nanopartículas de cobre tenemos el óxido cuproso (Cu<sub>2</sub>O), un semiconductor de separación de banda directa (2.0 eV), es un óxido de tipo p atractivo para la fotosíntesis artificial impulsada por la luz visible, como la división de agua foto-electroquímica. En teoría, la banda estrecha la separación y el posicionamiento apropiado de las bandas de conducción y valencia convierten al Cu<sub>2</sub>O en un fotocatalizador ideal para la fotorreducción de CO<sub>2</sub> (An et al., 2014).

## **1.4 Transformación del CO<sub>2</sub> por reducción en productos**

### **1.4.1 Reducción electroquímica de CO<sub>2</sub>**

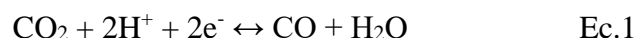
Históricamente la reducción electrocatalítica de CO<sub>2</sub> se remonta al siglo XIX. En 1870, E. Royer informó por primera vez la reducción de CO<sub>2</sub> a ácido fórmico con electrodos de Zn (Royer, 1870). Entre 1970 y 1980, Ito y Murata examinaron el rendimiento electrocatalítico de varios metales como In, Cd, Sn, Zn y Pb con la finalidad de reducir el CO<sub>2</sub> a ácido fórmico (Murata, 1975). Hori y col. descubrió que los electrodos de Cu policristalinos en medios acuosos podían generar hidrocarburos de cadena corta con una actividad prometedora. Los estudios sobre la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> comenzaron en la década de 1970. En 1978, Halmann (HALMANN, 1978) observó por primera vez que el CO<sub>2</sub> se redujo a CH<sub>3</sub>OH y CO en un electrodo GaP tipo-p bajo iluminación visible. En el año posterior, Inoue et al. (INOUE et al., 1979) informaron que el ácido fórmico, el formaldehído y el alcohol metílico se produjeron a partir de la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> en las suspensiones acuosas de semiconductores como TiO<sub>2</sub>, ZnO, CdS, GaP y SiC. Tras estos trabajos pioneros se ha prestado cada vez más atención en la reducción electrocatalítica o fotocatalítica de CO<sub>2</sub> (J. Wu et al., 2017).

Por otro lado, la reducción de CO<sub>2</sub> puede originarse mediante los métodos físicos, químicos, fotoquímicos y electroquímicos, por tal motivo es importante destacar las desventajas que

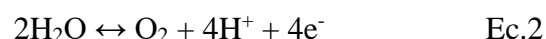
presenta cada uno de ellos y como se llevan a cabo. El método físico se basa en el uso de materiales que sean capaces capturar el CO<sub>2</sub> gaseoso; sin embargo, el inconveniente que presenta es que no todos los materiales son selectivos a la adsorción de CO<sub>2</sub>, así mismo este método sólo lo captura y después se tienen que confinar en algún lugar a altas presiones. La reducción química consiste en capturar el CO<sub>2</sub> y químicamente formar un complejo en el cual queda atrapado el CO<sub>2</sub> en un medio líquido, la principal desventaja es el uso de los complejos, ya que algunas veces son más contaminantes que el propio CO<sub>2</sub> y al mismo tiempo dichos complejos suelen ser caros, por lo tanto, elevan el costo del método y probablemente se produce lo que se utiliza como reactivo. Por otro lado, la fotorreducción implica el uso de materiales (semiconductores) que sean sensibles a la luz solar para que ocurra la reacción de reducción y generar productos como: ácido fórmico, formaldehído, metanol, metano, etc. (Fujishima et al., 2007; Hernández-Ramírez & Medina-Ramírez, 2015). El principal problema es que se requiere del aporte de gran cantidad de energía para que se lleve a cabo el proceso. Finalmente, el método electroquímico parece ser el más viable y económico debido a que las condiciones en las cuales se lleva a cabo son a temperatura ambiente, presión atmosférica, no es tan complejo como los demás métodos, el CO<sub>2</sub> está disuelto en un electrolito conductor ya sea acuoso u orgánico. Además, este método brinda la posibilidad de utilizar una gran variedad de electrodos y electrolitos para la reducción del CO<sub>2</sub>, ya que dependiendo de estas variables son los productos que se forman.

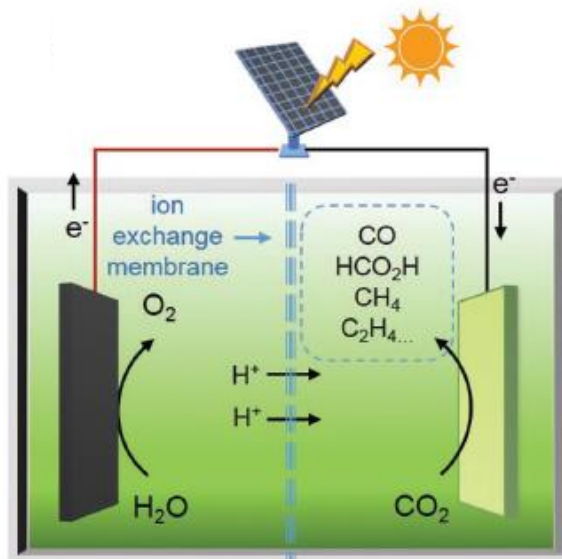
A continuación, a las siguientes ecuaciones se aprecian las semirreacciones que se derivan de una reducción del CO<sub>2</sub> por vía electroquímica en una solución acuosa (pH = 7, electrólito 1 M a 25°C y 1 atm). (Ganesh, 2016).

Reacción en el cátodo:



Reacción en el ánodo:





**Figura 10.** Ejemplo de una síntesis electroquímica en electrocatalizadores alimentados por una célula fotovoltaica (J. Wu et al., 2017).

A continuación, en la Tabla 2, se muestran los valores de potencial estándar asociados a los productos derivados de la reducción de CO<sub>2</sub> (J. Wu et al., 2017).

**Tabla 2.** Potencial estándar de la reducción electroquímica de CO<sub>2</sub> (J. Wu et al., 2017).

Potenciales de reducción de CO <sub>2</sub>	E° (V) vs. NHE a un pH = 7
$\text{CO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2^-$	-1.9
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0.61
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.52
$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	-0.34
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.51
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0.38
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.24
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	-0.42

### 1.4.3 Reducción Fotocatalítica del CO<sub>2</sub>

Actualmente gran parte de la investigación que se ha realizado para combatir las grandes emisiones de CO<sub>2</sub>, se concentra en la fotoreducción química, ya que este mecanismo permite utilizar la energía solar para transformar al dióxido de carbono en productos útiles para los seres humanos (Xie et al., 2016).

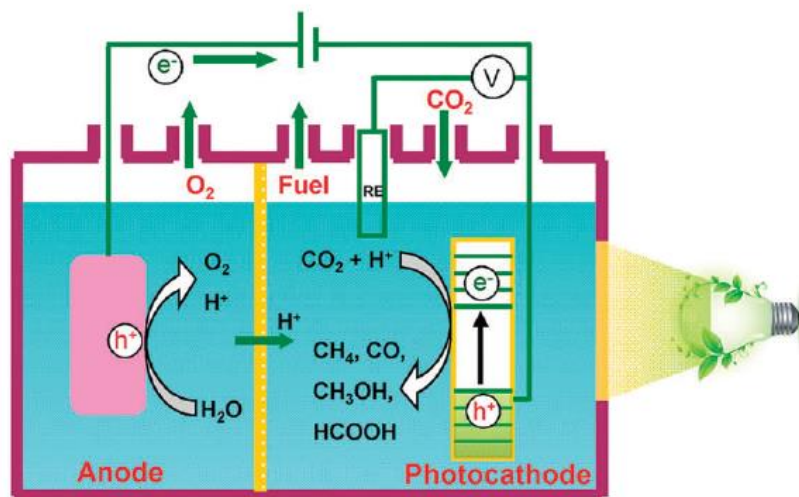
Para poder minimizar la cantidad de CO<sub>2</sub> en la atmosfera se pueden implementar tres métodos eficientes: (1) la transformación del CO<sub>2</sub> en combustibles solares apreciados o productos de valor agregado; (2) la captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>; y (3) el consumo de CO<sub>2</sub>. Entre estos procedimientos, la reducción fotocatalítica del CO<sub>2</sub> es la técnica más favorable para llevar cabo la reducción de CO<sub>2</sub>. Algunas posibles reacciones relacionadas con la reducción de CO<sub>2</sub> y los potenciales redox correspondientes se resumen en la Tabla 3 (Xie et al., 2016).

**Tabla 3.** Algunas reacciones posibles relacionadas con la conversión fotocatalítica de CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>O (Xie et al., 2016).

Reacción	E° (V) vs. NHE (pH = 7)
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0.61
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.53
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.48
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0.38
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.24
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	-0.41
$\text{H}_2\text{O} + 2\text{h}^+ \rightarrow 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	0.82

Además de la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>, la electrocatálisis y la fotoelectrocatalisis también son métodos prometedores para lograr la reducción de CO<sub>2</sub> en combustibles y productos químicos con valor agregado. La electrocatálisis requiere una gran cantidad de electricidad para superar la barrera de alta energía para la reducción de CO<sub>2</sub>, mientras que, la fotoelectrocatalisis integra la fotocatalisis con la electrocatálisis y normalmente explota los electrodos semiconductores en lugar de los electrodos conductores normales utilizados en la electrocatálisis. La reducción fotoelectrocatalítica de CO<sub>2</sub> reduciría el consumo de electricidad en comparación con la reducción electrocatalítica de CO<sub>2</sub> debido a la

introducción de energía solar. Por otro lado, en comparación con la fotocatalisis, la fotoelectrocatalisis puede lograr una mayor eficiencia porque el voltaje de polarización externo aplicado ya que puede impulsar la separación de electrones y agujeros fotogenerados, que es el paso más crucial para limitar la eficiencia fotocatalítica (Xie et al., 2016). A continuación, la Figura 11 ilustra la configuración empleada para llevar a cabo la fotoelectrocatalisis de  $\text{CO}_2$ .



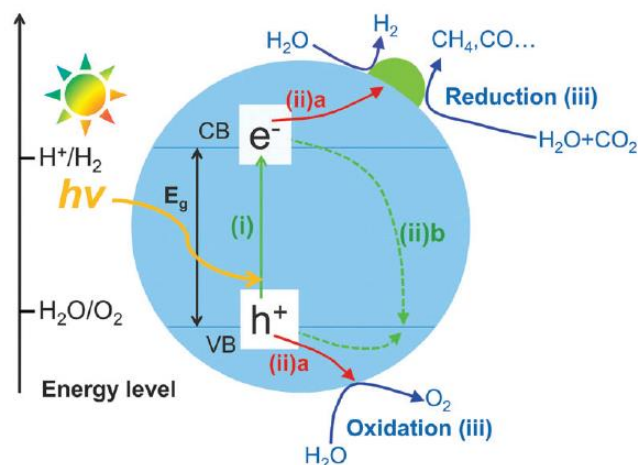
**Figura 11.** Representación esquemática de una reducción fotoelectrocatalítica de  $\text{CO}_2$  (Xie et al., 2016).

La reducción fotoelectroquímica, generalmente se lleva a cabo en disoluciones acuosas o disolventes orgánicos, bajo condiciones atmosféricas ( $\sim 1$  atm y  $25^\circ\text{C}$ ). Estos sistemas generan principalmente formiato y  $\text{CO}$ ; sin embargo, la velocidad de formación de los productos varía con el tipo de sistema. El uso de catalizadores con compuestos metálicos presenta grandes ventajas, por ejemplo, a través de una correcta selección de ligandos y modificaciones a los metales, el espectro de absorción del catalizador se puede cambiar a la luz visible. Además, la absorción de luz en estos complejos es duradera, así el uso de estos catalizadores evita grandes consumos energéticos dado que el complejo metálico puede actuar como un material fotosensible (J. Wu et al., 2017).

En general, para poder llevar a cabo la transformación de  $\text{CO}_2$  se debe superar una barrera de activación alta, su estabilidad termodinámica y su inercia cinética hacen que la transformación sea un tema de investigación altamente desafiante en la ciencia química. A pesar de que la transformación fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  utilizando energía solar es la forma más



adecuada para la conversión de  $\text{CO}_2$ , hay algunos obstáculos involucrados en la reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$ : 1) recombinación rápida entre los electrones y huecos fotoinducidos; 2) reducción de carga lenta durante la reacción redox; y 3) empleo ligero bajo. Para superar estas barreras, los científicos han optado por la elaboración de nuevos fotocatalizadores artificiales o sintéticos que permitan la reducción de  $\text{CO}_2$  (Figura 12) (Habisreutinger et al., 2013).



**Figura 12.** Ilustración esquemática del mecanismo básico de la reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  con  $\text{H}_2\text{O}$  en un fotocatalizador semiconductor (Habisreutinger et al., 2013).

Para el desarrollo de nuevos catalizadores debe considerarse que estos deben ser sensibles a la luz solar y económicamente viables. El uso de catalizadores de compuestos metálicos presenta grandes ventajas, por ejemplo, a través de una correcta selección de ligandos y modificaciones a los metales, el espectro de absorción del catalizador se puede cambiar a la luz visible. Además, la absorción de luz en estos complejos es duradera, así el uso de estos catalizadores evita grandes consumos energéticos dado que el complejo metálico puede actuar como un material fotosensible.

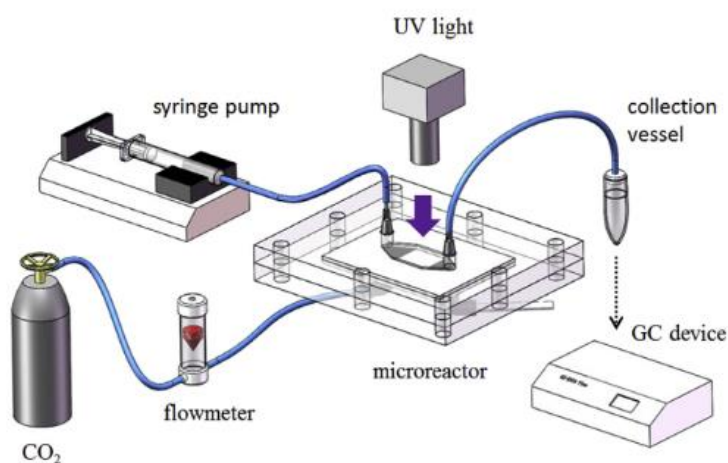
## 1.5 Dispositivos microfluidicos

Las herramientas microfluídicas les permiten explorar nuevos efectos que no son posibles en los dispositivos tradicionales. Estos nuevos efectos, nuevas reacciones químicas y nuevos microinstrumentos conducen a nuevas aplicaciones en química y bioingeniería. Estas razones explican el enorme interés de las disciplinas de investigación en microfluidos (Huang et al., 2018; Kalamaras et al., 2017; Lee et al., 2016; Scheffen et al., 2021).

La "microfluídica" es un término genérico que se refiere a fenómenos de fluidos en escalas de pequeña longitud (Huang et al., 2018). Este término apareció como el nombre de la nueva disciplina de investigación que trata los fenómenos de transporte y los dispositivos basados en fluidos en escalas de longitud micrométricas (Lee et al., 2016).

La reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> acoplada con la técnica de microfluídica es una tecnología prometedora en el caso particular para capturar CO<sub>2</sub> y convertirlo en combustibles solares simultáneamente (Cheng et al., 2017; Huang et al., 2018). Aunque se han realizado muchos esfuerzos para el desarrollo de fotocatalizadores basados en semiconductores altamente activos, las tasas de conversión de CO<sub>2</sub> siguen siendo muy bajas. El rendimiento del fotocatalizador desempeña un papel importante en la eficiencia de un sistema de conversión de CO<sub>2</sub>. Los factores de alta importancia son específicamente, la transferencia de masa de CO<sub>2</sub>, la distribución de la luz y el área de superficie específica del fotocatalizador a la relación de volumen dependen, los cuales dependen en gran medida del arreglo seleccionado.

Recientemente, se han introducido nuevos tipos de reactores en aplicaciones fotocatalíticas conocidas como micro-reactores optofluídicos (Figura 13). Estos reactores combinan las ventajas de la microfluídica y la óptica que proporcionan un control de flujo fino, una alta área de superficie específica a relación de volumen, una alta distribución de luz y una mejor penetración de la luz en comparación con los fotorreactores convencionales (Kalamaras et al., 2017).



**Figura 13.** Ejemplo de un micro-reactor optofluídico (Kalamaras et al., 2017).

## **JUSTIFICACIÓN**

La creciente contaminación ambiental, así como el acelerado consumo de combustibles fósiles ha ocasionado un fuerte impacto en la naturaleza lo que ha motivado a la comunidad científica busque nuevas vías para poder contrarrestar este problema. Se sabe que el CO<sub>2</sub>, con una tasa de crecimiento de 2 ppm por año en la atmósfera desde principios de la década de 2000, es uno de los principales gases de efecto invernadero responsables del calentamiento global. Hoy en día se han presentado tres métodos convenientes para minimizar la cantidad de CO<sub>2</sub> en la atmósfera: (1) la transformación de CO<sub>2</sub> a productos de valor agregado; (2) capturar y almacenamiento de CO<sub>2</sub>; y (3) el consumo de CO<sub>2</sub>. (Dowla Biswas, Ali, Youn Cho, & Oh, 2017)

Un buen fotocatalizador debe ser ecológico y rentable, y debe utilizar la luz solar para catalizar la reacción. Por estas razones, las nanoestructuras de semiconductores elementales son particularmente interesantes. Las nanoestructuras de silicio con heterouniones metálicas (Ag - Si<sub>NWs</sub> - Cu<sub>NPs</sub>) se han investigado como una buena alternativa para poder llevar a cabo la reducción de CO<sub>2</sub>. Por ello la importancia de la realización de esta investigación.

## **HIPÓTESIS**

La reducción de CO<sub>2</sub> a metanol, formaldehído, ácido fórmico, metil formiato se puede lograr por fotocátalisis con luz visible con estructuras de nanoalambres de silicio con unión Schottky de nanopartículas de cobre y plata.

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo General**

Reducir vía fotoelectrocatalítica CO<sub>2</sub> a una mezcla de metanol/etanol/ácido fórmico mediante luz visible y estructuras de nanoalambres de silicio, con unión Schottky de nanopartículas de cobre y plata.

## Objetivos específicos

1. Sintetizar nanoalambres de Si preparados habiendo hecho una cobertura con deposito electroless de Ag.
2. Obtener nanoestructuras de Si decoradas con nanopartículas de cobre ( $\text{Si}_{\text{NWs}} - \text{Cu}_{\text{NPs}}$ ) por via electroless y mediante la tecnica de PVD.
3. Caracterizar las superficies obtenidas tanto en términos de nanoalambres de Si como de nanopartículas de cobre sobre ellos.
4. Probar la actividad fotocatalítica de las nanoestructuras de  $\text{Si}_{\text{NWs}} - \text{Cu}_{\text{NPs}}$ .
5. Estudiar mediante espectroscopía de impedancia electroquímica la estructura de  $\text{Ag}_{\text{NPs}} - \text{Si}_{\text{NWs}} - \text{Cu}_{\text{NPs}}$
6. Diseñar y construir un prototipo microfluidico que incorpore superficies de  $\text{Si}_{\text{NWs}} - \text{Cu}_{\text{NPs}}$ , buscando maximizar el área fotoactiva.
7. Llevar a cabo la reducción fotoelectrocatalitica de  $\text{CO}_2$  empleando nanoestructura de  $\text{Si}_{\text{NWs}} - \text{Cu}_{\text{NPs}}$
8. Evaluar el prototipo microfluidico propuesto mediante fotoelectrocatalisis continuas.

# **CAPÍTULO II**

## **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

En este capítulo se presentan los detalles del procedimiento experimental, la experimentación se plantea en tres fases fundamentales. En la primera fase se describe la síntesis y caracterización del fotocatalizador tratándose en este caso de superficies nanoestructuradas de silicio con heterouniones metálicas Ag y Cu ( $\text{Ag} - \text{Si}_{\text{NWS}} - \text{Cu}_{\text{NPs}}$ ), posteriormente en la segunda fase se realizará la reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  utilizando principalmente luz visible y finalmente en la tercera fase consiste en el diseño y fabricación de prototipos microfluidicos, con estos prototipos, nuevamente a realizar la fase uno y la fase dos. El procedimiento experimental general se resume en la Figura 14.

## CAPÍTULO II

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental general se resume en la Figura 14. A continuación, se presentan la metodología a seguir para poder llevar a cabo la reducción fotoelectroquímica de  $\text{CO}_2$ .

En la primera etapa se describe la síntesis de las nanoestructuras de silicio con heterouniones metálicas Ag ( $\text{Ag}_{\text{NPs}} - \text{Si}_{\text{NWs}}$ ), de igual forma, se describe el depósito de las  $\text{Cu}_{\text{NPs}}$  por vía Electroless. Posteriormente, se describe el depósito de Au (realizado vía sputtering en la parte posterior a la placa), cuya finalidad es poder establecer contacto óhmico. En la segunda etapa se evalúa la eficiencia fotoelectrocatalítica de los  $\text{Si}_{\text{NWs}}$  con  $\text{Cu}_{\text{NPs}}$ , para ello se realizará un estudio electroquímico detallado, realizando: voltamperometría cíclica y finalmente espectroscopia de impedancia electroquímica, con la finalidad de poder llevar a cabo la reducción de  $\text{CO}_2$  utilizando iluminación Visible. Finalmente, se construirá un prototipo microfluídico donde se podrá estudiar el sistema fotoelectroquímico en régimen laminar, lo cual nos permitirá controlar la interacción entre el flujo y la superficie fotoactiva.

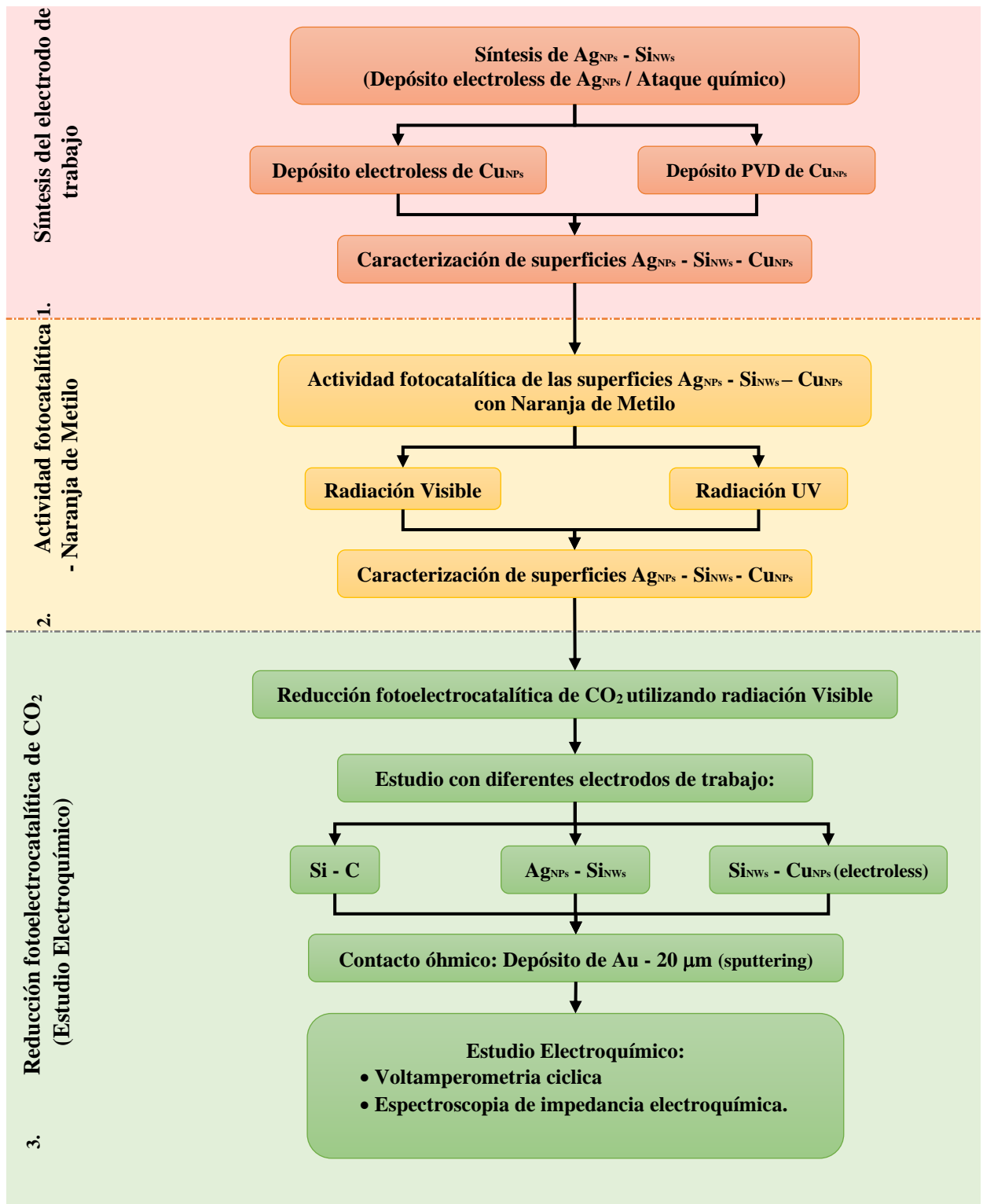


Figura 14. Metodología general.



## 2.1 Síntesis de Si<sub>NWs</sub>

### 2.1.1 Depósito electroless de Ag / ataque químico

Los Si<sub>NWs</sub> se prepararon mediante el método de grabado químico asistido por metal a partir de obleas de silicio monocristalino (c-Si) de tipo-p, con boro como dopante (resistividad 0.01 a 0.02  $\Omega \cdot \text{cm}$ ), se realizó un proceso de limpieza con acetona, etanol y agua ultrapura (18 M $\Omega$  cm). La oblea se cortó en 2.5 x 3 cm<sup>2</sup>, la cual se sumergió en una solución al 10% de HF por 10s, a continuación, se sumergió en una solución de HF (5M) / AgNO<sub>3</sub> (0.035M) y, posteriormente, en una solución de HF (14.1M) / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1.9 M) a una temperatura de 52°C durante 5 min.

### 2.1.2 Depósito electroless de Cu<sub>NPs</sub>

Posteriormente, se realizó la deposición de Cu<sub>NPs</sub>, esta última etapa se realizó vía *electroless*. Las Cu<sub>NPs</sub> depositas vía *electroless* se realizó sin electrodos, se sumergió la oblea en una solución de CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 0.1M a temperatura ambiente durante 5 s. Finalmente, la placa se sumergió en una solución de agua desionizada para posteriormente disponer de ella.

### 2.1.3 Contacto óhmico/Sputtering

Un contacto óhmico está definido como una unión metal-semiconductor con una resistencia de unión que es despreciable en relación con la del resto del material semiconductor. Una de las muchas formas de poder lograr un contacto óhmico es mediante la deposición por bombardeo iónico en fase gaseosa (*sputtering*), también llamada pulverización catódica, este método es de los más usados dentro de los procesos físicos de deposición en fase vapor para la deposición de metales.

El depósito metálico, oro (Au), se realizó en un revestidor rotativo por bombeo marca Quórum modelo Q150R ES, donde se colocaron cuatro placas de 1cm x 2.5cm c/u. El espesor del recubrimiento sobre la placa fue de un total de 20nm.

## 2.2 Reducción fotoelectroquímica de CO<sub>2</sub>

La reducción electroquímica del CO<sub>2</sub>, se llevó a cabo empleando una celda electroquímica de tres electrodos a 25°C, con un volumen de operación de 20 mL. Como electrodo de trabajo se empleó las superficies nanoestructuras de Ag<sub>NPs</sub> con Si<sub>NWs</sub> y Ag<sub>NPs</sub> con Si<sub>NWs</sub> y Cu<sub>NPs</sub>, desempeñándose como fotocátodos. El área expuesta del electrodo de trabajo fue de 1 cm<sup>2</sup>. El electrodo de referencia fue Ag/AgCl (3M KCl) y como contraelectrodo (ánodo) se utilizará un electrodo de Pt.

Como electrolito soporte se empleó dos tipos de bicarbonato NaHCO<sub>3</sub> y KHCO<sub>3</sub> con una concentración de 0.3 M, las soluciones electrolíticas fueron burbujeadas con CO<sub>2</sub> y con N<sub>2</sub> con la finalidad de mantener el ambiente acuoso saturado con CO<sub>2</sub> y desplazar al oxígeno disuelto en la disolución. Las soluciones se enfriaron a una temperatura de 0 °C a 8 °C, con el sistema de recirculación fijado en 0 °C, con la finalidad de aumentar la cantidad de CO<sub>2</sub> disuelto, así como disminuir el ruido ocasionado por las burbujas en solución. El tiempo de burbujeo del nitrógeno fue de 5 min y el tiempo de burbujeo del CO<sub>2</sub> fue de 15 min, 30 min y 1 h.

Las mediciones se controlaron con un potenciostato marca Bio-logic modelo SP-300. Los potenciales aplicados al sistema se aplicarán con base en el potencial de reducción estándar del compuesto químico de interés a obtener, principalmente metanol, etanol y ácido fórmico (Tabla 3). Los primeros experimentos se realizaron a temperatura ambiente monitoreando el pH y utilizando iluminación Visible (18 W/m<sup>2</sup>).

La experimentación siguiente se realizó en una celda de corrosión (fabricada por impresión 3D), la cual fue colocada en una cubeta cerrada forrada con papel aluminio para formar un montaje tipo caja de Faraday. La cubeta se cerró de manera adecuada, bloqueando los accesos de la luz con papel aluminio. En los experimentos que se llevaron a cabo con iluminación se colocó una lámpara LED de luz blanca dentro de la cubeta, la cual permaneció encendida durante todo el tiempo de la experimentación. La potencia de la lámpara utilizada fue de 82 W/m<sup>2</sup>. Los experimentos en la oscuridad fueron realizados omitiendo la lámpara LED.

El electrodo de trabajo se montó en la celda de corrosión, la superficie a estudiar se colocó hacia el electrolito soporte y el contacto óhmico se realizó entre el depósito de Au y una placa de cobre con la finalidad de garantizar la conducción eléctrica. Finalmente se realizó el siguiente arreglo: placas de silicio como electrodo de trabajo, como electrodo de referencia Ag/AgCl (3M KCl) y como contraelectrodo alambre de Pt.

### **2.3 Diseño y construcción del prototipo microfluídico**

El prototipo microfluídico se realizó con un diseño computacional basado en las funciones que desempeña de cada uno de los componentes que integran una celda electroquímica convencional. Una vez obtenido el diseño se procedió a fabricar los componentes que integraran el prototipo, cada uno por separado, para ello se empleó un programa de computadora para generar los sólidos (*Solidworks*<sup>®</sup>). Posteriormente se procesaron y generaron los códigos para establecer la ruta de cortado y el código G del diseño. El código se ejecutará en el programa *Match3 Mill* para realizar el trayecto de fabricación en el Controlador Numérico por Computadora (CNC).

# **CAPÍTULO III**

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

En este capítulo se presentan los resultados de la experimentación y análisis de nanoalambres de silicio. Se prepararon las nanoestructuras y se evaluó su actividad fotocatalítica. Se trabajó en la preparación del montaje experimental para llevar a cabo las pruebas de reducción de CO<sub>2</sub>. Se hizo experimentación con técnicas electroquímicas en busca de evaluar el desempeño del sistema de nanoalambres de silicio con nanopartículas de cobre.

## CAPÍTULO III

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

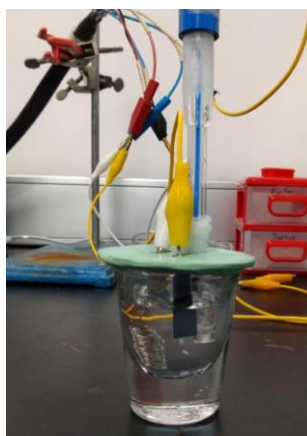
En este capítulo se presentan los resultados de este trabajo de tesis.

#### 3.1 Experimentación: electroquímica, Si<sub>NWs</sub> y celda microfluídica

##### 3.1.1 Montaje de celda electroquímica

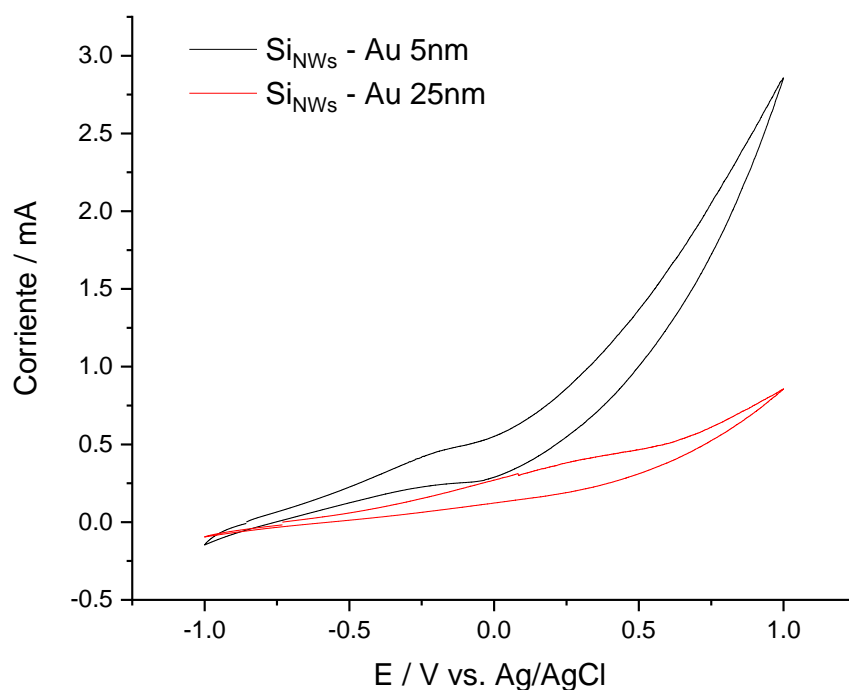
Previo a haber realizado la síntesis de Si<sub>NWs</sub> y el depósito de Au (en la parte posterior de los nanoalambres), se procedió a evaluar el contacto óhmico. Para poder comprobar la existencia del contacto óhmico se empleó la técnica de voltamperometría cíclica.

Se montó una celda electroquímica de tres electrodos a 25 °C, utilizando como electrolito soporte 0.1 M de NaHCO<sub>3</sub>, con un volumen de operación de 20 mL. Como electrodo de trabajo se usó una placa de Si<sub>NWs</sub>, como electrodo de referencia Ag/AgCl (3M KCl) y como contraelectrodo un electrodo de Pt, Figura 15.



**Figura 15.** Celda electroquímica utilizada, mostrando la configuración de la celda y el acomodo de los electrodos.

En la Figura 16 pueden observar las respuestas voltamperométricas de las placas con Si<sub>NWs</sub> con diferentes espesores de Au (5nm y 25nm), obtenida en el sistema 0.1 M NaHCO<sub>3</sub> a 20 mV/s. El intervalo de potencial se estableció entre -1 y 1 V.



**Figura 16.** Respuestas voltamperométricas obtenidas placas con Si<sub>NWs</sub> a dos diferentes espesores del recubrimiento de Au, en el sistema 0.1 M NaHCO<sub>3</sub> a 20 mV/s.

De los voltamperogramas obtenidos, en principio podemos observar que, si se ha logrado un contacto óhmico mismo que nos da pie a seguir con el estudio electroquímico planeado.

Lo que podemos notar de los resultados es que no se obtiene una respuesta electroquímica del electrodo de trabajo, esto se le puede atribuir a diferentes razones; la ventana de potencial es muy amplia y no permite obtener señales características de Au o Ag, la concentración del electrolito soporte es muy baja, etc. El electrodo de trabajo consta de una placa de silicio con nanoalambre de un lado y metalizada de Au por el otro. En el fondo de las estructuras de nanoalambres hay Ag y para algunas muestras hay Cu en la sección superior de los nanoalambres. Dado que son las primeras ocasiones que se hace este tipo de voltamperogramas, podría esperarse los picos de oxidación-reducción de los metales presentes en contacto con la solución (Ag, Cu) y no del Au que no está directamente en contacto.

### 3.1.2 Impedancia de Obleas de Silicio

Se evaluó la resistividad eléctrica de dos muestras (probeta A y B) de obleas de silicio empleadas en la experimentación de este trabajo de tesis. La muestra A hace referencia a la oblea de Si-C y la muestra B es una muestra de  $\text{Si}_{\text{NWs}} - \text{Cu}_{\text{NPs}}$ . Se agradece el apoyo recibido por el Dr. Diego German Espinoza, investigador del CIDESI. Las Figuras 17 y 18, así como la Tabla 4 muestran los resultados de medición de espectroscopia de impedancia eléctrica (sólidos) para dos muestras de obleas de silicio.

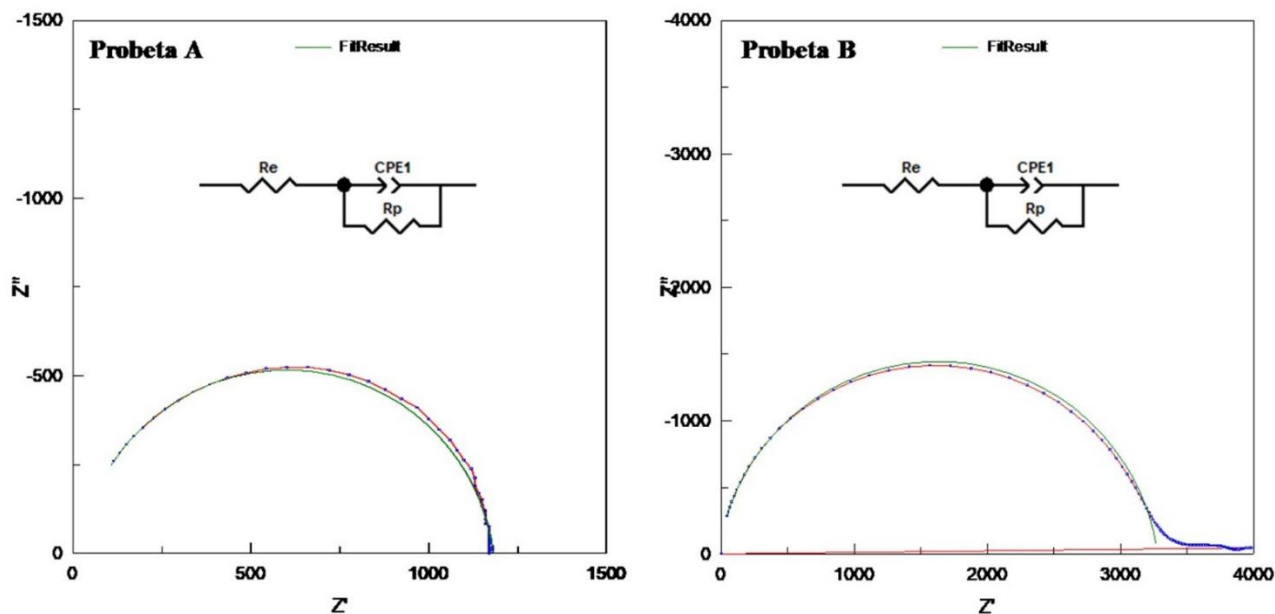
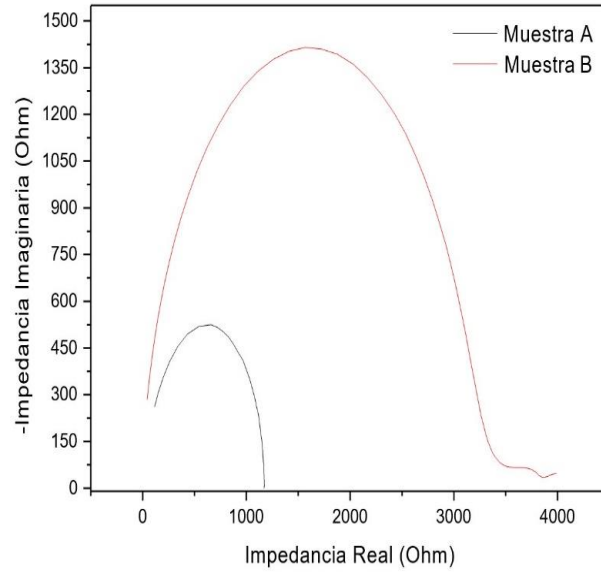


Figura 17. Ajuste de las curvas de impedancia a) probeta A y b) probeta B.

Tabla 4. Medición de impedancia de dos muestras de obleas de silicio para determinación de resistividad eléctrica.

Probeta	Re [kΩ]	CPE1 [nF]	n [Unidades arbitrarias]	Rp [kΩ]
A	$18.07 \pm 1.19$	$1.8500 \pm 0.0673$	$0.92 \pm 0.0028$	$1.163 \pm 0.00321$
B	$21.00 \pm 1.39$	$1.9810 \pm 0.0558$	$0.92 \pm 0.0021$	$3.305 \pm 0.00628$



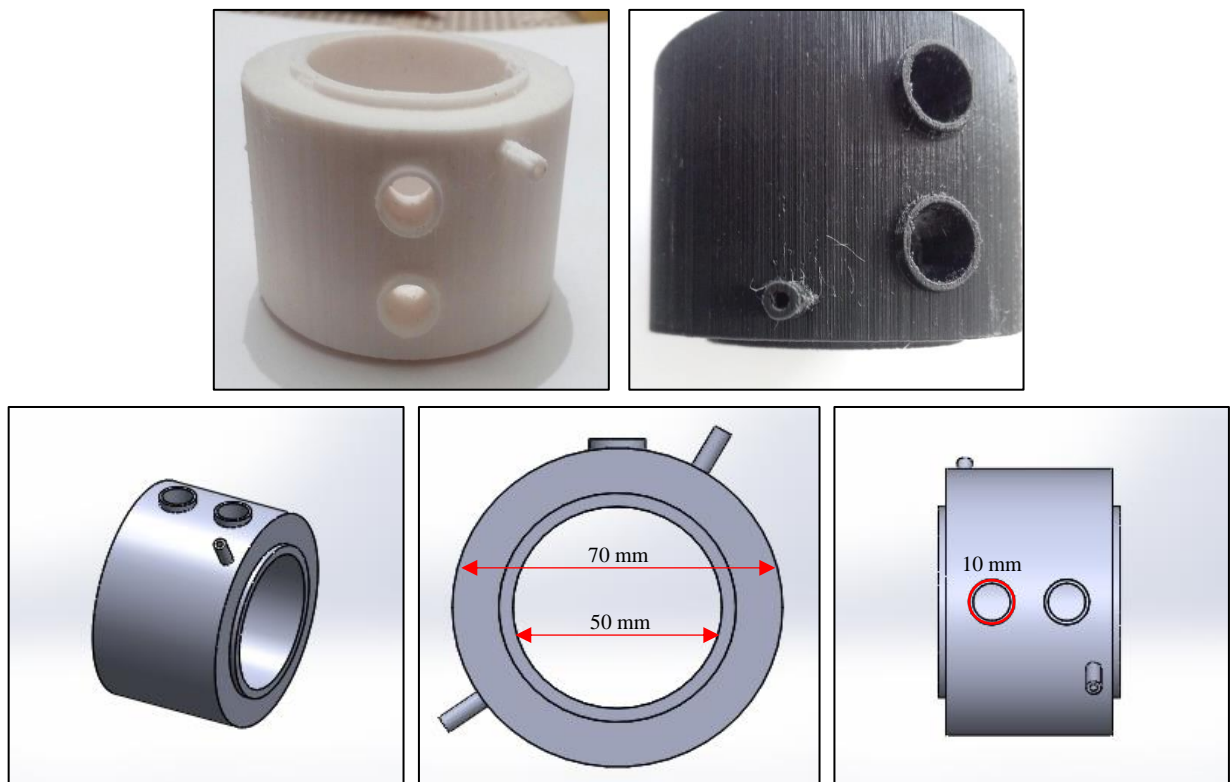


**Figura 18.** Comparación de las curvas de impedancia de las probetas estudiadas.

### 3.2 Diseño de prototipo microfluídico

El diseño para la elaboración de la celda microfluídica se elaboró con el programa *SolidWorks*<sup>®</sup>, este diseño permite la interacción correcta entre los electrodos, tal como una celda electroquímica convencional.

A continuación, en la Figura 19 se muestra de manera esquemática el arreglo propuesto de la celda microfluídica. Como podemos observar el diseño se basa en una celda de recirculación, con la finalidad de poder controlar la temperatura de la solución. La celda se diseñó para poder contemplar los electrodos a utilizarse. En los costados podemos encontrar la entrada y salida del flujo de recirculación, igualmente en la parte superior cuenta con dos entradas para poder colocar el electrodo de referencia y el contraelectrodo. Este arreglo se basa en el diseño de una celda convencional de corrosión, mismo diseño que nos permitirá llevar a cabo la fotoelectrocatalisis.

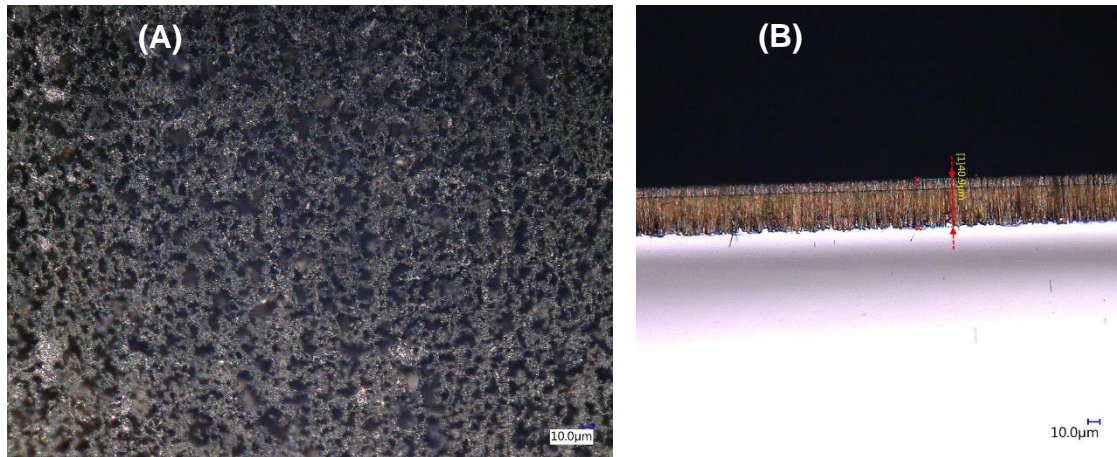


**Figura 19.** Vista desglosada del prototipo de la celda microfluídica en 3D, elaborado en *SolidWorks*<sup>®</sup>.

### 3.3 Caracterización de los Si<sub>NWs</sub> - Cu<sub>NPs</sub>

#### 3.3.1 Microscopia óptica digital (MOD)

En la Figura 20 se presenta la microscopia óptica de la superficie compuesta por. En la Figura 20A podemos apreciar una toma superficial donde se obtuvieron Si<sub>NWs</sub> dispuestos en paquetes o racimos orientados verticalmente al sustrato. En la Figura 20B observamos una vista transversal del catalizador, en ella se visualiza la uniformidad del crecimiento de los Si<sub>NWs</sub>, los cuales tienen una altura de aproximadamente 41  $\mu\text{m}$ . Ambas tomas se realizaron a 500x.

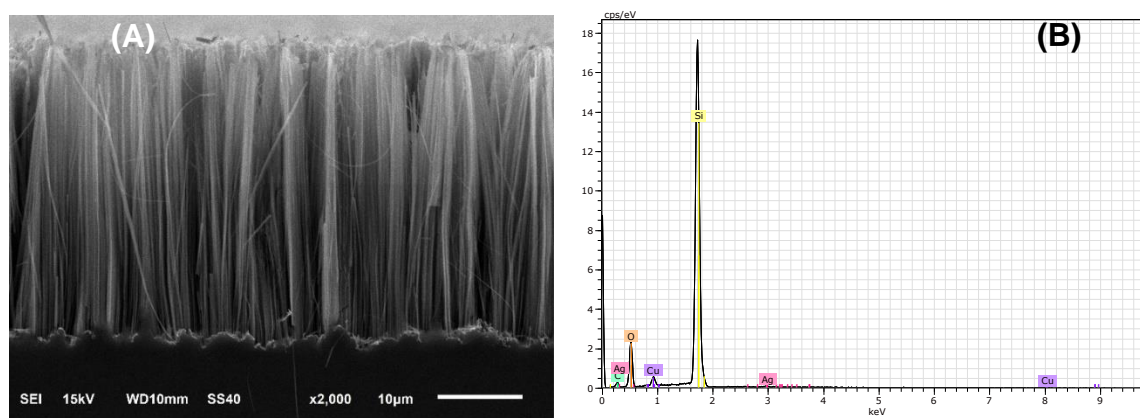


**Figura 20.** (A) Si<sub>NWs</sub> - Cu<sub>NPs</sub> vista superficial 500x; (B) Si<sub>NWs</sub> - Cu<sub>NPs</sub> vista perpendicular 500x.

Estudios anteriores (Robles, 2017) muestran que la longitud óptima de los Si<sub>NWs</sub> depende de la inmersión de la oblea en el depósito de Ag, el mejor tiempo es de 10 s debido a que se logra mayor densidad de racimos que puede conferir mayor resistencia mecánica, dando como resultado una longitud de entre 40 y 50  $\mu\text{m}$ , dicha longitud es la que brinda mejores resultados fotocatalíticos.

### 3.2.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

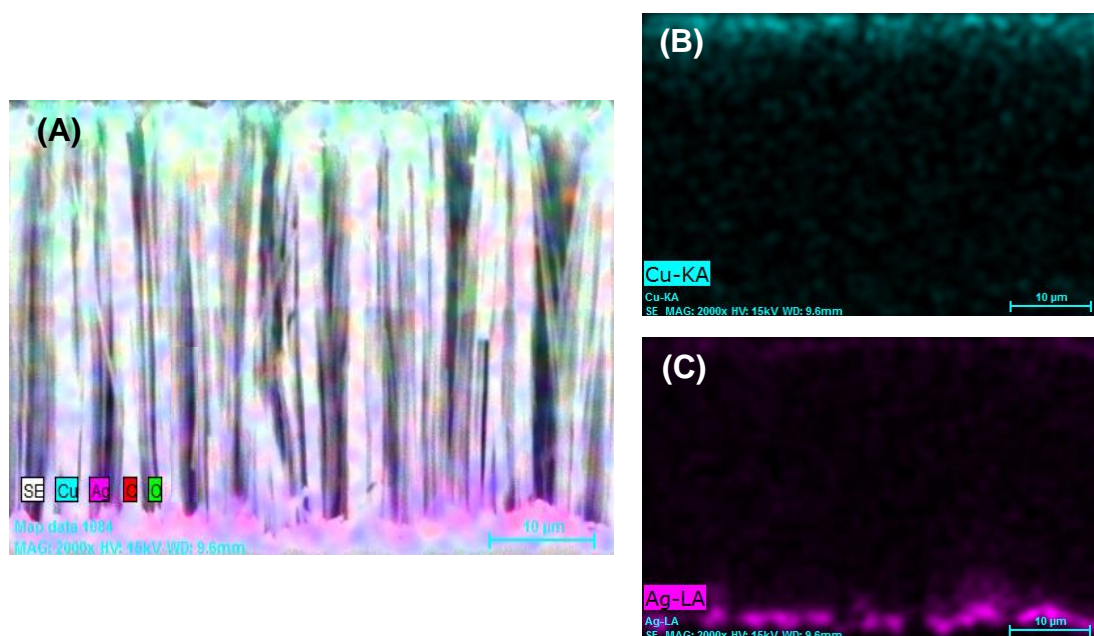
De igual manera se realizó un análisis por microscopía electrónica de barrido en donde se observar la vista transversal de catalizador posterior al depósito de Cu, en este caso las CuNPs fueron depositadas por vía PVD (Figura 21A). La imagen obtenida en ángulo con la superficie, corroboran la agrupación en racimos de los SiNWs y hacen evidente la deformación en las puntas, mostrando así que la estructura tiene cierto grado de flexibilidad.



**Figura 21.** (A) Microfotografía transversal de SiNWs-CuNPs a 2000x; (B) Espectro EDS vista superior de SiNWs-CuNPs

En el análisis elemental EDS de SiNWs-CuNPs muestra los elementos encontrados (Figura 21B), que fueron Ag, O, Cu, y Si, donde se corrobora la presencia de Cu con un porcentaje en masa de  $2.54 \pm 0.17\%$ .

En la Figura 22A se muestra el mapeo de la sección transversal de los SiNWs-CuNPs donde se pudo observar que las CuNPs (color azul) se concentran en la parte superior de los SiNWs y no a lo largo de este (Figura 22B). A su vez, se observa que la AgNPs (color morado) se encuentran ancladas en el fondo de los SiNWs (Figura 22C). Lo anterior representa la existencia de una segunda heterounión entre Si-Ag que pueda incidir en el proceso fotocatalítico.



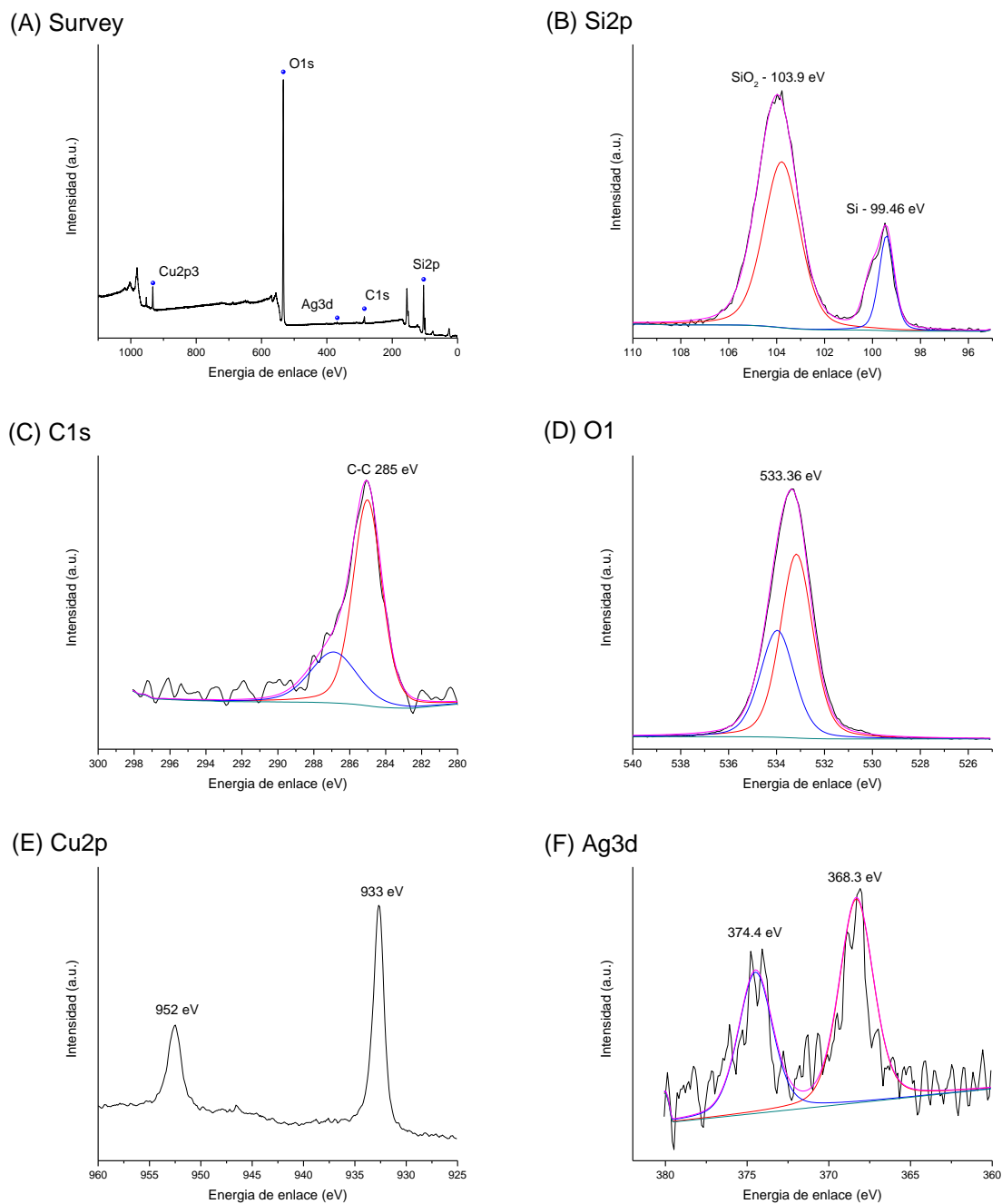
**Figura 22.** (A) Mapeo (15 keV) general de la sección transversal de los Si<sub>NWs</sub>-Cu<sub>NPs</sub> 2000x; (B) Mapeo de Cu<sub>NPs</sub> vista transversal 2000x; (C) Mapeo de Ag<sub>NPs</sub> vista transversal 2000x.

### 3.2.3 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

La composición superficial y estado de oxidación fueron determinados por espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) con un equipo *Thermo Scientific K-Alpha+* (figura 23). El análisis se realizó en la superficie de Si<sub>NWs</sub>-Cu<sub>NPs</sub>, posterior a la realización de la síntesis. Los espectros XPS obtenidos de los Si<sub>NWs</sub>-Cu<sub>NPs</sub> fueron comparados con la base de datos de *Thermo Scientific XPS*. En la Figura 23A se muestran el espectro XPS general (Survey), los elementos encontrados fueron: Cu, O, Ag, C y Si.

Para la región correspondiente al Si2p fueron encontrados dos picos característicos en 103.9 eV y 99.46 eV que coinciden con los reportados para enlaces Si-O y Si-Si, donde tenemos SiO<sub>2</sub> y Si elemental respectivamente (Figura 23B). En la Figura 23C se presenta la región C1s donde se encontró una señal en 285 eV típica del componente C-C característico de carbón adventicio, por lo que no es un elemento estructural. En la Figura 23D puede observarse la señal característica en 533 eV en la región O1s, pico que corresponde a enlaces O-Si presentes en SiO<sub>2</sub>. En la región Cu2p (Figura 23E), se encontraron los dos picos característicos de cobre metálico en 952 eV y 933 eV además de las señales y picos satélite propios del óxido de cobre (II) (Cu<sub>2</sub>O). Finalmente, en la Figura 23F se presenta la región

Ag3d donde se encontró dos picos característicos en 374 eV y 368 eV correspondientes a la plata metálica.

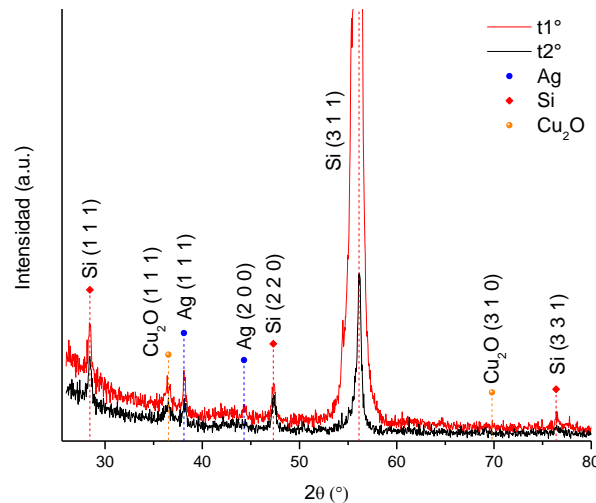


**Figura 23.** Espectros XPS de superficie de Si<sub>NWs</sub>-CuNPs; (A) Survey y regiones; (B) Si2p; (C) C1s; (D) O1; (E) Cu2p y (F) Ag3d.

### 3.2.4 Difracción de Rayos X (DRX)

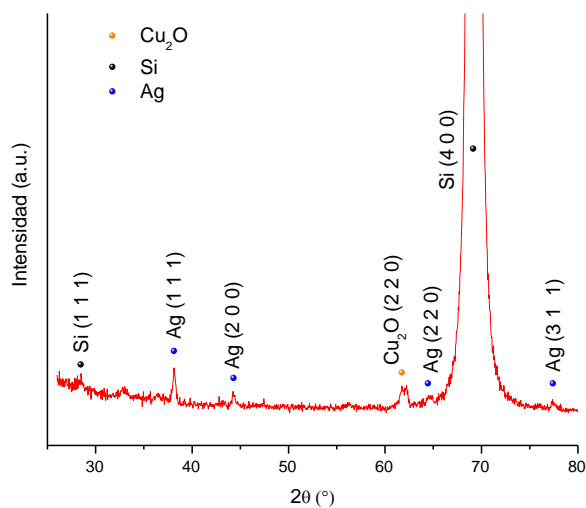
Los difractogramas presentados pertenecen a las superficies de  $\text{Si}_{\text{NWs}} - \text{Cu}_{\text{NPs}}$ , las lecturas se realizaron en un difractómetro de Rayos X marca Bruker, modelo D8 Advance con un tipo de fuente de  $\text{Cu K}\alpha$ , ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ), en modo haz rasante y modo acoplado.

La Figura 24 muestra el difractograma del haz rasante, la medición se realizó con las siguientes características: posición del tubo:  $1^\circ$  y  $2^\circ$ , rango  $2\theta$ :  $2 - 120^\circ$  y  $10 - 120^\circ$ , step size:  $0.5^\circ$ , time/step:  $0.04 \text{ (s)}$ , voltaje:  $40 \text{ kV}$ , corriente:  $40 \text{ mA}$  y tiempo de medición:  $26 \text{ min}$  y  $22 \text{ min}$  respectivamente. La configuración experimental del equipo en modo de haz rasante permite obtener información de la parte superficial de los  $\text{Si}_{\text{NWs}} - \text{Cu}_{\text{NPs}}$ , donde se encuentra el depósito de Cu. Los picos de difracción localizados para el silicio elemental (01-075-0589) se encuentran ubicados en  $28^\circ$ ,  $47^\circ$ ,  $56^\circ$  y  $76^\circ$  de  $2\theta$  que pertenecen a los planos (111), (220), (311) y (331). La plata metálica (01-065-2871) tiene sus picos de difracción ubicados en  $38^\circ$  y  $44^\circ$  de  $2\theta$  que pertenecen a los planos (111) y (200). Finalmente, se logra observar en el difractograma los picos de difracción relacionados al  $\text{Cu}_2\text{O}$  (01-077-0199) en  $36.5^\circ$  y  $70^\circ$  de  $2\theta$  que pertenecen a los planos (111) y (310).



**Figura 24.** Difractogramas de  $\text{Si}_{\text{NWs}} - \text{Cu}_{\text{NPs}}$ , modo haz rasante, ángulo de tubo  $1^\circ$  y  $2^\circ$ .

El en modo acoplado consta en que se mueve el brazo del tubo de rayos-X y el brazo del detector en forma acoplada esto permite realizar la medición de una manera más profunda, en la Figura 25 se observa el difractograma obtenido a partir de las siguientes condiciones: rango  $2\theta$ : 10 - 120 ( $^\circ$ ), step size: 0.5 ( $^\circ$ ), time/step: 0.04 (s), voltaje: 40 kV, corriente: 40 mA y tiempo de medición: 20 min respectivamente. Los picos de difracción localizados para el silicio elemental (01-075-0589) se encuentran ubicados en  $28^\circ$  y  $69^\circ$  de  $2\theta$  que pertenecen a los planos (111) y (400). De igual manera la plata se encuentra en su forma metálica (01-065-2871) y tiene sus picos de difracción ubicados en  $38^\circ$ ,  $44^\circ$ ,  $64^\circ$  y  $77^\circ$  de  $2\theta$  con orientación preferencial en las direcciones (111), (200), (220) y (311). Finalmente, solo se logra observar un pico de difracción relacionado al  $\text{Cu}_2\text{O}$  (01-077-0199) en  $61.5^\circ$  de  $2\theta$  que pertenecen al plano (220).



**Figura 25.** Difractogramas de SiNWs-CuNPs, modo acoplado.



### 3.3 Fotodegradación de Naranja de metilo (NM) utilizando Si<sub>NWs</sub> - Cu<sub>NPs</sub> como catalizadores

Las pruebas de fotocatalisis se realizaron en condiciones atmosféricas mediante iluminación directa con radiación visible ( $\lambda > 450$  nm y  $19$  W/m<sup>2</sup>). Se utilizaron 26 mL de una solución acuosa de naranja de metilo (NM) con una concentración de 20 ppm y un pH de 6. El tiempo de fotodegradación fue durante 150 min y la toma de alícuotas fueron a los 5, 15, 30, 90, 120 y 150 min en presencia de Si<sub>NWs</sub>-Cu<sub>NP</sub>, con un área superficial expuesta de 5 cm<sup>2</sup>. De igual forma se realizó la comparación de los catalizadores realizados por vía PVD y Electroless. Se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu modelo UV-2600 para las determinaciones colorimétricas, la fotodegradación de NM se monitoreo mediante el decaimiento de la banda de absorción en el rango visible (464 nm) correspondiente a la presencia del grupo azo.

#### 3.3.1 Curva de calibración para Naranja de Metilo

Con la finalidad de conocer el proceso de fotodegradación, con respecto a la concentración, se realizó su respectiva curva de calibración para NM. Los espectros de absorción se tomaron de concentraciones conocidas en ppm y los valores obtenidos se graficaron (Absorbancia vs Concentración). Posteriormente se realizó un ajuste lineal de los valores de absorción para generar una curva de calibración, Figura 26.

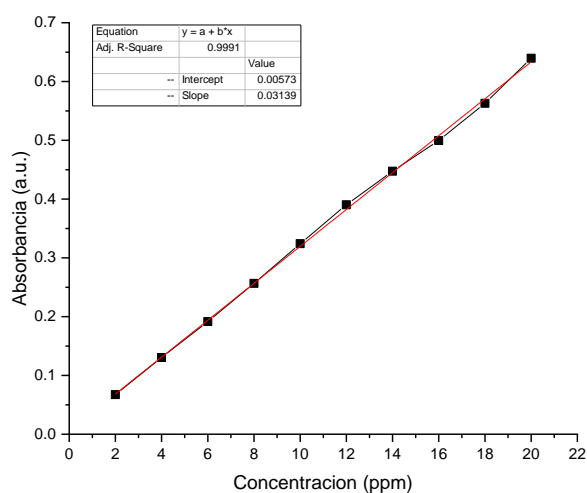
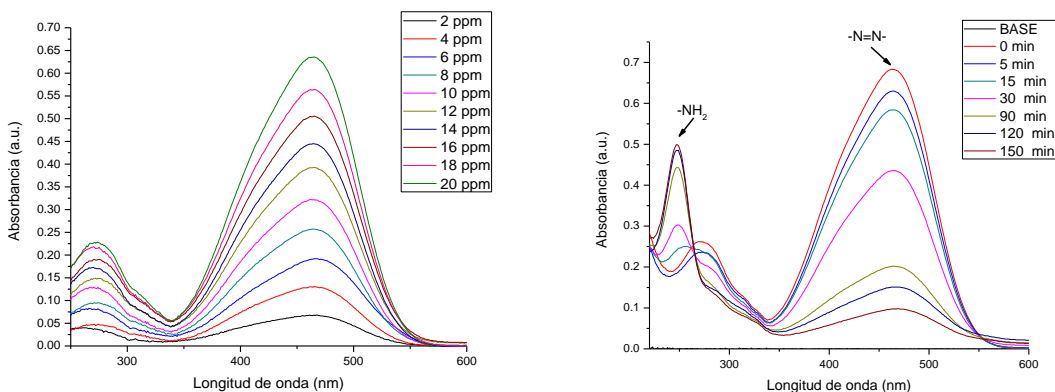


Figura 26. Curva de calibración del Naranja de Metilo.

### 3.3.2 Fotocatálisis del Naranja de Metilo

El NM presenta dos bandas de absorción, ubicadas en 464 nm y 273 nm. La banda ubicada en 464 nm corresponde al doble enlace  $-N=N-$  asociado al grupo cromóforo, responsable del color característico en los colorantes azoicos. El aumento en la longitud de onda sugiere un aumento en la deslocalización en las moléculas de naranja de metilo (Yingying, y otros, 2015).

El cambio en la banda ubicada en 273 nm se asigna a la formación de nuevos productos, la aparición de un nuevo pico indicada la formación de productos aromáticos y la intensidad de este pico de absorción aumenta con el tiempo de reacción. Esto sugiere una descomposición exitosa del colorante NM en la solución mediante la reducción del enlace azo en dos o más estructuras químicas posibles con aminas ( $-NH_2$ ). La aparición de un nuevo pico indica que la decoloración del tinte de NM se debió a la degradación del tinte de la solución, en lugar de solo a la adsorción física. (Yingying, y otros, 2015)



**Figura 27.** Espectros de absorción de UV/Vis correspondiente al naranja de metilo, (A) Dependiente de la concentración; (B) Fotodegradación de NM utilizado  $Si_{NWS}-Cu_{NPS}$  dependiente del tiempo.

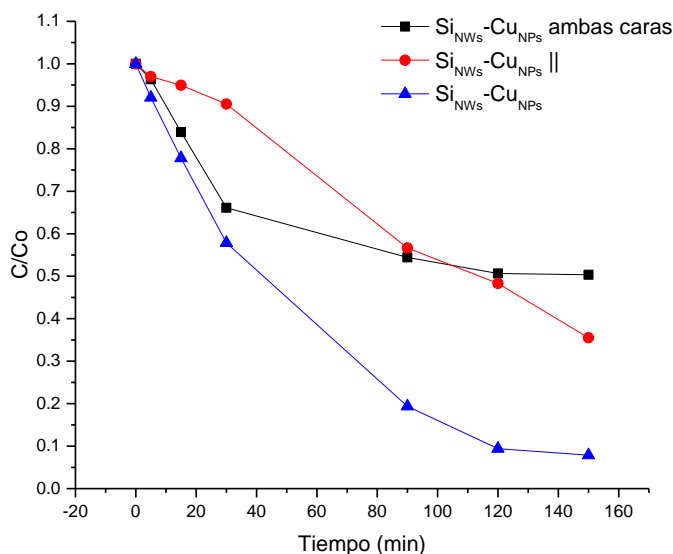
El análisis se llevó a cabo mediante la llamada curva de decoloración donde se monitorearon los cambios de concentración (C) relativa de la concentración inicial ( $C_0$ ) durante el proceso de fotocatálisis de NM en un tiempo de 150 min.

Para lograr obtener un mejor rendimiento fotocatalítico es importante analizar la importancia del arreglo estructural del fotocatalizador utilizado, por tal motivo a continuación se muestra la curva de decoloración (Figura 27 y Figura 28). Como se observa, la degradación de NM es baja cuando el catalizador ( $Si_{NWS} - Cu_{NPS}$ ) se encuentra presente en ambas caras de la placa,

teniendo así una degradación del 44% (Figura 28, línea negra/puntos cuadrados, “Si<sub>NWs</sub>-Cu<sub>NPs</sub> ambas caras”). En este experimento, se ponen dos placas de silicio, una frente a la otra, con las caras paralelas, cortocircuitadas como dos electrodos de trabajo, ambas con la misma modificación de nanoalambres.

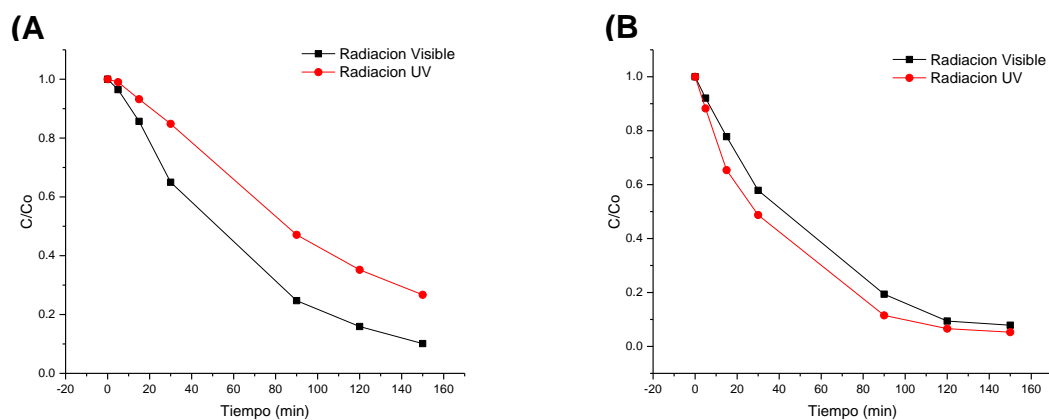
Por otro lado, la actividad catalítica donde la contraparte del catalizador se encuentra en paralelo con el mismo, es de igual forma baja, ya que solo se degradó el 58% (Figura 28, línea roja/puntos circulares, “Si<sub>NWs</sub>-Cu<sub>NPs</sub> ||”). Sin embargo, la velocidad de degradación de NM se incrementa cuando se emplean los Si<sub>NWs</sub> - Cu<sub>NPs</sub> como catalizador, obteniendo así un 92% de degradación (Figura 28, línea azul/puntos triangulares, “Si<sub>NWs</sub>-Cu<sub>NPs</sub>”). Dichas mediciones se evaluaron bajo irradiación Visible.

La actividad fotocatalítica de las nanoestructuras de Si<sub>NWs</sub>-Cu<sub>NPs</sub> fue monitoreada *in situ*. Dicho monitoreo se divide en tres etapas, la primera etapa consta del estudio comparativo con respecto al arreglo estructural de catalizador (Figura 28). La segunda etapa evalúa la degradación de NM utilizando Si<sub>NWs</sub> con Cu<sub>NPs</sub> depositadas vía PVD y vía electroless. De igual forma, en esta sección se evalúa la influencia de la radiación emitida para llevar a cabo la fotocatalisis, Visible y UV (Figura 29). Finalmente, la tercera etapa realiza un estudio comparativo entre la estructura de Si<sub>NWs</sub> y la estructura de Si<sub>NWs</sub> - Cu<sub>NPs</sub> depositadas vía PVD y Electroless bajo radiación visible (Figura 29).



**Figura 28.** Estudio comparativo del arreglo del catalizador mediante la fotodegradación de NM, utilizando radiación visible.

A continuación, podemos observar la degradación de NM utilizando  $\text{Si}_{\text{NWs}}$  con  $\text{Cu}_{\text{NPs}}$  depositadas (A) vía PVD y (B) vía Electroless, (Figura 29). De igual forma en cada uno de los gráficos se observa la influencia de la radiación emitida para llevar a cabo la fotocatalisis, radiación Visible y UV.

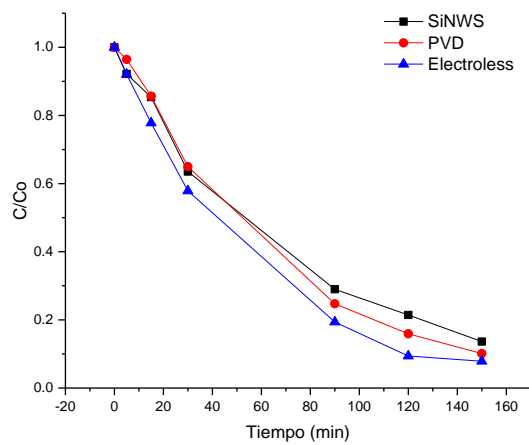


**Figura 29.** Degradación de NM utilizando  $\text{Si}_{\text{NWs}}$  con  $\text{Cu}_{\text{NPs}}$  depositadas (A) vía PVD y (B) vía Electroless. Las líneas negras y rojas corresponden a los casos con iluminación visible y UV, respectivamente.

Las  $\text{Cu}_{\text{NPs}}$  depositadas vía PVD tiene una actividad catalítica optima cuando se irradia con luz visible, ya que obtenemos un 90% de degradación, mientras que cuando se irradia con UV solamente obtenemos un 73%. En contraste, al depositar  $\text{Cu}_{\text{NPs}}$  por vía Electroless obtenemos que mediante radiación Visible obtenemos un 92% de degradación y mediante radiación UV se obtiene un 94% de degradación de NM, sin embargo, aunque esta última medición tenga un porcentaje mayor es mucho más factible poder trabajar con un fotocatalizador bajo radiación visible.

Finalmente, se realiza un estudio comparativo entre la estructura de  $\text{Si}_{\text{NWs}}$  y la estructura de  $\text{Si}_{\text{NWs}} - \text{Cu}_{\text{NPs}}$  depositadas vía PVD y electroless bajo radiación visible (Figura 30). Se observa que, la degradación de NM tiene un rendimiento más bajo en ausencia de  $\text{Cu}_{\text{NPs}}$ , obteniendo solo el 86% de degradación. Por otro lado, la actividad catalítica de  $\text{Si}_{\text{NWs}} - \text{Cu}_{\text{NPs}}$  depositadas vía PVD es un poco más baja, ya que solo se degradó el 90 %, a comparación de

la velocidad de degradación de NM que se incrementa cuando las  $\text{Cu}_{\text{NPs}}$  son depositadas vía Electroless, la cual obtuvo un porcentaje total 92 %.



**Figura 30.** Estudio comparativo entre la degradación de NM con estructuras de  $\text{Si}_{\text{NWS}}$  y  $\text{Si}_{\text{NWS}} - \text{Cu}_{\text{NPs}}$  depositadas vía PVD y electroless bajo radiación visible.

### 3.4 Respuesta electroquímica de los electrodos de trabajo

#### 3.4.1 Voltamperometría cíclica

Se realizó un conjunto de experimentos por voltamperometrías cíclicas utilizando nanoalambres de silicio ( $\text{Si}_{\text{NWs}}$ ) así como  $\text{Si}_{\text{NWs}}$  con depósito de nanopartículas de cobre ( $\text{Si}_{\text{NWs}}\text{-CuNPs}$ ) como electrodos de trabajo. Así mismo, se experimentó con el sustrato de silicio cristalino sin modificar ( $\text{Si-C}$ ). Se realizaron barridos cíclicos en la ventana de potencial  $-1.5$  a  $1.0$  V, tomando en consideración la posible aparición de señales de potenciales de oxido-reducción de los materiales presentes (Ag,Cu), a una velocidad de  $20$  mV/s en sentido catódico, es decir, el barrido comenzó desde el potencial de circuito abierto (OCP) del electrodo de trabajo hacia  $-1.5$  V, en donde se invirtió el potencial hacia  $1.0$  V. Considerando los tres electrodos de trabajo mencionados, se estudió el efecto de la luz visible y del  $\text{CO}_2$  sobre los mismos. Se utilizaron dos electrolitos soporte:  $\text{NaHCO}_3$   $0.1$  M (blanco) y  $\text{NaHCO}_3$   $0.1$  M con  $\text{CO}_2$ , al cual en adelante se le llamara simplemente  $\text{CO}_2$ . En la Tabla 5 se puede apreciar el detalle de los experimentos realizados.

**Tabla 5.** Experimentos realizados por voltamperometría cíclica.

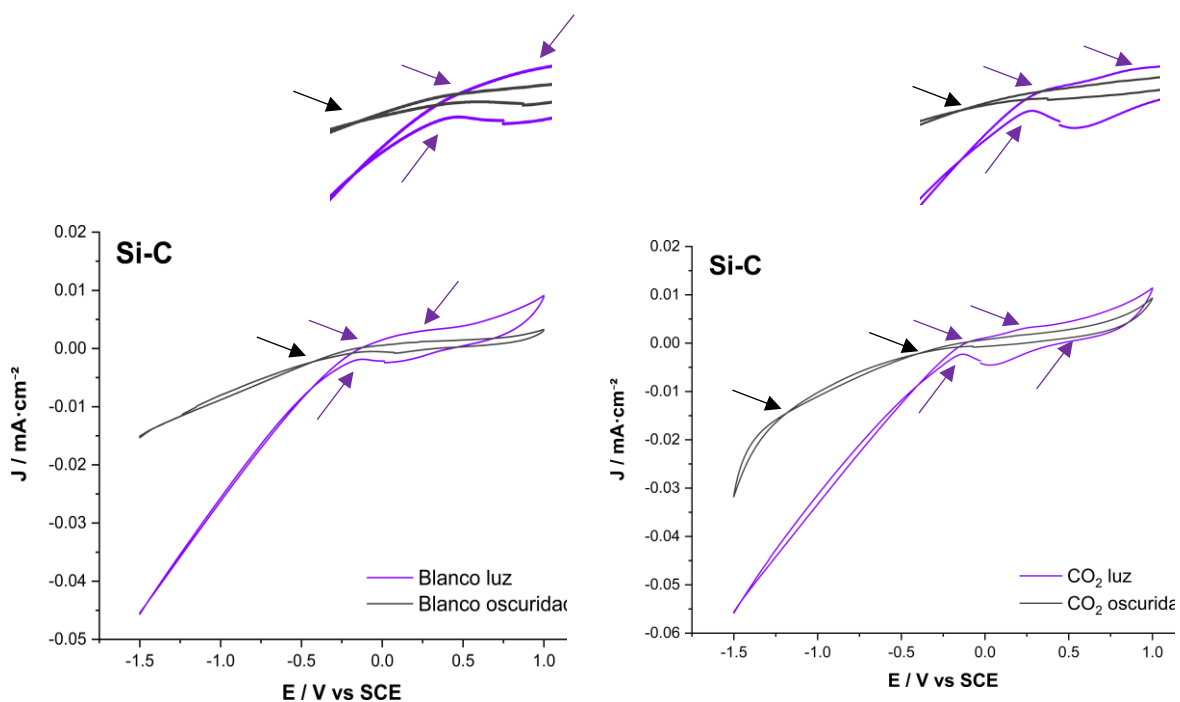
Electrodo de trabajo	Blanco		$\text{CO}_2$	
	Luz	Oscuridad	Luz	Oscuridad
Si-C	X	X	X	X
$\text{Si}_{\text{NWs}}$	X	X	X	X
$\text{Si}_{\text{NWs}}\text{-CuNPs}$	X	X	X	X

#### 3.4.2 Efecto de la luz en cada electrolito soporte

Se estudió el efecto de la luz sobre los electrodos de trabajo en cada electrolito soporte. En los voltamperogramas mostrados en la Figura 31, se aprecia el comportamiento de la densidad de corriente sobre el electrodo de trabajo Si-C con ambos electrolitos y se varía entre la presencia y ausencia de la luz. Es posible notar que la densidad de corriente se incrementó en presencia de la luz en ambos casos, es decir, en el blanco y con  $\text{CO}_2$ . Asimismo, es posible observar que en ambos electrolitos soporte, en presencia de luz, se encontraron dos picos anchos: uno catódico entre  $0.0\text{-}0.25$  V y otro anódico

aproximadamente en 0.25 V. El pico catódico se ha asociado a la reducción del bicarbonato hasta formiato, incluso a la conversión del  $\text{HCO}_3^-$  en  $\text{CO}_3^{2-}$ , mientras que el pico anódico se ha atribuido a la oxidación del sustrato o de metales sobre la superficie del electrodo (Hosseini et al., 2018).

La presencia de un pico anódico en ausencia de metales sobre la superficie del Si-C implica que la superficie del electrodo se oxida por la imposición de la diferencia de potencial. Ya que el sustrato es de silicio, existe la posibilidad de que se forme  $\text{SiO}_2$  en el proceso. Por otro lado, el pico catódico aparece más pronunciado en presencia de  $\text{CO}_2$  con luz. Esto podría deberse a una mayor cantidad de especies reducidas en la superficie del electrodo en presencia de  $\text{CO}_2$ . Este gas, al disolverse en agua, produce  $\text{H}_2\text{CO}_3$  el cual puede ionizarse para producir  $\text{HCO}_3^-$ , formándose así más especies en la disolución, las cuales se pueden reducir.



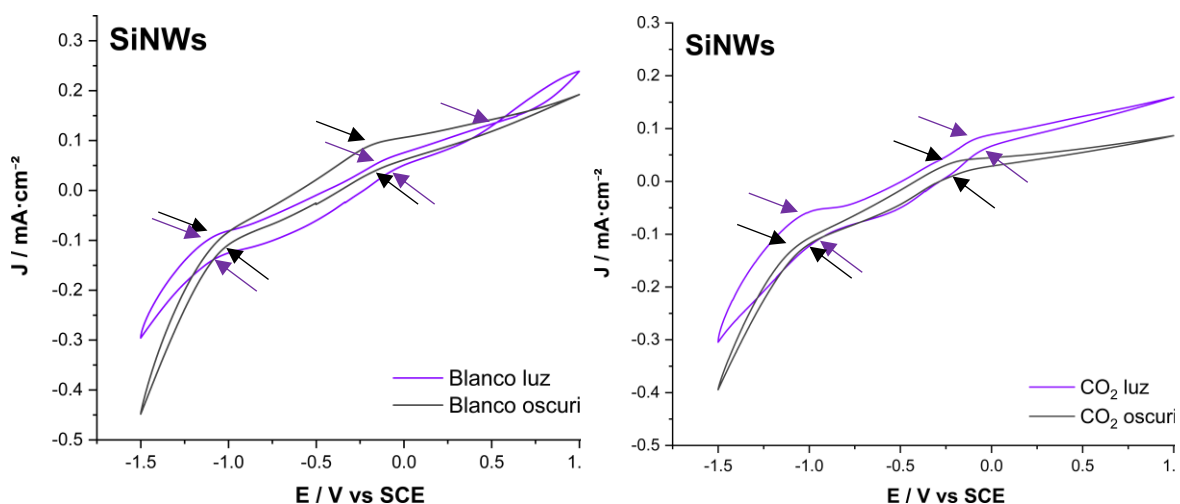
**Figura 31.** Efecto de la luz en el blanco (izq.) y  $\text{CO}_2$  (der.) en el electrodo de trabajo Si-C. La velocidad de barrido fue de 20 mV/s en sentido catódico iniciando en el OCP del electrodo de trabajo. En ambas figuras se ha colocado una amplificación en la parte superior.

Es importante señalar que los picos catódico y anódico también fueron observados en ambos electrolitos en la oscuridad, pero con menor intensidad. En efecto, se observó una mayor densidad de corriente con el electrolito soporte de  $\text{CO}_2$  en presencia de luz con el electrodo de trabajo Si-C.

Con respecto al electrodo de trabajo  $\text{Si}_{\text{NWS}}$  (Figura 32), se obtuvo un comportamiento similar al de Si-C. Es posible apreciar los mismos picos anódicos y catódicos en ambos electrolitos soporte, tanto en la luz como en la oscuridad. No obstante, la primera diferencia con respecto del electrodo Si-C es la mayor densidad de corriente observada con los  $\text{Si}_{\text{NWS}}$  en ambos electrolitos y en luz como en oscuridad. Además, se observó la presencia de dos picos anchos catódicos, los cuales se obtuvieron más pronunciados en ambos electrolitos cuando se aplicó luz. El primer pico, en el blanco, se obtuvo alrededor de 0.25 V mientras que con  $\text{CO}_2$  se encontró en aproximadamente  $-0.25$  V. Este pico se atribuye a la reducción del bicarbonato. El desplazamiento del potencial de pico hacia valores menos positivos podría implicar que las especies son más fáciles de reducir en presencia de  $\text{CO}_2$ . El segundo pico ancho fue observado en ambos casos aproximadamente en  $-0.5$  V y se atribuye a la evolución de hidrógeno (Hosseini et al., 2018).

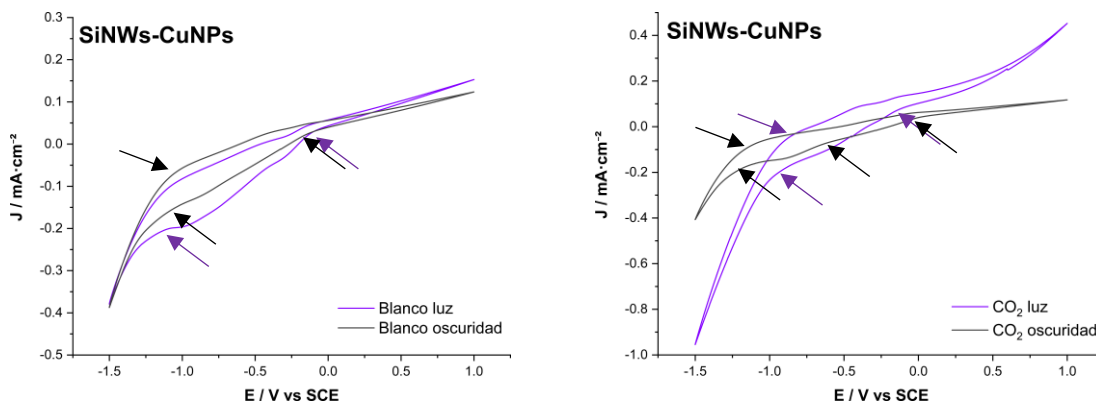
Dos picos anódicos fueron observados en ambos electrolitos en presencia de luz. El primero se encontró en aproximadamente  $-1.0$  V y el segundo entre  $-0.25$  V y 0.0 V. El primero puede atribuirse a la oxidación de la plata metálica que se encuentra presente en la base de los  $\text{Si}_{\text{NWS}}$  mientras que el segundo a la oxidación del sustrato de silicio. El primer pico aparece ligeramente más pronunciado en presencia del  $\text{CO}_2$  y bajo iluminación, lo cual podría implicar que hay una mayor oxidación en presencia de este gas. Por otro lado, en la oscuridad y en ambos electrolitos, sólo se observó el segundo pico mientras que el primero no se alcanza a formar, incrementándose la densidad de corriente de forma casi lineal hasta el segundo pico. Este comportamiento implica que los  $\text{Si}_{\text{NWS}}$  presentan una actividad mayor en presencia de la luz.





**Figura 32.** Efecto de la luz en el blanco (a) y  $\text{CO}_2$  (b) en el electrodo de trabajo  $\text{Si}_{\text{NWs}}$ . La velocidad de barrido fue de 20 mV/s.

En la Figura 33 se muestran los voltamperogramas del efecto de la luz sobre los  $\text{Si}_{\text{NWs}}-\text{Cu}_{\text{NPs}}$ . Al igual que con el electrodo de  $\text{Si}_{\text{NWs}}$ , se obtuvieron los mismos picos anódicos y catódicos en potenciales similares. Sin embargo, las diferencias principales residen en el área de los voltamperogramas y en la definición de los picos. En ambos electrolitos y en la oscuridad, los voltamperogramas son más anchos que los obtenidos con  $\text{Si}_{\text{NWs}}$  y  $\text{Si}-\text{C}$ . Los voltamperogramas realizados en la oscuridad son de densidad de corriente comparable a los obtenidos en la luz. Además, los dos picos catódicos atribuidos a la reducción del bicarbonato y a la evolución de hidrógeno tienden a fusionarse en una sola banda, siendo este comportamiento más apreciable en la luz. La misma observación se puede apreciar en los picos anódicos. Este comportamiento se puede atribuir a la adsorción de especies sobre el electrodo de trabajo (Hosseini et al., 2018). Lo anterior observado permite inferir que el electrodo de  $\text{Si}_{\text{NWs}}-\text{Cu}_{\text{NPs}}$  permite una mayor actividad fotoelectrocatalítica que, con los otros dos electrodos, por lo tanto, podría ser más viable su empleo en la reducción de  $\text{CO}_2$ .

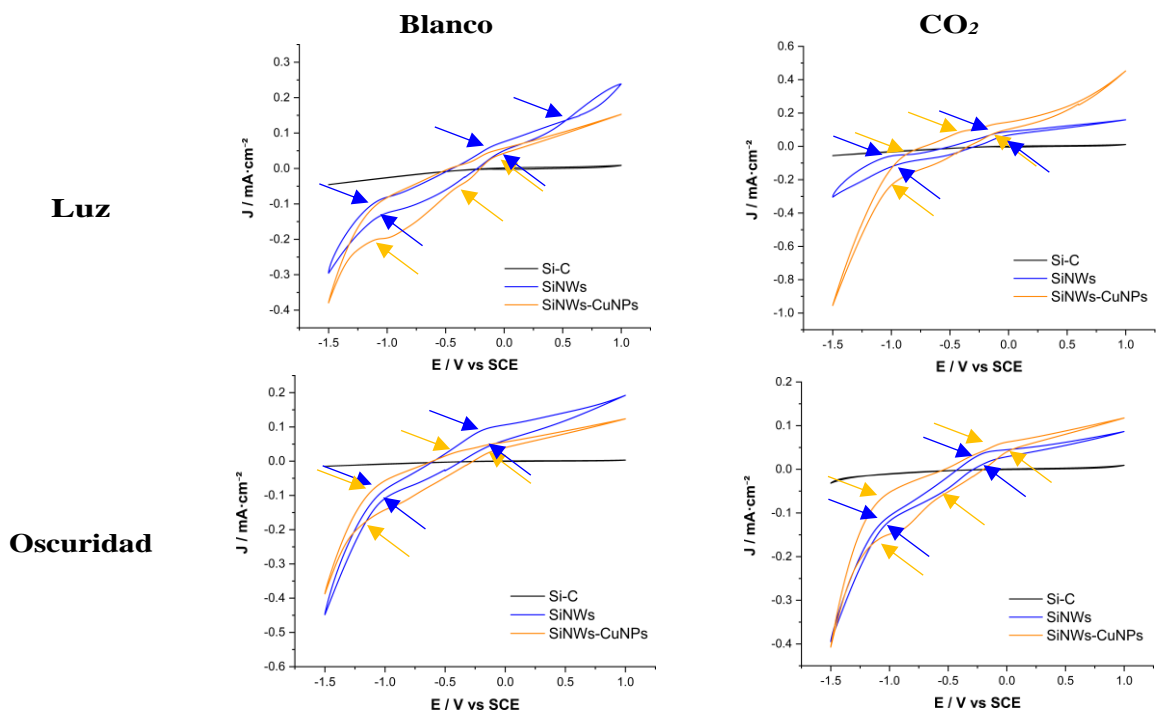


**Figura 33.** Efecto de la luz en el blanco (a) y CO<sub>2</sub> (b) en el electrodo de trabajo Si<sub>NWs</sub>-CuNPs. La velocidad de barrido fue de 20 mV/s.

### 3.4.3 Efecto del electrodo de trabajo

El efecto de la luz y del CO<sub>2</sub> sobre cada electrodo de trabajo se puede visualizar fácilmente al comparar los voltamperogramas de los tres electrodos al mismo tiempo. Esto se muestra en la Figura 34, en donde la explicación anterior sobre los efectos de la luz y del CO<sub>2</sub> se puede observar de forma rápida. Se aprecia que en ambos electrolitos soporte y tanto en la luz como en la oscuridad, la densidad de corriente obtenida con el Si-C fue mucho menor que con el resto de los electrodos. De la misma manera, en casi cada combinación de factores, el electrodo que produjo una densidad de corriente mayor fue el Si<sub>NWs</sub>-CuNPs. La excepción podría encontrarse en la combinación de los factores blanco y oscuridad, en donde la densidad de corriente obtenida con los Si<sub>NWs</sub> y Si<sub>NWs</sub>-CuNPs parece ser bastante similar.

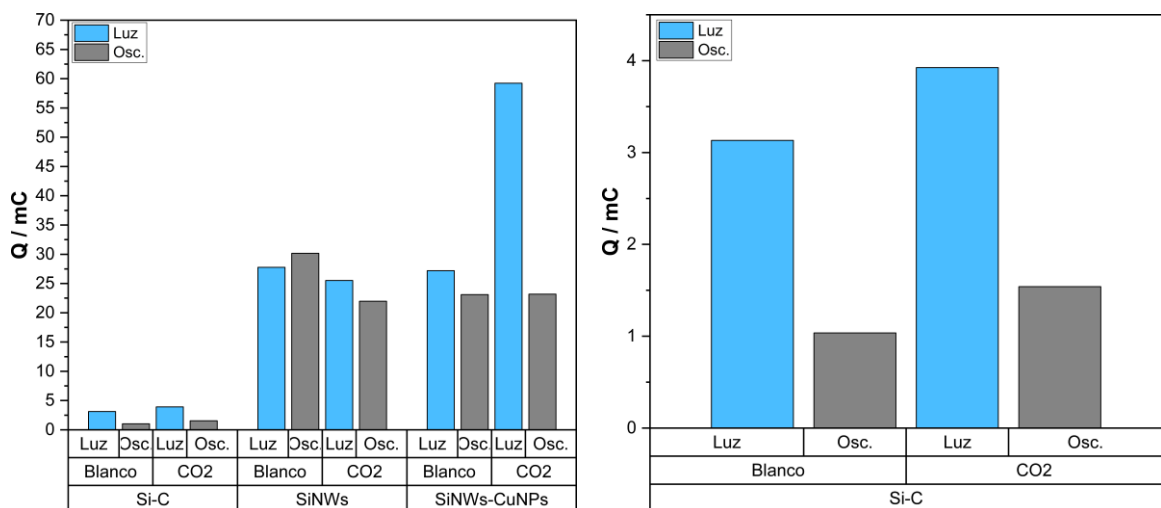
Sin embargo, es difícil establecer si se obtiene una mayor densidad de corriente en la luz o en la oscuridad y en presencia o ausencia de CO<sub>2</sub> al observar únicamente los voltamperogramas cíclicos. Por este motivo, se determinó la carga eléctrica circulada para cada voltamperograma mostrado en la Figura 35.



**Figura 34.** Comparación de los efectos del  $\text{CO}_2$  y de la luz en cada electrodo de trabajo. La velocidad de barrido fue de 20 mV/s.

En la Figura 35 se muestra el cálculo de la carga eléctrica para cada voltamperograma cíclico mostrado anteriormente. En la misma se muestran agrupados por electrodo de trabajo y por cada efecto estudiado los valores de las cargas eléctricas calculadas. En ella se puede apreciar, primeramente, que la carga eléctrica es mayor cuando los electrodos son irradiados con la luz. La única excepción encontrada a este comportamiento fue con los  $\text{Si}_{\text{NWs}}$  en el blanco, donde la carga fue mayor en la oscuridad que en la luz. Esto posiblemente se deba a la pasivación de la superficie del electrodo por la formación de óxidos menos conductores. Para determinar esto, es necesario realizar réplicas por cada combinación de efectos luz/electrolito estudiado.

Por otro lado, es difícil determinar si la carga eléctrica se incrementa en presencia de  $\text{CO}_2$  ya que no se encontró una tendencia entre los electrodos estudiados. En el caso del Si-C (Figura 35 der.) la carga fue mayor en presencia de  $\text{CO}_2$ . Con respecto del electrodo de  $\text{Si}_{\text{NWs}}$ , la carga fue mayor en el blanco. Por su parte, en el electrodo de  $\text{Si}_{\text{NWs}}-\text{Cu}_{\text{NPs}}$ . El resultado fue mixto, la carga fue mayor con  $\text{CO}_2$  sólo en presencia de luz, ya que en la oscuridad se encontraron valores de carga bastante similares en ambos electrolitos soporte, es decir, en ausencia y presencia de  $\text{CO}_2$ . Nuevamente, es necesario realizar réplicas en cada combinación de efecto luz/electrolito para esclarecer el efecto del  $\text{CO}_2$  en la carga eléctrica.



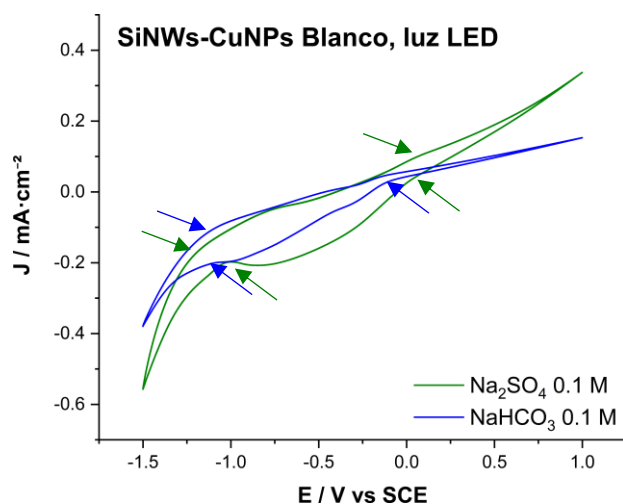
**Figura 35.** Carga eléctrica determinada para cada voltamperograma cíclico (izq.). Detalle de la carga eléctrica para el electrodo de Si-C (der.).

La alta densidad de corriente, reflejada en la carga, es evidencia de una mayor actividad electroquímica en los electrodos formados por nanoalambres y en presencia de luz. Esto es debido a que los nanoalambres de silicio exhiben una mayor actividad catalítica que la estructura de silicio original. Los nanoalambres tienen una mayor área superficial y por tanto un número mayor de sitios activos y una mayor capacidad de absorción de fotones (Yang et al., 2016). Además, los nanoalambres son más antirreflejantes que la oblea de silicio, lo cual permite una mayor captación de la luz, mejorando así la fotocorriente obtenida con el material nanoestructurado (F. L. Wu et al., 2017). Por otro lado, la deposición de metales sobre semiconductores puede mejorar las propiedades fotocatalíticas de los mismos (Amdouni et al., 2018) como se pudo comprobar con el electrodo formado por Si<sub>NWs</sub>-CuNPs. Por tanto, los Si<sub>NWs</sub> con o sin depósito metálico pueden ser una buena opción para la reducción fotoelectrocatalítica del CO<sub>2</sub>, ya que se ha reportado que los nanoalambres de silicio poseen la capacidad de incrementar el rendimiento de una amplia gama de sensores (Franz et al., 2020).

### 3.4.4 Comparativa con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como electrolito soporte

Con el fin de corroborar la respuesta electroquímica del bicarbonato sobre el electrodo de trabajo, se determinó a cambiar de electrolito soporte. El electrolito seleccionado fue Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M. Sin embargo, solo fue posible realizar la experimentación sin CO<sub>2</sub> en presencia de luz con el electrodo de Si<sub>NWs</sub>-CuNPs. En la Figura 36 se muestran los

voltamperogramas cíclicos obtenidos bajo estas condiciones en presencia de  $\text{NaHCO}_3$  y de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , ambos a concentración 0.1 M. Se puede apreciar que en el voltamperograma del  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aparecen dos picos anódicos: el primero en aproximadamente  $-0.75$  V y el segundo alrededor de  $0.0$  V. Estos picos se pueden relacionar con la oxidación de los metales presentes en los nanoalambres, como el cobre, mientras que el segundo se puede atribuir a la oxidación del sustrato. Sin embargo, en la región catódica sólo se observó una banda ancha que abarca desde  $0.0$  V hasta  $-1.0$  V, donde comienza la evolución de hidrógeno. No se observaron picos adicionales que se pudieran atribuir a la reducción del bicarbonato ni del  $\text{CO}_2$ , por supuesto, ya que ambos se encuentran ausentes en el electrolito de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Esta banda ancha podría explicarse con la adsorción de las especies propias del electrolito soporte (Hosseini et al., 2018) ya que los nanoalambres son capaces de adsorber especies en su enorme área superficial (Cao et al., 2016). El resultado obtenido con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  puede ser prometedor ya que se obtuvo una respuesta electroquímica con un electrolito diferente del  $\text{NaHCO}_3$ , permitiendo la posibilidad de sustituirlo porque los bicarbonatos neutralizan las especies ácidas formadas por el producto de reducción de  $\text{CO}_2$ , como lo es el ácido fórmico (Blom et al., 2020).



**Figura 36.** Comparación de voltamperogramas cíclicos obtenidos con  $\text{NaHCO}_3$  0.1 M y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M en ausencia de  $\text{CO}_2$  y con luz sobre el electrodo de  $\text{Si}_{\text{NWs}}\text{-CuNPs}$ . La velocidad de barrido fue de 20 mV/s.

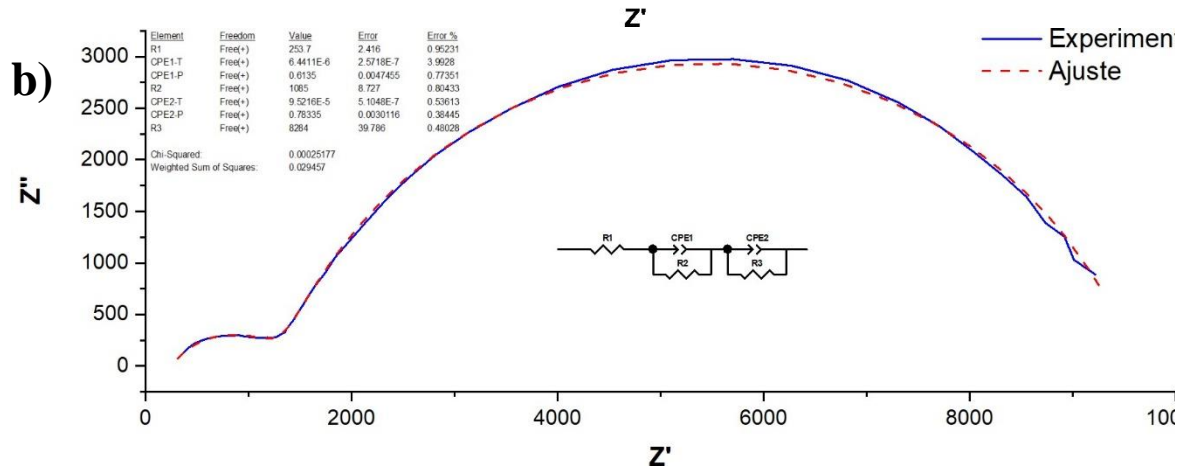
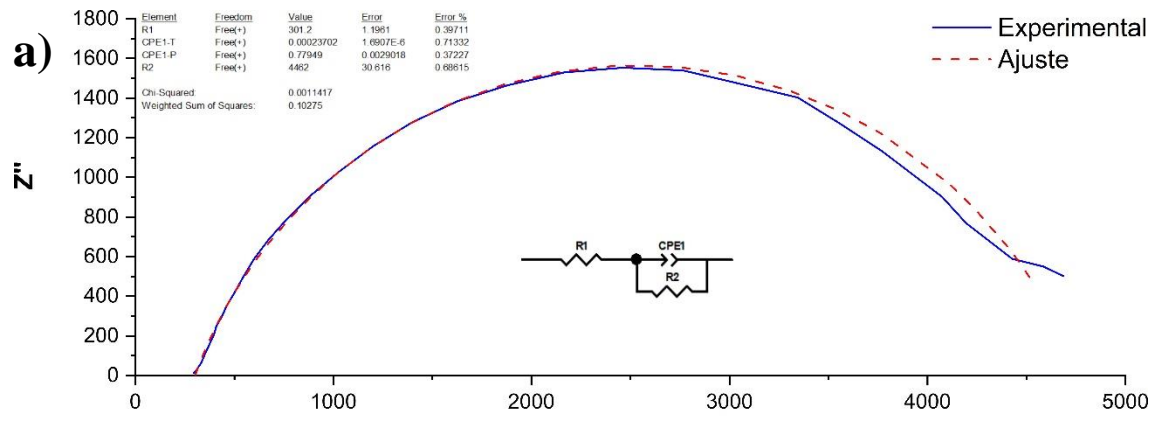
### 3.4.5 Impedancia electroquímica

Al igual que con la voltamperometría cíclica, se estudió por impedancia electroquímica la respuesta de los electrodos de Si-C, Si<sub>NWs</sub> y Si<sub>NWs</sub>-CuNPs en presencia y ausencia tanto de CO<sub>2</sub> como de la luz. En la Tabla 6 se muestra la relación de los experimentos realizados por impedancia electroquímica. Los experimentos con la marca en rojo (C) fueron realizados, pero no se obtuvo un resultado favorable. En el resto, los resultados de los espectros se muestran más adelante. Todos los datos fueron ajustados utilizando el programa ZView versión 2.70, donde se obtuvo un buen ajuste en cada espectro. Las resistencias obtenidas se muestran en Ohm. Por otro lado, se determinó la resistencia por impedancia de una oblea de silicio cristalino en CIDESI, en donde se reportó en valor de 3305 Ω (ver el Apéndice A, probeta B).

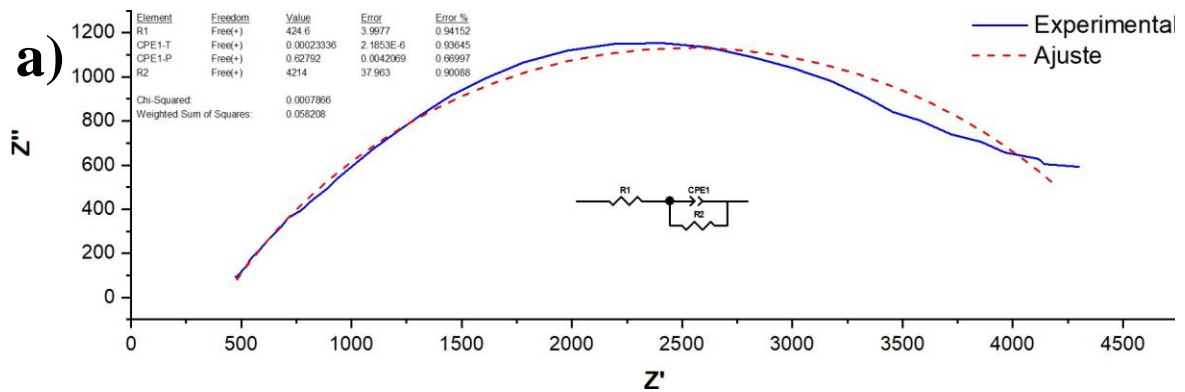
**Tabla 6.** Experimentos realizados por impedancia electroquímica.

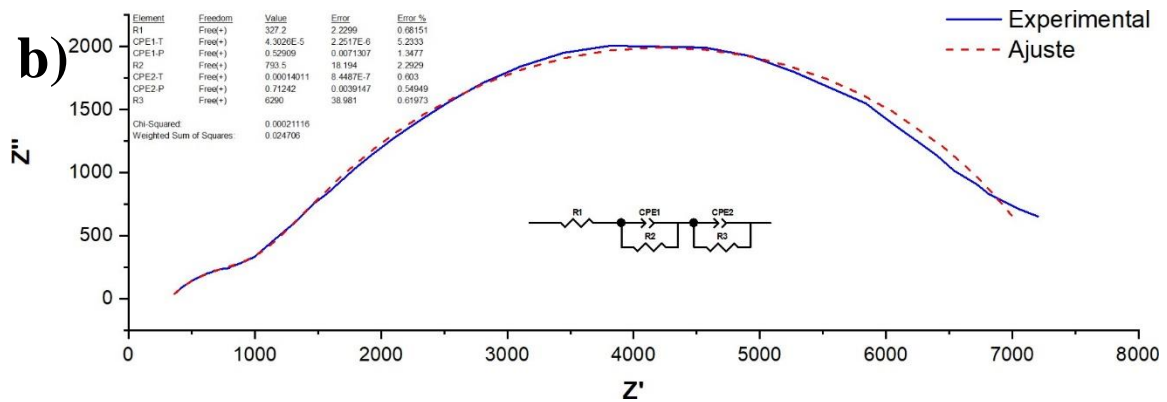
Electrodo de trabajo	Blanco		CO <sub>2</sub>	
	Luz	Oscuridad	Luz	Oscuridad
Si-C	C	C	C	C
Si <sub>NWs</sub>	C	C	C	C
Si <sub>NWs</sub> -CuNPs	C	C	C	C

Los datos obtenidos con el electrodo de Si<sub>NWs</sub> se muestran en las Figuras 37 y 38. En cada una se muestra el circuito equivalente ajustado, así como los datos de la regresión. Al comparar el valor de la resistencia de la oblea de silicio (3305 Ω) con respecto de las encontradas con los Si<sub>NWs</sub>, se puede notar que son mayores en este último. Esto se debe a que en la impedancia electroquímica las mediciones se realizaron en un medio acuoso en donde los portadores de carga son los iones, encontrando la corriente eléctrica una mayor resistencia. En contraste, la determinación de la impedancia de la oblea se realizó en seco, donde la corriente eléctrica fluyó directamente desde un conductor metálico en contacto con la oblea de silicio cristalino.



**Figura 37.** Comparación de espectros de impedancia con el electrodo  $\text{Si}_{\text{NWs}}$  en el blanco. a) luz y b) oscuridad.





**Figura 38.** Comparación de espectros de impedancia con el electrodo Si<sub>NWs</sub> en CO<sub>2</sub>. a) luz y b) oscuridad.

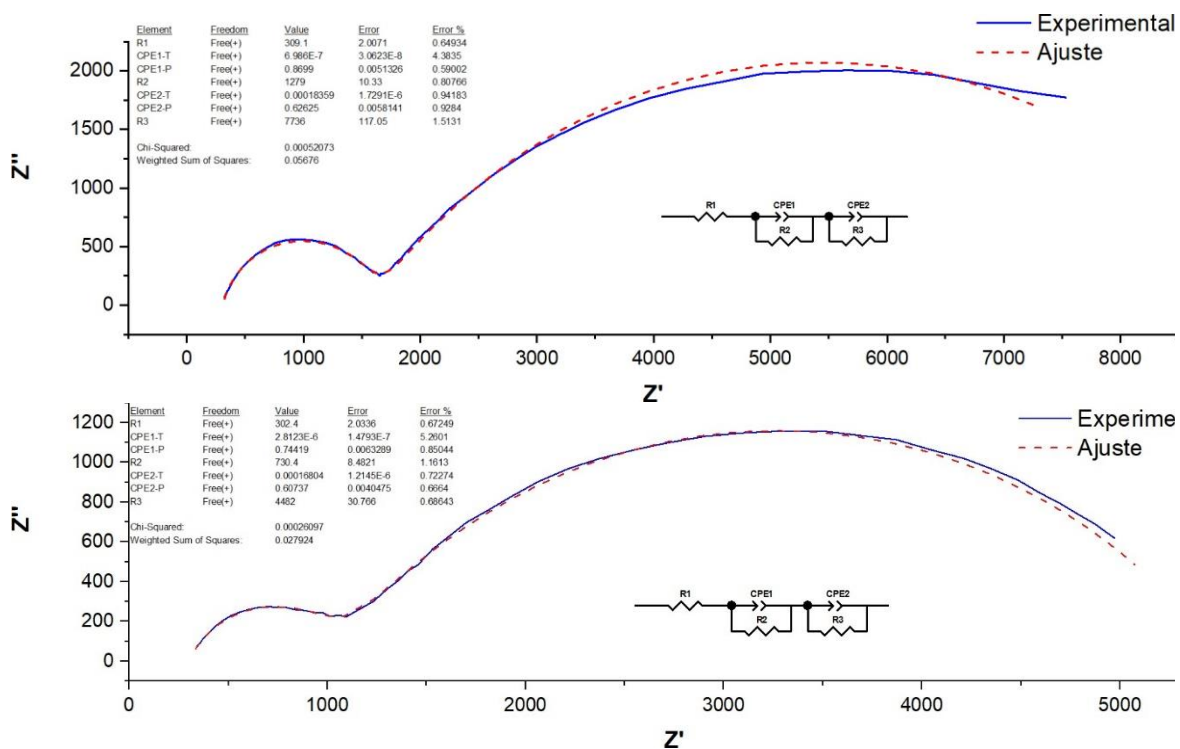
En las mismas Figuras 37 y 38 se puede apreciar que en presencia de luz la resistencia de los nanoalambres fue menor que en la oscuridad, donde el modelo sólo se pudo ajustar con dos resistencias en paralelo con un CPE. Esto puede deberse a la actividad fotocatalítica de los Si<sub>NWs</sub>, en donde la luz provoca la formación de portadores de carga. No obstante, no se encontraron diferencias obvias entre el blanco y el CO<sub>2</sub>.

Por otro lado, en el caso del electrodo de Si<sub>NWs</sub>-CuNPs, los resultados de los espectros y el ajuste se muestra en las Figuras 39 y 40. Aquí se observó un efecto contrario al observado con el electrodo de Si<sub>NWs</sub>, ya que se encontraron mayores resistencias en la luz que en la oscuridad. Tampoco fue posible distinguir diferencias evidentes entre el blanco y el CO<sub>2</sub>. Asimismo, se encontraron dos semicírculos en los espectros, en donde el primero puede ser causado por la presencia de cobre en los Si<sub>NWs</sub>. Además, los espectros se ajustaron con dos resistencias en paralelo con dos CPE. Esto significa que el electrodo de Si<sub>NWs</sub>-CuNPs presenta una mayor resistencia eléctrica que el electrodo de Si<sub>NWs</sub>. Posiblemente, el cobre depositado en este electrodo produjo óxidos poco conductores, y en presencia de luz la formación de dichos óxidos se favoreció por la actividad fotocatalítica de los nanoalambres.

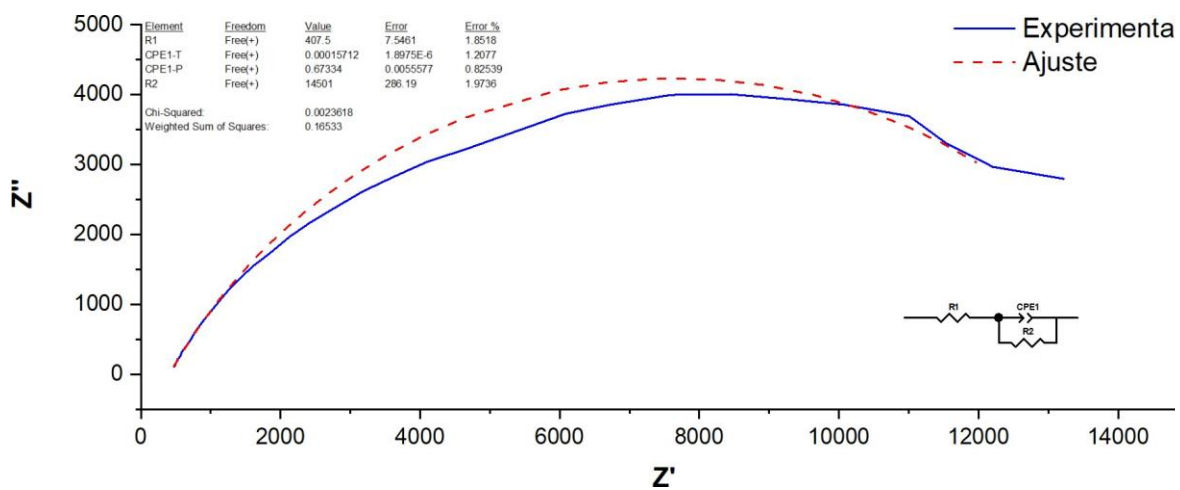
Sin embargo, la excepción se encontró en presencia de CO<sub>2</sub> y con luz. Los datos del espectro se desvían del ajuste en la región 2000 – 10,000 en Z'', correspondiente a la zona de frecuencias 10<sup>-1</sup> – 100. Esta desviación del ajuste, así como la presencia de un solo semicírculo podría ser un indicativo de algún fenómeno particular que ocurre cuando se irradia con luz un electrodo de Si<sub>NWs</sub>-CuNPs en presencia de CO<sub>2</sub>. En general, los espectros de impedancia indican que es bastante probable que no haya ocurrido alguna reacción electroquímica sobre la superficie de los electrodos estudiados. En cualquier caso, podría

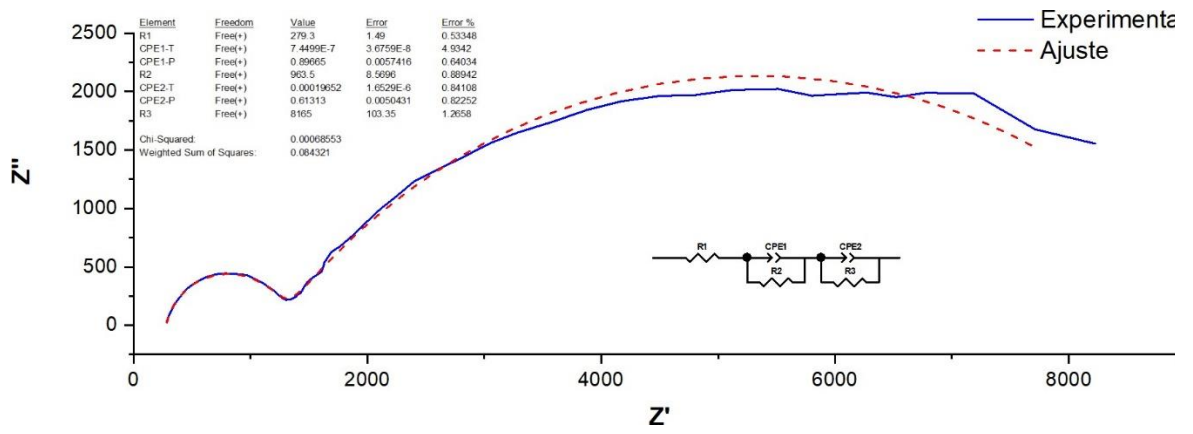


interpretarse como la absorción del electrolito soporte en los nanoalambres o bien, como el acomodo de los iones sobre los mismos durante las determinaciones de impedancia.



**Figura 39.** Comparación de espectros de impedancia con el electrodo Si<sub>NWs</sub>-Cu<sub>NPs</sub> en el blanco. a) luz y b) oscuridad.





**Figura 40.** Comparación de espectros de impedancia con el electrodo Si<sub>NWs</sub>-Cu<sub>NPs</sub> en CO<sub>2</sub>. a) luz y b) oscuridad.

## CONCLUSIONES

Se logró la preparación de nanoalambres de silicio sin y con nanopartículas de cobre (objetivos 1 y 2), que son barreras Schottky, las cuales potencialmente puede contribuir favorablemente en reacciones redox. Se caracterizaron los materiales sintetizados por técnicas de análisis de superficies y de composición química (objetivo 3). El largo de los Si<sub>NWs</sub> fue en promedio de 45  $\mu\text{m}$ . Los Difractogramas muestran que las Cu<sub>NPs</sub> desarrollan en superficie una capa de Cu<sub>2</sub>O cristalino, de igual forma los espectros obtenidos en XPS muestran los elementos principales en las nanoestructuras como lo son Si, Ag y Cu.

Se logró probar la actividad fotocatalítica de las nanoestructuras de Si<sub>NWs</sub> - Cu<sub>NPs</sub> empleando naranja de metilo como indicador (objetivo 4). Se demostró que la mayor eficiencia fotocatalítica la tuvieron las superficies con Cu<sub>NPs</sub> depositadas vía electroless, de igual forma el mayor porcentaje de degradación se obtiene con iluminación visible. A los 150 min de exposición se obtuvieron decoloraciones de NM de alrededor de 92%.

Como contribución a la electroquímica, se puede resaltar que se alcanzó el utilizar a las obleas de silicio como electrodos de trabajo para realizar técnicas electroquímicas en silicio con nanoestructuras. Esto abre la posibilidad de estudiar electroquímicamente las modificaciones superficiales y de nanoestructuras de silicio. Esto se confirmó con nuevos lotes de obleas de silicio con diferentes características.

Se realizó mediciones de OCP, voltamperometrías, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en muestras de Si<sub>NWs</sub> y Si<sub>NWs</sub>-Cu<sub>NPs</sub> (objetivo 5). Aun cuando las primeras mediciones tenían baja transferencia de electrones, con señales con alto nivel de ruido, se ha establecido ya una metodología para realizar estas mediciones manteniendo lecturas estables con bajo ruido y alta tasa de transferencia de electrones entre el contacto posterior y la cara frontal de las muestras de silicio.

Los resultados experimentales obtenidos en el desarrollo de este trabajo de tesis permiten establecer que los sistemas de Si<sub>NWs</sub> y Si<sub>NWs</sub>-Cu<sub>NPs</sub> son materiales fotoactivos con la propiedad de fotocatalísis. No obstante, bajo las condiciones experimentales empleadas no se puede aún concluir que tales nanoestructuras tengan el conjunto de requerimientos para lograr la reducción de CO<sub>2</sub> en productos como metanol, formaldehído, ácido fórmico, metil

formiato. Por ello, la hipótesis del trabajo se contesta como afirmativa para fotocátalisis y negativa para reducción de CO<sub>2</sub>. Se requiere continuar la investigación para contar con más evidencias.

## PERSPECTIVAS

A continuación, se presentan las perspectivas de este trabajo de tesis.

1. Se propone emplear metodologías que permitan cuantificar las especies reactivas de oxígeno como OH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y superóxidos (O<sub>2</sub><sup>-</sup>), con lo cual puede seguirse la actividad fotocatalítica y fotoelectrocatalítica.
2. Se propone determinar los potenciales existentes en superficie de las nanoestructuras estudiadas.
3. Sería de gran utilidad los análisis de cromatografía de líquidos acoplado a masas para determinación de compuestos presentes en las soluciones.
4. La elección de heterouniones de esquema Z para nanoalambres de silicio pueden contribuir en alcanzar ciertas reacciones redox.
5. La transferencia de los nanoalambres a resina o cintas adhesivas, como ya ha sido reportado, puede contribuir en nuevas líneas de investigación que alcancen el objetivo de la reducción de CO<sub>2</sub>.
6. Controlar el electrodeposición de nanoestructuras metálicas en el fondo de la estructura de nanoalambres para incidir más en la transferencia de portadores de carga fotogenerados.

## REFERENCIAS

- Amdouni, S., Cherifi, Y., Coffinier, Y., Addad, A., Zaïbi, M. A., Oueslati, M., Boukherroub, R., Zaibie, M. A., Oueslati, M., & Boukherroub, R. (2018). Gold nanoparticles coated silicon nanowires for efficient catalytic and photocatalytic applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 75(November 2017), 206–213. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.11.036>
- An, X., Li, K., & Tang, J. (2014). Cu<sub>2</sub>O/Reduced Graphene Oxide Composites for the Photocatalytic Conversion of CO<sub>2</sub>. *ChemSusChem*, 7(4), 1086–1093. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cssc.201301194>
- Arakawa, H., Aresta, M., Armor, J. N., Barteau, M. A., Beckman, E. J., Bell, A. T., Bercaw, J. E., Creutz, C., Dinjus, E., Dixon, D. A., Domen, K., DuBois, D. L., Eckert, J., Fujita, E., Gibson, D. H., Goddard, W. A., Goodman, D. W., Keller, J., Kubas, G. J., ... Tumas, W. (2001). Catalysis Research of Relevance to Carbon Management: Progress, Challenges, and Opportunities. *Chemical Reviews*, 101(4), 953–996. <https://doi.org/10.1021/cr000018s>
- Biswas, M. R. U. D., Ali, A., Cho, K. Y., & Oh, W. C. (2018). Novel synthesis of WSe<sub>2</sub>-Graphene-TiO<sub>2</sub> ternary nanocomposite via ultrasonic technics for high photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> into CH<sub>3</sub>OH. *Ultrasonics Sonochemistry*, 42(October 2017), 738–746. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.12.030>
- Blom, M. J. W., van Swaaij, W. P. M., Mul, G., & Kersten, S. R. A. (2020). Overall mass balance evaluation of electrochemical reactors: The case of CO<sub>2</sub> reduction. *Electrochimica Acta*, 333, 135460. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135460>
- Bora, L. V., & Mewada, R. K. (2017). Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 1393–1421. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.130>
- Cao, Y., Gu, X. Y., Yu, H. K., Zeng, W., Liu, X., Jiang, S. H., & Li, Y. S. (2016). Degradation of organic dyes by Si/SiO<sub>x</sub> core-shell nanowires: Spontaneous generation of superoxides without light irradiation. *Chemosphere*, 144(C), 836–841. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.09.067>
- Cheng, X., Chen, R., Zhu, X., Liao, Q., An, L., Ye, D., He, X., Li, S., & Li, L. (2017). An optofluidic planar microreactor for photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> in alkaline environment. *Energy*, 120, 276–282.
- Chiou, A.-H., Chien, T.-C., Su, C.-K., Lin, J.-F., & Hsu, C.-Y. (2013). The effect of differently sized Ag catalysts on the fabrication of a silicon nanowire array using Ag-assisted electroless etching. *Current Applied Physics*, 13(4), 717–724. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cap.2012.11.011>
- Fellahi, O., Hadjersi, T., Maamache, M., Bouanik, S., & Manseri, A. (2010). Effect of temperature and silicon resistivity on the elaboration of silicon nanowires by electroless etching. *Applied Surface Science*, 257(2), 591–595. <https://doi.org/DOI:101016/japsusc201007039>
- Feng, J. J., Yan, P. X., Zhuo, R. F., Chen, J. T., Yan, D., Feng, H. T., & Li, H. J. (2009). Ultrafast synthesis of Si nanowires by DC arc discharge method and morphology control. *Journal of Alloys and Compounds*, 475(1–2), 551–554. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.07.085>
- Franz, M., Junghans, R., Schmitt, P., Szeghalmi, A., & Schulz, S. E. (2020). Wafer-level

- integration of self-aligned high aspect ratio silicon 3D structures using the MACE method with Au, Pd, Pt, Cu, and Ir. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, *11*, 1439–1449. <https://doi.org/10.3762/BJNANO.11.128>
- Fujishima, A., Zhang, X., & Tryk, D. A. (2007). Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. *International Journal of Hydrogen Energy*, *32*(14), 2664–2672. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.09.009>
- Fukata, N., Chen, J., Sekiguchi, T., Matsushita, S., Oshima, T., Uchida, N., Murakami, K., Tsurui, T., & Ito, S. (2007). Phosphorus doping and hydrogen passivation of donors and defects in silicon nanowires synthesized by laser ablation. *Applied Physics Letters*, *90*(15), 153117. <https://doi.org/10.1063/1.2721377>
- Ganesh, I. (2016). Electrochemical conversion of carbon dioxide into renewable fuel chemicals – The role of nanomaterials and the commercialization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *59*, 1269–1297. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.026>
- García Robles, M. R., Pérez Bueno, J. D. J., Arteaga Syllas, C. S., Mendoza López, M. L., Manriquez Guerrero, F., Garcia Robles, M. R., Perez Bueno, J. de J., Arteaga Syllas, C. S., Mendoza Lopez, M. L., Manriquez Guerrero, F., Reina, M., Robles, G., Jesús, J. De, Bueno, P., Selene, C., Syllas, A., García Robles, M. R., Pérez Bueno, J. D. J., Arteaga Syllas, C. S., ... Manriquez Guerrero, F. (2018). Silver/Silicon nanowires/copper nanoparticles heterojunction for methyl orange degradation by heterogeneous photocatalysis under visible irradiation. *MRS Advances*, *3*(64), 3933–3938. <https://doi.org/10.1557/adv.2018.641>
- Habisreutinger, S. N., Schmidt-Mende, L., & Stolarczyk, J. K. (2013). Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub> and Other Semiconductors. *Angewandte Chemie International Edition*, *52*(29), 7372–7408. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.201207199>
- Halim, M. Y. A., Tan, W. L., Abu Bakar, N. H. H., & Bakar, M. A. (2014). Surface characteristics and catalytic activity of copper deposited porous silicon powder. *Materials*, *7*(12), 7737–7751. <https://doi.org/10.3390/ma7127737>
- Hall, P. J., Wilson, I. A. G., & Rennie, A. (2015). *Chapter 3 - CO<sub>2</sub>-Derived Fuels for Energy Storage* (P. Styring, E. A. Quadrelli, & K. B. T.-C. D. U. Armstrong (eds.); pp. 33–44). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62746-9.00003-7>
- HALMANN, M. (1978). Photoelectrochemical reduction of aqueous carbon dioxide on p-type gallium phosphide in liquid junction solar cells. *Nature*, *275*(5676), 115–116. <https://doi.org/10.1038/275115a0>
- Hernández-Ramírez, A., & Medina-Ramírez, I. (2015). Photocatalytic semiconductors: Synthesis, characterization, and environmental applications. *Photocatalytic Semiconductors: Synthesis, Characterization, and Environmental Applications, December*, 1–289. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-10999-2>
- Hofmann, S., Ducati, C., Neill, R. J., Piscanec, S., Ferrari, A. C., Geng, J., Dunin-Borkowski, R. E., & Robertson, J. (2003). Gold catalyzed growth of silicon nanowires by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, *94*(9), 6005–6012. <https://doi.org/10.1063/1.1614432>
- Hori, Y., Takahashi, R., Yoshinami, Y., & Murata, A. (1997). Electrochemical Reduction of CO at a Copper Electrode. *The Journal of Physical Chemistry B*, *101*(36), 7075–7081. <https://doi.org/10.1021/jp970284i>
- Hosseini, S., Kheawhom, S., Soltani, S. M., & Aroua, M. K. (2018). Electrochemical reduction of bicarbonate on carbon nanotube-supported silver oxide: An electrochemical

- impedance spectroscopy study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(1), 1033–1043. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.036>
- Huang, X., Wang, J., Li, T., Wang, J., Xu, M., Yu, W., El Abed, A., & Zhang, X. (2018). Review on optofluidic microreactors for artificial photosynthesis. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 9(1), 30–41. <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.5>
- Hutagalung, S. D., Yaacob, K. A., & Aziz, A. F. A. (2007). Oxide-assisted growth of silicon nanowires by carbothermal evaporation. *Applied Surface Science*, 254(2), 633–637. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.06.056>
- I. N. d. E. y. C. Climático. (n.d.). *Presentación de los Resultados del Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero*. Retrieved January 23, 2022, from <https://www.gob.mx/inecc/articulos/presentacion-de-los-resultados-del-inventario-nacional-de-emisiones-de-gases-y-compuestos-de-efecto-invernadero-152782?idiom=es>
- INOUE, T., FUJISHIMA, A., KONISHI, S., & HONDA, K. (1979). Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders. *Nature*, 277(5698), 637–638. <https://doi.org/10.1038/277637a0>
- Kalamaras, E., Maroto-Valer, M., Xuan, J., & Wang, H. (2017). A Microfluidic Reactor for Solar Fuel Production from Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction. *Energy Procedia*, 142, 501–506. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.12.078>
- Kas, R., Kortlever, R., Milbrat, A., Koper, M. T. M., Mul, G., & Baltrusaitis, J. (2014). Electrochemical CO<sub>2</sub> reduction on Cu<sub>2</sub>O-derived copper nanoparticles: controlling the catalytic selectivity of hydrocarbons. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(24), 12194–12201. <https://doi.org/10.1039/C4CP01520G>
- Lee, J., Wipf, M., Mu, L., Adams, C., Hannant, J., & Reed, M. A. (2016). *Metal-coated microfluidic channels: An approach to eliminate streaming potential effects in nano biosensors*. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.08.065>
- Lian, Z., Tao, Y., Liu, Y., Zhang, Y., Zhu, Q., Li, G., & Li, H. (2020). Efficient Self-Driving Photoelectrocatalytic Reactor for Synergistic Water Purification and H<sub>2</sub> Evolution. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12(40), 44731–44742. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c12828>
- Lu, Q., Heyes, J. M., Rosen, J., Chen, J. G., Yan, Y., Jiao, F., & Xu, B. (n.d.). *Supplementary information for The Central Role of Bicarbonate in the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide on Gold*. 1–14. [https://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/jacs.6b13287/suppl\\_file/ja6b13287\\_si\\_001.pdf](https://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/jacs.6b13287/suppl_file/ja6b13287_si_001.pdf)
- Megouda, N., Cofinier, Y., Szunerits, S., Hadjersi, T., ElKechai, O., & Boukherroub, R. (2011). Photocatalytic activity of silicon nanowires under UV and visible light irradiation. *Chemical Communications*, 47(3), 991–993. <https://doi.org/10.1039/C0CC04250A>
- Murata, K. I. T. (1975). No Title. *Bull. Nagoya Ind. Technol.*, 271, 369.
- Nakata, K., & Fujishima, A. (2012). TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13(3), 169–189. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>
- NOAA RESEARCH National Oceanic and Atmospheric Administration. (2021). *Trends in Atmospheric Carbon Dioxide*. Global Monitoring Laboratory. <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>
- North, M. (2015). *Chapter 1 - What is CO<sub>2</sub>? Thermodynamics, Basic Reactions and Physical Chemistry* (P. Styring, E. A. Quadrelli, & K. B. T.-C. D. U. Armstrong (eds.); pp. 3–17). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62746-9.00001-3>
- Olea, M. A. U., Bueno, J. de J. P., & Pérez, A. X. M. (2021). Nanometric and surface



- properties of semiconductors correlated to photocatalysis and photoelectrocatalysis applied to organic pollutants – A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106480>
- Piret, G., Galopin, E., Coffinier, Y., Boukherroub, R., Legrand, D., & Slomianny, C. (2011). Culture of mammalian cells on patterned superhydrophilic/superhydrophobic silicon nanowire arrays. *Soft Matter*, 7(18), 8642–8649. <https://doi.org/10.1039/C1SM05838J>
- Ritchie, H., & Roser, M. (2017). *CO2 and Greenhouse Gas Emissions*. <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions>
- Royer, M. E. (1870). Réduction de l'acide carbonique en acide formique. *Compt. Rend*, 1870, 731–732.
- Sahoo, S. K., & Marikani, A. (2015). Synthesis, characterization and application of electroless metal assisted silicon nanowire arrays. *Applied Surface Science*, 357(PB), 1944–1950. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.150>
- Scheffen, M., Marchal, D. G., Beneyton, T., Schuller, S. K., Klose, M., Diehl, C., Lehmann, J., Pfister, P., Carrillo, M., He, H., Aslan, S., Cortina, N. S., Claus, P., Bollschweiler, D., Baret, J. C., Schuller, J. M., Zarzycki, J., Bar-Even, A., & Erb, T. J. (2021). A new-to-nature carboxylation module to improve natural and synthetic CO<sub>2</sub> fixation. *Nature Catalysis*, 4(2), 105–115. <https://doi.org/10.1038/s41929-020-00557-y>
- Shao, M., Cheng, L., Zhang, X., Ma, D. D. D., & Lee, S. (2009). Excellent Photocatalysis of HF-Treated Silicon Nanowires. *Journal of the American Chemical Society*, 131(49), 17738–17739. <https://doi.org/10.1021/ja908085c>
- Strasser, P., Gliech, M., Kuehl, S., & Moeller, T. (2018). Electrochemical processes on solid shaped nanoparticles with defined facets. *Chemical Society Reviews*, 47(3), 715–735. <https://doi.org/10.1039/C7CS00759K>
- Styring, P. (2015). *Chapter 2 - Carbon Dioxide Capture Agents and Processes* (P. Styring, E. A. Quadrelli, & K. B. T.-C. D. U. Armstrong (eds.); pp. 19–32). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62746-9.00002-5>
- von der Assen, N. V., Lafuente, A. M. L., Peters, M., & Bardow, A. (2015). *Chapter 4 - Environmental Assessment of CO<sub>2</sub> Capture and Utilisation* (P. Styring, E. A. Quadrelli, & K. B. T.-C. D. U. Armstrong (eds.); pp. 45–56). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62746-9.00004-9>
- W. Elder; National Park service. (2019). *What is Climate Change?* <https://www.nps.gov/goga/learn/nature/climate-change-causes.htm>
- Wu, F. L., Liao, Q. L., Cao, F. R., Li, L., & Zhang, Y. (2017). Non-noble bimetallic NiMoO<sub>4</sub> nanosheets integrated Si photoanodes for highly efficient and stable solar water splitting. *Nano Energy*, 34(February), 8–14. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.02.004>
- Wu, J., Huang, Y., Ye, W., Li, Y., Wu, J., Huang, Y., Ye, W., & Li, Y. (2017). *Review CO<sub>2</sub> Reduction: From the Electrochemical to Photochemical Approach CO<sub>2</sub> Reduction*. <https://doi.org/10.1002/advs.201700194>
- Xie, S., Zhang, Q., Liu, G., & Wang, Y. (2016). Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures. *Chemical Communications*, 52(1), 35–59. <https://doi.org/10.1039/C5CC07613G>
- 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, Zhen-Zhen; He, Liang-Nian; Song, Q.-W. (2012). *Capture and utilization of carbon dioxide with polyethylene glycol*. Springer Berlin Heidelberg.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-642-31268-7>

Yang, K. D., Ha, Y., Sim, U., An, J., Lee, C. W., Jin, K., Kim, Y., Park, J., Hong, J. S., Lee, J. H., Lee, H.-E., Jeong, H.-Y., Kim, H., & Nam, K. T. (2016). Graphene Quantum Sheet Catalyzed Silicon Photocathode for Selective CO<sub>2</sub> Conversion to CO. *Advanced Functional Materials*, 26(2), 233–242. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adfm.201502751>




Zhong, H., Fujii, K., & Nakano, Y. (2016). Electroactive species study in the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> in KHCO<sub>3</sub> solution at elevated temperature. *Journal of Energy Chemistry*, 25(3), 517–522. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.01.019>

# ANEXO 1

## Trabajo sometido a revista con arbitraje internacional

Con la finalidad de poder difundir el tema de investigación se elaboró el siguiente artículo, el cual está en revisión:

- Oida Alexia Cárdenas Cortez, José de Jesús Pérez Bueno, Yolanda Casados Mexicano, Maria Luisa Mendoza López, Carlos Hernández Rodríguez, Alejandra Xochitl Maldonado Pérez, David Cruz Alejandre, Coraquetzali Magdalena López, María Reina García Robles, Goldie Oza, José Germán Flores López and Hugo Ruiz Silva, *CoO and Cu nanoparticles decorating MACE silicon nanowires with photocatalytic activity used in the degradation of dyes*, Sustainability, (Enviado 16/01/2022).

	
Article	1
<b>CoO and Cu nanoparticles decorating MACE silicon nanowires with photocatalytic activity used in the degradation of dyes</b>	2
Olda Alexia Cárdenas Cortez <sup>1,2</sup> , José de Jesús Pérez Bueno <sup>1,*</sup> , Yolanda Casados Mexicano <sup>1</sup> , Maria Luisa Mendoza López <sup>3,*</sup> , Carlos Hernández Rodríguez <sup>1</sup> , Alejandra Xochitl Maldonado Pérez <sup>1</sup> , David Cruz Alejandre <sup>2</sup> , Coraquetzali Magdalena López <sup>1</sup> , Maria Reina García Robles <sup>1</sup> , Goldie Oza <sup>1</sup> , José Germán Flores López <sup>1</sup> and Hugo Ruiz Silva <sup>1</sup>	4
<sup>1</sup> Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S. C., Parque Tecnológico Querétaro-San Andrés, Pedro Escobedo, C.P. 76703, Querétaro; México; jperez@cideteq.mx (J.J.P.B.); ycasados@cideteq.mx (Y.C.M.); crodriguez@cideteq.mx (C.H.R.); amaldonado@cideteq.mx (A.X.M.P.); cmagdalena@cideteq.mx (C.M.L.); rroblres@cideteq.mx (M.R.G.R.); goza@cideteq.mx (G.O.); jlflores@cideteq.mx (J.G.F.L.); hruiz@cideteq.mx (H.R.S.)	8
<sup>2</sup> Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico Superior de Poza Rica. III Ver, Luis Donaldo Colosio s/n, Ejido Arroyo del Maíz, Poza Rica de Hidalgo, Veracruz 93230, México; alexiaoc13@gmail.com (O.A.C.C.); dadcruz.356@gmail.com (D.C.A.)	13
<sup>3</sup> Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Querétaro, Av. Tecnológico s/n Esq. M. Escobedo Col. Centro C.P.76000 Querétaro, Qro. México; mhuisam@yahoo.com (M.L.M.L.)	14
<b>Abstract:</b> This work shows the degradation of methyl orange (MO) together with the chemisorption of methylene blue (MB) and rhodamine 6G (Rh6G) by direct illumination with visible radiation. This was achieved using dye solutions in the presence of silicon nanowires (SiNW), silicon nanowires with cobalt oxide nanoparticles (SiNW-CoO <sub>n</sub> ), and silicon nanowires with copper nanoparticles (SiNW-Cu <sub>n</sub> ). SiNW were synthesized by metal-assisted chemical etching from silicon wafers. CoO <sub>n</sub> and Cu <sub>n</sub> were deposited on SiNW by the autocatalytic reduction processes (electroless). The MO degradation kinetics of the SiNW and SiNW-Cu <sub>n</sub> were almost parallel, with the SiNW-Cu <sub>n</sub> having slightly faster kinetics with the Cu nanoparticles. However, SiNW-CoO <sub>n</sub> have very slow degradation kinetics. On the other hand, the chemisorptions of MB and Rh6G were higher with SiNW-Cu <sub>n</sub> . SiNW and SiNW-CoO <sub>n</sub> showed dye desorptions together with lower chemisorption capacities.	18
<b>Keywords:</b> nanowires; photocatalysis; silicon; water remediation; heterojunction; MACE	29
<b>Citation:</b> Cárdenas Cortez, O.A.; Pérez Bueno, J.J.; Casados Mexicano, Y.; Hernández Rodríguez, C.; Maldonado Pérez, A.X.; Mendoza López, M.L.; Cruz Alejandre, D.; Magdalena López, C.; García Robles, M.R.; Oza, G.; Flores López, J.G.; Ruiz Silva, H. CoO and Cu nanoparticles decorating MACE silicon nanowires with photocatalytic activity used in the degradation of dyes. Sustainability 2022, 14, x. <a href="https://doi.org/10.3390/xxxxx">https://doi.org/10.3390/xxxxx</a>	29
Academic Editor: Firstname Lastname	30
Received: date	31
Accepted: date	32
Published: date	33
<b>Publisher's Note:</b> MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.	34
	35
Copyright © 2021 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license ( <a href="https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a> ).	36
<b>1. Introduction</b>	37
In recent years soil, air, and water bodies have been the primary concern due to the alarming increment of its contamination. Pollution comes mainly from pesticides, heavy metals, and dyes, causing severe damage to human health and altering the ecological equilibrium. Thus, quantification of these pollutants and their removal are hence important to protect both human wellness and environment conservation [1]. Besides the crisis of energy scarcity and environmental pollution, the main causes of these problems include the dependence on fossil fuels and their overexploitation [2]. Nowadays, the trend is to develop new technologies and materials capable of facing environmental contamination and being at the same time eco-friendly and sustainable.	38
The textile industry is one of the most important industries for the market of many nations because the many exports made, either of materials, assembled parts, or final	39

## ANEXO 2

### Trabajos en Congresos Nacionales

Los trabajos que se sometieron para su presentación oral fueron los siguientes:

1.

***Uso de nanoestructuras de Si<sub>NWs</sub> con Cu<sub>NPs</sub> y CoO<sub>NPs</sub> para la degradación fotocatalítica de Naranja de Metilo, Azul de Metileno y Rodamina 6G mediante radiación visible.*** Yolanda Casados Mexicano, Olda Alexia Cárdenas Cortez, José de Jesús Pérez Bueno. Presentación Oral. Sociedad Mexicana de Electroquímica. 35° Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. *13<sup>th</sup> Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society (ECS).* Cd. Juárez, Chihuahua, México. 14 - 16 de octubre de 2020.



2.

***Uso de nanoestructuras de Si Cu para degradación fotocatalítica.*** Yolanda Casados Mexicano, María Reina García Robles, José de Jesús Pérez Bueno. Presentación Oral. Sociedad Mexicana de Electroquímica. 35° Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. *13<sup>th</sup> Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society (ECS).* Cd. Juárez, Chihuahua, México. 14 - 16 de octubre de 2020.



Otorga el presente

## RECONOCIMIENTO

A Y. Casados Mexicano, M. R. García Robles,  
J. de Jesús Pérez Bueno

Por su participación como ponente en modalidad virtual con el trabajo titulado  
"Uso de nanoestructuras de  $Si_{NWs}$  -  $Cu_{NP}$ s para degradación fotocatalítica"

Octubre, 2020. Ciudad Juárez, Chihuahua. México.

Dr. Bernardo A. Frontana Uribe  
Presidente del Comité Ejecutivo de la SMEQ  
2019-2021

Dra. Rosa A. Saucedo Acuña  
Presidente Comité Organizador del Congreso  
Universidad Autónoma de Ciudad Juárez



3.

*Uso de nanoestructuras de  $Si_{NWs}$  –  $Cu_{NP}$  para la degradación fotocatalítica de Naranja de Metilo utilizando radiación visible.* Yolanda Casados Mexicano, María Reina García Robles, José de Jesús Pérez Bueno. Presentación Oral. XLI Encuentro Nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C. Evento Virtual del 22 al 24 de octubre de 2020.

**AMIDIQ**  
Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C.

XLI Encuentro Nacional  
La Ingeniería Química, el Desarrollo Nacional y la Responsabilidad Social

Otorga el presente  
**RECONOCIMIENTO**  
a:  
Yolanda Casados Mexicano, María Reina García Robles, Jose de Jesús Pérez Bueno

**Por la presentación del trabajo:**  
Uso de nanoestructuras de  $Si_{NWs}$  –  $Cu_{NP}$  para la degradación fotocatalítica de Naranja de Metilo utilizando radiación visible.  
ID: 189

Dra. María del Rosario Sánchez Rosado  
PRESIDENTE DEL AMIDIQ Y DEL COMITÉ ORGANIZADOR

Dr. Tomás Muros García  
PRESIDENTE DEL COMITÉ TÉCNICO

Evento virtual del 22 al 24 de octubre 2020