



POSGRADO INTERINSTITUCIONAL EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA

CENTRO DE INGENIERIA Y DESARROLLO INDUSTRIAL

**PEROVSKITAS TIPO ÓXIDO  
ACOPLADAS EN UN  
FOTORREACTOR MICROFLUÍDICO  
PARA LA REDUCCIÓN DE CO<sub>2</sub>: UNA  
PERSPECTIVA DE FOTOSÍNTESIS  
ARTIFICIAL**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE:

**MAESTRA EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA EN INGENIERÍA  
AMBIENTAL**

PRESENTA

**I.Q. YESICA TÉLLEZ GARCÍA**

DIRECTOR DE TESIS:

**GOLDIE HARIKRISHNA OZA**

CODIRECTOR DE TESIS:

**JESÚS ADRIÁN DÍAZ REAL**

PEDRO ESCOBEDO, QRO., MÉXICO, JUNIO DEL 2025





**Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C. (CIDETEQ), bajo la dirección del Dr. Goldie Harikrishna Oza y la co-dirección del Dr. Jesús Adrián Díaz Real, y financiado a través del proyecto UC-Mexus 2020 grant (CN-20-174) y Ciencia de Fronteras (CF19-2096029 y CF19-2095605).**



CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Dr. Luis Antonio Ortiz Frade  
Director de Posgrado  
PICYT – CIDETEQ  
Querétaro

Los abajo firmantes, miembros del comité tutorial de la alumna **YESICA TÉLLEZ GARCÍA**, una vez leída y revisada la Tesis: **“PEROVSKITAS TIPO ÓXIDO ACOPLADAS EN UN FOTORREACTOR MICROFLUÍDICO PARA LA REDUCCIÓN DE CO<sub>2</sub>: UNA PERSPECTIVA DE FOTOSÍNTESIS ARTIFICIAL”**, aceptamos que la referida tesis revisada y corregida sea presentada por la alumna para aspirar al grado de Maestra en Ciencia y Tecnología con la opción terminal en INGENIERIA AMBIENTAL durante el Examen de Grado correspondiente.

Y para que así conste firmo la presente a los 11 días del mes de junio del año 2025.

Dr. Luis Antonio Ortiz Frade

Dr. Raúl M. Ortega Borges

Dr. Jannú Ricardo Casanova Moreno



CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Dr. Luis Antonio Ortiz Frade  
Director de Posgrado  
PICYT – CIDETEQ  
Querétaro

Los abajo firmantes, miembros del jurado de examen de grado de la alumna **YESICA TÉLLEZ GARCÍA**, una vez leída y revisada la Tesis: **“PEROVSKITAS TIPO ÓXIDO ACOPLADAS EN UN FOTORREACTOR MICROFLUÍDICO PARA LA REDUCCIÓN DE CO<sub>2</sub>: UNA PERSPECTIVA DE FOTOSÍNTESIS ARTIFICIAL”**, aceptamos que la referida tesis revisada y corregida sea presentada por la alumna para aspirar al grado de Maestra en Ciencia y Tecnología con la opción terminal en INGENIERIA AMBIENTAL durante el Examen de Grado correspondiente.

Y para que así conste firmo la presente a los 11 días del mes de junio del año 2025.

Dr. José de Jesús Pérez Bueno  
Presidente

Dr. Luis Antonio Ortiz Frade  
Secretario

Dra. Inma Roblés Gutiérrez  
Vocal

## AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), por la oportunidad de ingresar a la maestría en Ciencia y Tecnología (PICYT) y por los recursos para desarrollar este proyecto. De la misma forma al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnologías (CONAHCYT) por la beca otorgada.

A mis asesores de proyecto, al Dr. Goldie Oza por aceptarme en su equipo de trabajo y asesorarme en el desarrollo de este trabajo, por orientarme y motivarme para continuar. Asimismo, al Dr. Jesús Adrián Díaz Real por tener la disponibilidad para resolver mis dudas en cada etapa de este trabajo, su conocimiento y orientación fueron fundamental para el desarrollo de esta tesis.

A mi comité tutorial, el Dr. Luis Antonio Ortiz Frade, el Dr. Raúl Ortega Borges y el Dr. Jannú Ricardo Casanova Moreno, por sus comentarios y aporte en cada seminario de avance.

Al Dr. José de Jesús Pérez Bueno, al Dr. Luis Antonio Ortiz Frade y a la Dra. Irma Robles Gutiérrez, por su tiempo y dedicación que brindaron a la revisión de este trabajo.

A la Dra. Susana Citlaly Gaucin Gutiérrez por los análisis de caracterización de SEM-EDS y XRD, a la Dra. Clara María Rodríguez González por los análisis de XPS, a la Dra. Linda Victoria González Gutiérrez por préstamo del equipo UV-Vis, al Dr. José de Jesús Pérez Bueno por permitirme trabajar en el laboratorio J-105, al Dr. Luis Antonio Ortiz Frade por el préstamo del equipo de FTIR.

A mis compañeros de equipo de trabajo, Darshana Rajput y Raúl Olivera Flores, que me apoyaron en el análisis de las muestras de fotocatalisis en el cromatógrafo de gases. A los alumnos de estancia Laura Zarate y Rodrigo Landa por su gran apoyo durante su estancia de licenciatura.

A mi familia, por su apoyo incondicional, amor y consejos. Por ser mi motor durante toda mi trayectoria académica.

A todos mis compañeros y amigos presentes en esta etapa, por su motivación y compañía.

## ÍNDICE

<b>CAPÍTULO 1. Fundamentos</b> .....	15
<b>1.1 INTRODUCCIÓN</b> .....	16
<b>1.2 JUSTIFICACIÓN</b> .....	18
<b>1.3 HIPÓTESIS</b> .....	19
<b>1.4 OBJETIVOS</b> .....	19
1.4.1 Objetivo general.....	19
1.4.2 Objetivos específicos.....	19
<b>1.5 MARCO REFERENCIAL</b> .....	20
1.5.1 Contaminación ambiental por CO <sub>2</sub> .....	20
1.5.2 Datos estadísticos del CO <sub>2</sub> .....	20
1.5.3 Propiedades del CO <sub>2</sub> .....	23
1.5.4 Métodos para el tratamiento del CO <sub>2</sub> .....	24
1.5.5 Métodos para la reducción de CO <sub>2</sub> .....	25
1.5.6 Fotosíntesis artificial .....	28
1.5.7 Procesos fotoinducidos .....	30
1.5.8 Sistema de microfluídica .....	33
1.5.9. Métodos de detección de CO <sub>2</sub> .....	34
<b>1.6 ANTECEDENTES</b> .....	36
1.6.1 Materiales empleados para reducir CO <sub>2</sub> .....	36
1.6.2 Reducción de CO <sub>2</sub> empleando óxidos de perovskita .....	37
1.6.3 NiTiO <sub>3</sub> .....	38
1.6.4 NiTiO <sub>3</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	39
1.6.5 Conversión de CO <sub>2</sub> en microfluídica .....	40
1.6.6 Conversión de CO <sub>2</sub> en una celda tipo H .....	41
<b>CAPÍTULO 2. Reducción de CO<sub>2</sub> mediante NiTiO<sub>3</sub></b> .....	43
<b>2.1 METODOLOGÍA</b> .....	44
2.1.1 Síntesis de NiTiO <sub>3</sub> mediante el método solvotermal .....	44
2.1.2 Caracterización fisicoquímica .....	45
2.1.3 Caracterización fotoelectroquímica .....	46
2.1.4 Diseño y construcción del sistema microfluídico .....	47
2.1.5 Evaluación fotocatalítica para reducción de CO <sub>2</sub> .....	48
<b>2.2 RESULTADOS</b> .....	51

2.2.1	Síntesis y caracterización de NiTiO <sub>3</sub> .....	51
2.2.2	Caracterización fotoelectroquímica del NiTiO <sub>3</sub> .....	59
2.2.3	Evaluación fotocatalítica para la reducción de CO <sub>2</sub> .....	63
2.3	CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO.....	67
CAPÍTULO 3. <i>Reducción de CO<sub>2</sub> mediante g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NiTiO<sub>3</sub>.....</i>		68
3.1	METODOLOGÍA.....	69
3.1.1	Acoplamiento de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /NiTiO <sub>3</sub> .....	69
3.1.2	Caracterización fisicoquímica .....	70
3.1.3	Caracterización fotoelectroquímica.....	70
3.1.4	Evaluación fotocatalítica para la reducción de CO <sub>2</sub> .....	71
3.2	RESULTADOS.....	71
3.2.1	Caracterización de los fotocatalizadores de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /NiTiO <sub>3</sub> .....	71
3.2.2	Evaluación fotocatalítica para la reducción de CO <sub>2</sub> .....	86
3.2.3	Mecanismo propuesto .....	92
3.3	CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO.....	93
CAPÍTULO 4. <i>Exploración Fotoelectroquímica .....</i>		95
4.1	METODOLOGÍA.....	96
4.1.1	Elaboración de electrodos.....	96
4.1.2	Exploración fotoelectroquímica para la reducción de CO <sub>2</sub> .....	96
4.2	RESULTADOS.....	97
4.2.1	Estabilidad del NiTiO <sub>3</sub> y g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	97
4.2.2	Efecto del porcentaje de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> en la estabilidad electroquímica y fotoelectroquímica de las heteroestructuras .....	99
4.3	CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO.....	104
CAPÍTULO 5. <i>Conclusiones generales y perspectivas .....</i>		105
5.1	CONCLUSIONES GENERALES .....	106
5.2	PERSPECTIVAS.....	107
ANEXOS .....		108
REFERENCIAS .....		122

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> Concentración de CO <sub>2</sub> en la atmósfera. Tomado de [20].	21
<b>Figura 1.2</b> Contribución de los principales países emisores de CO <sub>2</sub> por consumo y quema de combustibles fósiles, 2016. Tomado de [21].	21
<b>Figura 1.3</b> Emisiones de CO <sub>2</sub> de cada sector en gigatoneladas. Tomado de [18].	22
<b>Figura 1.4</b> Emisiones Nacionales GEI 1990-2019. Tomado de [22].	22
<b>Figura 1.5</b> Diagrama Bjerrum de especiación de carbonatos en función del pH. Tomado de [23].	23
<b>Figura 1.6</b> Tecnologías empleadas para la conversión de CO <sub>2</sub> y su estado de nivel tecnológica. Tomado de [26].	25
<b>Figura 1.7</b> Mecanismo de transferencia de carga para llevar a cabo la fotocatalisis. Tomado de [4].	26
<b>Figura 1.8</b> Proceso de electroreducción de CO <sub>2</sub> en una semicelda. Tomado de [24].	26
<b>Figura 1.9</b> Celda fotoelectroquímica separada por una membrana iónica para la reducción de CO <sub>2</sub> . Tomado de [3].	27
<b>Figura 1.10</b> Representación de la fotosíntesis natural y la fotosíntesis artificial: (a, d) principio básico en la macroescala; (b,e) fenómenos de absorción de luz y difusión de gases en la microescala; (f) adsorción de CO <sub>2</sub> en nanoescala en la fotosíntesis artificial; y (c, g) conversión de CO <sub>2</sub> en la nanoescala. Tomado de [28].	29
<b>Figura 1.11</b> Tipos de materiales de acuerdo con la teoría de bandas.	31
<b>Figura 1.12</b> Esquema de los tres tipos de heteroestructura. Tomado de [37].	32
<b>Figura 1.13</b> Fotocatalizadores más empleados para la reducción de CO <sub>2</sub> , se muestran sus bandas prohibidas electrónicas y potenciales redox estándar (E <sub>0</sub> ) a pH 7. Tomado de [43].	36
<b>Figura 1.14</b> Estructura cristalina de la perovskita a) ABX <sub>3</sub> [46] y b) ABO <sub>3</sub> [5].	37
<b>Figura 1.15</b> Estructura cristalina del NiTiO <sub>3</sub> .	39
<b>Figura 1.16</b> Esquema de un sistema tipo H para la fotoelectrorreducción de CO <sub>2</sub> . Tomado de [28].	42
<b>Figura 2.1</b> Metodología para la síntesis solvotermal del NiTiO <sub>3</sub> .	45
<b>Figura 2.2</b> Técnica de spin coating para la elaboración de electrodos.	47
<b>Figura 2.3</b> (a) sistema empleado para la elaboración de electrodos, (b) celda electroquímica, (c) Simulador solar LED y Jaula de Faraday.	47
<b>Figura 2.4.</b> a) Superficie frontal y b) Superficie trasera del sistema.	48
<b>Figura 2.5.</b> Diseño y ensamble de la celda microfluidica para los experimentos de fotorreducción de CO <sub>2</sub> .	48
<b>Figura 2.6.</b> Elaboración de películas por el método de aerografía para los experimentos de fotorreducción de CO <sub>2</sub> .	49

<b>Figura 2.7</b> Metodología general para la evaluación fotocatalítica del NiTiO <sub>3</sub> en un sistema microfluídico. ....	50
<b>Figura 2.8.</b> Cromatógrafo de gases para analizar las muestras obtenidas de los experimentos de reducción de CO <sub>2</sub> . ....	51
<b>Figura 2.9</b> (a) Gráficos de energía de band gap del NiTiO <sub>3</sub> empleando el método de Tauc y (b) valores de band gap (eV) de todos los materiales sintetizados mediante el diseño experimental Taguchi L9. ....	53
<b>Figura 2.10</b> Diagrama de los efectos principales. ....	53
<b>Figura 2.11</b> (a) Espectros de absorción UV-Visible y (b) transiciones electrónicas del NiTiO <sub>3</sub> . ....	55
<b>Figura 2.12.</b> Difractogramas de rayos X de muestras sintetizadas a (a) 600 °C y (b) 300 °C y 450 °C. ....	56
<b>Figura 2.13</b> Espectros FTIR de muestras sintetizadas a (a) 600 °C y (b) 300 °C y 450 °C. ....	56
<b>Figura 2.14</b> Micrografías de las muestras de material sintetizadas por el método Taguchi L9. ....	58
<b>Figura 2.15.</b> (a) Voltamperometría cíclica en sentido catódico del NiTiO <sub>3</sub> en 0.1 M NaOH a una velocidad de barrido de $v=50$ mV/s y (b) Densidad de fotocorriente ( $j_{ph}$ ) a potenciales negativos. ....	60
<b>Figura 2.16.</b> Potencial de circuito abierto de NiTiO <sub>3</sub> en 0.1 M NaOH. ....	61
<b>Figura 2.17</b> (a) Diagrama de Mott-Schottky obtenido en la oscuridad en solución de 0.1 M NaOH (pH = 14); y (b) Diagrama de energía del NiTiO <sub>3</sub> . ....	62
<b>Figura 2.18</b> Experimento de fotorreducción de CO <sub>2</sub> en un sistema microfluídico. ....	63
<b>Figura 2.19.</b> Cromatograma del experimento NT7-15 obtenido a 180 min, empleando un caudal de 100 $\mu$ L/min. ....	65
<b>Figura 2.20.</b> Cromatogramas del experimento NT7-15 obtenidos a (a) 180 y (b) 210 min, empleando un caudal de 50 $\mu$ L/min. ....	65
<b>Figura 2.21.</b> Cromatogramas del experimento NT7-5 obtenidos (a) 120 y (b) 240 min, empleando un caudal de 50 $\mu$ L/min. ....	66
<b>Figura 3.1.</b> Metodología empleada para el acoplamiento de las heteroestructuras. ....	70
<b>Figura 3.2</b> Polvos de los compuestos de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /NiTiO <sub>3</sub> . ....	71
<b>Figura 3.3</b> Espectros a) XRD y b) FTIR de los compuestos de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /NiTiO <sub>3</sub> . ....	73
<b>Figura 3.4</b> Espectros UV-Vis de los compuestos de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /NiTiO <sub>3</sub> . ....	74
<b>Figura 3.5.</b> Band gap del a) NiTiO <sub>3</sub> y b) g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . ....	75
<b>Figura 3.6.</b> Micrografías SEM para (a) NiTiO <sub>3</sub> , (b) g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , (c) GCN25/NT, (d) GCN50/NT y (e) GCN75/NT. Las morfologías asociadas con el NiTiO <sub>3</sub> se encuadran en rojo, mientras que las relacionadas con el g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> se encuadran en azul. La distribución elemental del carbono,	

nitrógeno, níquel, titanio y oxígeno se muestran en f) GCN25/NT, g) GCN50/NT y h) GCN75/NT. ....	76
<b>Figura 3.7</b> a) Espectro Survey del NiTiO <sub>3</sub> y espectros XPS de alta resolución de b) Ni 2p, c) Ti 2p y d) O 1s. ....	78
<b>Figura 3.8</b> a) Espectro Survey de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> y espectros XPS de alta resolución de b) C 1s y c) N 1s. ....	79
<b>Figura 3.9</b> Espectro Survey de GCN25/NT, GCN50/NT y GCN75/NT. ....	80
<b>Figura 3.10</b> Espectros XPS de alta resolución de los picos a) Ni 2p y b) Ti 2p y c) O 1s de los picos del NiTiO <sub>3</sub> y heteroestructuras. ....	81
<b>Figura 3.11</b> Espectros XPS de alta resolución de los picos a) C 1s y b) N 1s de los picos del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> y heteroestructuras. ....	81
<b>Figura 3.12</b> Respuesta de la densidad de fotocorriente ( $j_{ph}$ ) aplicando un potencial de -0.4 V vs Hg HgO del a) NiTiO <sub>3</sub> y g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , b) heteroestructuras. ....	84
<b>Figura 3.13</b> Carga integrada de la densidad de fotocorriente ( $j_{ph}$ ). ....	84
<b>Figura 3.14</b> Potencial de circuito abierto (OCP) de (a) g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> y (b) GCN25/NT, GCN50/NT, GCN75/NT. ....	85
<b>Figura 3.15.</b> Sistema de microfluídica empleado para evaluar la actividad catalítica de los materiales. ....	87
<b>Figura 3.16</b> Cromatograma de GCN25/NT obtenido a 30 min, empleando un caudal de 50 $\mu$ L/min. ....	90
<b>Figura 3.17</b> Cromatogramas de GCN50/NT obtenidos a (a) 150 y (b) 180 min, empleando un caudal de 50 $\mu$ L/min. ....	90
<b>Figura 3.18</b> Cromatogramas de GCN75/NT obtenidos a (a) 30, (b) 60 y (c) 90 min, empleando un caudal de 50 $\mu$ L/min. ....	91
<b>Figura 3.19</b> Concentración de etanol en el sistema microfluídico durante la evaluación del segundo ciclo de las heteroestructuras. ....	92
<b>Figura 3.20</b> Mecanismo de heterounión en esquema z entre g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> y NiTiO <sub>3</sub> . ....	93
<b>Figura 4.1</b> Metodología general empleada en los análisis exploratorios para la fotoelectrorreducción de CO <sub>2</sub> . ....	97
<b>Figura 4.2</b> Celda fotoelectroquímica empleada en la exploración. ....	97
<b>Figura 4.3</b> CV para NiTiO <sub>3</sub> en 0.4 M NaHCO <sub>3</sub> : a) voltamperometrías cíclica a $v = 10$ mV/s, b) LSV con electrolito sin CO <sub>2</sub> y c) LSV con electrolito saturado con CO <sub>2</sub> . ....	98
<b>Figura 4.4</b> CV para g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> en 0.4 M NaHCO <sub>3</sub> : a) voltamperometrías cíclica a $v = 10$ mV/s, b) LSV con electrolito sin CO <sub>2</sub> y c) LSV con electrolito saturado con CO <sub>2</sub> . ....	99
<b>Figura 4.5</b> LSVs en sentido catódico para GCN25/NT en 0.4 M NaHCO <sub>3</sub> : empleando electrolito sin CO <sub>2</sub> y b) con CO <sub>2</sub> . ....	100

<b>Figura 4.6</b> LSVs en sentido catódico para GCN50/NT en 0.4 M NaHCO <sub>3</sub> : empleando electrolito sin CO <sub>2</sub> y b) con CO <sub>2</sub> . .....	101
<b>Figura 4.7</b> LSVs en sentido catódico para GCN75/NT en 0.4 M NaHCO <sub>3</sub> : empleando electrolito sin CO <sub>2</sub> y b) con CO <sub>2</sub> . .....	101
<b>Figura 4.8</b> Densidad de corriente ( $j_{ph}$ ) del NiTiO <sub>3</sub> en 0.4 M NaHCO <sub>3</sub> burbujeado con (a) N <sub>2</sub> y (b) CO <sub>2</sub> .....	102
<b>Figura 4.9</b> (a) $j_{ph}$ y (b) Carga integrada a -0.5 V vs Ag AgCl del NiTiO <sub>3</sub> , g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , y compuestos en 0.4 M NaHCO <sub>3</sub> burbujeado con N <sub>2</sub> .....	103
<b>Figura 4.10</b> (a) $j_{ph}$ y (b) Carga integrada a -0.5 V vs Ag AgCl del NiTiO <sub>3</sub> , g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , y compuestos en 0.4 M NaHCO <sub>3</sub> burbujeado con CO <sub>2</sub> .....	103
<b>Figura 6.1</b> Gráficos de energía (band gap) de las muestras calcinadas a 350 °C y 450 °C. ...	109
<b>Figura 6.2</b> Mapeo elemental de los materiales sintetizados mediante el diseño experimental Taguchi L9.....	111
<b>Figura 6.3</b> Diagrama de Pourbaix empleado para las mediciones fotoelectroquímicas del NiTiO <sub>3</sub> . Tomado desde [85]. .....	112
<b>Figura 6.4</b> (a) Voltamperometría cíclica en sentido catódico del ITO a una velocidad de barrido de $v=50$ mV/s, (b) densidad de fotocorriente ( $j_{ph}$ ) a -0.4 V vs Hg HgO y c) OCP en 0.1 M NaOH. ....	113
<b>Figura 6.5</b> Reactor microfluídico empleado en la evaluación fotocatalítica del NiTiO <sub>3</sub> , g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> y sus compositos.....	113
<b>Figura 6.6.</b> Cromatogramas en donde se identificó etanol como producto de la reducción de CO <sub>2</sub> . .....	120
<b>Figura 6.7.</b> Electrodo antes y después de la exploración fotoelectroquímica.....	121

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.1.</b> Tecnologías empleadas para la conversión de CO <sub>2</sub> [26].	24
<b>Tabla 1.2.</b> Productos de la reducción de CO <sub>2</sub> y el potencial de reducción correspondiente con referencia al electrodo de hidrógeno normal (NHE) a pH 7 en solución acuosa, 25 °C y 1 atm de presión de gas [29].	28
<b>Tabla 1.3.</b> Resistividad de la corriente eléctrica de los sólidos conductores [33].	30
<b>Tabla 1.4</b> Técnicas de análisis para la detección de productos de reducción de CO <sub>2</sub> [41].	35
<b>Tabla 1.5</b> Perovskitas empleadas para la reducción de CO <sub>2</sub> .	38
<b>Tabla 1.6.</b> Métodos de síntesis para el NiTiO <sub>3</sub> .	39
<b>Tabla 1.7.</b> Aplicación y síntesis de la heteroestructura de NiTiO <sub>3</sub> /gC <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .	40
<b>Tabla 2.1</b> Diseño experimental empleado en el método Taguchi L9.	51
<b>Tabla 2.2</b> Valor de band gap y relación señal-ruido en el arreglo ortogonal Taguchi L9.	52
<b>Tabla 2.3.</b> Análisis elemental semicuantitativo de las muestras.	57
<b>Tabla 2.4.</b> Valores de flatband obtenidos del diagrama de Mott-Schottky.	62
<b>Tabla 2.5</b> Películas del experimento NT-7 antes y después de la evaluación fotocatalítica a 100 µL/min y 50 µL/min.	64
<b>Tabla 3.1.</b> Composición de las heteroestructuras sintetizadas a partir de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> y NiTiO <sub>3</sub> .	69
<b>Tabla 3.2</b> Composición elemental mediante XPS.	82
<b>Tabla 3.3.</b> Electrodo elaborado por spin coating, antes y después de la caracterización electroquímica.	82
<b>Tabla 3.4.</b> Fotopotencial de los materiales.	86
<b>Tabla 3.5</b> Decaimiento exponencial desde el inicio del fotopotencial de las heteroestructuras sintetizadas.	86
<b>Tabla 3.6.</b> Películas de NiTiO <sub>3</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> antes y después de la experimentación CO <sub>2</sub> a 100 µl/min.	87
<b>Tabla 3.7</b> Películas de NiTiO <sub>3</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> antes y después de la experimentación a 50 µl/min.	88

## ABREVIATURAS

UV-Vis	Espectroscopia ultravioleta visible
$E_g$	<i>Band-gap</i>
XRD	Difracción de rayos X
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
EDS	Espectroscopia de Energía Dispersiva
SEM	Microscopía electrónica de barrido
RAMAN	Espectroscopía RAMAN
XPS	Espectrometría de fotoelectrones inducidos por rayos X
CV	Voltamperometría cíclica
CA	Cronoamperometría
LSV	Voltamperometría lineal
OCP	Potencial a circuito abierto
PC	Fotocatálisis
PEC	Fotoelectrocatalisis
CO2R	Reducción de CO <sub>2</sub>
HER	Reacción de evolución de Hidrógeno
GC	Cromatógrafo de gases

## RESUMEN

El incremento de la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera ha contribuido significativamente al cambio climático, como consecuencia se tiene un aumento de la temperatura global. Es una gran necesidad la búsqueda de alternativas sostenibles para abordar esta problemática. En este contexto, el desarrollo de materiales fotocatalizadores para la conversión de CO<sub>2</sub> ha sido una propuesta prometedora enfocada en la fotosíntesis artificial. En el presente trabajo, el objetivo principal fue acoplar heteroestructuras de NiTiO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> como materiales para la fotorreducción de CO<sub>2</sub> en un sistema microfluídico. Para esto, se sintetizó un óxido de perovskita (NiTiO<sub>3</sub>) a través de un diseño de experimentos Taguchi L9, el cual presentó absorción en el rango visible del espectro electromagnético y una notable estabilidad bajo iluminación. Este fotocatalizador se empleó para experimentos de reducción de CO<sub>2</sub> en un sistema microfluídico, los resultados mostraron que este material es capaz de reducir CO<sub>2</sub> a etanol. La concentración más alta obtenida fue de 185.205 ppm a un caudal de 50 µL/min en 120 min. La etapa siguiente consistió en acoplar el NiTiO<sub>3</sub> con g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, las heteroestructuras fueron denominadas: GCN25/NT, GCN50/NT y GCN75/NT (empleando diferentes porcentajes en peso de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). La caracterización fotoelectroquímica reveló que estos materiales son de naturaleza semiconductor tipo p y con más alta estabilidad bajo la luz. En la evaluación fotocatalítica los materiales GCN50/NT y GCN75/NT mostraron mayor tasa de conversión, asociando su actividad catalítica a sus propiedades fotocatalíticas y al microreactor. Finalmente, se llevaron a cabo experimentos exploratorios para la reducción de CO<sub>2</sub> en un medio de 0.4 M de NaHCO<sub>3</sub>, en donde las heteroestructuras fueron polarizadas a -0.5 V vs Ag|AgCl. Bajo estas condiciones, los materiales mostraron alta densidad de fotocorriente. Esto ayudo a confirmar que el acoplamiento de las heteroestructuras mejora el transporte y separación de carga para su aplicación fotocatalítica.

## ABSTRACT

The increased concentration of CO<sub>2</sub> in the atmosphere has contributed significantly to climate change, resulting in an increase in global temperature. The search for sustainable alternatives to address this problem is a great need. In this context, the development of photocatalytic materials for CO<sub>2</sub> conversion has been a promising proposal focused on artificial photosynthesis. In the present work, the main objective was to couple NiTiO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterostructures as materials for CO<sub>2</sub> photoreduction in a microfluidic system. For this, a perovskite oxide (NiTiO<sub>3</sub>) was synthesized through a design of Taguchi L9 experiments, which presented absorption in the visible range of the electromagnetic spectrum and remarkable stability under illumination. This photocatalyst was used for experiments of CO<sub>2</sub> reduction in a microfluidic system, the results showed that this material was capable of reducing CO<sub>2</sub> to ethanol. The highest concentration obtained was 185.205 ppm at a flow rate of 50 μL/min in 120 min. The next step consisted in coupling NiTiO<sub>3</sub> with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, the heterostructures were named: GCN25/NT, GCN50/NT and GCN75/NT (using different percentages by weight of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). The photoelectrochemical characterization reveals that these materials are of a p-type semiconduction nature and with higher stability under light. In the photocatalytic evaluation, the materials GCN50/NT and GCN75/NT showed higher conversion rate, associating their catalytic activity to their photocatalytic properties and to the microreactor. Finally, exploratory experiments for CO<sub>2</sub> reduction were carried out in a 0.4 M medium of NaHCO<sub>3</sub>, where the heterostructures were polarized to -0.5 V vs Ag|AgCl. Under these conditions the materials showed high photocurrent density. This helps to confirm that the coupling of the heterostructures improves load transport and separation for their photocatalytic application.

# ***CAPÍTULO 1.***

## ***Fundamentos***

## 1.1 INTRODUCCIÓN

El CO<sub>2</sub> es un gas de efecto invernadero generado en gran parte por las actividades antropogénicas, siendo la principal la industria termoeléctrica, además el uso de combustibles fósiles como fuente de energía ha tenido gran contribución. Este gas es el principal contribuyente del fenómeno del calentamiento global, su concentración en la atmósfera ha causado que el efecto invernadero en los últimos años ha ido en aumento [1], razón por la cual se ha llevado a la búsqueda de métodos para su conversión a productos energéticos y químicos [2]. De tal forma, que se han propuesto estrategias para combatir sus efectos, dentro de estas se encuentra la captura y almacenamiento. Otra estrategia la constituyen las investigaciones que se están realizando a nivel laboratorio, como la búsqueda de materiales que sean capaces de reducir el CO<sub>2</sub> a productos energéticos y químicos [2]. Una metodología estudiada en los últimos la constituyen los medios de reducción fotocatalíticos y fotoelectrocatalíticos [3] dentro de este campo se encuentra la fotosíntesis artificial que emplea fotocatalizadores económicamente viables, y activos en luz visible [4], en este sentido los materiales tipo perovskitas son de gran interés debido a sus estructuras cristalinas y propiedades ópticas y electrónicas [5]. Dentro de estos materiales se encuentra el NiTiO<sub>3</sub>, que es semiconductor con un buen transporte electrónico y *band gap* aproximadamente de 2.18 – 2.46 eV, que en los últimos años ha sido estudiado por sus aplicaciones fotocatalíticas [6],[7]. Autores proponen mejorar las propiedades del NiTiO<sub>3</sub> formando heteroestructuras con el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, que es un material con aplicación fotocatalítica en la reducción de CO<sub>2</sub>, pero su principal desventaja es la recombinación de cargas [8]. Al tener una heterounión de estos dos materiales se mejora la transferencia y tiempo de vida de los portadores de carga, obteniendo un material con mayor densidad de carga [9]. Para que la reducción de CO<sub>2</sub> continúe progresando, la investigación se centra en el estudio de los materiales y sistemas o dispositivos en donde se lleva a cabo la fotorreducción. En este contexto, existen sistemas convencionales (bulk) para la evaluación de los materiales fotocatalizadores; sin embargo, la eficiencia del proceso de fotocatalisis se ve limitada por la absorción de fotones, además de emplear tiempos de reacción largos. Para contrarrestar estas desventajas los sistemas de microfluídica son tecnologías emergentes que están siendo aplicadas en este campo, al estudiar un fluido a menor escala se obtiene mayor absorción de fotones en la superficie del catalizador, tiempos de reacción más cortos, mayor transferencia de masa y control del caudal para obtener flujos laminares [10]. En este trabajo se sintetizaron heteroestructuras de g-

$C_3N_4/NiTiO_3$  y se caracterizaron mediante las técnicas de XRD, FTIR, UV-VIS, SEM, XPS. Se prepararon electrodos con los materiales y se caracterizaron por cronoamperometría (CA) para conocer densidad de fotocorriente y mediante la técnica de potencial a circuito abierto (OCP) se determinó su naturaleza semiconductor. Se evaluó su actividad fotocatalítica para reducir  $CO_2$  en un sistema microfluídico planar impreso en 3D y se exploró su comportamiento para la fotoelectrorreducción de  $CO_2$ .

## 1.2 JUSTIFICACIÓN

La atmósfera es un factor clave para el desarrollo y el mantenimiento de la vida en la Tierra, cumple funciones esenciales como regular el clima y actúa como reservorio de elementos químicos que circulan en la biosfera, en los llamados “ciclos biogeoquímicos” [11]. Uno de estos ciclos es “el ciclo del carbono”, el carbono es un elemento importante para la vida en la Tierra, sus compuestos regulan la temperatura y es constituyente de las plantas, encontrándose en la atmósfera en forma de  $\text{CO}_2$ . La quema de combustibles fósiles y las actividades antropogénicas, particularmente la industria energética [12], ponen en riesgo a la estabilidad del ciclo del carbono, debido a que las emisiones de  $\text{CO}_2$  se encuentran en altas concentraciones, es decir, sobrepasan la capacidad de transformación de las plantas [13]. En consecuencia, este gas provoca grandes daños e impacto ambiental, como el efecto invernadero que eleva la temperatura en la Tierra, debido a su alta generación y tiempo de vida largo.

Una solución para estas dos problemáticas es dejar la dependencia que se tiene con el uso de combustibles fósiles y reducir las emisiones por estas fuentes [14], y como resultado se podrán alcanzar los objetivos de desarrollo sustentable [11]. Los métodos empleados para solucionar el problema de contaminación de  $\text{CO}_2$  implican captura y almacenamiento. Una alternativa que se suma a este tren involucra el empleo de procesos como la fotosíntesis artificial, la cual imita la capacidad de las plantas que absorben la luz solar para reducir el  $\text{CO}_2$  [4]. La fotosíntesis artificial es una vía sostenible que actúa mediante la fotocatalisis (water splitting - reducción de  $\text{CO}_2$ ), el mecanismo implica la realización simultánea de dos reacciones principales: la ruptura (oxidación) de la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  para generar  $\text{O}_2$  y  $\text{H}^+$  (y, más adelante,  $\text{H}_2$ ) y la reducción de  $\text{CO}_2$  a metano u otros productos como metanol. La fotosíntesis artificial se puede llevar a cabo empleando fotocatalizadores económicamente viables, y activos en luz visible que les permitan la adsorción eficiente de la luz solar [14]. Emplear la fotosíntesis artificial como una forma de reducir el  $\text{CO}_2$  es una forma más eficiente y sostenible, ya que se deben sintetizar materiales y diseñar dispositivos que permitan que se lleve este proceso de manera eficiente y en condiciones más controladas. Entre los fotocatalizadores más estudiados para realizar este trabajo se encuentra el  $\text{TiO}_2$ , sin embargo, este solo puede activarse a través del uso de la radiación en el espectro UV, y para iniciar la actividad fotocatalítica es necesario un fotón con una energía igual o superior al valor de bandgap, el cual es de 3.2 eV [15]. Un material que está siendo aplicado para la fotocatalisis es el  $\text{NiTiO}_3$ . Este material presenta buenas propiedades de transferencia

electrónica y absorción de luz visible que lo hacen candidato para reducir CO<sub>2</sub> [9]. En este trabajo se busca acoplar este material en un sistema microfluídico para reducir CO<sub>2</sub> mediante fotosíntesis artificial y aprovechar las ventajas que ofrecen los dispositivos de microfluídica como tener más área superficial y tiempos de reacción más cortos. Además, se propone la síntesis de la heteroestructura de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NiTiO<sub>3</sub> para mejorar esta aplicación y mediante la fotoelectrocatalisis obtener resultados eficientes aplicando un potencial.

### **1.3 HIPÓTESIS**

El acoplamiento del NiTiO<sub>3</sub> y el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en heteroestructura permitirá una separación eficiente de cargas fotoinducidas, lo que implicará un mayor tiempo de vida medio de los portadores de carga y a su vez mejorará el proceso de reducción del CO<sub>2</sub> en un sistema microfluídico.

### **1.4 OBJETIVOS**

#### **1.4.1 Objetivo general**

Sintetizar y evaluar las heteroestructuras de NiTiO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> como materiales fotocatalíticos para la fotorreducción de CO<sub>2</sub> en un sistema microfluídico.

#### **1.4.2 Objetivos específicos**

- ❖ Estudiar la influencia de los parámetros de síntesis del NiTiO<sub>3</sub> por el método solvotérmico mediante un diseño de experimentos Taguchi L9 en sus propiedades ópticas y estructurales.
- ❖ Estudiar el impacto de diferentes proporciones en peso de la heteroestructura NiTiO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en la densidad de fotocorriente.
- ❖ Evaluar la actividad fotocatalítica del NiTiO<sub>3</sub> y las heteroestructuras en la reducción de CO<sub>2</sub> acoplados a un sistema microfluídico.

## **1.5 MARCO REFERENCIAL**

### **1.5.1 Contaminación ambiental por CO<sub>2</sub>**

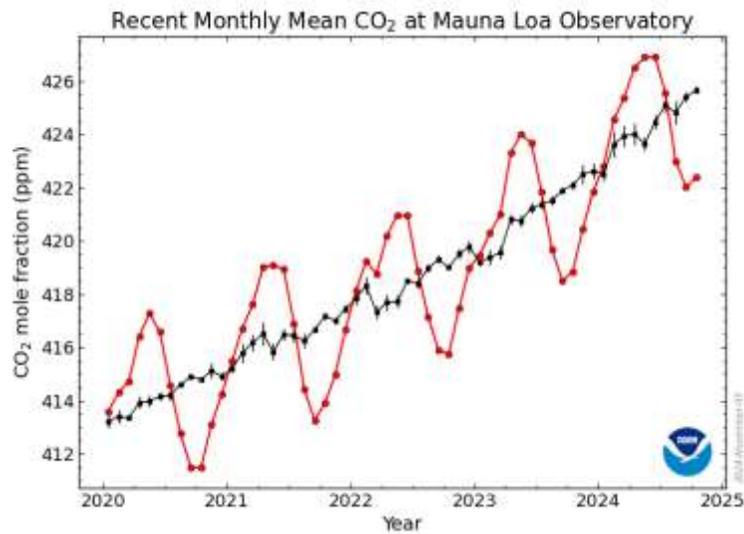
Las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) han provocado que la temperatura en la Tierra incremente más de 0.8 °C. Este cambio se refleja en cambios meteorológicos extremos, derretimiento de glaciares, aumento en el nivel del mar y acidificación de océanos. Se espera que para el año 2100 la temperatura aumentará hasta 13 °C, y en consecuencia el impacto ambiental [16], [17]. Los gases de efecto invernadero son responsables de mantener la temperatura caliente en la Tierra a través del efecto invernadero, este fenómeno consiste en la penetración de la luz solar a la Tierra en forma de energía, la luz reemitida en forma de radiación infrarroja la absorben en los GEI generando radiación térmica adicional [18]. Sin embargo, el equilibrio ha sido afectado por la acumulación de estos, principalmente del CO<sub>2</sub>. El aumento de la concentración de CO<sub>2</sub> se debe principalmente al uso de combustibles fósiles (petróleo, gas natural, carbón), la industria termoeléctrica, el transporte, la agricultura y la ganadería [16].

El CO<sub>2</sub> se encuentra de manera natural en la Tierra a través del ciclo del carbono, se encuentra presente en la atmósfera, océanos y en las plantas, siendo vital para la vida en la Tierra; sin embargo, ha causado impactos ambientales, económicos, y en la salud de los ciudadanos [13], [19].

Entre los esfuerzos globales para combatir el cambio climático se encuentra el “Protocolo de Kioto del año 1997” para reducir las emisiones de los GEI y el “acuerdo de París” del año 2015, que establece objetivos principales para disminuir los GEI y que se caracteriza por limitar el calentamiento global a 1.5 °C. Ambos acuerdos proponen medidas para disminuir los efectos provocados por los GEI. De la misma forma, el Fondo Verde para el Clima es una estrategia para reducir emisiones de GEI de los países en desarrollo [18]. Para el cumplimiento de estos acuerdos internacionales es necesario invertir en tecnologías para investigar cómo reducir las emisiones de los GEI, principalmente el CO<sub>2</sub>.

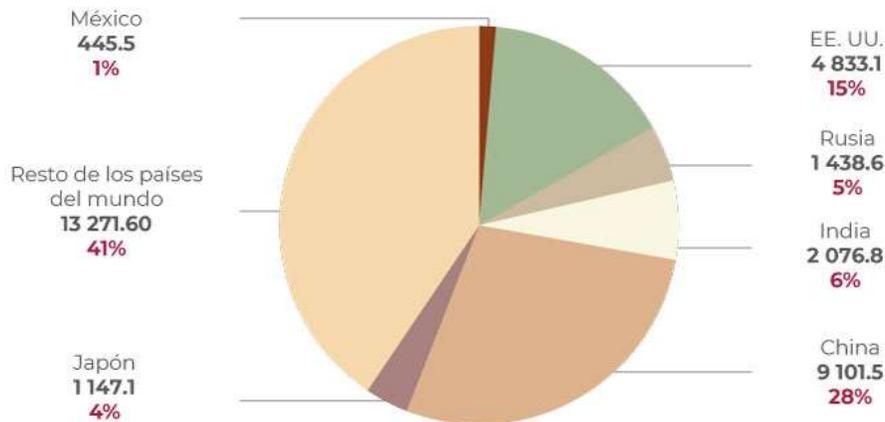
### **1.5.2 Datos estadísticos del CO<sub>2</sub>**

Las emisiones de CO<sub>2</sub> por las actividades antropogénicas son cada vez más. Esto se puede observar en la Figura 1.1, se puede interpretar cómo este gas permanece en la atmósfera durante mucho tiempo y su concentración incrementa considerablemente.



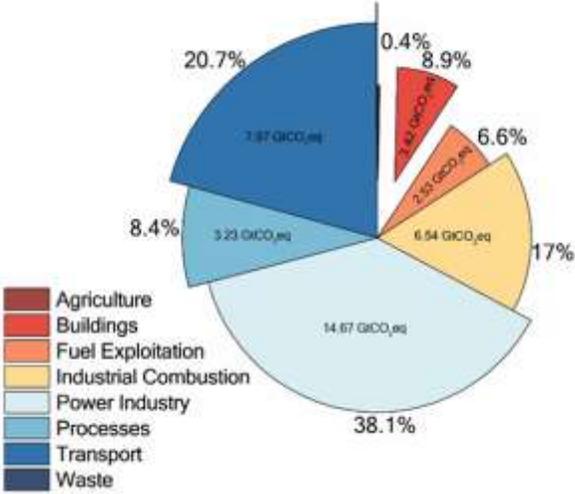
**Figura 1.1** Concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera. Tomado de [20].

De las actividades antropogénicas que más contribuyen a las emisiones del CO<sub>2</sub>, se encuentra la quema de combustibles fósiles para generar energía. De acuerdo con el informe publicado por la Agencia Internacional de Energía (IEA, por sus siglas en inglés), en el año 2016, cinco países fueron responsables del 57.6% del CO<sub>2</sub> emitido a nivel mundial por la quema de combustibles: China, Estados Unidos, Rusia, Japón e India (Figura 1.2). México contribuyó a las emisiones globales en 2016 con el 1.4%.



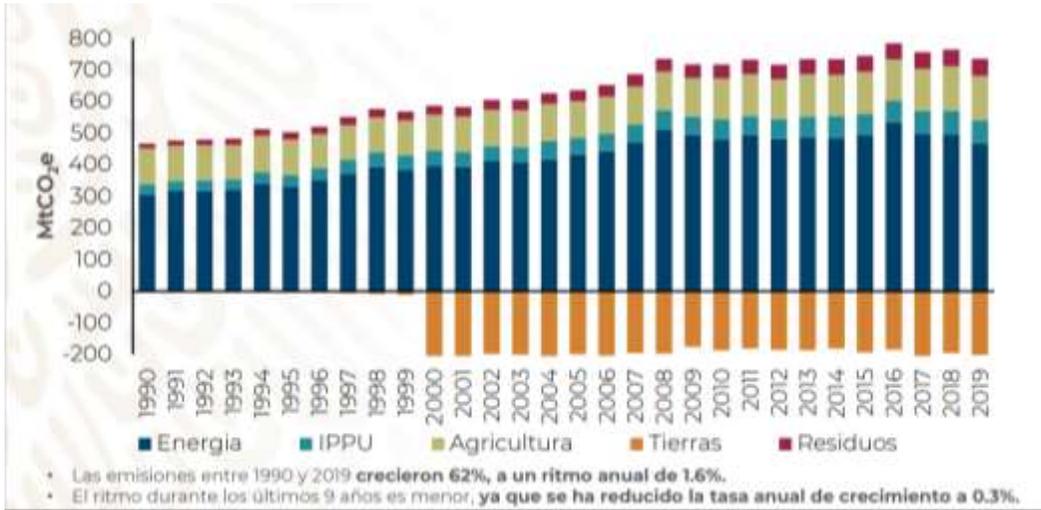
**Figura 1.2** Contribución de los principales países emisores de CO<sub>2</sub> por consumo y quema de combustibles fósiles, 2016. Tomado de [21].

En la Figura 1.3 se muestran datos de las emisiones de CO<sub>2</sub> de las principales fuentes, en donde se destaca como principal fuente generadora a la industria energética, con el 38 % de las emisiones totales en el 2022.



**Figura 1.3** Emisiones de CO<sub>2</sub> de cada sector en gigatoneladas. Tomado de [18].

De acuerdo con el Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero (INEGYCEI) 1990 – 2019, A nivel nacional, México emitió 736.63 millones de toneladas de dióxido de carbono equivalente (CO<sub>2</sub> e). Lo anterior puede observar en la Figura 1.4, en donde, se observan las actividades que contribuyeron a estas emisiones de CO<sub>2</sub>, siendo el sector de energía quien más colabora para llegar a ese fin.

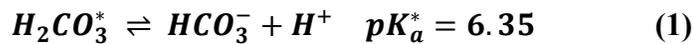


**Figura 1.4** Emisiones Nacionales GEI 1990-2019. Tomado de [22].

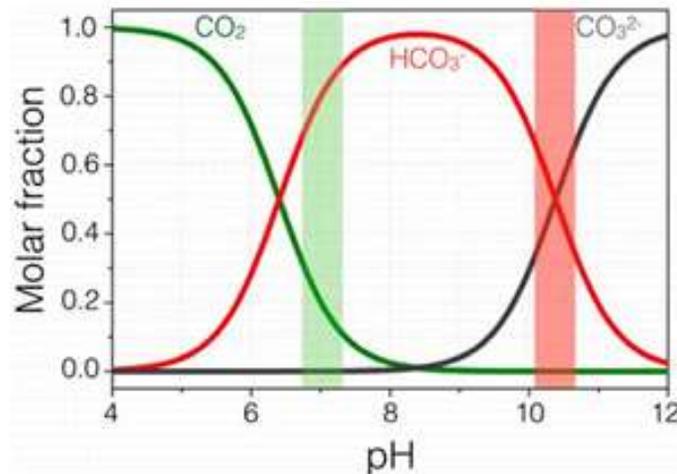
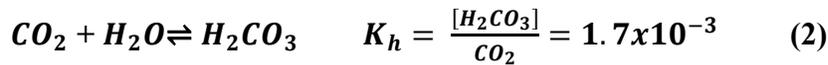
### 1.5.3 Propiedades del CO<sub>2</sub>

El CO<sub>2</sub> es una molécula con enlace covalente, simétrica, lineal y termodinámicamente estable. Su estabilidad termodinámica se debe a que la conversión de CO<sub>2</sub> es un proceso endotérmico, que requiere una entrada de energía significativa. La energía de disociación del enlace C = O en el CO<sub>2</sub> es 750 KJ/mol [3].

La molécula de CO<sub>2</sub> es soluble en agua, se encuentra en forma de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, el cual se disocia en iones hidrógeno y el ion bicarbonato, la reacción continua hasta formar CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. La formación estará bajo la acción del pH, así, para pH bajo, la especie dominante es el ácido carbónico, a pH intermedio se encontrará el bicarbonato y a pH elevado predominará el carbonato. La suma de las concentraciones de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y CO<sub>2</sub> disuelto, denotada como H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>\*</sup>, se emplea para considerar el equilibrio de la solución:



En la Figura 1.5, se observa que las curvas para CO<sub>2</sub>(aq) / H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> se cruzan en pK<sub>a</sub><sup>\*</sup> = 6.35, mientras que las curvas para HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> se cruzan en pK<sub>a</sub><sup>2</sup> = 10.3, esto indica el predominio de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> en el rango de pH 6.35–10.3.



**Figura 1.5** Diagrama Bjerrum de especiación de carbonatos en función del pH. Tomado de [23].

#### 1.5.4 Métodos para el tratamiento del CO<sub>2</sub>

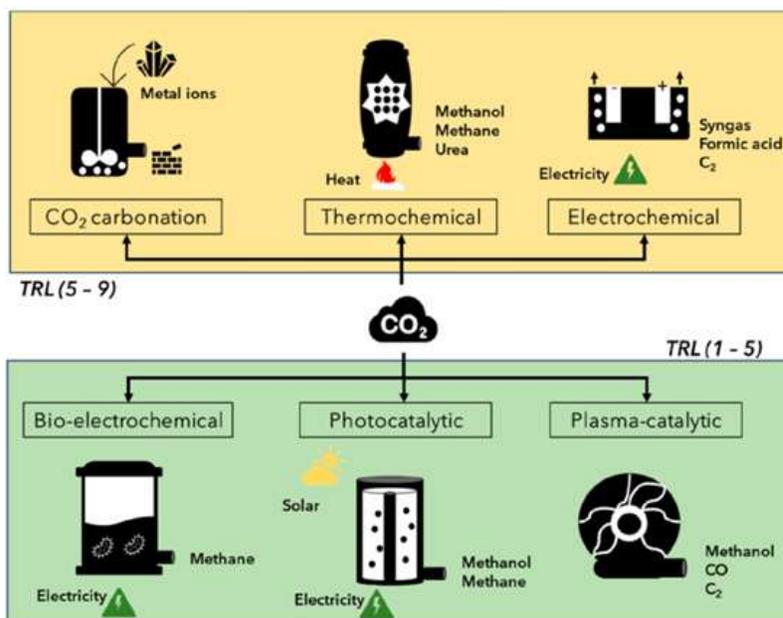
Entre las tecnologías propuestas para contrarrestar el efecto de las emisiones antropogénicas de CO<sub>2</sub>, se encuentran una serie de métodos estratégicos:

La captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> son tecnologías implementadas para mitigar el cambio climático. A través de estas propuestas es posible llegar al desarrollo sostenible, el proceso consiste en capturar y almacenar el CO desde fuentes fijas y móviles [24]. Esta estrategia es empleada como un método previo a la reducción de CO<sub>2</sub>. El CO<sub>2</sub> capturado es depositado en depósitos subterráneos [25] y los avances recientes emplean métodos como de captura electroquímica para su conversión a productos de alto valor.

La conversión de CO<sub>2</sub> es una alternativa para disminuir el impacto generado por las emisiones. Se emplean métodos para convertir el CO<sub>2</sub> en productos con valor agregado, estos se muestran en la Figura 1.6 y se describen en la siguiente tabla:

*Tabla 1.1. Tecnologías empleadas para la conversión de CO<sub>2</sub> [26].*

<b>Carbonatación</b>	Conversión de CO <sub>2</sub> a carbonatos que se emplean en curados de hormigón.
<b>Conversión termoquímica</b>	Tecnología que se basa en el empleo de temperatura y presión para la obtención de productos: metanol, metano, urea, etc.
<b>Electroquímica</b>	Consiste en el empleo de electricidad como fuente de energía para obtener productos: ácido carboxílico, alquenos, alcoholes.
<b>Conversión Bioelectroquímica</b>	Proceso sostenible que emplea enzimas o catalizadores microbianos para la conversión de CO <sub>2</sub> en metano, metanol y biomasa.
<b>Fotocatalítica</b>	Se basa en el empleo de un fotocatalizador activo bajo la luz visible. Se pueden obtener productos finales como el metano e hidrocarburos.
<b>Plasma-catalítica</b>	Empleo de plasma débilmente ionizado que crea un entorno reactivo para la conversión de CO <sub>2</sub> .



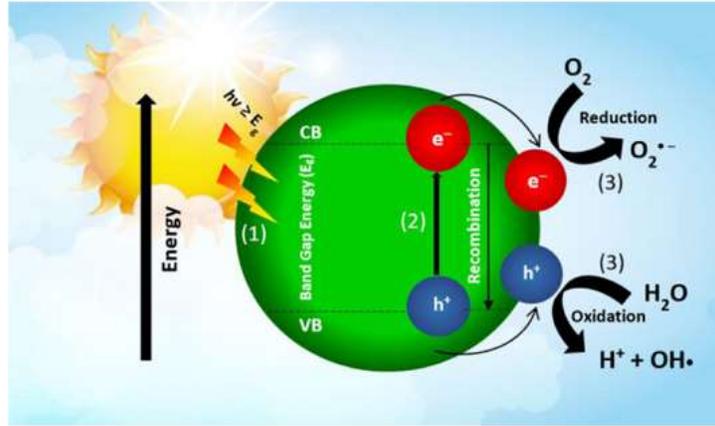
*Figura 1.6 Tecnologías empleadas para la conversión de CO<sub>2</sub> y su estado de nivel tecnológica. Tomado de [26]*

## 1.5.5 Métodos para la reducción de CO<sub>2</sub>

### 1.5.5.1 Reducción fotoquímica

La fotocatalisis es el proceso que se lleva a cabo con fotocatalizador en presencia de una fuente de irradiación [14]. Esta técnica involucra una serie de reacciones de oxidación y reducción inducidas por electrones y huecos fotoexcitados por semiconductores activos en luz visible. El proceso de la fotocatalisis se realiza de la siguiente manera: (1) se requiere que un fotón incidente con energía igual o mayor a la banda prohibida del fotocatalizador semiconductor ( $h\nu \geq E_0$ ) sea absorbido por un semiconductor fotocatalizador (SC) para generar un par electrón-hueco; (2) ocurre la separación y migración de los portadores de carga a la superficie del fotocatalizador; (3) se llevan a cabo las reacciones simultáneas de oxidación y reducción (Figura 1.7).

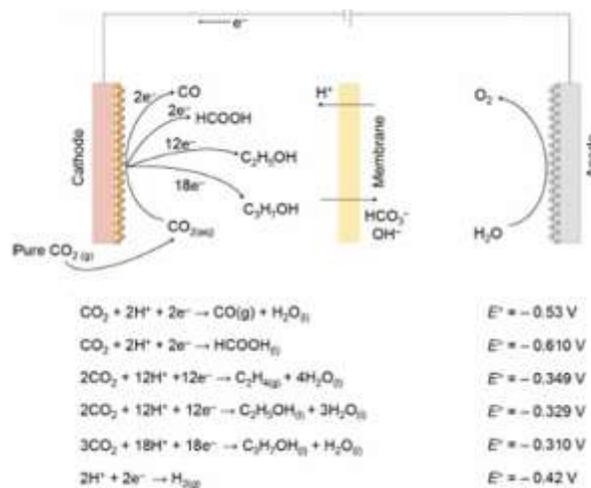
Entre los problemas a los que se enfrenta la fotocatalisis, se encuentran los fotocatalizadores que solo tienen actividad fotocatalítica bajo la irradiación ultravioleta (UV) de alta energía ( $\lambda < 400$  nm). Sin embargo, la luz ultravioleta (UV) representa solo el 5% del espectro electromagnético, mientras que la luz visible representa el 45%. De modo, que esta técnica emplea materiales semiconductores que pueden ser modificados mediante diferentes técnicas con la finalidad de mejorar sus propiedades [4].



**Figura 1.7** Mecanismo de transferencia de carga para llevar a cabo la fotocatalisis. Tomado de [4].

### 1.5.5.2 Reducción electroquímica

La electrocatalisis es una técnica que estudia las reacciones electroquímicas en la interfaz entre un electrolito y un electrodo, en donde las estructuras y los procesos están gobernados por un potencial de electrodo. Los catalizadores pueden ser homogéneos o heterogéneos [27] y la obtención de los productos dependerá del tipo de catalizador, el medio de reacción, el electrolito, del pH y del sistema en donde se lleve a cabo la reacción [14]. En la Figura 1.8 se muestra un sistema electroquímico compuesto por un ánodo y un cátodo que se encuentran separados por una membrana iónica, en el ánodo se lleva a cabo la oxidación del agua, produciendo  $O_2$  y electrones, los electrones generados llegan al cátodo a través de un circuito externo y llevan a cabo la reducción del  $CO_2$ . En el mismo sistema coexiste la reacción de evolución de hidrógeno.

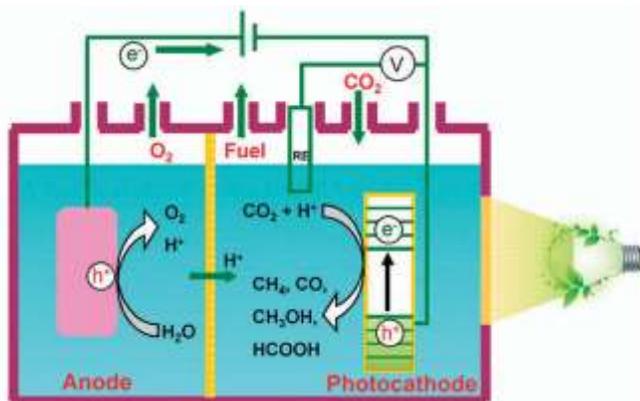


**Figura 1.8** Proceso de electroreducción de  $CO_2$  en una semicelda. Tomado de [24].

### 1.5.5.3 Reducción fotoelectroquímica

La fotoelectrocatalisis integra la fotocatalisis con la electrocatalisis, de forma que emplea un fotocatalizador con actividad catalítica bajo la irradiación solar, en donde el proceso es favorecido con la aplicación de un potencial de polarización externo para llevar a cabo la reacción en la superficie del catalizador [14]. En la Figura 1.9 se muestra la configuración de una celda fotoelectroquímica, en donde el semiconductor es empleado como fotocátodo, se observa que es requisito que el electrodo de trabajo tenga el potencial de banda adecuado para activar la molécula de  $\text{CO}_2$  [3]. En la reacción, los materiales semiconductores tipo n actúan como fotoánodos y llevan a cabo la oxidación del  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{O}_2$  mediante los huecos fotogenerados ( $h^+$ ), y los semiconductores tipo p como fotocátodos, llevando a cabo la reducción de  $\text{CO}_2$  con ayuda de los electrones fotogenerados.

En esta técnica se promueve la generación de productos líquidos a temperatura y presión ambiente. La eficiencia del proceso depende fundamentalmente de la selección adecuada del medio de reacción, del fotocatalizador y su capacidad para absorber luz visible, lo que influye directamente en la tasa de reacción. Además, la vida útil de los portadores de carga es un factor crucial, dado que la reacción ocurre en escalas de tiempo del orden de los microsegundos, mientras que la vida útil de los portadores de carga se mide en picosegundos [28].



**Figura 1.9** Celda fotoelectroquímica separada por una membrana iónica para la reducción de  $\text{CO}_2$ . Tomado de [3].

En este proceso, la molécula de  $\text{CO}_2$  se adsorbe en la superficie de un fotocátodo, en donde se activa el  $\text{CO}_2$  para producir intermediarios y posteriormente productos finales. En este proceso ocurre la reacción de evolución de hidrógeno (HER, *hydrogen evolution reaction*). La HER es más favorable en medios acuosos ácidos y la reducción de  $\text{CO}_2$  en medios neutros y básicos.

Para lograr la selectividad de los productos (líquidos, gases) es sumamente difícil, debido a las reacciones acopladas, los productos finales de la conversión de CO<sub>2</sub> dependen de la tecnología empleada para su conversión. A continuación, en la Tabla 1.2 se muestran las reacciones más representativas en la reducción de CO<sub>2</sub>, empleando la catálisis heterogénea. Se muestra el potencial estándar de reducción y la reacción de la división de agua en competencia.

**Tabla 1.2.** *Productos de la reducción de CO<sub>2</sub> y el potencial de reducción correspondiente con referencia al electrodo de hidrógeno normal (NHE) a pH 7 en solución acuosa, 25 °C y 1 atm de presión de gas [29].*

Product	Reaction	E <sup>0</sup> (V vs. NHE)
Methane	CO <sub>2</sub> + 8H <sup>+</sup> + 8e <sup>-</sup> → CH <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	-0.24
Ethane	2CO <sub>2</sub> + 14H <sup>+</sup> + 14e <sup>-</sup> → C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + 4H <sub>2</sub> O	-0.27
Carbon monoxide	CO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → CO + H <sub>2</sub> O	-0.51
Methanol	CO <sub>2</sub> + 6H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> → CH <sub>3</sub> OH + H <sub>2</sub> O	-0.39
Ethanol	2CO <sub>2</sub> + 12H <sup>+</sup> + 12e <sup>-</sup> → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + 3H <sub>2</sub> O	-0.33
1-Propanol	3CO <sub>2</sub> + 18H <sup>+</sup> + 18e <sup>-</sup> → CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH + 5H <sub>2</sub> O	-0.31
2-Propanol	3CO <sub>2</sub> + 18H <sup>+</sup> + 18e <sup>-</sup> → CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub> + 5H <sub>2</sub> O	-0.30
Oxalate	2CO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-0.87
Formaldehyde	CO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> → HCHO + H <sub>2</sub> O	-0.55
Acetaldehyde	2CO <sub>2</sub> + 10H <sup>+</sup> + 10e <sup>-</sup> → CH <sub>3</sub> CHO + 3H <sub>2</sub> O	-0.36
Formic acid	CO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → HCOOH	-0.58
Acetic acid	2CO <sub>2</sub> + 8H <sup>+</sup> + 8e <sup>-</sup> → CH <sub>3</sub> COOH + 2H <sub>2</sub> O	-0.31
Hydrogen	2H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> → 2OH <sup>-</sup> + H <sub>2</sub>	-0.41
Oxygen	H <sub>2</sub> O → 0.5O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	0.82

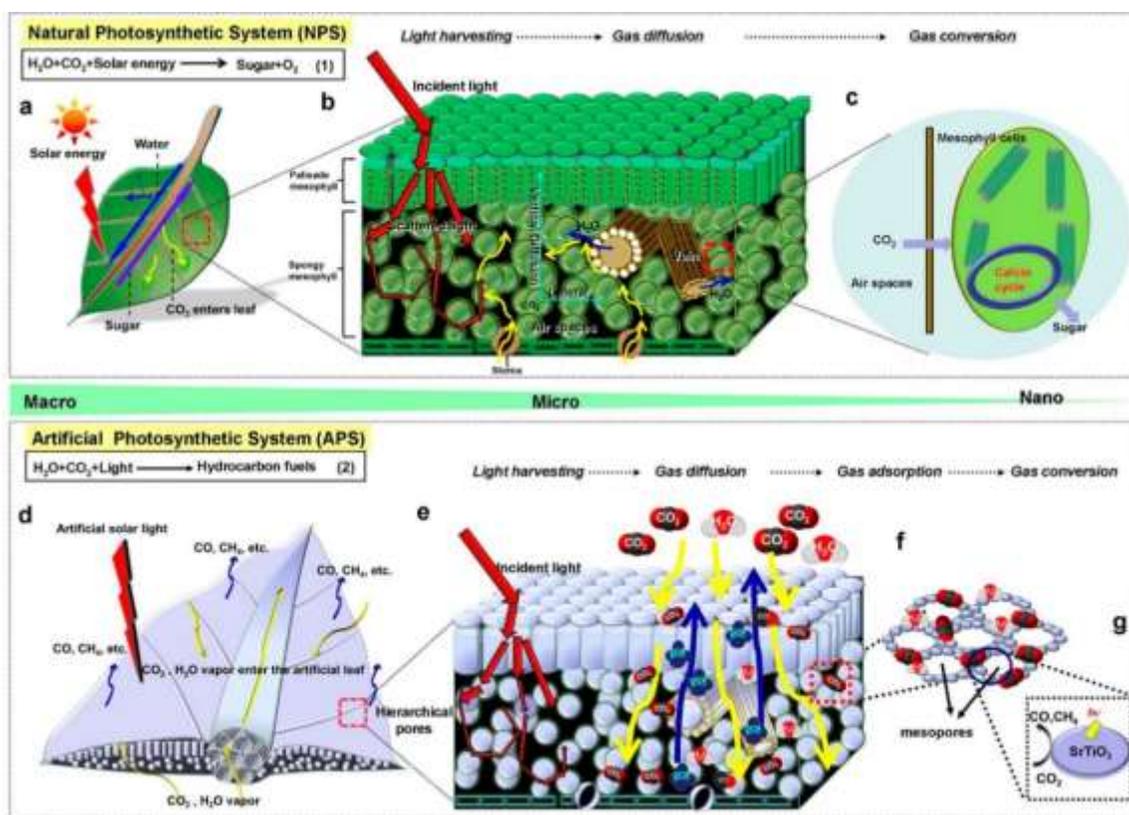
### 1.5.6 Fotosíntesis artificial

La fotosíntesis natural es la reacción más significativa en la Tierra, captura el dióxido de carbono del aire para producir productos orgánicos, que sirven como fuente de energía para casi todas las demás formas de vida en la tierra [30]. Este proceso ocurre en los cloroplastos de las plantas, y se divide en dos fases: la fase luminosa y la fase oscura. Durante la fase luminosa, los fotosistemas I y II desempeñan un papel crucial, ya que contienen pigmentos que capturan los fotones y convierten la energía lumínica en energía química. De esta forma, las plantas emplean la luz solar para producir moléculas como el ATP y la coenzima NADPH, las cuales tienen participación en la fijación del CO<sub>2</sub> durante el ciclo de Calvin [31].

La fotosíntesis artificial imita el proceso natural de las plantas que convierten el CO<sub>2</sub> atmosférico en productos químicos a través de dispositivos que realizan la adsorción de luz, transferencia de carga, y la reacción simultánea de la reducción de CO<sub>2</sub> y la oxidación de H<sub>2</sub>O. Esta tecnología en desarrollo surge como alternativa para combatir la crisis energética y los efectos del cambio climático, y ofrece un enfoque innovador para la producción sostenible de hidrógeno y la conversión de CO<sub>2</sub>.

El término de fotosíntesis artificial apareció en los trabajos científicos de los japoneses Kenichi Honda y Akira Fujishima, quienes realizaron experimentos en una celda fotoelectroquímica empleando como  $\text{TiO}_2$  y Pt como fotoánodo y fotocátodo respectivamente para la oxidación del agua (Water Splitting) para generar oxígeno e hidrógeno [32].

La fotosíntesis artificial surge como una estrategia empleada para la reducción de  $\text{CO}_2$ , ya que involucra el empleo de fotocatalizadores activos bajo la luz visible [31]. En comparación con la división del agua la reducción de  $\text{CO}_2$  representa un desafío en cuanto a la selección del fotocatalizador, el medio de reacción y altos requisitos de voltaje. Al emplear materiales semiconductores con la finalidad de imitar la fotosíntesis natural, se pueden llevar a cabo dos reacciones principales: la ruptura de la molécula del agua para la generación de  $\text{O}$  y  $\text{H}_2$  y la reducción de  $\text{CO}_2$  a productos de valor energético. De forma general, en la Figura 1.10 se pueden observar las etapas de la fotosíntesis artificial inspirada en la fotosíntesis natural.



**Figura 1.10** Representación de la fotosíntesis natural y la fotosíntesis artificial: (a, d) principio básico en la macroescala; (b,e) fenómenos de absorción de luz y difusión de gases en la microescala; (f) adsorción de  $\text{CO}_2$  en nanoescala en la fotosíntesis artificial; y (c, g) conversión de  $\text{CO}_2$  en la nanoescala. Tomado de [28].

## 1.5.7 Procesos fotoinducidos

### 1.5.7.1 Teoría de bandas

La teoría de bandas aborda la formación de  $N$  orbitales moleculares,  $N/2$  enlazantes y  $N/2$  antienlazantes, a partir de  $N$  orbitales atómicos con energía muy parecida denominada “banda de energía”. En la banda de valencia se encuentran los orbitales moleculares con los electrones de valencia y en la banda de conducción se encuentran los orbitales moleculares antienlazantes. Los electrones de valencia se encuentran en orbitales moleculares enlazantes, de menor energía que los atómicos de partida. Al ser fotoexcitados estos electrones se encontrarán prácticamente libres en la banda vacía, y podrán desplazarse en estos niveles de tal forma que contribuyen a la conductividad eléctrica del sólido.

Los sólidos se clasifican de acuerdo en su conductividad en metales, semiconductores y aislantes. Los metales son aquellos materiales cuyas bandas de valencia y de conducción, se encuentran muy próximas entre sí. Los aislantes son materiales en donde no es posible la conducción eléctrica a través de ellos por un band-gap muy ancho. Los semiconductores son aquellos que al elevar su temperatura su comportamiento cambia al de los conductores [33].

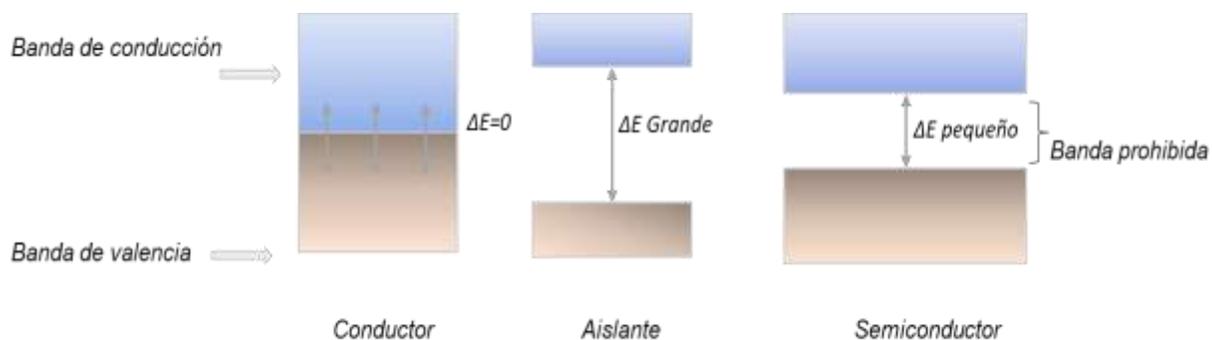
La resistividad de estos materiales se muestra en la siguiente tabla:

*Tabla 1.3. Resistividad de la corriente eléctrica de los sólidos conductores [33].*

<b>Sólidos conductores</b>	<b>Resistividad a la corriente eléctrica (<math>\Omega</math> cm)</b>
<b>Metales</b>	entre $10^{-6}$ y $10^{-4}$
<b>Semiconductores</b>	entre $10^{-4}$ y $10^{10}$
<b>Aislantes</b>	mayor que $10^{10}$ $\Omega$ cm

Las propiedades eléctricas de los sólidos dependen del valor del band – gap ( $E_g$ ), este se define como el intervalo de energías prohibidas que separa la banda de valencia de la banda de conducción [34]. El valor del  $E_g$  se puede calcular por el gráfico de Tauc en donde se extrapola la región lineal de la gráfica con su intercepto con el eje de las abscisas. La ecuación que se emplea es  $(\alpha h\nu) \approx (h\nu - E_g)n$  en donde  $(\alpha)$  es el coeficiente de absorción,  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia de la luz y  $E_g$  la energía del fotón,  $n$  representa el tipo de transición electrónica [6].

En la Figura 1.11 se presenta esta clasificación, se observa que en los semiconductores la banda prohibida no es tan grande como en los aislantes y los electrones con una mínima diferencia de potencial, pasan a la banda de conducción.



**Figura 1.11** Tipos de materiales de acuerdo con la teoría de bandas.

Un semiconductor basa su conductividad eléctrica en portadores de carga (electrones y huecos) y que posee un  $E_g \leq 3$  eV (donde este valor límite puede considerarse arbitrario) [34].

- **Semiconductores intrínsecos**

Semiconductores no impurificados, cuya conductividad es una propiedad intrínseca del material. El número de portadores de carga negativos (n) es igual al de los huecos (p), en donde ambos portadores de carga contribuyen a la conductividad eléctrica del material.

- **Semiconductores extrínsecos**

Son aquellos que han sido dopados con algún tipo de impureza, introduciendo cargas negativas (tipo n) o positivas (tipo p) que confieren la mayor parte de su conductividad al nuevo material.

### 1.5.7.2 Técnicas para mejorar la actividad fotocatalítica

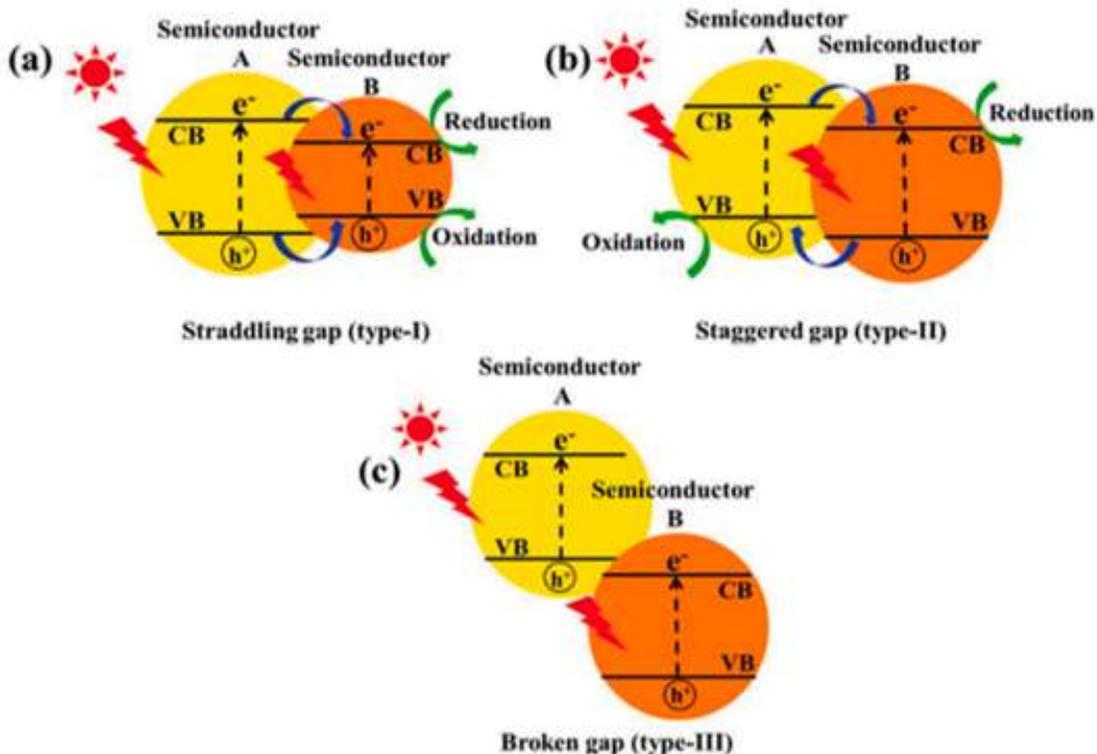
- **Dopaje**

El dopaje es el proceso de introducir impurezas en un semiconductor, con la finalidad de modificar su conductividad eléctrica. En esta técnica se introducen átomos de impurezas añadiendo un electrón o un hueco en el interior del cristal del sólido, aplicando diferentes técnicas de “dopaje”, se obtiene un semiconductor extrínseco [35].

Un dopante apropiado puede volver más estrecha la banda prohibida y mejorar la transferencia de carga para reducir la probabilidad de recombinación de electrones y huecos [36].

- **Heterounión**

La heterounión es una estrategia empleada en la fotocatalisis para mejorar los procesos de transferencia de carga, en donde se genera una interfaz entre dos semiconductores de *band gap* diferente [14]. El mecanismo de transferencia electrónica depende de la naturaleza semiconductor de los materiales y de los potenciales de sus bandas de valencia y bandas de conducción [15]. En la Figura 1.12 se muestra su clasificación: tipo I (entrecruzado), tipo II (escalonado) y tipo III (roto). En las heteroestructuras tipo I las bandas del semiconductor A es más positiva y la BC más negativa. En el tipo II, los electrones fotogenerados del semiconductor I pasan a la CB del segundo y los huecos generados en la VB del semiconductor I pasan a la VB del semiconductor II; de esta manera ocurre la separación de los portadores de carga fotogenerados. Por último, en el tipo III en donde existe una distancia mayor entre las bandas de CB y VB de los fotocatalizadores, en este tipo de heterounión, la reacción de reducción se lleva a cabo en la CB del semiconductor B. Otra ruta propuesta es la heterounión en esquema Z, como estrategia para disminuir la recombinación de los portadores de carga, en donde los electrones fotogenerados en un semiconductor con menor capacidad de reducción se recombinan con los huecos del semiconductor con mayor capacidad de oxidar [37].



**Figura 1.12** Esquema de los tres tipos de heteroestructura. Tomado de [37].

### 1.5.8 Sistema de microfluídica

La microfluídica es una tecnología emergente que implica el estudio del movimiento de fluidos a través de dimensiones inferiores a 1 mm. Algunas de las ventajas en estos dispositivos son la gran relación superficie-volumen, tiempo de reacción tiempos cortos y el manejo de flujos laminares que permiten que se adsorban los reactivos sin recurrir a la recirculación [38], [10]. Esta herramienta tiene aplicaciones en diagnósticos médicos, producción química, diagnósticos de fármacos, descubrimientos de fármacos, suministro de energía y gestión térmica distribuida. Entre los diversos dispositivos microfluídicos se encuentran: dispositivos de control de fluidos, dispositivos de medición de gases y fluidos, dispositivos de pruebas médicas, entre otros.

La microtecnología permite la integración de elementos funcionales en la microfluídica como los catalizadores, como es el caso de los microrreactores. Estos dispositivos son útiles para llevar a cabo reacciones en condiciones controladas, separación y detección de compuestos. Por su una gran relación superficie – volumen, es posible controlar el tiempo de residencia y tiempo de reacción. Con base en estos parámetros se pueden dimensionar los microcanales y las microcámaras para la reacción. La producción química a través de microrreactores hace posible la producción de nuevos productos. La escalabilidad o producción en lotes se puede lograr ejecutando múltiples microrreactores en paralelo, de modo, que la microfluídica se basa en la nanotecnología. La escala de longitud determina el comportamiento del fluido [38]. En los dispositivos microfluídicos se emplean conceptos como fluido y el número de Reynolds:

**Fluido:** Sustancia que se deforma continuamente bajo tensión.

**Número de Reynolds:** Parámetro adimensional que se emplea para caracterizar los regímenes de flujo como una relación de las fuerzas inerciales transferidas por velocidad del fluido a las fuerzas viscosas:

$$Re = \frac{\rho V l_c}{\mu}$$

Donde:

**Re** = número de Reynolds.

**$\rho$**  = Densidad del fluido (kg/m<sup>3</sup>)

**$\mu$**  = Viscosidad del fluido

$l_c$  = longitud característica del flujo

$V$  = es la velocidad del fluido (m/s)

Como  $Re$  es proporcional a la  $l_c$ , a medida que esta disminuye, el tamaño del canal es pequeño y las fuerzas inerciales disminuyen y en consecuencia el  $Re$ . El flujo de un líquido es incompresible, de modo que en canales a escala micrométrica, el flujo tiene un número de Reynolds ( $Re$ ), generalmente menor a 1, y el flujo en microcanales es laminar, por lo tanto, que no se observan flujos turbulentos [39].

Entre los materiales de fabricación para los dispositivos microfluídicos se encuentran el vidrio, el silicio por su estabilidad y compatibilidad química, los metales (aluminio, cobre, hierro), y los polímeros como el polidimetilsiloxano (PDMS), polimetilmetacrilato (PMMA), fluoropolímeros. De estos materiales, los microrreactores hechos con polímeros son más adecuados para llevar a cabo reacciones a temperatura ambiente y para la producción a gran escala [40].

#### **1.5.9. Métodos de detección de $CO_2$**

Como se mencionó en este capítulo, los posibles productos de reducción de  $CO_2$ , dependiendo de las condiciones de reacción, pueden ser líquidos y gases y en algunos casos subproductos sólidos. Para los productos en fase gaseosa como  $CH_4$  y  $CO$ , la cromatografía de gases (GC) es una de las principales técnicas de análisis, que emplea un detector al final de la columna para identificar y cuantificar los productos, entre los detectores más empleados se encuentran el detector de ionización de llama (FID) y el detector de conductividad térmica (TCD).

En la Tabla 1.4, se muestran diversas técnicas empleadas para el análisis de los productos en fase líquida, estas son: cromatografía de gases – espectrometría de masas (GC-MS), cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), cromatografía de intercambio iónico (IEC), espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) y resonancia magnética nuclear (RMN). También se emplean métodos combinados para detectar productos en fase líquida y gaseosa como GC y HPLC. Además, la espectroscopia infrarroja (IR) o espectroscopia de reflectancia difusa infrarroja transformada de Fourier (DRIFT) han sido técnicas empleadas para cuantificar el consumo de  $CO_2$  y la generación de  $CO$  [41].

El empleo de las técnicas depende del producto que se desea analizar, límites de detección he instrumentación.

**Tabla 1.4** Técnicas de análisis para la detección de productos de reducción de CO<sub>2</sub> [41].

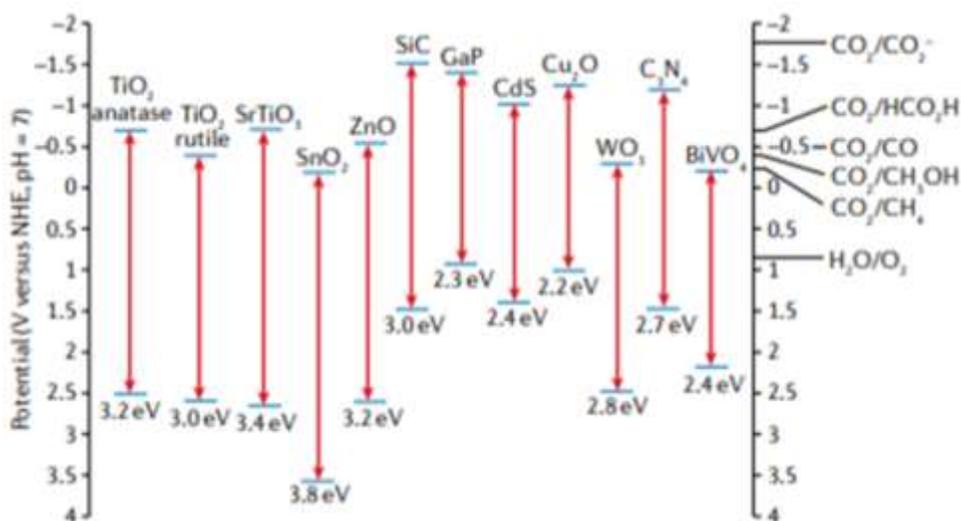
<b>Técnica</b>	<b>Productos</b>	<b>Límite de detección</b>	<b>Limitaciones</b>
<b>Cromatografía de gases (GC)</b>	Alcoholes	3 µmol/L	Límites de detección mucho más altos para los aldehídos
	Aldehídos	100 µmol/L	
<b>Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)</b>	Ácidos carboxílicos	5 µmol/L	Es necesario derivatizar los aldehídos antes del análisis
	Aldehídos	0.07 µmol/L	
<b>Cromatografía de intercambio iónico (IEC)</b>	Ácidos carboxílicos	0.1 µmol/L para HCOOH 10 µmol/L para CH <sub>3</sub> COOH	Solo para ácidos
<b>Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)</b>	HCHO (con reactivo de Nash)	0.17 µmol/L	No es aplicable para aldehídos y ácidos; el HCOOH solo puede ser analizados cuando no hay otros orgánicos están presentes
	HCOOH	0.08 µmol/L	
<b>Resonancia magnética nuclear (RMN)</b>	Para los productos oxigenados	No disponible	Alto costo y difícil de cuantificar
<b>Cromatografía de gases o líquidos acoplada a espectrometría de masas (GC/LC-MS)</b>	Para los productos oxigenados	No disponible	Principalmente para validar al producto y verificar la fuente de carbono

## 1.6 ANTECEDENTES

### 1.6.1 Materiales empleados para reducir CO<sub>2</sub>

Para la conversión de CO<sub>2</sub>, la fotocatalisis heterogénea es la más prometedora. En esta se emplean semiconductores que tienen propiedades de adsorción de luz solar. Se realizó un descubrimiento basado en fotocatalizadores para la reducción de CO<sub>2</sub> por Singh et al., en donde analizaron 68,860 materiales candidatos bajo una estrategia de búsqueda computacional y definieron que solo 52 materiales fotocatódicos cumplen todos los requisitos, de estos 9 están consolidados para el estudio de CO<sub>2</sub>. Para definir sus resultados, se basaron en 6 criterios de selección: estabilidad termodinámica, potencial de utilizar el espectro de luz visible (1.7 eV – 3.0 eV), estabilidad acuosa (electroquímicamente), disposición regular de partícula, estructura electrónica y banda de conducción mínima [42]. De los 9 materiales conocidos se incluyen TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, NaTaO<sub>3</sub> y SrTiO<sub>3</sub>.

Los fotocatalizadores más estudiados para la reducción de CO<sub>2</sub> son TiO<sub>2</sub>, BiVO<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>O, ZnO, ZnS,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita), WO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, CdSe, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, y C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, algunos de estos se muestran en la Figura 1.13; la mayoría tiene un band-gap para absorber la luz visible; sin embargo, en algunos de ellos la energía mínima de la banda de valencia y la banda de conducción limita llevar a cabo la oxidación simultánea de H<sub>2</sub>O y reducción de CO<sub>2</sub>, por tal razón se emplean técnicas de mejora en su estructura de banda, como un dopaje, cambios en la morfología y el acoplamiento de una heterounión [43].

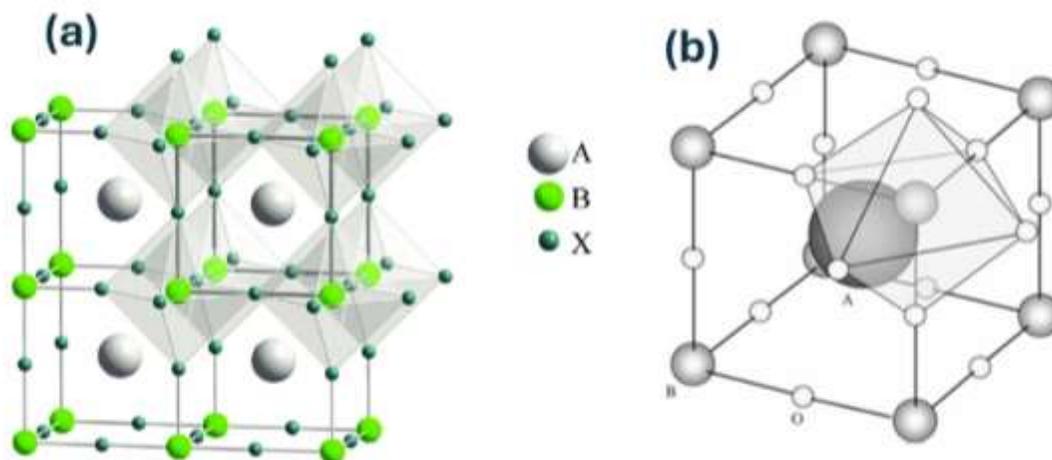


**Figura 1.13** Fotocatalizadores más empleados para la reducción de CO<sub>2</sub>, se muestran sus bandas prohibidas electrónicas y potenciales redox estándar (E<sub>0</sub>) a pH 7. Tomado de [43].

Algunas investigaciones han estudiado la electroreducción de CO<sub>2</sub> empleando cátodos metálicos (cobre, oro, plata, acero inoxidable y otros), siendo el cobre el más atractivo por la generación de metano como uno de los productos principales [44].

### 1.6.2 Reducción de CO<sub>2</sub> empleando óxidos de perovskita

Las perovskitas son fotocatalizadores estables químicamente y de fórmula química ABX<sub>3</sub>, donde A y B son cationes y X es un anión que se coordina con B, como se muestra en la Figura 1.14a [36], [45]. Los compuestos más numerosos e interesantes con estructura de perovskita son los óxidos (ABO<sub>3</sub>), donde el catión del sitio A es generalmente un metal alcalinotérreo o ion de tierra rara, el sitio B contiene un metal de transición (Figura 1.14b). Los óxidos de perovskita son de gran interés como fotoelectrodos de luz visible, debido a sus estructuras cristalinas y propiedades electrónicas; además, tienen bandas de energía posicionadas más adecuadamente para reducción de CO<sub>2</sub> [5].



**Figura 1.14** Estructura cristalina de la perovskita a) ABX<sub>3</sub> [46] y b) ABO<sub>3</sub> [5].

Las perovskitas se clasifican en titanatos, tantalatos, niobatos y óxidos de perovskita en capas [2]. La tabla siguiente es una revisión de algunos de los óxidos de perovskita que se han empleado para la reducción de CO<sub>2</sub>.

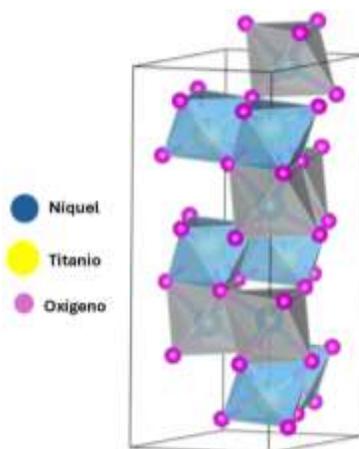
*Tabla 1.5 Perovskitas empleadas para la reducción de CO<sub>2</sub>.*

	Perovskita	Producto	Evaluación de actividad catalítica	Observación	Referencia
Titanatos	SrTiO <sub>3</sub> /Cr	CH <sub>4</sub>	Fotorreducción	El Cr mejora la respuesta a la luz visible	[47]
	FeTiO <sub>3</sub> -SG FeTiO <sub>3</sub> -HT	CO	Reducción electroquímica	Mediante la síntesis hidrotermal (HT) se obtuvo mayor área superficial	[48]
Niobatos	NaNbO <sub>3</sub> /Ag	CH <sub>4</sub> HCOOH	Fotorreducción	La Ag actúa como un centro de captura de electrones	[49]
	NaNbO <sub>3</sub>	CO CH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> OH	Fotorreducción	Mayor selectividad de metano	[50]
Tantalatos	NaTaO <sub>3</sub>	CO CH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> OH	Fotorreducción	Mayor selectividad de metano	[50]
	NiO-KTaO <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH	Fotorreducción	La heteroestructura actúa como una plataforma de transporte de electrones. NiO mejora la absorción de luz visible.	[51]
En capas	Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> con vacantes de oxígeno (OV)	CO	Reducción electroquímica	Las OV favorecen la activación de CO <sub>2</sub> y transferencia de electrones	[52]
	Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> (barras huecas)	CH <sub>4</sub>	Fotorreducción y reducción electroquímica	Mejóro el área de superficie específica	[53]

### 1.6.3 NiTiO<sub>3</sub>

Las perovskitas de titanato ATiO<sub>3</sub> (A= Ca, Sr, Ba, Ni, etc.) son materiales semiconductores de banda prohibida ancha con interesantes propiedades electrónicas, ópticas, magnéticas y fotocatalíticas. Particularmente el titanato de níquel (NiTiO<sub>3</sub>) tiene una estructura en la que tanto Ni como Ti prefieren la coordinación octaédrica con capas alternas de cationes ocupadas solo por Ni y Ti (Figura 1.15) [5]. El NiTiO<sub>3</sub> se ha aplicado al campo fotocatalítico debido a su bajo

costo, angosto band-gap, buenas propiedades de transferencia electrónica y absorción de luz en el rango visible. Se ha empleado como material bifuncional para reducir CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> y en el almacenamiento de litio [7]. El rendimiento fotocatalítico del NiTiO<sub>3</sub> puede ser mejorado a través del dopaje (NbOX/NiTiO<sub>3</sub>) para la fotodegradación [54] o de heteroestructuras para la reducción de CO<sub>2</sub> [9].



**Figura 1.15** Estructura cristalina del NiTiO<sub>3</sub>.

Entre los métodos más empleados para sintetizar el NiTiO<sub>3</sub> se encuentra el método solvotermal y sol gel, como se muestra en la siguiente tabla.

**Tabla 1.6.** Métodos de síntesis para el NiTiO<sub>3</sub>.

Método	Band – gap (eV)	Aplicación	Referencia
Solvotermal	2.30	Producción de hidrógeno	[55]
Solvotermal	2.6	Fotodegradación	[56]
Solvotermal	2.18	Fotorreducción de CO <sub>2</sub>	[7]
Sol - gel	2.46 - 2.31	Fotodegradación	[6]

#### 1.6.4 NiTiO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

El NiTiO<sub>3</sub> puede combinarse con g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para formar un fotocatalizador heterogéneo (NiTiO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) [57]. En la unión heterogénea de estos dos materiales, los electrones excitados de la banda

de conducción del NiTiO<sub>3</sub> se transportan a la banda de valencia del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, en donde se recombinan con huecos fotogenerados, prolongando de esta manera el tiempo de vida de los portadores de carga [58]. El g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> es un semiconductor no tóxico, con actividad catalítica bajo la luz visible, es un material de bajo costo y con una morfología en capas que proporciona una gran área de superficie para la fotocatalisis [59]; sin embargo, su principal desventaja es la recombinación de carga. Se han empleado diversas técnicas para mejorar sus propiedades fotocatalíticas como modificación de *band gap* [60], síntesis y heterounión con otros materiales para disminuir la recombinación y mejorar la vida útil de los portadores de carga [37]. Diversos trabajos de la literatura han propuesto crear heteroestructuras de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NiTiO<sub>3</sub> debido a que la posición de las bandas del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se encuentra en potenciales más negativos y las del NiTiO<sub>3</sub> potenciales más positivos [58], como se muestra en la Tabla 1.7. Un mecanismo propuesto entre estos dos materiales podría mejorar la reducción de CO<sub>2</sub>, debido a que se busca disminuir la recombinación y mejorar la transferencia electrónica, ampliar la absorción de luz y tener disponibilidad de sitios activos.

**Tabla 1.7.** Aplicación y síntesis de la heteroestructura de NiTiO<sub>3</sub>/gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Fotocatalizador	Heterounión	Método de síntesis	Aplicación	Referencia
AQ-NiTiO <sub>3</sub> /gC <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Esquema S	Solvotermal	Producción de hidrogeno	[55]
NiTiO <sub>3</sub> /Ag/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Esquema Z	-	Producción de hidrógeno	[54]
NiTiO <sub>3</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	-	Método de calcinación	Producción de hidrógeno / water splitting	[61]
NiTiO <sub>3</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Esquema Z	Método de calcinación	Degradación de Rodamina B	[58]
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /NiTiO <sub>3</sub>	Esquema Z directo	Método de calcinación	Fotorreducción de CO <sub>2</sub>	[9]

### 1.6.5 Conversión de CO<sub>2</sub> en microfluídica

La reducción de la molécula de CO<sub>2</sub> es bastante compleja, debido a la energía necesaria para que se lleve a cabo la reacción. El estudio de los fotocatalizadores para que mejore la reacción

ha sido de suma importancia; sin embargo, el proceso depende de varios parámetros: propiedades fotocatalíticas del material, tipo de reactor y los parámetros operacionales.

La microfluídica está siendo ampliamente estudiada para el estudio de la fotorreducción de  $\text{CO}_2$ . En estos dispositivos los tiempos de reacción son más cortos en comparación con los reactores a granel, que requieren más tiempo para procesar las reacciones [10]. Además, el empleo de la luz uniforme en dispositivos microfluídicos es una forma eficaz de inducir una reacción específica, de tal forma que estos dispositivos pueden operar en condiciones fotocatalíticas o fotoelectrocatalíticas [62]. Entre los estudios relacionados con el  $\text{CO}_2$ , se encuentra la disolución de  $\text{CO}_2$ , cinética de la reacción y secuestro temporal para cambiar propiedades de un solvente [63].

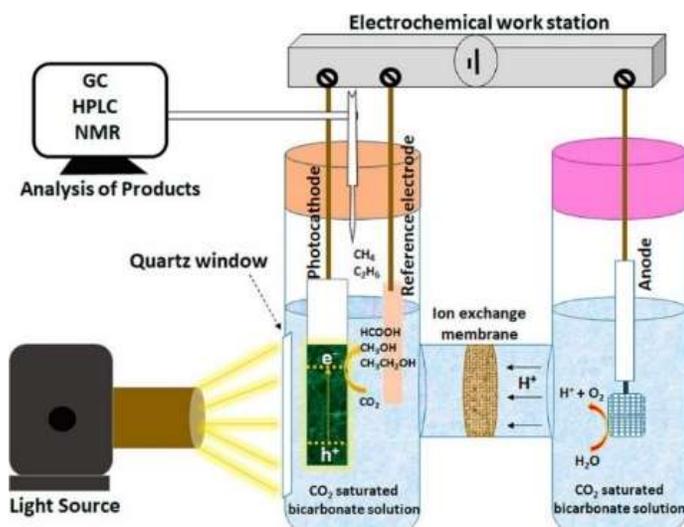
Respecto a la reducción de  $\text{CO}_2$  empleando sistemas microfluídicos, Kalamaras et al. [64] emplearon  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  recubriendo FTO como fotocátodo en un reactor microfluídico de flujo continuo utilizando una solución acuosa de  $\text{NaHCO}_3$  saturada de  $\text{CO}_2$  para la conversión directa de  $\text{CO}_2$  en formiato y metanol. Ribeiro et al. [65] estudiaron los parámetros operativos en el proceso de la fotorreducción de  $\text{CO}_2$ . Los resultados de su investigación demostraron que el caudal tuvo un impacto en los resultados de reducción, por lo que mejoraron su proceso. Los caudales empleados fueron de 70  $\mu\text{l}/\text{min}$ , 350  $\mu\text{l}/\text{min}$  y 560  $\mu\text{l}/\text{min}$  para un sistema de 1.960  $\mu\text{l}$ . Una observación importante fue que, si el sistema se encuentra limitado por la transferencia de masa, un aumento en el caudal afecta positivamente, ya que la perturbación disminuye el espesor de la capa límite. Trillo et al. [66] empleó caudales de 60, 125, 250  $\mu\text{l}/\text{min}$  en un microreactor optofluídico, encontrando como óptimo 125  $\mu\text{L}/\text{min}$ . Estas investigaciones demuestran que a caudales bajos (40, 80, 120, 160  $\mu\text{l}/\text{min}$ ,) se obtiene un flujo laminar, por lo que el tiempo de residencia aumenta, parámetro que influye para operar un reactor microfluídico a flujo continuo [64]. Parámetros como la intensidad de la luz y la cantidad de fotocatalizador también influyen en la reacción, por lo que encontrar los valores óptimos es indispensable para llevar a cabo la reducción de  $\text{CO}_2$ .

#### **1.6.6 Conversión de $\text{CO}_2$ en una celda tipo H**

Para la conversión de  $\text{CO}_2$  se ha estudiado preferentemente un sistema tipo H, que separa los dos compartimientos de la celda por medio de una membrana de intercambio iónico que evita la oxidación de los productos en ánodo. En este tipo de sistemas, el electrodo de trabajo y el

electrodo de referencia se encuentran en la cámara del cátodo y el contraelectrodo en la cámara del ánodo [23]. Este tipo de celdas se tienen condiciones más controladas, algunas de ellas incluyen el control del electrolito, separación de los productos, empleo de catalizadores, empleo de una membrana de intercambio iónico, y el control del contacto del  $\text{CO}_2$  con los fotones y el medio acuoso mediante un agitador magnético, una celda típica tipo H es como la que se muestra en la Figura 1.16. A continuación, se describen algunos trabajos de literatura que han empleado un sistema tipo H para la conversión de  $\text{CO}_2$ :

- Reyes [67] empleó un catalizador bimetálico (Ag-Cu) para la conversión electroquímica de  $\text{CO}_2$  a metanol, ácido acético y ácido fórmico empleando como electrolito soporte  $\text{KHCO}_3$  0.3 M. El sistema se burbujeó con  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$  el electrolito, para mantener la saturación y desplazar el oxígeno disuelto en la solución.
- Kaur et al. [68] realizaron experimentos en una celda tipo H, en donde el ánodo y el cátodo estaban separados por una membrana de nafi<sup>TM</sup> 211. Como electrodo de trabajo se empleó papel de carbón recubierto de  $\text{SnO}_2/\text{C}$  y como electrolito  $\text{KOH}$  2/5 mol  $\text{L}^{-1}$  en el cátodo. Se obtuvo ácido fórmico en 6 horas y se extrajo mediante electrodiálisis.
- Hernández [69] desarrolló experimentos de fotoelectrorreducción de  $\text{CO}_2$  en una celda tipo H durante 10 horas, empleó como electrodos de trabajo nanoalambres de silicio modificado (SiNWs-CuNPs), en donde se detectó la presencia de etanol.



**Figura 1.16** Esquema de un sistema tipo H para la fotoelectrorreducción de  $\text{CO}_2$ . Tomado de [28].

RESTRINGIDO

RESTRINGIDO

**RESTRINGIDO**

RESTRINGIDO

**RESTRINGIDO**

RESTRINGIDO

**RESTRINGIDO**

RESTRINGIDO

**RESTRINGIDO**

**RESTRINGIDO**

**RESTRINGIDO**

**RESTRINGIDO**

**RESTRINGIDO**

**RESTRINGIDO**

**RESTRINGIDO**

**RESTRINGIDO**

RESTRINGIDO

RESTRINGIDO

**RESTRINGIDO**

**RESTRINGIDO**

**RESTRINGIDO**

**RESTRINGIDO**

RESTRINGIDO

**RESTRINGIDO**

**RESTRINGIDO**

**RESTRINGIDO**

RESTRINGIDO

**RESTRINGIDO**

RESTRINGIDO

**RESTRINGIDO**

RESTRINGIDO

**RESTRINGIDO**

RESTRINGIDO

**RESTRINGIDO**

RESTRINGIDO

**RESTRINGIDO**

**RESTRINGIDO**

RESTRINGIDO

RESTRINGIDO

**RESTRINGIDO**

**RESTRINGIDO**

**RESTRINGIDO**

**RESTRINGIDO**

**RESTRINGIDO**

**RESTRINGIDO**

**RESTRINGIDO**

**RESTRINGIDO**

**RESTRINGIDO**

RESTRINGIDO

**RESTRINGIDO**

---

RESTRINGIDO

**RESTRINGIDO**

**RESTRINGIDO**