

NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE ORO-COBRE SOPORTADAS
COMO CATALIZADORES PLASMÓNICOS PARA LA CONVERSIÓN
DE DIÓXIDO DE CARBONO EN COMBUSTIBLES

2021

Oscar Eduardo Ortiz Contreras



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería



“ NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE ORO-COBRE
SOPORTADAS COMO CATALIZADORES PLASMÓNICOS
PARA LA CONVERSIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO EN
COMBUSTIBLES “

Tesis Individual

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de
Licenciado en Ingeniería en Nanotecnología

Presenta:

Oscar Eduardo Ortiz Contreras

Dirigido por:

Dr. Rufino Nava Mendoza



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería
Licenciatura en Ingeniería en Nanotecnología

" NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE ORO-COBRE SOPORTADAS
COMO CATALIZADORES PLASMÓNICOS PARA LA CONVERSIÓN DE
DIÓXIDO DE CARBONO EN COMBUSTIBLES "

Opción de titulación
Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de
Licenciatura en Ingeniería en Nanotecnología

Presenta:
Oscar Eduardo Ortiz Contreras

Dirigido por:
Dr. Rufino Nava Mendoza

Dr. Rufino Nava Mendoza
Presidente

Dra. María de los Ángeles Cuán Hernández
Secretario

Dr. Eric Mauricio Rivera Muñoz
Vocal

Dra. Carmen Leticia Peza Ledesma
Suplente

Firma

Firma

Firma

Firma

Centro Universitario
Querétaro, Qro. México.
Noviembre 2021

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se sintetizaron materiales fotocatalíticos con base en nanopartículas de oro, cobre y oro-cobre soportadas en TiO₂ convencional y TiO₂ mesoporoso. El TiO₂ convencional fue preparado por el proceso sol-gel y el TiO₂ mesoporoso fue preparado también por el proceso sol-gel, utilizando como agente director de la mesoestructura el surfactante Pluronic P123. Las nanopartículas metálicas fueron depositadas por un proceso de deposición por precipitación a un pH de 11 utilizando NaOH como agente basificante de las soluciones precursoras de Au y Cu, con una concentración de 1×10^{-3} M para obtener una carga teórica de 1% del metal correspondiente. Las propiedades estructurales, morfológicas y electrónicas de todos los materiales fueron evaluadas mediante, difracción de rayos X (XRD), fluorescencia de rayos X (XRF), espectroscopia Raman, microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) en el rango UV-VIS. Las evaluaciones de la actividad fotocatalítica se llevaron a cabo en reactores con diferentes fuentes de radiación, UV y visible. El análisis de la producción de metanol se realizó empleando espectroscopia UV-VIS mediante la oxidación parcial y coloración de metanol a formaldehído. Los resultados de la fotoreducción indicaron que el mejor material para la transformación de CO₂ a metanol es M-TiO₂ con una producción cerca de $129 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ bajo luz UV. Mientras que bajo luz visible el mejor material fue AuCu/TiO₂ con una producción cercana a los $17 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$.

(Palabras clave: Fotocatálisis, Mesoporoso, Nanopartículas, Bimetálicos, Metanol, Dióxido de carbono, Dióxido de titanio)

SUMMARY

This work was focused on the synthesis of photocatalytic materials consisting of gold, copper and gold-copper nanoparticles supported on conventional and mesoporous titanium dioxide. Both the conventional and mesoporous TiO₂ were prepared using a sol-gel process. The Pluronic P123 surfactant was used as the directing agent of the mesostructure. The metallic nanoparticles were prepared by deposition-precipitation technique at a pH of 11 using NaOH as a basifying agent of the Au and Cu solutions, these precursors were prepared at a concentration of 1×10^{-3} M to achieve a theoretical load of 1% of the corresponding metal. The structural, morphological and electronic properties of all materials were evaluated via X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and diffuse reflectance spectroscopy (DRS) in the UV-VIS range. The studies of the photocatalytic activity were carried out in a reactor with different sources of radiation, UV and visible. The analysis of methanol production was performed using UV-VIS spectroscopy through staining and partial oxidation from methanol to formaldehyde. The photoreduction experiments pointed out that the best material for transforming CO₂ to methanol was M-TiO₂, with a production rate close to $129 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ under UV light. Whereas in visible light, the best material was AuCu/TiO₂ with a production rate above $17 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$.

(Keywords: Photocatalysis, Mesoporous, Nanoparticles, Bimetallic, Methanol, Carbon dioxide, Titanium dioxide)

Dirección General de Bibliotecas UAQ

“La inteligencia no es un privilegio, es un regalo y se usa para el bien de la humanidad.”

- Raimi, S. (Director). (2004). "Spider-Man 2" [Película], Estados Unidos: Colombia Pictures; Marvel Entertainment, LCC

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma de Querétaro por permitirme realizar mis estudios de licenciatura dentro de sus instalaciones. Por otorgarme los recursos necesarios para este proyecto de investigación y por contribuir en mi formación académica y personal.

A mi director de tesis el Dr. Rufino Nava Mendoza por hacerme parte de su grupo de trabajo, por todo su apoyo, así como su dedicación y conocimiento para poder llevar a cabo este proyecto de investigación.

Al Dr. Erick M. Rivera Muñoz, a la Dra. Carmen L. Peza Ledesma del Laboratorio de Difracción de Rayos X del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) campus Juriquilla, ya que su apoyo fue indispensable para la obtención de los resultados de fluorescencia de rayos X (XRF), difracción de rayos X a bajos ángulos y microscopía electrónica de barrido (SEM).

A la Dra. Sandra A. Mayén Hernández, al M.C. Arturo Velasco Hernández, a Alejandra Zarazúa Acosta del Laboratorio de Materiales Avanzados de la Facultad de Química por su apoyo para la obtención de resultados de espectroscopia Raman y las pruebas de evaluación de actividad fotocatalítica.

A la Dra. Viviana Palos Barba, a la M.C. Ileri G. Segura Gutiérrez, al M.C. Fernando Morelos Medina, miembros del grupo de trabajo del Laboratorio de Nanotecnología de la Universidad Autónoma de Querétaro (UAQ) campus Aeropuerto, por su tiempo, conocimiento y disposición para la obtención de resultados DRS y XRD, así como otros aspectos dentro del laboratorio.

“Si he visto más lejos, es poniéndome sobre los hombros de Gigantes”

- *Newton, I. & Hooke, R. (1675). “Isaac Newton letter to Robert Hooke” [Carta de Isaac Newton a Robert Hooke]. The Historical Society of Pennsylvania (Collection 025A: Simon Gratz autograph collection)*

ÍNDICE DE CONTENIDO

1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	Efecto Invernadero.....	2
1.2	Emisión global de contaminantes de carbono.....	3
1.3	Dióxido de carbono	5
1.4	Usos y tecnologías de CO ₂ como materia prima.....	7
1.4.1	Conversión química de CO ₂ en químicos y combustibles.....	9
1.4.2	Producción de metanol	11
1.5	Reducción de emisiones de CO ₂	13
1.5.1	Fotocatálisis como método de reducción de carbono	14
1.6	Materiales mesoporosos	15
1.6.1	M-TiO ₂	16
1.6.2	Síntesis de materiales mesoporosos	18
1.6.3	Soft-Template	19
1.7	Resonancia de plasmón superficial localizada.....	21
1.7.1	Fotocatálisis.....	22
1.7.2	Nanopartículas bimetálicas	24
1.8	Antecedentes	25
2	PLANTEAMIENTO TÉCNICO Y OBJETIVOS	30
2.1	Planteamiento Técnico:.....	30
2.2	Objetivo General:	30
2.3	Objetivos Particulares:	30
3	METODOLOGÍA	31
3.1	Síntesis de TiO ₂ convencional	31
3.2	Síntesis de TiO ₂ mesoporoso.....	32

3.3	Síntesis de fotocatalizadores de Au, Cu y Au-Cu	33
3.4	Caracterización de los soportes de TiO ₂ y los fotocatalizadores de Au, Cu y Au-Cu.....	34
3.4.1	Difracción de Rayos X (XRD).....	34
3.4.2	Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS).....	34
3.4.3	Fluorescencia de Rayos X (XRF).....	34
3.4.4	Espectroscopia micro Raman	35
3.4.5	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	35
3.4.6	Evaluación de la actividad catalítica	35
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	37
4.1	Difracción de Rayos X (XRD).....	37
4.2	Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS).....	40
4.3	Fluorescencia de Rayos X	44
4.4	Espectroscopia micro Raman	45
4.5	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	48
4.6	Evaluación de la actividad catalítica.....	50
5	CONCLUSIONES	58
6	REFERENCIAS.....	60
7	APÉNDICES	74

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Diagrama del principio del Efecto Invernadero.....	2
Figura 1.2 Emisiones de gases de efecto invernadero por sector. Nota. Adaptado de (Ritchie, 2020)	4
Figura 1.3 Emisiones globales anuales de dióxido de carbono (CO ₂) por región. Nota. Adaptado de (Ritchie & Roser, 2017b)	5
Figura 1.4 Esquema de los usos potenciales de dióxido de carbono como materia prima. Nota. Adaptado de (The National Academies of Sciences, 2019).....	9
Figura 1.5 Ciclo del carbono antropogénico para la producción de metanol. Nota. Adaptado de (Al-Saydeh & Zaidi, 2018)	12
Figura 1.6 Estructura de materiales mesoporosos de la serie M41S: MCM-41 (2D Hexagonal), MCM-48 (Cúbico), y MCM-50 (Laminar o en capas). Nota. Adaptado de (Alothman, 2012; Erigoni & Diaz, 2021)	16
Figura 1.7 Esquema simplificado de los pasos que conducen a la producción de M-TiO ₂ ordenado mediante síntesis asistida por plantilla. Nota. Adaptado de (Bonelli et al., 2017)	19
Figura 1.8 Oscilación LSPR: (a) Esquema de la oscilación del plasmón para una partícula esférica, que muestra el desplazamiento de la nube de carga de electrones de conducción en relación con los núcleos; (b) Respuesta espectral para partículas menores de 15 nm; (c) Respuesta espectral para partículas mayores a 15 nm. Nota. Adaptado de (Kasani et al., 2019; Mortazavi et al., 2012).....	21
Figura 1.9 Termodinámica de la fotocatalisis up-hill y down-hill: a) y b) Estructura electrónica de fotocatalizadores semiconductores y cambio de energía de Gibbs en reacciones fotocatalíticas; c) Diagrama de reacciones down-hill; d) Diagramas de reacciones up-hill. Nota. Adaptado de (M. Q. Yang et al., 2018).....	23

Figura 1.10 Representación esquemática de las diferentes estructuras de las nanopartículas bimetálicas. Nota. Adaptado de (Alshammari et al., 2016)	24
Figura 1.11 Roles de las NP de AuCu según la longitud de onda de excitación y ubicación distintiva de los electrones y huecos. Nota. Adaptado de (Neatu et al., 2014)	29
Figura 3.1 Diagrama de la síntesis de TiO ₂ convencional	31
Figura 3.2 Diagrama de la síntesis de TiO ₂ mesoporoso	32
Figura 3.3 Diagrama de la síntesis de los fotocatalizadores	33
Figura 3.4 Diagrama de la evaluación de la actividad catalítica para la conversión de CO ₂ a metanol	36
Figura 4.1 Patrones de difracción de rayos X de los polvos de TiO ₂ y M-TiO ₂	37
Figura 4.2 Gráfica de ajuste normal (puntos) y ajuste lineal (línea) para calcular el tamaño de cristalito de TiO ₂ (negro) y M-TiO ₂ (azul) aplicando el método de Williamson-Hall.....	38
Figura 4.3 Patrones de difracción de rayos X de los polvos de TiO ₂ , Au/TiO ₂ , Cu/TiO ₂ y AuCu/TiO ₂	39
Figura 4.4 Patrones de difracción de rayos X de los polvos de M-TiO ₂ , Au/M-TiO ₂ , Cu/M-TiO ₂ y AuCu/M-TiO ₂	39
Figura 4.5 Patrón de difracción de rayos X a bajos ángulos de M-TiO ₂	40
Figura 4.6 Espectro de reflectancia difusa UV-VIS para TiO ₂ y M-TiO ₂ y la función Kubelka-Munk vs la energía de la luz absorbida para la determinación de la banda prohibida mediante el diagrama de Tauc	41
Figura 4.7 Espectros de reflectancia difusa UV-VIS para los fotocatalizadores soportados en TiO ₂ y M-TiO ₂	42

Figura 4.8 Función Kubelka-Munk vs la energía de la luz absorbida para la determinación de la banda prohibida de los fotocatalizadores de titania a partir del diagrama de Tauc derivado de los espectros de reflectancia difusa	43
Figura 4.9 Espectro Raman para los compuestos de TiO_2 y M-TiO_2	46
Figura 4.10 Espectro Raman para los fotocatalizadores de Au, Cu, y AuCu soportados en TiO_2	47
Figura 4.11 Espectro Raman para los fotocatalizadores de Au, Cu, y AuCu soportados en M-TiO_2	48
Figura 4.12 Imágenes SEM de las partículas de M-TiO_2 con un aumento a) x5000 y b) x15000	48
Figura 4.13 Histograma de la distribución del tamaño de las partículas de M-TiO_2	49
Figura 4.14 Imágenes SEM de las partículas de TiO_2 con un aumento a) x5000 y b) x15000	50
Figura 4.15 Histograma de la distribución del tamaño de las partículas de TiO_2 ..	50
Figura 4.16 Espectros de absorción UV-VIS del complejo de formaldehído obtenido a diferentes concentraciones de metanol	51
Figura 4.17 Curva de calibración para la cuantificación de metanol mediante espectroscopia UV-VIS	52
Figura 4.18 Producción de metanol de los distintos catalizadores de TiO_2 y M-TiO_2 a través de la fotoreducción de CO_2 empleando una lámpara UV como fuente de radiación.....	53
Figura 4.19 Producción de metanol de los distintos catalizadores de TiO_2 y M-TiO_2 a través de la fotoreducción de CO_2 empleando una lámpara blanca como fuente de radiación.....	55

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Productos fotogenerados de la reducción de CO ₂ a pH 7 con referencia a NHE (Meryem et al., 2018).....	6
Tabla 1.2 Principales productos químicos básicos que actualmente se sintetizan a partir de CO ₂ a escala industrial a nivel global (Alper & Yuksel Orhan, 2017).	10
Tabla 4.1 Contenido químico de los materiales de óxido de titanio según el análisis de fluorescencia de rayos X.....	44
Tabla 4.2 Producción de metanol de los distintos materiales de TiO ₂ y M-TiO ₂ a través de la fotoreducción de CO ₂ empleando una lámpara UV como fuente de radiación.....	54
Tabla 4.3 Producción de metanol de los distintos materiales de TiO ₂ y M-TiO ₂ a través de las fotoreducción de CO ₂ empleando una lámpara blanca como fuente de radiación.....	56

1 INTRODUCCIÓN

La nanociencia y la nanotecnología son áreas del conocimiento multidisciplinarias relacionadas con el estudio, diseño, control, obtención y manipulación de la materia a una escala nanométrica (10^{-9} m). La importancia de estos dos campos radica en los fenómenos, físicos y químicos, que presenta la materia a esta escala. Esto se debe a que al operar en un rango comprendido entre 1 -100 nm, al menos en una dimensión, pasamos los límites establecidos de las leyes de física clásica y nos trasladamos a un espacio gobernado por los fundamentos de la mecánica cuántica, dando como resultado propiedades mejoradas, potenciadas o totalmente inesperadas a cualquier material.

Uno de los campos de mayor relevancia es el área de catálisis, específicamente fotocatalisis, donde se emplean nanopartículas metálicas, principalmente metales nobles (Au, Ag, Pt, Pd), como fotocatalizadores aplicados a diversas reacciones químicas. El uso de este tipo de nanomateriales se debe a su capacidad para poder absorber energía proveniente de la radiación electromagnética (luz) y emplearla para favorecer los procesos que no se dan de forma espontánea o requieren de un tiempo elevado para que se lleguen a efectuar.

Aunque las propiedades catalíticas de este tipo de nanomateriales monometálicos se ven influenciadas por su forma, tamaño, estructura, composición, área superficial, entre algunas otras, estas pueden mejorarse o fomentarse mediante la incorporación de algún otro compuesto metálico dando lugar a partículas bimetalicas. De igual modo, estas cualidades pueden verse aumentadas si son dispersadas en un soporte mesoporoso a causa de que se aumenta la densidad de sitios activos, así como una mejor absorción y adsorción de las especies químicas.

Actualmente uno de los desafíos más importantes es el desarrollo de tecnologías y materiales que nos ayuden combatir el cambio climático mediante la disminución de uno de sus principales causantes, la molécula de dióxido de carbono (CO_2).

Para un mejor entendimiento de la presente investigación es oportuno definir los conceptos de efecto invernadero, materiales mesoporosos, nanopartículas bimetálicas, resonancia de plasmón superficial, así como los materiales empleados, sus aplicaciones y sus impactos a escala global.

1.1 Efecto Invernadero

La atmósfera es una capa gaseosa que cubre la superficie de la tierra, la cual no posee un límite superior, se fusiona gradualmente en el espacio interplanetario. Hoy existe como una mezcla de gases donde nitrógeno (78%) y oxígeno (21%) son sus dos componentes principales. Sus composiciones varían poco con el tiempo, por lo que se tratan como gases permanentes (Saha, 2008).

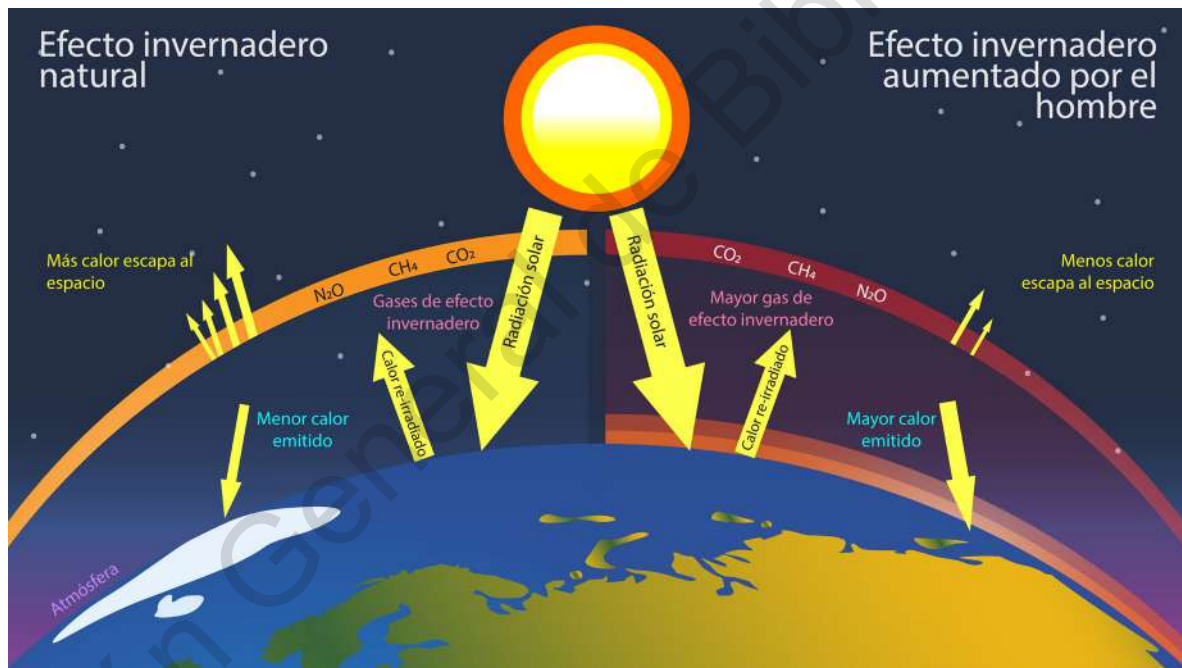


Figura 1.1 Diagrama del principio del Efecto Invernadero

Debido a que la atmósfera es un fluido constituido por diferentes gases, la absorción de energía para cada uno de ellos se efectúa cuando la frecuencia de radiación electromagnética es similar a su frecuencia vibracional molecular (Benavides Ballesteros & León Aristizabal, 2007).

Dado que los gases que conforman la atmósfera no absorben el total de la radiación solar de alta energía, luz visible y ultravioleta, dejan pasar la mayor parte hacia la superficie de la Tierra. Del total de la radiación solar que nos llega al planeta, el 50% llega a la superficie terrestre, 30% es reflejado de vuelta al espacio (albedo), y el 20% restante es retenido por la atmósfera.

El efecto invernadero (Figura 1.1) se origina porque al calentarse la superficie de la Tierra esta transforma las ondas de alta frecuencia que traspasan la atmósfera, en radiación de frecuencia más baja, infrarrojo, el cual se refleja nuevamente hacia la atmósfera (Caballero et al., 2007).

El efecto neto de este fenómeno permite que la Tierra almacene más energía cerca de su superficie que la cantidad que podría almacenar si no tuviera esta capa. Este proceso es conocido como *efecto invernadero natural*. Sin el efecto invernadero la temperatura promedio en la superficie sería aproximadamente de 18 °C bajo cero, por lo que la vida en el planeta no sería posible.

Por consecuencia, los gases localizados en la atmósfera que absorben radiación infrarroja son conocidos como Gases de Efecto Invernadero (GEI), entre los cuales se encuentran dióxido de carbono (CO₂), vapor de agua, óxido nitroso (N₂O), y metano (CH₄) (Benavides Ballesteros & León Aristizabal, 2007).

1.2 Emisión global de contaminantes de carbono

De acuerdo con los reportes proporcionados por el Panel Intergubernamental en Cambio Climático (IPCC, por sus siglas en inglés) se estima que las actividades humanas han causado un calentamiento global aproximado de 1,0 °C con respecto a los niveles preindustriales (ver APÉNDICES).

Este calentamiento causado por las emisiones antropógenas desde el periodo preindustrial hasta la actualidad durará de siglos a milenios y seguirá provocando cambios a largo plazo en el sistema climático, los cuales dependen del ritmo, el pico y la duración del calentamiento.

Los modelos climáticos prevén diferencias significativas en las características regionales del clima entre el modelo actual y un calentamiento de 1.5 °C, y entre un calentamiento global de 1.5 °C y de 2 °C.

Estas diferencias comprenden un aumento en la temperatura media de las regiones terrestres y oceánicas, de los episodios de calor extremo en la mayoría de las regiones habitadas, de las precipitaciones intensas y de la probabilidad de sequía y déficits de precipitación en algunas regiones así como un aumento en el nivel del mar y en la acidificación del océano (IPCC, 2019).

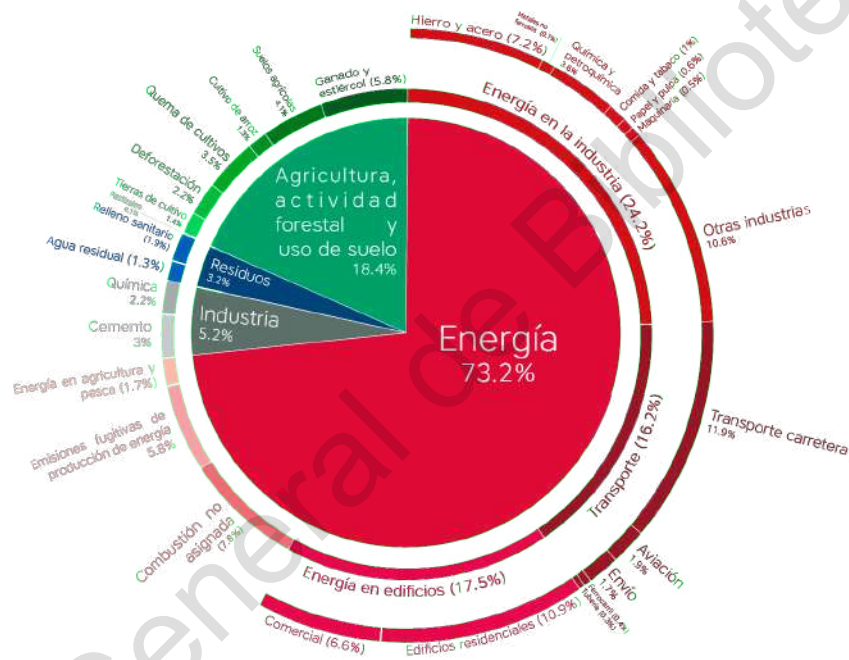


Figura 1.2 Emisiones de gases de efecto invernadero por sector. Nota. Adaptado de (Ritchie, 2020)

Se estima que cada año en el mundo se emiten alrededor de 50 billones de toneladas de gases de efecto invernadero, siendo el dióxido de carbono el gas con la mayor contribución de emisiones totales (74.4%) seguido por metano (17.3%), óxido nitroso (6.2%) y algunos otros compuestos (HFC, CFC, SF₆) (Ritchie & Roser, 2017a).

De las emisiones totales cerca de tres cuartas partes provienen del sector energético (Figura 1.2), una quinta parte del sector agrícola y actividades forestales, y la fracción restante pertenece al sector industrial y de residuos (Ritchie, 2020).

De acuerdo a los datos recolectados (Figura 1.3) más del 50% de las emisiones totales proviene de tres regiones, China siendo el país con la mayor contribución de CO₂ (27%), seguido por Estados Unidos (15%) y por último los países de la Unión Europea (9.8%).

En el caso de México, este se encuentra en el tercer puesto en América del Norte y en décimo tercer lugar a nivel mundial, con una cifra cercana a los 450 millones de toneladas de gas emitido por año (Ritchie & Roser, 2017b).

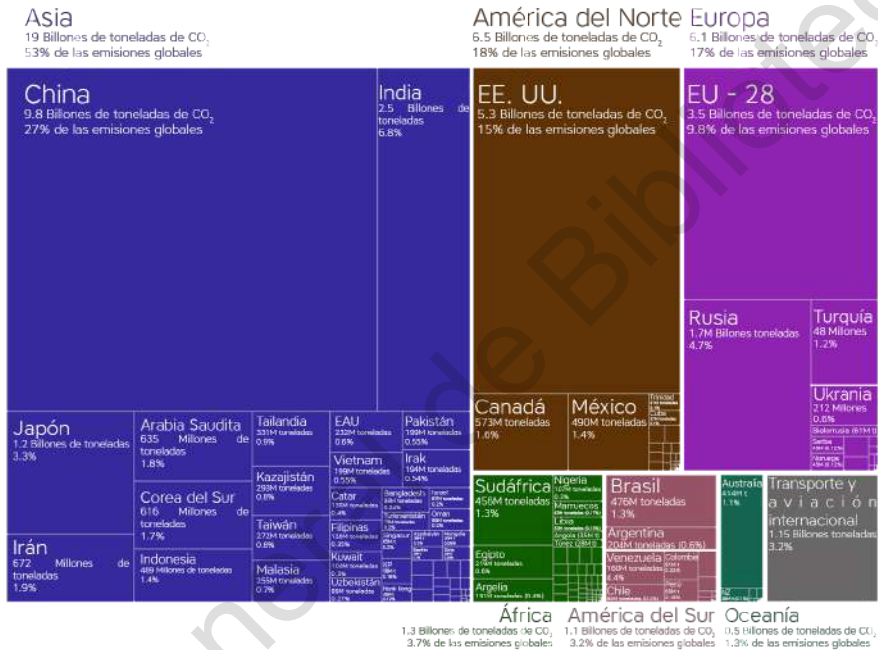


Figura 1.3 Emisiones globales anuales de dióxido de carbono (CO₂) por región. Nota. Adaptado de (Ritchie & Roser, 2017b)

1.3 Dióxido de carbono

El dióxido de carbono es una molécula triatómica con un peso molecular de 44 Da, es estable y relativamente inerte que existe como gas en condiciones ambientes de presión y temperatura, posee una estructura lineal en la que cada enlace carbono - oxígeno tiene una longitud de 116.3 pm y está compuesto por un enlace δ y uno π (Shaya et al., 2018).

La reactividad química de esta molécula se encuentra determinada por la polarización de los enlaces carbono-oxígeno y la química es dominada por la reacción de CO₂ con nucleófilos que reaccionan en el átomo de carbono central. Otra característica clave es su coordinación con los metales, ya que esta puede cambiar significativamente tanto la distribución electrónica como la geometría molecular, modificando así su reactividad química (North, 2015).

Esta es la base de diversas reacciones de CO₂ inducidas o catalizadas por metales, sin embargo, aquí es donde se complica, ya que existen múltiples formas en que el CO₂ puede coordinarse con uno o más metales (ver APÉNDICES) debido a su capacidad para coordinarse a través del carbono o del oxígeno y crear una interacción entre los átomos metálicos (Behr, 1988).

La reducción fotoquímica de dióxido de carbono plantea una serie de desafíos científicos complejos debido a la estabilidad que posee esta molécula, se necesita energía para impulsar las transformaciones deseadas, además, puesto que es una molécula inerte, requiere del uso de catalizadores.

La mayoría de las reacciones que involucran CO₂ como reactivo, se basan en reacciones en las que se agrega hidrógeno o electrones, puesto que el potencial de reducción de CO₂ a CO₂^{•-} es de -1.9 V frente a NHE (Normal Hydrogen Electrode, Electrodo Normal de Hidrógeno) lo que hace que la reducción de un electrón sea desfavorable (Fujita, 1999).

Tabla 1.1 Productos fotogenerados de la reducción de CO₂ a pH 7 con referencia a NHE (Meryem et al., 2018)

No.	Reacción	E ⁰ (V)
1	CO ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → HCO ₂ H	-0.61
2	CO ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → CO ₂ + H ₂ O	-0.53
3	CO ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ → C + H ₂ O	-0.20

4	$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.48
5	$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0.38
6	$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \longrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.24

La rentabilidad de emplear CO_2 depende en gran medida del consumo de energía necesario para la reacción, por lo cual es imprescindible proporcionar la energía necesaria para la conversión de esta molécula de la forma más eficaz posible (Shaya et al., 2018).

1.4 Usos y tecnologías de CO_2 como materia prima

El empleo de carbono se basa en el concepto de que las corrientes de residuos de carbono gaseoso pueden tener valor como materia prima para la producción de combustibles, materiales de construcción, plásticos u otros materiales favorables.

Bajo este argumento podemos definir la utilización de carbono como la fabricación de productos valiosos a partir de materias primas de desecho que resulte en la reducción de los gases de efecto invernadero emitidos a la atmósfera.

El empleo de carbono puede catalogarse en tres categorías:

1. *Conversión a productos inorgánicos (Carbonatación mineral)*: Este proceso transforma CO_2 a una forma más estable de carbono, generalmente un carbonato, que puede emplearse para producir materiales de construcción, como el concreto. La mineralización implica la reacción de minerales para dar carbonatos inertes.
2. *Conversión química*: Es posible utilizar CO_2 para la producción de combustibles y productos químicos básicos haciéndolo reaccionar con otras moléculas o proporcionando energía electroquímica, fotoquímica o térmica. Estas conversiones requieren de catalizadores para poder

superar las barreras cinéticas. Debido a que el carbono en el CO₂ se encuentra en su forma más oxidada, muchas de las reacciones resultantes son reducciones, ya sea mediante la adición de hidrógeno o electrones.

3. *Conversión biológica*: Esta conversión implica el uso de procesos fotosintéticos y otros procesos metabólicos inherentes a las plantas, algas, bacterias y hongos para producir sustancias químicas de mayor valor. La utilización biológica posee una amplia gama de aplicaciones potenciales para el desarrollo de productos comerciales, incluidos biocombustibles. Sin embargo, las tasas de utilización biológica y su escalabilidad siguen siendo desafíos.

Se ha identificado una amplia variedad de usos potenciales para los desechos de dióxido de carbono (Figura 1.4). Este se ha empleado como refrigerante, disolvente y como aditivo en productos alimenticios y bebidas. Sin embargo, las tecnologías emergentes se centran en la promesa de poder reducir las emisiones netas de GEI (The National Academies of Sciences, 2019).

Se ha estimado que el futuro mercado de estos productos podría alcanzar los \$800 billones de dólares para el año 2030. El empleo de CO₂ tiene el potencial de consumir 7 billones de toneladas métricas de CO₂ anuales, un equivalente al 15% del CO₂ global actual (Global CO₂ Initiative & CO₂ Sciences Inc., 2016).

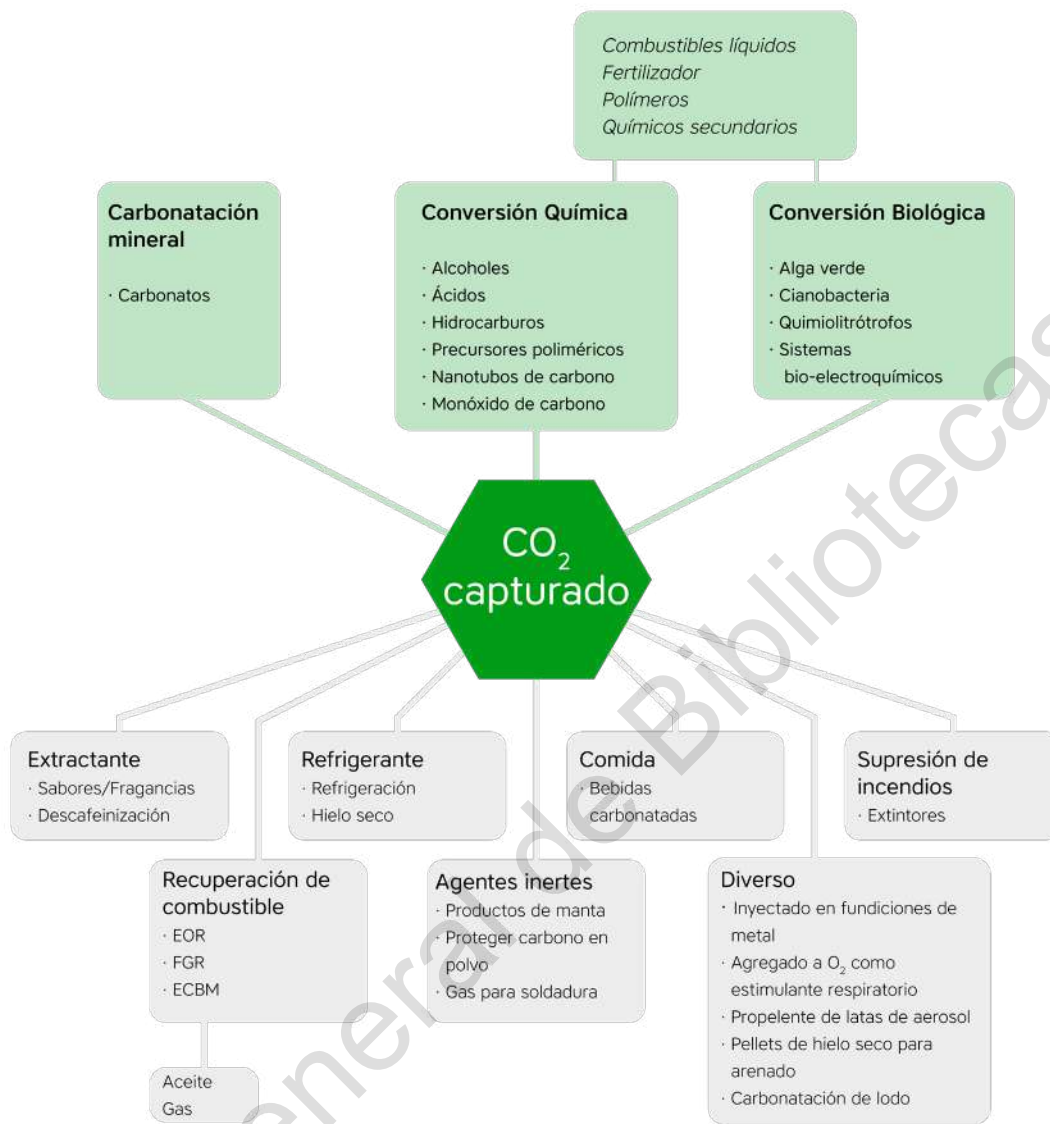


Figura 1.4 Esquema de los usos potenciales de dióxido de carbono como materia prima. Nota. Adaptado de (The National Academies of Sciences, 2019)

1.4.1 Conversión química de CO₂ en químicos y combustibles

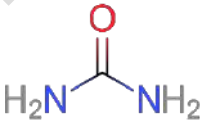

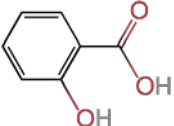
Los científicos han sido conscientes de los posibles beneficios económicos y ambientales del uso de CO₂ como materia prima para la síntesis de productos químicos básicos y combustibles. Es un producto de desecho generalmente económico que contribuye significativamente al calentamiento global.

Sin embargo, a pesar de la cantidad de investigación que se ha realizado con respecto a la conversión de CO₂ en productos más valiosos, existen relativamente pocos procesos industriales viables. Los desafíos asociados a la conversión de CO₂ son principalmente relacionados con su estabilidad cinética y termodinámica (The National Academies of Sciences, 2019).

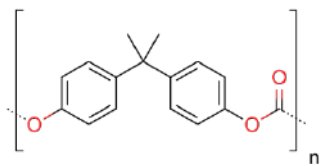
El reto para convertir CO₂ en productos útiles es el desarrollo de procesos que requieran una cantidad mínima de energía no renovable, sean económicamente competitivos, y provean una reducción sustancial a los GEI comparado con las tecnologías ya existentes (Kanjilal et al., 2020).

La siguiente tabla (Tabla 1.2) muestra algunos de los productos químicos producidos a partir de CO₂, aunque esta lista solo es la punta del iceberg, ya que se utilizan anualmente alrededor de 130 millones de toneladas de CO₂ para fabricar urea, ácido salicílico, carbonatos cíclicos y policarbonatos (Alper & Yuksel Orhan, 2017).

Tabla 1.2 Principales productos químicos básicos que actualmente se sintetizan a partir de CO₂ a escala industrial a nivel global (Alper & Yuksel Orhan, 2017).

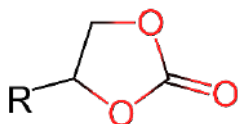
Químico	Formula molecular	Producción anual (t)
Urea		112M
Metanol		2M
Ácido salicílico		30K

Policarbonatos



600K

Carbonatos cíclicos



40K

1.4.2 Producción de metanol

Actualmente el metanol es uno de los cinco productos químicos básicos que más se distribuyen alrededor del mundo. Es una materia prima en la industria química cada vez más empleada en los procesos de olefinas, e intermediario en productos como formaldehído y ácido acético.

La mayoría de estos productos químicos son los componentes de diversos compuestos básicos en nuestra vida diaria, incluyendo pinturas, plásticos, resinas, adhesivos, y anticongelantes. Además el metanol se puede emplear directamente en celdas de combustible y también ha demostrado ser un excelente aditivo de combustible para motores de combustión interna (Álvarez et al., 2017).

El concepto de “Economía del Metanol” incluye un ciclo de carbono antropogénico para la producción de metanol (Figura 1.5), mediante la conversión química de CO₂ atmosférico con hidrógeno generado por la electrólisis de agua, utilizando cualquier forma de energía (Olah et al., 2009).

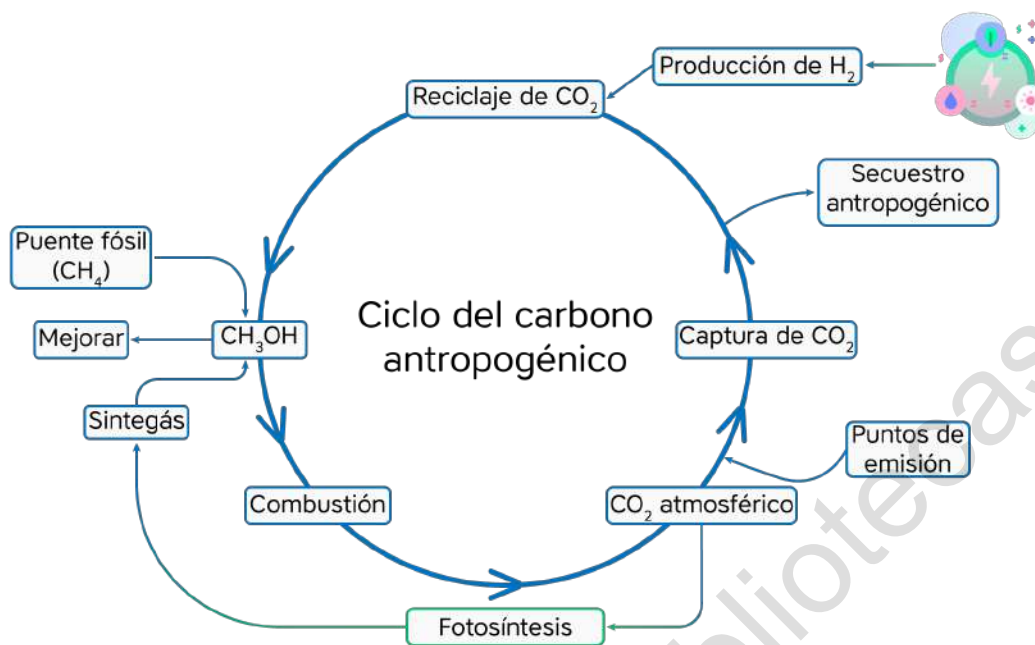


Figura 1.5 Ciclo del carbono antropogénico para la producción de metanol. Nota. Adaptado de (Al-Saydeh & Zaidi, 2018)

La hidrogenación catalítica de CO_2 con H_2 es considerada la forma más sencilla de producir metanol a partir de CO_2 , como se muestra a continuación (Al-Saydeh & Zaidi, 2018).



Tanto los catalizadores homogéneos como heterogéneos han sido estudiados para el proceso de hidrogenación. Sin embargo, los catalizadores heterogéneos tienen muchas ventajas en términos de separación, estabilidad, manipulación, coste y reciclado del catalizador (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2003).

Normalmente, el método de conversión de CO_2 fotoquímico se aprovecha para convertir CO_2 capturado en metanol y otros productos mediante el uso de energía solar. Incluso si la selectividad por metanol es relativamente baja, se ha estudiado la conversión directa de este compuesto mediante el método fotocatalítico. Sin embargo, recientemente este método ha recibido gran atención y

se considera el método más atractivo para el aprovechamiento de CO₂ (Al-Saydeh & Zaidi, 2018).

Se han realizado distintos experimentos para probar la capacidad de algunos semiconductores y óxidos metálicos para la conversión de CO₂ en CH₃OH. Entre estos materiales se encuentran SiC, TiO₂, WO₃, NiO, ZnO, InTaO₄, ya sea por sí mismos o en conjunto con diferentes catalizadores heterogéneos (Adekoya et al., 2019).

El principal desafío en la producción de CH₃OH en semiconductores mediante el uso de energía solar es que la reacción de formación es reversible. Por lo tanto, para mitigar la oxidación del metanol, es esencial encontrar nuevas estrategias para lograr un proceso práctico (Al-Saydeh & Zaidi, 2018).

1.5 Reducción de emisiones de CO₂

El 12 de diciembre del 2015 se creó el “Acuerdo de París”, dentro de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC). Sus objetivos centrales contemplan mantener el aumento de temperatura media mundial por debajo de los 2 °C respecto a niveles preindustriales durante este siglo.

Con la finalidad de promover la acción internacional frente el cambio climático, México se ha comprometido con la mitigación de emisiones al participar de manera activa en acuerdos nacionales e internacionales. Dichos acuerdos han sido clave para planear estrategias respecto a la reducción de GEI ((SENER) Secretaría de Energía, 2019).

Entre las estrategias destacan:

- La adopción de la Contribución Nacionalmente Determinada (NDC, por sus siglas en inglés) como el instrumento asociado al acuerdo de París donde México establece sus objetivos y metas nacionales.

- El establecimiento de un Programa Nacional de Adaptación y el desarrollo de un sistema de alertas tempranas para reducir la vulnerabilidad social ante eventos extremos del clima.
- El establecimiento de forma progresiva y gradual de un sistema de comercio de emisiones para promover la reducción de emisiones al menor costo posible, de forma medible, reportable y verificable.
- El reconocimiento de considerar los informes de evaluación del Panel Intergubernamental del Cambio Climático (IPCC) para la modificación o reorientación de la política nacional ((SEMARNAT) Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2018).

Con respecto a la mitigación de las emisiones nacionales, México se compromete a reducir de manera no condicionada el 22% de las emisiones de GEI al año 2030 (ver APÉNDICES) ((SENER) Secretaría de Energía, 2019).

Las principales medidas para la reducción de estos gases se dirigen hacia: mejora en eficiencia energética, reducción de la intensidad energética, sustitución de combustibles fósiles, desarrollo de energías renovables, medios de transporte sostenibles, reducción de deforestación, gestión de cultivos y sistemas ganaderos, fomento de la bioenergía y la captura y almacenamiento de carbono (Pedraza et al., 2018).

1.5.1 Fotocatálisis como método de reducción de carbono

Entre los recursos renovables, la energía proveniente del sol es la más explotable al poner a disposición de la Tierra más energía por cada hora que la cantidad total de energía que los seres humanos consumen en un año.

Aprovechar esta abundante fuente energética para resolver problemas ambientales es un enfoque prometedor y uno de los objetivos finales para la sostenibilidad del desarrollo global. A largo plazo, la conversión fotocatalítica de CO₂ empleando la energía del sol es la ruta más atractiva para la reducción de esta molécula.

Los avances en nanotecnología, particularmente la síntesis de nanomateriales con diferentes estructuras y morfologías, y el enfoque de usar metales nobles, como Au o Pt, con resonancia de plasmón superficial para mejorar la eficiencia catalítica de TiO_2 u otros semiconductores han facilitado esta tarea.

Para aplicaciones en la vida diaria, un sistema fotocatalítico debe ser capaz de trabajar con luz visible incluso cuando este no obtenga radiación directa del sol, así también debe mostrar eficiencia y consistencia a largo plazo. Desafortunadamente, un catalizador que satisfaga todos estos requerimientos aún no ha sido reportado (Nahar et al., 2017).

Algunos proyectos están enfocados en desarrollar fotocatalizadores novedosos con alta actividad fotocatalítica, mientras otros se orientan en estudiar mejoras en los mecanismos y la influencia de co-catalizadores. Además, también se han realizado investigaciones sobre fotocatalizadores basados en óxidos metálicos y fotocatalizadores plasmónicos dispersos de nanopartículas de metales nobles.

1.6 Materiales mesoporosos

Un material mesoporoso, de acuerdo con la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés), es un material con poros de libres que rondan entre los 2 - 50 nm de diámetro. Los materiales mesoporosos son más preferidos por su estructura altamente ordenada, además de una amplia área de superficie, que permite la difusión y absorción de moléculas grandes (Rahmat, 2010).

Estos materiales con matrices de poros ordenados se convirtieron en un tema destacado de investigación en 1992, cuando los científicos de Mobil Oil Corporation informaron por primera vez de la serie M41S (Figura 1.6) de materiales de sílice mesoporosa (Zhao et al., 2013).

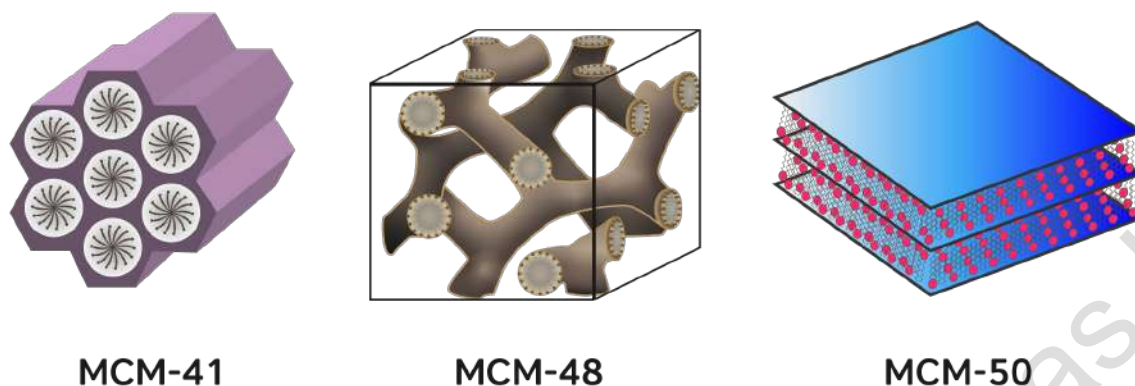


Figura 1.6 Estructura de materiales mesoporosos de la serie M41S: MCM-41 (2D Hexagonal), MCM-48 (Cúbico), y MCM-50 (Laminar o en capas). Nota. Adaptado de (Alothman, 2012; Erigoni & Díaz, 2021)

Desde la primera serie de materiales de sílice mesoporosa M41S, los materiales más llamativos son explorados por el grupo Stucky de la Universidad de California, Santa Bárbara, y la denominada serie SBA (Zhao et al., 2013).

Los métodos de síntesis que conducen a la producción de materiales mesoporosos ordenados a base de SiO_2 se han desarrollado mucho más rápido con respecto a otros óxidos metálicos. Las razones para ello han sido, primero, la falta de precursores metálicos adecuados para una síntesis sol-gel, y segundo, su menor estabilidad con respecto a los precursores de Si.

No obstante, la baja estabilidad térmica de algunos óxidos mesoporosos puede inducir la formación de fases cristalinas no deseadas. Estos procesos son probablemente a altas temperaturas alcanzadas durante la calcinación, el proceso para eliminar restos orgánicos o la hidrólisis del precursor (alcóxido metálico) (Bonelli et al., 2017).

1.6.1 M-TiO₂

Los semiconductores fotocatalíticos son materiales explorados ampliamente para el empleo de energía solar, que ofrecen una posible estrategia ante los problemas ambientales y la crisis energética. A la fecha hay un interés enfocado en el dióxido de titanio (TiO_2) debido a su bajo costo, disponibilidad

comercial inmediata y estabilidad a largo plazo contra la corrosión fotoquímica en ambientes acuosos (Hou et al., 2015).

A la fecha se conocen diez formas alotrópicas del TiO_2 (titania): rutilo, anatasa, broquita, $\text{TiO}_2(\text{B})$ (Marchand et al., 1980), $\text{TiO}_2(\text{H})$ (hollandita) (Latroche et al., 1989), $\text{TiO}_2(\text{R})$ (ramsdellita) (Akimoto et al., 1994), $\text{TiO}_2(\text{II})$ (columbita) (Simons & Dachille, 1967), akaogiita (baddeleyita) (Sato et al., 1991), $\text{TiO}_2\text{-OI}$ (Dubrovinskaia et al., 2001), $\text{TiO}_2\text{-OII}$ (cotunnita) (Dubrovinsky et al., 2001), y TiO_2 cúbico (Mattesini et al., 2004) [ver APÉNDICES].

Estas estructuras de titanio pueden discutirse en términos de octaedros de TiO_6 que se componen de un átomo central de titanio y seis átomos de oxígeno coordinados. Las diferentes condensaciones dan como resultado la diversidad de alótropos de titania (Peng, 2005).

Generalmente la titania existe en tres fases cristalinas comunes: rutilo, la fase termodinámicamente estable, y las fases metaestables, anatasa y broquita. Anatasa y rutilo tienen una geometría tetragonal, a diferencia de la broquita, con una geometría ortorrómbica.

Las distancias interatómicas también difieren entre los polimorfos. Para la estructura anatasa, respecto a rutilo, las distancias Ti - Ti son más largas, en cambio las distancias Ti - O son más cortas. Estas diferencias en las estructuras reticulares provocan diferentes densidades de masa y estructura de bandas electrónicas. Por lo que las propiedades intrínsecas de la fase anatasa la vuelven interesante en numerosas aplicaciones.

Este óxido metálico exhibe oxidación fotocatalítica (PCO, por sus siglas en inglés) y superhidrofilicidad fotoinducida (PSH, por sus siglas en inglés) cuando se ilumina con luz ultravioleta, lo que convierte a este compuesto en un buen candidato para materiales fotocatalizadores y superficies autolimpiantes en el aire (Scarpelli et al., 2018).

Desde el primer descubrimiento de dióxido de titanio mesoporoso (M-TiO₂) por Antonelli y Ying (Antonelli & Ying, 1995), se ha puesto un inmenso esfuerzo para sintetizar materiales de TiO₂ (2D hexagonal, 3D cúbico, laminar, *hollow-sphere*, *wormhole-like*, *rice-like*, *sphere-like*, *tube-like*, *sponge-like*, *spindle-like*, *Wulff-shape*) (Zhou & Fu, 2013).

Históricamente, los primeros intentos para obtener M-TiO₂ llevaron a materiales caracterizados por una porosidad desordenada, principalmente estudiada para aplicaciones fotocatalíticas (Bonelli et al., 2017). Se presume que las estructuras mesoporosas ordenadas mejoran el rendimiento fotocatalítico del TiO₂, ya que una estructura porosa ordenada favorece la difusión tanto de reactivos como de productos (Hou et al., 2015).

1.6.2 Síntesis de materiales mesoporosos

De manera similar a la síntesis de sílice mesoporosa ordenada, hay dos rutas principales que se utilizan para sintetizar TiO₂ mesoporoso ordenado (Figura 1.7): el primero implica el uso de tensoactivos para formar agregados supramoleculares o micelas (*soft-template*) y el segundo involucra el uso de sólidos mesoporosos preformados como SiO₂ o carbono, así como algunos polímeros (*hard-template*) (Li et al., 2014).

Las propiedades físico-químicas del producto final dependen de varios factores, como el precursor de titanio elegido, que afecta las reacciones de hidrólisis y condensación que ocurren durante la formación de la red mesoporosa, y la temperatura de calcinación.

La calcinación, normalmente necesaria para eliminar los restos orgánicos, derivados de los tensoactivos como de la hidrólisis de los alcóxidos empleados, afecta notablemente el tipo de polimorfo de TiO₂ formado, así como el tamaño de cristalito.

Estas propiedades del material final son muy importantes, ya que en la última instancia afectan al desempeño del M-TiO₂ en la aplicación de

destino y pueden ser responsables de una mejor o peor eficacia en comparación a los productos comerciales (Bonelli et al., 2017).

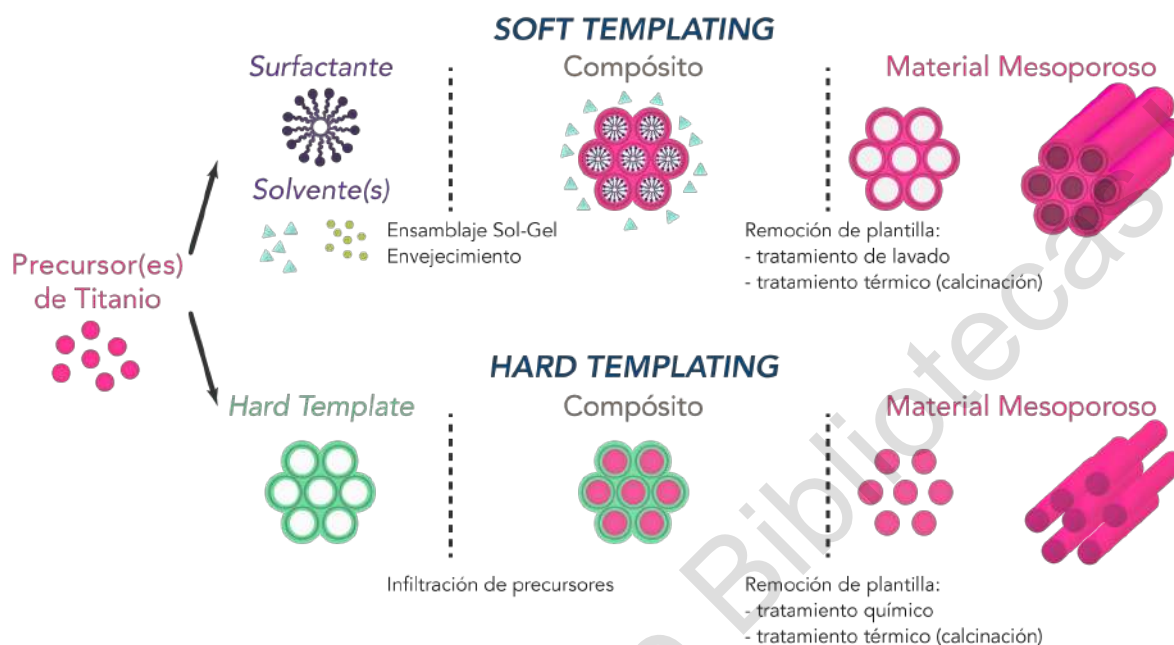


Figura 1.7 Esquema simplificado de los pasos que conducen a la producción de $M\text{-TiO}_2$ ordenado mediante síntesis asistida por plantilla. Nota. Adaptado de (Bonelli et al., 2017)

1.6.3 Soft-Template

Los métodos *soft-template* emplean diferentes tipos de agentes directores de estructura (ver APÉNDICES), como surfactantes cargados (aniónicos o catiónicos), surfactantes neutros y copolímeros de bloque.

El desafío principal es el control de las velocidades de hidrólisis y condensación del precursor de titanio durante el proceso de ensamblaje cooperativo entre el agente director de la estructura y la fase inorgánica.

El segundo gran problema es la estabilidad térmica de la estructura de $M\text{-TiO}_2$ especialmente durante la etapa de calcinación (necesaria para eliminar la plantilla) debido a que puede producirse un colapso estructural o cristalización no deseados, lo que lleva a la pérdida de mesoporos (Bonelli et al., 2017).

En cuanto al control de la hidrólisis y condensación del precursor de titanio se emplea acetilacetona o ácido acético como agente de coordinación durante el proceso EISA para retardar la hidrólisis y condensación del precursor de titania estabilizando las nanoentidades de Ti hidrolizadas por quelación, lo que hace que el proceso de ensamblaje sea más ordenado y controlable (Junyong Zhang et al., 2011).

Varios métodos se exploraron para una síntesis exitosa de M-TiO₂, sin embargo, solo se alcanzó un desarrollo eficaz con la llegada de los copolímeros de bloque y el método EISA (Evaporation Induced Self-Assembly, Evaporación Asistida por Autoensamblaje) (P. Yang et al., 1998).

Los copolímeros de bloque son tensoactivos no iónicos que consisten en distintas subunidades de homopolímeros (bloques) unidos por enlaces covalentes como el copolímero tribloque conocido con el nombre comercial de Pluronic P123, que comprende poli (óxido de etileno) (PEO, por sus siglas en inglés) y poli (óxido de propileno) (PPO, por sus siglas en inglés) de forma lineal alterna, PEO-PPO-PEO.

Dichas moléculas tienen una alta capacidad de autoensamblaje y pueden formar diferentes mesoestructuras, dependiendo de su concentración en solución. Si la concentración de copolímero aumenta, puede ocurrir una separación de fases, con micelas autoensambladas en mesofases hexagonales cúbicas o lamelares.

A concentraciones por debajo de la CMC (concentración micelar crítica), cada polímero se comporta como una molécula. En la CMC, las moléculas tienden a formar micelas esféricas, con la parte hidrófoba en contacto con la solución y la parte hidrofílica protegida dentro de la micela. A concentraciones por encima de la CMC, se produce la coalescencia de micelas esféricas en cilíndricas (Bonelli et al., 2017).

1.7 Resonancia de plasmón superficial localizada

Un plasmón puede describirse como un cuanto de oscilación de plasma, cuando este se confina a una partícula de tamaño comparable a la longitud de onda de la luz, los electrones libres de la partícula participan en la oscilación colectiva, y se denomina plasmón de superficie localizado (LSP, por sus siglas en inglés) (Mayer & Hafner, 2011).

La resonancia de plasmón de superficie localizada (LSPR, por sus siglas en inglés) es un fenómeno de superficie generado por nanopartículas (NP) metálicas en las que los electrones oscilan colectivamente en resonancia con la luz incidente (Figura 1.8a) (Shrestha et al., 2017).

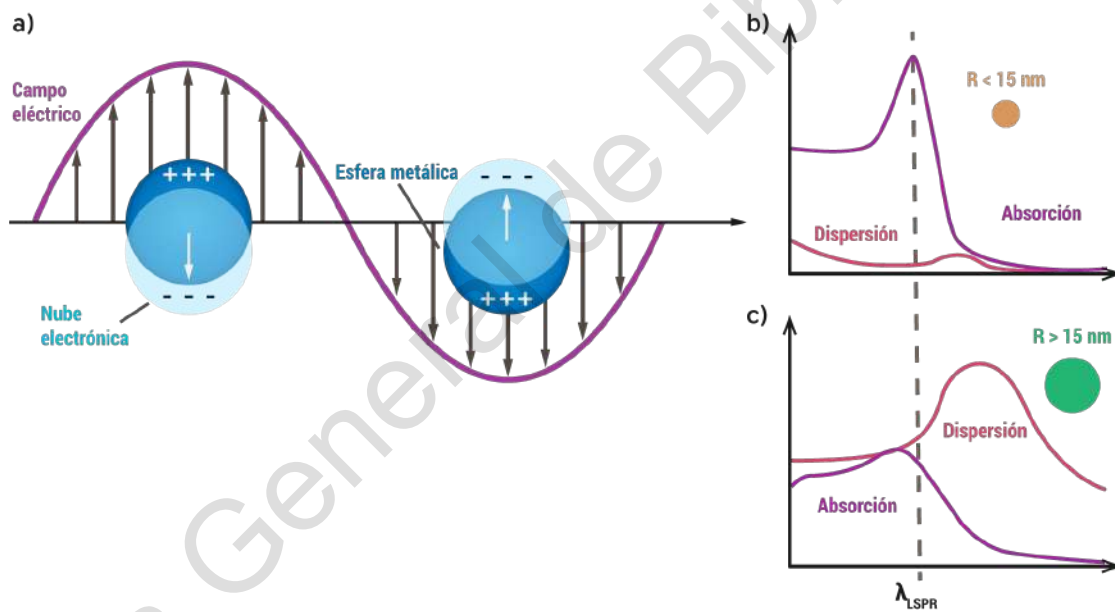


Figura 1.8 Oscilación LSPR: (a) Esquema de la oscilación del plasmón para una partícula esférica, que muestra el desplazamiento de la nube de carga de electrones de conducción en relación con los núcleos; (b) Respuesta espectral para partículas menores de 15 nm; (c) Respuesta espectral para partículas mayores a 15 nm. Nota. Adaptado de (Kasani et al., 2019; Mortazavi et al., 2012)

El campo eléctrico alrededor de los plasmones localizados se multiplica por varios órdenes de magnitud y la intensidad decae exponencialmente con la distancia. Estas resonancias crean una fuerte absorción óptica o dispersión junto con fuertes campos electromagnéticos.

Cuando las nanopartículas se iluminan con luz, el campo eléctrico oscilante induce oscilaciones coherentes de electrones de conducción y provoca la polarización de la carga en la superficie de las nanopartículas (Kasani et al., 2019).

Cuando la nube de electrones se desplaza con respecto a los núcleos surge una fuerza restauradora de la atracción de Coulomb entre los electrones y el núcleo que da como resultado la oscilación de la nube electrónica. La frecuencia de esta oscilación se determina por la densidad electrónica, la masa efectiva de los electrones, la forma y el tamaño de distribución de carga, es decir, las propiedades intrínsecas del material (Kelly et al., 2003).

Cuando el tamaño de las partículas es pequeño (< 15 nm), la resonancia está dominada por la absorción (Figura 1.8b) y cuando el tamaño es mayor (> 15 nm), la resonancia está dominada por la dispersión (Figura 1.8c) (Kasani et al., 2019).

1.7.1 Fotocatálisis

La fotocatálisis se inspira en la fotosíntesis natural, cuya esencia es la capacidad de transformar y almacenar la energía de la luz solar como productos químicos y combustibles (M. Q. Yang et al., 2018). Si bien este concepto se remonta a Edmond Becquerel en 1939, la investigación intencionada no ganó atención hasta finales de la década de 1960, gracias a los esfuerzos de pioneros en el campo como Boddy y Honda y Fujishima.

El mecanismo de operación básico es que los materiales activos a la luz capturan fotones con energía ($h\nu$) igual o mayor que sus brechas energéticas para generar pares electrón - hueco, en los que los electrones se excitan a la banda de conducción (BC), mientras que los huecos permanecen en la banda de valencia (BV) (M. Q. Yang et al., 2018).

Las posiciones de estas bandas determinan los potenciales redox de los pares electrón - hueco generados. En una reacción fotocatalítica, la parte inferior de la BC debe ser más negativa que el potencial de reducción del reactivo a reducir, mientras que la parte superior de la BV se sugiere que sea más positiva que el potencial de oxidación del reactivo a oxidar (Figura 1.9a, b)

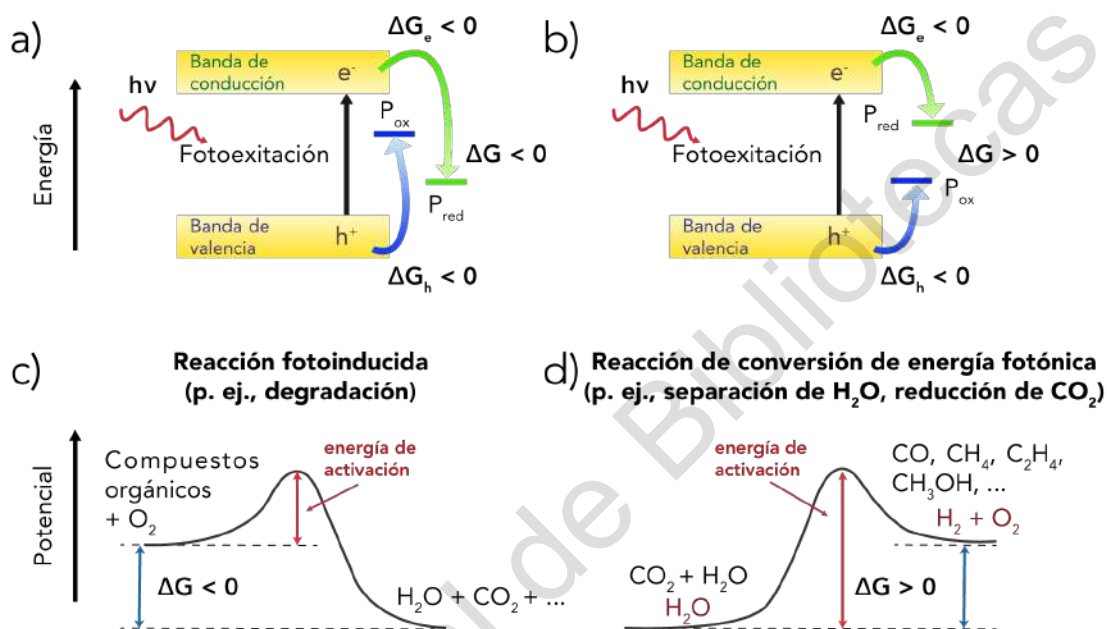


Figura 1.9 Termodinámica de la fotocatalisis up-hill y down-hill: a) y b) Estructura electrónica de fotocatalizadores semiconductores y cambio de energía de Gibbs en reacciones fotocatalíticas; c) Diagrama de reacciones down-hill; d) Diagramas de reacciones up-hill. Nota. Adaptado de (M. Q. Yang et al., 2018)

Por ejemplo, la fotodegradación de compuestos orgánicos en presencia de oxígeno es generalmente una reacción *down-hill* (Figura 1.9c), mientras que la separación del agua y la reducción de CO_2 son reacciones *up-hill* con un cambio positivo en ΔG (Figura 1.9d) (X. Yang & Wang, 2018).

En general, después de que los pares electrón-hueco son generados mediante la irradiación de luz, los huecos pueden quedar atrapados por defectos superficiales u oxidar el reactivo, mientras que los electrones se mueven de forma aleatoria dentro del catalizador hasta que encuentren cualquiera de los centros de recombinación o para la reacción de la superficie, completando así el proceso fotoredox.

1.7.2 Nanopartículas bimetálicas

Los estudios de catalizadores metálicos se remontan a principios de la década de 1960 en Exxon Research and Engineering Company. El término “clúster bimetálico” fue introducido por John H. Sinfelt a principios de la década de 1980 para referirse a entidades bimetálicas muy dispersas presentes en la superficie de un soporte como sílice o alúmina (Tao, 2012).

Investigaciones realizadas revelan que las NP compuestas por dos elementos metálicos diferentes muestran nuevas propiedades electrónicas, ópticas y catalíticas. Esto es que las nanopartículas bimetálicas (BNP, por sus siglas en inglés) exhiben no solo la combinación de las propiedades relacionadas con la presencia de metales individuales, sino también generan nuevas propiedades debido a una sinergia entre los materiales presentes (Alshammari et al., 2016).

Agregar un segundo metal (*guest*, invitado) al primer metal (*host*, huésped) puede ajustar los rendimientos catalíticos (actividad, selectividad, durabilidad, etc.) mediante la modificación de factores electrónicos y estructurales (Tao, 2012).

Normalmente hay cinco estructuras diferentes disponibles para catalizadores bimetálicos: *crown - jewel* (corona - joya), *hollow* (hueca), heteroestructura, *core - shell* (núcleo - coraza), y aleada. El tamaño, forma, estructura, composición, área superficial y porosidad son los principales factores que afectan las propiedades catalíticas de estos materiales bimetálicos en diferentes reacciones (X. Liu et al., 2012).

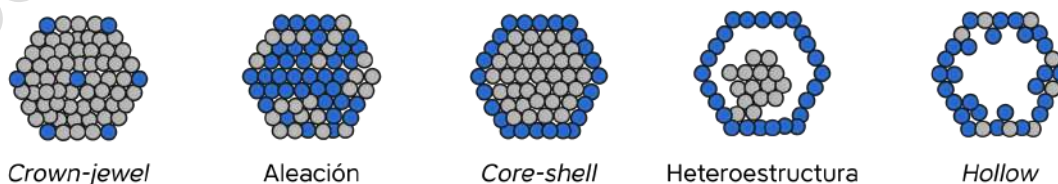


Figura 1.10 Representación esquemática de las diferentes estructuras de las nanopartículas bimetálicas. Nota. Adaptado de (Alshammari et al., 2016)

El área de superficie normalmente aumenta al disminuir el tamaño de las NP, ya que el área de la superficie total es proporcional al cuadrado del diámetro de las nanopartículas. Dado que la mayoría de las reacciones químicas se producen en la superficie del catalizador, al disminuir el tamaño hay un incremento en la actividad catalítica (Alshammari et al., 2016).

En las NP el tamaño y la forma dependen de los métodos y condiciones de preparación, los cuales afectan las propiedades fisicoquímicas del nanomaterial resultante. Las NP monometálicas pueden tener forma de cubos, tetraedros, octaedros, icosaedros, esferas, e incluso estrellas (ver APÉNDICES). La combinación de dos metales da como resultado muchas más posibilidades de forma y estructura debido a los modos de distribución de cada metal (Zaleska-Medynska et al., 2016).

Aunque los materiales y geometrías campeones de los fotocatalizadores bimetalicos aún no se han determinado, existe un potencial sin explorar para la luz como un nuevo reactivo, con metales plasmónicamente activos que prometen mayor selectividad de producto, alto rendimiento y capacidad de ser modificados para crear fotocatalizadores de siguiente generación.

1.8 Antecedentes

La gran dependencia de combustibles fósiles desde los últimos siglos para la industrialización y el crecimiento económico ha agotado las fuentes de combustible fósil emisoras de carbono y llevado a concentraciones alarmantes de CO₂ en la atmósfera.

Para mitigar los impactos se han realizado esfuerzos para reducir, capturar, almacenar y transformar CO₂ en otras sustancias valiosas. Además, esta molécula se considera uno de los recursos de carbono más baratos y abundantes para producir productos como metano (CH₄), ácido fórmico (HCOOH) y metanol (CH₃OH) (Nguyen et al., 2020).

Los sistemas de fotoreducción activados por energía solar son una fuente de energía verde, dichos sistemas se han considerado unos de los enfoques más sostenibles y rentables para explotar la energía solar, combinado con el empleo de CO₂ antropogénico como material de partida de ciclo de carbono para almacenar energía en forma de combustibles (S. Zhu & Wang, 2017).

El TiO₂ ha sido el punto de referencia para estudios fotocatalíticos durante casi cuatro décadas desde el trabajo fundamental de Fujishima y Honda, quienes mostraron la alta estabilidad fotoquímica, abundancia, fácil preparación y baja toxicidad.

Se ha llevado a cabo una extensa línea de estudios sobre catalizadores basados en TiO₂ para la reducción de CO₂ para superar obstáculos que incluyen recolección de luz limitada, separación de carga que dificulta mejorar la eficiencia del proceso, selectividad ineficiente, e inestabilidad catalítica.

Termodinámicamente, el CO₂ es una de las moléculas lineales más estables, mostrando el estado de oxidación más alto del átomo de carbono con una energía libre de Gibbs de $\Delta G^0 = -394.4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Se requiere una alta energía de entrada para activar la molécula:

$$\Delta G^0 = n F E^0$$

Sin embargo, para romper el enlace C = O y doblar la geometría lineal, se requiere un potencial más negativo que E^0 para hacer que el valor ΔG^0 sea lo suficientemente negativo como para acelerar espontáneamente la conversión de CO₂.

$$E = \eta + E^0$$

Donde ΔG^0 es la energía libre estándar de Gibbs, E el potencial requerido, E^0 el potencial estándar, η el sobrepotencial, n el número de electrones transferidos y F la constante de Faraday (Nguyen et al., 2020).

Para la selección del material fotocatalizador, las posiciones de la BC y la BV de los semiconductores son factores críticos que ayudan a analizar la posibilidad de la reacción redox. Los semiconductores alternos poseen diferentes posiciones de BC y BV, variando así la banda prohibida, que es la energía potencial entre BC y BV (ver APÉNDICES).

Teóricamente, la anatasa TiO_2 con potenciales de BC y BV -0.5 y 2.7 eV, respectivamente, permite la reducción de CO_2 en varios combustibles (CH_4 , CH_3OH y CO) y oxida H_2O porque su BC es más negativa que el potencial de reducción, mientras que su BV es más positiva que el potencial redox del reductor (Marszewski et al., 2015).

Los conocimientos sobre la interacción de CO_2 adsorbido con la superficie del semiconductor son importantes porque la estructura y composición de los sitios catalíticos pueden variar las rutas y selectividad de distintos productos. Por tanto se han propuesto diversas configuraciones de unión de moléculas de CO_2 activadas en la superficie de titania (ver APÉNDICES) (He et al., 2012).

El Cu es un metal de transición de uso popular para los co-catalizadores de TiO_2 . Numerosos estudios han evaluado su contribución a los sistemas de co-catalizadores. Lo más importante es que el Cu es un metal abundante, no tóxico y de bajo costo, que es una alternativa potencial a los metales nobles.

Nanotubos de TiO_2 decorados con Cu y dopados con N, así como catalizadores de Cu sobre $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ han demostrado una formación mejorada de CH_4 . Gonell et al. reportaron la conversión de CO_2 a ácido fórmico en presencia de sulfuro como donante de electrones, con un rendimiento de $25.5 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ (Gonell et al., 2016).

Se ha informado que las microesferas huecas de CuO/TiO₂ favorecen la dispersión de luz múltiple dentro una estructura porosa, lo que resulta en una fotoabsorción mejorada para producir CO y CH₄ (Fang et al., 2015).

Este resultado se puede atribuir a la capacidad de capturar electrones inducida por CuO. Recientemente, Jiang y sus colaboradores emplearon Cu depositado atómicamente en nanoláminas de TiO₂ para reducir fotocatalíticamente una solución acuosa CO₂ a CO (Jiang et al., 2019).

Uno de los efectos más útiles inducidos por la incorporación de metales nobles en la superficie de la titania para mejorar la captación de radiación visible y la separación de carga es la resonancia de plasmón superficial.

La combinación sinérgica de este efecto de NP de Au y Pt como trampa de electrones en nanohíbridos Au/Pt decorados en nanofibras de TiO₂ funciona no solo para la reducción de CO₂ sino también para la generación de H₂.

Esto demuestra que se puede emplear un fotón de alta energía para generar portadores de carga, mientras tanto, la luz visible se puede emplear para mejorar la separación de carga y la eficiencia fotocatalítica (Z. Zhang et al., 2013).

En otro estudio Neatu et al. fabricó un fotocatalizador utilizando NP de AuCu como co-catalizador en TiO₂, en condiciones óptimas se observó una selectividad de 97% hacia la reducción de CO₂ por H₂O y una producción de $2.2 \pm 0.3 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ de CH₄ bajo radiación visible.

La capacidad de captación visible puede atribuirse al efecto plasmónico de Au. Además, la presencia de Cu conduce a la alta selectividad del CH₄ (Figura 1.11) (Neanu et al., 2014).

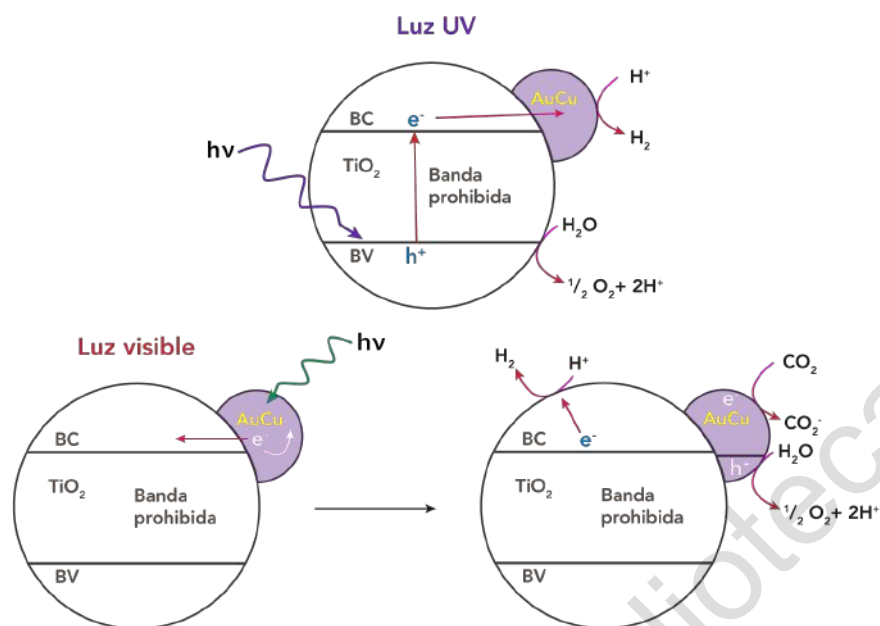


Figura 1.11 Roles de las NP de AuCu según la longitud de onda de excitación y ubicación distintiva de los electrones y huecos. Nota. Adaptado de (Neatu et al., 2014)

Estos resultados constituyen otro ejemplo que muestra materiales selectivos y una alta conversión basados en combinación en las proporciones adecuadas de dos o más metales, gestionando electrones y controlando la selectividad del proceso.

2 PLANTEAMIENTO TÉCNICO Y OBJETIVOS

2.1 Planteamiento Técnico:

La presencia de cobre en las nanopartículas de oro y la estructura mesoporosa del dióxido de titanio generará una mejor calidad de los plasmones superficiales para efectuar la conversión eficiente de dióxido de carbono en combustibles.

2.2 Objetivo General:

Desarrollar nanopartículas bimetálicas de oro-cobre soportadas en dióxido de titanio mesoporoso como catalizadores plasmónicos para la conversión eficiente de dióxido de carbono en combustibles.

2.3 Objetivos Particulares:

- I. Aplicar la metodología experimental para la síntesis de dióxido de titanio mesoporoso.
- II. Aplicar la metodología experimental para la síntesis de nanopartículas de oro soportadas en dióxido de titanio mesoporoso.
- III. Desarrollar la metodología experimental para la síntesis de nanopartículas bimetálicas de oro-cobre soportadas en dióxido de titanio mesoporoso.
- IV. Determinar las propiedades texturales, estructurales, morfológicas y electrónicas de los catalizadores soportados.
- V. Evaluar las propiedades fotocatalíticas de los catalizadores en la conversión de dióxido de carbono en combustible.

3 METODOLOGÍA

3.1 Síntesis de TiO₂ convencional

La síntesis de dióxido de titanio se realizó por medio de un proceso sol-gel, primero se colocan 100 mL de 2-propanol (iso-propanol) en un vaso de precipitado al cual se le adicionan 5 mL de isopropóxido de titanio (TTIP, por sus siglas en inglés), manteniendo una atmósfera de nitrógeno y bajo agitación vigorosa durante 30 minutos.

Posteriormente se agregan 30 mL de agua desionizada a la solución anterior (TTIP en iso-propanol) y se agita lentamente la mezcla de reacción durante 24 horas. Una vez finalizado el tiempo de reacción el sólido resultante es recuperado por filtración, es lavado varias veces con agua desionizada y se deja secar a temperatura ambiente.

A continuación, el sólido obtenido se seca a 110 °C por 18 horas y finalmente es calcinado a 500 °C por 4 horas. En el diagrama siguiente (Figura 3.1) se muestran los pasos descritos anteriormente.

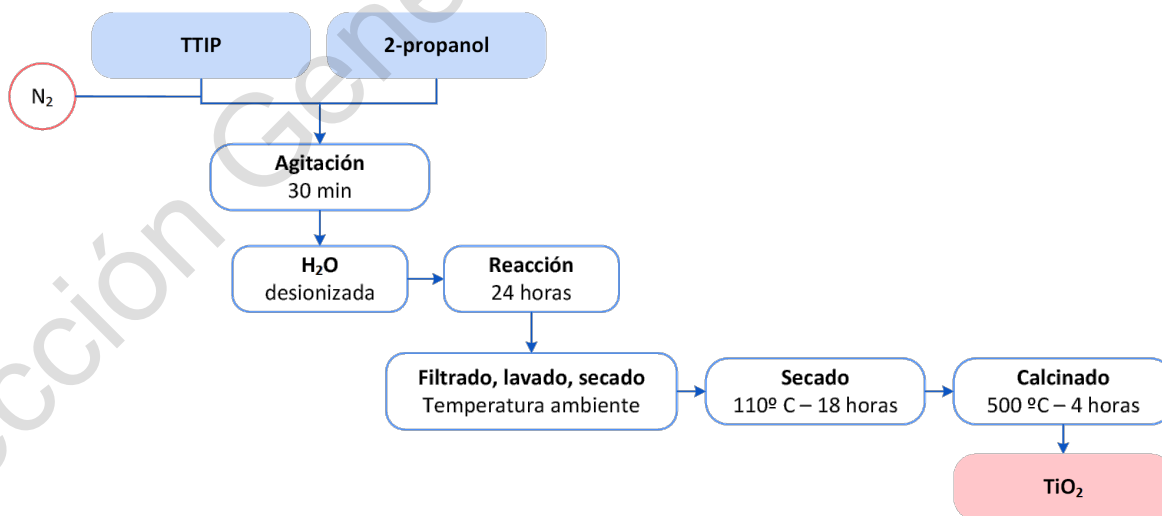


Figura 3.1 Diagrama de la síntesis de TiO₂ convencional

3.2 Síntesis de TiO₂ mesoporoso

Para la obtención del soporte de dióxido de titanio mesoporoso en un vaso de precipitado se colocan 100 mL de agua desionizada a la cual se le adicionan 4 gramos del surfactante Pluronic P123 (agente director de la mesoestructura) hasta que se disuelva completamente a una temperatura de 40 °C, una vez disuelto el surfactante se adicionan 0.8 mL de ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄, 95-98%).

Por otro lado, se forma una segunda solución con 0.0170 moles (5 mL) de TTIP y 0.0170 moles (1.7 mL) de 2, 4-pentanediona (acetilacetona). Esta segunda solución se vierte lentamente en la solución que contiene al surfactante en agitación vigorosa. Se realiza la reacción a 55 °C por dos horas, sin agitación.

Una vez cumplido el tiempo de reacción el sólido obtenido se recupera por filtración, es lavado varias veces con agua desionizada y se deja secar a temperatura ambiente. Posteriormente el sólido es secado a 110 °C por 18 horas y finalmente calcinado a 500 °C por 4 horas. En el diagrama siguiente (Figura 3.2) se muestran los pasos descritos anteriormente.

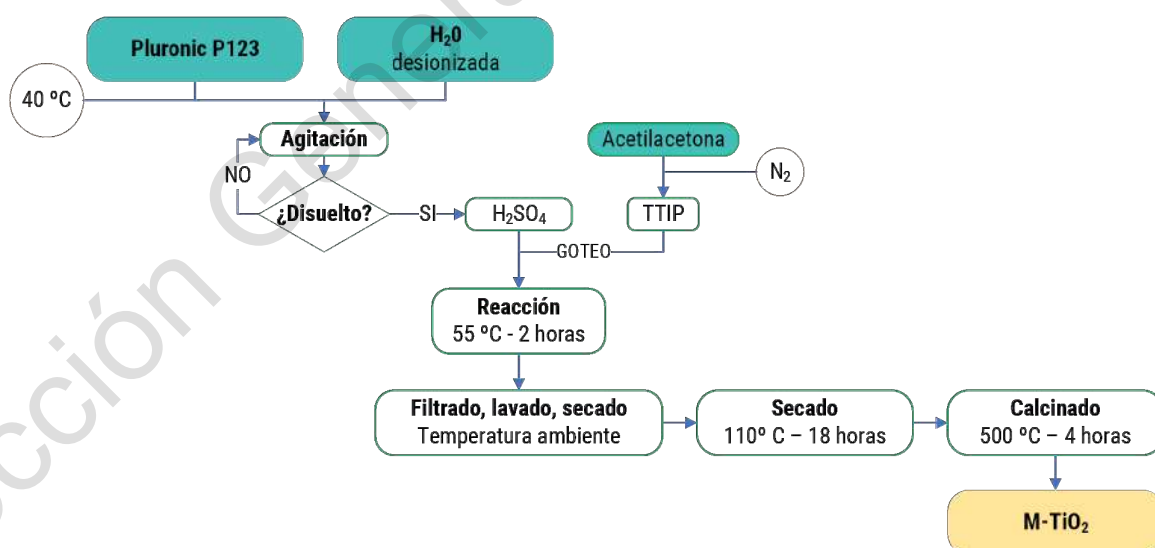


Figura 3.2 Diagrama de la síntesis de TiO₂ mesoporoso

3.3 Síntesis de fotocatalizadores de Au, Cu y Au-Cu

Los fotocatalizadores de oro, cobre y oro-cobre soportados en dióxido de titanio, convencional y mesoporoso, se obtienen mediante un proceso de deposición por precipitación (DP). El ácido tetracloroaurico ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y el nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) se emplean como los precursores de Au y Cu, respectivamente.

Primero se prepara una solución acuosa de HAuCl_4 con una concentración 1×10^{-3} M para obtener catalizadores con una carga teórica de 1% en peso de Au. La deposición por precipitación del Au se lleva a cabo a un pH inicial igual 11, el cual se ajusta previamente con una solución de hidróxido de sodio (NaOH) 0.1 M.

Posteriormente 1 g de soporte (TiO_2 o M- TiO_2) es dispersado en 50 mL de la solución de HAuCl_4 1×10^{-3} M, la suspensión se mantiene a 70°C por 1 hora con agitación. El sólido es recuperado por filtración, es lavado varias veces con agua desionizada, se deja secar a temperatura ambiente y por último es secado a 110°C por 18 horas (Peza-Ledesma et al., 2010).

Este mismo procedimiento se realiza con la solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ para la obtención de los catalizadores de Cu y Au-Cu, con la distinción de que para este último caso se emplean como soportes los catalizadores de oro previamente sintetizados, es decir, Au/TiO_2 y $\text{Au}/\text{M-TiO}_2$. En el diagrama siguiente (Figura 3.3) se muestran los pasos descritos anteriormente.

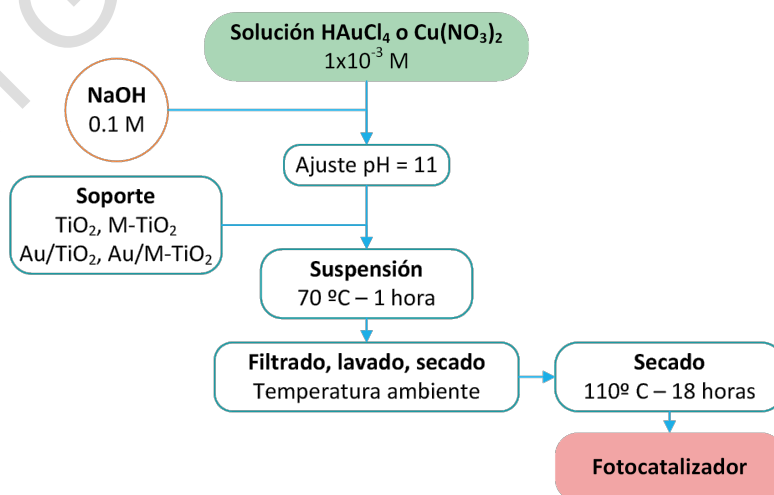


Figura 3.3 Diagrama de la síntesis de los fotocatalizadores

3.4 Caracterización de los soportes de TiO₂ y los fotocatalizadores de Au, Cu y Au-Cu

3.4.1 Difracción de Rayos X (XRD)

Los análisis por difracción de rayos X de polvos (XRD, por sus siglas en inglés) se realizaron para comprobar la obtención de la estructura cristalina anatasa del dióxido de titanio y analizar la posibilidad de identificar la presencia de las reflexiones correspondientes a las NP de Au y Au-Cu.

Los patrones de difracción de los materiales de TiO₂ y M-TiO₂ puros y cargados con nanopartículas de oro y cobre fueron obtenidos con un difractómetro *D8 Advance* de la marca Bruker empleando un voltaje de 20 kV con una radiación Cu K α = 1.5406 Å.

3.4.2 Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS)

Los análisis de espectroscopia de reflectancia difusa (DRS, por sus siglas en inglés) se realizaron para obtener información acerca de las propiedades electrónicas de los materiales.

Los espectros DRS para los catalizadores fueron obtenidos con un espectrómetro *Cary 5000* de la marca Varian® en el rango UV-VIS de 200 a 800 nm.

3.4.3 Fluorescencia de Rayos X (XRF)

Los análisis de fluorescencia de rayos X (XRF, por sus siglas en inglés) se realizaron para determinar el porcentaje de la carga experimental de oro y cobre sobre los soportes de óxido de titanio.

Los patrones de difracción de los materiales de TiO₂ y M-TiO₂ cargados con nanopartículas de oro y cobre fueron obtenidos con un espectrómetro *S2 Puma* de la marca Bruker. Los análisis se realizaron en forma de polvo, con un colimador de 8 mm y con una atmósfera de aire a 20 kV.

3.4.4 Espectroscopia micro Raman

Los espectros micro Raman se realizaron para obtener información de la respuesta vibracional de los enlaces moleculares en los materiales de titanio puros y soportados. Estos análisis se realizaron con un micro espectrómetro Raman modelo *DXR2* de la marca Thermo Scientific™. Los espectros se registraron a temperatura ambiente en un intervalo de número de onda de 100 - 3500 cm^{-1} .

3.4.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La identificación de la morfología de las partículas de AuCu/TiO₂ y AuCu/M-TiO₂ se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). Las imágenes SEM de los materiales AuCu/TiO₂ y AuCu/M-TiO₂ se obtuvieron con un microscopio *JSM-6060LV* de la marca JEOL a 2.5 kV y recubiertas con oro.

3.4.6 Evaluación de la actividad catalítica

Para la determinación y el análisis de la producción de metanol durante la fotoreducción de CO₂ en presencia de los diferentes polvos de TiO₂ se realizó su cuantificación con base en la norma oficial mexicana NOM-142-SSA1-1995 ((SEGOB) Secretaria de Gobernación, 2007), la cual se basa en la oxidación parcial de metanol a formaldehído y su posterior coloración con ácido cromotrópico para generar un complejo capaz de ser medido mediante espectroscopia UV-VIS.

Primero, en un reactor se colocan 150 mL de agua desionizada a la cual se le adiciona 0.1 g de fotocatalizador mientras se burbujea dióxido de carbono a presión constante y flujo constante, tomando alícuotas de 3 mL cada hora durante cinco horas.

Después se colocan 2 mL de una solución de permanganato de potasio (KMnO₄) y ácido fosfórico (H₃PO₄) en un matraz de 50 mL, se adiciona 1 mL de la solución del fotocatalizador, previamente centrifugada a 500 rpm durante 5 minutos, y se deja enfriar en un baño de hielo por 30 minutos.

Posteriormente se decolora la solución obtenida con bisulfito de sodio (NaHSO_3), se adiciona 1 mL de una solución de ácido cromotrópico ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_8\text{S}_2$) y se añaden 15 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) lentamente. La solución anterior se coloca en un baño de agua caliente ($60 - 75\text{ }^\circ\text{C}$) durante 15 minutos y se deja enfriar a temperatura ambiente. Finalmente se afora a 50 mL y se realiza el análisis mediante espectroscopia UV-VIS.

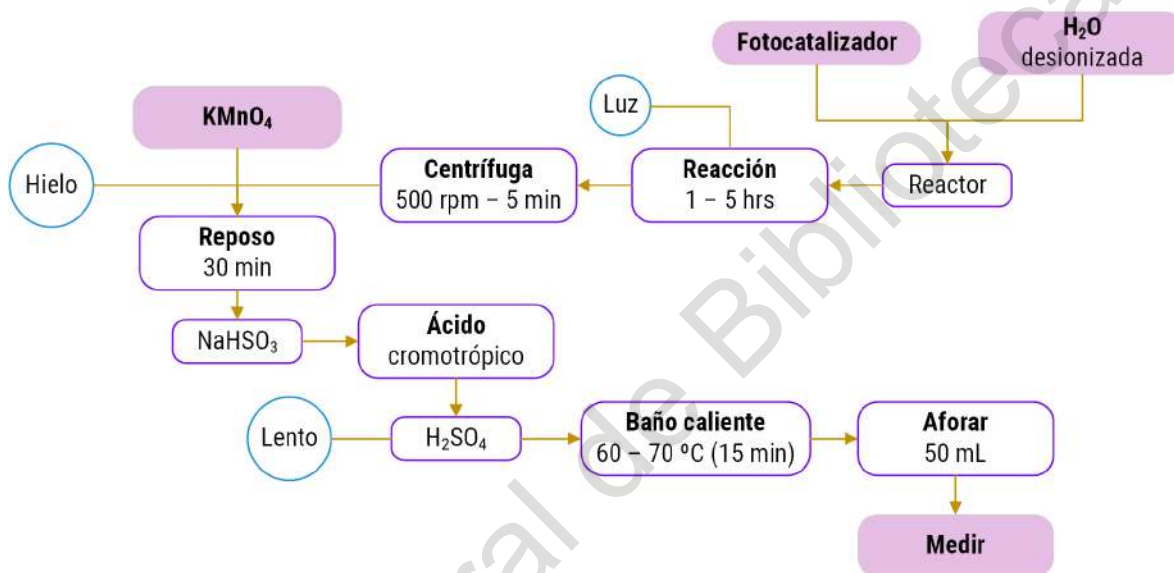


Figura 3.4 Diagrama de la evaluación de la actividad catalítica para la conversión de CO_2 a metanol

Para la evaluación de la actividad catalítica, se emplean dos fuentes de radiación: la primera es una lámpara (Germicida) de rayos UV (254 nm) modelo *CUH9L*, para valorar la respuesta de los fotocatalizadores en presencia de una fuente de radiación de alta energía; la segunda es una lámpara de luz blanca modelo *PL9/64*, para determinar la influencia del plasmón de las NP en la conversión de CO_2 .

Los espectros para la cuantificación de metanol fueron obtenidos con un espectrómetro modelo *Genesis 10S* de la marca Thermo Scientific™ en el rango UV-VIS de 400 a 650 nm.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Difracción de Rayos X (XRD)

Los patrones de difracción obtenidos de TiO_2 y M-TiO_2 (Figura 4.1) confirmaron que se obtuvo una sola fase cristalina, anatasa, con parámetros de red experimentales $a = b = 3.8379 \pm 0.01 \text{ \AA}$ y $c = 9.5705 \pm 0.03 \text{ \AA}$, con una buena calidad cristalina como se indica en las reflexiones a 2θ en 24.89° , 37.46° , 47.69° , 53.60° , 54.73° , 62.40° , 68.50° , 69.94° , 74.81° (JCPDS-78-2486) correspondientes a los planos (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) y (215) respectivamente.

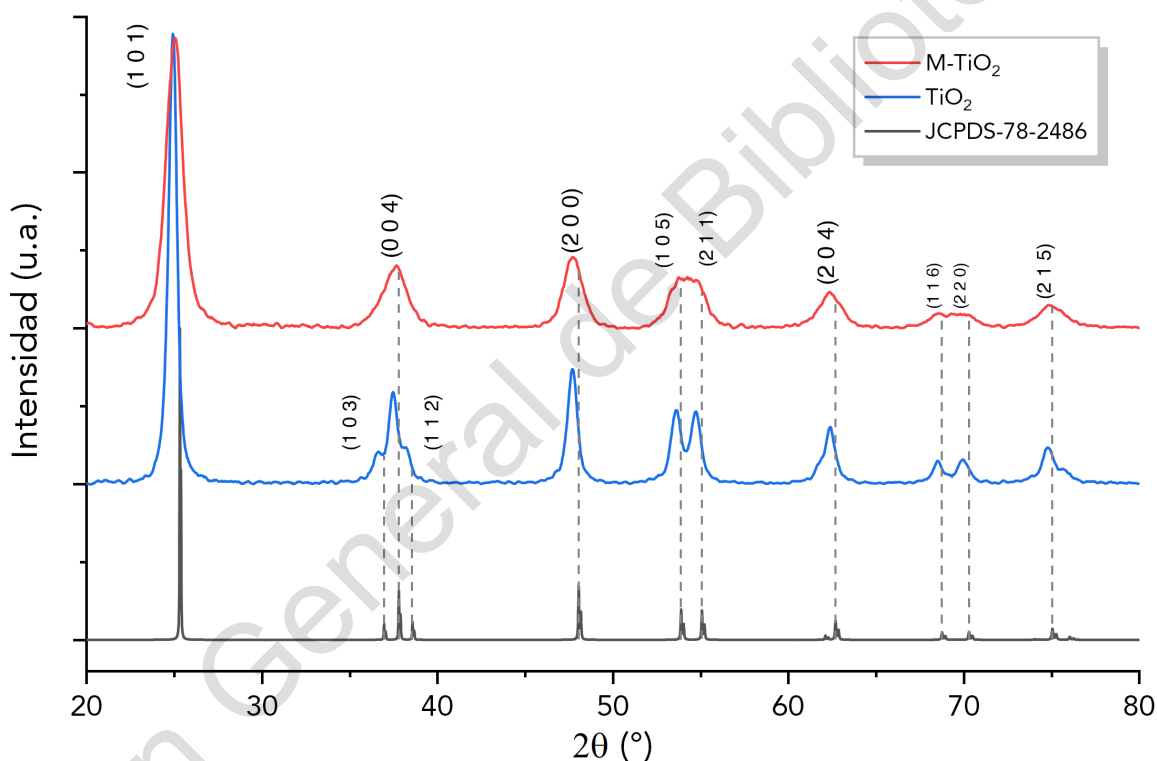


Figura 4.1 Patrones de difracción de rayos X de los polvos de TiO_2 y M-TiO_2

Además de dos reflexiones adicionales en 2θ a 36.64° y 38.16° que pertenecen a los planos (103) y (112). El ensanchamiento en los patrones de difracción se atribuye a una interferencia destructiva incompleta en las direcciones de dispersión donde los rayos X están en desfase resultado de un tamaño de cristalito menor a 100 nm (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2003).

En cuanto al tamaño de cristalito, este se calculó empleando el método de Williamson-Hall (Figura 4.2), obteniendo un tamaño de cristalito de 24 ± 6 nm y 10 ± 3 nm, para TiO_2 y M- TiO_2 respectivamente.

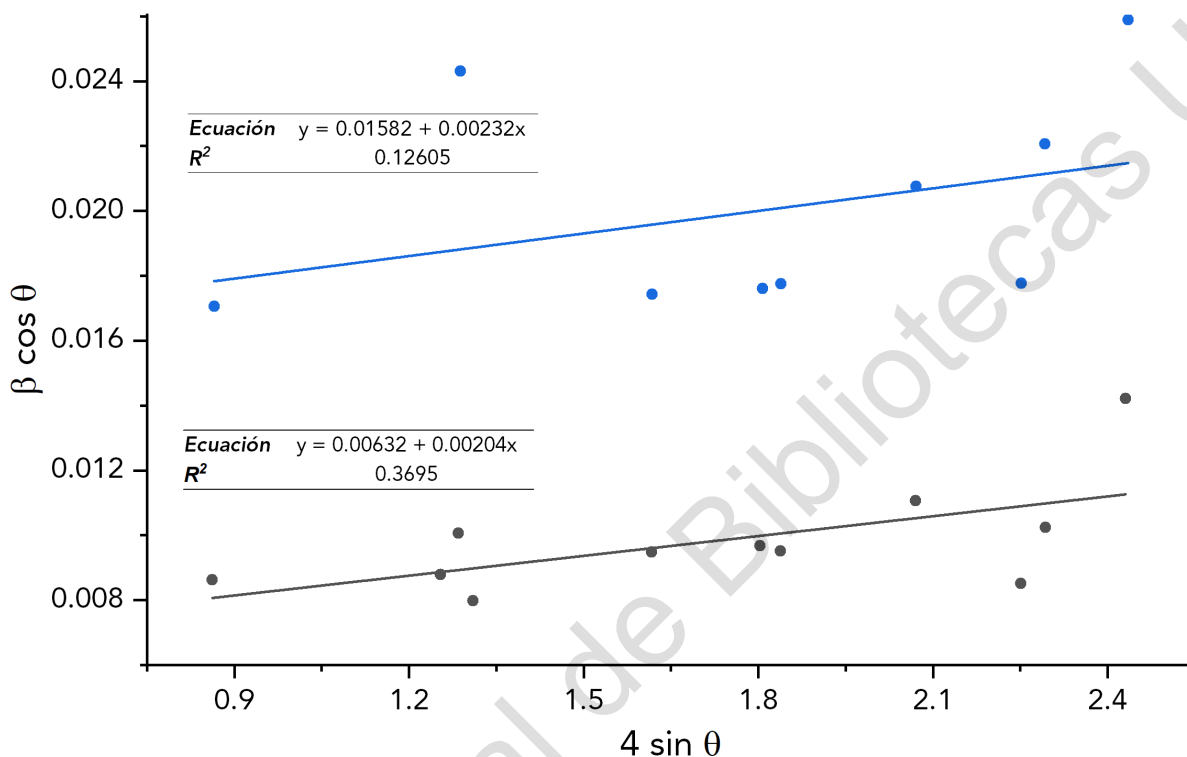


Figura 4.2 Gráfica de ajuste normal (puntos) y ajuste lineal (línea) para calcular el tamaño de cristalito de TiO_2 (negro) y M- TiO_2 (azul) aplicando el método de Williamson-Hall

Los patrones de difracción obtenidos para los materiales de Au y Cu soportados tanto en TiO_2 (Figura 4.3) como en M- TiO_2 (Figura 4.4) no muestran alguna de las reflexiones características en $2\theta = 38.1^\circ$, 44.2° , 64.6° y 81.4° pertenecientes al oro (JCPDS-04-0784) o en las posiciones $2\theta = 43.7^\circ$, 50.7° y 74.3° correspondientes al cobre (JCPDS-04-0836).

De acuerdo a estos resultados cuando se realiza la depositación de las partículas metálicas sobre los soportes de Titania se obtienen partículas altamente dispersas en nuestro material y probablemente con tamaños menores o cercanos a los 5 nm, el ensanchamiento de los picos es tan significativo que la intensidad de la señal es baja comparable con ruido (Holder & Schaak, 2019).

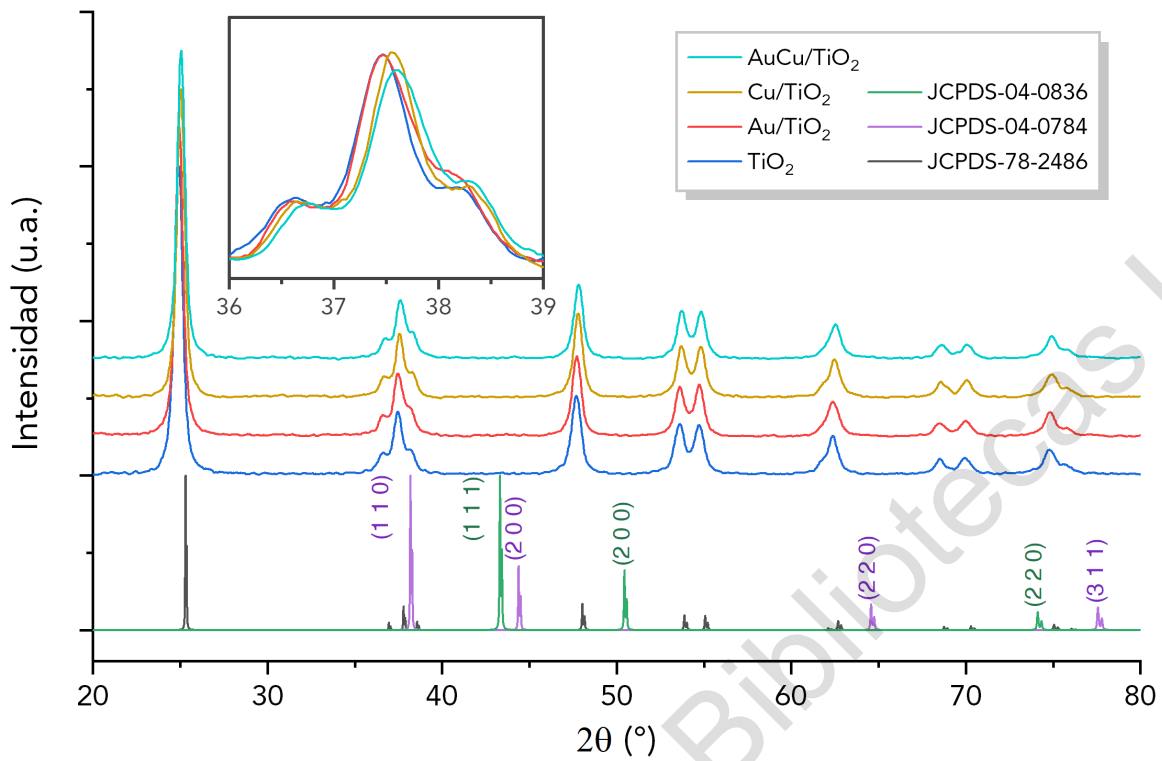


Figura 4.3 Patrones de difracción de rayos X de los polvos de TiO₂, Au/TiO₂, Cu/TiO₂ y AuCu/TiO₂

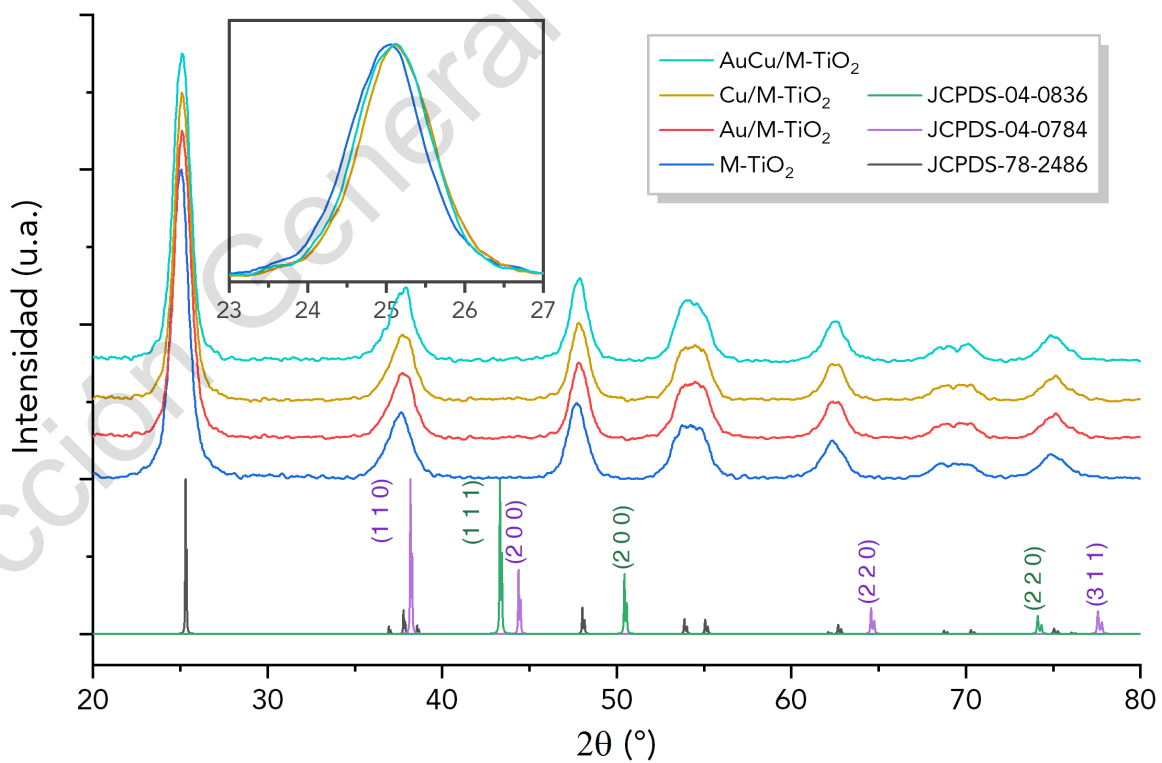


Figura 4.4 Patrones de difracción de rayos X de los polvos de M-TiO₂, Au/M-TiO₂, Cu/M-TiO₂ y AuCu/M-TiO₂

Para los patrones de difracción con las BNP dispersas en los materiales convencionales y mesoporosos se observa un ligero ensanchamiento y desplazamiento a la derecha, lo que sugiere un esfuerzo de tensión debido a la incorporación de estos metales en los materiales de soporte.

Para el M-TiO₂ se obtuvo el patrón de difracción de rayos x a bajos ángulos (Figura 4.5) mostrando dos señales, una de las cuales se encuentra bien definida. La característica principal de este número de reflexiones de Bragg se atribuyen a una organización de orden de largo alcance entre los poros (Albouy & Impéror-clerc, 2015).

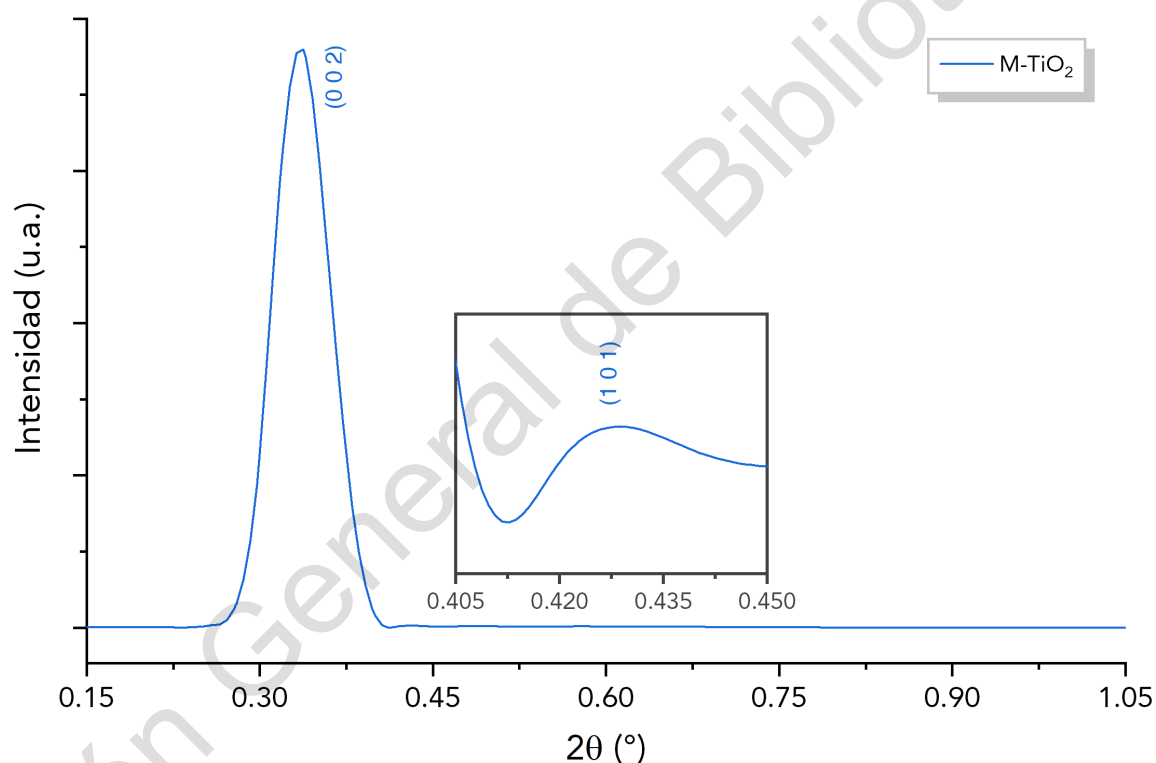


Figura 4.5 Patrón de difracción de rayos X a bajos ángulos de M-TiO₂

4.2 Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS)

El espectro de absorción UV-VIS para los soportes de titanio (Figura 4.6) muestra una absorción significativa en el rango UV ($\lambda < 400$ nm), que se atribuye a su amplia energía de banda prohibida (E_g) y concuerda con lo reportado para estos óxidos metálicos.

Se empleó la función Kubelka - Munk (KM) para obtener la energía experimental de los semiconductores, consiguiendo una energía para el TiO₂ de 3.23 eV y 3.25 eV para M-TiO₂. El desplazamiento de la banda de absorción y la diferencia en la brecha energética puede atribuirse al tamaño medio de cristal más pequeño y a la distribución de tamaño de cristal relativamente uniforme de M-TiO₂ (Lee et al., 2010).

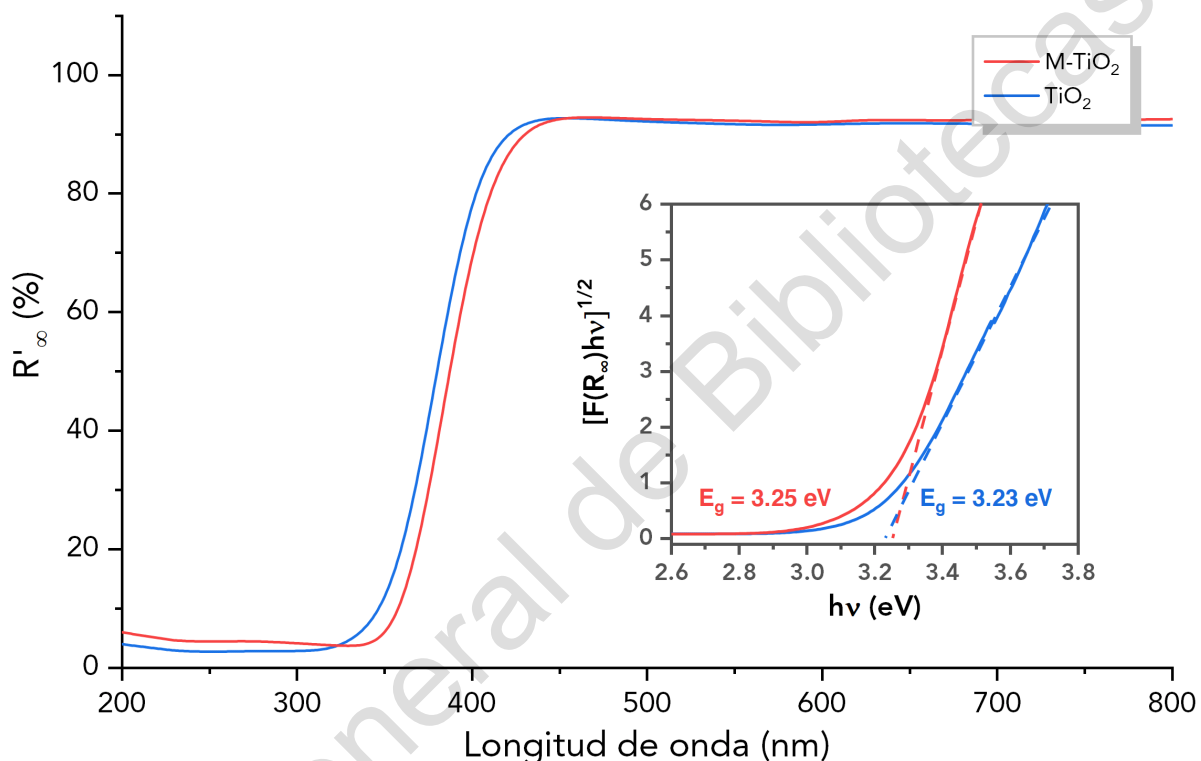


Figura 4.6 Espectro de reflectancia difusa UV-VIS para TiO₂ y M-TiO₂ y la función Kubelka-Munk vs la energía de la luz absorbida para la determinación de la banda prohibida mediante el diagrama de Tauc

En los espectros de reflectancia difusa para los fotocatalizadores incorporados con las NP de Au, Cu y AuCu (Figura 4.7), se observa una absorción en el rango UV ($\lambda < 400$ nm) correspondiente al TiO₂. Asimismo, los materiales con NP de oro presentan una banda alrededor de los 547 nm, la cual puede asignarse al plasmón superficial de este metal (Neatu et al., 2014).

En el caso de los materiales con Cu no se observa alguna banda definida, no obstante se puede observar una curvatura en la parte visible de espectro,

especialmente a partir de los 600 nm, lo que suponemos de acuerdo a la literatura (Choudhury et al., 2014) es debido a las NP de cobre.

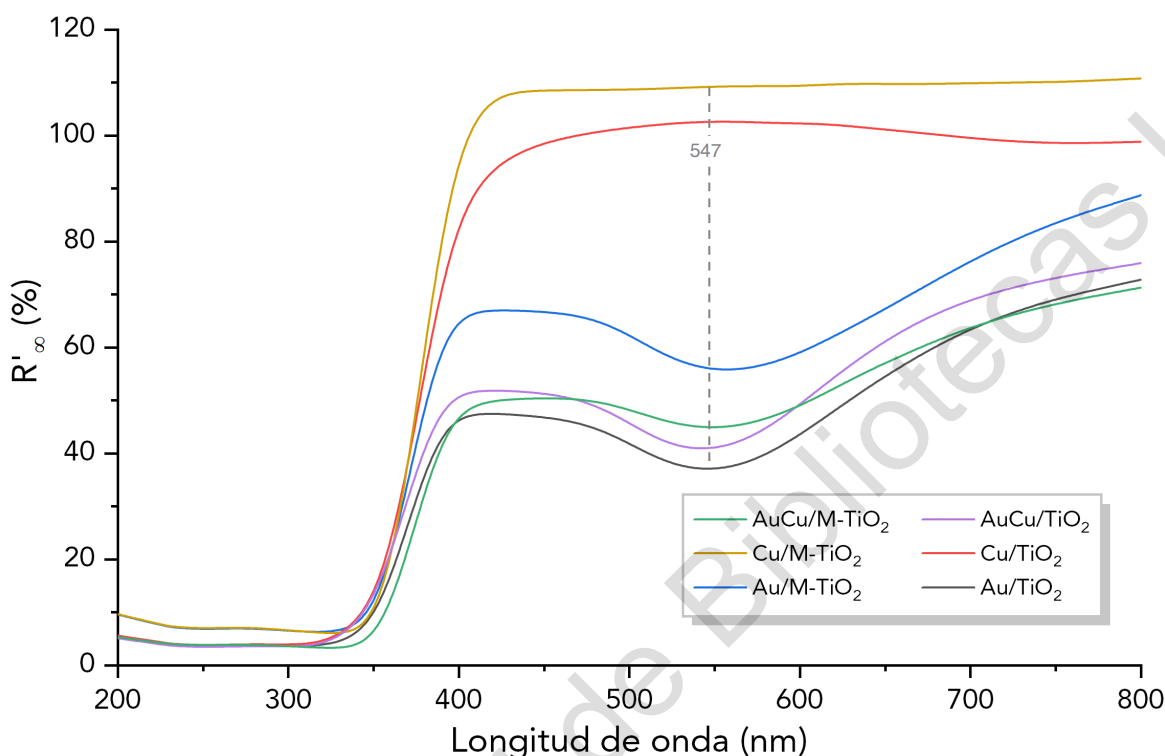


Figura 4.7 Espectros de reflectancia difusa UV-VIS para los fotocatalizadores soportados en TiO₂ y M-TiO₂

Aunque por el método de síntesis empleado suponemos que el cobre no solo se encuentra en estado metálico, sino que también en forma de óxido (CuO o Cu₂O) aunque se desconocen las proporciones en que estos óxidos pudieran estar presentes.

Partiendo de la suposición de que estos óxidos se encuentran presentes en nuestros materiales y por la concentración del metal soportada, estos presentarían una señal sutil en el rango ultravioleta ($\lambda \sim 300$ nm), la cual no es observable en los espectros DRS obtenidos debido a la superposición de la banda de TiO₂.

En cuanto a las BNP soportadas de TiO₂ convencional, estas presentan una mayor reflectancia en la banda correspondiente al plasmón superficial del Au, este aumento es atribuido a los iones de cobre, y es una posible indicación de que este metal se encuentra incorporado en la aleación Au-Cu.

Por otra parte, las BNP soportadas en M-TiO₂ presentan una menor reflectancia y una banda más ancha en la parte visible del espectro, lo que no solo nos indica que se encuentran presentes ambos metales en nuestro soporte, sino también que la presencia de cobre mejora la absorción del plasmón de superficie correspondiente a las NP de Au.

Para los fotocatalizadores con NP también se empleó la función Kubelka-Munk para determinar la banda prohibida mediante el diagrama de Tauc (Figura 4.8). Como se puede observar, en todos los casos al incorporar las NP se incrementó la brecha energética de estos fotocatalizadores. Esto reduce la luz absorbida, pero la banda de valencia aumenta a niveles de energía más altos, el poder de oxidación aumenta y se facilita la transferencia de electrones en el soporte de titanio (Fonseca-Cervantes et al., 2020).

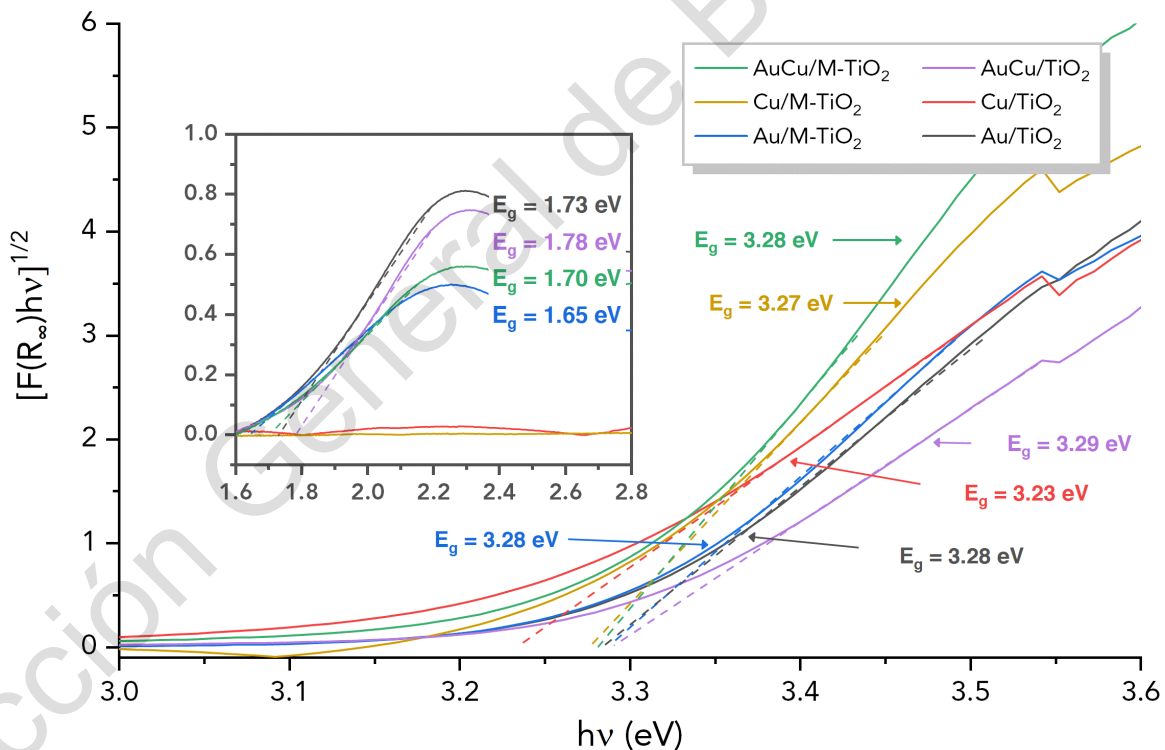


Figura 4.8 Función Kubelka-Munk vs la energía de la luz absorbida para la determinación de la banda prohibida de los fotocatalizadores de titanio a partir del diagrama de Tauc derivado de los espectros de reflectancia difusa

Este desplazamiento al azul de la banda prohibida se atribuye al efecto Burstein - Moss (B-M), ya que, en los semiconductores dopados, los estados

inferiores de la banda de conducción suelen ocuparse por portadores (electrones) de los átomos del material dopante, por lo tanto, el electrón necesita energía adicional para pasar del estado de valencia a un estado vacío en la banda de conducción (Y. Liu et al., 2013).

4.3 Fluorescencia de Rayos X

Los difractogramas de fluorescencia de rayos X se realizaron para estimar el porcentaje de la carga experimental de los metales de oro y cobre sobre los soportes de titanio. Como se puede observar a continuación (Tabla 4.1), los materiales presentan una carga tanto de oro y cobre debajo del 1% deseado. Sin embargo, debido a que esta es una técnica semicuantitativa y a las condiciones de medición de los materiales este porcentaje podría ser superior.

También se puede apreciar que los materiales mesoporosos presentan una carga menor a sus contrapartes no porosas, lo cual nos sugiere que este método de incorporación de NP podría no ser el más eficaz para este tipo de materiales.

El caso más evidente de la baja incorporación de NP es con cobre, el cuál presenta una carga menor en comparación a los materiales con oro, en especial con los materiales porosos, donde se puede observar que no se logró detectar la presencia de cobre, sin embargo, sabemos que es posible que este metal se encuentre integrado en nuestros soportes acorde a los espectros DRS y Raman realizados.

Tabla 4.1 Contenido químico de los materiales de óxido de titanio según el análisis de fluorescencia de rayos X

Muestra	Elemento	Contenido (at. %)	Contenido (wt. %)
Au/TiO ₂	²² Ti	99.46	98.68
	⁷⁹ Au	0.539	1.320

Au/M-TiO ₂	²² Ti	99.80	99.51
	⁷⁹ Au	0.199	0.489
Cu/TiO ₂	²² Ti	99.71	99.76
	²⁹ Cu	0.295	0.235
Cu/M-TiO ₂	²² Ti	99.99	99.99
	²⁹ Cu	-	-
AuCu/TiO ₂	²² Ti	99.40	99.82
	²⁹ Cu	0.225	0.180
	⁷⁹ Au	0.377	0.934
AuCu/M-TiO ₂	²² Ti	99.75	99.38
	²⁹ Cu	-	-
	⁷⁹ Au	0.251	0.62

4.4 Espectroscopia micro Raman

El espectro Raman para el TiO₂ y M-TiO₂ (Figura 4.9) muestra bandas localizadas en 192 (E_g), 394 (B_{1g}), 514 (A_{1g} + B_{1g}) y 636 (E_g) cm⁻¹, los cuales son modos vibracionales característicos de titanía anatasa. Lo que comprueba que los materiales de soporte solo poseen una fase cristalina como lo proponen los patrones de difracción de rayos X.

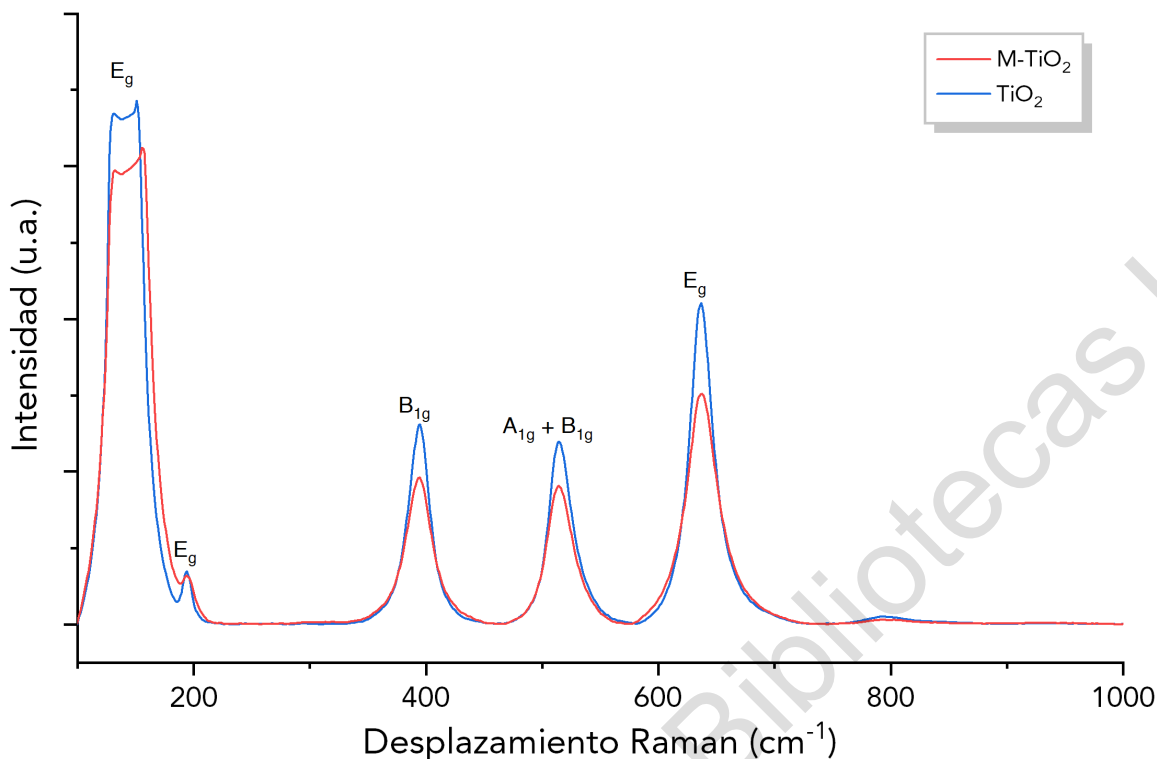


Figura 4.9 Espectro Raman para los compuestos de TiO_2 y M-TiO_2

Los espectros Raman para los materiales de Au y Cu soportados tanto en TiO_2 (Figura 4.10) como en M-TiO_2 (Figura 4.11) no presentan bandas características para los metales, ya que la actividad Raman depende de la polarizabilidad de un enlace, dado que los metales no presentan un cambio en la polarizabilidad no exhiben un espectro Raman (Pavan M. V. Raja & Andrew R. Barron, 2021).

Sin embargo, en ambas figuras se puede observar un cambio en la intensidad de las bandas, correspondientes a los modos vibracionales del óxido de titanio, ya que la concentración relativa de un compuesto es proporcional a la intensidad de dichas bandas mientras la forma de estas no cambie.

Así también se puede apreciar un ligero corrimiento a la derecha, lo que también se atribuye a un cambio en las especies químicas presentes en el material; debido a que las masas atómicas permanecen invariables, la posición de una banda Raman es un indicador de la fuerza de un enlace químico (Pelletier, 2003).

Otra observación importante es que no hay cambio notable en el modo B_{1g} , el cual está dominado por los movimientos de Ti con desplazamientos insignificantes de oxígeno por lo que debería ser sensible a la presencia de alguna especie metálica. Esto nos sugiere que las NP presentes en el material se encuentran acopladas por medio de interacciones electrostáticas (Mazzolini et al., 2016).

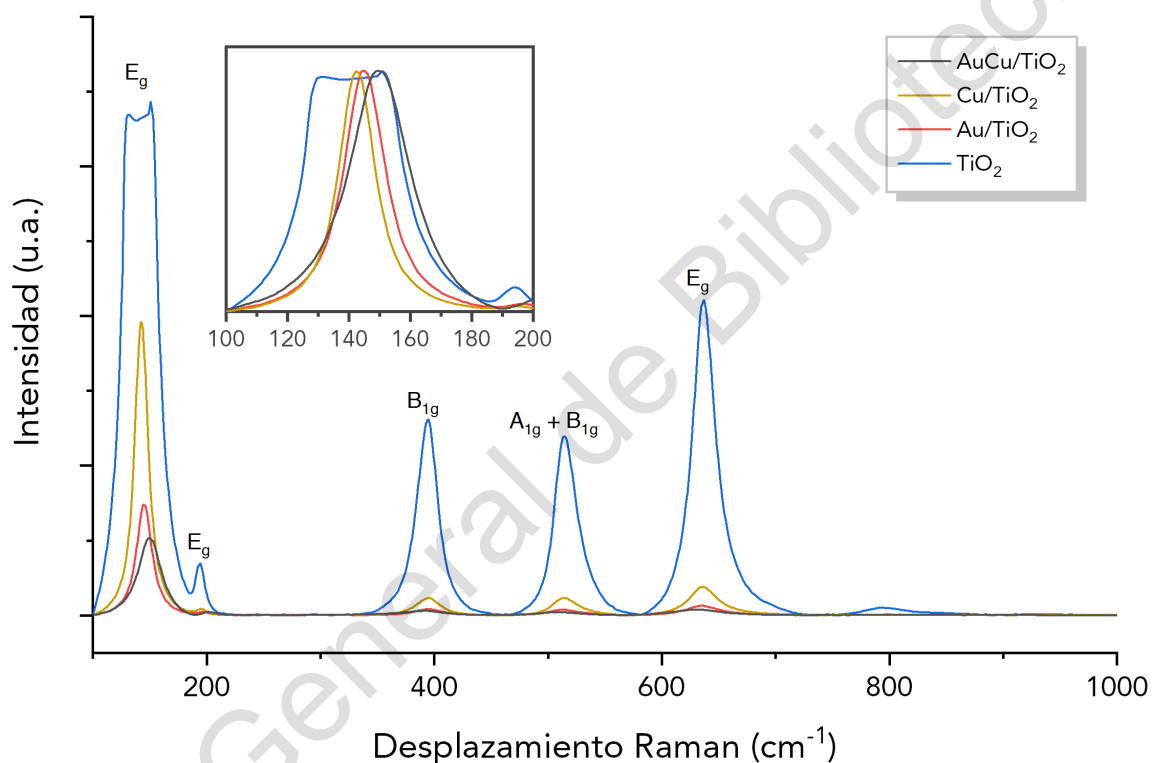


Figura 4.10 Espectro Raman para los fotocatalizadores de Au, Cu, y AuCu soportados en TiO₂

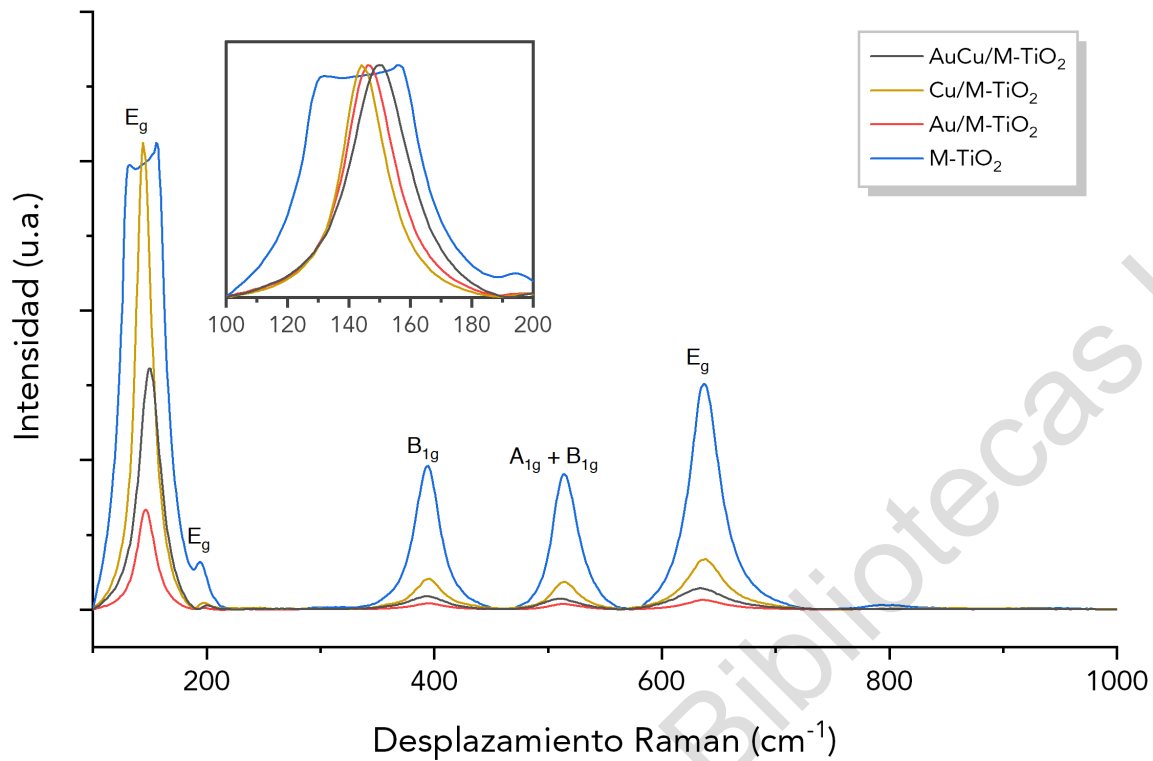


Figura 4.11 Espectro Raman para los fotocatalizadores de Au, Cu, y AuCu soportados en M-TiO₂

4.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La micrografía de las partículas de titanio mesoporoso (Figura 4.12) muestra la formación de partículas esféricas con tamaño uniforme dentro del rango micrométrico con un diámetro promedio $\phi = 0.95 \pm 0.26 \mu\text{m}$.

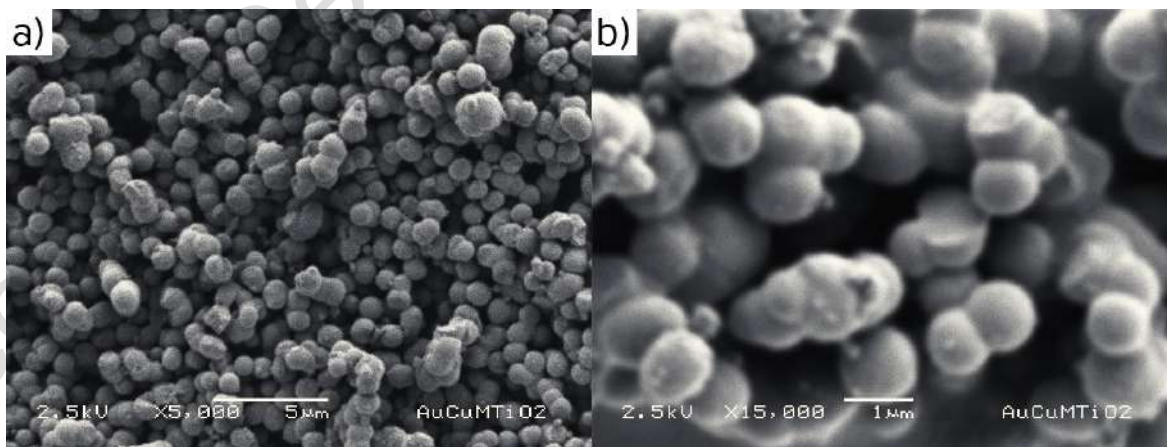


Figura 4.12 Imágenes SEM de las partículas de M-TiO₂ con un aumento a) x5000 y b) x15000

También se muestra el histograma de la distribución de tamaño (Figura 4.13) respectivo de las partículas en términos de diámetro que se determinaron utilizando el software ImageJ. Este histograma se ajustó utilizando una distribución gaussiana.

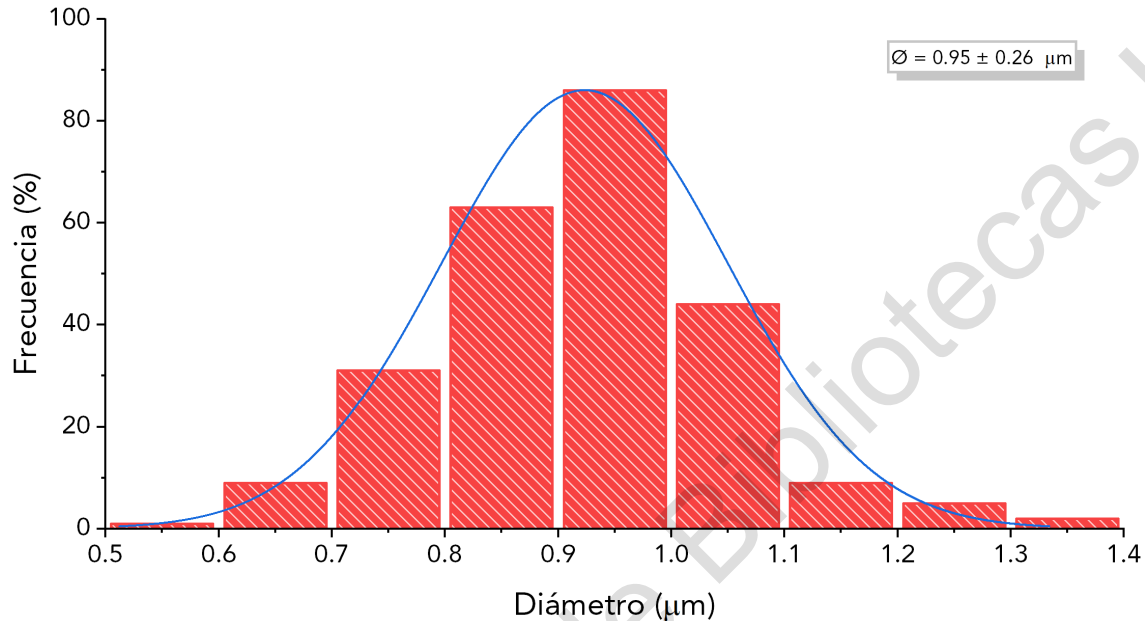


Figura 4.13 Histograma de la distribución del tamaño de las partículas de M-TiO₂

En la micrografía de las partículas de dióxido de titanio convencional (Figura 4.14) se muestra la formación de partículas aparentemente esféricas y semiesféricas en el rango nanométrico. Estas partículas presentan un diámetro promedio $\varnothing = 204 \pm 43$ nm.

Este tamaño de partícula se estima acorde a las micrografías electrónicas obtenidas, sin embargo, debido a la resolución del equipo empleado suponemos que de acuerdo con el tipo de síntesis adoptado las partículas observadas podrían ser cúmulos de partículas de titania con un tamaño de diámetro menor, previamente reportado (Esquivel-Escalante et al., 2016).

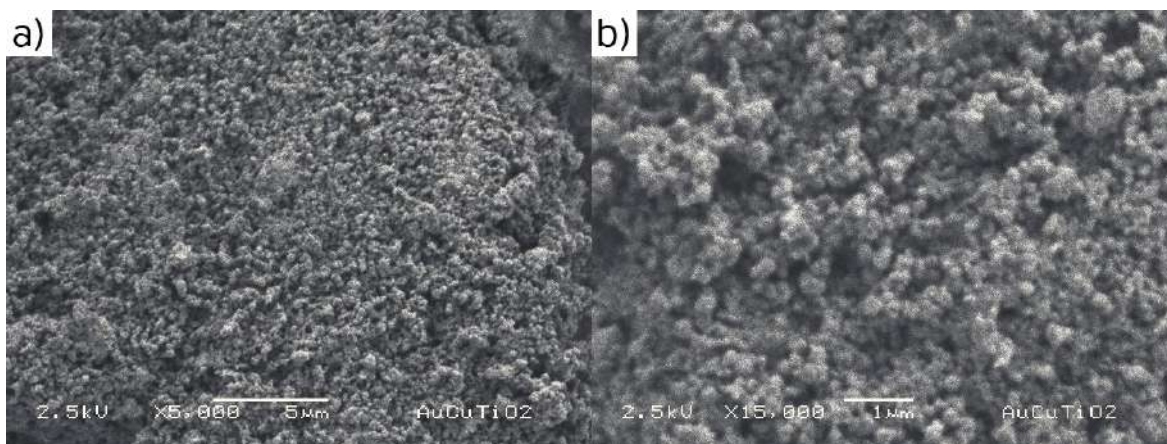


Figura 4.14 Imágenes SEM de las partículas de TiO_2 con un aumento a) $\times 5000$ y b) $\times 15000$

Para este material también se muestra el histograma de la distribución de tamaño (Figura 4.15) correspondiente a las partículas en términos de diámetro, asumiendo una forma esférica o semiesférica, empleando el software ImageJ. De manera conjunta se muestra el ajuste utilizando una distribución gaussiana.

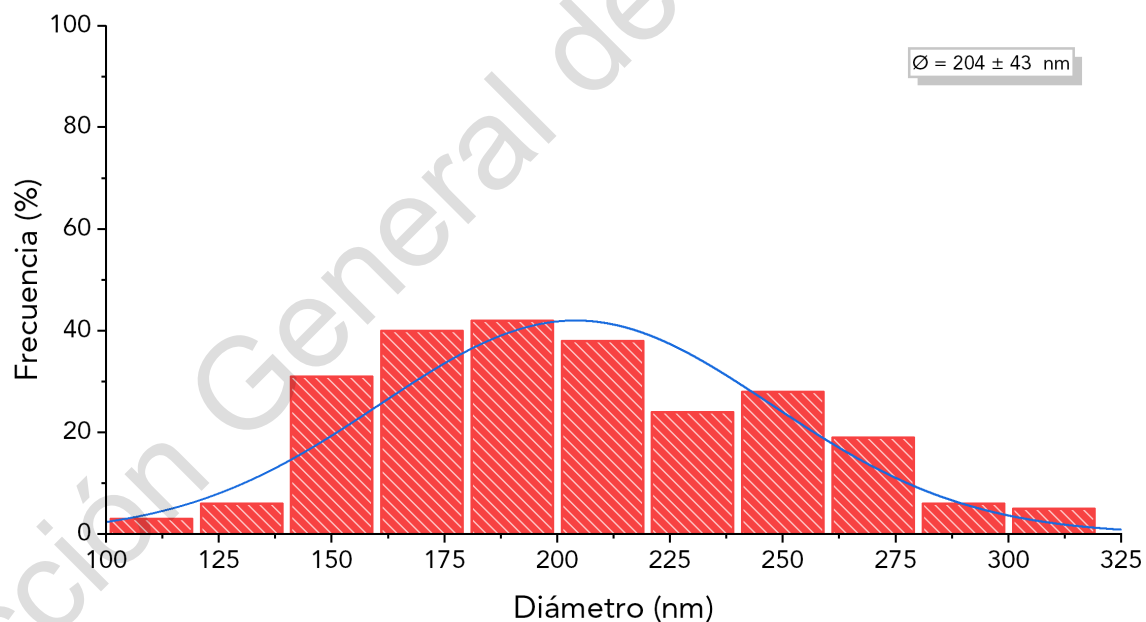


Figura 4.15 Histograma de la distribución del tamaño de las partículas de TiO_2

4.6 Evaluación de la actividad catalítica

Las evaluaciones fotocatalíticas son ensayos que aún no se encuentran reguladas a nivel internacional para realizar comparaciones entre materiales. No

obstante, cuando se habla de fotoreducción la mayor parte de investigaciones reportan sus resultados de producción en moles $\text{h}^{-1} \text{g}^{-1}$ o moles $\text{h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ según la forma en que se encuentre el catalizador (Velasco-Hernández, 2018).

De acuerdo con el diseño del reactor empleado en el cual se inyecta CO_2 gaseoso en un medio de reacción de fase líquida e interactúa con el catalizador sólido, se espera una mayor selectividad de conversión hacia metanol; para lo cual la reacción requiere de 6 electrones y una energía de -0.38 V (Sohn et al., 2017).

Antes de realizar el análisis de las muestras de la fotoreducción se construyó una curva de calibración con concentraciones de metanol conocidas. Siguiendo la metodología descrita previamente se obtuvieron los espectros de absorción de los compuestos de formaldehído (Figura 4.16) para dicha curva.

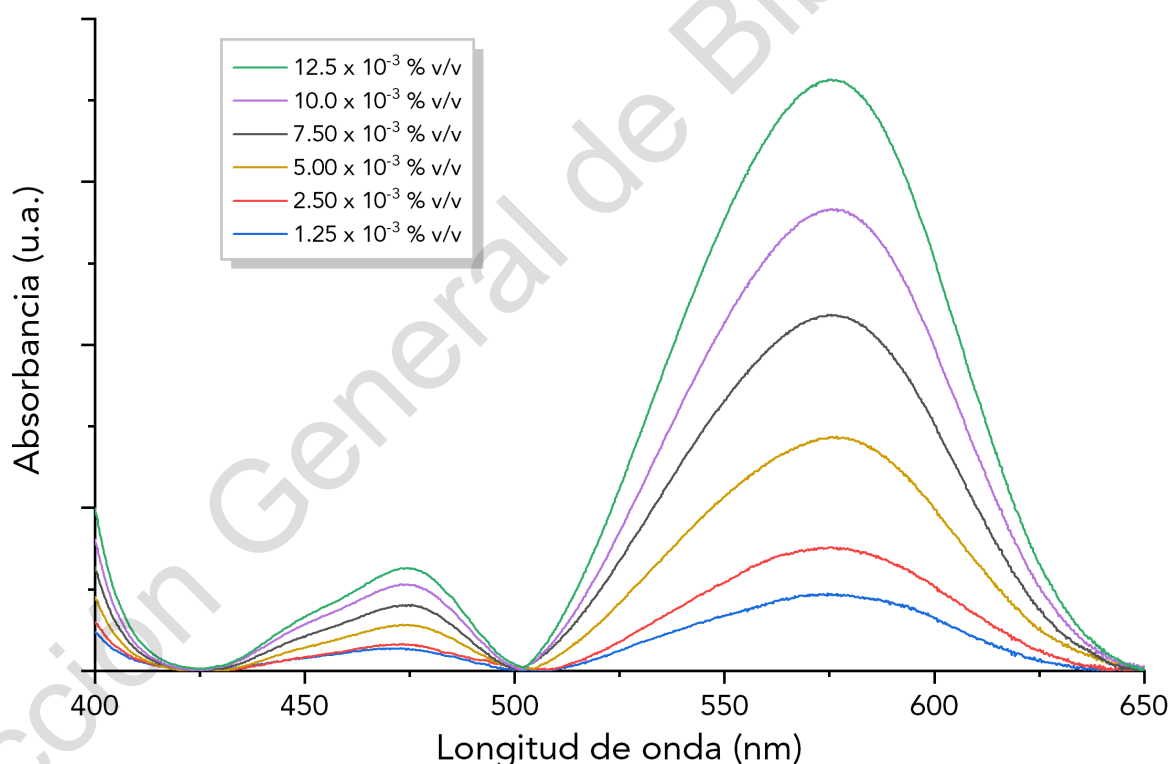


Figura 4.16 Espectros de absorción UV-VIS del complejo de formaldehído obtenido a diferentes concentraciones de metanol

Para construir la curva de calibración se tomó el valor de la absorbancia a 575 nm como se indica en la NOM-142-SSA1-1995. Utilizando el modelo de

regresión lineal, se obtuvo la curva de calibración (Figura 4.17), la cual se emplea para estimar la producción de metanol de los experimentos de fotoreducción.

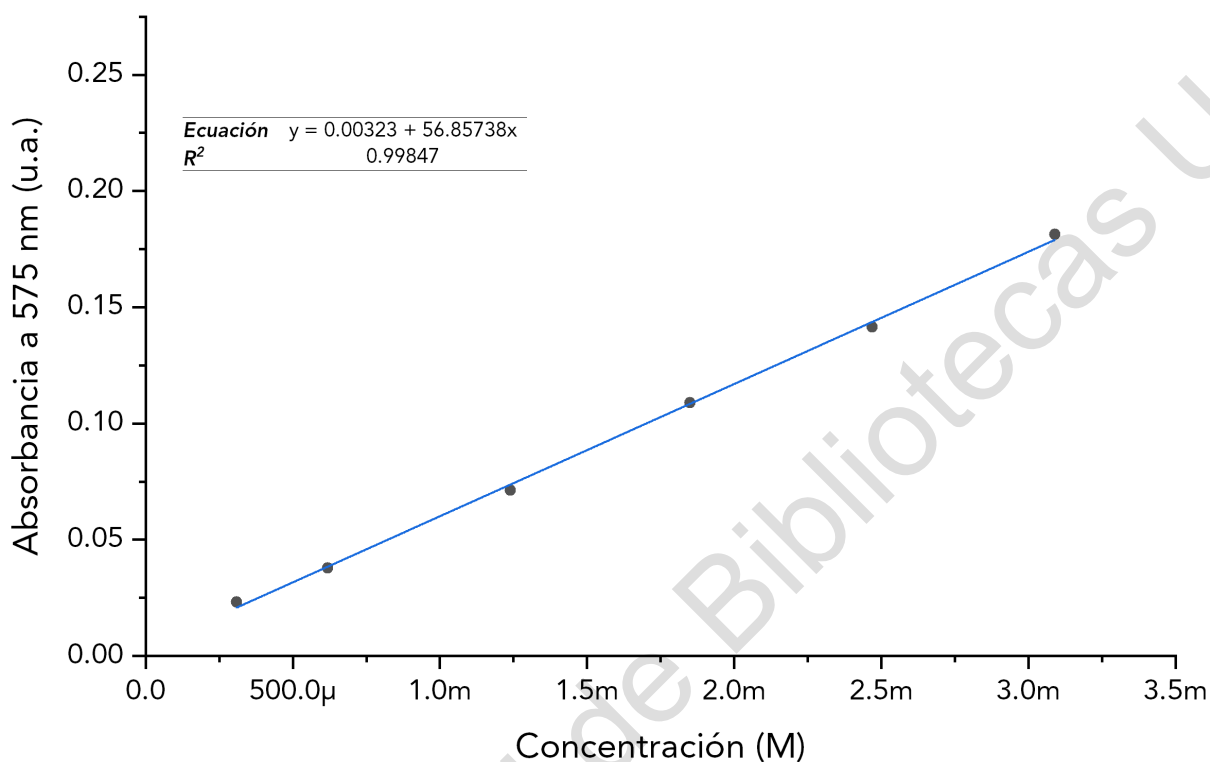


Figura 4.17 Curva de calibración para la cuantificación de metanol mediante espectroscopia UV-VIS

Para todos los catalizadores se obtuvo su espectro UV-VIS del complejo formado correspondiente, a diferentes horas, y aplicando la ecuación obtenida de la curva de calibración se derivaron las cantidades de producción de metanol de cada material.

En la gráfica de producción de metanol a lo largo del tiempo (Figura 4.18) se observa la cantidad de moles que produce cada material por cada gramo de catalizador en una hora empleando una lámpara UV como fuente de radiación.

De todos los materiales evaluados con luz UV, el que presentó la mejor actividad de fotoreducción de CO_2 fue el M-TiO_2 , con una producción de metanol alrededor de $129 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$. El cual tuvo un excelente rendimiento en la primera hora de reacción, seguido por un decremento continuo en su actividad de fotoreducción.

El AuCu/M-TiO₂ fue el segundo material con el mejor rendimiento, el cual obtuvo una producción de hasta 66.55 μmol g⁻¹ h⁻¹ en su primera hora de reacción, seguido de un decremento en su actividad. En tercer lugar, se encuentra el TiO₂ convencional el cual presentó una producción de 26.36 μmol g⁻¹ h⁻¹ hasta la cuarta hora de reacción.

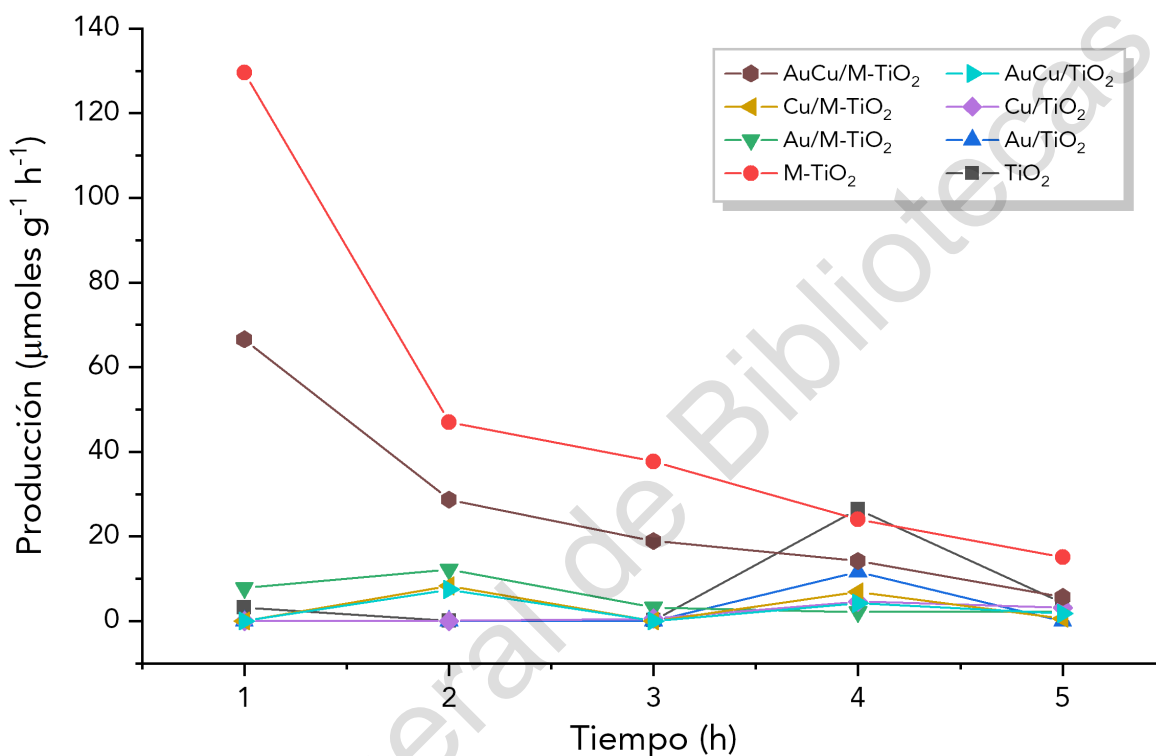


Figura 4.18 Producción de metanol de los distintos catalizadores de TiO₂ y M-TiO₂ a través de la fotoreducción de CO₂ empleando una lámpara UV como fuente de radiación

Los materiales fotocatalizadores según su producción de metanol aplicando luz ultravioleta se pueden ordenar de la siguiente forma: M-TiO₂ > AuCu/M-TiO₂ > TiO₂ > Au/M-TiO₂ > Au/TiO₂ > Cu/M-TiO₂ > AuCu/TiO₂ > Cu/TiO₂. Se puede distinguir que ambos soportes (convencional y mesoporoso) sin las NP obtuvieron una mayor producción de metanol que con las NP incorporadas.

También se puede contemplar que estos materiales no presentan una producción constante o en aumento. Esto puede señalar que hay una segunda conversión de metanol hacia otro biocombustible o una descomposición debido a

que los alcoholes en agua son eliminadores de huecos y sufren una oxidación relativamente rápida (Lin et al., 2009).

Igualmente se puede destacar que los materiales con titanio convencional presentan en promedio su mayor producción de metanol a la cuarta hora de reacción, mientras que los materiales soportados en titanio poroso obtienen su mejor rendimiento en las primeras dos horas de activación.

A continuación, se presenta un resumen con los resultados de la producción de metanol a partir de la fotoreducción de CO₂ empleando radiación ultravioleta a los polvos de titania modificados (Tabla 4.2).

Tabla 4.2 Producción de metanol de los distintos materiales de TiO₂ y M-TiO₂ a través de la fotoreducción de CO₂ empleando una lámpara UV como fuente de radiación

Fotocatalizador	Producción de metanol ($\mu\text{moles g}^{-1} \text{h}^{-1}$)				
	1h	2h	3h	4h	5h
TiO ₂	3.23	-	0.15	26.36	4.33
M-TiO ₂	129.60	46.98	37.72	24.06	15.04
Au/TiO ₂	-	-	-	11.57	-
Au/M-TiO ₂	7.79	12.17	3.31	2.14	2.35
Cu/TiO ₂	-	-	0.55	4.62	3.15
Cu/M-TiO ₂	-	8.27	-	6.88	0.61
AuCu/TiO ₂	-	7.44	-	4.19	1.79
AuCu/M-TiO ₂	66.55	28.70	18.93	14.24	5.70

- Los espacios ocupados por un guion presentan una producción de metanol nula o demasiado baja para poder cuantificarse.

Del mismo modo que los materiales evaluados con radiación de alta energía, se presenta el gráfico de producción de metanol a lo largo del tiempo (Figura 4.19) donde se observa la cantidad de moles que produce cada material por cada gramo de catalizador en una hora empleando luz blanca como fuente de radiación.

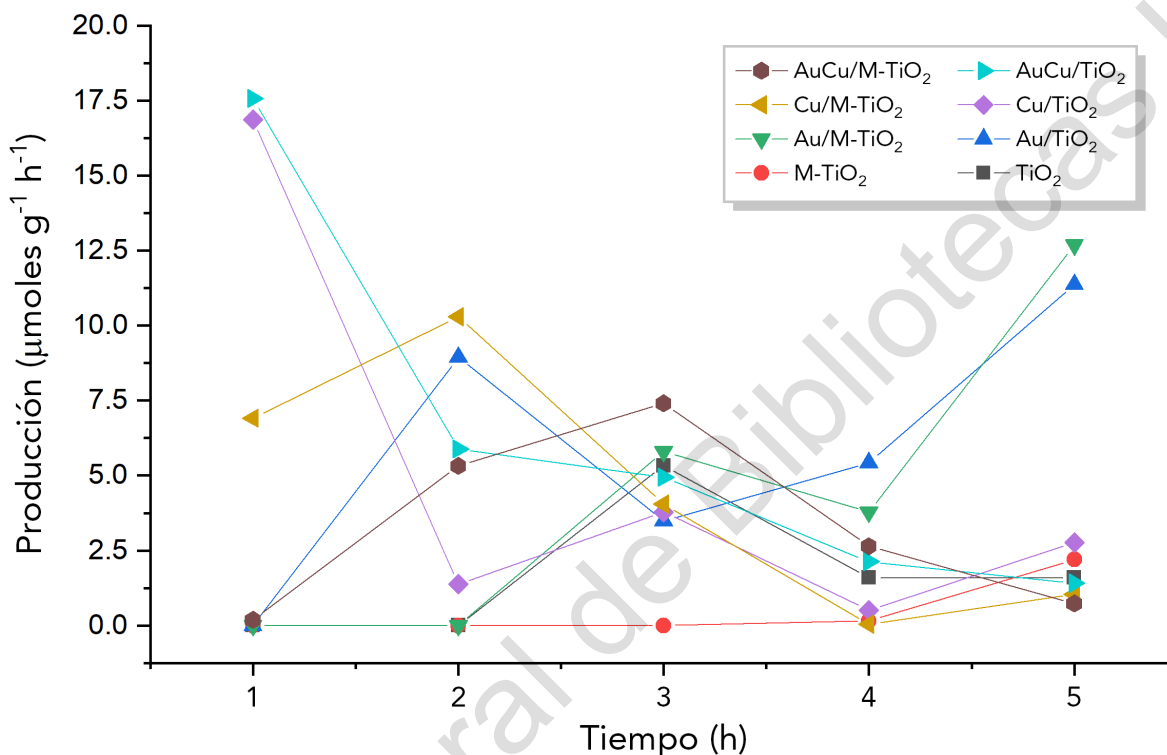


Figura 4.19 Producción de metanol de los distintos catalizadores de TiO₂ y M-TiO₂ a través de la fotoreducción de CO₂ empleando una lámpara blanca como fuente de radiación

De todos los fotocatalizadores irradiados con luz blanca, el que presentó la mayor actividad de fotoreducción fue el AuCu/TiO₂, con una producción de metanol cercana a 17 µmol g⁻¹ h⁻¹. El cual tuvo su mejor rendimiento durante la primera hora de reacción, seguido por un decremento en su actividad fotoreductora.

Bajo estas condiciones el segundo material, con un rendimiento menor de casi 6%, es el Cu/TiO₂, el cual obtuvo una producción de hasta 16.86 µmol g⁻¹ h⁻¹ en su primera hora de reacción. En tercer lugar, con una obtención de 12.64 µmol g⁻¹ h⁻¹, se encuentra el Au/M-TiO₂, sin embargo, esta se da hasta la quinta hora de reacción.

Los materiales fotocatalizadores según su producción de metanol aplicando luz blanca se pueden ordenar de la siguiente forma: AuCu/TiO₂ > Cu/TiO₂ > Au/M-TiO₂ > Au/TiO₂ > Cu/M-TiO₂ > AuCu/M-TiO₂ > TiO₂ > M-TiO₂. Se puede distinguir que ambos soportes (convencional y mesoporoso) sin las NP obtuvieron la menor producción de metanol, debido a la cantidad de energía que requiere este material para activarse. Por lo que, la incorporación de NP propicia que estos materiales aprovechen el efecto LSPR de las NP metálicas para poder absorber energía en el rango visible del espectro electromagnético.

También es importante señalar que los materiales no porosos irradiados con luz blanca, con excepción del Au, presentaron una mayor conversión hacia metanol que sus contrapartes porosas; caso contrario a lo que sucede con la radiación UV, donde todos los catalizadores mesoporosos exhibieron una mayor producción en comparación a los fotocatalizadores convencionales.

A continuación, se presenta un resumen con los resultados de la producción de metanol a partir de la fotoreducción de CO₂ empleando radiación visible a los polvos de titania modificados (Tabla 4.3).

Tabla 4.3 Producción de metanol de los distintos materiales de TiO₂ y M-TiO₂ a través de las fotoreducción de CO₂ empleando una lámpara blanca como fuente de radiación

Fotocatalizador	Producción de metanol (μmoles g ⁻¹ h ⁻¹)				
	1h	2h	3h	4h	5h
TiO ₂	-	-	5.33	1.59	1.59
M-TiO ₂	-	-	-	0.15	2.20
Au/TiO ₂	-	8.94	3.49	5.43	11.37
Au/M-TiO ₂	-	-	5.80	3.78	12.64
Cu/TiO ₂	16.86	1.37	3.78	0.51	2.77

Cu/M-TiO ₂	6.91	10.29	4.04	0.04	1.04
AuCu/TiO ₂	17.57	5.88	4.95	2.13	1.41
AuCu/M-TiO ₂	0.19	5.32	7.41	2.64	0.74

- Los espacios ocupados por un guion presentan una producción de metanol nula o demasiado baja para poder cuantificarse.

Dirección General de Bibliotecas UAQ

5 CONCLUSIONES

Se sintetizaron dos soportes, no poroso y mesoporoso, de dióxido de titanio, el primero mediante un proceso sol-gel, y el segundo empleando una técnica de *soft-template* utilizando Pluronic P123 como tensoactivo para la formación de micelas. Mediante difracción de rayos X y espectroscopía Raman se confirmó la obtención de TiO_2 y M-TiO_2 con una única fase cristalina anatasa.

Ambos soportes de titanio, TiO_2 y M-TiO_2 , presentaron una morfología esférica y semiesférica con diámetros promedio de 204 y 950 nm respectivamente, de acuerdo a sus microscopias electrónicas.

Se incorporaron de manera exitosa nanopartículas de oro, cobre y oro-cobre en los soportes de titanio utilizando un proceso de deposición por precipitación, usando NaOH como agente basificante, a un pH de 11 para conseguir un tamaño de NP cercano a los 5 nm.

Los porcentajes de carga experimentales de los metales de oro y cobre son menos del 1% acorde a los resultados de fluorescencia de rayos X. También se aprecia que los materiales porosos presentan una carga menor a sus contrapartes no porosas lo que sugiere que los poros protegen el interior del material al momento de preparar la superficie para la incorporación de las NP.

De acuerdo a los resultados UV-VIS (DRS) los semiconductores de titanio presentan una brecha energética de 3.23 (TiO_2) y 3.25 eV (M-TiO_2). Asimismo, se observa un aumento en la brecha energética de todos los fotocatalizadores con NP el cual se atribuye a un efecto Burstein-Moss.

En el caso de los fotocatalizadores con oro, se observa una banda correspondiente al plasmón superficial alrededor de los 557 nm. Para los fotocatalizadores de cobre no se observa la banda característica del Cu metálico, lo que supone que se obtuvo cobre en forma de óxido.

Mediante el empleo de la función Kubelka - Munk se logró observar una segunda brecha energética correspondiente a los estados de las partículas de oro, donde se obtuvo un desplazamiento de 0.05 eV al incorporar las NP de cobre.

Las pruebas de actividad fotocatalítica bajo irradiación UV mostraron que los materiales puros son los que poseen mayor actividad catalítica para la conversión de CO₂ a metanol, a su vez, los materiales mesoporosos obtuvieron mejor rendimiento que sus contrapartes y en un menor tiempo de reacción.

Mientras que en las pruebas de actividad fotocatalítica bajo luz blanca, el que presento la mayor actividad fue el fotocatalizador bimetálico, debido al aprovechamiento del efecto LSPR para poder absorber energía en el rango visible. En este caso, los materiales no porosos fueron los que presentaron una mayor actividad, a diferencia de los resultados con energía UV.

La reducción y conversión de CO₂ a metanol no presenta un comportamiento en la producción constante o en aumento, lo que nos indica que puede existir algún proceso de conversión hacia otra especie química como hidrógeno o la generación de gas metano.

La reducción fotocatalítica de CO₂ es un proceso complejo de transferencia multielectrónica, sin embargo, estos fotocatalizadores mostraron tener un rendimiento competitivo de hasta 129 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ en comparación a lo que se reporta en la literatura, ya que no solo se encargan de reducir el CO₂ sino también de la obtención de hidrógeno a partir del agua, dos reacciones que compiten al activarse mediante luz.

6 REFERENCIAS

- (SEGOB) Secretaría de Gobernación. (2007). *NORMA Oficial Mexicana NOM-142-SSA1-1995, Bienes y servicios. Bebidas alcohólicas. Especificaciones sanitarias. Etiquetado sanitario y comercial*.
https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=4886936&fecha=09/07/1997
- (SEMARNAT) Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2018). *Principales cambios en la Ley General de Cambio Climático*.
<https://www.gob.mx/semarnat/articulos/principales-cambios-en-la-ley-general-de-cambio-climatico>
- (SENER) Secretaría de Energía. (2019). *Reporte anual de potencial de mitigación de GEI del sector Eléctrico*.
http://cambioclimatico.gob.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/publicaciones/328/941_2019_reporte_SENER.pdf
- Adekoya, D., Tahir, M., & Amin, N. A. S. (2019). Recent trends in photocatalytic materials for reduction of carbon dioxide to methanol [Tendencias recientes en materiales fotocatalíticos para la reducción de dióxido de carbono a metanol]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 116, 109389.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109389>
- Akimoto, J., Gotoh, Y., Oosawa, Y., Nonose, N., Kumagai, T., Aoki, K., & Takei, H. (1994). Topotactic Oxidation of Ramsdellite-Type $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$, a New Polymorph of Titanium Dioxide: $\text{TiO}_2(\text{R})$ [Oxidación topotáctica de $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ tipo Ramsdellita, un nuevo polimorfo de dióxido de titanio: $\text{TiO}_2(\text{R})$]. *Journal of Solid State Chemistry*, 113(1), 27–36. <https://doi.org/10.1006/jssc.1994.1337>
- Al-Saydeh, S. A., & Zaidi, S. J. (2018). Carbon Dioxide Conversion to Methanol: Opportunities and Fundamental Challenges [Conversión de dióxido de carbono a metanol: oportunidades y desafíos fundamentales]. En *Carbon Dioxide Chemistry, Capture and Oil Recovery*. InTech.
<https://doi.org/10.5772/intechopen.74779>

- Albouy, P., & Impéror-clerc, M. (2015). *Characterization of the Structure of Mesoporous Materials by X-ray Scattering [Caracterización de la estructura de materiales mesoporosos por dispersión de rayos X]*. January. https://www.researchgate.net/publication/278590299_Characterization_of_the_Structure_of_Mesoporous_Materials_by_X-ray_Scattering
- Allothman, Z. A. (2012). A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials [Una revisión: Aspectos fundamentales de los materiales mesoporosos de silicato]. En *Materials* (Vol. 5, Número 12, pp. 2874–2902). <https://doi.org/10.3390/ma5122874>
- Alper, E., & Yuksel Orhan, O. (2017). CO₂ utilization: Developments in conversion processes [Uso de CO₂: Desarrollos en la conversión de procesos]. En *Petroleum* (Vol. 3, Número 1, pp. 109–126). KeAi Communications Co. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.11.003>
- Alshammari, A., Kalevaru, V., & Martin, A. (2016). Bimetallic Catalysts Containing Gold and Palladium for Environmentally Important Reactions [Catalizadores bimetalicos que contienen oro y paladio para reacciones relevantes medioambientales]. *Catalysts*, 6(7), 97. <https://doi.org/10.3390/catal6070097>
- Álvarez, A., Bansode, A., Urakawa, A., Bavykina, A. V., Wezendonk, T. A., Makkee, M., Gascon, J., & Kapteijn, F. (2017). Challenges in the Greener Production of Formates/Formic Acid, Methanol, and DME by Heterogeneously Catalyzed CO₂ Hydrogenation Processes [Desafíos en la producción verde de formatos/ácido fórmico, metanol y DME mediante procesos de hidrogenación de CO₂ catalizados heterogéneamente]. En *Chemical Reviews* (Vol. 117, Número 14, pp. 9804–9838). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00816>
- Antonelli, D. M., & Ying, J. Y. (1995). Synthese von hexagonal gepacktem, mesoporösem TiO₂ mit einer modifizierten Sol-Gel-Methode [Síntesis de TiO₂ mesoporoso hexagonal empaquetado mediante un proceso sol-gel modificado]. *Angewandte Chemie*, 107(18), 2202–2206.

<https://doi.org/10.1002/ange.19951071828>

Behr, A. (1988). Carbon Dioxide as an Alternative C₁ Synthetic Unit: Activation by Transition-Metal Complexes [Dióxido de carbono como unidad sintética alternativa C₁: activación por complejos transición-metal]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 27(5), 661–678. <https://doi.org/10.1002/anie.198806611>

Benavides Ballesteros, H. O., & León Aristizabal, G. E. (2007). Información técnica sobre Gases de Efecto Invernadero y el cambio climático. En *Ideam*. <https://doi.org/IDEAM-METEO/008-2007>

Bonelli, B., Esposito, S., & Freyria, F. S. (2017). Mesoporous Titania: Synthesis, Properties and Comparison with Non-Porous Titania [Titania mesoporosa: Síntesis, Propiedades y comparación con titania no porosa]. En *Titanium Dioxide*. InTech. <https://doi.org/10.5772/intechopen.68884>

Caballero, M., Socorro, L., & Ortega, B. (2007). *Efecto invernadero, calentamiento global y cambio climático: una perspectiva desde las ciencias de la tierra*. 8(10), 1–12.

Chorkendorff, I., & Niemantsverdriet, J. W. (2003). Concepts of Modern Catalysis and Kinetics [Conceptos y cinética de catálisis moderna]. En *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/3527602658>

Choudhury, B., Dey, M., & Choudhury, A. (2014). Shallow and deep trap emission and luminescence quenching of TiO₂ nanoparticles on Cu doping [Trampas superficiales, profundas de emisión y extinción de luminiscencia de nanopartículas de TiO₂ dopadas con Cu]. *Applied Nanoscience (Switzerland)*, 4(4), 499–506. <https://doi.org/10.1007/s13204-013-0226-9>

Dubrovinskaia, N. A., Dubrovinsky, L. S., Ahuja, R., Prokopenko, V. B., Dmitriev, V., Weber, H. P., Osorio-Guillen, J. M., & Johansson, B. (2001). Experimental and theoretical identification of a new high-pressure TiO₂ polymorph [Identificación teórica y experimental de un nuevo polimorfo de TiO₂ a presión alta]. *Physical*

Review Letters, 87(27), 275501-1-275501–275504.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.275501>

Dubrovinsky, L. S., Dubrovinskaia, N. A., Swamy, V., Muscat, J., Harrison, N. M., Ahuja, R., Holm, B., & Johansson, B. (2001). The hardest known oxide [El óxido más duro conocido]. *Nature*, 410(6829), 653–654.
<https://doi.org/10.1038/35070650>

Erigoni, A., & Diaz, U. (2021). Porous Silica-Based Organic-Inorganic Hybrid Catalysts: A Review [Catalizadores híbridos orgánicos-inorgánicos basados en sílice porosa: una revisión]. *Catalysts*, 11(1), 79.
<https://doi.org/10.3390/catal11010079>

Esquivel-Escalante, K., Nava-Mendoza, R., & Velázquez-Castillo, R. (2016). Crystal Structure Determination of the S/TiO₂ System and the Correlation with Its Photocatalytic Properties [Determinación estructural cristalina de un sistema S/TiO₂ y su relación con propiedades fotocatalíticas]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16(1), 967–972. <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.11766>

Fang, B., Xing, Y., Bonakdarpour, A., Zhang, S., & Wilkinson, D. P. (2015). Photodriven reduction of CO₂ to CH₄ [Reducción de CO₂ a CH₄ impulsada por fotones]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 3(10), 2381–2388.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00724>

Fonseca-Cervantes, O. R., Pérez-Larios, A., Romero Arellano, V. H., Sulbaran-Rangel, B., & Guzmán González, C. A. (2020). Effects in Band Gap for Photocatalysis in TiO₂ Support by Adding Gold and Ruthenium [Efectos en la brecha energética para fotocátalisis de TiO₂ como soporte mediante la adición de oro y rutenio]. *Processes*, 8(9), 1032. <https://doi.org/10.3390/pr8091032>

Fujita, E. (1999). Photochemical carbon dioxide reduction with metal complexes [Reducción fotoquímica de dióxido de carbono usando complejos metálicos]. *Coordination Chemistry Reviews*, 185–186, 373–384.
[https://doi.org/10.1016/s0010-8545\(99\)00023-5](https://doi.org/10.1016/s0010-8545(99)00023-5)

Global CO₂ Initiative, & CO₂ Sciences Inc. (2016). Global Roadmap for Implementing CO₂ Utilization [Ruta global para la implementación del uso de CO₂]. *Report*, 20534. https://assets.ctfassets.net/xg0gv1arhdr3/27vQZEvrxQIQEAsGyoSQu/44ee0b72ceb9231ec53ed180cb759614/CO2U_ICEF_Roadmap_FINAL_2016_12_07.pdf

Gonell, F., Puga, A. V., Julián-López, B., García, H., & Corma, A. (2016). Copper-doped titania photocatalysts for simultaneous reduction of CO₂ and production of H₂ from aqueous sulfide [Fotocatalizadores de titania dopados con cobre para la reducción de CO₂ y producción de H₂ a partir de sulfuro acuoso]. *Applied Catalysis B: Environmental*, *180*, 263–270. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.06.019>

He, H., Zapol, P., & Curtiss, L. A. (2012). Computational screening of dopants for photocatalytic two-electron reduction of CO₂ on anatase (101) surfaces [Cribado computacional de dopantes para la reducción fotocatalítica de dos electrones de CO₂ en superficies anatasa (101)]. *Energy and Environmental Science*, *5*(3), 6196–6205. <https://doi.org/10.1039/c2ee02665a>

Holder, C. F., & Schaak, R. E. (2019). Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials [Tutorial de difracción de rayos X para la caracterización de materiales a nano escala]. *ACS Nano*, *13*(7), 7359–7365. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b05157>

Hou, H., Shang, M., Wang, L., Li, W., Tang, B., & Yang, W. (2015). Efficient Photocatalytic Activities of TiO₂ Hollow Fibers with Mixed Phases and Mesoporous Walls [Actividad fotocatalítica eficiente de fibras huecas de TiO₂ con fases mixtas y paredes mesoporosas]. *Scientific Reports*, *5*(1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/srep15228>

IPCC. (2019). *Informe especial: Calentamiento global de 1,5°C*. www.ipcc.ch

Jiang, Z., Sun, W., Miao, W., Yuan, Z., Yang, G., Kong, F., Yan, T., Chen, J., Huang, B., An, C., & Ozin, G. A. (2019). Living Atomically Dispersed Cu Ultrathin TiO₂ Nanosheet CO₂ Reduction Photocatalyst [Fotocatalizador de Cu disperso

atómicamente en nanohojas de TiO₂ ultradelgado para la reducción de CO₂]. *Advanced Science*, 6(15), 1900289. <https://doi.org/10.1002/adv.201900289>

Kanjilal, B., Nabavinia, M., Masoumi, A., Savelski, M., & Noshadi, I. (2020). Challenges on CO₂ capture, utilization, and conversion [Desafíos en la captura, utilización y conversión de CO₂]. En *Advances in Carbon Capture* (pp. 29–48). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-819657-1.00002-5>

Kasani, S., Curtin, K., & Wu, N. (2019). A review of 2D and 3D plasmonic nanostructure array patterns: Fabrication, light management and sensing applications [Una revisión de arreglos de nanoestructuras plasmónicas en 2D y 3D: fabricación, manejo de energía y aplicaciones de sensado]. *Nanophotonics*, 8(12), 2065–2089. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2019-0158>

Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L., & Schatz, G. C. (2003). The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment [Propiedades ópticas de nanopartículas metálicas: La influencia del tamaño, morfología, y medio dieléctrico]. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(3), 668–677. <https://doi.org/10.1021/jp026731y>

Kim, F., Connor, S., Song, H., Kuykendall, T., & Yang, P. (2004). Platonic gold nanocrystals [Nanocristales de oro platónico]. *Angewandte Chemie - International Edition*, 43(28), 3673–3677. <https://doi.org/10.1002/anie.200454216>

Latroche, M., Brohan, L., Marchand, R., & Tournoux, M. (1989). New hollandite oxides: TiO₂(H) and K_{0.06}TiO₂ [Nuevos óxidos de hollandita: TiO₂(H) y K_{0.06}TiO₂]. *Journal of Solid State Chemistry*, 81(1), 78–82. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(89\)90204-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(89)90204-1)

Lee, Y. C., Chang, Y. S., Teoh, L. G., Huang, Y. L., & Shen, Y. C. (2010). The effects of the nanostructure of mesoporous TiO₂ on optical band gap energy [Efectos de la estructura mesoporosa de TiO₂ en la banda de energía óptica]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 56(1), 33–38. <https://doi.org/10.1007/s10971-010-2269-7>

- Li, W., Wu, Z., Wang, J., Elzatahry, A. A., & Zhao, D. (2014). A perspective on mesoporous TiO₂ materials [Una perspectiva de los materiales mesoporosos de TiO₂]. *Chemistry of Materials*, 26(1), 287–298. <https://doi.org/10.1021/cm4014859>
- Lin, W.-C., Yang, W.-D., Huang, I.-L., Wu, T.-S., & Chung, Z.-J. (2009). Hydrogen Production from Methanol/Water Photocatalytic Decomposition Using Pt/TiO₂ - xNx Catalyst [Producción de hidrógeno de la descomposición fotocatalítica de agua/metanol usando un catalizador de Pt/TiO₂ - xNx]. *Energy & Fuels*, 23(4), 2192–2196. <https://doi.org/10.1021/ef801091p>
- Liu, X., Wang, D., & Li, Y. (2012). Synthesis and catalytic properties of bimetallic nanomaterials with various architectures [Síntesis y propiedades de nanomateriales bimetálicos con arquitecturas diferentes]. *Nano Today*, 7(5), 448–466. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2012.08.003>
- Liu, Y., Li, Y., & Zeng, H. (2013). ZnO-Based Transparent Conductive Thin Films: Doping, Performance, and Processing [Películas conductoras delgadas de ZnO: dopado, rendimiento y procesado]. *Journal of Nanomaterials*, 2013, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2013/196521>
- Marchand, R., Brohan, L., & Tournoux, M. (1980). TiO₂(B) a new form of titanium dioxide and the potassium octatitanate K₂Ti₈O₁₇ [TiO₂(B) una nueva forma de dióxido de titanio y octatitanato de potasio K₂Ti₈O₁₇]. *Materials Research Bulletin*, 15(8), 1129–1133. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90076-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90076-8)
- Marszewski, M., Cao, S., Yu, J., & Jaroniec, M. (2015). Semiconductor-based photocatalytic CO₂ conversion [Conversión fotocatalítica de CO₂ basada en semiconductores]. *Materials Horizons*, 2(3), 261–278. <https://doi.org/10.1039/c4mh00176a>
- Mattesini, M., De Almeida, J. S., Dubrovinsky, L., Dubrovinskaia, N., Johansson, B., & Ahuja, R. (2004). High-pressure and high-temperature synthesis of the cubic TiO₂ polymorph [Síntesis de TiO₂ polimorfo cúbico en condiciones altas de temperatura y presión]. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials*

Physics, 70(21), 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.212101>

Mayer, K. M., & Hafner, J. H. (2011). Localized surface plasmon resonance sensors [Sensores de resonancia de plasmón localizado]. *Chemical Reviews*, 111(6), 3828–3857. <https://doi.org/10.1021/cr100313v>

Mazzolini, P., Russo, V., Casari, C. S., Hitosugi, T., Nakao, S., Hasegawa, T., & Li Bassi, A. (2016). Vibrational–Electrical Properties Relationship in Donor-Doped TiO₂ by Raman Spectroscopy [Estudio de la relación de las propiedades eléctricas-vibracionales en TiO₂ dopado con un donante por medio de espectroscopia Raman]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(33), 18878–18886. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05282>

Meryem, S. S., Nasreen, S., Siddique, M., & Khan, R. (2018). An overview of the reaction conditions for an efficient photoconversion of CO₂ [Descripción general de las condiciones de reacción para una fotoconversión eficiente de CO₂]. *Reviews in Chemical Engineering*, 34(3), 409–425. <https://doi.org/10.1515/revce-2016-0016>

Mortazavi, D., Kouzani, A. Z., Mafinejad, Y., & Hosain, M. K. (2012). Plasmon eigenvalues as a function of nano-spheroids size and elongation [Eigenvalores del plasmón en función del tamaño y elongación de nano esferoides]. *2012 ICME International Conference on Complex Medical Engineering, CME 2012 Proceedings*, 495–499. <https://doi.org/10.1109/ICCME.2012.6275747>

Nahar, S., Zain, M. F. M., Kadhum, A. A. H., Hasan, H. A., & Hasan, M. R. (2017). Advances in Photocatalytic CO₂ Reduction with Water: A Review [Avances en la reducción fotocatalítica de CO₂ con agua: una revisión]. *Materials*, 10(6), 629. <https://doi.org/10.3390/ma10060629>

Neatu, Ștefan, Maciá-Agullò, J. A., Concepció, P., & Garcia, H. (2014). Gold-copper nanoalloys supported on TiO₂ as photocatalysts for CO₂ reduction by water [Nanoaleaciones de oro-cobre soportadas en TiO₂ como fotocatalizadores para la reducción de CO₂ en agua]. *Journal of the American Chemical Society*, 136(45), 15969–15976. <https://doi.org/10.1021/ja506433k>

- Nehl, C. L., Liao, H., & Hafner, J. H. (2006). Optical properties of star-shaped gold nanoparticles [Propiedades ópticas de nanopartículas de oro con morfología de estrella]. *Nano Letters*, 6(4), 683–688. <https://doi.org/10.1021/nl052409y>
- Nguyen, T. P., Nguyen, D. L. T., Nguyen, V. H., Le, T. H., Vo, D. V. N., Trinh, Q. T., Bae, S. R., Chae, S. Y., Kim, S. Y., & Le, Q. Van. (2020). Recent advances in TiO₂-based photocatalysts for reduction of CO₂ to fuels [Avances recientes en fotocatalizadores a base de TiO₂ para la reducción de CO₂ a combustibles]. *Nanomaterials*, 10(2), 337. <https://doi.org/10.3390/nano10020337>
- North, M. (2015). What is CO₂? Thermodynamics, Basic Reactions and Physical Chemistry [¿Qué es el CO₂? Termodinámica, reacciones básicas y fisicoquímica]. En *Carbon Dioxide Utilisation: Closing the Carbon Cycle: First Edition* (pp. 3–17). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62746-9.00001-3>
- Olah, G. A., Goeppert, A., & Prakash, G. K. S. (2009). The “Methanol Economy”: General Aspects [“Economía del metanol” aspectos generales]. En *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy* (pp. 179–184). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. <https://doi.org/10.1002/9783527627806.ch10>
- Pavan M. V. Raja, & Andrew R. Barron. (2021). 4.3: Raman Spectroscopy [Espectroscopia Raman] [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_\(Barron\)/04%3A_Chemical_Speciation/4.03%3A_Raman_Spectroscopy](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_(Barron)/04%3A_Chemical_Speciation/4.03%3A_Raman_Spectroscopy)
- Pedraza, J., Martínez, L. A., Suarez, L. A., Rojas, N. Y., Ramírez, J., Mejía, A., Cano, D., Chavarrio, J., & Casallas, J. (2018). *Métodos de captura de CO₂: Innovando contra el cambio climático*. https://innovacionyciencia.com/articulos_cientificos/metodos-de-captura-de-co2-innovando-contra-el-cambio-climatico
- Pelletier, M. J. (2003). Quantitative Analysis Using Raman Spectrometry [Análisis cuantitativo usando espectroscopia Raman]. *Applied Spectroscopy*, 57(1), 20A-

42A. <https://doi.org/10.1366/000370203321165133>

Peng, C.-W. (2005). *Chapter 1. Introduction of titanium oxides: properties and synthesis [Capítulo 1. Introducción a óxidos de titanio: propiedades y síntesis]*.

Peza-Ledesma, C. L. L., Escamilla-Perea, L., Nava, R., Pawelec, B., & Fierro, J. L. G. L. G. (2010). Supported gold catalysts in SBA-15 modified with TiO₂ for oxidation of carbon monoxide [Catalizadores de oro soportados en SBA-15 modificada con TiO₂ para la oxidación de monóxido de carbono]. *Applied Catalysis A: General*, 375(1), 37–48. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.12.009>

Rahmat. (2010). A Review: Mesoporous Santa Barbara Amorphous-15, Types, Synthesis and Its Applications towards Biorefinery Production [Una revisión: Santa Barbara Amorfa 15 mesoporosa, tipos, síntesis y sus aplicaciones en biorefinerías]. *American Journal of Applied Sciences*, 7(12), 1579–1586. <https://doi.org/10.3844/ajassp.2010.1579.1586>

Ritchie, H. (2020). *Sector by sector: where do global greenhouse gas emissions come from?* [Sector por sector: ¿De dónde provienen las emisiones de gases de efecto invernadero?] Our World in Data. <https://ourworldindata.org/ghg-emissions-by-sector>

Ritchie, H., & Roser, M. (2017a). *CO₂ and Greenhouse Gas Emissions - Our World in Data* [Emisiones de CO₂ y gases de efecto invernadero]. OurWorldInData.org. <https://ourworldindata.org/greenhouse-gas-emissions>

Ritchie, H., & Roser, M. (2017b). *CO₂ emissions - Our World in Data* [Emisiones de CO₂]. <https://ourworldindata.org/co2-emissions>

Saha, K. (2008). *The Earth's Atmosphere* [La atmósfera de la Tierra]. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-78427-2>

Sato, H., Endo, S., Sugiyama, M., Kikegawa, T., Shimomura, O., & Kusaba, K. (1991). Baddeleyite-type high-pressure phase of TiO₂ [Fase de TiO₂ tipo Baddeleyita de alta presión]. *Science*, 251(4995), 786–788.

<https://doi.org/10.1126/science.251.4995.786>

Scarpelli, F., Mastropietro, T. F., Poerio, T., & Godbert, N. (2018). Mesoporous TiO₂ Thin Films: State of the Art [Películas delgadas de TiO₂ mesoporoso: Estado del arte]. En *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*. InTech. <https://doi.org/10.5772/intechopen.74244>

Seo, D., Ji, C. P., & Song, H. (2006). Polyhedral gold nanocrystals with O_h symmetry: From octahedra to cubes [Nanocristales poliédricos de oro con simetría O_h: de octaedros a cubos]. *Journal of the American Chemical Society*, 128(46), 14863–14870. <https://doi.org/10.1021/ja062892u>

Shaya, J., Srour, H., & Karamé, I. (2018). Introductory Chapter: An Outline of Carbon Dioxide Chemistry, Uses and Technology [Capítulo introductorio: Un resumen de la química, usos y tecnología del dióxido de carbono]. En *Carbon Dioxide Chemistry, Capture and Oil Recovery*. InTech. <https://doi.org/10.5772/intechopen.79461>

Shrestha, S., Dominguez-Juarez, J. L., & Vuong, L. T. (2017). Light-induced electrohydrodynamic instability in plasmonically absorbing gold nanofluids [Inestabilidad electrohidrodinámica inducida por luz en nanofluidos de oro por absorción plasmónica]. *Physical Review Fluids*, 2(6), 064201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.2.064201>

Simons, P. Y., & Dachille, F. (1967). The structure of TiO₂II, a high-pressure phase of TiO₂ [Estructura de TiO₂II, una fase de TiO₂ a presiones altas]. *Acta Crystallographica*, 23(2), 334–336. <https://doi.org/10.1107/s0365110x67002713>

Sohn, Y., Huang, W., & Taghipour, F. (2017). Recent progress and perspectives in the photocatalytic CO₂ reduction of Ti-oxide-based nanomaterials [Avances recientes y perspectivas en la reducción fotocatalítica de CO₂ de nanomateriales basados en óxido de titanio]. *Applied Surface Science*, 396, 1696–1711. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.240>

Tao, F. (2012). Synthesis, catalysis, surface chemistry and structure of bimetallic nanocatalysts [Síntesis, catálisis, química de superficie y estructura de nanocristales bimetálicos]. *Chemical Society Reviews*, 41(24), 7977–7979. <https://doi.org/10.1039/c2cs90093a>

The National Academies of Sciences, E. and M. (2019). Gaseous Carbon Waste Streams Utilization [Utilización de corrientes de residuos de carbono gaseoso]. En *Gaseous Carbon Waste Streams Utilization*. National Academies Press. <https://doi.org/10.17226/25232>

Velasco-Hernández, A. (2018). *Conversión fotocatalítica de CO₂ a hidrocarburos mediante el uso de TiO₂ modificado* [Universidad Autónoma de Querétaro]. [http://ri-ng.uaq.mx/bitstream/123456789/1140/1/FQ-0020-Arturo Velasco Hernández.pdf](http://ri-ng.uaq.mx/bitstream/123456789/1140/1/FQ-0020-Arturo%20Velasco%20Hernandez.pdf)

Wang, C., & Yu, C. (2013). Detection of chemical pollutants in water using gold nanoparticles as sensors: A review [Detección de contaminantes químicos en agua usando nanopartículas de oro como sensores: una revisión]. *Reviews in Analytical Chemistry*, 32(1), 1–14. <https://doi.org/10.1515/revac-2012-0023>

Xu, J., Li, S., Weng, J., Wang, X., Zhou, Z., Yang, K., Liu, M., Chen, X., Cui, Q., Cao, M., & Zhang, Q. (2008). Hydrothermal syntheses of gold nanocrystals: From icosahedral to its truncated form [Síntesis hidrotermal de nanocristales de oro: de icosaedro a su forma truncada]. *Advanced Functional Materials*, 18(2), 277–284. <https://doi.org/10.1002/adfm.200700123>

Yang, M. Q., Gao, M., Hong, M., & Ho, G. W. (2018). Visible-to-NIR Photon Harvesting: Progressive Engineering of Catalysts for Solar-Powered Environmental Purification and Fuel Production [Recolección de fotones Visible-NIR: Ingeniería progresiva de catalizadores para la purificación ambiental y la producción de combustible con energía solar]. *Advanced Materials*, 30(47), 1802894. <https://doi.org/10.1002/adma.201802894>

Yang, P., Zhao, D., Margolese, D. I., Chmelka, B. F., & Stucky, G. D. (1998). Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with

semicrystalline frameworks [Síntesis generalizada de óxidos metálicos mesoporosos de poros grandes con estructura semicristalina]. *Nature*, 396(6707), 152–155. <https://doi.org/10.1038/24132>

Yang, X., & Wang, D. (2018). Photocatalysis: From Fundamental Principles to Materials and Applications [Fotocatálisis: desde los principios fundamentales hasta aplicaciones y materiales]. *ACS Applied Energy Materials*, 1(12), 6657–6693. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01345>

Zaleska-Medynska, A., Marchelek, M., Diak, M., & Grabowska, E. (2016). Noble metal-based bimetallic nanoparticles: The effect of the structure on the optical, catalytic and photocatalytic properties [Nanopartículas bimetalicas a base de metales nobles: efecto de la estructura sobre las propiedades ópticas, catalíticas y fotocatalíticas]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 229, 80–107. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.12.008>

Zhang, Jian, Langille, M. R., Personick, M. L., Zhang, K., Li, S., & Mirkin, C. A. (2010). Concave cubic gold nanocrystals with high-index facets [Nanocristales cóncavos cúbicos con facetas de alto índice]. *Journal of the American Chemical Society*, 132(40), 14012–14014. <https://doi.org/10.1021/ja106394k>

Zhang, Junyong, Deng, Y., Gu, D., Wang, S., She, L., Che, R., Wang, Z. S., Tu, B., Xie, S., & Zhao, D. (2011). Ligand-assisted assembly approach to synthesize large-pore ordered mesoporous titania with thermally stable and crystalline framework [Enfoque de ensamblaje asistido por ligando para síntesis de titania mesoporosa ordenada de poros grandes con estructura cristalina térmicamente estable]. *Advanced Energy Materials*, 1(2), 241–248. <https://doi.org/10.1002/aenm.201000004>

Zhang, Z., Wang, Z., Cao, S. W., & Xue, C. (2013). Au/Pt nanoparticle-decorated TiO₂ nanofibers with plasmon-enhanced photocatalytic activities for solar-to-fuel conversion [Nanofibras de TiO₂ decoradas con nanopartículas de Au/Pt con actividades fotocatalíticas plasmónicas mejoradas para la conversión solar en combustible]. *Journal of Physical Chemistry C*, 117(49), 25939–25947.

<https://doi.org/10.1021/jp409311x>

Zhao, D., Wan, Y., & Zhou, W. (2013). *Ordered Mesoporous Materials* [Materiales mesoporosos ordenados]. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. <https://doi.org/10.1002/9783527647866>

Zheng, Y., Liu, W., Lv, T., Luo, M., Hu, H., Lu, P., Choi, S. Il, Zhang, C., Tao, J., Zhu, Y., Li, Z. Y., & Xia, Y. (2014). Seed-mediated synthesis of gold tetrahedra in high purity and with tunable, well-controlled sizes [Síntesis de tetraedros de oros mediados por semillas de alta pureza con tamaños ajustables y controlables]. *Chemistry - An Asian Journal*, 9(9), 2635–2640. <https://doi.org/10.1002/asia.201402499>

Zhou, W., & Fu, H. (2013). Mesoporous TiO₂: Preparation, Doping, and as a Composite for Photocatalysis [TiO₂ mesoporoso: Preparación, dopado, y como compuesto para fotocatalisis]. *ChemCatChem*, 5(4), 885–894. <https://doi.org/10.1002/cctc.201200519>

Zhu, S., & Wang, D. (2017). Photocatalysis: Basic principles, diverse forms of implementations and emerging scientific opportunities [Fotocatálisis: Principios básicos, diversas formas de implementación y oportunidades científicas emergentes]. *Advanced Energy Materials*, 7(23), 1700841. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700841>

Zhu, T., & Gao, S.-P. (s/f). *The stability, electronic structure, and optical property of TiO₂ polymorphs* [Estabilidad, estructura electrónica y propiedades ópticas de polimorfos de TiO₂].

7 APÉNDICES

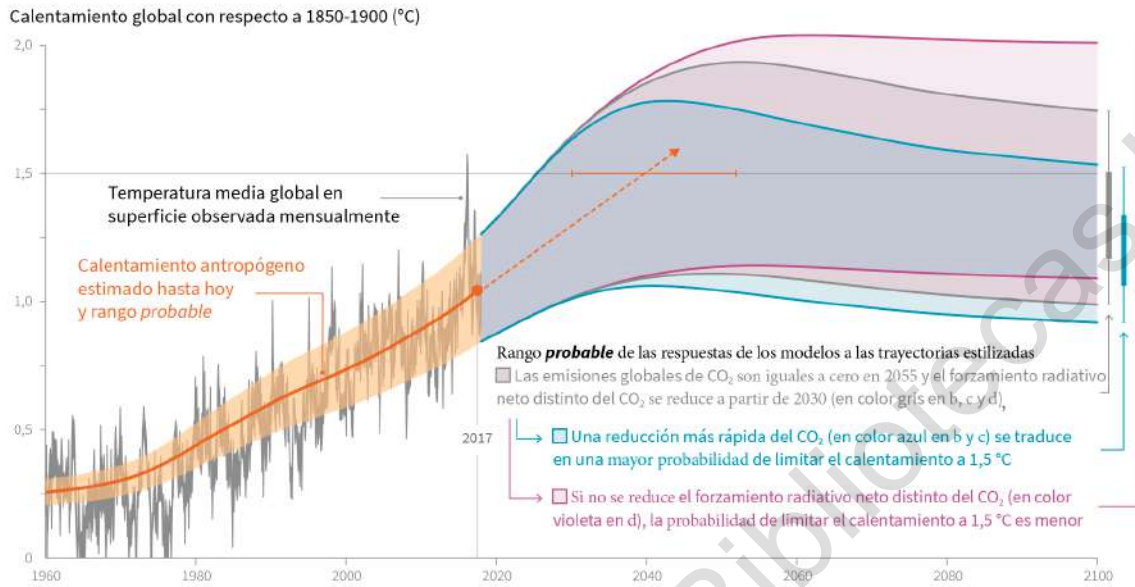


Figura A1 Cambio en la temperatura media global observada mensualmente y calentamiento global antropógeno estimado (IPCC, 2019)

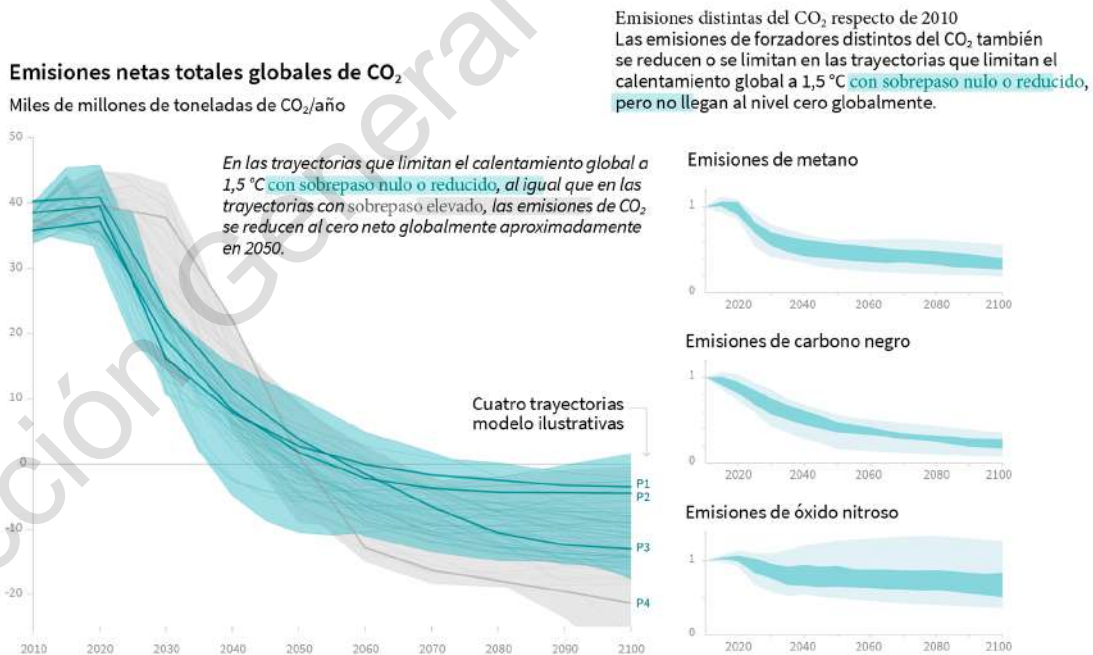


Figura A2 Emisiones antropógenas netas globales de CO₂ en las trayectorias que limitan el calentamiento global a 1,5 °C (IPCC, 2019)

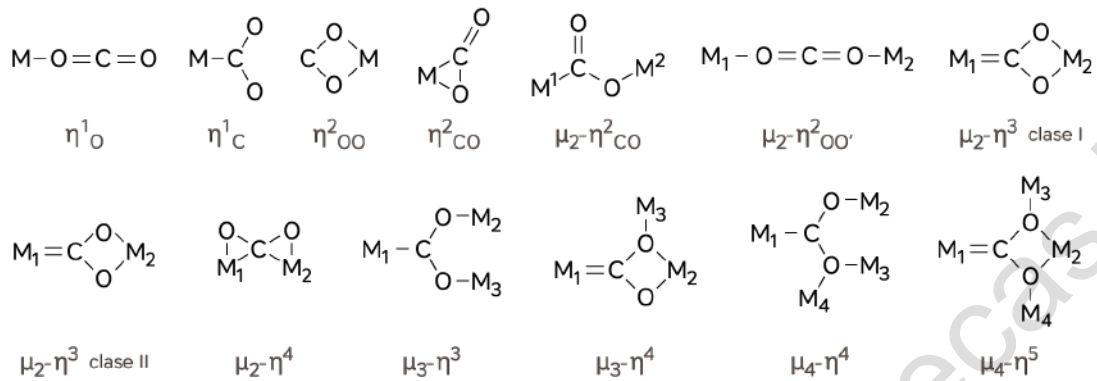


Figura A3 Geometrías de los complejos metálicos del dióxido de carbono (North, 2015)

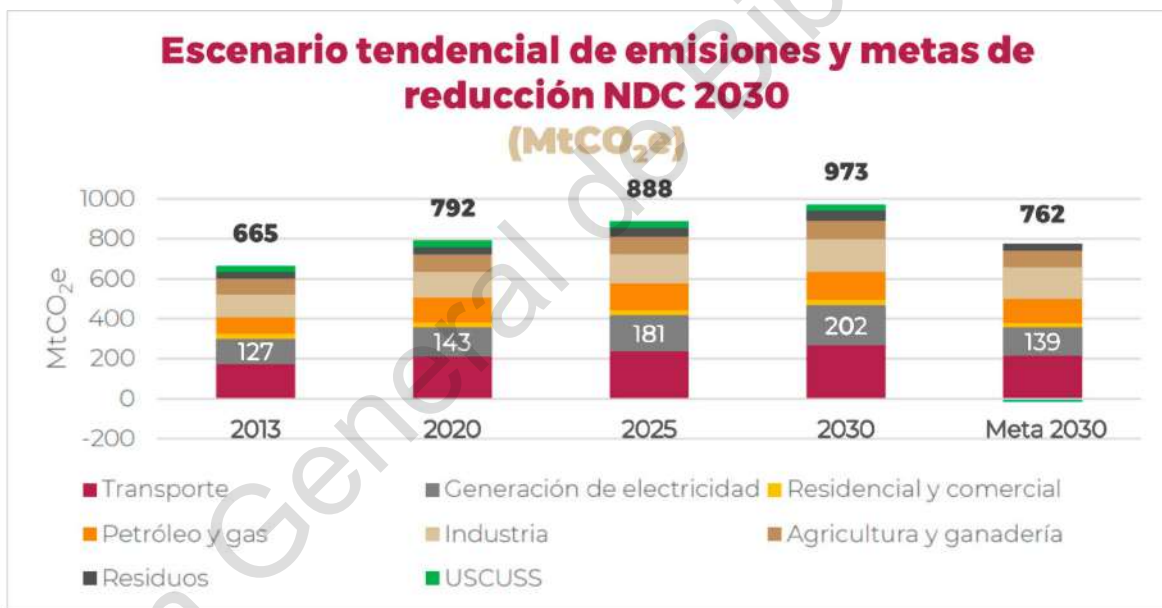


Figura A4 Escenario tendencial de las emisiones nacionales de GEI vs las metas de reducción NDC no condicionadas para el periodo 2020-2030 ((SENER) Secretaría de Energía, 2019)

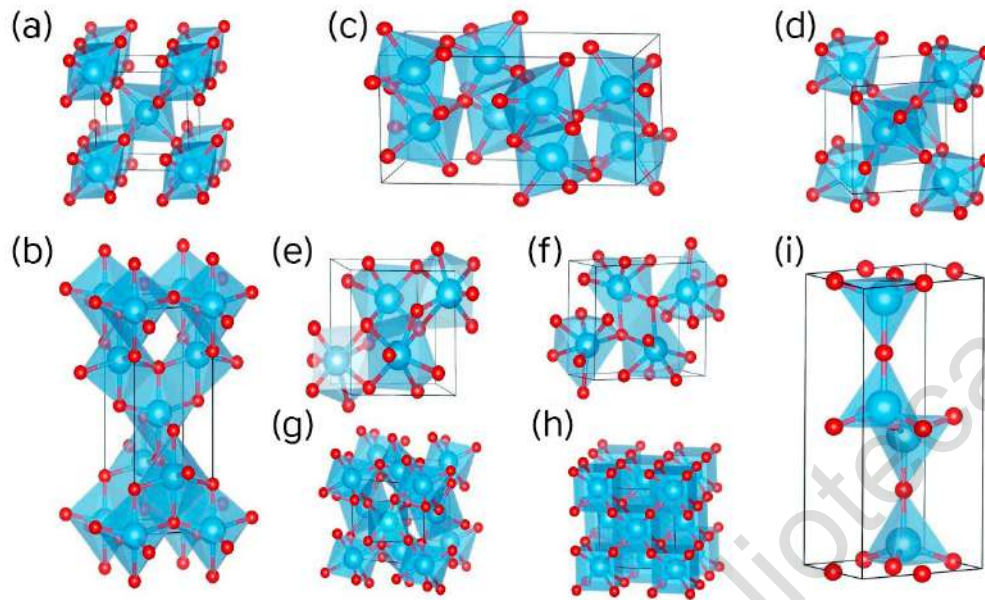


Figura A5 Estructuras de poliedros para los polimorfos de TiO_2 : (a) rutilo, (b) anatasa, (c) broquita, (d) columbita, (e) baddeleyita, (f) cotunnita, (g) pirita, (h) fluorita, y (i) tridimita. Los átomos de Ti y O están representados por esferas grandes azules y rojas pequeñas, respectivamente (T. Zhu & Gao, s/f)

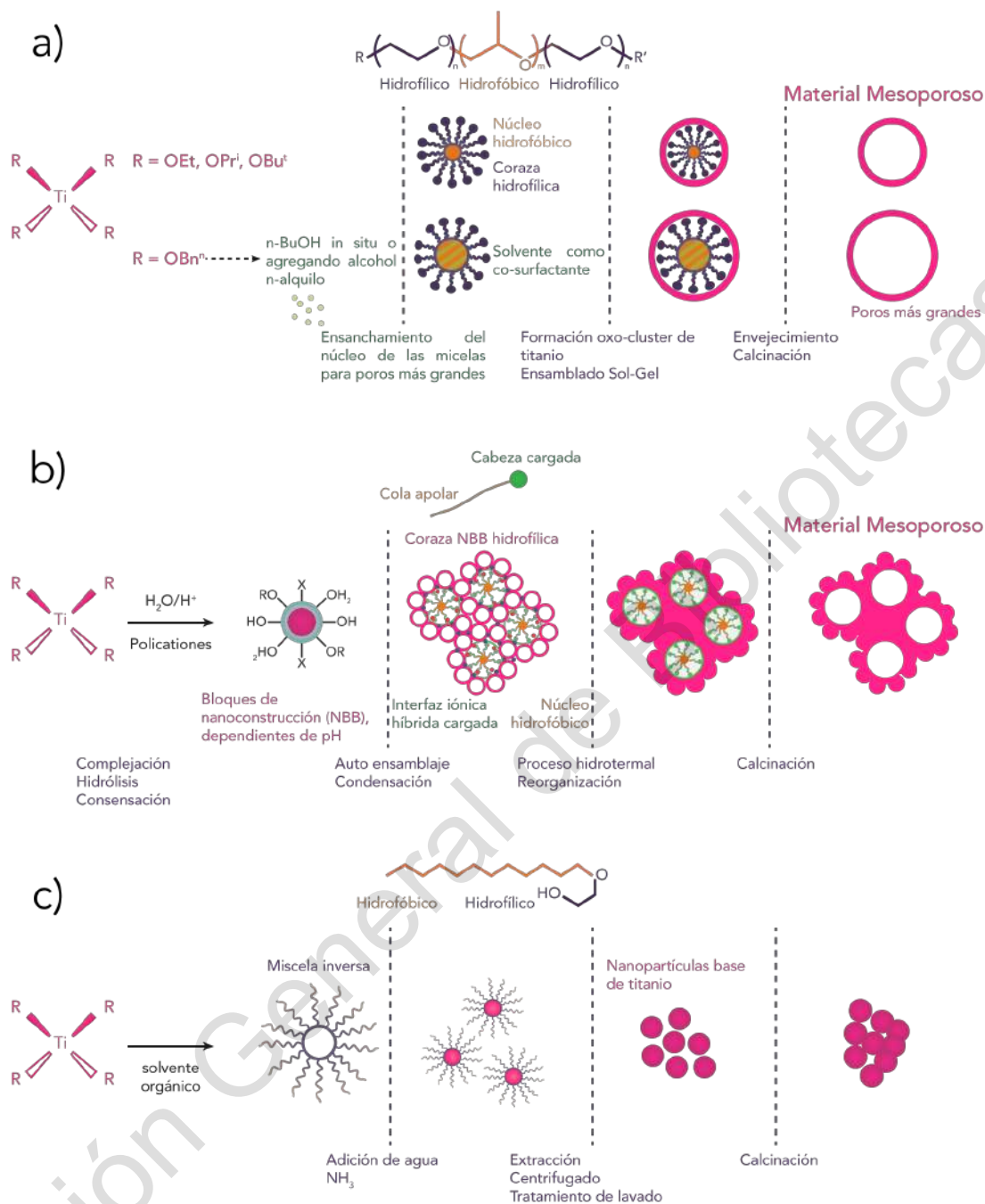


Figura A6 Esquema de tres rutas de síntesis que son posibles usando como soft-template: (a) un copolímero tribloque (Pluronic P123), la adición opcional de un agente de hinchamiento (como *n*-BuOH) permite ajustar la dimensión del mesoporo; (b) un tensoactivo iónico (como bromuro de cetiltrimetilamonio, CTAB). Los NBB resultantes de la condensación parcial del precursor pueden tener una superficie cargada debido a la protonación dependiente del pH de $\equiv \text{Ti}-\text{OH}$ a $\equiv \text{Ti}-\text{OH}^{2+}$ y están estabilizados por la carga negativa del anión; y (c) copolímero dibloque (como Brij-*n*), que forma micelas inversas. Nota. Adaptado de (Bonelli et al., 2017)

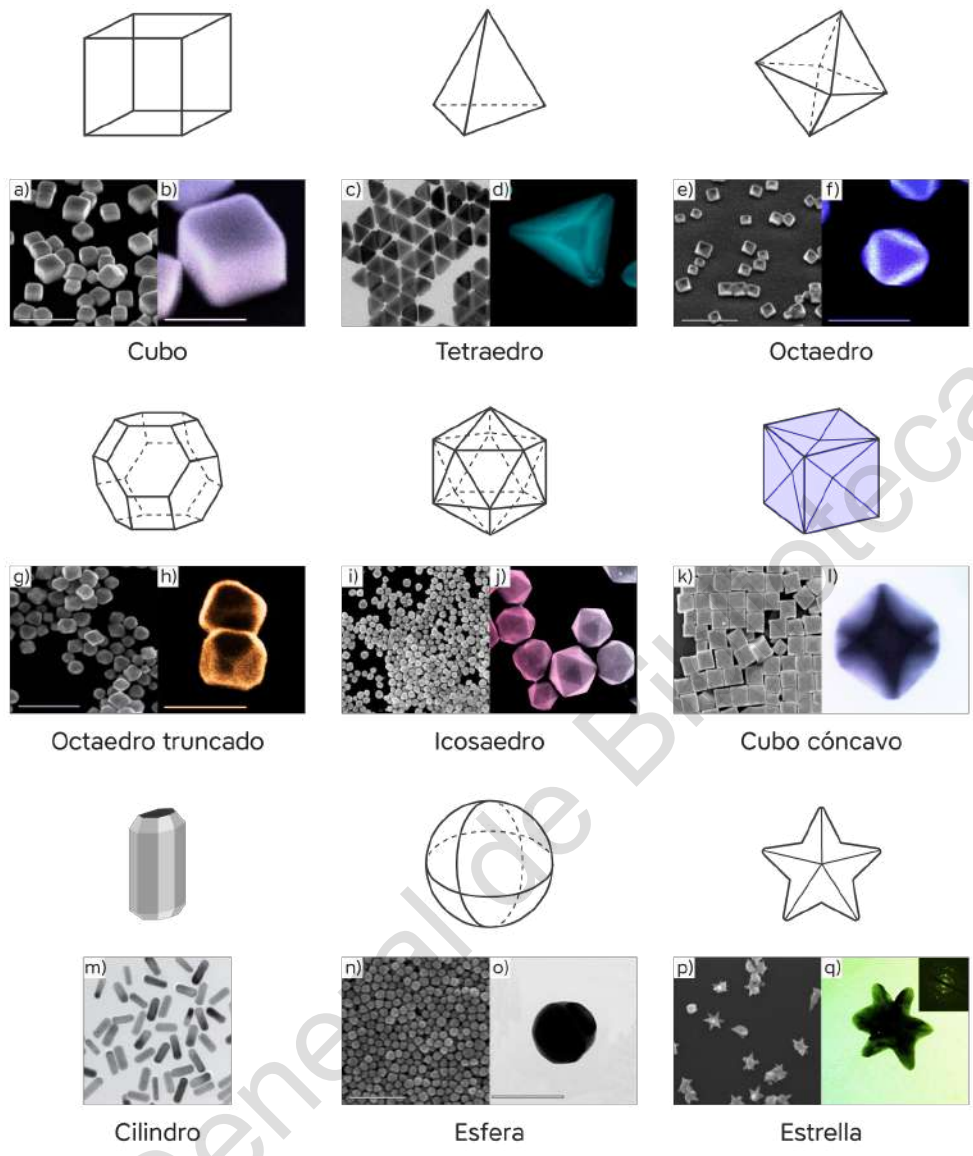


Figura A7 Ejemplos de nanopartículas de Au con diferente forma: a), b) cubos [Nota. Adaptado de (Seo et al., 2006)]; c), d) tetraedros [Nota. Adaptado de (Kim et al., 2004; Zheng et al., 2014)]; e), f) octaedros [Nota. Adaptado de (Seo et al., 2006)]; g), h) octaedros truncados [Nota. Adaptado de (Seo et al., 2006)]; i), j) icosaedros [Nota. Adaptado de (Xu et al., 2008)]; k), l), cubos cóncavos [Nota. Adaptado de (Jian Zhang et al., 2010)]; m) cilindros [Nota. Adaptado de (Wang & Yu, 2013)]; n), o), esferas [Nota. Adaptado de (Seo et al., 2006)]; p), q) estrellas [Nota. Adaptado de (Nehl et al., 2006)]

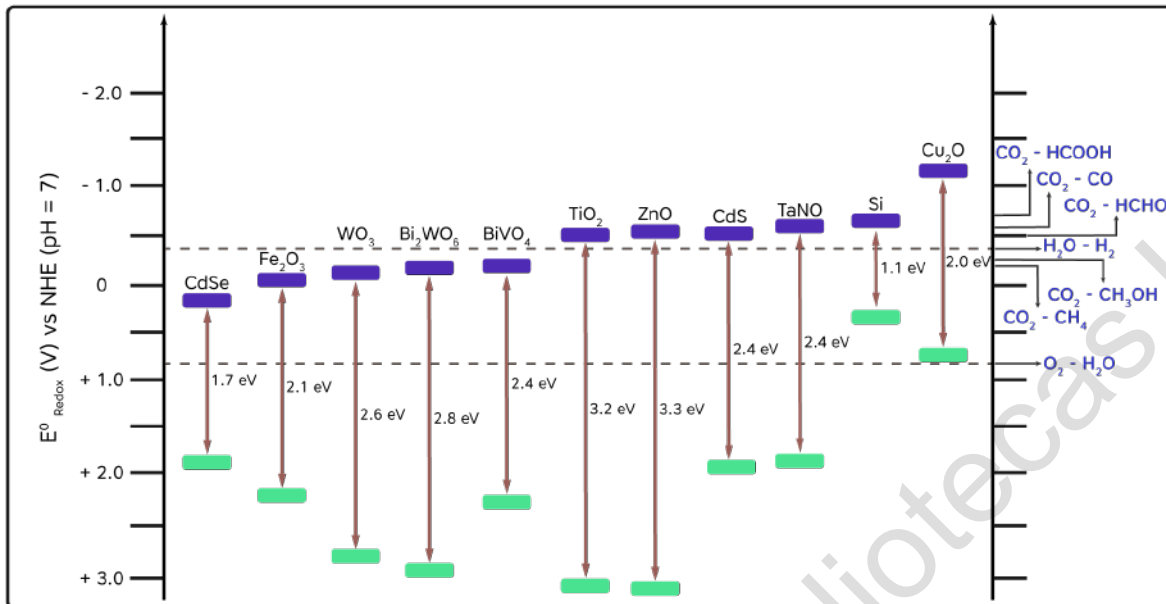


Figura A8 Representación esquemática de la banda de conducción, los potenciales de la banda de valencia, y las energías de banda prohibida para varios fotocatalizadores semiconductores y los potenciales redox relativos a los compuestos involucrados en la reducción de CO_2 a pH 7 con referencia a NHE. Nota. Adaptado de (Nahar et al., 2017)

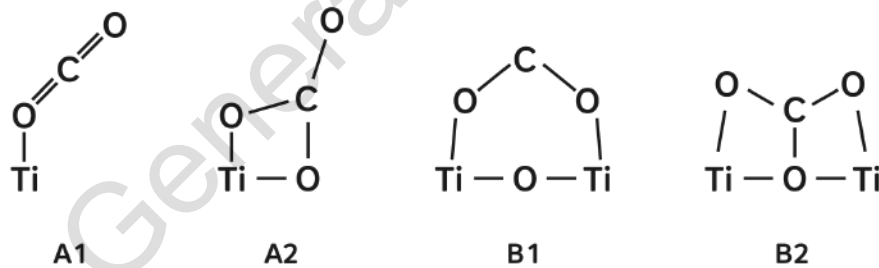


Figura A9 Configuraciones de la molécula de CO_2 en la superficie de TiO_2 (Nguyen et al., 2020)

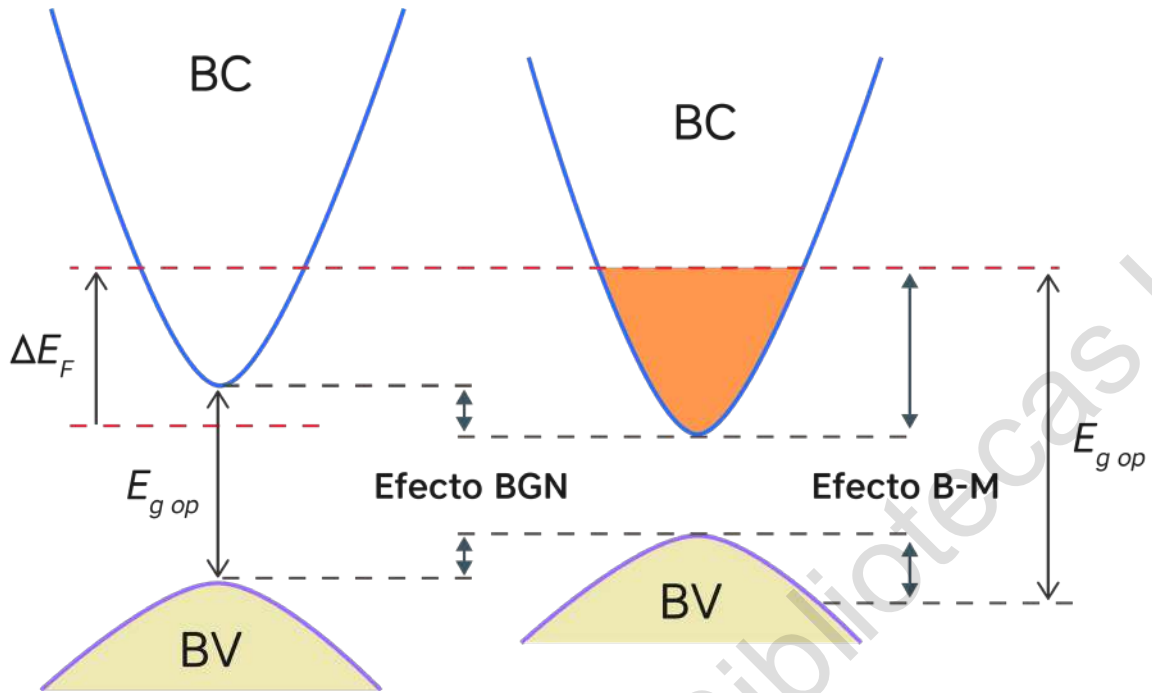


Figura A10 Renormalización de la banda prohibida y las contribuciones del efecto de relleno de banda de Burstein-Moss (B-M) al ancho de banda óptico ($E_{g op}$). Nota. Adaptado de (Y. Liu et al., 2013)