



PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE  
ESCUELA DE INGENIERÍA

**REDUCCIÓN FOTOELECTROQUÍMICA  
DE NITRATO EN PRESENCIA DE  
DIÓXIDO DE CARBONO UTILIZANDO  
UN ELECTRODO DE  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$**

**LUIS FELIPE MATAMALA TRONCOSO**

Tesis para optar al grado de  
Doctor en Ciencias de la Ingeniería

Profesores Supervisores:  
**CÉSAR SÁEZ NAVARRETE**  
**MAURICIO ISAACS CASANOVA**

Santiago de Chile, octubre de 2021

© 2021, Luis Felipe Matamala Troncoso



PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE  
ESCUELA DE INGENIERÍA

# REDUCCIÓN FOTOELECTROQUÍMICA DE NITRATO EN PRESENCIA DE DIÓXIDO DE CARBONO UTILIZANDO UN ELECTRODO DE $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$

**LUIS FELIPE MATAMALA TRONCOSO**

Tesis presentada a la Comisión integrada por los profesores:

**CÉSAR SÁEZ**

DocuSigned by:  
*César Sáez*  
FC2EC00B306D4E2...

**MAURICIO ISAACS**

DocuSigned by:  
*M. ISAACS*  
7E9AD9E8375D4AE...

**BLANCA ANTIZAR**

DocuSigned by:  
*Blanca Antizar*  
BE1C30E088E849E...

**NÉSTOR ESCALONA**

DocuSigned by:  
*Néstor Escalona B.*  
FE4CD1484BBB41A...

**FRANCISCO GRACIA**

DocuSigned by:  
*Francisco Gracia Caroca*  
25B302214EA6421...

**JOSÉ MEJÍA**

DocuSigned by:  
*José Mejía López*  
80DCD7485E224A3...

**JUAN DE DIOS ORTÚZAR**

DocuSigned by:  
*Juan de Dios Ortúzar*  
376BE403F7A24BE...

Para completar las exigencias del grado de  
Doctor en Ciencias de la Ingeniería

Santiago de Chile, octubre de 2021

*“El escepticismo es el inicio de la fe”*  
– Oscar Wilde

## AGRADECIMIENTOS

Mis agradecimientos a mis supervisores, el Profesor César Sáez, por compartir su experiencia y experticia en la investigación e ingeniería, así como su apoyo y amistad, y al Profesor Mauricio Isaacs, por guiarme, ayudarme en el área química, y abrirme las puertas de su laboratorio. A ambos Profesores, por darme la oportunidad de realizar mi pasantía junto al Profesor Douglas MacFarlane en el *ARC Centre of Excellence for Electromaterials Science* en la Universidad de Monash en Australia, una gran experiencia tanto en lo profesional como en lo personal. A los Profesores que conforman la Comisión de Evaluación, por compartir su experiencia y consejos en el desarrollo de este trabajo doctoral.

Agradezco también a las personas que conforman los equipos de laboratorio tanto del Profesor César como del Profesor Mauricio, por la buena acogida, compañía y apoyo en tantos momentos vividos durante mi formación doctoral.

A mi familia, por el amor y apoyo incondicional en todas mis aventuras. A Sara por su gran amor y paciencia. A mis amigas y amigos, que me han acompañado durante todos estos años, entregándome cariño y energías. Y a todas las personas que han ayudado a que esta meta sea posible.

Finalmente, agradecer a ANID (CONICYT) por su apoyo financiero a través de la Beca Doctorado Nacional número 21171065, Fondecip EQM150101 y EQM150020, FONDECYT 1181226, y al Centro de Investigación en Nanotecnología y Materiales Avanzados – CIEN UC.

## ÍNDICE GENERAL

	Pág.
DEDICATORIA .....	ii
AGRADECIMIENTOS .....	iii
INDICE DE TABLAS .....	vii
INDICE DE FIGURAS.....	ix
RESUMEN.....	xvii
ABSTRACT .....	xviii
1. Marco Teórico .....	1
1.1 Problemática y solución propuesta.....	1
1.2 Producción industrial de urea.....	3
1.3 Desarrollos en la producción fotoelectroquímica de urea.....	6
1.3.1 Desarrollos en la producción electroquímica de urea.....	6
1.3.2 Desarrollos en la producción fotoquímica de urea .....	15
1.3.3 Reacciones y mecanismos propuestos para la síntesis fotoquímica de urea.....	24
1.4 Principios del uso de materiales semiconductores en fotoelectroquímica.....	29
1.4.1 Teoría de bandas y materiales semiconductores.....	29
1.4.2 Semiconductores intrínsecos y extrínsecos.....	31
1.4.3 Interfaz semiconductor–electrolito .....	34
1.4.4 Procesos electroquímicos en electrodos semiconductores.....	36
1.4.5 Procesos fotoelectroquímicos en electrodos semiconductores .....	37
1.4.6 Recombinación de portadores de carga .....	39
1.5 Uso de dióxido de titanio y óxido de cobre (I) como semiconductores de interés fotoelectroquímico para síntesis de urea .....	43
1.6 Contribución de la investigación.....	50
1.7 Hipótesis y Objetivos .....	52
1.7.1 Hipótesis .....	52
1.7.2 Objetivo general.....	52
1.7.3 Objetivos específicos .....	52

1.8	Esquema de la tesis .....	53
1.9	Metodología general.....	54
2.	Síntesis de heterounión Cu <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub> soportado sobre FTO para uso como electrodo .....	57
2.1	Introducción .....	57
2.2	Sección experimental .....	60
2.2.1	Reactivos.....	60
2.2.2	Instrumentos.....	60
2.2.3	Modificación de electrodos de FTO con Cu <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub> .....	61
2.3	Resultados y Discusiones .....	63
2.3.1	Modificación de electrodos FTO con TiO <sub>2</sub> .....	63
2.3.2	Modificación de electrodos TiO <sub>2</sub> /FTO con Cu <sub>2</sub> O.....	64
2.3.3	Caracterización morfológica de los electrodos CTF.....	66
2.3.4	Caracterización por difracción de rayos X (XRD) .....	77
2.3.5	Caracterización por espectroscopía Raman .....	79
2.3.6	Caracterización fotoelectroquímica .....	81
2.4	Conclusiones .....	92
3.	Reducción fotoelectroquímica de nitrato en presencia de dióxido de carbono para formación de urea.....	94
3.1	Introducción .....	94
3.2	Sección experimental .....	102
3.2.1	Reactivos.....	102
3.2.2	Instrumentos.....	103
3.2.3	Diseño de fotorreactor batch.....	104
3.2.4	Montajes experimentales de celdas electroquímicas .....	106
3.2.5	Reducciones fotoelectroquímicas de nitrato .....	112
3.3	Resultados y Discusiones .....	114
3.3.1	Caracterización fotoelectroquímica .....	114
3.3.2	Detección de productos nitrogenados en reducción fotoelectroquímica de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .....	122
3.3.3	Detección de productos de carbono en reducción fotoelectroquímica de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .....	135
3.3.4	Efecto del pH en la formación de productos.....	138
3.3.5	Caracterización por XRD a electrodo CTF posterior a su uso ....	139

3.3.6	Estimación de selectividad y eficiencias .....	141
3.3.7	Posible mecanismo de formación de productos.....	148
3.4	Conclusiones .....	150
4.	Conclusiones del trabajo doctoral.....	152
4.1	Conclusiones basadas en los objetivos.....	152
4.2	Conclusiones del Capítulo 1.....	153
4.3	Conclusiones del Capítulo 2.....	154
4.4	Conclusiones del Capítulo 3.....	154
4.5	Recomendaciones y perspectivas futuras .....	155
	BIBLIOGRAFIA.....	157
	A N E X O S.....	173
	Anexo A : Distribución de productos reportados para síntesis fotoquímica de urea	174
	Anexo B : Fuentes de iluminación utilizados en fotoquímica .....	179

## INDICE DE TABLAS

Pág.

Tabla 1.1: Máximas Eficiencias Farádicas para formación de urea utilizando nitrato, según catalizador y potencial utilizado. Adaptado desde Shibata et al., 1998.....	10
Tabla 1.2: Máximas Eficiencias Farádicas para formación de urea utilizando nitrito, según catalizador y potencial utilizado. Adaptado desde Shibata et al., 1998.....	10
Tabla 1.3: Productos obtenidos por reacciones fotoinducidas de reducción de $\text{NO}_3^-$ y $\text{CO}_2$ utilizando diferentes tipos de catalizadores en base a $\text{TiO}_2$ . Adaptado desde Kuwabata et al., 1998.....	16
Tabla 1.4: Productos obtenidos por reacción fotoinducida de reducción de $\text{LiCO}_3$ en medios con diferente constante dieléctrica saturados con $\text{CO}_2$ . Adaptado de Liu et al., 1998	18
Tabla 1.5: Razón de fotoproducción de urea y formiato a partir de una disolución de 0,1 M $\text{NaNO}_3$ saturada en $\text{CO}_2$ , utilizando diferentes catalizadores de $\text{TiO}_2$ . Adaptado de Ustinovich et al., 2015.....	20
Tabla 1.6: Concentraciones urea sintetizadas por fotorreducción de fuentes de N en presencia de fuentes de C.....	23
Tabla 2.1: Índice de Miller para patrones de difracción de rayos X obtenidos.....	79
Tabla 3.1: Reducciones de 0,1 M de $\text{NaNO}_3$ según configuración experimental. ...	114
Tabla 3.2: % de conversión y eficiencias Farádicas según potencial aplicado. ....	124
Tabla 3.3: Productos de reducción de 0,1 M $\text{NaNO}_3$ en presencia de $\text{CO}_2$ . ....	131
Tabla 3.4: Identificación de productos de reducción .....	137
Tabla 3.5: Selectividad de productos de reducciones fotoelectroinducidas.....	143
Tabla 3.6: Eficiencia Aparente y % conversión de productos de reducción fotoelectroquímica.....	145



Tabla 3.7: Eficiencia de conversión de energía solar a combustible, SFT\* ..... 147

## INDICE DE FIGURAS

Pág.

Figura 1.1: Demanda de fertilizantes nitrogenados desde 1970. a) Cantidad de fertilizante utilizado a nivel mundial (rombos) y fracción de nitrógeno consumido como urea (barras). b) Uso de fertilizante nitrogenado por región o país. Adaptado de P. M. Glibert et al. (2014) .....	6
Figura 1.2: Eficiencia en corriente para productos de reducción de nitratos y nitritos en presencia de CO <sub>2</sub> . a) Nitratos, b) Nitritos. Productos: ○ NH <sub>3</sub> , □ HCOOH, ∇ CO, Δ (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO .....	8
Figura 1.3: Espectro UV de CO <sub>2</sub> en 1 M NaHCO <sub>3</sub> y 0,2 M KNO <sub>2</sub> luego de reducción con SS/FeTiO <sub>3</sub> según síntesis de catalizador: a) microondas y b) coprecipitación. Obtenido de Siva et al. (2017).....	13
Figura 1.4: Diagrama de flujo para sistema presentado en patente, utilizando aminas heterocíclicas aromáticas. Adaptado de Sivasankar et al. (2013) .....	14
Figura 1.5: Ilustración esquemática del ensamblado del microrreactor esférico. Adaptado de Shchukin et al. (2005).....	19
Figura 1.6: Representación especulativa de estabilización de especies intermediarias durante reducción de nitrato y prevención de oxidación de amoníaco sobre TiO <sub>2</sub> -zeolitas. Adaptado de Srinivas et al. (2012).....	26
Figura 1.7: Mecanismo especulativo para la formación de urea vía formación de aminoácido y formación de amida. Adaptado desde Srinivas et al. (2012).....	28
Figura 1.8: Representación esquemática de formación de urea sobre TiO <sub>2</sub> soportado en zeolitas bajo iluminación ultravioleta. Adaptado de Srinivas et al. (2012).....	28
Figura 1.9: Representación esquemática según teoría de bandas para la bandas de ocupación de electrones en distintos tipos de materiales sólidos cristalino: a) Metal, b) Semiconductor, y c) Aislante .....	31

Figura 1.10: Representación esquemática de la promoción de electrones desde la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC) mediante la absorción de fotones, $h\nu$ (fotoexcitación).....	32
Figura 1.11: Representación para posición de energía de bandas y nivel de Fermi para un semiconductor de Silicio (Si): a) Intrínseco, b) Extrínseco <i>tipo n</i> , dopado con arsénico (As), y c) Extrínseco <i>tipo p</i> , dopado con Galio (Ga). Adaptado de Bard & Faulker, 2000.....	34
Figura 1.12: Diagrama de niveles energéticos cuando un semiconductor y el electrolito se encuentran en equilibrio en la interfaz semiconductor-electrolito (S-E). a) Regiones y cambios de potencial: carga espacial (SCL), capa de Helmholtz (H), y capa difusa (Dif). b) Doblado de bandas para un semiconductor <i>tipo n</i> . c) Doblado de bandas para un semiconductor <i>tipo p</i> .....	36
Figura 1.13: Modificación en el doblado de bandas y movimiento de portadores de carga, según el potencial externo ( $V_{ext}$ ) aplicado. a) semiconductor <i>tipo n</i> , y b) semiconductor <i>tipo p</i> . Adaptado de Niveditha et al. (2018).....	37
Figura 1.14: División del nivel de Fermi por efecto de absorción de radiación, para semiconductores extrínsecos <i>tipo n</i> y <i>tipo p</i> .....	38
Figura 1.15: Modificación en potenciales y doblado de bandas bajo régimen fotoelectroquímico. a) Semiconductor <i>tipo n</i> . b) Semiconductor <i>tipo p</i> . Adaptado de Unveroglu & Zangari (2019) .....	39
Figura 1.16: Diagrama para una nanopartícula de $TiO_2$ , semiconductor <i>tipo n</i> . Representación esquemática del proceso de fotogeneración, transferencia y recombinación del par de portadores de carga $e^-/h^+$ .....	40
Figura 1.17: Diagrama de niveles energéticos para una partícula de un semiconductor <i>tipo n</i> en contacto con un electrolito .....	41
Figura 1.18: Diagrama para una nanopartícula de $TiO_2$ , semiconductor <i>tipo n</i> . Efecto del dopado por: metal, compuesto semiconductor (SD) y tinte sensibilizador (S). Adaptado de Liu et al. (2012).....	42

Figura 1.19: Posición de bandas de semiconductores relativas a los niveles de energía de reducción de $\text{CO}_2$ y $\text{NO}_3^-$ .....	44
Figura 1.20: Comparación entre espectro solar AM0, AM1.0, AM1.5 y radiación de un cuerpo negro. Se incluyen rango de absorción aproximados para semiconductores $\text{TiO}_2$ y $\text{Cu}_2\text{O}$ . Adaptado de Tawfik et al., 2018.....	47
Figura 1.21: Esquema de modificación de energía de bandas y flujo de portadores de carga en heterounión $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ . a) Antes del equilibrio. b) Equilibrio en niveles de Fermi. c) Régimen fotoquímico. d) Régimen fotoelectroquímico .....	48
Figura 1.22: Esquema de posibles flujos de portadores de carga según superficies en contacto con un electrolito para el electrodo de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$ , bajo régimen fotoelectroquímico. a) $\text{FTO} \text{Electrolito}$ . b) $\text{FTO}/\text{TiO}_2 \text{Electrolito}$ . c) $\text{FTO}/\text{Cu}_2\text{O} \text{Electrolito}$ . d) $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O} \text{Electrolito}$ . e) $\text{FTO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2 \text{Electrolito}$ .....	50
Figura 1.23: Diagrama de flujos para metodología general. Etapas experimentales bloques de color azul y etapas de análisis de datos en bloques de color verde.....	56
Figura 2.1: Representación esquemática de posibles mecanismos de transferencias de cargas fotogeneradas en heterounión $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ .....	59
Figura 2.2: Arreglo de tres electrodos utilizados para realizar el depósito electroquímico de $\text{Cu}_2\text{O}$ sobre electrodo $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ .....	63
Figura 2.3: Apariencia física de electrodos, luego de realizar el depósito electroquímico de $\text{Cu}_2\text{O}$ a tiempos de 1, 5 y 10 minutos. Formación de electrodos CTF .....	65
Figura 2.4: Apariencia física de electrodos de $36 \text{ cm}^2$ , luego de realizar el depósito electroquímico de $\text{Cu}_2\text{O}$ en un área $28 \text{ cm}^2$ durante 5 minutos. Formación de electrodos CTF-36.....	65
Figura 2.5: Imágenes FE-SEM para superficie de vidrio con recubrimiento de FTO. a) Magnitud: 100.000x. b) Magnitud 25.000x .....	66

Figura 2.6: Imagen FE-SEM de corte transversal para electrodo de vidrio con recubrimiento de FTO .....	67
Figura 2.7: Análisis EDX para superficie de vidrio con recubrimiento de FTO .....	67
Figura 2.8: Imágenes FE-SEM para superficies de TiO <sub>2</sub> /FTO. Magnificaciones 150,00x y 200,000x, respectivamente. Recubrimiento utilizando disoluciones coloidales de TiO <sub>2</sub> utilizadas: a) 10% m/m, b) 20% m/m.....	69
Figura 2.9: Imágenes FE-SEM para superficies de TiO <sub>2</sub> /FTO. Disolución coloidal de TiO <sub>2</sub> al 30% m/m utilizada para recubrimiento de superficie. Magnificaciones: a) 150.000x, b) 25.000x .....	69
Figura 2.10: Imagen FE-SEM de corte trasversal para superficie de TiO <sub>2</sub> /FTO, disolución coloidal aplicada al 30% m/m .....	70
Figura 2.11: Imágenes FE-SEM de superficies de TiO <sub>2</sub> /FTO, disolución coloidal aplicada al 40% m/m. a) Vista superior de la superficie, magnificación de 600x. b) Vista lateral de corte transversal, magnificación 1.200x .....	70
Figura 2.12: Imágenes FE-SEM de superficie Cu <sub>2</sub> O/FTO. Magnificación de 25.000x. Tiempo de ECD: a) 1 min, b) 5 min, y c) 10 min .....	72
Figura 2.13: Imagen FE-SEM de superficie Cu <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub> /FTO. Magnificación 150.000x .....	73
Figura 2.14: Análisis EDX para superficie de Cu <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub> /FTO. Voltaje de aceleración: 10 kV.....	74
Figura 2.15: Análisis EDX para superficie de Cu <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub> /FTO. Voltaje de aceleración: 20 kV.....	74
Figura 2.16: Diagrama de estructura propuesta para depósito de Cu <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub> . Adaptado de Zainun et al, 2012.....	75
Figura 2.17: Distribución de elementos en sección transversal de superficie Cu <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub> /FTO. a) y b) Imagen FE-SEM para superficie. Distribución de elementos	

en superficie, disolución utilizada: c) sin agitación y d) con agitación. Distribución de elemento Cu, disolución utilizada: e) sin agitación y f) con agitación .....	76
Figura 2.18: Patrones de DRX para las distintas superficies. a) Electrodo Cu <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub> /FTO sintetizado. b) Referencia JCPDS 45-0937 para CuO. c) Referencia JCPDS 05-0667 para Cu <sub>2</sub> O. d) TiO <sub>2</sub> después de ser sinterizado sobre FTO. e) Referencia JCPDS 21-1276 para rutilo. f) Referencia JCPDS 21-1272 para anatasa. g) FTO prístino. h) Referencia JCPDS 00-005-0467 para SnO <sub>2</sub> .....	78
Figura 2.19: Espectroscopía Raman de la superficie Cu <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub> /FTO.....	80
Figura 2.20: Perfil potenciodinámico del electrodo CTF en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M, a una velocidad de barrido de potencial de 100 mV s <sup>-1</sup> .....	82
Figura 2.21: Voltamograma de barrido lineal en 0,1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 6,02) con y sin iluminación (lámpara de Xe, 1200 W m <sup>-2</sup> ), velocidad de barrido de 100 mVs <sup>-1</sup> .....	83
Figura 2.22: Gráfico de Mott-Schottky para el electrodo Cu <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub> /FTO medido a 1 kHz en 0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	84
Figura 2.23: Espectro UV-Vis RD para TiO <sub>2</sub> /FTO y Cu <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub> /FTO .....	87
Figura 2.24: Gráfico de Tauc obtenido a partir de datos de UV-Vis RD para la superficie TiO <sub>2</sub> /FTO y Cu <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub> /FTO .....	88
Figura 2.25: Diagrama de bandas obtenido para Cu <sub>2</sub> O.....	89
Figura 2.26: Perfil potenciodinámico para FTO, TiO <sub>2</sub> /FTO y Cu <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub> /FTO, en disolución de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M a una velocidad de barrido lineal de 100 mV s <sup>-1</sup> .....	90
Figura 2.27: Fotocorriente para electrodo con heterounión Cu <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub> en diferentes pH de electrolito. Disolución de 0,1 M acetato de sodio, -1 V (Ag/AgCl), intensidad de iluminación de 350 W cm <sup>-1</sup> . Siripala et al. (2003) .....	91
Figura 2.28: Voltametría de barrido lineal para electrodo de Cu <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub> /FTO. con diferencia en tiempos de depósito electroquímico (t <sub>ECD</sub> ) para Cu <sub>2</sub> O. ....	91

Figura 3.1: Mecanismos y principales procesos de reducción electroquímica de nitrato en agua. Adaptado de García-Segura et al. (2018).....	96
Figura 3.2: Mecanismos y principales procesos de reducción fotoquímica de nitrito en agua. Adaptado de Tugaoen et al. (2017).....	97
Figura 3.3: Posición de bandas de semiconductores relativas al nivel de energía de la reducción de $\text{NO}_3^-$ . Adaptado de Tugaoen et al. (2017).....	98
Figura 3.4: Diferentes potenciales aplicados en electrodo Cu/Cu <sub>2</sub> O en 0,07 M NaCl (pH 7,0) con 5 mg L <sup>-1</sup> de $\text{NO}_3^-$ , bajo irradiación UV (9,23 W m <sup>-2</sup> ). a) -0,40 V, b) -0,20 V, c) 0 V, y d) + 0,20 V Ag/AgCl. Adaptado de Paschoal et al. (2013).....	101
Figura 3.5: Comparación de: a) fotólisis (irradiación UV), b) fotocatalisis (UV + Cu/Cu <sub>2</sub> O), y c) fotoelectrocatalisis (UV + Cu/Cu <sub>2</sub> O + 0,20 V Ag/AgCl) en 0,07 M NaCl (pH 7,0) con 5 mg L <sup>-1</sup> de $\text{NO}_3^-$ . Generación de $\text{NO}_2^-$ durante: a°) fotólisis, b°) fotocatalisis, y c°) fotoelectrocatalisis. Adaptado de Paschoal et al. (2013).....	101
Figura 3.6: Diseño de fotorreactor batch utilizado para reacciones fotoelectroquímicas. Vista lateral de piezas separadas. ....	104
Figura 3.7: Diferentes vistas de montaje experimental en celda electroquímica tipo H.....	107
Figura 3.8: Montaje experimental utilizado para reducción fotoelectroquímica de $\text{NO}_3^-$ en presencia de $\text{CO}_2$ .....	108
Figura 3.9: Detalle de montaje experimental utilizado para reducción fotoelectroquímica de $\text{NO}_3^-$ en presencia de $\text{CO}_2$ .....	109
Figura 3.10: Montaje experimental utilizando el fotorreactor batch diseñado .....	111
Figura 3.11: Detalle de conexiones realizadas en fotorreactor batch.....	111
Figura 3.12: Detalle de reservorio utilizado para catolito en fotorreactor batch.....	112
Figura 3.13: Voltamperometría de barrido lineal en 0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y 1 mM de NaNO <sub>3</sub> con y sin iluminación, velocidad de barrido de 100 mVs <sup>-1</sup> .....	115

Figura 3.14: Voltamperometría de barrido lineal para disoluciones de 0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> con 10 mM de NaNO <sub>3</sub> y CO <sub>2</sub> saturado, con y sin iluminación, velocidad de barrido de 100 mVs <sup>-1</sup> .....	116
Figura 3.15: Voltamperometría de barrido lineal para disoluciones de 0,1 M NaNO <sub>3</sub> y CO <sub>2</sub> saturado, con y sin iluminación, velocidad de barrido de 100 mVs <sup>-1</sup> .....	117
Figura 3.16: Voltamperometría de barrido lineal para electrodos CTF-36 en disoluciones de 0,1 M NaNO <sub>3</sub> y CO <sub>2</sub> saturado, con y sin iluminación, velocidad de barrido de 100 mVs <sup>-1</sup> .....	118
Figura 3.17: Voltamperometría de barrido lineal para electrodos CTF-36 en disoluciones de 0,1 M NaNO <sub>3</sub> y CO <sub>2</sub> saturado, con y sin iluminación, velocidad de barrido de 100 mVs <sup>-1</sup> . Datos normalizados por área electroactiva .....	118
Figura 3.18: Diferencia de curvas de polarización entre electrodos CTF con diferentes áreas fotoactivas. Electrólisis de 0,1 M NaNO <sub>3</sub> y en presencia de CO <sub>2</sub> .....	120
Figura 3.19: Reacción de Griess .....	123
Figura 3.20: Formación de NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> en celda electroquímica según incorporación de CO <sub>2</sub> , y en fotorreactor batch.....	125
Figura 3.21: Reacción para detección de NH <sub>3</sub> por método de indofenol azul .....	127
Figura 3.22: Formación de NH <sub>3</sub> en celda electroquímica según incorporación de CO <sub>2</sub> , y en fotorreactor batch.....	127
Figura 3.23: Reacción de condensación para urea y diacetil monoxima .....	129
Figura 3.24: Formación de urea en celda electroquímica según incorporación de CO <sub>2</sub> , y en fotorreactor batch.....	130
Figura 3.25: Productos nitrogenados detectados en celda electroquímica con CO <sub>2</sub> saturado .....	133
Figura 3.26: Productos nitrogenados detectados en celda electroquímica con inyección continua de CO <sub>2</sub> .....	133



Figura 3.27: Productos nitrogenados detectados en fotorreactor batch .....	134
Figura 3.28: Espectro $^1\text{H}$ -RMN a igual escala para para productos de reacción según proceso: a) Foelectroquímico, b) Electroquímico, y c) Fotoquímico .....	136
Figura 3.29: Espectro 2D $^1\text{H}$ -RMN obtenidos para productos de fotoelectroquímica	137
Figura 3.30: Patrones de DRX para electrodo CTF. Se destacan los índices de planos cristalinos de $\text{Cu}_2\text{O}$ que sufren modificación según potencial aplicado (Ag/AgCl sat.) bajo régimen fotoelectroquímico: a) -0,45 V, b) -0.05 V RHE, y c) Antes de utilizar. ....	141
Figura 3.31: Mecanismos propuestos para la formación de productos en reducción fotoelectroquímica de $\text{NO}_3^-$ .....	149

## RESUMEN

El escenario energético actual y el incremento de los gases de efecto invernadero han impulsado la búsqueda y generación de alternativas energéticas sustentables. El hidrógeno o moléculas portadoras de hidrógeno como amoníaco o etanol, entre otras, han surgido como alternativas energéticas a los combustibles fósiles. No obstante, muchas moléculas portadoras de hidrógeno son consideradas tóxicas, de difícil manejo y almacenamiento. Urea es un compuesto nitrogenado considerado como portador de hidrógeno, no tóxico, de almacenamiento seguro, que puede ser utilizado como nutriente vegetal y además como combustible. Esta tesis doctoral plantea la síntesis de urea mediante la reducción fotoelectroquímica de nitrato de sodio en presencia de dióxido de carbono utilizando un electrodo de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$ , proponiendo una alternativa a la síntesis química, la cual es demandante en energía y que requiere de altas presiones y temperaturas. La reacción de reducción de nitrato es un tema ambiental y energético de importancia, pues su conversión a nitrito es el paso limitante para posteriores reacciones de reducción de esta molécula, además la degradación de este compuesto vía electroquímica usualmente requiere de elevados sobrepotenciales, mientras que la propuesta de una reducción fotoelectroquímica permite el uso de radiación, como la luz solar, disminuyendo los sobrepotenciales de reacción. Se plantea una síntesis para el electrodo de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$  de bajo costo y con posibilidad de ser escalable. Este electrodo fue caracterizado corroborando la formación de la heterounión de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  en la superficie. Su comportamiento fotoelectroquímico, demostró que es factible realizar la reducción de nitrato a bajos sobrepotenciales en presencia de iluminación. Se diseñó y fabricó un fotorreactor generando una primera aproximación al escalamiento de esta tecnología. Se caracterizaron y cuantificaron como productos de reducción: urea, amoníaco y nitrito, obteniendo concentraciones de 0,056 mM y 0,113 mM para urea, con eficiencias farádicas aparentes de 11,9% y 20,4% utilizando una celda electroquímica y el fotorreactor, respectivamente. A partir de esta tesis, se ha publicado al menos un artículo WoS y se espera el desarrollo de futuras publicaciones y proyectos.

Palabras Claves: Fotoelectroquímica, reducción de nitrato, dióxido de carbono, óxido de cobre (I), dióxido de titanio

## ABSTRACT

The current energy scenario and the increase in greenhouse gases have driven the production of more sustainable energy alternatives. Hydrogen or hydrogen storage molecules such as ammonia or ethanol, among others, have emerged as an energy alternative to fossil fuel. However, many hydrogen storage molecules are considered toxic or difficult to handle and store. Urea is a nitrogenous compound considered a hydrogen storage compound, non-toxic, and safe storage, which can be used as a plant nutrient and fuel. This doctoral thesis proposes urea synthesis by photoelectrochemical reduction of nitrate in the presence of carbon dioxide using a  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$  electrode. The photoelectrochemical synthesis of urea is an alternative to the chemical synthesis that is energetically demanding and requires high pressure and temperatures. The nitrate reduction is a critical environmental and energy issue because nitrate conversion to nitrite is the limiting step for any nitrate reduction. Besides, the degradation of this compound via electrochemical usually requires high overpotentials. A photoelectrochemical reduction proposal allows to use of visible light as solar renewable energy and reduces the overpotential of reaction. A synthesis for the  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$  electrode of low-cost and with the possibility of being scalable is presented. The  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  heterojunction formed on the electrode surface was characterized. The ability to perform nitrate reduction was evaluated using low overpotentials and illumination. A photoreactor was designed and made as a first approach to the scaling of this technology. It was possible to characterize and quantify as reduction reaction products: urea, ammonia, and nitrite, with a concentration of 0.045 mM and 0.113 mM for urea, with faraday efficiencies of 11.9% and 20.4% using an electrochemical cell and the photoreactor designed, respectively. This doctoral thesis has ended with the publication of a WoS article, and the development of future publications and projects is expected.

Keywords: Photoelectrochemistry, Nitrate Reduction, Carbon Dioxide, Copper Oxide (I), Titanium Dioxide

## 1. MARCO TEÓRICO

### 1.1 Problemática y solución propuesta

El consumo de combustibles de origen fósil para la obtención de energía ha contribuido al incremento de los gases de efecto invernadero como el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), entre otros. Esto ha impulsado la búsqueda de nuevas alternativas energéticas y el desarrollo de nuevos combustibles más sustentables como el hidrógeno (H<sub>2</sub>), considerado un combustible limpio dado que su combustión con oxígeno produce vapor de agua (Schlapbach & Züttel, 2001):



La obtención de H<sub>2</sub> se ha visto enfrentada a grandes desafíos tecnológicos, tanto en su producción a gran escala, como también en su almacenamiento y transporte, donde se ha recurrido a métodos físicos como el almacenamiento en fase líquida, uso de alta presión, y métodos criogénicos; su adsorción en sistemas con gran superficie específica como zeolitas, *metal-organic frameworks* (MOFs), polímeros, entre otros; y métodos químicos como la formación de hidruros metálicos, complejos hibridados y boranos (Eberle et al., 2009).

El almacenamiento químico permite una disponibilidad indirecta de hidrógeno, como ocurre en disoluciones acuosas de amoníaco (NH<sub>3</sub>) o metanol (CH<sub>3</sub>OH). A diferencia de los combustibles portadores de hidrógeno en base a carbono, las sustancias nitrogenadas pueden desarrollar una combustión más limpia, pues sus productos de reacción son dinitrógeno (N<sub>2</sub>),

agua y bajas concentraciones de CO<sub>2</sub>. Como es el caso de la combustión de urea (CO<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) ( $\Delta H_{rxn}^0 = -635 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) (Elishav et al., 2017).

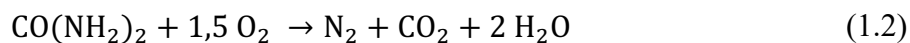
El interés energético sobre los compuestos nitrogenados, como la molécula de urea, surge principalmente cuando se le considera como un portador de amoníaco (57,7 %m/m) y a la vez, de hidrógeno (6,71 %m/m). Urea, es un compuesto estable a temperatura ambiente y presión atmosférica, no inflamable, cristalizable y almacenable en gránulos o pellets, permitiendo un almacenamiento y transporte fácil y seguro, a diferencia de otras sustancias con porcentaje mayor de hidrógeno como amoníaco (17,6 %m/m), hidracina (11,2 %m/m), metanol (12,6 %m/m) o ciclohexano (7,2 %m/m), todas consideradas como sustancias inflamables, tóxicas o peligrosas para el ser humano y el medio ambiente (Rollinson et al., 2011).

Uno de los principales compuestos químicos utilizados para el almacenamiento de amoníaco ha sido el amoniotrihidroborato (borano de amoníaco o borazano, BH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>), y en general, sales inorgánicas de amoníaco como el carbamato de amonio (H<sub>2</sub>NCOONH<sub>4</sub>). Tanto la urea como el carbamato de amonio, se presentan como interesantes candidatos para ser utilizados como combustible, pues se aproximan a los objetivos planteados por el Departamento de Energía de Estados Unidos (US DOE) para los materiales almacenadores de hidrógeno que pueden ser utilizados como combustibles (Lan et al., 2012). Algunos de los objetivos del US DOE a la fecha y proyectados al año 2025 para los materiales de almacenamiento de hidrógeno contemplan (U.S. DRIVE Partnership, 2017):

- Alta capacidad de almacenamiento, un mínimo de 6,5 %m/m de abundancia de H<sub>2</sub> y 50 g L<sup>-1</sup> disponibilidad de H<sub>2</sub> en el material
- Bajo costo, menor a 266 USD kg<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>

- Temperatura ambiental de operación entre -40 °C y 60 °C
- Baja toxicidad de un medio de almacenamiento, no explosivo y posiblemente inerte para agua y oxígeno

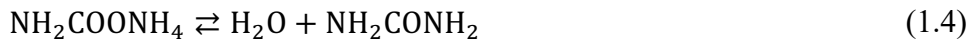
Por lo tanto, la urea se presenta como una alternativa atractiva para aplicaciones como combustible, especialmente, al ser considerado un material de almacenamiento seguro para amoníaco e hidrógeno, siendo apto para ser utilizado en sistemas de electro-oxidación como celdas de combustión directa, donde su degradación produce compuestos no tóxicos como CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>, según la siguiente reacción (Ye et al., 2018):



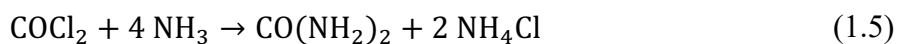
## 1.2 Producción industrial de urea

La producción industrial de urea a partir de CO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> se inicia en la década de 1920 con el desarrollo del proceso Bosch-Meiser. Según este proceso, para obtener una tonelada de urea, se consume alrededor de 0,75 toneladas de CO<sub>2</sub>, sin embargo, no se reconoce a la urea como una especie portadora o de captura de CO<sub>2</sub>, pues se liberan 2,27 toneladas de CO<sub>2</sub>-eq por tonelada de CO<sub>2</sub> utilizado (Rafiee et al., 2018). A la fecha, el proceso industrial continúa basándose en las mismas reacciones con requerimientos de presión superior a 100 atm y temperaturas por sobre los 180 °C, obteniendo como producto carbamato de amonio, que posteriormente, se deshidrata para generar urea y agua (Srinivas et al., 2012), como se presenta en las siguientes reacciones:





Otra alternativa para la producción de urea ha sido el uso de fosgeno ( $\text{COCl}_2$ ), un poderoso reactivo utilizado para generar grupos carbonilos debido a su centro altamente electrofílico, el cual puede ser atacado por alcoholes y aminas, permitiendo la formación de compuestos de interés agroquímico como urea (Andraos, 2011), según se describe en la reacción:



Sin embargo, el fosgeno es un compuesto altamente tóxico, e incluso, se utilizó como arma química en la Primera Guerra Mundial (1914-1918), donde fue conocido como "Estrella Blanca". Su uso y fabricación ha sido estrictamente regulado por la Convención de Armas Químicas (CWC - OPCW), por lo que, en la actualidad se buscan nuevas rutas de síntesis para la formación de carbonilos en compuestos nitrogenados o derivados de urea.

Algunos sustitutos al uso de fosgeno para la síntesis de compuestos nitrogenados han sido catalizadores o reactivos como el dimetilcarbonato, dimetilsulfato, etilencarbonato, bis(4-nitrofenil)carbonato, 1-1-carbonilbisimidazol, S,S-dimetilditiocarbonato, entre otros (Bigi et al., 2000; Shi et al., 2003; Wu et al., 2010).

La demanda por urea como compuesto nitrogenado para ser utilizado como fertilizante se ha incrementado considerablemente en los últimos años, superando al año 2010 las 60 Mt (Glibert et al., 2014), ver Figura 1.1. La producción industrial de urea representó alrededor del 55 % de la producción mundial de nitrógeno en el año 2017 y 2018, estimándose que la

demanda por urea para todo tipo de uso se incrementa desde 174,8 Mt en el año 2019 a cifras superiores a las 183 Mt al 2023 (International Fertilizer Association, 2018, 2019b, 2019a).

Suplir la demanda de urea como compuesto nitrogenado ha sido de interés tanto para la industria como para la academia, que buscan desarrollar nuevas alternativas a los procesos industriales convencionales intensivos en recursos.

Este proyecto de tesis propone una nueva vía alternativa para la síntesis de urea: la producción fotoelectroquímica. A la fecha, son muy pocos los trabajos reportados sobre la conversión fotoquímica o electroquímica de especies nitrogenadas como el anión nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) o nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) en presencia de  $\text{CO}_2$  para la síntesis de urea, aún cuando se ha observado que la generación de urea por estos métodos es factible de realizar a presión y temperatura ambiente. La síntesis fotoelectroquímica surge como una tecnología alternativa y atractiva de considerar frente a los procesos convencionales para la generación de compuestos nitrogenados, tanto para fines energéticos como para su uso agrícola.



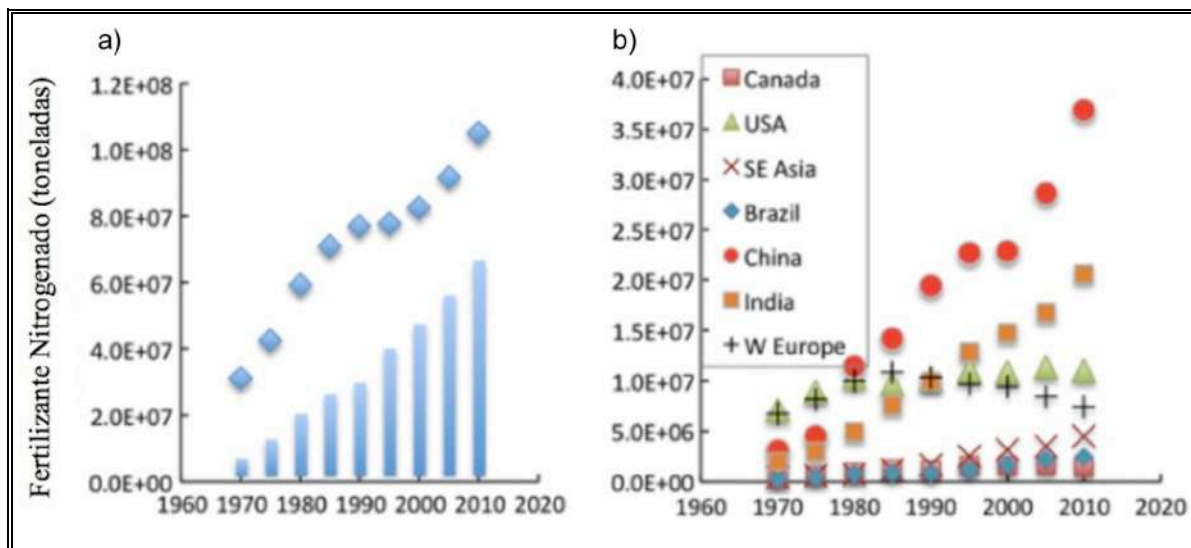


Figura 1.1: Demanda de fertilizantes nitrogenados desde 1970. a) Cantidad de fertilizante utilizado a nivel mundial (rombos) y fracción de nitrógeno consumido como urea (barras). b) Uso de fertilizante nitrogenado por región o país. Adaptado de P. M. Glibert et al. (2014)

### 1.3 Desarrollos en la producción fotoelectroquímica de urea

A la fecha no se han publicado investigaciones sobre la conversión fotoelectroquímica de  $\text{NO}_3^-$  en presencia de  $\text{CO}_2$  para la generación de urea. Por este motivo se ha realizado una revisión de los principales trabajos publicados en el ámbito de la fotoquímica y la electroquímica para la síntesis de urea. No obstante, bajo ambas metodologías existe una limitada cantidad de reportes publicados.

#### 1.3.1 Desarrollos en la producción electroquímica de urea

El primer reporte sobre la aplicación de la electroquímica para la obtención de urea fue realizado en el año 1995 por M. Shibata, K. Yoshida y N. Furuya, quienes desarrollaron

una síntesis electroquímica de urea, a presión y temperatura ambiente, mediante la reducción de  $\text{CO}_2$  con  $\text{NO}_3^-$  o  $\text{NO}_2^-$ , utilizando electrodos de difusión de gas, recubiertos con cobre (Cu) (Shibata et al., 1995). Este grupo de investigación evaluó la producción de urea utilizando diferentes concentraciones de  $\text{NO}_3^-$  o  $\text{NO}_2^-$  en presencia de  $\text{CO}_2$  o monóxido de carbono (CO), aplicando potenciales que van desde -2,5 V a -0,75 V (V vs SHE).

La Figura 1.2, presenta los productos generados en cada experiencia al utilizar tanto  $\text{NO}_3^-$  como  $\text{NO}_2^-$ . Es posible observar como en ambos casos al trabajar en potenciales más negativos disminuye la eficiencia en corriente para urea y especies nitrogenadas, dando paso a la formación de CO y de ácido fórmico (HCOOH).

A pesar de ser una primera aproximación a la producción electroquímica de urea, Shibata et al. (1995), determinan que al emplear  $\text{NO}_3^-$  como reactivo de partida, se incurre en una inferior eficiencia en corriente respecto al utilizar  $\text{NO}_2^-$  para la formación de urea. A su vez, observan que no hay mayor diferencia en este parámetro al utilizar concentraciones mayores a 0.1 M de  $\text{KNO}_2$  como electrolito, pero no estudiaron la influencia de pH, tiempos de trabajo o la concentración de los productos obtenidos. Siendo su conclusión la necesidad de emplear  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{CO}_2$  para formar urea con mayor eficiencia en corriente, la cual alcanza un 37%.

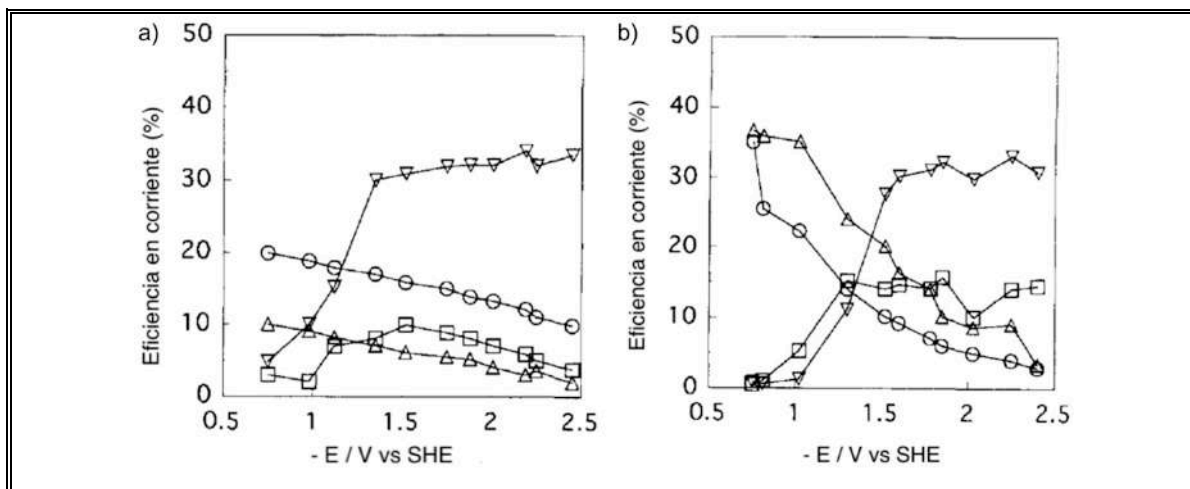
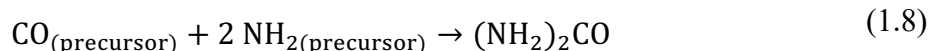
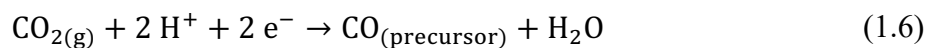


Figura 1.2: Eficiencia en corriente para productos de reducción de nitratos y nitritos en presencia de CO<sub>2</sub>. a) Nitratos, b) Nitritos. Productos: ○ NH<sub>3</sub>, □ HCOOH, ▽ CO, △ (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO

Posteriormente, el mismo grupo de investigación, sugiere que para obtener urea y generar el enlace C-N entre CO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub>, se requiere la formación de especies CO y de NH<sub>3</sub> activas. Se propone el uso de electrodos difusores de gas recubiertos con plata (Ag) y oro (Au), basándose en la premisa que estos metales catalizan la formación de CO mejor que Cu (Shibata et al., 1998d). En esta investigación Shibata y sus colaboradores, plantean que la presencia de especies precursoras que reaccionan para dar lugar a urea, según las siguientes reacciones:



El uso de metales como Ag o Au en la síntesis de urea, permite obtener una eficiencia máxima en corriente de 38% y 26%, respectivamente, no obstante, este resultado no es muy distante al 37% obtenido en sus trabajos previos al utilizar electrodos recubiertos con Cu.

Posteriormente, se replican los experimentos utilizando difusores de gas recubiertos con metales catalizadores del grupo 6 (Cr y Mo), grupo 7 (Mn), grupo 8 (Ru), grupo 9 (Co, Rh e Ir) grupo 10 (Ni, Pd y Pt), grupo 11 (Cu, Ag y Au), grupo 12 (Zn y Cd), grupo 13 (In y Tl) y grupo 14 (Sn y Pb) (Shibata et al., 1998a, 1998b). Es posible concluir de estos trabajos, que la mayor eficiencia en corriente respecto a la formación de urea se obtiene utilizando como catalizador cadmio (Cd), cinc (Zn) y Cu. Esto se debe principalmente, a que los resultados obtenidos demostraron, la alta eficiencia en corriente que presentan estos catalizadores a la reducción de  $\text{CO}_2$  a CO y  $\text{NO}_x^-$  a amoníaco, reforzando la idea de la formación de especies precursoras para la generación de urea.

Las Tabla 1.1 y Tabla 1.2, presentan los resultados obtenidos por el grupo de investigación de M. Shibata. En ambos casos no se observó la formación de urea utilizando catalizadores pertenecientes al grupo del 6 al 10.

Tabla 1.1: Máximas Eficiencias Farádicas para formación de urea utilizando nitrato, según catalizador y potencial utilizado. Adaptado desde Shibata et al., 1998

Grupo	Catalizador	Máxima Eficiencia Farádica, %	Potencial, V SHE
11	Cu	22	-2,25
	Ag	10	-2
	Au	0	-0,5 a -2,5
12	Zn	37	-1,75
	Cd	20	-2
13	In	2	-2,25
	Tl	1	-1,5
14	Sn	2	-2,25
	Pb	4	-1,5

Tabla 1.2: Máximas Eficiencias Farádicas para formación de urea utilizando nitrito, según catalizador y potencial utilizado. Adaptado desde Shibata et al., 1998

Grupo	Catalizador	Máxima Eficiencia Farádica, %	Potencial, V SHE
11	Cu	37	-0,75
	Ag	37	-0,75
	Au	26	-1,8
12	Zn	~50	< -1
	Cd	55	-1
13	In	32	-1,3
	Tl	13	-2,5
14	Sn	9	-1,5
	Pb	6	-1

Al utilizar electrodos con catalizadores de boruro como  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{CrB}$ ,  $\text{ZrB}_2$ ,  $\text{NbB}_2$ ,  $\text{MoB}$  y  $\text{WB}$  (Shibata et al., 1998c), se obtuvo una máxima eficiencia en corriente de 33% para

formación de urea empleando electrodos con  $ZrBr_2$  a potencial de  $-1,3$  V SHE. Sin embargo, estos resultados son similares o inferiores al uso de metales catalizadores. Por otra parte, al emplear ftalocianinas de metales catalizadores del grupo 6 al 14 (M-Pc) y utilizando  $NO_2^-$  como electrolito, se observó que a potencial de  $-1,5$  V SHE, el mayor rendimiento se obtuvo con Ni-Pc, seguido de Co-Pc y Pd-Pc, cuyos resultados fueron 41%, 38% y 23% respectivamente, valores muy superiores a los catalizadores Cu-Pc y Zn-Pc de 13% y 8% respectivamente (Shibata & Furuya, 2001). Sin embargo, no fue posible detectar urea al utilizar  $NO_3^-$  como electrolito, atribuyendo estos resultados a la poca o nula reducción de  $NO_3^-$  a  $NH_3$  sobre estos catalizadores (Shibata & Furuya, 2003). Los resultados obtenidos al utilizar M-Pc, no resultan ser sobresalientes al compararlos con los valores obtenidos al emplear como electrodos con catalizadores recubiertos solo con Zn o Cu.

Palanisamy Siva y sus colaboradores, en el año 2017, retoman la idea de generar urea mediante electroquímica, pues los estudios realizados por Shibata han demostrado que es factible reducir  $CO_2$  y  $NO_3^-$  para generar enlaces C-N. Este grupo de investigación plantea que utilizar Ag o Au, se ve limitado por sus costos, disponibilidad y durabilidad en aplicaciones, por lo que propone utilizar un electrodo de acero inoxidable (SS) recubierto con nanopartículas de Fe-TiO<sub>3</sub> como cátodo (SS/FeTiO<sub>3</sub>) y un electrodo de SS sin recubrir como ánodo (Siva et al., 2017).

Siva et al. (2017), caracterizan la formación de urea mediante espectroscopía UV, determinando que las señales de absorción a 217 nm y 355 nm demuestran la presencia de urea. En este trabajo se utilizó 1 M de  $NaHCO_3$  y 0,2 M de  $KNO_2$ , aplicando un potencial de 4 V sobre los electrodos propuestos y con áreas de  $16\text{ cm}^2$ , trabajando de esta forma con densidades de corriente inferiores a  $10\text{ mA cm}^{-2}$ .

El trabajo desarrollado por Siva et al. (2017), abre la oportunidad de utilizar materiales de mayor accesibilidad y menor costo para la generación de electrodos de mayor tamaño. No obstante, en esta investigación, no se cuantifica productos ni posibles subproductos. En la Figura 1.3, se presenta el espectro UV obtenido como resultado de la electrólisis realizada, sin embargo, se tiene conocimiento que  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NO}_2^-$  presentan una señal cercana a 300 nm y 354 nm respectivamente (Jiao et al., 2013), de modo que es difícil comprobar que el resultado presentado corresponda efectivamente a la formación de la molécula de urea.

Otro reciente avance en la conversión electroquímica de  $\text{CO}_2$  y  $\text{NO}_3^-$  a urea, fue el trabajo desarrollado por Duraisamy Saravanakumar en el año 2017. En esta investigación se utiliza ITO como electrodo soporte sobre el cual se deposita un compuesto de dióxido de titanio y Nafión ( $\text{TiO}_2$ -Nafión). Se utilizó una disolución de 0,1 M de  $\text{KNO}_3$  a pH 4,3, saturada en  $\text{CO}_2$ , la cual fue electrolizada a -0,98 V Ag/AgCl (-0,78 V SHE) durante 2 h a temperatura ambiente. Se cuantifican como productos CO,  $\text{NH}_3$  y urea en concentraciones de 1,95, 0,55 y 0,33  $\mu\text{mol h}^{-1}$  (Saravanakumar et al., 2017). Cabe señalar que este trabajo, basándose en las teorías planteadas por Shibata et al., también plantea la formación de las especies CO y  $\text{NH}_2$  precursoras.

Narayanappa Sivasankar et al. (2013), también basándose en los trabajos de Shibata et al., presentó una patente para la producción electroquímica de urea a partir de  $\text{CO}_2$  y  $\text{NO}_x$  (Sivasankar et al., 2013). El sistema propuesto, ver Figura 1.4, busca realizar la reducción de ambas especies generando subproductos, que a su vez son reducidos electroquímicamente en presencia de un catalizador heterocíclico para generar urea.

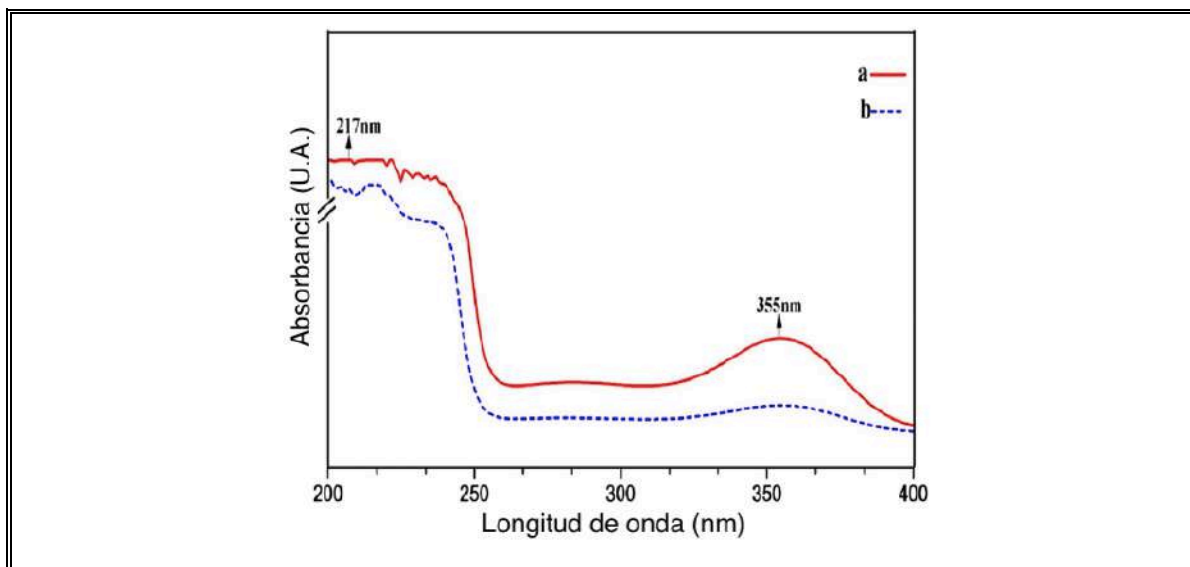


Figura 1.3: Espectro UV de  $\text{CO}_2$  en 1 M  $\text{NaHCO}_3$  y 0,2 M  $\text{KNO}_2$  luego de reducción con SS/ $\text{FeTiO}_3$  según síntesis de catalizador: a) microondas y b) coprecipitación.

Obtenido de Siva et al. (2017)

Según la patente presentada por Sivasankar y colaboradores (2013), fue posible obtener un rendimiento del 100% en urea, al trabajar con un cátodo de acero inoxidable 316 y catalizadores de aminas heterocíclicas aromáticas, como por ejemplo, 30 mM de imidazol en una disolución de KCl y  $\text{KNO}_2$  a potenciales de -1,4 V SCE (-1,15 V SHE). Al repetir la experiencia utilizando cátodos de cobre y una disolución de  $\sim 0.5$  M de  $\text{NaHCO}_3$  y de  $\text{KNO}_2$  como electrolito a -1 V SCE (-0,75 V SHE), no fue posible obtener urea sin presencia de catalizador, al incluir 30 mM de imidazol se obtuvo como rendimiento 1% urea y 99% acetona.



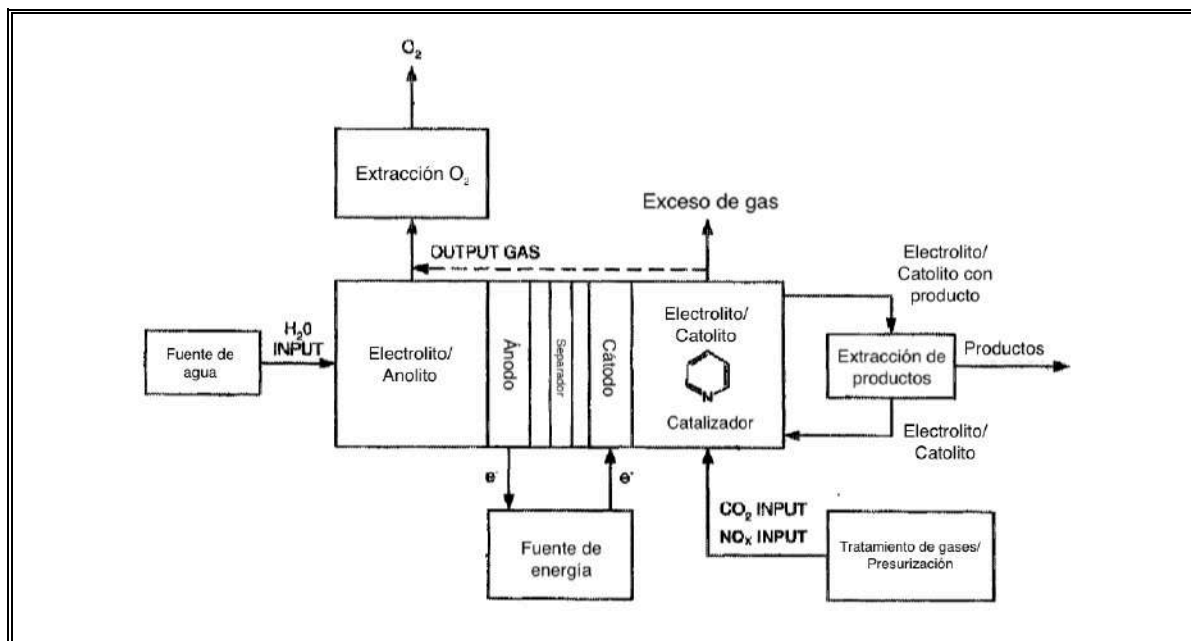


Figura 1.4: Diagrama de flujo para sistema presentado en patente, utilizando aminas heterocíclicas aromáticas. Adaptado de Sivasankar et al. (2013)

Si bien, los procesos electroquímicos, se presentan como una alternativa para sintetizar urea a temperatura ambiente, dando la posibilidad de reemplazar o complementar la producción industrial, éstos aún requieren de elevados sobrepotenciales para generar la reducción de  $\text{NO}_3^-$  y formación de urea. Por otro lado, la falta de información en los reportes estudiados, respecto a la selectividad o formación de subproductos, no permite determinar el real alcance que puede lograr el uso de la electroquímica como tecnología escalable, considerando los sobrepotenciales que deben ser aplicados tanto para la reducción de  $\text{NO}_3^-$  como para la oxidación de  $\text{H}_2\text{O}$ .

### 1.3.2 Desarrollos en la producción fotoquímica de urea

La producción fotoquímica de urea fue reportada por primera vez en el año 1998 por S. Kuwabata, H. Yamauchi y H. Yoneyama, y fue obtenida como producto de la reducción simultánea de  $\text{CO}_2$  y  $\text{NO}_3^-$ , utilizando nanocristales (1,0 – 7,5 nm) de dióxido de titanio (Q-TiO<sub>2</sub>) inmovilizados en una película de gel de polivinilpirrolidona (Q-TiO<sub>2</sub>/PVPD), y el uso de una lámpara de mercurio (Hg) de 500 W (Kuwabata et al., 1998).

Kuwabata et al. (1998) reportan como resultado de una reducción fotoquímica de 5 horas, una concentración de urea cercana a 1,9 mM, usando una película de Q-TiO<sub>2</sub>/PVPD en disoluciones de carbonato de polipropileno (PC) saturadas con  $\text{CO}_2$  y en presencia de  $\text{LiNO}_3$ , utilizando 2-propanol como especie donador de electrones. Sin embargo, al replicar el experimento utilizando suspensiones de Q-TiO<sub>2</sub> coloidal y TiO<sub>2</sub> P-25 coloidal, bajo las mismas condiciones, obtuvieron una concentración aproximada de  $7,3 \cdot 10^{-2}$  mM y  $3,3 \cdot 10^{-2}$  mM respectivamente.

Los resultados obtenidos por la película de Q-TiO<sub>2</sub>/PVPD sorprenden, ya que se esperaba una menor concentración de urea como producto, en comparación a utilizar partículas en suspensión, esto debido a la creencia de que al fijar las partículas de Q-TiO<sub>2</sub> en una película polimérica, se disminuye el área activa expuesta a los reactantes en la disolución. Kuwabata y colaboradores (1998), sin embargo, justificaron sus resultados estudiando la fotooxidación de la urea formada, determinando que tanto urea como 2-propanol compiten por los sitios activos en la superficie de Q-TiO<sub>2</sub> en suspensión, por lo que una vez formada, puede degradarse y disminuir su concentración en el medio.

Tabla 1.3: Productos obtenidos por reacciones fotoinducidas de reducción de  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{CO}_2$  utilizando diferentes tipos de catalizadores en base a  $\text{TiO}_2$ . Adaptado desde Kuwabata et al., 1998

Catalizador	Solvente	Cantidad de productos ( $\mu\text{mol}$ )					
		Urea	Acetona	Metanol	$\text{NH}_4^+$	$\text{H}_2$	$\text{Ti}^{3+}$
Q- $\text{TiO}_2$ /PVPD	PC	5.6	61.0	1.2	2.7	0.18	0.14
Q- $\text{TiO}_2$ coloidal	PC	0.22	2.5	0.12	0	0	0
P-25 $\text{TiO}_2$ /PVPD	PC	2.3	30.1	0.04	1.2	0.08	-
P-25 coloidal	PC	0.1	1.1	0.05	0	0.06	-
P-25 Q- $\text{TiO}_2$ /PVPD	$\text{H}_2\text{O}$	0	0.07	0	0	0.01	-

Utilizar partículas en suspensión incrementa la frecuencia de colisión e interacción entre urea con su superficie, lo que genera una mayor reacción y por lo tanto un incremento en la degradación de los productos ya formados (Kuwabata et al., 1998).

Este grupo determinó que la concentración de los posibles productos asociados a la degradación de urea por fotooxidación, no contribuyen a reacciones secundarias que dan lugar a la formación de subproductos como metanol, amoníaco, acetona e hidrógeno. Las concentraciones observadas para los subproductos permanecen proporcionales a la formación de urea, tanto para la película de Q- $\text{TiO}_2$ /PVPD como para suspensiones coloidales de Q- $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  P-25, según se observa en la Tabla 1.3, cuyos resultados se obtuvieron luego de realizar reducciones fotoquímicas durante 5 horas.

En la investigación realizada por Kuwabata et al. (1998), se estudia el uso de  $\text{NH}_2\text{OH}$  y  $\text{NO}$  como fuentes de nitrógeno, pues son especies intermediarias de la reducción de  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NH}_4^+$ . Replicando las condiciones experimentales para la película de Q- $\text{TiO}_2$ /PVPD y considerando 1 hora de reducción fotoquímica, obtienen como producto concentraciones de

urea cercanas a 5,6 y 2,9 mM para  $\text{NH}_2\text{OH}$  y  $\text{NO}$ , respectivamente. Al obtener concentraciones mayores, se concluye que el paso limitante para la producción fotoquímica de urea es la formación de especies reducidas de  $\text{NO}_3^-$ .

Liu, Torimoto y Yoneyama (1998), generaron urea en una concentración cercana a 3 mM sobre una película de nanocristales de  $\text{TiO}_2$  incrustados en matrices de  $\text{SiO}_2$  (Q- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ). Este experimento propuso la reducción fotoquímica de  $\text{CO}_2$ , el cual fue saturado en una solución de  $\text{LiNO}_3$ , utilizando 2-propanol como donador de electrones, posteriormente el sistema fue iluminado con una lámpara de Hg de 500 W en un periodo de 5 horas.

Este trabajo reportó que la selectividad de la reacción para generar urea, respecto a otros productos como formiato ( $\text{HCO}_2^-$ ) y  $\text{CO}$ , es influenciado por el tipo de solvente utilizado como medio y su constante dieléctrica (B.-J. Liu et al., 1998). Lo anterior, fue evaluado previamente por el mismo grupo de investigación en estudios de reducciones fotoinducidas de  $\text{CO}_2$ , utilizando como solventes tetracloruro de carbono, diclorometano, 2-propanol, etilenglicol monoetileter, acetonitrilo, sulfolano, propilencarbonato y agua, obteniendo, en este último medio, una completa reducción de  $\text{CO}_2$  a ácido fórmico (Torimoto et al., 1998). La Tabla 1.4, resume el efecto de la constante dieléctrica de los solventes utilizados para la síntesis fotoquímica de urea, propuesta por Liu y colaboradores (1998).

El trabajo presentado por Liu et al. (1998), también demostró que la reacción de reducción de  $\text{NO}_3^-$  es el paso limitante para la producción de urea y  $\text{NH}_3$  como productos de síntesis. Sus experimentos demostraron que la concentración de productos como urea y  $\text{NH}_3$  se incrementan al aumentar la concentración de  $\text{NO}_3^-$ , a diferencia de la concentración de  $\text{HCO}_2^-$  que se mantuvo relativamente constante.

Tabla 1.4: Productos obtenidos por reacción fotoinducida de reducción de  $\text{LiCO}_3$  en medios con diferente constante dieléctrica saturados con  $\text{CO}_2$ . Adaptado de Liu et al., 1998

Solvente	Constante dieléctrica, $\epsilon$	Cantidad de productos (mM) <sup>(a)</sup>			
		Urea	$\text{NH}_3$	$\text{HCO}_2^-$	CO
Etilenglicol monoetileter	29.6	1.00	0.20	0.80	0.50
Acetonitrilo	37.5	1.15	0.15	0.70	0.20
Sulfolano	43.0	1.00	0.20	0.40	0.25
PC	69.0	0.85	0.25	0.10	0.05
Agua	78.5	2.75	0.75	0.10	0.05

<sup>a</sup>Calculado a partir de datos reportados en gráficos y considerando 5  $\text{cm}^3$  de disolución utilizada en la celda

Liu y colaboradores (1998) obtuvieron resultados similares a los presentados por Kuwabata et al. (1998), al utilizar partículas de  $\text{TiO}_2$  fijas en una superficie, justificando que la película de  $\text{Q-TiO}_2/\text{SiO}_2$  tiene una mayor actividad fotoquímica, puesto que las partículas presentan un desplazamiento negativo en el borde de la banda de conducción provocado por el efecto de la cuantización y la superficie específica estimada en  $290 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

Shchukin y Möhwald (2005), desarrollaron reacciones en microambientes confinados para la síntesis de materiales complejos, permitiendo obtener especificidad en dimensiones, estructura y morfología (Shchukin & Möhwald, 2005). Estos microambientes corresponden a cápsulas de polielectrolito, conformado por hidrocloreuro de polilamina (PAH) y sulfonato de poliestireno (PSS), los que permiten la permeabilidad a macromoléculas y nanopartículas inorgánicas, según sea el solvente, pH o fuerza iónica del medio. Bajo esta metodología fue posible realizar la síntesis fotoinducida de urea sobre nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , utilizando como precursor  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{CO}_2$ , donde el alcohol polivinílico (PVA) cumple el rol de donador

de electrones. La Figura 1.5, presenta un esquema de ensamblado para estos microrreactores esféricos.

Este grupo reportó la obtención de una concentración cercana a 1,1 mM de urea, utilizando cápsulas o microrreactores esféricos con 2,2  $\mu\text{m}$  de diámetro, en un medio acuoso saturado con  $\text{CO}_2$  en presencia de  $\text{NaNO}_3$ , seguido de 5 horas iluminación con una lámpara de Xe-Hg de 200 W. En estos experimentos, fue posible observar un leve incremento en la concentración de urea a 1,7 mM, al incorporar nanodepósitos de Cu sobre las partículas de  $\text{TiO}_2$ . En este caso, se plantea una fotorreducción simultánea sobre las partículas de  $\text{TiO}_2$  y la superficie del Cu, incrementando la reducción de los iones de  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NH}_4^+$ , considerado como el paso determinante para la formación de urea.

El trabajo de Shchukin y Möhwald (2005) plantea que la principal ventaja de utilizar microrreactores, es el control sobre los reactivos en el volumen determinado para la reacción. Además, el confinamiento y la capacidad de controlar el flujo de entrada de las sustancias, da la posibilidad de modelar otros procesos como los fenómenos bioquímicos de células vivas.

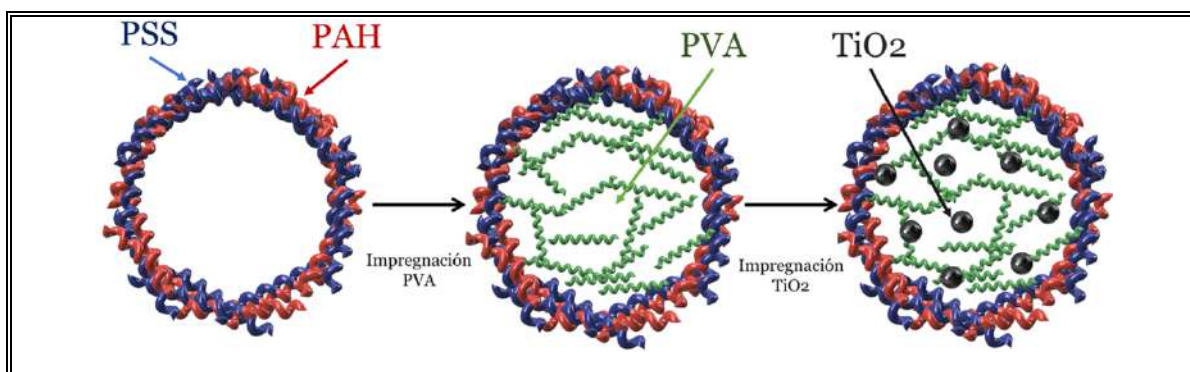


Figura 1.5: Ilustración esquemática del ensamblado del microrreactor esférico.

Adaptado de Shchukin et al. (2005)

Ustinovich, Shchukin y Sviridov (2005), reportaron la síntesis de urea, fotoinduciendo la reducción de CO<sub>2</sub> en presencia de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> bajo una lámpara de Hg de 120 W, utilizando TiO<sub>2</sub> estabilizado en emulsiones de perflurodecalina (PFD) y 2-propanol como especie donador de electrones. En estas condiciones y luego de una hora de iluminación, se obtuvo concentraciones cercanas a 0,54 mM y 1,1 mM de urea, utilizando PFD:TiO<sub>2</sub> y PFD:TiO<sub>2</sub>/Cu, respectivamente (Ustinovich et al., 2005). La alta eficiencia y selectividad observada en la formación de urea, según se observa en la Tabla 1.5, se atribuye a una alta concentración de CO<sub>2</sub> en la fase oleica, otorgando condiciones favorables para estabilizar especies intermedias, permitiendo la formación de enlaces C-N.

Ustinovich y colaboradores, demostraron que las emulsiones de PFD son capaces de disolver una cantidad considerable de O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, 45 mL 100 mL<sup>-1</sup> y 134 mL 100 mL<sup>-1</sup>, respectivamente, proceso que normalmente requiere de altas presiones. Esta metodología no solo permite realizar fotorreducciones, si no también, la posibilidad de concentrar diferentes compuestos orgánicos, ya sean sustratos, intermediarios o productos, favoreciendo las reacciones inducidas por luz.

Tabla 1.5: Razón de fotoproducción de urea y formiato a partir de una disolución de 0,1 M NaNO<sub>3</sub> saturada en CO<sub>2</sub>, utilizando diferentes catalizadores de TiO<sub>2</sub>. Adaptado de Ustinovich et al., 2015

Catalizador	Concentración (mM h <sup>-1</sup> ) <sup>(a)</sup>		Razón Urea-Formiato
	Urea	Formiato	
TiO <sub>2</sub>	0.28	0.11	2,5:1
TiO <sub>2</sub> /Cu	0.40	0.050	8,0:1
PFD: TiO <sub>2</sub>	0.58	0.15	3,9:1
PFD: TiO <sub>2</sub> /Cu	1.12	0.025	45:1

<sup>a</sup>Valor estimado de datos reportados en gráficos

Es importante señalar que Ustinovich y colaboradores (2005), establecieron que emplear concentraciones superiores a 1,0 M de  $\text{NaNO}_3$  como fuente de N, no genera un incremento significativo en la concentración de urea. Por lo tanto, esta concentración es el valor límite de saturación de  $\text{NaNO}_3$  en disoluciones utilizadas para la producción fotoquímica de urea.

Srinivas y colaboradores (2012), estudiaron la generación de urea utilizando soluciones de  $\text{KNO}_3$  como fuente de N en presencia de 2-propanol o de ácido oxálico como donador de electrones, los cuales podrían generar *in-situ*  $\text{CO}_2$  como producto de reacción (Srinivas et al., 2012). Luego de 6 horas de iluminación utilizando una lámpara de Hg de 250 W, fue posible obtener concentraciones de urea cercanas a 0,20 mM, 0,10 mM y 0,31 mM, respectivamente, utilizando nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , titanato de hierro ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ ) y titanato de hierro soportado sobre zeolita Socony Mobil-5 de intercambio protónico ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5/\text{HZSM-5}$ ).

El trabajo de Srinivas (2012), demostró que utilizar  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5/\text{HZSM-5}$ , promueve la separación de las cargas que contribuyen a incrementar la selectividad por urea, además de presentar una alta adsorción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{NH}_3$ , los cuales, según este grupo de investigación, son generados *in-situ* sobre la superficie. La propiedad de adsorción de la superficie soporte permite inhibir la polimerización de los productos, facilitando la condensación para la formación de urea.

La Tabla 1.6, resume la mayor concentración de urea obtenida en cada uno de los trabajos estudiados en esta sección, considerando la configuración experimental propuesta por cada autor (Anexo 1). Puesto que las diferentes síntesis fotoquímicas de urea fueron realizadas en condiciones experimentales diferentes, la comparación directa de los



resultados obtenidos se ve muy limitada. Por este motivo, se consideró, principalmente, la concentración de urea reportada, la cual fue normalizada por las horas de iluminación utilizadas en cada experimento. No se consideró rendimientos de reacción o rendimientos cuánticos, pues estos datos no fueron reportados en la mayoría de los casos.

Según se observa en la Tabla 1.6, al normalizar la concentración de urea por el número de horas de iluminación, el medio de reacción o soporte utilizado juegan un papel importante en la estabilización, tanto de los reactivos como de especies intermediarias para la obtención de urea. La emulsión de PFD permite disolver grandes concentraciones de sustratos gaseosos a presión ambiente, aumentando la disponibilidad de  $\text{CO}_2$ , lo que favorece la formación de urea y a su vez, permite estabilizar las partículas de  $\text{TiO}_2$ . Además, el uso de especies reducidas como  $\text{NO}$  o  $\text{NH}_2\text{OH}$  como fuente de nitrógeno (N), favorece la generación de especies intermedias, las que participan de la formación de urea, modificando la selectividad por los subproductos como demostró Kuwataba y colaboradores (1998).

Contrario a lo que se pensaba, utilizar partículas de  $\text{TiO}_2$  soportadas, favorece en algunos casos la síntesis de urea. Modificar el tamaño de las partículas soportadas, permite modificar el *band-gap* del semiconductor. Se debe tener en consideración, que las reacciones sobre partículas soportadas se ven influenciadas por fenómenos de difusión, que pueden ser controlados con mayor facilidad. Además, el uso de superficies soporte permite evitar la aglomeración de las partículas, reducir el apantallamiento a la iluminación y evitar que las reacciones dependan de los fenómenos de colisión de partículas, permitiendo, además, una mejor adsorción e incluso incrementar la selectividad espacial de reactantes y productos.

Tabla 1.6: Concentraciones urea sintetizadas por fotorreducción de fuentes de N en presencia de fuentes de C.

Autor	Catalizador	Fuente de C	Fuente de N	Solvente	Iluminación, h	Urea, mM	Urea, mM h <sup>-1</sup>
Kuwabata et al., 1998	Q-TiO <sub>2</sub> /PVPD	CO <sub>2</sub> , sat.	NH <sub>2</sub> OH 0,020 M <sup>a</sup>	PC	1	5,7 <sup>(a,c)</sup>	5,7
Liu et al., 1998	Q-TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> , sat.	LiNO <sub>3</sub> 0,020 M	H <sub>2</sub> O	5	2,75 <sup>(b)</sup>	0,55
Shchukin et al., 2005	Cu/TiO <sub>2</sub> -PVA-PAH/PSS (2.2 μm diámetro)	CO <sub>2</sub> , sat.	NaNO <sub>3</sub> 0,1 M	H <sub>2</sub> O	5	1,72 <sup>(c)</sup>	0,34
Ustinovich et al., 2005	Cu/TiO <sub>2</sub> :PFD	CO <sub>2</sub> , sat.	NaNO <sub>3</sub> 1,0 M	PDF:H <sub>2</sub> O	1	1,1 <sup>(c,d)</sup>	1,1
Srinivas et al., 2012	Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> (10wt%)/HZSM-5	2-propanol 1 v/v%	KNO <sub>3</sub> 0,016 M	H <sub>2</sub> O	6	0,31 <sup>(e)</sup>	0,052

<sup>a</sup>Calculado a partir de 3 cm<sup>3</sup> de disolución de carbonato de propileno utilizando en la celda. <sup>b</sup>Calculado a partir de datos de gráficos y considerando 5 cm<sup>3</sup> de la disolución utilizada en la celda. <sup>c</sup>Valor estimado desde datos reportados en gráficos. <sup>d</sup>Valor reportado en mmol L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, se presenta el valor normalizado por horas de iluminación. <sup>e</sup>Valor original en ppm.

Lo anterior es importante de considerar, pensando en el escalamiento de esta tecnología, pues separar o recuperar partículas en suspensión desde un medio de reacción, mediante uso de sistemas de filtración u operaciones unitarias más complejas, puede implicar un incremento de los costos de producción.

Todos los productos reportados en los trabajos estudiados anteriormente se presentan en el Anexo A, donde se reúnen, además, las condiciones experimentales y las concentraciones reportadas.

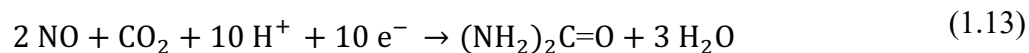
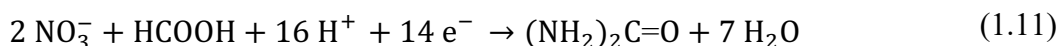
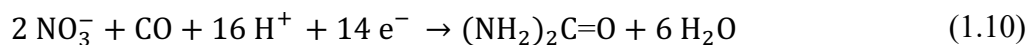
Si bien cada configuración experimental planteada presenta una mejora o una innovación tecnológica a la síntesis fotoquímica de urea, aún quedan muchas aristas por explorar en la aplicación de superficies semiconductoras como TiO<sub>2</sub> para la producción de urea.

### 1.3.3 Reacciones y mecanismos propuestos para la síntesis fotoquímica de urea

Actualmente, aún no se conoce con claridad el mecanismo de formación de urea, mediante reacciones fotoinducidas. El trabajo desarrollado por Kuwabata y colaboradores (1998), se plantea que la urea debería formarse por la reducción simultánea de  $\text{CO}_2$  y  $\text{NO}_3^-$ . Esta reducción requiere de  $16 e^-$  para obtener 1 mol de producto según la siguiente reacción multielectrónica:



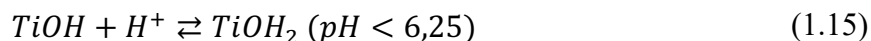
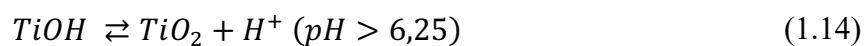
También se proponen las siguientes reacciones de reducción para la formación de urea, dependiendo de la fuente de carbono o nitrógeno utilizada en las síntesis fotoinducidas presentadas previamente:



En cada reacción, es viable formar urea mediante la reducción multielectrónica de los sustratos. Estas reducciones son posibles gracias a la participación de semiconductores que permiten este tipo de transferencia. Particularmente, se han reportado que al utilizar semiconductores en tamaños cuánticos ( $\sim 1$  a  $\sim 5$  nm), su actividad fotoquímica se ve

incrementada en este tipo de reacciones (Kuwabata et al., 1998; X. Li et al., 2019; Mohamed et al., 2011).

Se ha reportado, además, la importancia de controlar el pH del medio, considerando el requerimiento de protones para obtener productos reducidos desde especies nitrogenadas como  $\text{NO}_3^-$  (Kominami et al., 2001, 2005). Al realizar la fotocatalisis con  $\text{TiO}_2$  en un medio con pH inferior al pH de punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) de 6,25, se favorece la interacción electroestática entre especies como  $\text{NO}_3^-$  y la superficie del  $\text{TiO}_2$  (Tugaoen et al., 2017):



Shchukin y colaboradores (2005), introdujeron la idea que la etapa limitante para la síntesis fotoquímica de urea corresponde a la reducción de  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NH}_4^+$ . Esta última especie debería reaccionar con el ion radical  $\text{CO}^\bullet$  para producir urea (Shchukin & Möhwald, 2005). Srinivas y colaboradores (2012), también acuñan el concepto de la formación de un ion radical según sea el donador de electrones utilizado, ya sea ácido oxálico o 2-propanol. En el caso de utilizar ácido oxálico, se plantea la formación del ion radical  $\text{CO}_2^{\bullet-}$ , especie muy activa con una mayor capacidad de reducción ( $E_{\text{CO}_2/\text{CO}_2^{\bullet-}}^0 = -1,8 \text{ V}$ ). Su formación se describe en la siguiente reacción:



A su vez, el  $\text{CO}_2$  formado en la ecuación anterior, difunde en el medio acuoso produciendo ácido carbónico, que se disocia liberando protones al medio. Luego,  $\text{NO}_3^-$  puede ser adsorbido sobre la superficie de  $\text{TiO}_2$ , donde ocurre la reducción dando lugar a  $\text{NH}_4^+$  mediante 10 electrones fotogenerados, según la reacción:



Para evitar o disminuir la formación de  $\text{NH}_4^+$  como producto principal, Srinivas y colaboradores (2012), plantean el uso de  $\text{TiO}_2$  soportado en zeolita. Este soporte daría estabilidad a las especies intermedias de la reducción de  $\text{NO}_3^-$  mediante el mecanismo propuesto en la Figura 1.6.

Kuwabata y colaboradores (1998), proponen que en las reacciones de reducción fotoinducidas, donde se utiliza 2-propanol como donador de electrones, se obtiene como producto principal, acetona ( $\text{CO}(\text{CH}_3)_2$ ). La formación de acetona es favorecida termodinámicamente con un  $\Delta G$  de reacción estimado en  $-1,059 \text{ kJ mol}^{-1}$ , según la ecuación:

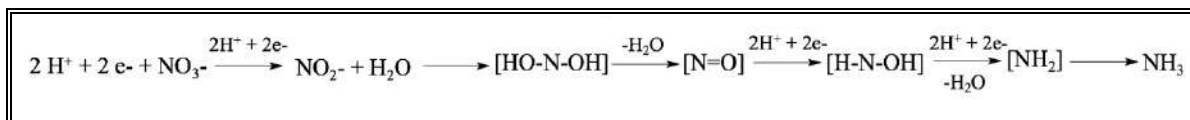
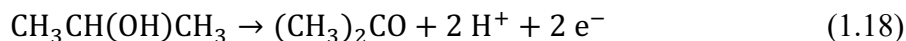
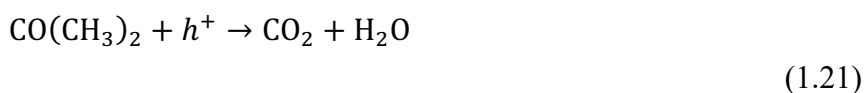
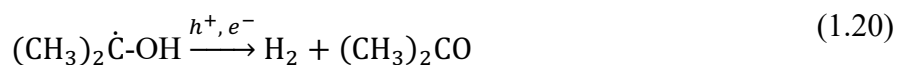
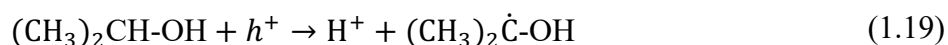


Figura 1.6: Representación especulativa de estabilización de especies intermediarias durante reducción de nitrato y prevención de oxidación de amoníaco sobre  $\text{TiO}_2$ -zeolitas. Adaptado de Srinivas et al. (2012)

Además, utilizar 2-propanol como especie donador de electrones, supone la formación del ion radical  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{-OH}$ , el cual podría capturar los huecos de la banda de valencia del  $\text{TiO}_2$  generando acetona, y a su vez, permanecería reaccionado para producir  $\text{CO}_2$  en el medio, según se describe en las siguientes reacciones (Srinivas et al., 2012):



Srinivas y colaboradores (2012), proponen dos mecanismos especulativos para describir la formación la urea, en ambos se asume que las especies  $\text{CO}_2$  y  $\text{NH}_4^+$  generadas in-situ, reaccionan para dar lugar a una amida. En el primer mecanismo la amida sufre de una hidroxilación con un radical hidroxilo, seguida de una aminación para formar carbamato y su subsecuente deshidratación da lugar a urea. En el segundo mecanismo, la amida sufre una oxidación para generar un aminoácido que reacciona con amoniac para luego deshidratarse formando urea. Los mecanismos especulativos se desarrollan en la Figura 1.7.

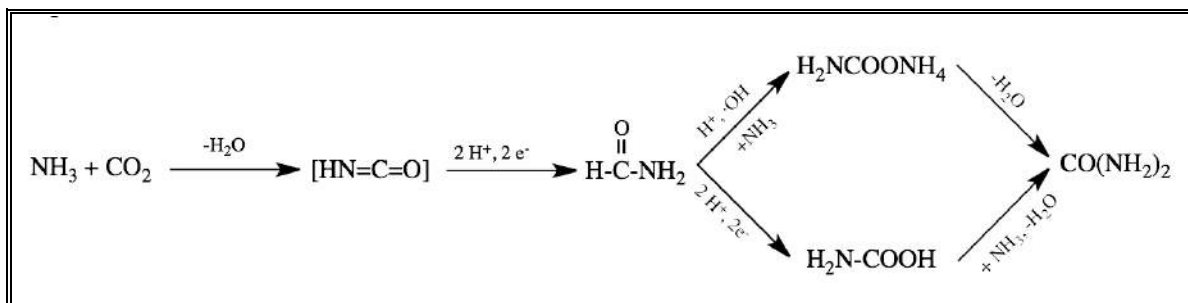


Figura 1.7: Mecanismo especulativo para la formación de urea vía formación de aminoácido y formación de amida. Adaptado desde Srinivas et al. (2012)

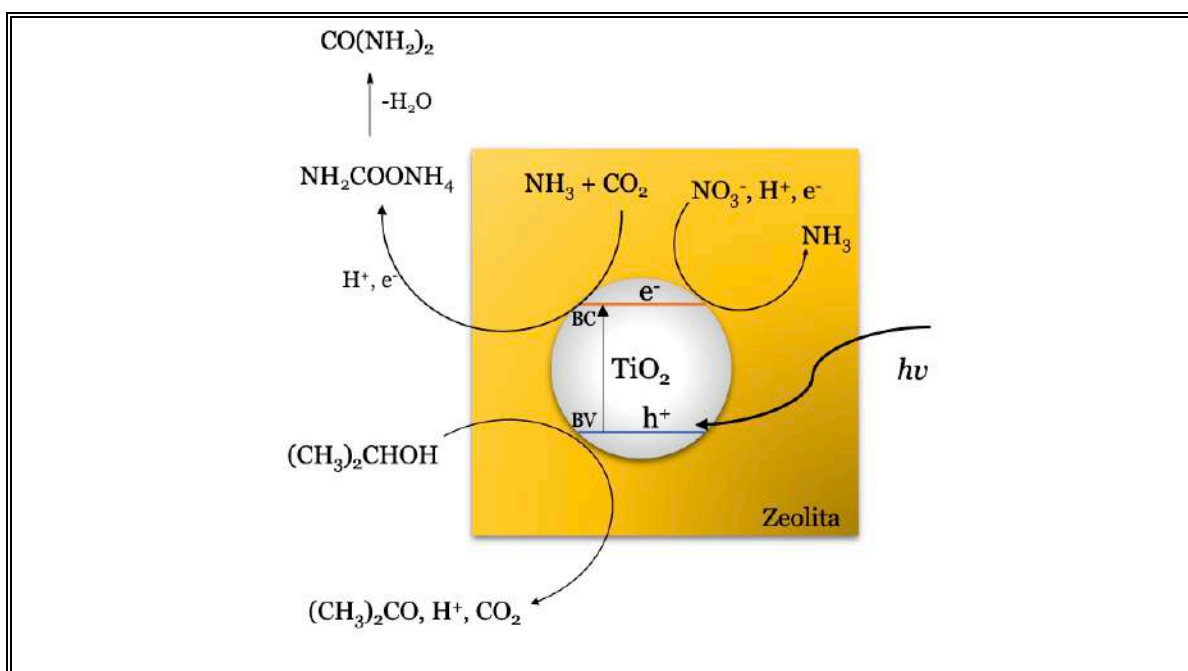


Figura 1.8: Representación esquemática de formación de urea sobre  $\text{TiO}_2$  soportado en zeolitas bajo iluminación ultravioleta. Adaptado de Srinivas et al. (2012)

El uso de zeolitas para dar soporte a las partículas semiconductoras tendría la doble función de adsorber tanto reactantes como productos, dada la selectividad estereoquímica de la zeolita, pues según reporta Srinivas (2012), la polimerización y condensación de los

productos a partir de urea y amonio no se observan al utilizar este soporte, en comparación a utilizar  $\text{TiO}_2$  en suspensión donde los productos podrían continuar reaccionando, generando subproductos no deseados. El mecanismo especulativo de la formación de urea, utilizando  $\text{TiO}_2$  soportado en zeolitas se presenta en la Figura 1.8.

A pesar de no existir una total claridad del mecanismo de formación de urea por la reducción fotoinducida de  $\text{CO}_2$  y  $\text{NO}_3^-$ , sí es posible identificar factores que favorecen su formación mediante reacciones fotoinducidas respecto a la generación de otros subproductos, que dependerán tanto de la configuración experimental como de la fuente de carbono o nitrógeno empleadas, la selección de sustancias donadoras de electrones, e incluso la fuente de energía radiante utilizada.

#### **1.4 Principios del uso de materiales semiconductores en fotoelectroquímica**

A continuación, se describen los aspectos básicos de los materiales semiconductores utilizados en fotoelectroquímica, fundamentos sobre los que se basa este proyecto de tesis.

##### **1.4.1 Teoría de bandas y materiales semiconductores**

Cuando dos átomos en el vacío se acercan lo suficiente, los electrones presentes en los orbitales atómicos pueden interactuar perturbando su distribución energética original, determinada por la mecánica cuántica, para dar lugar a un orbital molecular, donde los estados energéticos de los electrones se desdoblan generando un estado de mayor energía y otro de menor energía, respecto a los estados energéticos correspondientes a cada átomo en el vacío. Si se incrementa  $n$  veces la cantidad de átomos que interactúan hasta generar una



red cristalina, habrá  $n$  orbitales moleculares, cuyas interacciones se traducirán en la formación de una banda de orbitales de similar energía, según el desdoblamiento generado. La banda de energía que contiene a los electrones de valencia que interactúan en la red cristalina, es denominada banda de valencia (BV), y la banda que agrupa a los estados energéticos de mayor energía, y por lo tanto, vacía de electrones, se denomina como banda de conducción (BC), según la llamada Teoría de Bandas (Miessler et al., 2014).

Según esta teoría es posible clasificar un sólido cristalino según su conductividad y portadores de carga, dada la distribución de niveles energéticos de las bandas generadas. Cuando la BV y BC se encuentra unidas o solapadas entre sí, el material es considerado como conductor como es el caso de los sólidos metálicos, donde los portadores de carga (electrones) pueden moverse libremente desde la BV a la BC. En el caso que exista una diferencia entre el nivel energético más alto de la BV y el nivel más bajo de la BC, los portadores de carga no podrán moverse libremente hasta no superar la diferencia energética entre bandas, denominada como banda prohibida (*band-gap*,  $E_g$ ). Dependiendo del ancho energético de esta banda, se considera que el material se comporta como un semiconductor ( $E_g \leq 3$  eV) (González Velasco, 2012), como se muestra en la Figura 1.9.

La probabilidad de que los electrones de la BV pasen a la BC es proporcional a  $\exp(-E_g/2k_B T)$ , donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura, por lo tanto, la conductividad para un semiconductor será veré influenciada por la temperatura, pues a  $T = 0$  K, el número de electrones en la banda de conducción será muy baja comportándose como un material no conductor o aislante.

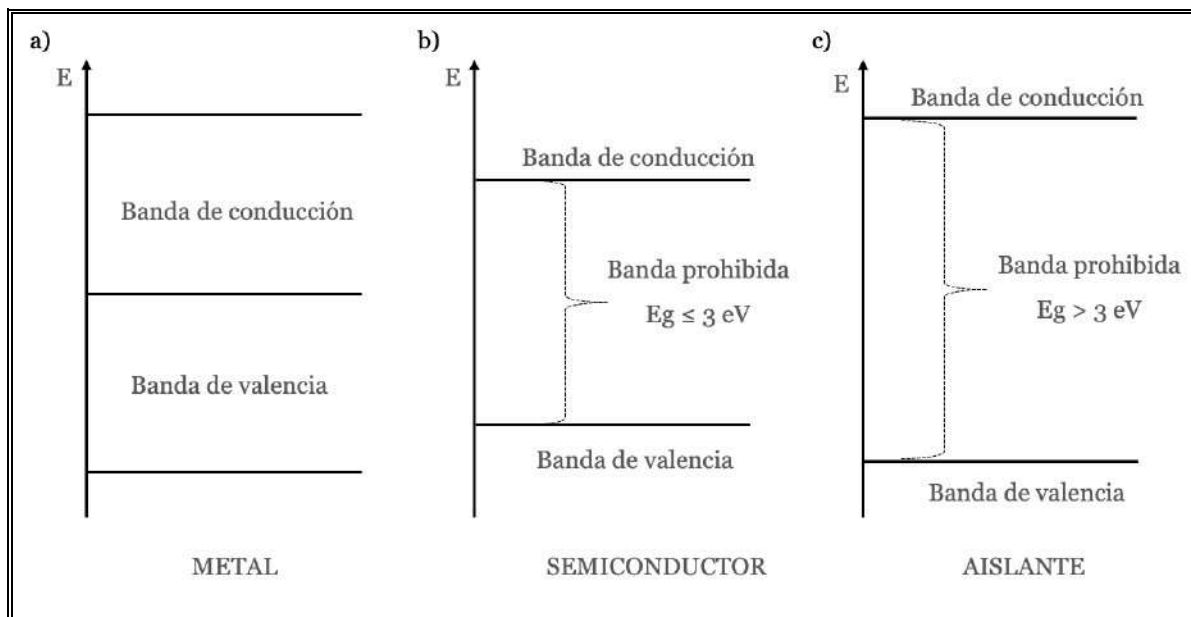


Figura 1.9: Representación esquemática según teoría de bandas para la bandas de ocupación de electrones en distintos tipos de materiales sólidos cristalino: a) Metal, b) Semiconductor, y c) Aislante

Por otro lado, si el ancho energético para el *band-gap* es superior a 3 eV, no es posible generar una corriente eléctrica frente a campos eléctricos no excesivamente elevados, por lo que el material se considera aislante (González Velasco, 2012).

#### 1.4.2 Semiconductores intrínsecos y extrínsecos

Para que un material semiconductor pueda generar conductividad de sus portadores de carga debe superar el *band-gap*, lo cual puede ser promovido térmicamente, mediante adsorción de radiación (fotón,  $h\nu$ ) o mediante el dopado de la estructura cristalina (Ohtani, 2010).

Cuando la BV de un semiconductor es excitada, se generará un par de portadores de carga: un electrón ( $e^-$ ,  $n$ ) que se localizará en la BC y un hueco ( $h^+$ ,  $p$ ) que quedará en la BV, como se muestra en Figura 1.10 (G. Liu et al., 2012). Este hueco corresponde a una deficiencia de electrones, vale decir, un enlace incompleto en la estructura cristalina del sólido. Cuando este fenómeno se genere en materiales semiconductores a temperaturas ordinarias sin necesidad de ser dopados, se habla de semiconductores intrínsecos.

La concentración o densidad ( $m^{-3}$ ) de portadores de carga puede ser descrita mediante la ecuación de Boltzmann:

$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right) \quad (1.22)$$

$$p = N_V \exp\left(+\frac{E_V - E_F}{k_B T}\right) \quad (1.23)$$

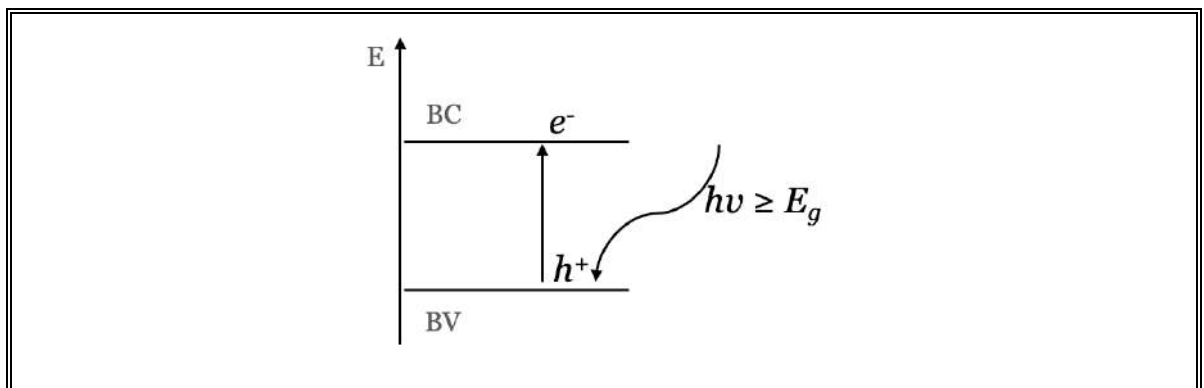


Figura 1.10: Representación esquemática de la promoción de electrones desde la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC) mediante la absorción de fotones,  $h\nu$  (fotoexcitación)

Donde  $N_C$  y  $N_V$ , corresponden a la densidad de niveles de energía efectivos, tanto de la BC y BV, respectivamente,  $E_C$  es la energía del borde inferior de la BC y  $E_V$  es la energía del borde superior de la BV, y  $E_F$  representa el nivel de Fermi del semiconductor. Por lo que la diferencia entre  $E_C - E_V$ , corresponderá al  $E_g$  del semiconductor.

Luego, se tendrá:

$$n p = N_C N_V \exp\left(\frac{E_V - E_C}{k_B T}\right) = N_C N_V \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right) \quad (1.24)$$

Un concepto importante es el Nivel de Fermi, el cual se define como el nivel energético que tiene una probabilidad de 50% de estar ocupado por un electrón. Para un semiconductor intrínseco a temperatura ambiente,  $E_F$  se encontrará a una distancia equidistante entre la BV y BC en la región del  $E_g$  (Bard & Faulkner, 2000).

Por otro lado, cuando se sustituye un átomo del retículo cristalino por una impureza (átomo diferente a la red), puede generar perturbaciones produciendo nuevos estados energéticos y el movimiento de portadores de carga entre los estados. En estos casos, la impureza se comporta como una especie donador de electrones, generando un semiconductor *tipo n* o como aceptor de electrones, produciendo un semiconductor *tipo p*, dependiendo del número de electrones de valencia aportados al retículo. A su vez, la incorporación de una impureza modifica la estructura electrónica y el nivel de Fermi del semiconductor. Lo anterior, es representado en la Figura 1.11. También es posible modificar la estructura electrónica del material cuando la red cristalina no presenta una proporción estequiometría, como ocurre en el caso de los óxidos metálicos.

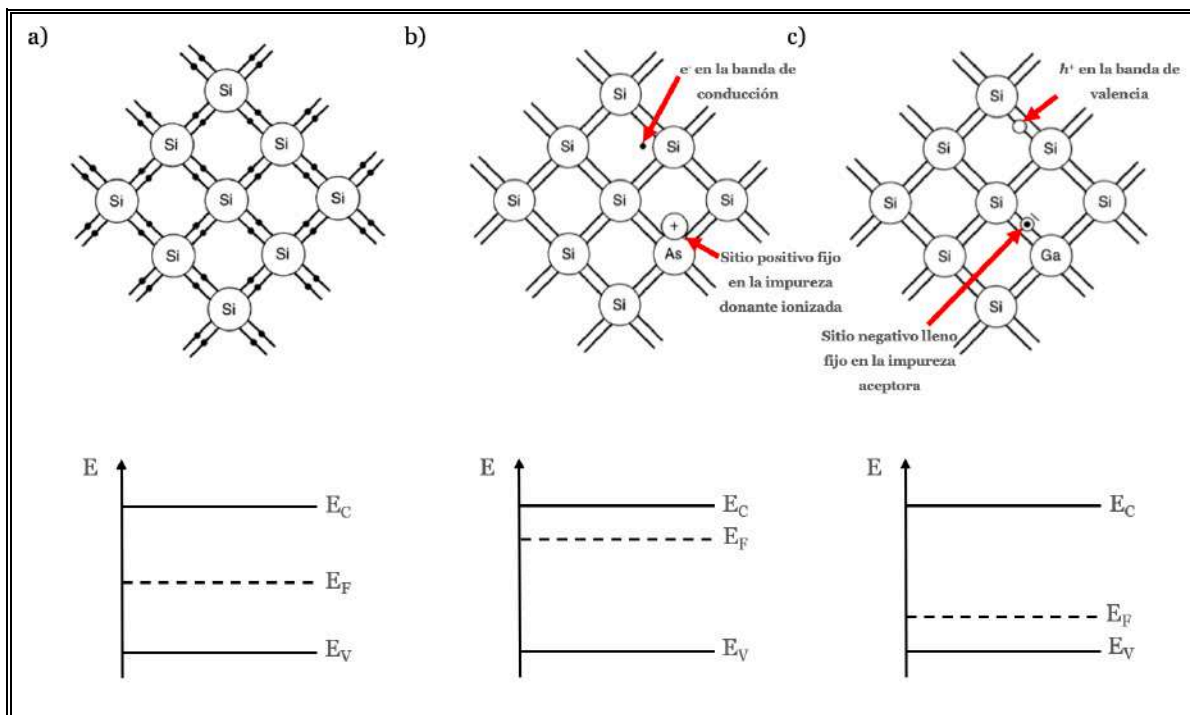


Figura 1.11: Representación para posición de energía de bandas y nivel de Fermi para un semiconductor de Silicio (Si): a) Intrínseco, b) Extrínseco *tipo n*, dopado con arsénico (As), y c) Extrínseco *tipo p*, dopado con Galio (Ga). Adaptado de Bard & Faulker, 2000

### 1.4.3 Interfaz semiconductor–electrolito

Cuando un semiconductor es sumergido en una disolución electrolito, se genera una transferencia de carga entre la superficie del sólido y la disolución hasta que los niveles de Fermi del semiconductor y el potencial redox del electrolito se igualen. Lo anterior, genera un doblamiento de las bandas de valencia y de conducción en la interfaz semiconductor-electrolito. A su vez, se generarán tres de regiones definidas por diferentes niveles energéticos, la primera de ellas corresponde a la región de *carga espacial* (SCL, *space charge layer*) en la proximidad a la superficie del semiconductor, la cual se genera por la diferencia de cargas entre su superficie y el interior de este. La segunda región, se produce

por la diferencia de cargas en la interfaz semiconductor-electrolito, donde los iones presentes en la disolución son atraídos por las cargas superficiales del semiconductor, esta región es llamada capa rígida o capa de Helmholtz. Finalmente, la tercera región, corresponde a la capa difusa o capa de Gouy-Champan, que se encuentra a continuación de la capa de Helmholtz, donde la variación de potencial cae aproximadamente de forma exponencial hacia el interior del electrolito. Las tres regiones descritas son graficadas en la Figura 1.12.

Para un semiconductor *tipo n* la transferencia de portadores de carga mayoritarios (electrones) desde la región de carga espacial hacia el electrolito desde la BC, será espontáneo si el nivel de Fermi del par redox es inferior al nivel de Fermi del semiconductor y esta transferencia continuará hasta que los niveles de Fermi de ambas superficies se igualen. Se producirá luego, en la SCL, una zona de empobrecimiento por el déficit de electrones, que se observará como una diferencia de potencial entre la superficie y el interior del semiconductor, doblando sus bandas, según la Figura 1.12B. Esto producirá una acumulación de cargas positivas en la región de carga espacial por lo que la superficie del semiconductor acumulará contraiones desde el electrolito para mantener la electroneutralidad. Esta diferencia de cargas en la región de carga espacial genera un campo eléctrico que desplazará a los electrones hacia el interior del semiconductor. Para un semiconductor *tipo p* se dará el caso contrario al descrito, como se representa en la Figura 1.12C.

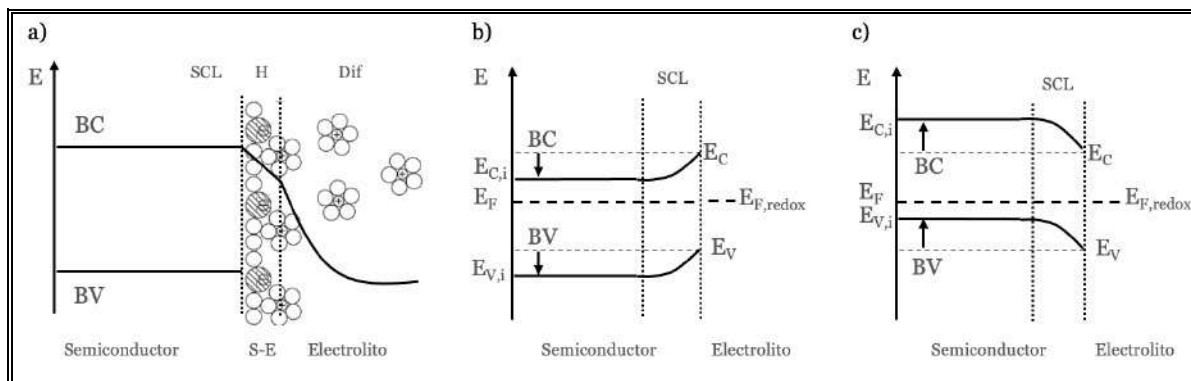


Figura 1.12: Diagrama de niveles energéticos cuando un semiconductor y el electrolito se encuentran en equilibrio en la interfaz semiconductor-electrolito (S-E). a) Regiones y cambios de potencial: carga espacial (SCL), capa de Helmholtz (H), y capa difusa (Dif). b) Doblado de bandas para un semiconductor *tipo n*. c) Doblado de bandas para un semiconductor *tipo p*

#### 1.4.4 Procesos electroquímicos en electrodos semiconductores

Si el material semiconductor es utilizado como un electrodo, el doblado de las bandas puede ser perturbado, aplicando un potencial externo ( $V_{ext}$ ) diferente al potencial con el cual ambas bandas y el interior del material se encuentran en equilibrio. Este potencial de equilibrio es llamado el potencial de banda plana ( $E_{FB}$ , *flat band potential*). En el equilibrio ( $V_{ext} = V_{FB}$ ) no existe la región de carga y, por lo tanto, las bandas no se doblan, pero si el  $V_{ext}$  aplicado es menor al  $V_{FB}$  las bandas se doblarán hacia arriba y si el  $V_{ext}$  es mayor al  $V_{FB}$ , las bandas se doblarán hacia abajo, tal como se muestra en Figura 1.13 para un semiconductor *tipo n*. Este fenómeno ocurrirá de manera inversa para un semiconductor *tipo p*. Este doblado de las bandas genera zonas de empobrecimiento o de acumulación de cargas mayoritarias en la región SCL según sea el tipo de semiconductor utilizado (Niveditha et al., 2018).

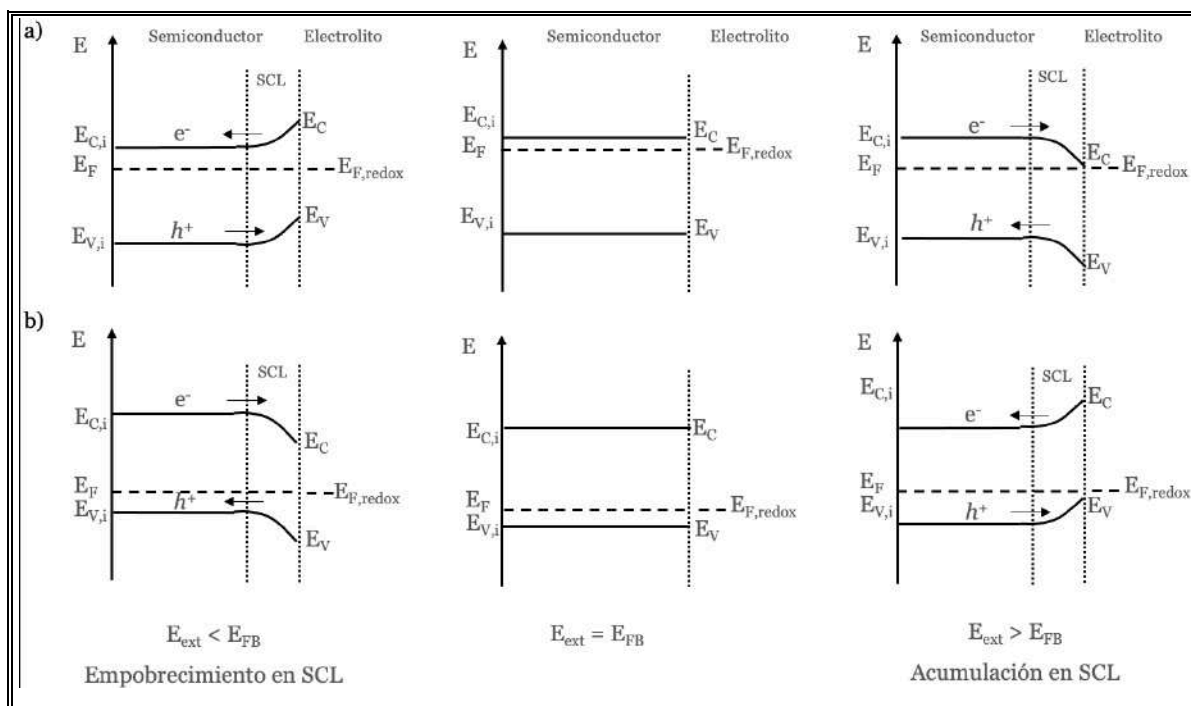


Figura 1.13: Modificación en el doblado de bandas y movimiento de portadores de carga, según el potencial externo ( $V_{\text{ext}}$ ) aplicado. a) semiconductor *tipo n*, y b) semiconductor *tipo p*. Adaptado de Niveditha et al. (2018)

#### 1.4.5 Procesos fotoelectroquímicos en electrodos semiconductores

Cuando un semiconductor es irradiado, donde se cumple que  $h\nu \geq E_g$ , se generará la promoción de electrones desde la BV a la BC, desplazando los potenciales del semiconductor a valores más negativos. Si el sistema se encuentra a circuito abierto, vale decir, no circula corriente por la celda, la acumulación de portadores de carga en la superficie será máxima y por lo tanto el potencial del electrodo semiconductor será el máximo. En este caso el nivel de Fermi del semiconductor también se verá afectado, por lo que habrá una diferencia de energía con el nivel de Fermi del electrolito en la interfaz semiconductor-electrolito. En el caso de semiconductores extrínsecos, esta situación de no equilibrio



producirá que el nivel de Fermi se divida en dos cuasi niveles de Fermi, ver Figura 1.14. Los portadores de carga formados por la fotoinducción se recombinarán rápidamente en ausencia de un campo eléctrico en condición de circuito abierto.

Una vez cerrado el circuito y bajo la aplicación de un potencial externo  $V_{\text{ext}}$ , los portadores de carga mayoritarios migrarán hacia el contraelectrodo y, en igual proporción, los portadores de carga minoritarios hacia la superficie e interfaz semiconductor-electrolito, incrementado la amplitud de la región espacio carga y por ende, una mayor cantidad de carga se transferirá al par redox (Unveroglu & Zangari, 2019). Estos procesos son graficados en la Figura 1.15.

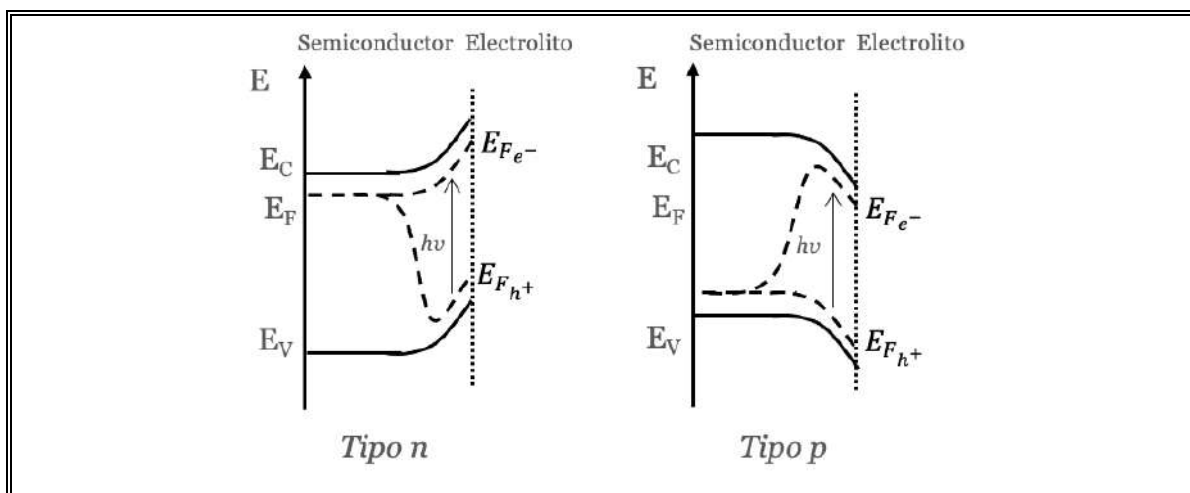


Figura 1.14: División del nivel de Fermi por efecto de absorción de radiación, para semiconductores extrínsecos *tipo n* y *tipo p*

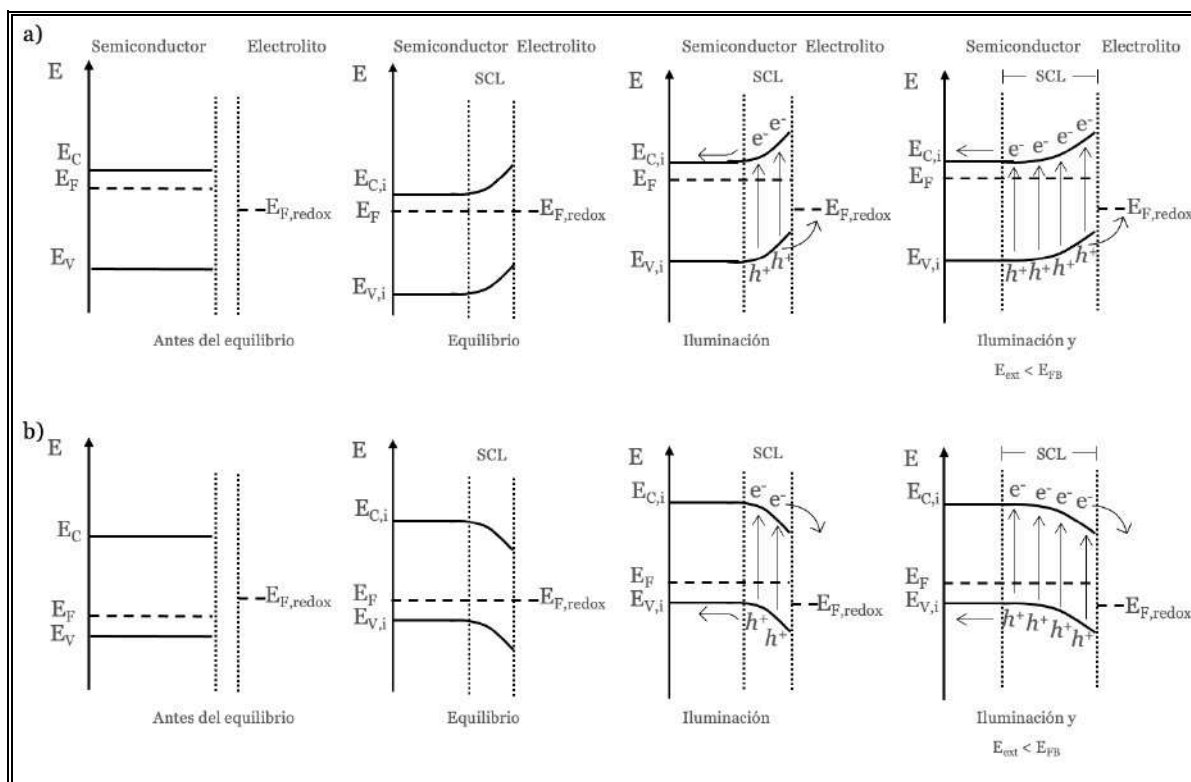


Figura 1.15: Modificación en potenciales y doblado de bandas bajo régimen fotoelectroquímico. a) Semiconductor *tipo n*. b) Semiconductor *tipo p*. Adaptado de Unveroglu & Zangari (2019)

#### 1.4.6 Recombinación de portadores de carga

Si un semiconductor presenta el tamaño de una nanopartícula ( $\sim 0,1$  a  $\sim 0,01$  nm), no se genera un doblamiento de bandas pues la región SCL será del tamaño de la partícula. En este caso según sea el nivel de Fermi, para el par redox en la solución electrolito en contacto con una nanopartícula semiconductor irradiada con  $h\nu \geq E_g$ , los  $e^-$  fotogenerados pueden migrar hacia la superficie transformándose en centros de reducción para especies aceptores (A) de electrones. A su vez, los  $h^+$  generados en la BV pueden ser considerados como sitios de oxidación para especies donadores (D) de electrones. No obstante, también existe la

posibilidad que tanto  $e^-$  y  $h^+$  se recombinen dentro del semiconductor y no alcancen su superficie, este fenómeno puede generar liberación de energía en forma de luz (emisión de fotones) o en forma de calor (emisión de fonones), disminuyendo la eficiencia fotoquímica, ver Figura 1.16.

Por otro lado, en partículas semiconductoras cuyo tamaño si permite el desarrollo de una región SCL, la banda de conducción como de valencia se doblan hacia arriba, impulsando a los  $h^+$  a la superficie del semiconductor por el campo eléctrico generado en la región de carga espacial y a su vez los electrones se sitúan en un “pozo” de potencial creado por el doblado de las bandas, como se presenta en la Figura 1.17. Este incremento de electrones en el interior de la partícula puede incrementar la velocidad de recombinación de los portadores de carga, reduciendo la eficiencia de los procesos fotoinducidos.

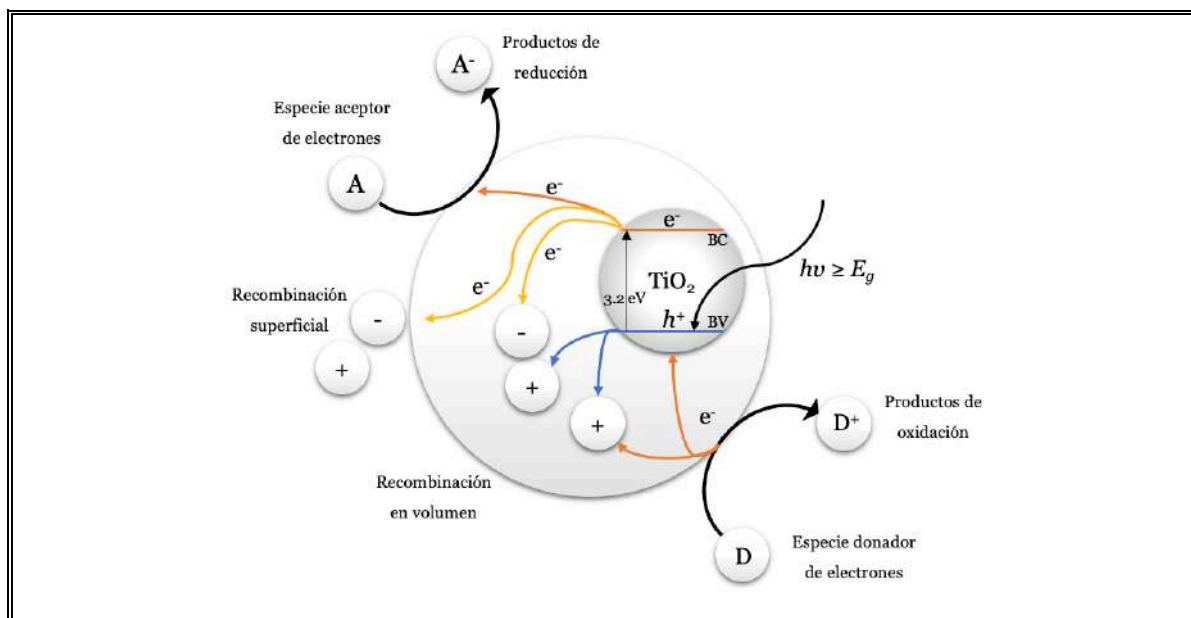


Figura 1.16: Diagrama para una nanopartícula de  $\text{TiO}_2$ , semiconductor *tipo n*. Representación esquemática del proceso de fotogeneración, transferencia y recombinación del par de portadores de carga  $e^-/h^+$

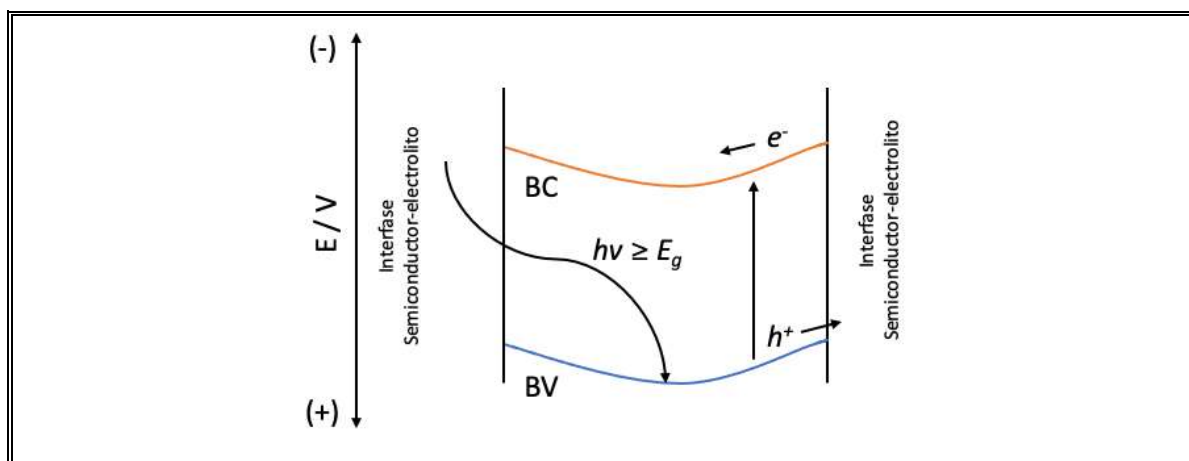


Figura 1.17: Diagrama de niveles energéticos para una partícula de un semiconductor tipo *n* en contacto con un electrolito

El dopaje o la modificación del semiconductor permite controlar o disminuir el fenómeno de la recombinación (Gupta & Tripathi, 2011).. Las modificaciones a la superficie pueden ser de diversa naturaleza, según ilustra en la Figura 1.18:

- Incorporación de un elemento metálico, como Cu, Fe, Pd, Au, entre otros (Al-Azri et al., 2015; Ayati et al., 2014; Jung et al., 2016; Litter & Navío, 1996; Zahid et al., 2018), donde la especie metálica actúa “capturando” los electrones fotogenerados, aumentando su disponibilidad superficial e incrementando la eficiencia de transferencia de carga (G. Liu et al., 2012). Incorporación de elementos no metálico como nitrógeno, flúor, o azufre, por mencionar algunos (Andoshe et al., 2018; Brindha & Sivakumar, 2017; Iliev et al., 2010; D. Liu et al., 2018).
- Generar un compósito o una heterounión con otro semiconductor con un menor *band-gap*, permite aumentar la disponibilidad de los electrones fotogenerados,

ya que podrían ser estabilizados en la banda de conducción de menor energía e incluso incrementar la sensibilidad del sistema a la absorción de longitudes de onda de menor energía (Yin et al., 2015).

- Una molécula sensibilizadora (colorante), por ejemplo, un compuesto organometálico, puede inyectar electrones a la banda de conducción del semiconductor cuando el nivel de energía oxidante del compuesto es más negativo respecto a la banda de conducción (Frank et al., 2004).

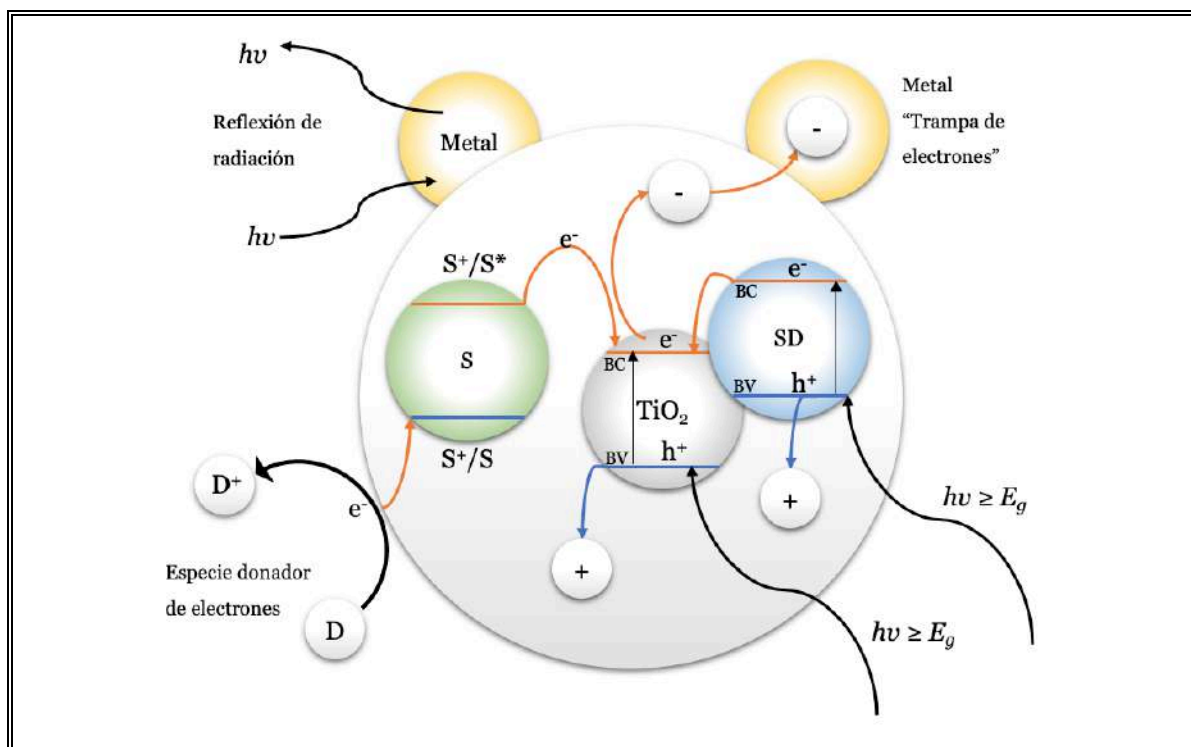


Figura 1.18: Diagrama para una nanopartícula de  $\text{TiO}_2$ , semiconductor *tipo n*. Efecto del dopado por: metal, compuesto semiconductor (SD) y tinte sensibilizador (S).

Adaptado de Liu et al. (2012)

### 1.5 Uso de dióxido de titanio y óxido de cobre (I) como semiconductores de interés fotoelectroquímico para síntesis de urea

Dióxido de titanio es un semiconductor *tipo n*, ampliamente utilizado en celdas fotovoltaicas, sensores electroquímicos, aplicaciones biológicas y remediación ambiental, principalmente dada su estabilidad química, cualidades ópticas/electrónicas, disponibilidad comercial, bajo costo y baja toxicidad (Sun et al., 2015; Xiong et al., 2017).  $\text{TiO}_2$  presenta un respuesta fotoquímica a la radiación ultravioleta (UV), presente en menos del 4% del espectro solar (Ananthakumar et al., 2016; Hua et al., 2016). Esta capacidad de adsorber radiación UV se debe a su amplio *band-gap* de 2,96, 3,02 y 3,2 eV para las fases brookita, rutilo y anatasa, respectivamente (Gupta & Tripathi, 2011).

A pesar de que existen otros semiconductores con la capacidad de absorber energía radiante, no todos presentan las mismas cualidades de estabilidad química, costos de producción o baja toxicidad como  $\text{TiO}_2$ . La Figura 1.19 presenta la posición de las bandas para algunos semiconductores con respuesta fotoquímica, relativos a los potenciales de reducción de  $\text{CO}_2$  (Wei et al., 2018) y  $\text{NO}_3^-$  (Garcia-Segura et al., 2018). En esta figura es posible apreciar como los potenciales de los pares redox para algunas reacciones de reducción de  $\text{NO}_3^-$  y de  $\text{CO}_2$  se encuentran dentro del rango de *band-gap* de  $\text{TiO}_2$  y de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

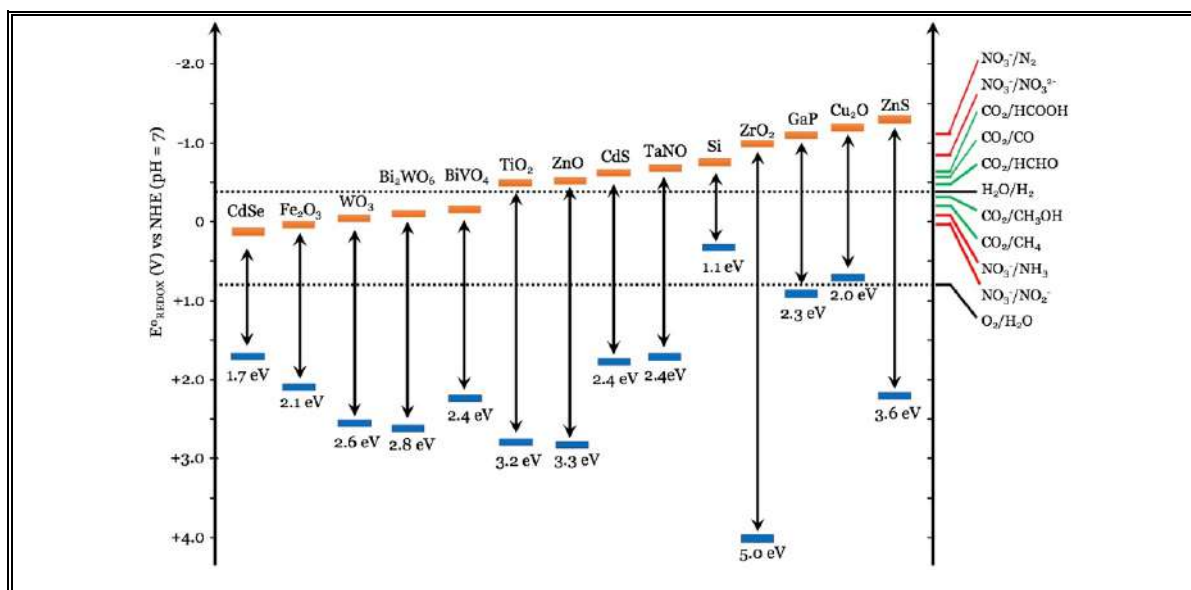


Figura 1.19: Posición de bandas de semiconductores relativas a los niveles de energía de reducción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{NO}_3^-$

El uso de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  suspendidas en disoluciones acuosas, han demostrado ser eficientes para degradar mediante la fotoinducción, compuestos orgánicos, fármacos, cosméticos y en algunas ocasiones tratar metales pesados (Adeleye et al., 2016). No obstante, estos sistemas fotoquímicos pueden tener poco control sobre los productos de reacción (D. Chen et al., 2015) como ocurre en el caso de la formación de urea, según las diversas metodologías presentadas en la sección 1.3. Además, el desarrollo de las reacciones puede verse afectado por la pérdida de la energía radiante, la cual debe cruzar el medio donde se llevan a cabo las reacciones hasta alcanzar la superficie de la partícula semiconductor para lograr la fotoexcitación de los electrones. A su vez, estos sistemas requieren de especies que donen electrones, las que suelen ser moléculas orgánicas (Frank et al., 2004) que al ser oxidadas generan compuestos considerados como productos no deseados o interferentes de las reacciones esperadas.

La actividad fotoquímica del  $\text{TiO}_2$  se produce cuando su superficie interactúa con la radiación electromagnética, donde la energía del fotón es transferida al sólido cristalino. Si  $h\nu \geq E_g$ , se producirá la promoción de los portadores de carga, desde la BV hacia la banda BC, según se describe en la siguiente ecuación no balanceada:



$\text{TiO}_2$  ha sido ampliamente utilizado para la conversión fotoquímica tanto de  $\text{CO}_2$  como para especies nitrogenadas como nitrato (Doudrick et al., 2013; Hérisson et al., 2017; Kobwittaya & Sirivithayapakorn, 2014; Sá et al., 2009; Tugaoen et al., 2017), nitrito (Gao et al., 2004; L.-F. Liu et al., 2009; Ranjit & Viswanathan, 1997a, 1997b; F. Zhang et al., 2007), nitrógeno (Ranjit & Viswanathan, 1996; Sayão et al., 2014; X. Zhang et al., 2018),  $\text{NH}_4^+$  (L.-F. Liu et al., 2009; H. Wang et al., 2014), entre otros, para dar lugar a especies de mayor valor energético o de interés industrial. Sin embargo, han sido pocos los trabajos que plantean realizar la conversión fotoquímica simultáneamente de  $\text{CO}_2$  y especies nitrogenadas para obtención de compuestos más complejos como urea.

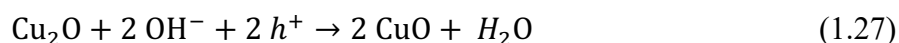
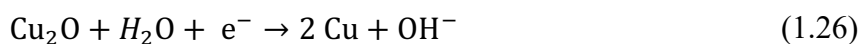
Óxido de cobre (I),  $\text{Cu}_2\text{O}$ , es un semiconductor *tipo p*, extensamente estudiado, principalmente por sus características: un *band-gap* de 2,0 – 2,20 eV que le otorga la capacidad de absorber radiación correspondiente a longitudes de onda del espectro visible, es abundante en la naturaleza, tiene baja toxicidad, sus nanocristales son estables y fáciles de sintetizar, y su producción es de bajo costo (Mohammed et al., 2021). Además,  $\text{Cu}_2\text{O}$  presenta una alta movilidad de sus portadores de carga de 30 – 130  $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ , valor mucho más elevado que otros semiconductores como  $\text{TiO}_2$  con un valor de 0,1 – 4  $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  (Toe



et al., 2019), lo que implica una mayor movilidad, densidad, vida media y difusión de sus cargas.

Estructuras nanocristalinas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  han sido utilizadas principalmente en procesos fotoquímicos como oxidación de CO, evolución de  $\text{H}_2$  desde agua, generación de fotocorriente, y síntesis orgánica (Kuo & Huang, 2010), otros usos incluyen, detección de gases (Xie et al., 2017), actividad antibacterial (Lee et al., 2011), supercapacitores (L. Chen et al., 2015) y uso en baterías ion-litio (X. Chen et al., 2018).

Sin embargo,  $\text{Cu}_2\text{O}$  presenta una alta razón de recombinación de los portadores de carga fotogenerados, por lo que su uso para actividad fotoquímica se ve limitada, así como también una baja estabilidad para ser utilizado en la degradación de compuestos orgánicos por efecto de la fotocorrosión de la superficie, como se presenta en las siguientes reacciones (Toe et al., 2019):



Se ha observado que  $\text{Cu}_2\text{O}$  presenta una mejor estabilidad para la degradación de compuestos orgánicos en medio básico, lo que ha dificultado su uso a gran escala (Long et al., 2019).

Una forma de incrementar la fotoestabilidad de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , ha sido la formación de una heterounión con  $\text{TiO}_2$  ( $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ ), reportado por primera vez en el año 2010 como un estable fotocatalizador para la evolución de hidrógeno (Lalitha et al., 2010). Esta heterounión permite que ambos semiconductores *tipo p* y *tipo n* respectivamente, compartan sus

propiedades optoelectrónicas, como combinar la capacidad de absorber un rango mayor de longitudes de onda desde el UV al visible, como muestra la Figura 1.20, donde además se muestra el rango de longitudes de onda correspondiente al espectro solar (Tawfik et al., 2018) (Ver Anexo 2 para más detalles sobre diferentes fuentes de iluminación utilizadas en fotoquímica).

A su vez, la heterounión *p-n*, evita la fotocorrosión de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , al promover la separación de los portadores de carga, mediante la distribución de lo mismos en las bandas de valencia y conducción (Toe et al., 2019), según se presenta en la Figura 1.21.

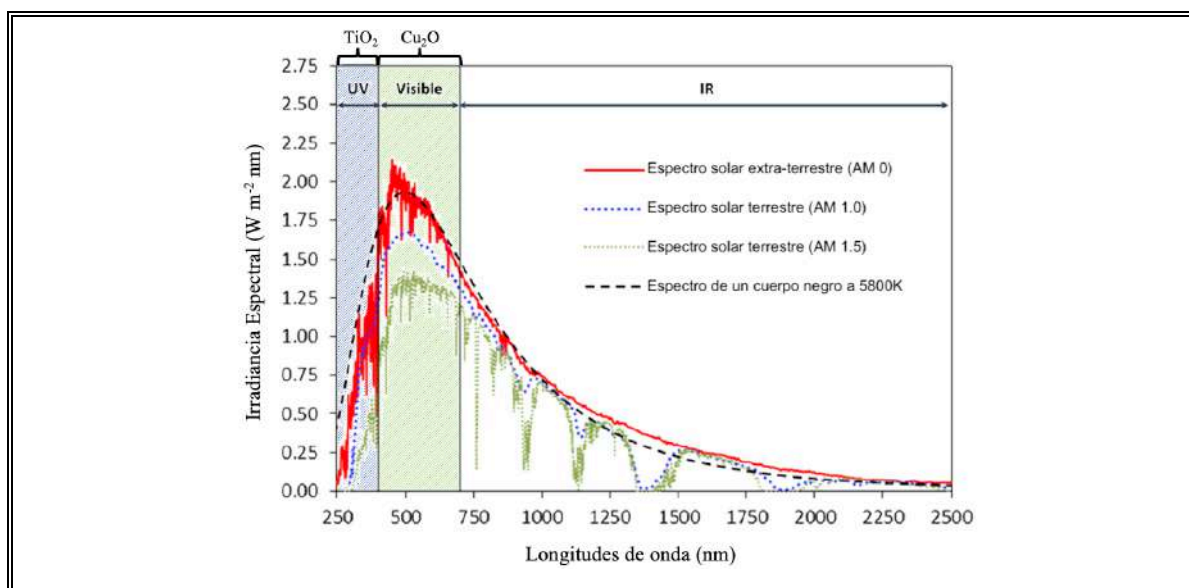


Figura 1.20: Comparación entre espectro solar AM0, AM1.0, AM1.5 y radiación de un cuerpo negro. Se incluyen rango de absorción aproximados para semiconductores  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Adaptado de Tawfik et al., 2018

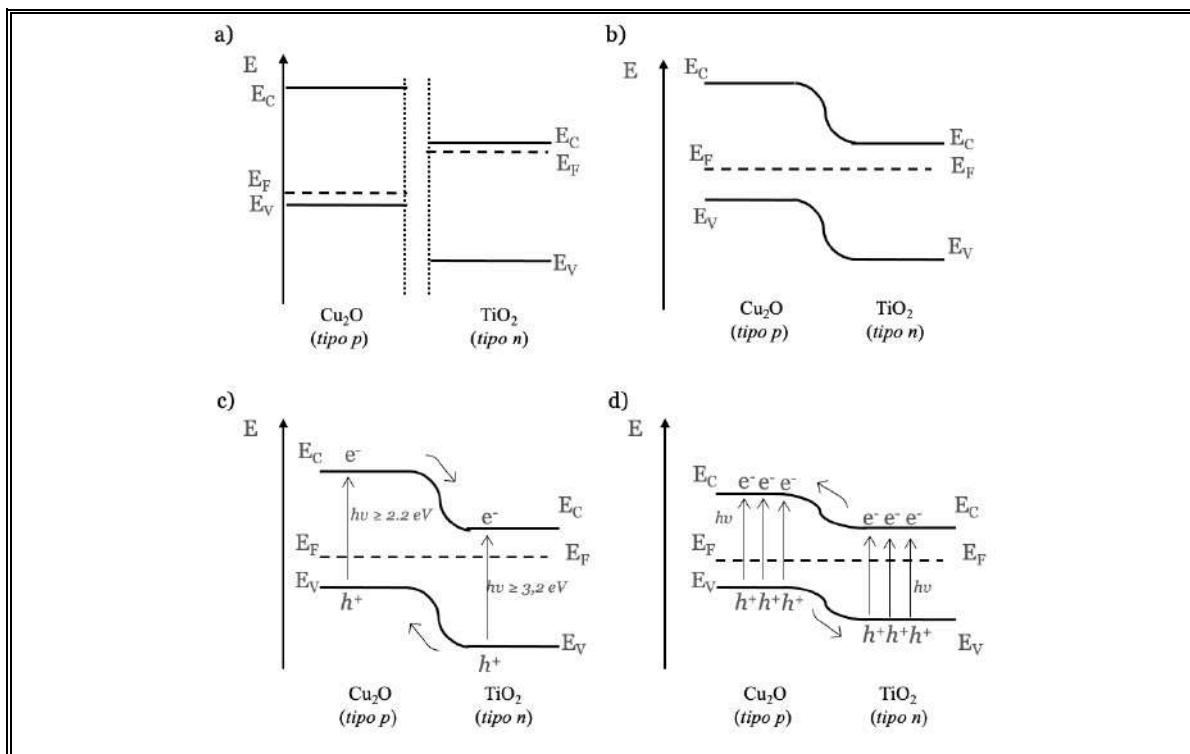


Figura 1.21: Esquema de modificación de energía de bandas y flujo de portadores de carga en heterounión  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ . a) Antes del equilibrio. b) Equilibrio en niveles de Fermi. c) Régimen fotoquímico. d) Régimen fotoelectroquímico

Según se presenta en la Figura 1.21C, bajo un régimen fotoquímico los  $e^-$  fotogenerados son transferidos desde el  $\text{Cu}_2\text{O}$  hacia el  $\text{TiO}_2$ , acumulándose en su BC, promoviendo la separación de cargas, pues los  $h^+$  se mueven desde la BV del  $\text{TiO}_2$  hacia la BV del  $\text{Cu}_2\text{O}$ . La transferencia de carga en un proceso fotoquímico puede darse en un mecanismo llamado *esquema Z-directo* o mediante transferencia de doble carga (Aguirre et al., 2017). Cuando se aplica un potencial es posible modificar tanto el doblado de las bandas como el flujo de los portadores de carga, según ha sido descrito en la sección 1.4. Bajo un régimen fotoelectroquímico, sería posible describir a la heterounión  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  como un diodo  $p-n$  polarizado directamente, dirigiendo el flujo de portadores de carga en sentido

opuesto, vale decir los  $e^-$  serán transferidos hacia la banda de conducción de  $\text{Cu}_2\text{O}$  favoreciendo las reducciones en su superficie, y los  $h^+$  hacia la banda de valencia del  $\text{TiO}_2$  y hacia el interior del semiconductor. Es posible, dependiendo de los niveles de Fermi, observar procesos de transferencia de cargas asociados al efecto túnel.

Cabe señalar que, en este proyecto de tesis, se propone generar un electrodo de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  soportado sobre una superficie de vidrio conductor recubierto con óxido de estaño dopado con flúor (FTO), por lo que se puede considerar que diversas superficies estarán en contacto con el electrolito en los procesos fotoelectroquímicos, como se muestra en la Figura 1.22. Estas transferencias de portadores de carga no son excluyentes y pueden ocurrir de manera simultánea.

Se espera que el uso de un electrodo conformado por una superficie mayormente transparente a la irradiación como es el FTO, modificado con la heterounión  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ , permita aplicar las propiedades ópticas/electrónicas de ambos semiconductores, permitiendo abordar una nueva ruta de síntesis para el compuesto urea, el cual presenta un alto valor para la industria de nutrición vegetal, y más aún, cuando su interés se ve incrementado por su potencial para ser utilizado como un combustible limpio y seguro, como portador de hidrógeno.

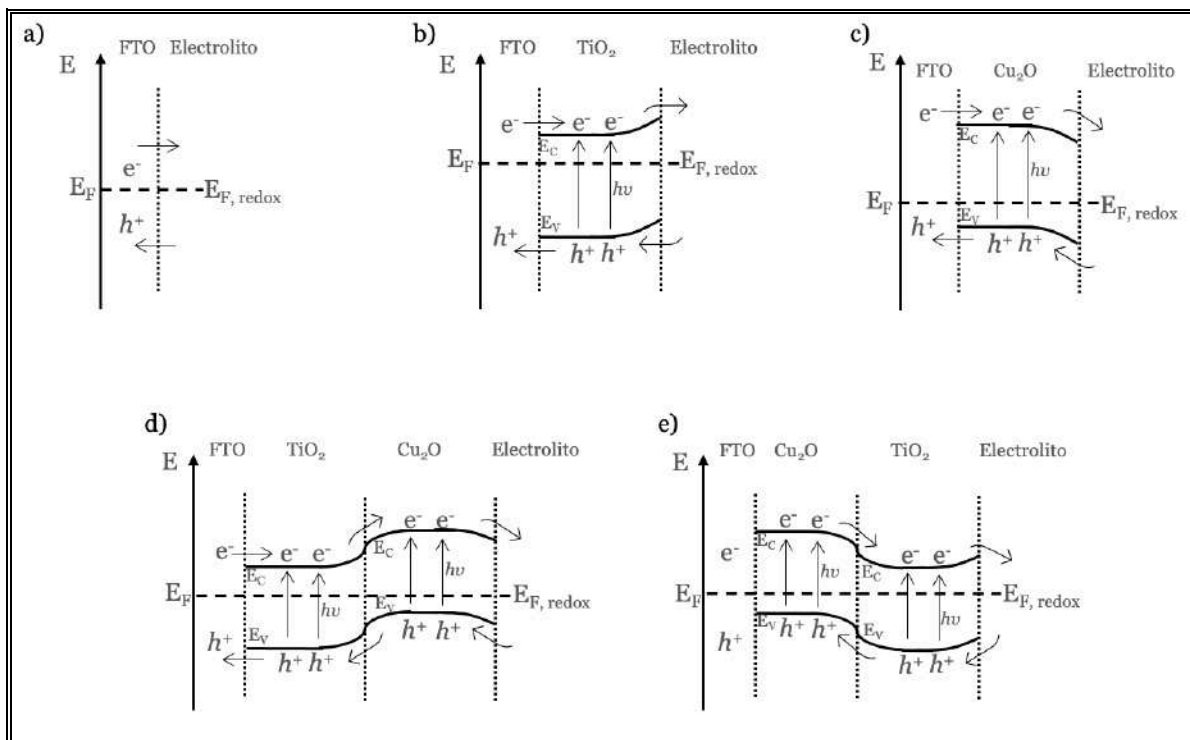


Figura 1.22: Esquema de posibles flujos de portadores de carga según superficies en contacto con un electrolito para el electrodo de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$ , bajo régimen fotoelectroquímico. a)  $\text{FTO}|\text{Electrolito}$ . b)  $\text{FTO}/\text{TiO}_2|\text{Electrolito}$ . c)  $\text{FTO}/\text{Cu}_2\text{O}|\text{Electrolito}$ . d)  $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}|\text{Electrolito}$ . e)  $\text{FTO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2|\text{Electrolito}$

## 1.6 Contribución de la investigación

Basado en el aumento del dióxido de carbono en el ambiente, producto del consumo de combustibles fósiles, y la búsqueda de alternativas de fuentes de energía más limpias, se propone la molécula de urea como especie portadora de hidrógeno, la cual junto con presentar una alta demanda agroquímica, también posee un elevado potencial para ser utilizado como combustible alternativo a las energía de origen fósil, por lo tanto, surge la necesidad de diseñar nuevas rutas de síntesis como la fotoelectroquímica, la cual se presenta como una alternativa más sustentable a las actuales, que son altamente demandantes en

energía. Esta investigación busca contribuir a una mejor comprensión de los procesos involucrados en la producción de compuestos nitrogenados, mediante la reducción fotoelectroquímica de  $\text{NO}_3^-$  en presencia de  $\text{CO}_2$ , utilizando una superficie conductora recubierta con la heterounión  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ , la cual tiene la capacidad de absorber radiación del espectro electromagnético desde el UV al Visible. Presentando de esta forma una síntesis sencilla para un electrodo de bajo costo, mediante la sinterización de  $\text{TiO}_2$  sobre un vidrio conductor, seguido de un electrodeposición de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , en la mira de evaluar la escalabilidad de esta tecnología.

Los estudios presentados en este campo proporcionan información valiosa para evaluar la síntesis tanto fotoquímica como electroquímica de urea mediante la reducción de una fuente de nitrógeno y carbono simultáneamente, sin embargo, en estos estudios existen diversos factores y condiciones experimentales que no permiten realizar comparaciones directas entre las metodologías evaluadas, a modo de determinar una configuración óptima.

En este escenario, este proyecto de tesis presenta a la fotoelectroquímica como una nueva alternativa para la reducción de  $\text{NO}_3^-$  en presencia de  $\text{CO}_2$  y posterior formación de urea, combinando y optimizando parte de los avances ya presentados tanto en el área fotoquímica como en la electroquímica.

Como contribución secundaria, este proyecto explora realizar la reducción fotoelectroquímica de  $\text{NO}_3^-$  en presencia de  $\text{CO}_2$ , utilizando un fotorreactor batch diseñado y creado para este proyecto de tesis, el cual permitirá una primera aproximación al escalamiento de la tecnología propuesta.

## **1.7 Hipótesis y Objetivos**

### **1.7.1 Hipótesis**

La reducción fotoelectroquímica de aniones nitrato en presencia de dióxido de carbono utilizando un electrodo de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$ , puede realizarse en ausencia de moléculas donadoras de electrones, obteniendo como productos urea y especies nitrogenadas.

### **1.7.2 Objetivo general**

Realizar y estudiar la reducción fotoelectroquímica de nitrato de sodio en presencia de dióxido de carbono utilizando un electrodo de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$  en ausencia de moléculas donadoras de electrones.

### **1.7.3 Objetivos específicos**

Los objetivos específicos son:

- Sintetizar una superficie compuesta por la heterounión de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  sobre un vidrio conductor FTO con el propósito de ser utilizado como electrodo para las reducciones fotoelectroquímicas
- Caracterizar la superficie del electrodo  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$  para confirmar la formación de la heterounión  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$
- Utilizar el electrodo  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$ , en ausencia de moléculas donadoras de electrones, para estudiar la reducción fotoelectroquímica de nitrato de sodio en presencia de dióxido de carbono
- Estudiar la distribución de productos generados en las reacciones fotoelectroquímicas realizadas para evaluar parámetros como selectividad y eficiencia de la reducción de nitratos utilizando el electrodo  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$

- Diseñar y desarrollar un fotoreactor batch que permita realizar la reducción de nitrato de sodio en presencia de dióxido de carbono utilizando el electrodo  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$  para estudiar la escalabilidad del sistema
- Proponer un mecanismo de síntesis de los productos caracterizados para estudiar las interacciones entre los reactantes y la superficie del electrodo  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$

## 1.8 Esquema de la tesis

Este proyecto de tesis está organizado en cinco capítulos. Los cuales contribuyen de la siguiente manera:

Capítulo 1, el cual es titulado Marco Teórico, da a conocer la problemática y motivaciones detrás de esta investigación, el estado del arte y antecedentes a la fecha de la síntesis de urea, tanto electroquímica como fotoquímica utilizando como superficie de reacción el semiconductor  $\text{TiO}_2$ . Información que conforma parte del artículo *Review Photocatalyzed and Electrocatalyzed Production of Urea*. Se presenta, además, en este capítulo la hipótesis, objetivos propuestos y la metodología general utilizada para lograr los objetivos planteados.

El Capítulo 2, desarrolla secciones del artículo *Facile methodology to generate  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  heterojunction of FTO electrode for photoelectroreduction of nitrate* y del artículo *Photoelectrochemicals Properties of The  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  Heterojunction on FTO Electrode: A Combined Experimental and Theoretical Study*. Este capítulo presenta la síntesis y caracterizaciones del electrodo generado para desarrollar la reducción del anión nitrato en presencia de dióxido de carbono. También, presenta las metodologías



experimentales propuestas, además, del diseño de un fotorreactor batch, el cual se utiliza como parte del desarrollo de esta tesis, contribuyendo a los objetivos específicos.

Luego, el Capítulo 3, presenta los resultados obtenidos de las reducciones fotoelectroquímicas del anión nitrato en presencia de dióxido de carbono, se caracteriza y cuantifica los productos de reacción y se discute sobre las principales variables que rigen sobre los resultados obtenidos, lo anterior conforma parte del artículo *Photoelectrochemical Reduction of Nitrate in the Presence of CO<sub>2</sub> using a Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>/FTO Electrode*.

El Capítulo 4 recopila las conclusiones obtenidas de la tesis y el trabajo realizado. Finalizando en el Capítulo 5, que presenta las referencias utilizadas en este documento.

## **1.9 Metodología general**

La metodología utilizada en esta investigación consiste en cuatro etapas analíticas y cinco etapas experimentales, que incluyen a su vez, etapas de caracterización. La Figura 1.23 presenta la secuencia de actividades.

Las etapas se describen brevemente a continuación:

- Identificación de principales factores: Revisión bibliográfica e identificación de los principales factores que rigen la reducción de nitratos y dióxido de carbono para síntesis de urea, mediante procesos fotoquímicos y electroquímicos. Obtención de información de parámetros a considerar en las etapas experimentales
- Síntesis de electrodos semiconductores: Modificación de electrodos de vidrio FTO con nanopartículas de TiO<sub>2</sub> comercial y posterior depósito electroquímico de Cu<sub>2</sub>O, procesos descritos en la sección 2.2.3

- Caracterización: Análisis de los electrodos modificados mediante las técnicas descritas en la sección 2.3, se considera caracterización morfológica mediante microscopía de barrido electrónico con emisión de campo (FE-SEM) acoplado a un detector de dispersión de energía de rayos X (EDX), caracterización cristalográfica por difracción de rayos X (XRD), y caracterización y comprobación de la formación de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en el electrodo mediante espectroscopía Raman. La caracterización fotoelectroquímica se realiza mediante perfiles potenciodinámicos, curvas de polarización, espectroscopía de impedancia electrónica (IES) y evaluación de fotocorriente generada
- Diseño de experimentos fotoelectroquímicos: Diseño de los montajes experimentales utilizando lámparas de Xe y Xe-Hg como fuente de iluminación para celdas electroquímicas de acumulación, separando el catolito y anolito mediante membrana. Además se considera el diseño y fabricación de un fotorreactor batch fabricado en Teflón para evitar interferencia química de los productos de reacción. Todo lo anterior se describe en la sección 3.2
- Experimentos de reducción fotoelectroquímica: Se realizan experimentos de barridos de potenciales electroquímicos tanto en condiciones de iluminación, como también, en oscuridad. Se consideran experimentos en régimen fotoquímico, electroquímico y fotoelectroquímico. Estos experimentos permiten analizar los parámetros para la reducción de  $\text{NO}_3^-$  en presencia de  $\text{CO}_2$
- Preparación de métodos para caracterización, cuantificación y análisis de productos de reacción: La formación de urea y productos de reacción son determinados en experimentos fotoelectroquímicos realizados bajo régimen de iluminación de 1, 3, y 5 horas, aplicando potenciales de  $-0,5 \text{ V Ag/AgCl KCl sat. (0,05 V RHE, pH 6,02)}$ . Las metodologías y cuantificación de los productos generados, se describen en la sección 3.3.2 y 3.3.3
- Análisis de datos: A partir de los datos obtenidos, se desarrollan las conclusiones, recomendaciones y prospecciones futuras del uso de la tecnología propuesta para reducción fotoelectroquímica de  $\text{NO}_3^-$  en presencia de  $\text{CO}_2$  para la síntesis de urea

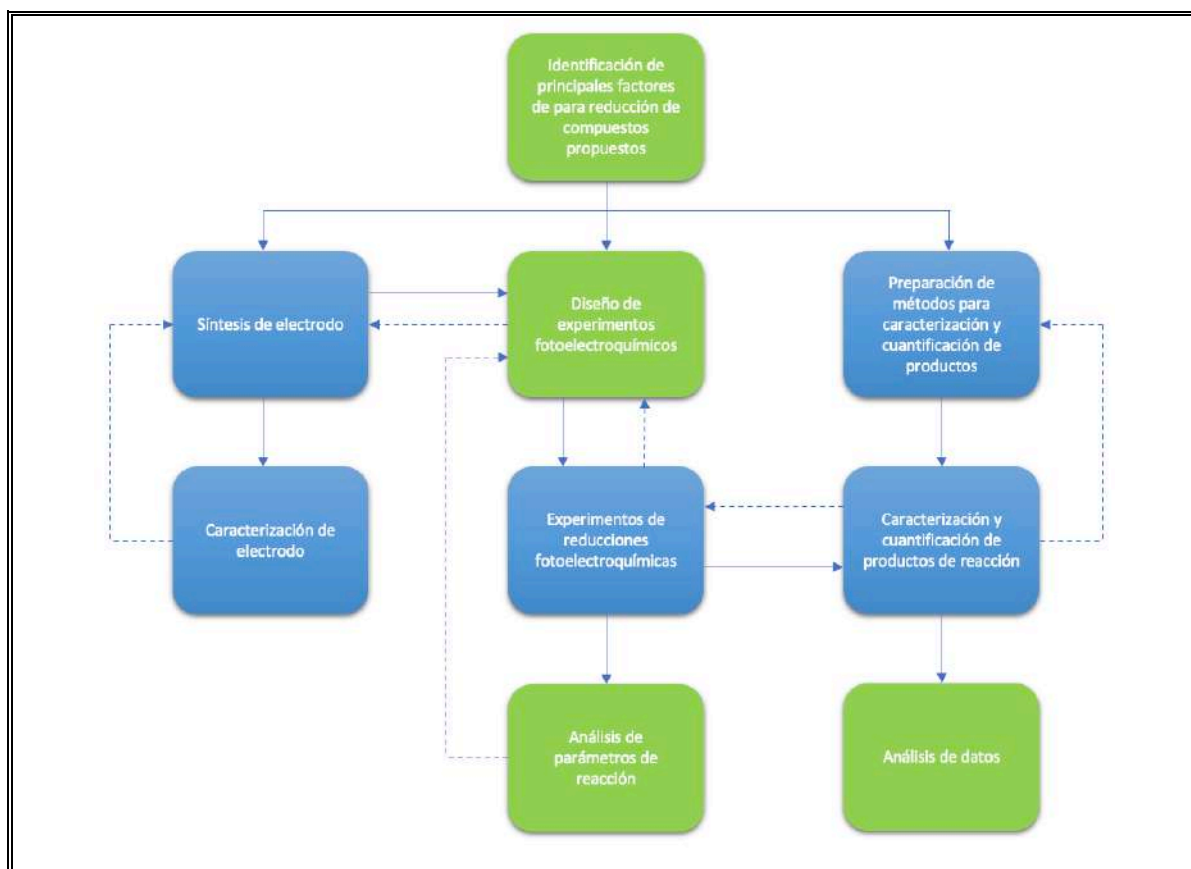


Figura 1.23: Diagrama de flujos para metodología general. Etapas experimentales bloques de color azul y etapas de análisis de datos en bloques de color verde

## 2. SÍNTESIS DE HETEROUNIÓN $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ SOPORTADO SOBRE FTO PARA USO COMO ELECTRODO

### 2.1 Introducción

Heterouniones de materiales semiconductores con propiedades fotoquímicas, han sido ampliamente estudiados y utilizados para el desarrollo de celdas y dispositivos solares. Se ha observado que el uso de heterouniones de semiconductores mejora la eficiencia, estabilidad, reproducibilidad, disminución de los costos de producción, entre otros. Las heterouniones más utilizadas en dispositivos solares incluyen CdS/CdTe, CdS/CdSe,  $\text{TiO}_2/\text{PbS}$ ,  $\text{ZnO}/\text{PbS}$ , por mencionar solo algunas, siendo la mayoría de estas sustancias consideradas como tóxicas (Etgar, 2013; Pagare & Torane, 2018).

Una de las heterouniones que ha llamado la atención de diversos investigadores es óxido de cobre (I) y dióxido de titanio ( $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ ), principalmente, porque ambos semiconductores complementan sus propiedades optoelectrónicas.

$\text{TiO}_2$  es un semiconductor *tipo-n*, ampliamente utilizado en dispositivos solares por su estabilidad química, disponibilidad comercial, bajo costo y baja toxicidad (Sun et al., 2015; Xiong et al., 2017). No obstante,  $\text{TiO}_2$  presenta limitantes en sus propiedades fotoelectroquímicas, como la alta recombinación del par  $e^-/h^+$  fotogenerados (Yang et al., 2017) y su amplio *band-gap* de 3,0 – 3,2 eV, que le permite absorber solo radiación UV, la cual se encuentra presente en menos de un 4% de la radiación solar (Ananthakumar et al., 2016; Hua et al., 2016).

$\text{Cu}_2\text{O}$  es un semiconductor *tipo-p* con un *band-gap* de 2,17 eV, lo que le otorga una elevada respuesta fotoquímica al espectro solar (L. Li et al., 2018). Además, presenta un

bajo costo de producción y no es considerado tóxico (Landaeta et al., 2018). No obstante,  $\text{Cu}_2\text{O}$  se ha reportado inestable y podría ser oxidado por los  $h^+$  fotogenerados, cuando es utilizado, especialmente, para la degradación de compuestos orgánicos disminuyendo su actividad fotoquímica (Zhen et al., 2017).

Cuando ambas especies forman la heterounión  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ , pueden compartir sus propiedades fotoelectroquímicas incrementando de esta manera la absorción del espectro solar (Hua et al., 2016). La fotocorrosión del  $\text{Cu}_2\text{O}$  puede ser evitada en el sistema  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  al generarse una heteroestructura del Tipo II (Ver Figura 2.1) donde la excitación simultánea de ambos sistemas produce una transferencia de carga mediante un mecanismo de *esquema-Z directo* o transferencia de doble carga (Aguirre et al., 2017). Cuando  $\text{Cu}_2\text{O}$  es activado por luz visible puede inyectar  $e^-$  fotogenerados hacia  $\text{TiO}_2$ , mientras que los  $h^+$  permanecen en el  $\text{Cu}_2\text{O}$ , esto promueve la separación de las cargas, evitando la recombinación del par  $e^-/h^+$ . La estabilidad de la heterounión  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ , permite que sea posible utilizar este material en la degradación de contaminantes, fotorreducción de agua, detección de gases, producción de baterías y dispositivos solares, entre otros (Bai et al., 2018; Y. Wang et al., 2017).

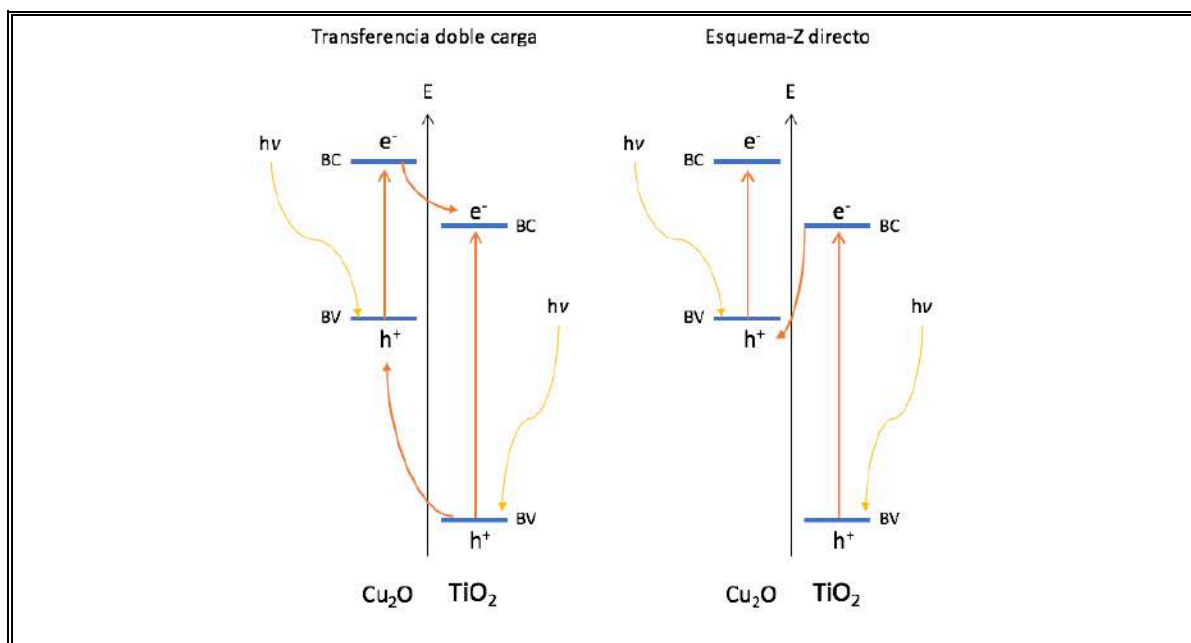


Figura 2.1: Representación esquemática de posibles mecanismos de transferencias de cargas fotogeneradas en heterounión Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>

Se han reportado diversas metodologías para la formación de la heterounión Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>, las que incluyen pulverización catódica, depósito por laser pulsado, oxidación anódica, entre otras (Pavan et al., 2015). Las cuales presentan diversas dificultades o elevados costos de producción cuando se desea aplicar en dispositivos solares de gran escala.

Este capítulo busca presentar una metodología sencilla para la generación de electrodos de diversas escalas, utilizando la heterounión Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> soportada sobre un vidrio conductor de óxido de estaño dopado con flúor (FTO).

## 2.2 Sección experimental

### 2.2.1 Reactivos

Para la síntesis del electrodo  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$ , se usó: óxido de titanio (IV) Aeroxide<sup>®</sup> P25 nanoparticulado ( $\text{TiO}_2$ , 80% anatasa, 20% rutilo, Sigma Aldrich<sup>™</sup>), sulfato de cobre (II) penta hidratado, p.a. ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Winkler Ltda.), sodio hidróxido en lentejas p.a. ( $\text{NaOH}$ , Winkler Ltda.), ácido láctico 85%, p.a. ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ , Winkler Ltda.), acetilacetona, p.a. EMSURE<sup>®</sup> ( $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ , Merck<sup>™</sup>), Tritón<sup>®</sup> X-100 ( $\text{t-Oct-C}_6\text{H}_4\text{-(OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ,  $n = 9 - 10$ , Fluka<sup>®</sup>), hojas de vidrio recubierto con óxido de estaño dopado con flúor de 2 mm de espesor (resistividad de  $7 \Omega \text{ sq}^{-1}$  y 82% transmitancia, XOP Glass, XOP Física SL).

### 2.2.2 Instrumentos

Las fases cristalinas en las superficies de los electrodos fueron caracterizadas utilizando un difractómetro de rayos X (D8 Advance, Bruker). La morfología de la superficie fue estudiada mediante un microscopio de barrido electrónico con emisión de campo (FESEM, Quante FEG 250, FEI) acoplado a un detector de dispersión de energía de rayos X (EDX, Octane Pro, EDAX). Las especies de cobre, formadas sobre la superficie, fueron caracterizadas por espectroscopía Raman (Alpha 300 RA, WiTec). Curvas de Tauc, fueron obtenidas a partir de un espectrofotómetro UV-Vis de reflectancia difusa (modelo 2600, Shimadzu). Para los estudios de caracterización de la fotorrespuesta y primeras caracterizaciones fotoelectroquímicas de los electrodos, se utilizó como fuente de iluminación un emisor de luz (modelo 67005, Newport Oriel Instrument) con una lámpara de xenón (Xe) de 150 W (Xe short arc lamp, modelo UXL 150 SO, Ushio) y provisto de un

obturador electrónico (modelo 71260, Newport Oriel Instrument) con control manual (modelo 76995, Newport Oriel Instrument). La radiación aplicada sobre la superficie fue medida con un radiómetro (modelo 10.0 Solar Visible + Near IR, Digital PV Radiometer, Solartech Inc.), la fotocorriente generada se midió con un potencioestado (Interfaz 1000, Gamry Instrument). Caracterizaciones y reacciones fotoelectroquímicas se realizaron utilizando un potencioestado/galvanostato (Vertex, IVIUM Technologies), como fuente de iluminación se utilizó un emisor de luz (modelo 6240, Newport Oriel Instrument) con una lámpara de xenón-mercurio 500 W (Xe-Hg arc lamp, modelo 66142, Newport). La radiación aplicada sobre la superficie en estos estudios fue medida con un radiómetro (HD 2302.0, Delta Ohm).

### **2.2.3 Modificación de electrodos de FTO con Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>**

La síntesis propuesta para la superficie del electrodo Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>/FTO (CTF), considera el depósito y sinterizado de TiO<sub>2</sub> sobre la superficie del vidrio FTO, seguida del depósito electroquímico de Cu<sub>2</sub>O (Matamala-Troncoso et al., 2021). Esta síntesis ha sido planificada en base a diversas metodologías, tanto para el depósito de TiO<sub>2</sub> como la formación de Cu<sub>2</sub>O en superficies (Kovash et al., 2012; Nazeeruddin et al., 1993; O'Regan & Grätzel, 1991; Zainun et al., 2012). Se utilizó como material soporte, una hoja de vidrio FTO con un área de trabajo de 1 cm<sup>2</sup> delimitada por una cinta adhesiva, sobre la cual se depositó una alícuota de 30 µL de TiO<sub>2</sub> coloidal al 30% m/m. Inmediatamente, la disolución coloidal fue dispersada sobre la superficie del vidrio FTO, utilizando un *spin-coater* a 1000 RPM durante 15 segundos. Una vez seca la superficie, se retiró la cinta adhesiva y se realizó un sinterizado de la superficie a 450 °C durante 40 minutos. La disolución coloidal de TiO<sub>2</sub>



se preparó a partir de 4 g de  $\text{TiO}_2$  comercial, suspendidos en 8 mL de agua desionizada con 130  $\mu\text{L}$  de acetilacetona y 60  $\mu\text{L}$  de Tritón X-100. La disolución coloidal de  $\text{TiO}_2$  fue sometida a agitación vigorosa previo a su uso.

Posteriormente, la hoja de  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  sinterizada fue introducida en una celda electroquímica de vidrio de tres compartimientos, donde es utilizada como cátodo.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  en  $\text{KCl}$  sat., es utilizado como electrodo de referencia y un hilo de platino como contraelectrodo, ver Figura 2.2. La celda electroquímica fue rellena con una disolución que contiene 0,5 M de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y 4 M de ácido láctico, a la cual se ajusta el pH a 12,5 utilizando  $\text{NaOH}$ . La disolución se mantuvo en agitación constante y fue burbujeada con gas argón de alta pureza durante 40 minutos. Se realizó el depósito electroquímico (ECD) de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , aplicando una densidad de corriente de  $-1 \text{ mA cm}^{-2}$  durante 5 minutos, utilizando un potencioestato/galvanostato. Finalmente, el electrodo CTF, fue lavado con agua desionizada repetidas veces, se dejó secar y se almacenó en oscuridad. Se repite el procedimiento para una hoja de FTO de  $36 \text{ cm}^2$ , en la cual se realiza el depósito electroquímico de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sobre un área de  $28 \text{ cm}^2$  delimitada con cinta adhesiva aislante, siendo el área iluminada de  $19,6 \text{ cm}^2$ , este corresponde al diámetro de 5 cm de la ventana del fotorreactor expuesta a iluminación. Para realizar el depósito electroquímico se utilizó como celda una placa petri de vidrio modificada. Estos electrodos son llamados CTF-36.

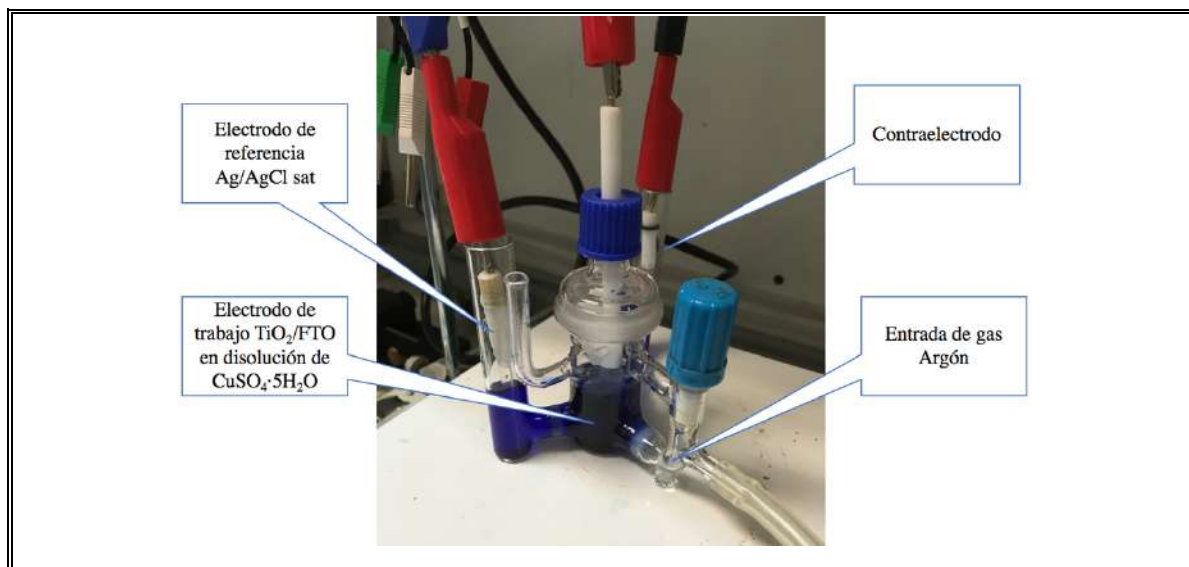


Figura 2.2: Arreglo de tres electrodos utilizados para realizar el depósito electroquímico de Cu<sub>2</sub>O sobre electrodo TiO<sub>2</sub>/FTO

## 2.3 Resultados y Discusiones

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en este capítulo.

### 2.3.1 Modificación de electrodos FTO con TiO<sub>2</sub>

Las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> fueron depositadas sobre la superficie de las hojas de vidrio FTO, aplicando una disolución coloidal de TiO<sub>2</sub> al 30%, mediante la metodología de *spin-coating*. Por este motivo se requiere el uso de agentes que aumenten la dispersión de las nanopartículas como la acetilacetona, que es adsorbida por el TiO<sub>2</sub>, modificando su electrorreología, evitando de este modo su aglomeración (Baglio et al., 2011). A su vez, es posible adicionar otros estabilizantes como ácidos, bases y otros agentes quelantes (Geng et al., 2015). Para facilitar la dispersión de TiO<sub>2</sub> sobre el sustrato es posible incorporar una pequeña cantidad de Tritón X-100, el cual actúa como surfactante en la disolución coloidal.

Posteriormente, se requiere que la superficie sea sinterizada a 450 °C en una mufla durante 45 minutos, permitiendo que los nanocristales de TiO<sub>2</sub> (tamaño de ~25 nm, según especificaciones de reactivo comercial) se unan, garantizando el contacto eléctrico y adhesión mecánica sobre la hoja de vidrio FTO (Du et al., 2012). El recubrimiento de TiO<sub>2</sub> mediante esta metodología alcanza un espesor cercano a 3 μm.

### 2.3.2 Modificación de electrodos TiO<sub>2</sub>/FTO con Cu<sub>2</sub>O

La heterounión Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> fue formada mediante el procedimiento de depósito electroquímico (ECD, *Electrochemical Deposition*) sobre los electrodos modificados de TiO<sub>2</sub>/FTO. Se utilizó una disolución de CuSO<sub>4</sub> en presencia de ácido láctico, el cual genera cambios drásticos en la morfología del depósito (Zayyoun et al., 2016). Se utilizan bases fuertes para incrementar el pH de la disolución y lograr la formación de la especie CuO (Brown & Choi, 2006), según las siguientes reacciones:



El ECD sobre los electrodos, se realizó utilizando una densidad de corriente de -1 mA cm<sup>2</sup> durante 1, 5 y 10 minutos para estudiar y caracterizar diferentes depósitos. El Cu<sub>2</sub>O formado llena gradualmente la matriz porosa del TiO<sub>2</sub> desde la superficie del sustrato, generando una capa de color anaranjado como ha sido descrito en otros trabajos publicados previamente, ver Figura 2.3 y Figura 2.4.



Figura 2.3: Apariencia física de electrodos, luego de realizar el depósito electroquímico de  $\text{Cu}_2\text{O}$  a tiempos de 1, 5 y 10 minutos. Formación de electrodos CTF

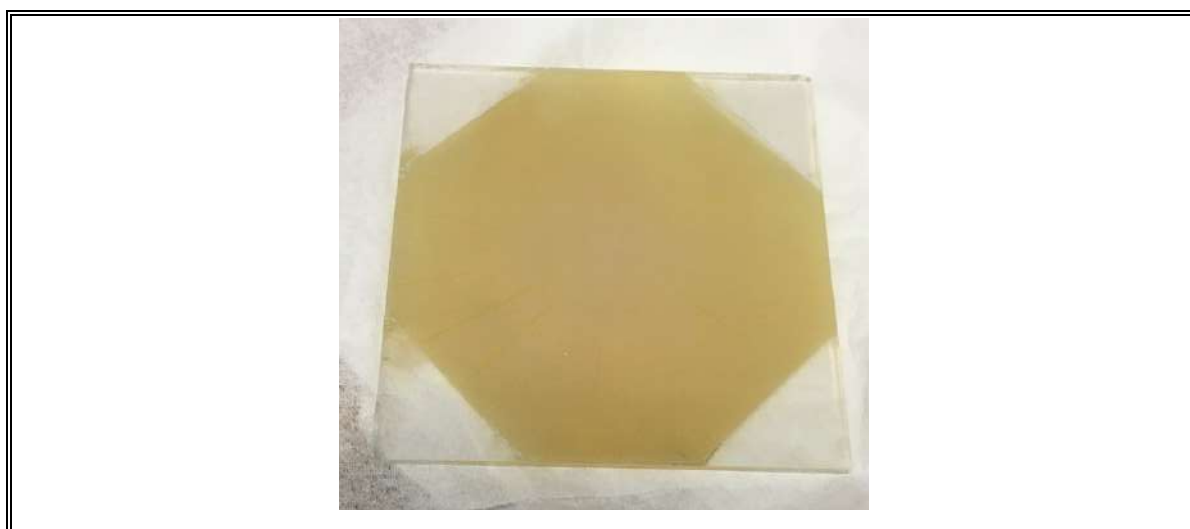


Figura 2.4: Apariencia física de electrodos de  $36 \text{ cm}^2$ , luego de realizar el depósito electroquímico de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en un área  $28 \text{ cm}^2$  durante 5 minutos. Formación de electrodos CTF-36

### 2.3.3 Caracterización morfológica de los electrodos CTF

Se realizaron caracterizaciones morfológicas a los electrodos sintetizados utilizando un microscopio de barrido electrónico con emisión de campo (FE-SEM) acoplado a un detector de dispersión de energía de rayos X (EDX). La Figura 2.5 presenta la superficie de la hoja de vidrio con recubrimiento de FTO utilizada como soporte antes de realizar los depósitos de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Es posible observar las estructuras características para este tipo de superficie. La Figura 2.6 presenta una imagen lateral de un corte transversal del electrodo, se observa en esta imagen el recubrimiento de FTO con un espesor aproximado de 500 nm. Se caracterizó, además, la superficie del vidrio mediante un análisis EDX, demostrando la presencia del recubrimiento FTO y la pureza de la hoja previo a la generación del electrodo. Lo anterior se presenta en la Figura 2.7.

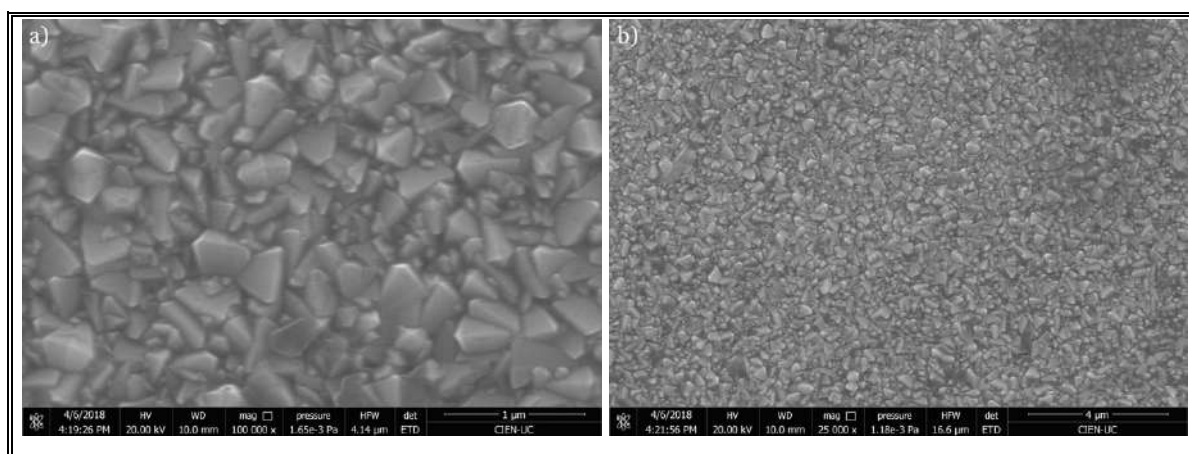


Figura 2.5: Imágenes FE-SEM para superficie de vidrio con recubrimiento de FTO. a) Magnitud: 100.000x. b) Magnitud 25.000x

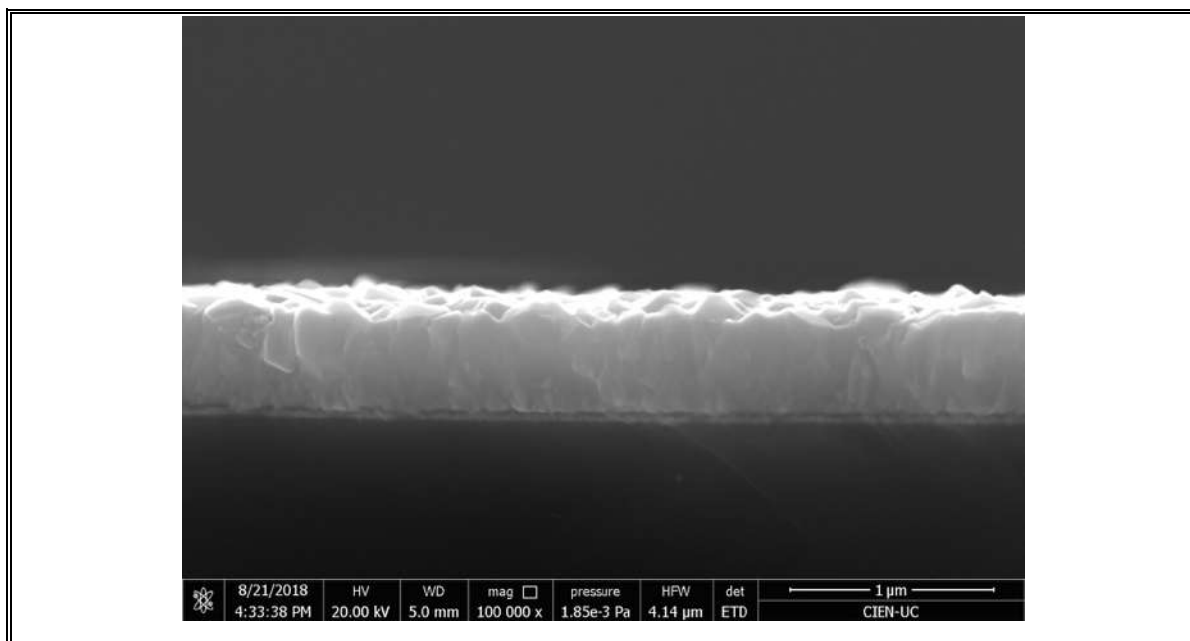


Figura 2.6: Imagen FE-SEM de corte transversal para electrodo de vidrio con recubrimiento de FTO

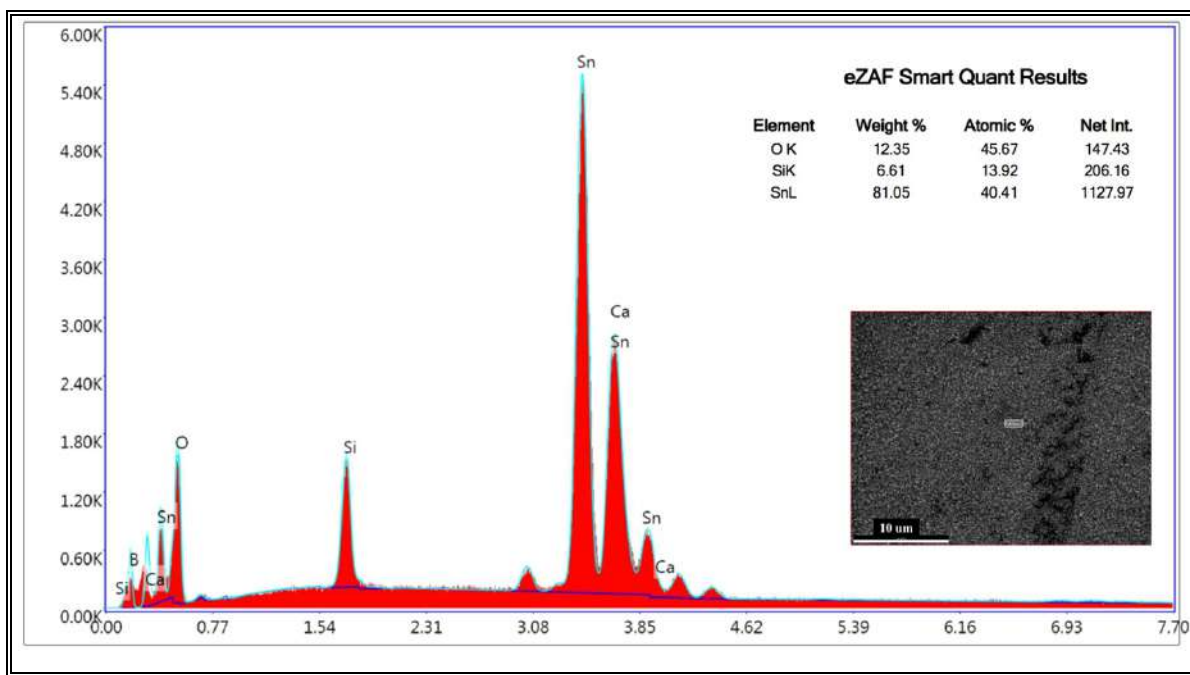


Figura 2.7: Análisis EDX para superficie de vidrio con recubrimiento de FTO

La caracterización superficial de la hoja de FTO con un recubrimiento de  $\text{TiO}_2$ , se presenta en la Figura 2.8 y Figura 2.9. El  $\text{TiO}_2$  depositado tiene tamaños de partícula cercanos a 25 nm de acuerdo con el reactivo comercial utilizado como fuente de  $\text{TiO}_2$ . Se realizaron diferentes depósitos utilizando disoluciones coloidales de  $\text{TiO}_2$  al 10% m/m, 20% m/m y 30% m/m respectivamente, con el fin de determinar la concentración adecuada para lograr una superficie lo más homogénea posible

Al utilizar disoluciones coloidales entre 10% y 20% m/m, no fue posible recubrir completamente la superficie del electrodo de FTO. Mientras que, al utilizar disoluciones coloidales de  $\text{TiO}_2$  al 30% m/m, se observó en las imágenes FE-SEM, que el depósito logra recubrir toda la superficie. La Figura 2.10 presenta una imagen lateral de un corte transversal del electrodo, donde se aprecia que el depósito de  $\text{TiO}_2$  alcanza un espesor de aproximado de 3  $\mu\text{m}$ .

Se probó el uso de una disolución coloidal de  $\text{TiO}_2$  al 40% m/m, tal como se muestra en la Figura 2.11, el recubrimiento alcanza valores cercanos a 40  $\mu\text{m}$ . Se observa, además, la fragmentación de la superficie, que a su vez provocó una baja cohesión del  $\text{TiO}_2$  en el vidrio FTO luego del sinterizado, produciendo su desprendimiento.

Por lo tanto, dada la uniformidad alcanzada en la distribución del depósito, al utilizar disoluciones al 30% m/m de  $\text{TiO}_2$ , se opta por utilizar esta concentración para la generación de las superficies de  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ .

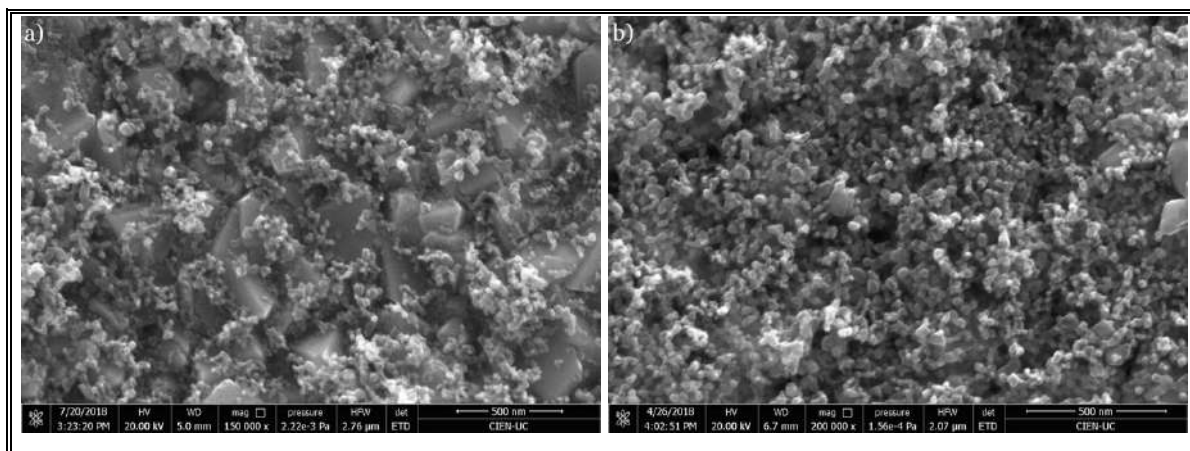


Figura 2.8: Imágenes FE-SEM para superficies de  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ . Magnificaciones 150,00x y 200,000x, respectivamente. Recubrimiento utilizando disoluciones coloidales de  $\text{TiO}_2$  utilizadas: a) 10% m/m, b) 20% m/m

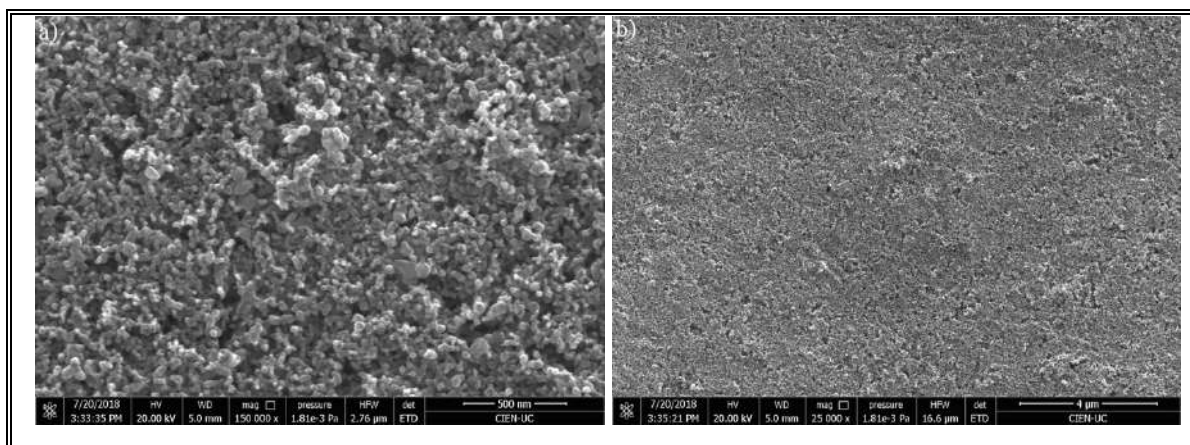


Figura 2.9: Imágenes FE-SEM para superficies de  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ . Disolución coloidal de  $\text{TiO}_2$  al 30% m/m utilizada para recubrimiento de superficie. Magnificaciones: a) 150.000x, b) 25.000x



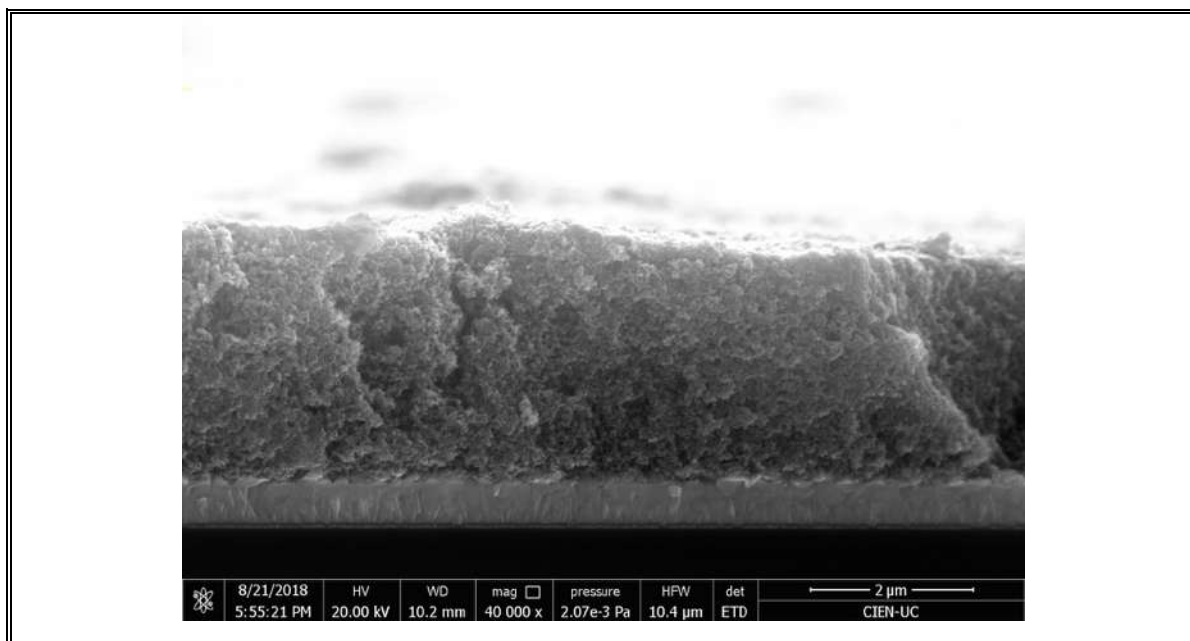


Figura 2.10: Imagen FE-SEM de corte trasversal para superficie de  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ , disolución coloidal aplicada al 30% m/m

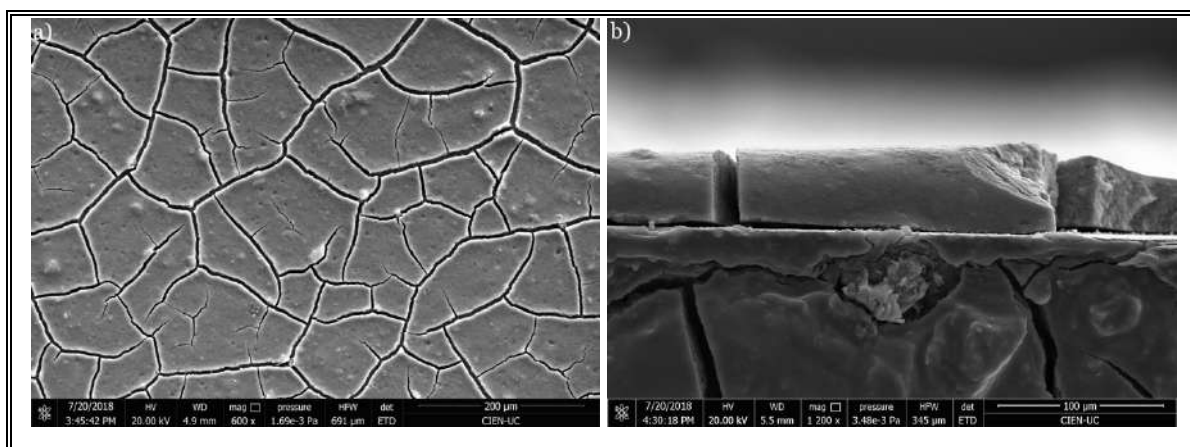


Figura 2.11: Imágenes FE-SEM de superficies de  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ , disolución coloidal aplicada al 40% m/m. a) Vista superior de la superficie, magnificación de 600x. b) Vista lateral de corte trasversal, magnificación 1.200x

La Figura 2.12, presenta la superficie de la hoja de vidrio FTO con recubrimiento de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , realizado mediante depósito electroquímico galvanostático de  $-1 \text{ mA cm}^{-1}$  durante un periodo de tiempo de 1, 5 y 10 minutos, respectivamente. Este ensayo se realizó para caracterizar el tipo de depósito a obtener con esta metodología. Se observó la formación de un depósito esférico similar a lo reportado en literatura (Pagare & Torane, 2018). Al realizar un tratamiento galvanostático de 1 minuto, no fue posible generar un recubrimiento homogéneo, dejando zonas expuestas en la superficie. Los tamaños de diámetros de las conformaciones depositadas alcanzaron valores cercanos a 200, 400 y 800 nm para tiempos de 1, 5 y 10 minutos respectivamente.

Posteriormente, se realizó el depósito electroquímico galvanostático descrito previamente para formar  $\text{Cu}_2\text{O}$  en la superficie de  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ . La Figura 2.13, muestra la imagen FE-SEM obtenida para una superficie de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$  generada por un electrodepósito de  $\text{Cu}_2\text{O}$  de 5 minutos.

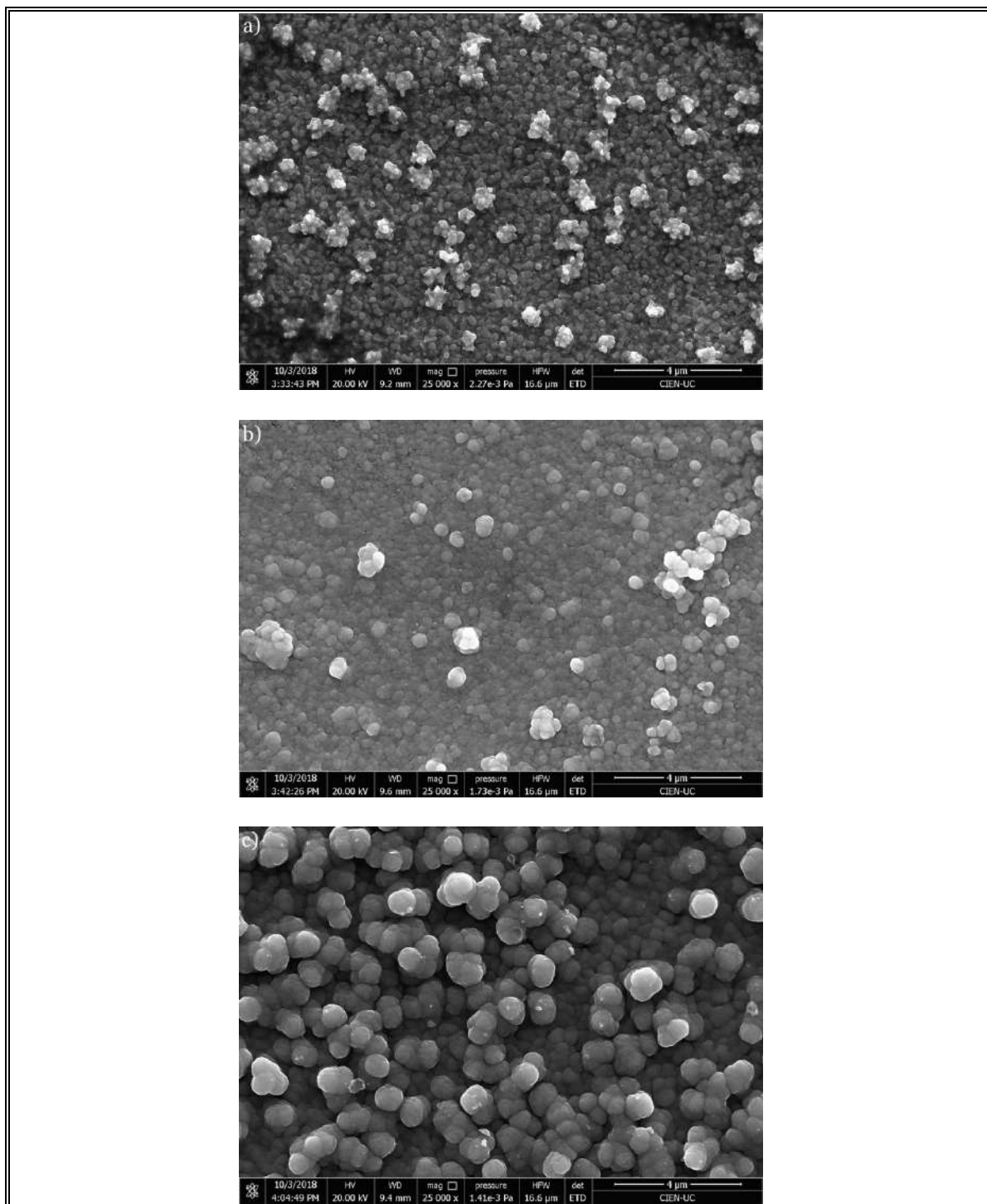


Figura 2.12: Imágenes FE-SEM de superficie  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{FTO}$ . Magnificación de 25.000x.

Tiempo de ECD: a) 1 min, b) 5 min, y c) 10 min

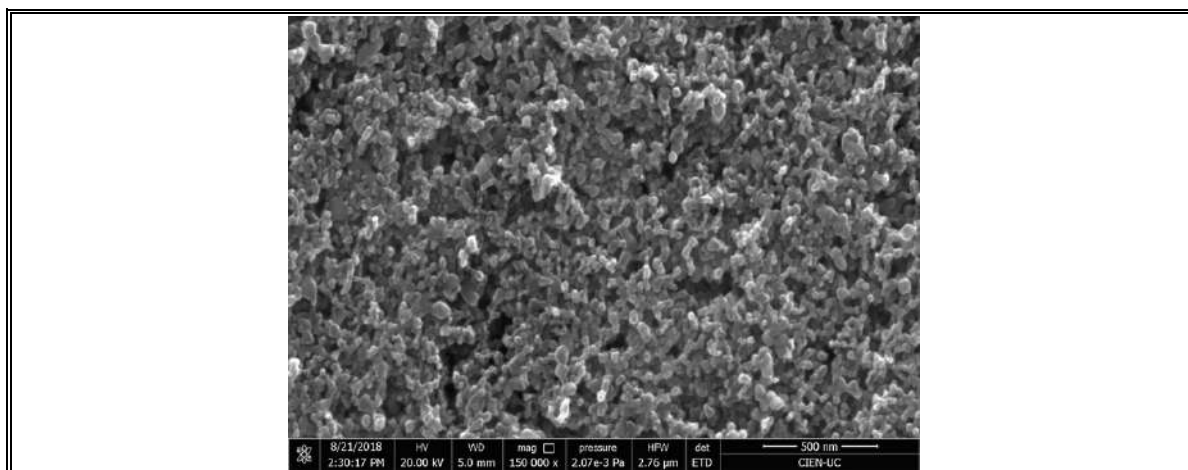


Figura 2.13: Imagen FE-SEM de superficie  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$ . Magnificación 150.000x

Se realizó un análisis EDX para la superficie de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$ , modificando el voltaje de aceleración del equipo para evaluar si el depósito electroquímico de  $\text{Cu}_2\text{O}$  se produce mayormente en la superficie o en el interior de la matriz formada por  $\text{TiO}_2$ . Según los datos del equipo utilizado, a un voltaje de aceleración de 10 kV en elementos como Ti y Cu, se alcanza una profundidad de lectura aproximada desde la superficie, de 0.5  $\mu\text{m}$  y 0.06  $\mu\text{m}$  respectivamente. Al incrementar el voltaje a 20 kV se alcanzan profundidades de análisis de 2  $\mu\text{m}$  y 0.8  $\mu\text{m}$  respectivamente para Ti y Cu. La Figura 2.14 y Figura 2.15, presentan los resultados obtenidos del análisis al incrementar el voltaje de aceleración, observándose una baja presencia de Cu en la superficie del  $\text{TiO}_2$  depositado sobre el FTO. Además, fue posible detectar sodio (Na) sobre la superficie, proveniente de las disoluciones utilizadas, y al incrementar el voltaje a 20 kV, se detectó estaño (Sn) de la superficie del FTO, lo cual puede atribuirse a la poca uniformidad de la matriz generada por el  $\text{TiO}_2$  en la superficie.

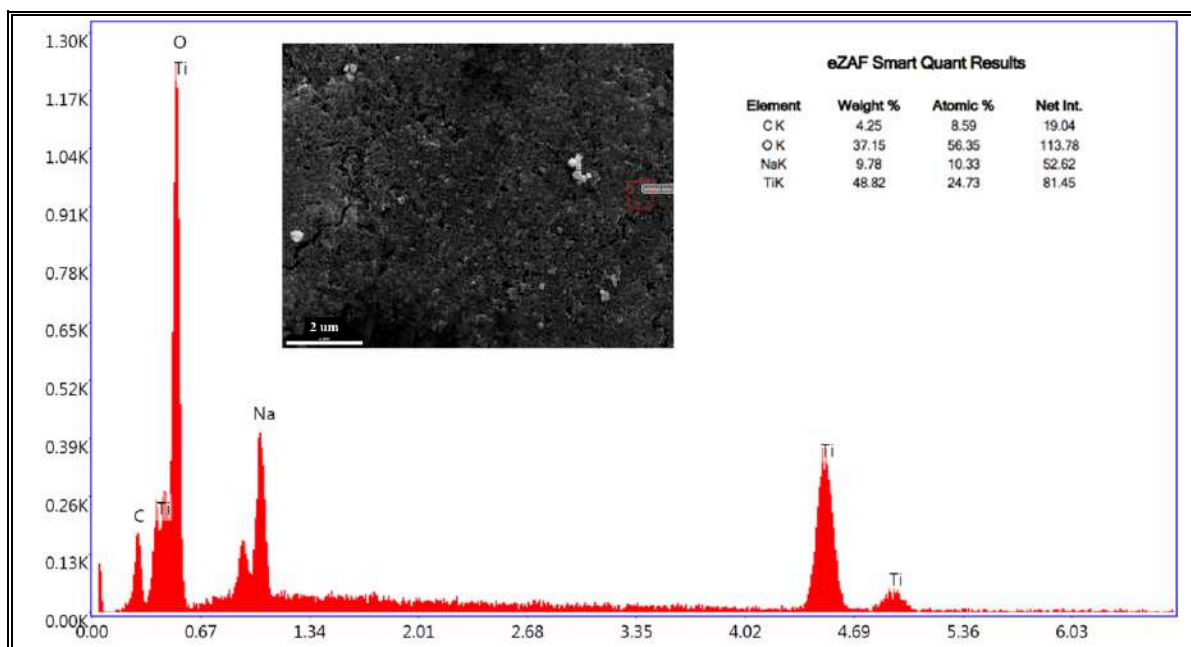


Figura 2.14: Análisis EDX para superficie de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$ . Voltaje de aceleración:  
10 kV

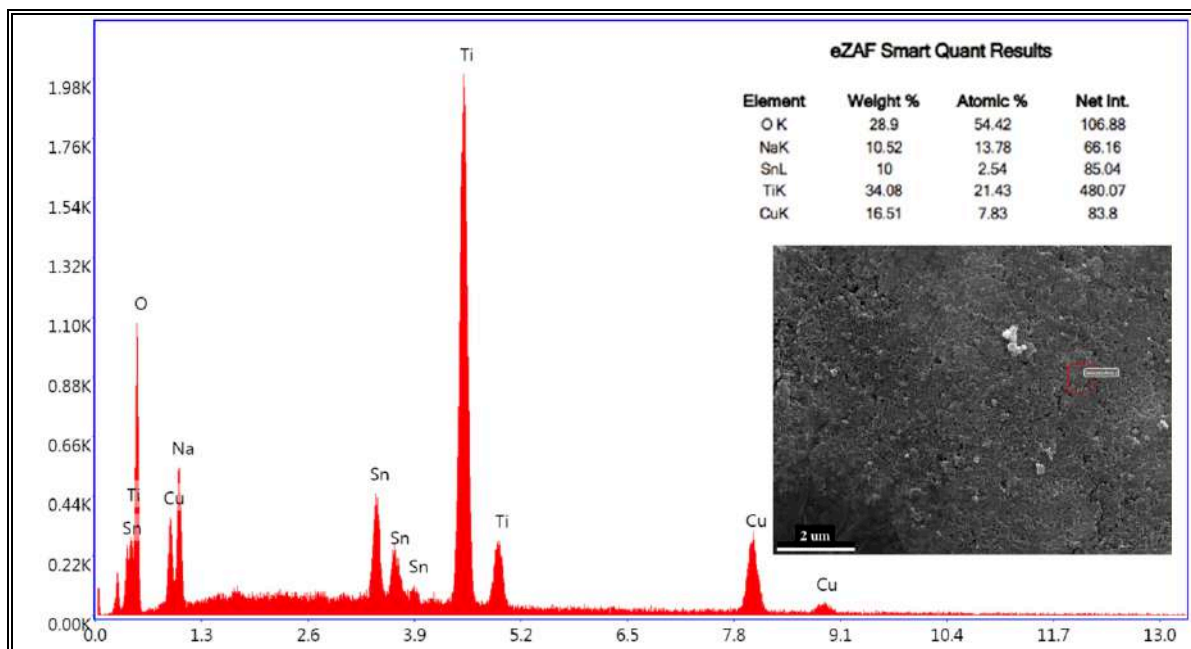


Figura 2.15: Análisis EDX para superficie de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$ . Voltaje de aceleración:  
20 kV

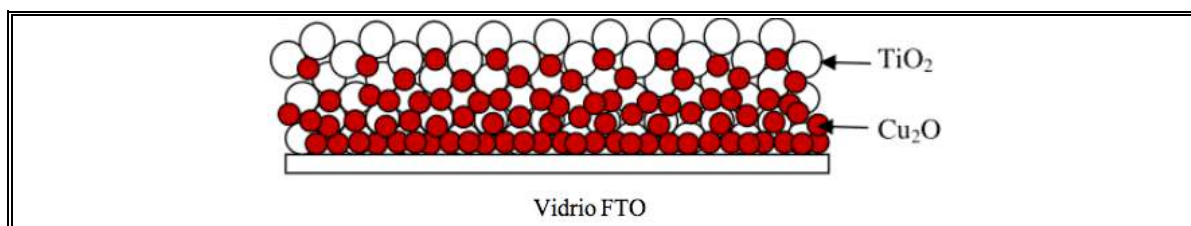


Figura 2.16: Diagrama de estructura propuesta para depósito de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ . Adaptado de Zainun et al, 2012

Posteriormente, se realiza un análisis de distribución elemental a la superficie desde una zona lateral para un corte transversal del electrodo. El resultado de este estudio corrobora la presencia de Cu en las proximidades del sustrato (ver Figura 2.16). Esta distribución del Cu en la matriz de  $\text{TiO}_2$  fue esquematizada, pero no comprobada, por Zainun y sus colaboradores (2012), quienes proponen que la matriz de  $\text{TiO}_2$  presenta una mayor resistividad, por lo que, el flujo de corriente se mueve preferentemente por la interfaz film/sustrato, de modo que  $\text{Cu}_2\text{O}$  se depositará preferentemente más cerca de esta interfaz que en la superficie de la matriz de  $\text{TiO}_2$  (Zainun et al., 2012). Lo anterior, fue reportado al observar una mayor coloración atribuida al  $\text{Cu}_2\text{O}$  en las proximidades del FTO.

Los resultados del análisis de distribución elemental del ECD para  $\text{Cu}_2\text{O}$  se presentan en la Figura 2.17, donde se aprecia la diferencia en someter a agitación la disolución de  $\text{CuSO}_4$  utilizada como fuente de Cu. Es posible observar una mayor distribución de Cu en los alrededores del sustrato al agitar la disolución, lo que permite disminuir los sobrepotenciales de difusión, mejorando la distribución del depósito. La presencia de Na en el análisis de EDX se debe al uso de NaOH para modificar el pH de la disolución, a su vez, el carbono (C) presente puede atribuirse al uso de ácido láctico, y el elemento aluminio (Al) identificado en el análisis, corresponde a la superficie del porta muestra del equipo.



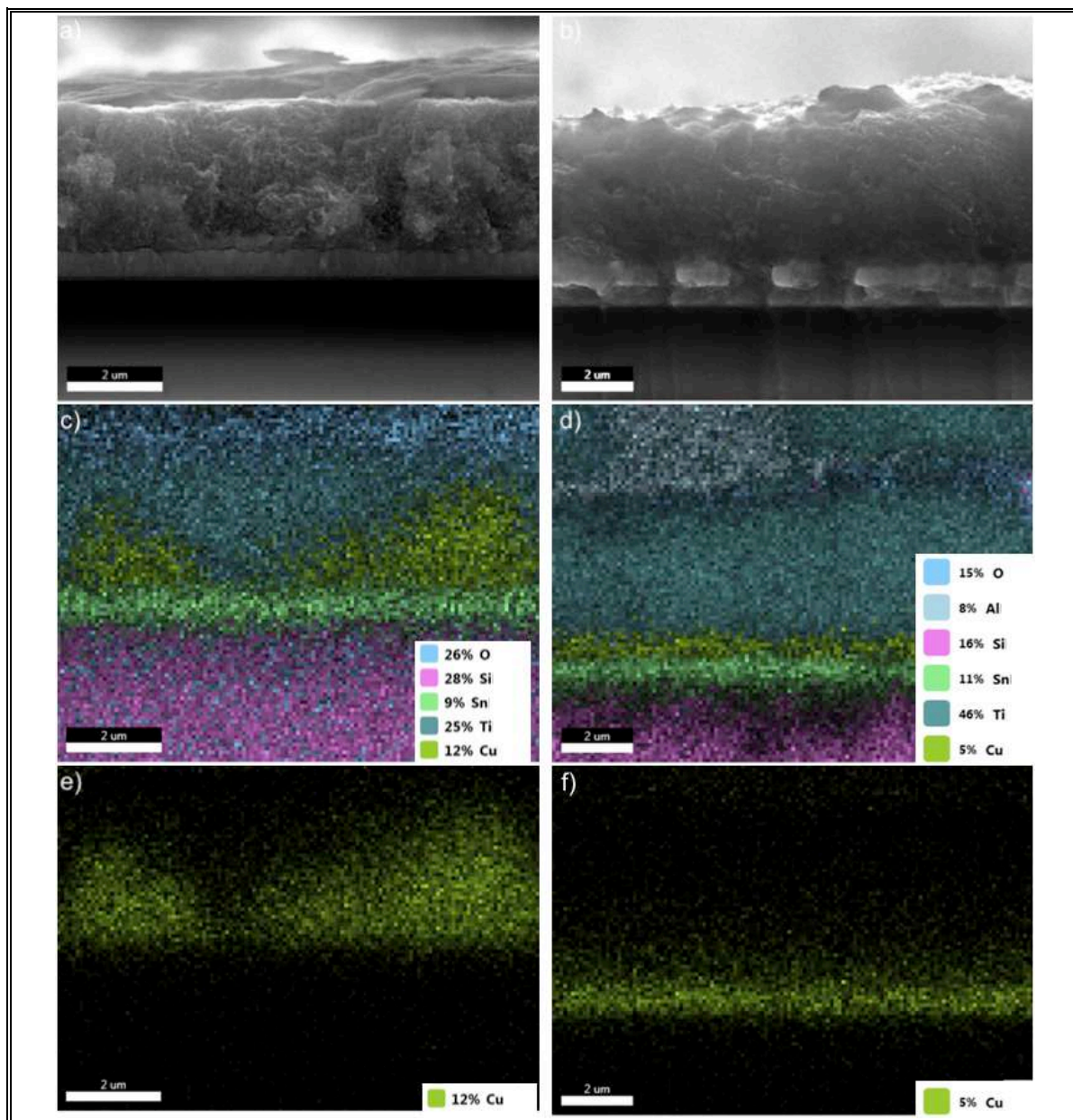


Figura 2.17: Distribución de elementos en sección transversal de superficie Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>/FTO. a) y b) Imagen FE-SEM para superficie. Distribución de elementos en superficie, disolución utilizada: c) sin agitación y d) con agitación. Distribución de elemento Cu, disolución utilizada: e) sin agitación y f) con agitación

La metodología propuesta permite realizar la modificación de la superficie TiO<sub>2</sub>/FTO con átomos de Cu, sin embargo, hasta este punto no es posible identificar la formación de Cu<sub>2</sub>O o la heterounión Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>, por lo que se procede a realizar caracterizaciones mediante difracción de rayos X y espectroscopía Raman.

No obstante, se espera que la ECD sí genere Cu<sub>2</sub>O, pues se ha demostrado mediante estudios teóricos termodinámicos *ab-initio* y DFT, que Cu<sub>2</sub>O es la estructura más estable a formar sobre la superficie de TiO<sub>2</sub>, por sobre CuO en condiciones ambientales (Meng'Wa et al., 2017). Según las modelaciones de Meng'Wa y colaboradores (2017), la formación de Cu<sub>2</sub>O sobre TiO<sub>2</sub>, es estabilizada por la formación de nanohilos y han reportado que la especie Cu<sup>+</sup> (Cu<sub>2</sub>O) puede realizar una mejor separación de los portadores de carga en comparación a Cu<sup>2+</sup> (CuO). Lo anterior, puede ayudar a comprender mejor la presencia de Cu<sub>2</sub>O en el electrodo, donde es posible que los nanohilos de Cu<sub>2</sub>O llenen la matriz de TiO<sub>2</sub> desde la vecindad del FTO hacia el bulbo del electrodo.

### **2.3.4 Caracterización por difracción de rayos X (XRD)**

La difracción de rayos X, fue utilizada para determinar la estructura cristalina de los depósitos realizados sobre la hoja de vidrio FTO. Los patrones de difracción para las superficies Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>/FTO con un ECD de 5 minutos, TiO<sub>2</sub>/FTO y FTO, junto a sus patrones de referencia (JCPDS *files*) se presentan en la Figura 2.18. Los patrones de XRD fueron analizados mediante el software Match versión 3.7.1.124.

En la Figura 2.18, se observan las señales características para la estructura cúbica de Cu<sub>2</sub>O, asociados a los índices de Miller (110), (111), (200), (220) y (311). No se aprecian señales atribuidas a la formación de CuO, de acuerdo con la referencia JCPDS nro 45-0937.



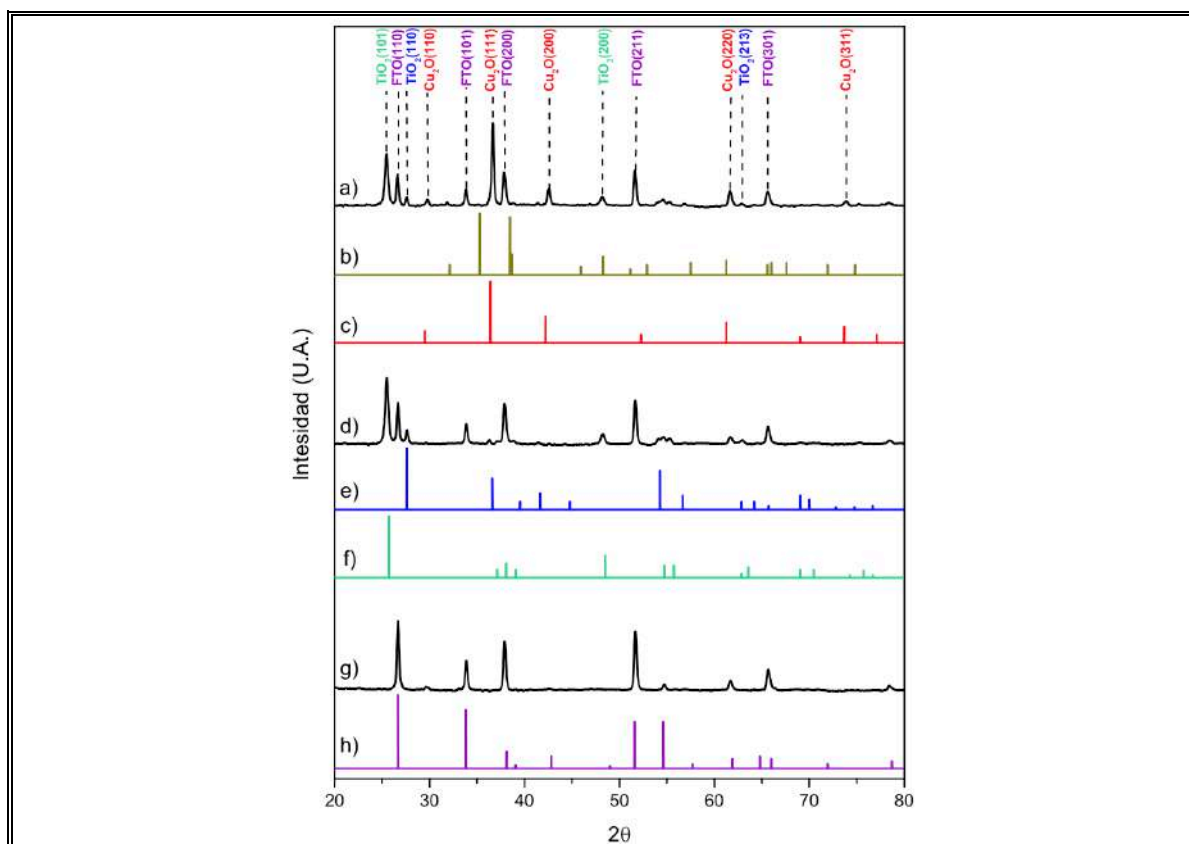


Figura 2.18: Patrones de DRX para las distintas superficies. a) Electrodo  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$  sintetizado. b) Referencia JCPDS 45-0937 para  $\text{CuO}$ . c) Referencia JCPDS 05-0667 para  $\text{Cu}_2\text{O}$ . d)  $\text{TiO}_2$  después de ser sinterizado sobre FTO. e) Referencia JCPDS 21-1276 para rutilo. f) Referencia JCPDS 21-1272 para anatasa. g) FTO prístino. h) Referencia JCPDS 00-005-0467 para  $\text{SnO}_2$

Las señales (101) y (200) corresponden a la estructura de anatasa, y las señales (110) y (213) a la estructura de rutilo, los cuales se atribuyen al uso de  $\text{TiO}_2$  comercial P-25 al realizar el depósito sobre la superficie del FTO. Finalmente, se registran las señales (110), (200), (211) y (301) correspondientes al vidrio FTO. Todo estos índices fueron corroborados según sus archivos referenciales y literatura reportada (Arini et al., 2019; Faisal, 2015; Hanaor & Sorrell, 2011; Landaeta et al., 2018; Y. Li et al., 2015; Prathan et al., 2019;

Senthilkumar et al., 2010; J. Wang et al., 2014; Y.-G. Zhang et al., 2007). La Tabla 2.1 presenta en detalle los datos obtenidos desde el difractograma presentado.

Tabla 2.1: Índice de Miller para patrones de difracción de rayos X obtenidos.

$2\theta$	Índice de Miller (hkl)	Estructura cristalina	$2\theta$	Índice de Miller (hkl)	Estructura cristalina
25,48	101	TiO <sub>2</sub> Anatasa	54,61	105	TiO <sub>2</sub> Anatasa
26,65	110	FTO	55,33	220	FTO
27,62	110	TiO <sub>2</sub> Rutilo	56,87	221	TiO <sub>2</sub> Anatasa
29,81	110	Cu <sub>2</sub> O Cúbica	61,56	220	Cu <sub>2</sub> O Cúbica
33,85	101	FTO	61,64	310	FTO
36,33	111	Cu <sub>2</sub> O Cúbica	61,66	213	TiO <sub>2</sub> Rutilo
37,91	200	FTO	65,93	301	FTO
42,55	200	Cu <sub>2</sub> O Cúbica	73,81	311	Cu <sub>2</sub> O Cubica
48,25	200	TiO <sub>2</sub> Anatasa	75,18	215	TiO <sub>2</sub> Anatasa
51,62	211	FTO	78,42	231	FTO

### 2.3.5 Caracterización por espectroscopía Raman

Se realizó un análisis de espectroscopía Raman para comprobar y corroborar la formación de Cu<sub>2</sub>O por sobre CuO. La Figura 2.19 presenta el espectro obtenido, el cual confirma la presencia de Cu<sub>2</sub>O, según datos reportados en literatura (Debbichi et al., 2012; Horandghadim et al., 2015; Pagare & Torane, 2018; Sinatra et al., 2015; Stagi et al., 2015).

Se observa en el espectro Raman, las señales características para las vibraciones de  $\text{TiO}_2$  a  $151 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ),  $200 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ),  $400 \text{ cm}^{-1}$  ( $B_{1g}$ ) correspondientes a las vibraciones O-Ti-O,  $515 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ), además de las vibraciones de Ti-O en  $519 \text{ cm}^{-1}$  ( $B_{1g}$ ) y  $650 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ). Las vibraciones de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , generan una señal cercana a  $150 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_u$ ), la cual queda solapada por la señal de  $\text{TiO}_2$  en la misma región. Otras señales características para  $\text{Cu}_2\text{O}$ , corresponden a  $220 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ) y en  $650 \text{ cm}^{-1}$  ( $T_{1u}$ ), la cual también se presenta solapada. La falta de señales para las longitudes de onda en  $299 \text{ cm}^{-1}$  y en  $346 \text{ cm}^{-1}$  en el límite de detección, indican que no hay presencia de  $\text{CuO}$  en la superficie, comprobando una vez más que fue posible obtener las estructuras  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{TiO}_2$  en la superficie sintetizada.

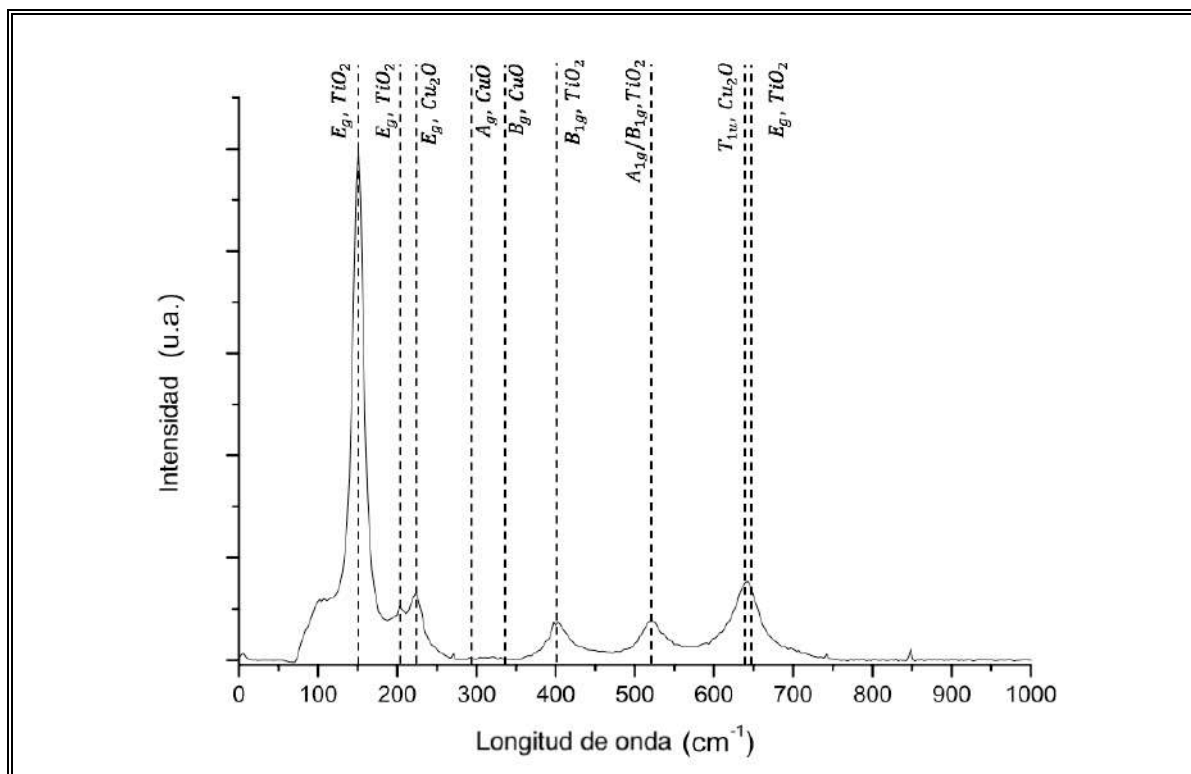


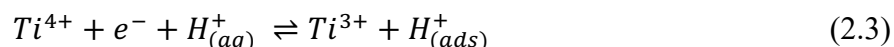
Figura 2.19: Espectroscopía Raman de la superficie  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$

### 2.3.6 Caracterización fotoelectroquímica

#### a) Caracterización potenciodinámica

Con el fin de conocer el comportamiento electroquímico del electrodo CTF se registraron los perfiles potenciodinámicos en 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con pH 6,02, evaluando de esta forma posibles ventanas de trabajo.

La Figura 2.20 presenta los perfiles potenciodinámico para la superficie de TiO<sub>2</sub>/FTO y Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>/FTO, realizados a una velocidad de barrido de potencial de 100 mV s<sup>-1</sup>, registrado desde -0,5 a 1,5 V RHE. Se observa que la superficie de TiO<sub>2</sub>/FTO muestra picos de corriente atribuidas a la reducción y oxidación de Ti (IV) en la matriz de TiO<sub>2</sub> y la inserción de protones llenando la banda de conducción, como se describe en la siguiente reacción (Hernández et al., 2020):



Cuando la superficie de TiO<sub>2</sub>/FTO es modificada por el depósito electroquímico de Cu<sub>2</sub>O, no es posible observar los picos mencionados anteriormente. Esto puede atribuirse a la formación de Cu<sub>2</sub>O que cubre la superficie del TiO<sub>2</sub>, formando parte la interfaz superficie-electrolito.

Al realizar una voltametría cíclica en la superficie de Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>/FTO es posible identificar picos catódicos en 0,21 y -0,32 V RHE, correspondientes al proceso de reducción de Cu<sup>2+</sup> a Cu<sup>+</sup> y Cu<sup>+</sup> a Cu<sup>0</sup>, respectivamente (Hossain et al., 2017). Por lo tanto, a potenciales más negativos a -0,32 V RHE, la superficie se vuelve metálica y toma carácter conductor, por lo que, los procesos redox atribuidos al TiO<sub>2</sub> como semiconductor no son observables.

Se identifica también un pico cercano a  $-0,03$  V y  $0,63$  V RHE, correspondientes a las reacciones de oxidación de  $\text{Cu}^0$  a  $\text{Cu}^+$ , y de  $\text{Cu}^+$  a  $\text{Cu}^{2+}$ , respectivamente.

b) Curvas de polarización para electrodo CTF

La Figura 2.21 muestra las curvas de polarización obtenidas mediante un barrido de potencial lineal para el electrodo  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$  en  $0,1$  M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  con y sin iluminación, es posible observar un incremento en la corriente catódica para la zona correspondiente al pico de reducción de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+$  en presencia de iluminación demostrando que el electrodo efectivamente presenta fotorrespuesta a la iluminación (lámpara de Xe,  $1200$   $\text{W m}^{-2}$ ). Estas curvas de polarización se realizaron al pH de la disolución de  $6,02$ , pues experimentalmente se observó que a pH ácidos ( $\text{pH} < 3$ ) el  $\text{Cu}_2\text{O}$  no es estable en la superficie del electrodo.

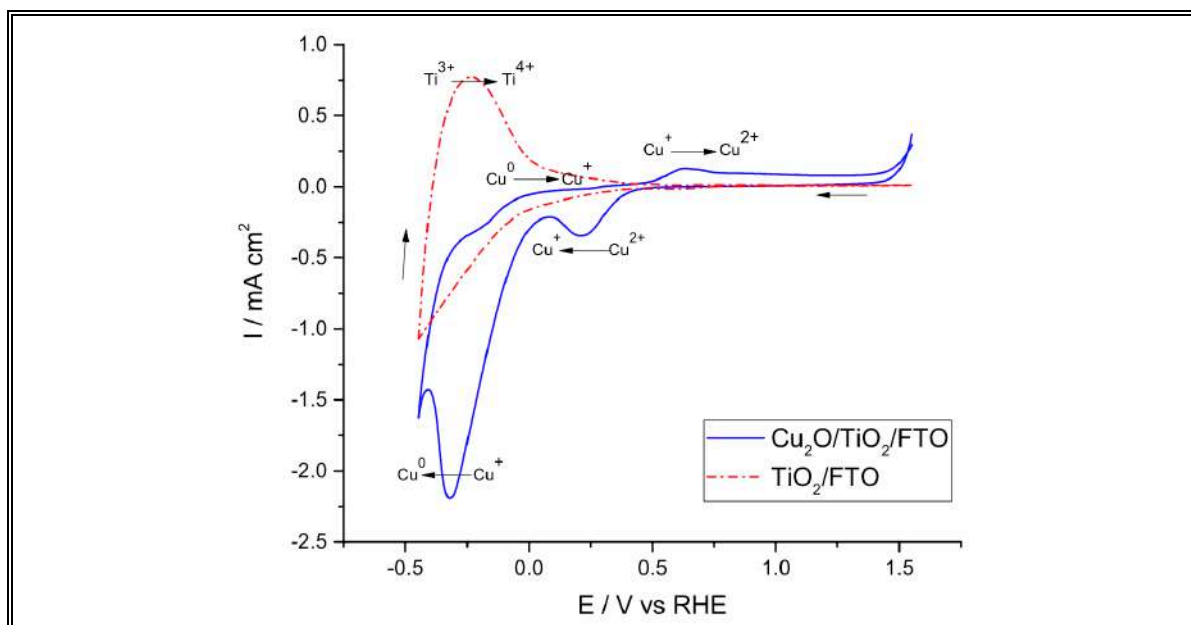


Figura 2.20: Perfil potenciodinámico del electrodo CTF en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1$  M, a una velocidad de barrido de potencial de  $100$   $\text{mV s}^{-1}$

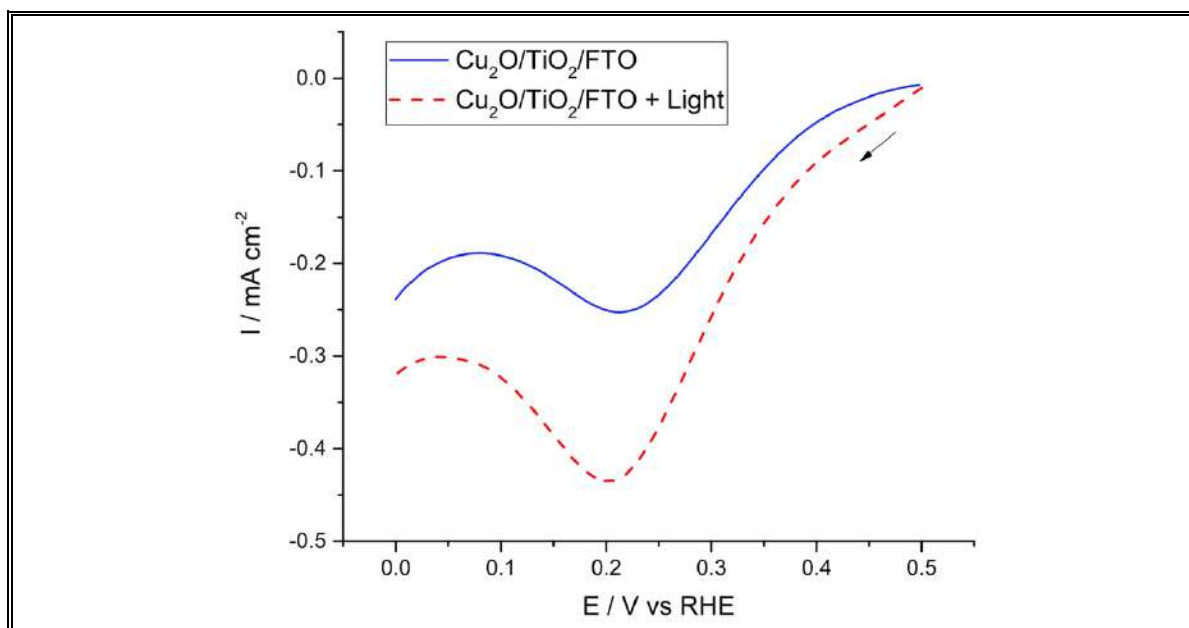


Figura 2.21: Voltamograma de barrido lineal en 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 6,02) con y sin iluminación (lámpara de Xe, 1200 W m<sup>-2</sup>), velocidad de barrido de 100 mVs<sup>-1</sup>

### c) Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Para estudiar parámetros de operación como el potencial de banda plana, comprobar el carácter de la superficie semiconductor y evaluar el número de portadores mayoritarios en la superficie del electrodo se realiza una espectroscopía de impedancia electroquímica (IES), utilizando la siguiente ecuación de Mott-Schottky (Z. Chen et al., 2013):

$$\frac{1}{C^2} = \left( \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 N} \right) \left( V - V_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (2.4)$$

Donde la constante dieléctrica de Cu<sub>2</sub>O es representada por  $\epsilon = 7,6$  (Hossain et al., 2017; Szaniawska et al., 2018),  $\epsilon_0$  es la permisividad del vacío ( $8,854 \times 10^{-12}$  F m<sup>-1</sup>),  $N$  es la densidad o concentración de portadores de carga mayoritarios, el cual se calcula desde la

pendiente de la curva,  $e$  es la carga del electrón ( $1,603 \times 10^{-19}$  C),  $T$  es la temperatura de operación (298 K), y  $k$  es la constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23}$  J K<sup>-1</sup>).  $V$  es el potencial aplicado al electrodo,  $V_{FB}$  es el potencial de banda plana,  $C$  es la capacitancia de la capa de agotamiento.

A partir de la ecuación es posible realizar el gráfico de Mott-Schottky obtenido para el electrodo (Ver Figura 2.22). Se determinó una densidad de aceptores aparente de  $9,28 \times 10^{19}$ , estimado a partir de la pendiente del gráfico, asumiendo que el valor de la constante dieléctrica para Cu<sub>2</sub>O es de 7,6. El valor obtenido para  $N$  es más elevado del rango esperado para una superficie conformada por Cu<sub>2</sub>O ( $10^{17} - 10^{18}$ ), lo que puede implicar una mayor densidad de vacantes en Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> produciendo una tasa de transferencia de donadores más rápida y por lo tanto un mayor rendimiento de los procesos fotoelectroquímicos (Z. Zhang & Wang, 2012).

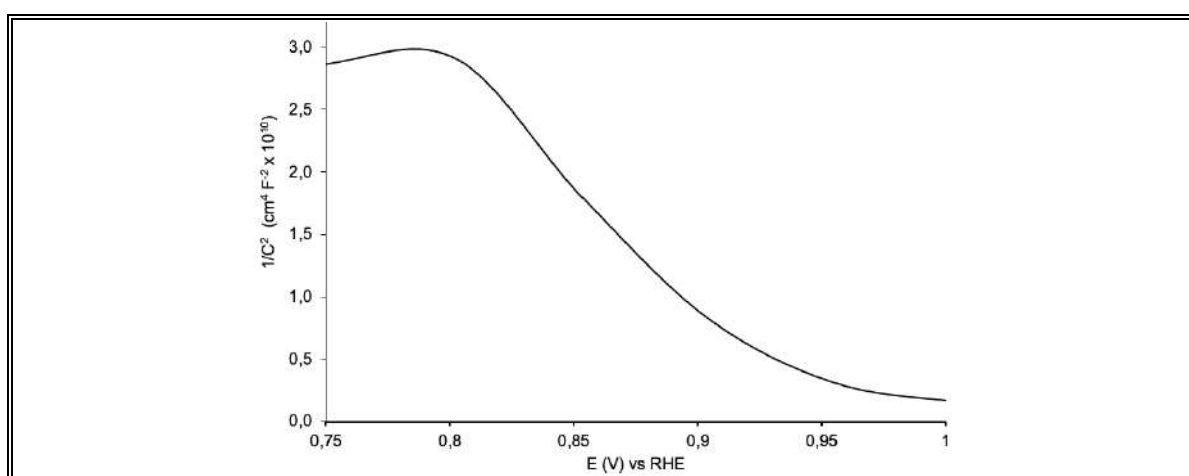


Figura 2.22: Gráfico de Mott-Schottky para el electrodo Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>/FTO medido a 1 kHz en 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Se determinó un potencial de banda plana de 0,94 V RHE, mediante la extrapolación desde la zona recta de la curva hasta un valor de  $1 C^{-2} = 0$ . A su vez, la pendiente negativa del gráfico indica que el electrodo presenta una conductividad de carácter *tipo-p*, lo que puede favorecer las reacciones de reducción sobre la superficie del electrodo.

d) Determinación del *band-gap*

Un aspecto importante de los semiconductores es su estructura de bandas y determinar el ancho de la banda prohibida o *band-gap*. La Figura 2.23 presenta el espectro de absorción para la superficie de TiO<sub>2</sub>/FTO y Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>/FTO sintetizadas. Se tomó el espectro con una resolución de 1 nm y se utilizó como blanco un vidrio FTO. Se observa en la Figura 2.23, dos plasmones de absorción a 320 nm y 450 nm correspondientes a TiO<sub>2</sub> y Cu<sub>2</sub>O respectivamente, tal como se describe en la literatura (Huang et al., 2009).

El espectro obtenido supera el valor de la absorbancia = 1, debido a que es una película depositada sobre un sustrato, a diferencia de realizar el mismo análisis con partículas suspendidas en una disolución, donde la concentración puede ser controlada por dilución.

Al realizar una proyección tangencial de los plasmones hasta un valor de absorbancia = 0, se puede estimar un *band-gap* aproximado para cada semiconductor, utilizando la Ecuación (2.5). Esta ecuación permite calcular la energía absorbida por cada compuesto en función de la longitud de onda determinada por la proyección tangencial en el espectro UV.

$$E = \frac{h C}{\lambda} \quad (2.5)$$



En esta ecuación,  $E$ , corresponde a la energía absorbida,  $h$  representa la constante de Plank ( $6,626 \times 10^{-34}$  J s),  $C$  es la velocidad de la luz ( $3,8 \times 10^8$  m s<sup>-1</sup>) y  $\lambda$  corresponde a la longitud de onda, expresada en metros.

Se estimó para TiO<sub>2</sub>/FTO una energía de  $5,30 \times 10^{-28}$  J, equivalentes a 3,30 eV y para la superficie de Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>/FTO se obtuvo un valor de  $3,79 \times 10^{-19}$  J, equivalente a 2,37 eV para Cu<sub>2</sub>O, y además, una energía de  $4,96 \times 10^{-19}$  J, equivalente a 3,09 eV para TiO<sub>2</sub>. Los valores obtenidos son cercanos a los reportados en la literatura para los valores de *band-gap* de Cu<sub>2</sub>O de 2,4 eV y TiO<sub>2</sub> de 3,0 – 3,2 eV. No obstante, este cálculo es una primera aproximación que permite observar como Cu<sub>2</sub>O modifica el *band-gap* de TiO<sub>2</sub>, produciendo cambios en el ordenamiento electrónico y desplazando la fotorrespuesta del compósito hacia la una absorción cercana al visible.

Otra forma de determinar el *band-gap* de los semiconductores es mediante el gráfico de Tauc, el cual se basa en la ecuación de Kubelka-Munk (Mishra et al., 2018):

$$(\alpha h \nu)^{1/n} = A(h \nu - E_g) \quad (2.6)$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción, el cual puede ser reemplazado por el valor de la absorbancia ( $F(R_\infty)$ ),  $h$  es la constante de Plank,  $\nu$  es la frecuencia de vibración,  $A$  corresponde a una constante de proporcionalidad y  $E_g$  al *band-gap*. El valor de  $n$  depende de la transición electrónica del semiconductor analizado, en este caso para la heterounión Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> toma un valor de 1/2 (Escobedo-Morales et al., 2019).

De esta manera es posible realizar el gráfico de Tauc  $(F(R_\infty))^2$  vs  $h\nu$ , donde la proyección de las tangentes permite determinar el valor del *band-gap* para cada

semiconductor, como se muestra en la Figura 2.24. En base a estos resultados, se ha determinado un *band-gap* mejor ajustado de 3,28 eV para TiO<sub>2</sub>/FTO y para Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>/FTO valores de *band-gap* cercanos a 2,44 eV para Cu<sub>2</sub>O y de 3,0 eV para TiO<sub>2</sub>. Los valores obtenidos son bastante cercanos a los estimados anteriormente para cada semiconductor, confirmando la interacción y formación de la heterounión entre ambos semiconductores, como se ha descrito en literatura (Gupta & Tripathi, 2011). Estos valores han sido, además, corroborados por los cálculos y simulaciones realizadas por Meng'wa et al. (2017), quien determinó un *band-gap* de ~2,3 eV para los nanohilos de Cu<sub>2</sub>O sobre partículas de TiO<sub>2</sub>.

La diferencia entre los *band-gap* de TiO<sub>2</sub> respecto a Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>, puede ser atribuido que las nanoestructuras formadas de Cu<sub>2</sub>O, llenan los estados electrónicos del TiO<sub>2</sub> extendiendo su banda de valencia hacia valores superiores dentro del rango del *band-gap* (Meng'Wa et al., 2017).

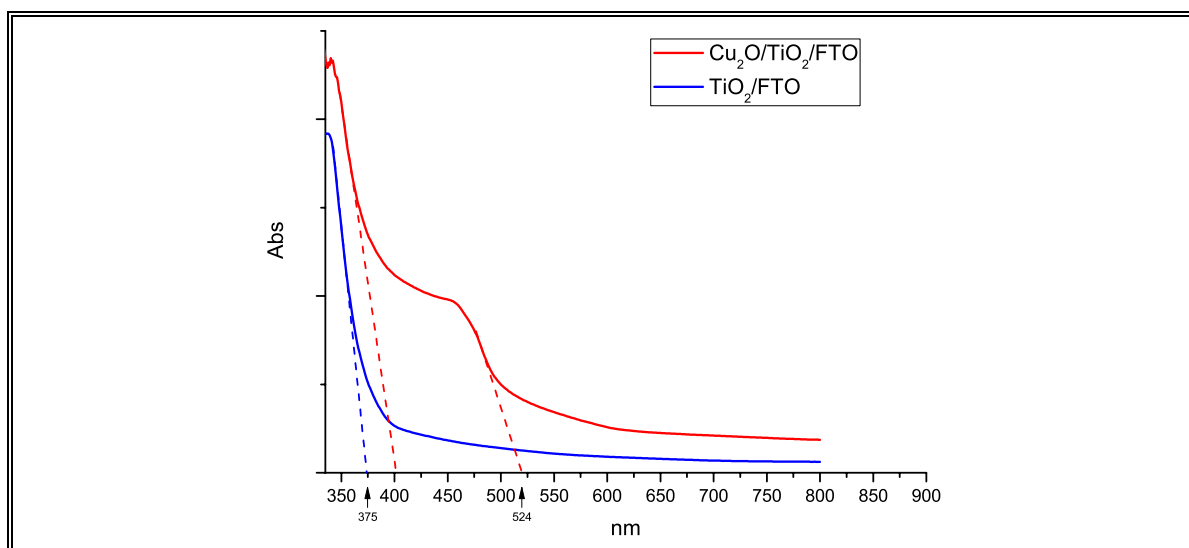


Figura 2.23: Espectro UV-Vis RD para TiO<sub>2</sub>/FTO y Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>/FTO

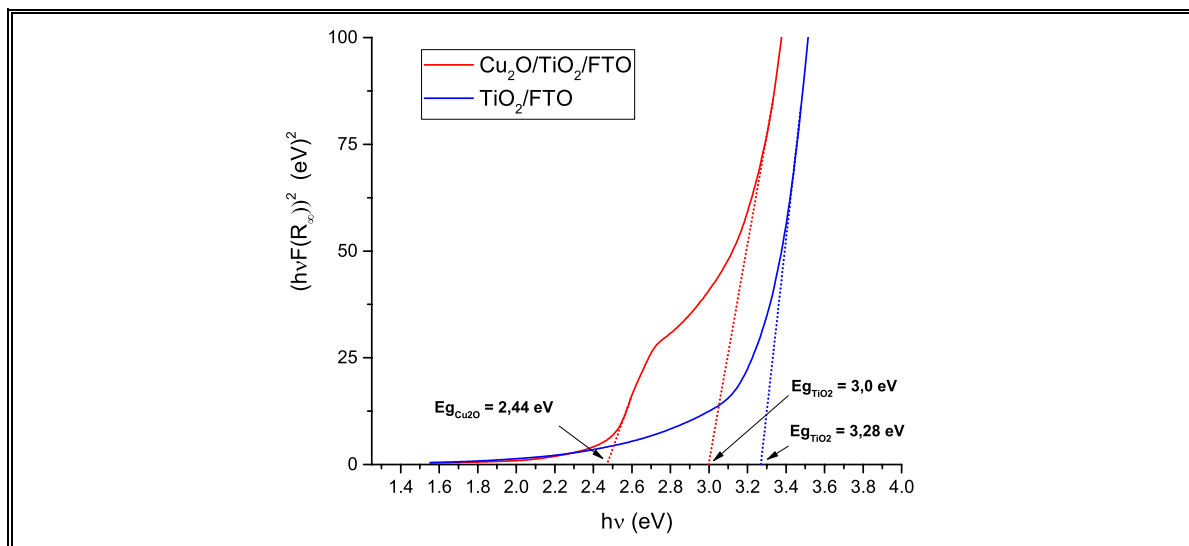


Figura 2.24: Gráfico de Tauc obtenido a partir de datos de UV-Vis RD para la superficie  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  y  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$

e) Construcción del diagrama de energía

Utilizando los valores determinados mediante el gráfico de Mott-Schottky y el valor del *band-gap* de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenido a partir del análisis del gráfico de Tauc, es posible construir el diagrama de bandas del semiconductor, transformando los potenciales experimentales obtenidos desde un electrodo de referencia de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$   $\text{KCl}$  sat. a un electrodo normal de hidrógeno (NHE). La Figura 2.25, presenta el diagrama de energía donde se considera un potencial de banda plana ( $E_{\text{FB}}$ ) a 0,59 V NHE, la banda de valencia (BV) a 0,69 V NHE y la banda de conducción (BC) a -1,44 V NHE.

Es importante señalar que para favorecer las reacciones catódicas en la superficie del semiconductor se debe trabajar a un potencial inferior al potencial de banda plana, forzando a las bandas a doblarse hacia abajo en las interfaces, en el caso del semiconductor *tipo-p*, y hacia arriba en un semiconductor *tipo-n*.

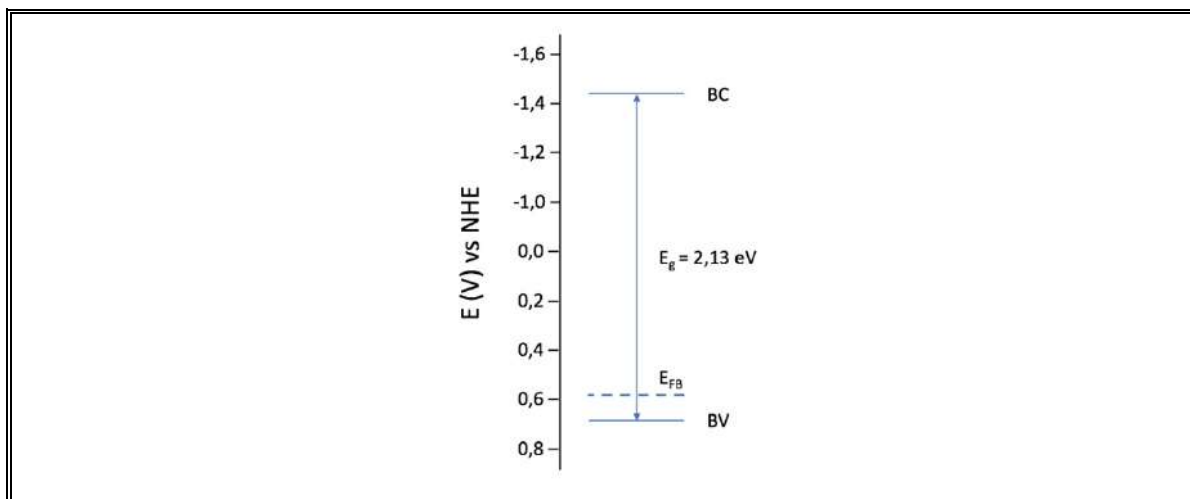


Figura 2.25: Diagrama de bandas obtenido para  $\text{Cu}_2\text{O}$

f) Fotorrespuesta de los electrodos

Se evaluó la fotorrespuesta del electrodo para las superficies de FTO,  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  y  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$  (ECD de 1 min) en una celda electroquímica de vidrio de un compartimiento, que contiene una disolución de 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a pH 6,02. Se utilizó un hilo de platino como contraelectrodo y  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  KCl sat. como electrodo de referencia. La fotorrespuesta fue medida bajo iluminación de una lámpara de Xe ( $1200 \text{ W m}^{-2}$  y con frecuencia de obturador de 0,1 Hz).

La fotocorriente medida en función de un barrido de potencial de 0,05 a 0,5 V RHE (-0,5 a 0 V  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  KCl sat.) a una velocidad de  $100 \text{ mVs}^{-1}$  se presenta en la Figura 2.26. Se observa como la modificación de la superficie por  $\text{Cu}_2\text{O}$ , modifica notoriamente la fotorrespuesta del electrodo, invirtiendo su comportamiento. A pesar que el  $\text{TiO}_2$  se comporta como un semiconductor *tipo-n* y usualmente actúa como fotoánodo, la heterounión presenta un comportamiento global *tipo-p* (Siripala et al., 2003), actuando como fotocátodo favoreciendo las reducciones sobre su superficie.

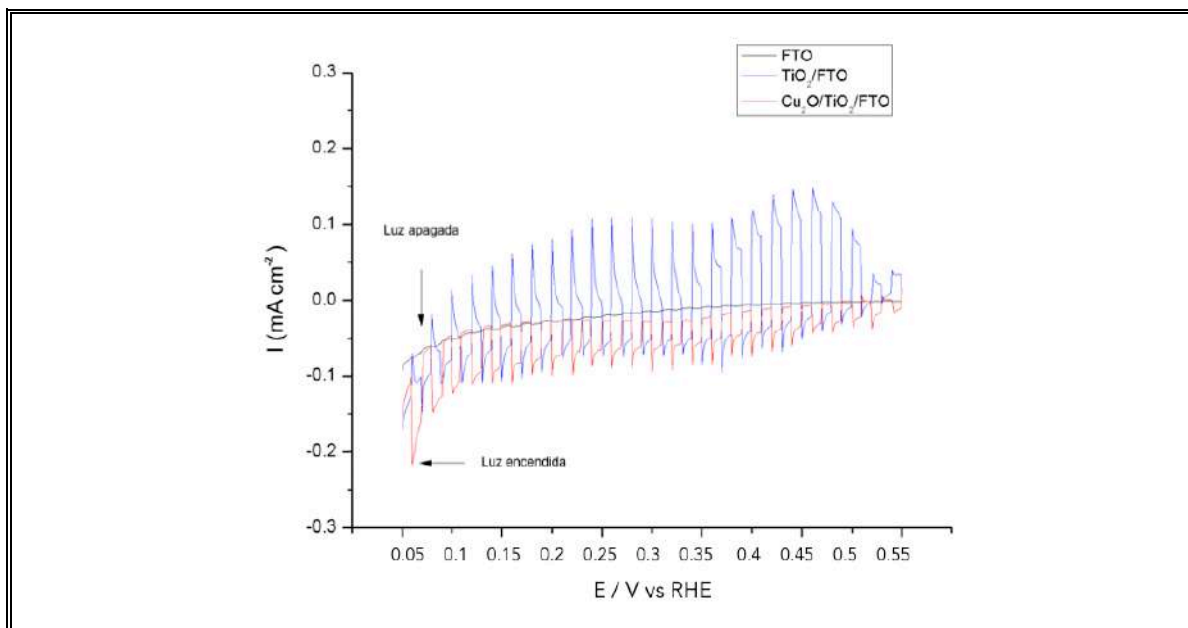


Figura 2.26: Perfil potenciodinámico para FTO, TiO<sub>2</sub>/FTO y Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>/FTO, en disolución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M a una velocidad de barrido lineal de 100 mV s<sup>-1</sup>

Este comportamiento puede explicarse porque la luz absorbida por el Cu<sub>2</sub>O produce pares  $e^-/h^+$ , donde los electrones fotoexcitados son dirigidos hacia la interfaz Cu<sub>2</sub>O/electrolito, mientras que los agujeros  $h^+$  son conducidos hacia el interior del material y al contraelectrodo por medio del contacto con el sustrato, como ha sido descrito en la sección 1.4.6. Esta separación de cargas se produce en la interfaz de la heterounión Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>, evitando a su vez, la recombinación del par  $e^-/h^+$  (Siripala et al., 2003).

El estudio realizado por Siripala y colaboradores (2003), demostró que para un sistema Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> la mayor respuesta de la fotocorriente se genera a pH neutro, como se muestra en la Figura 2.27. Por esta razón se opta utilizar electrolitos con pH relativamente neutros para la ejecución de los experimentos de esta tesis.

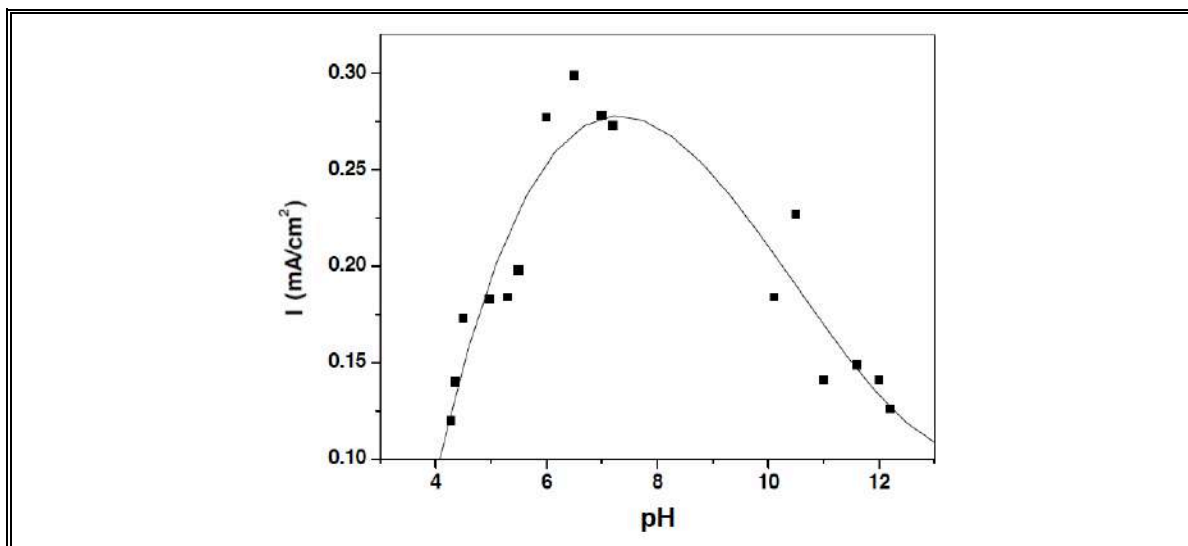


Figura 2.27: Fotocorriente para electrodo con heterounión  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  en diferentes pH de electrolito. Disolución de 0,1 M acetato de sodio, -1 V (Ag/AgCl), intensidad de iluminación de  $350 \text{ W cm}^{-1}$ . Siripala et al. (2003)

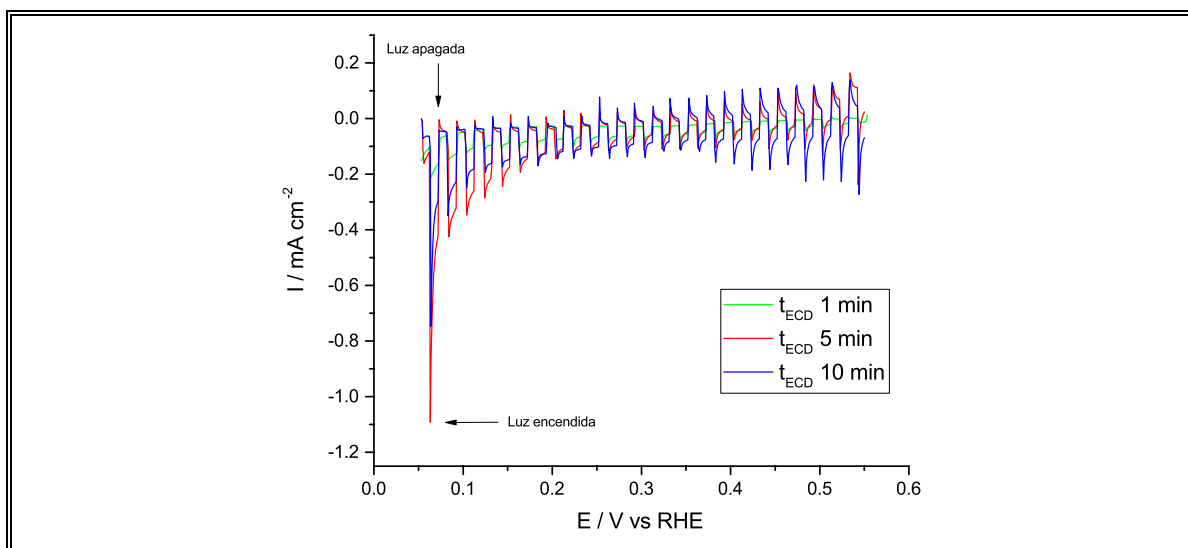
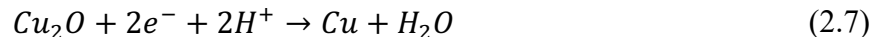


Figura 2.28: Voltametría de barrido lineal para electrodo de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$ . con diferencia en tiempos de depósito electroquímico ( $t_{\text{ECD}}$ ) para  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Usualmente, una fracción de la fotocorriente generada en electrodos desnudos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  se debe a la descomposición reductiva de la superficie de acuerdo con la reacción:



Sin embargo, el  $\text{TiO}_2$  puede pasivar a  $\text{Cu}_2\text{O}$ , actuando como una capa de óxido protectora, la cual permite que los electrones fotogenerados en el  $\text{Cu}_2\text{O}$  fluyan a través de la capa protectora hacia el electrolito, y los huecos hacia el interior del material (Paracchino et al., 2011).

Además, la Figura 2.28 revela el efecto que tiene la masa de Cu en la heterounión y su resultado en la intensidad de la fotocorriente generada. Incrementar la masa de Cu permite aumentar el recubrimiento de las superficies de  $\text{TiO}_2$  por la formación de las moléculas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . La masa de cobre depositada fue estimada por Absorción Atómica, obteniendo valores de  $0,045 \text{ mg} \pm 0,005$ ,  $0,16 \text{ mg} \pm 0,01$ , y  $3,15 \text{ mg} \pm 0,01$  para tiempos de ECD de 1, 5 y 10 minutos, respectivamente. A partir del análisis de AA, se estima que la masa de cobre presente en la heterounión  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  es de 6,0 %, 21,3 % y 42,0 % para los tiempos de ECD de 1, 5 y 10 minutos, respectivamente. Dado que la diferencia en la respuesta de la fotocorriente para los tiempos ECD de 5 y 10 minutos no es significativa, se continuará trabajando con depósitos de cobre de 5 minutos para los electrodos.

## 2.4 Conclusiones

Los resultados obtenidos evidencian que la metodología de síntesis planteada permite la formación del electrodo de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$ , tanto a temperatura como a presión ambiente, el cual es estable en medios cuya acidez sea mayor a pH 3.

Fue posible caracterizar la morfología de la superficie del electrodo modificado mediante FE-SEM con detector EDX, donde se observó un recubrimiento más uniforme al

trabajar con disoluciones coloidales de  $\text{TiO}_2$  al 30% m/m. Utilizando un detector EDX y modificando el voltaje de aceleración de 10 kV a 20 kV, fue posible determinar que  $\text{Cu}_2\text{O}$  depositado electroquímicamente se presenta en mayor proporción en el interior de la matriz de  $\text{TiO}_2$ , como fue propuesto teóricamente por Zainun et al. (2012).

Mediante la caracterización por XRD, fue posible determinar la cristalografía de la superficie, comprobando la formación de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , lo cual fue corroborado mediante espectroscopía Raman, descartando la presencia de  $\text{CuO}$  en el electrodo.

La caracterización potenciodinámica demostró el comportamiento de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en la superficie del electrodo. Gracias a las curvas electroquímicas se pudo evaluar tanto los potenciales de trabajo, como a su vez, el incremento de la intensidad de corriente catódica al iluminar la superficie, demostrando la fotosensibilidad del electrodo a la luz visible.

Mediante EIS y utilizando la ecuación de Mott-Schottky, fue posible determinar un comportamiento *tipo-p* para la superficie del electrodo. Lo anterior se complementa con estudio de la fotocorriente aplicando un pulso de iluminación de 0,1 Hz, donde se observó el incremento de la corriente catódica como respuesta a la iluminación, lo que favorece el uso del electrodo para reacciones de reducción.

El electrodo sintetizado podría ser utilizado para experimentos fotoelectroquímicos en un determinado rango de potenciales, menores a potencial de banda plana (0,9 V RHE) y mayores al potencial redox  $E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^0}$  (-0,32 V RHE), rango en el cual se ha observado un incremento de la corriente catódica cuando la superficie es iluminada.

Finalmente, es posible concluir que la metodología de síntesis presentada es un método fácil y reproducible en electrodos de mayor área, al replicar el procedimiento para un electrodo FTO de  $36 \text{ cm}^2$ .



### **3. REDUCCIÓN FOTOELECTROQUÍMICA DE NITRATO EN PRESENCIA DE DIÓXIDO DE CARBONO PARA FORMACIÓN DE UREA**

#### **3.1 Introducción**

En este capítulo se busca presentar una metodología para la obtención de urea, mediante la reducción de nitrato de sodio en presencia de dióxido de carbono, por lo que se evalúan las condiciones experimentales reportadas, tanto para la reducción electroquímica como fotoquímica de nitrato.

La reducción electroquímica de nitratos ha sido ampliamente estudiada y presenta ventajas en cuanto a su compatibilidad ambiental, versatilidad, eficiencia energética, seguridad, selectividad, eficiencia en costos, entre otros, en comparación a otras tecnologías utilizadas, como los métodos biológicos, fisicoquímicos y químicos (Mook et al., 2012). A pesar de presentar amplias ventajas como no requerir de productos químicos antes o después del tratamiento, ausencia de producción de lodos, baja superficie utilizada por las plantas y costos de inversión relativamente bajos, los métodos electroquímicos son fuertemente dependientes de la naturaleza del electrodo, el pH del medio y los potenciales utilizados como también, la naturaleza del electrolito soporte (Inam-Ul-Haque & Tariq, 2010).

Los procesos de reducción electroquímica de nitrato involucran varios intermediarios y productos como:  $\text{NO}_2^-/\text{HNO}_2$ ,  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{N}_2$ , como se presenta en la Figura 3.1, siendo el paso limitante la reducción de  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NO}_2^-$ . A la fecha no existe un consenso respecto a cuáles son los materiales óptimos para realizar la reducción electroquímica de  $\text{NO}_3^-$ . Metales como Cu, Ag, Pt son ideales para la reducción electroquímica porque tienen

niveles de energía similares a los orbitales LUMO  $\pi^*$  del  $\text{NO}_3^-$ , lo que facilita la transferencia de electrones, siendo el cobre, el metal que presenta la mayor cinética electrocatalítica y además es de menor costo. Sin embargo, al realizar prolongadas electrólisis de nitrato se puede generar amoníaco como principal subproducto (García-Segura et al., 2018). A su vez, el principal subproducto en fase líquida de la reducción electroquímica de  $\text{NaNO}_3$  y de  $\text{NaNO}_2$  es  $\text{NaOH}$ , el cual genera la modificación del pH del medio (Inam-Ul-Haque & Tariq, 2010).

Por otro lado, metales como Sn, In, Cu, solo pueden convertir  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NO}_2^-$ , por lo que se han desarrollado aleaciones con Pb para obtener otras especies reducidas desde nitrato, no obstante, el desarrollo de cátodos bimetalicos de Pd/Sn, Pd/In o Pd/Cu es compleja y requiere de estrictas condiciones para su síntesis, incrementando considerablemente el costo de producción (Yao et al., 2019). Se ha propuesto el uso de cátodos de Ti, pero su respuesta es baja por la formación de  $\text{TiO}_2$  en la superficie, no obstante, especies multivalentes de titanio ( $\text{Ti}^{2+}$  y  $\text{Ti}^{3+}$ ) pueden generar la reducción de  $\text{NO}_3^-$  (Yao et al., 2019).

La presencia del ion cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) en la electrorreducción de nitrato debe ser evitada, pues es posible su oxidación a  $\text{Cl}_2$  en la superficie del ánodo, y a su vez reaccionar con agua generando el ion hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ), el cual puede oxidar las especies reducidas de  $\text{NH}_3$  o  $\text{NH}_4^+$  a  $\text{N}_2$  e incluso a  $\text{NO}_3^-$  nuevamente (Kim et al., 2006; L. Li & Liu, 2009). Por lo que el uso de sales que contengan el ion cloruro deben ser descartadas como electrolito soporte.

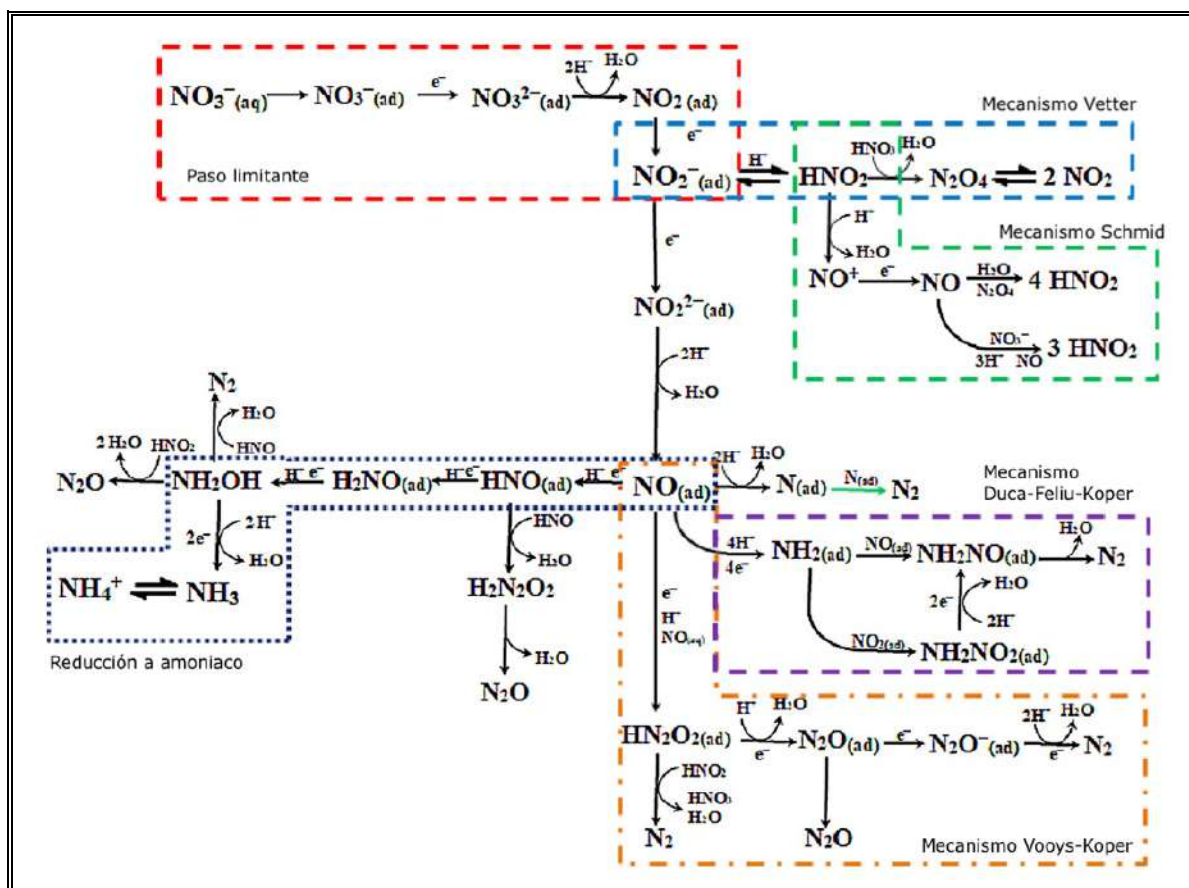
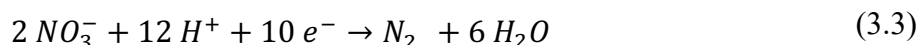
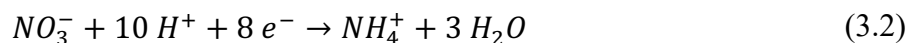
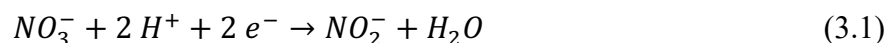


Figura 3.1: Mecanismos y principales procesos de reducción electroquímica de nitrato en agua. Adaptado de García-Segura et al. (2018)

En cuanto a la reducción fotoquímica de especies nitrogenadas, ésta se ha enfocado principalmente en la fotólisis de  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NO}_2^-$ , pues  $\text{NH}_4^+$  es una especie catiónica fotoinerte. La fotólisis en agua de  $\text{NO}_3^-$  ocurre en el rango de 270 a 330 nm, donde el primer paso corresponde a la transición  $n \rightarrow \pi^*$ , generando la especie inestable  $\text{NO}_3^{\bullet-}$  que posteriormente da lugar a  $\text{NO}_2^{\bullet}$  y subsecuente formación de  $\text{NO}_2^-$  (Tugaoen et al., 2017). La Figura 3.2 presenta los mecanismos propuestos para la reducción fotoquímica de  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NO}_2^-$ , cabe señalar que los diferentes mecanismos planteados pueden ser atribuidos a diferentes catálisis, ya sea mediante fotocatalizadores dopados, mono o bimetálicos, lo que afecta a la

selectividad del producto final, como se presenta en las siguientes reacciones de reducción para  $\text{NO}_3^-$ :



Se ha utilizado diversos semiconductores con propiedades fotocatalíticas para la reducción de  $\text{NO}_3^-$ , siendo  $\text{TiO}_2$  con o sin dopaje de metales, uno de los más utilizados. La Figura 3.3 presenta la posición de las bandas de diversos semiconductores relativas al nivel energético de la reducción de  $\text{NO}_3^-$ .

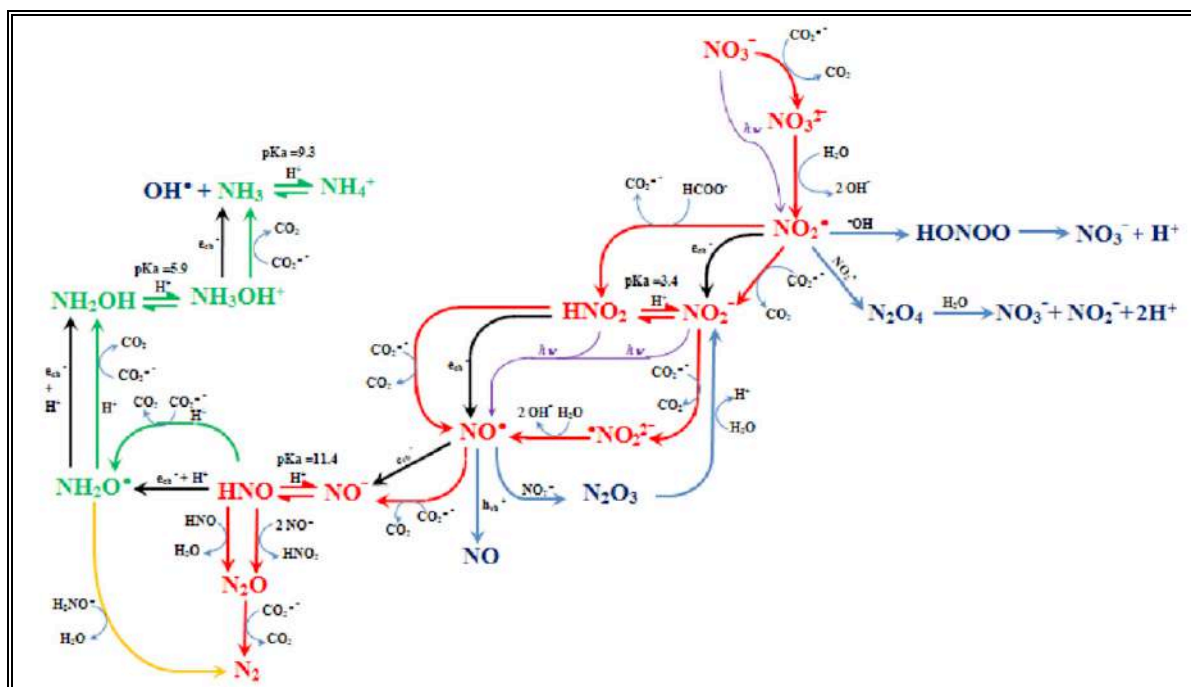


Figura 3.2: Mecanismos y principales procesos de reducción fotoquímica de nitrato en agua. Adaptado de Tugaoen et al. (2017).

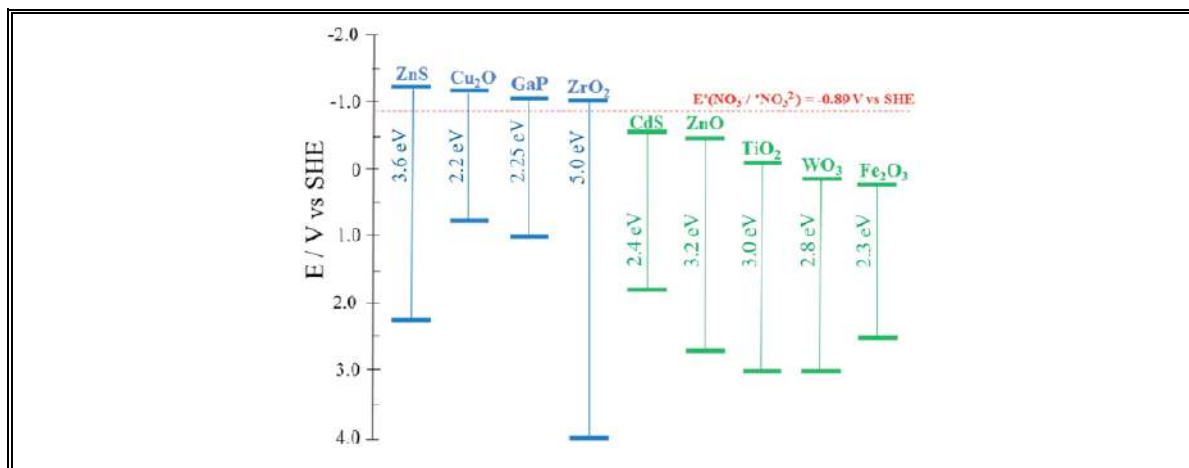
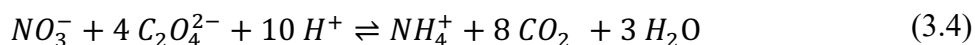


Figura 3.3: Posición de bandas de semiconductores relativas al nivel de energía de la reducción de  $\text{NO}_3^-$ . Adaptado de Tugaoen et al. (2017)

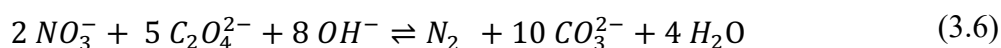
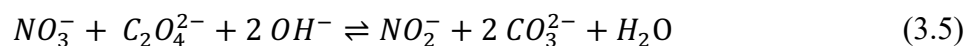
Un aspecto importante en la fotocatalisis, es el uso de donadores de electrones. En el caso de las reducciones de  $\text{NO}_3^-$  fotoinducidas por  $\text{TiO}_2$ , se ha empleado ácido fórmico, ácido oxálico, benceno, etanol, metanol, por mencionar algunas moléculas orgánicas, cuyo papel principal es minimizar la recombinación de los portadores de carga  $e^-/h^+$  fotogenerados, y evitar la reoxidación de los productos generados por la reducción de  $\text{NO}_3^-$ , dada la formación de  $\cdot\text{OH}$  (Tugaoen et al., 2017). No obstante, el uso de sustancias orgánicas como donador de electrones va acompañado de la generación de subproductos que pueden interferir o disminuir la eficiencia de la fotocatalisis y afectar la selectividad de los productos deseados.

Otro aspecto importante para la reducción fotoinducida de  $\text{NO}_3^-$ , es el efecto del pH, esto fue demostrado por Kominami y sus colaboradores, quienes realizaron la reducción entre pH 3 y 11, utilizando  $\text{TiO}_2$  dopado con diferentes metales como Co, Cu, Ni, Pd, Pt, Ag, Au e incluso Pd-Cu (Kominami et al., 2001, 2005). Este grupo determinó que el ácido oxálico es un buen donador de electrones pues acelera la reducción fotoquímica de  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  debido a la formación de  $\text{CO}_2^{\cdot-}$ . En un régimen de 3 horas de iluminación

(lámpara de Hg, 400 W), utilizando como dopante Ag y Cu, se obtuvo una selectividad superior al 96% para  $\text{NH}_3$ . La reacción para un medio ácido es la siguiente:



Sin embargo, al replicar la experiencia en medio básico, la protonación de  $\text{NO}_3^-$  se ve suprimida, por lo que no es posible obtener  $\text{NH}_3$ , según las siguientes reacciones:



En este medio es posible obtener  $\text{NO}_2^-$  bajo un régimen de 12 horas de iluminación, con selectividades hasta de un 100%, utilizando como dopante Ag. Al utilizar como dopante Pd-Cu, fue posible obtener una selectividad superior al 95% para  $\text{N}_2$ .

Respecto al uso de  $\text{Cu}_2\text{O}$  para la reducción de  $\text{NO}_3^-$ , se tiene conocimiento que  $\text{Cu}_2\text{O}$  no es estable por la fotocorrosión de su superficie en soluciones acuosas, pues  $\text{Cu}^+$  puede fácilmente ser oxidado en la reducción de  $\text{NO}_3^-$ , al igual que Cu, limitando su uso en aplicaciones fotoquímicas de soluciones acuosas, sin embargo, ha sido utilizado combinándolo con  $\text{TiO}_2$ , demostrando que actúa como un agente protector, permitiendo la separación del par  $e^-/h^+$  fotogenerado, evitando su recombinación (Adamu et al., 2018). Al realizar la reducción fotoquímica de  $\text{NO}_3^-$  en presencia de ácido oxálico sobre  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ , es posible obtener  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{NH}_4^+$  como productos (Adamu et al., 2017). La formación de  $\text{NH}_4^+$  en el medio, incrementa el pH a medida que el ácido oxálico se va consumiendo, esto

puede disminuir la eficiencia de la reacción en el tiempo, pues como se ha mencionado anteriormente, en pH básicos no es posible lograr la reducción de  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NH}_3$ .

Adamu et al. (2017), plantea que el ácido oxálico no es el único responsable de la reducción  $\text{NO}_3^-/\text{NH}_3$ , pues según la reacción (3.4) por cada mol de  $\text{NO}_3^-$  se requieren 4 mol de oxalato, lo cual no concuerda con las razones experimentales obtenidas, por lo tanto, el proceso de reducción también ocurre vía transferencia multielectrónica, lo que es más favorable termodinámicamente que la reducción de nitrato con un solo electrón.

Se ha planteado el uso de  $\text{Cu}_2\text{O}$  como un fotocatalizador, depositándolo sobre un electrodo de cobre metálico, el cual es utilizado como fotocátodo en la reducción de nitratos (Paschoal et al., 2013). En esa investigación se indica que la irradiación UV en semiconductores junto con la aplicación de un potencial, es una configuración más efectiva para promover la separación de las cargas  $e^-/h^+$  fotogeneradas, incrementando su tiempo de vida, sin embargo, a pesar de presentar esta ventaja, la propuesta de una reducción fotoelectroquímica de  $\text{NO}_3^-$  ha sido muy poco utilizada. Cabe señalar que el montaje experimental de la investigación realizada por Paschoal et al. (2013), contempló utilizar NaCl como electrolito soporte (pH = 7) aplicando un potencial de + 0,2 V (Ag/AgCl KCl sat.) bajo iluminación UV, obteniendo una remoción de nitrato de un 94% luego de 75 minutos de fotoelectrólisis. Demostrando que es posible reducir  $\text{NO}_3^-$  en catalizadores soportados sin necesidad de utilizar sustancias que actúen como donador de electrones. Los resultados, obtenidos por Paschoal et al. (2013), llaman la atención (Ver Figura 3.4 y Figura 3.5), pues como se ha demostrado en capítulos anteriores, las reducciones de  $\text{NO}_3^-$  son factibles bajo un régimen de potenciales más negativos a 0.01 V SHE (-0,18 V Ag/AgCl KCl sat) (Inam-UI-Haque & Tariq, 2010).

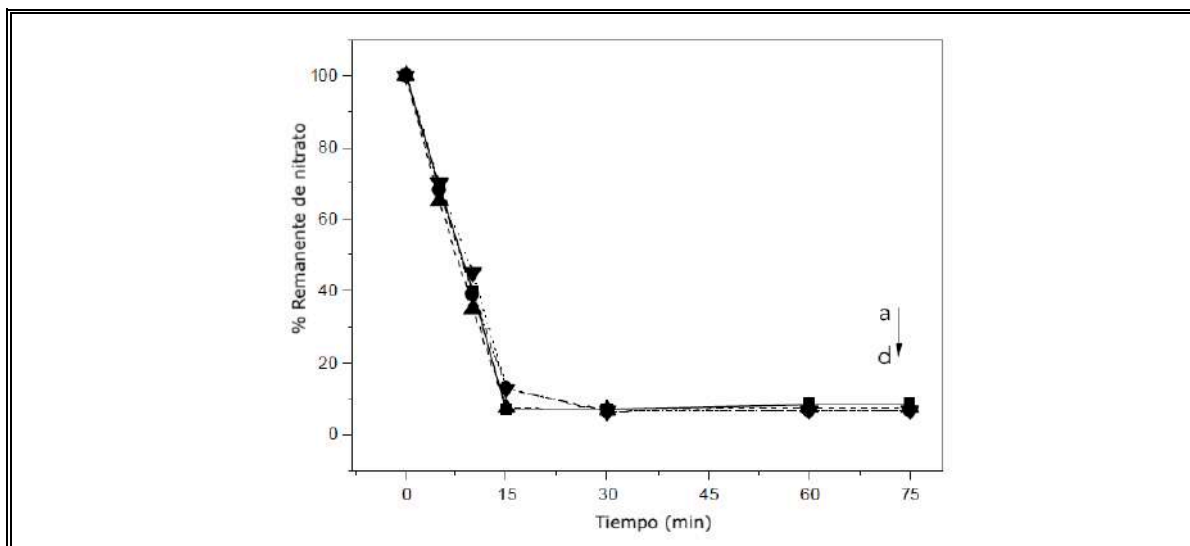


Figura 3.4: Diferentes potenciales aplicados en electrodo Cu/Cu<sub>2</sub>O en 0,07 M NaCl (pH 7,0) con 5 mg L<sup>-1</sup> de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, bajo irradiación UV (9,23 W m<sup>-2</sup>). a) -0,40 V, b) -0,20 V, c) 0 V, y d) + 0,20 V Ag/AgCl. Adaptado de Paschoal et al. (2013)

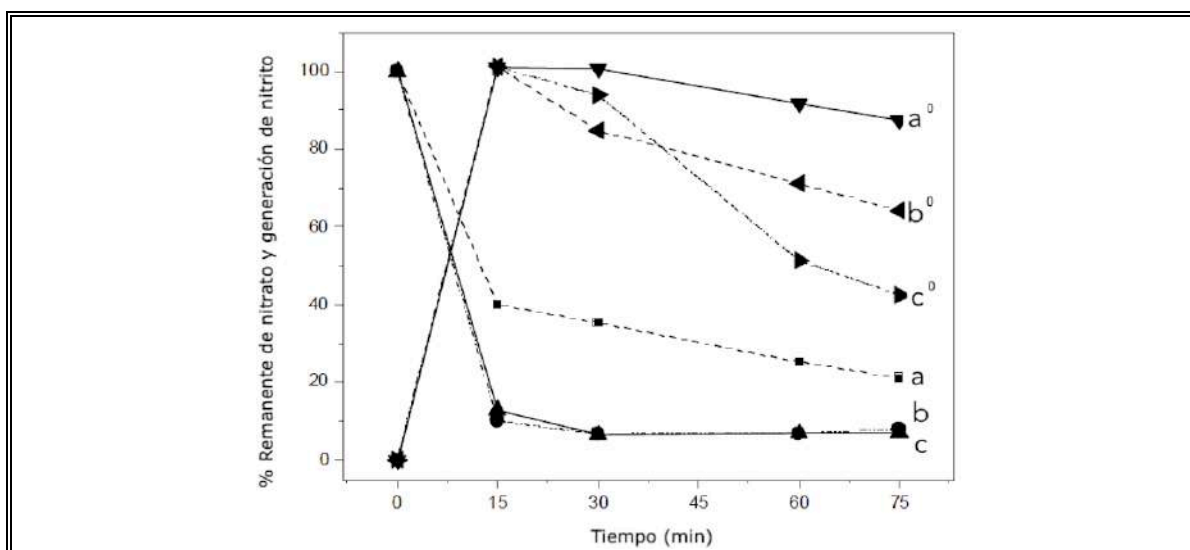


Figura 3.5: Comparación de: a) fotólisis (irradiación UV), b) fotocatalisis (UV + Cu/Cu<sub>2</sub>O), y c) fotoelectrocatalisis (UV + Cu/Cu<sub>2</sub>O + 0,20 V Ag/AgCl) en 0,07 M NaCl (pH 7,0) con 5 mg L<sup>-1</sup> de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Generación de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> durante: a°) fotólisis, b°) fotocatalisis, y c°) fotoelectrocatalisis. Adaptado de Paschoal et al. (2013)



A pesar de los prometedores resultados obtenidos por Paschoal et al. (2013), es posible que el uso de Cu como superficie soporte sea quien efectivamente esté realizando la reducción por sobre el semiconductor  $\text{Cu}_2\text{O}$ , pues es conocida la efectividad del Cu en este tipo de reducciones, además de las propiedades que puede aportar la presencia de especies metálicas en superficies utilizadas para procesos fotoquímicos. Cabe señalar además que los potenciales utilizados en la investigación descrita deberían favorecer la oxidación de la superficie, sin embargo, esto no es reportado por los autores.

Es importante indicar que al intentar replicar las condiciones electroquímicas experimentales propuestas por Paschoal, el electrodo  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$  no fue estable, pues se ha observado que a potenciales más positivos de 0 V Ag/AgCl KCl sat., el compuesto  $\text{Cu}_2\text{O}$  sufre fenómenos de oxidación degradando la heterounión de la superficie del electrodo, por lo que se buscará condiciones experimentales adecuadas para la reducción  $\text{NaNO}_3$  en presencia de  $\text{CO}_2$ .

## **3.2 Sección experimental**

### **3.2.1 Reactivos**

Para la reducción fotoelectroquímica de nitrato de sodio en presencia de dióxido de carbono y caracterización de productos, se utilizó: sodio nitrato, p.a. EMSURE® ACS, ISO (Merck™), 2,3-butanodiona-monoxima  $\geq 99\%$  (Supelco, Sigma Aldrich™), tiosemicarbazida 98%, p.a. (Sigma Aldrich™), test amonio método fotométrico (Spectroquant®, Merck™), test en cubetas nitritos (Spectroquant®, Merck™), dióxido de carbono extra puro, argón extra puro.

### 3.2.2 Instrumentos

En experimentos de reducción fotoelectroquímica de nitrato de sodio, se utilizó un potencioestato (modelo interfaz 1000, Gamry Instrument), como fuente de iluminación se utilizó un emisor de luz (modelo 67005, Newport Oriel Instrument) con una lámpara de xenón (150 W Xe short arc lamp, modelo UXL 150 SO, Ushio), la radiación aplicada sobre la superficie fue medida con un radiómetro (modelo 10.0 Solar Visible + Near IR, Digital PV Radiometer, Solartech Inc.). En experimentos de reducción fotoelectroquímica de  $\text{NaNO}_3$  en presencia de  $\text{CO}_2$ , se utilizó un potenciostato (BAS model CV 50 W, Electrochemical Analyzer), como fuente de iluminación, un emisor de luz (modelo 6240, Newport Oriel Instrument) con una lámpara de xenón-mercurio (500 W Xe-Hg arc lamp, modelo 66142, Newport). La radiación aplicada sobre la superficie en estos estudios fue medida con un radiómetro (HD 2302.0, Delta Ohm). Para la caracterización de compuestos de carbono en fase gaseosa para celda electroquímica tipo H, se utilizó un cromatógrafo de gases (Dani Master GC, columna capilar de sílica Supelcowax 10, 30 m x 0,32 x 0,02 m, con detectores de ionización por llama (FID) y conductividad térmica (TCD)). Además, se realizó caracterización de productos mediante espectrometría de resonancia magnética nuclear (RMN Avance 400 MHz, Bruker). Para el flujo de disoluciones en el fotorreactor batch, se empleó una bomba peristáltica (Masterflex<sup>®</sup>, Cole-Palmer Instrument Company). La caracterización de electrodo CTF posterior a su uso en experimentos fotoelectroquímicos, se realizó con un difractómetro de rayos X (D8 Advance, Bruker).

### 3.2.3 Diseño de fotorreactor batch

Como un primer escalamiento de la tecnología propuesta para la reducción fotoelectroquímica de  $\text{NO}_3^-$  en presencia de  $\text{CO}_2$ , se diseñó un prototipo funcional de un fotorreactor batch modular, basándose en los modelos diseñados por T.F. Jaramillo y E. Irtem. (Irtem et al., 2017; Kuhl et al., 2012) . Se consideró para su diseño un electrodo de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$  de 6 cm x 6 cm. El tamaño de este electrodo y las proporciones del fotorreactor son tomadas en base al tamaño de la ventana de los emisores de luz Newport Oriel Instrument de 5 cm de diámetro, por lo que el área iluminada sobre el electrodo es de  $19,6 \text{ cm}^2$ . El diseño del fotorreactor batch se realizó utilizando el software Fusion 360, AutoDesk. El diseño final se presenta en la Figura 3.6.

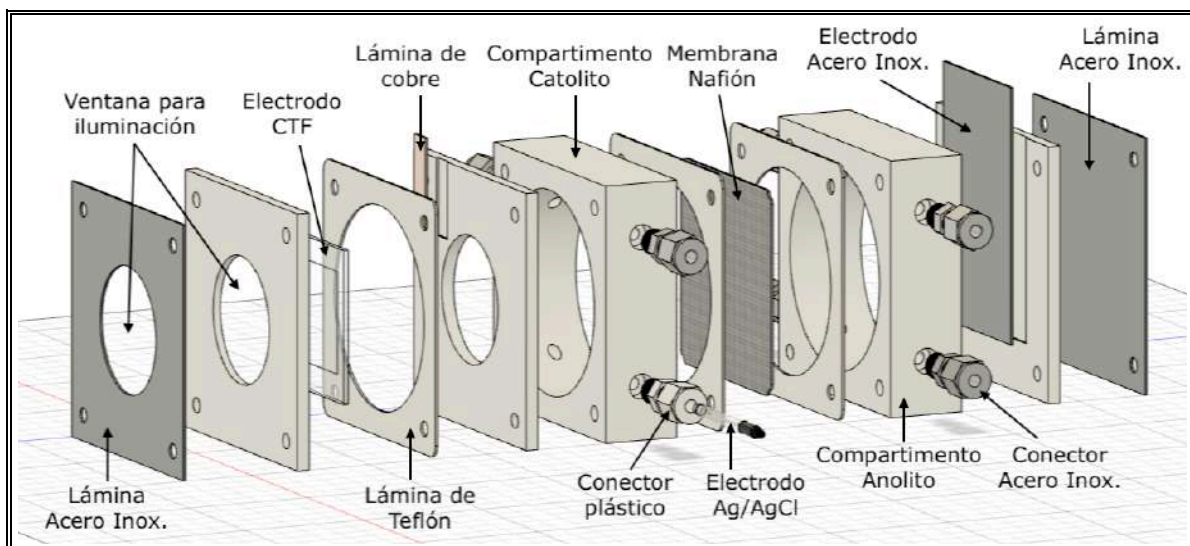


Figura 3.6: Diseño de fotorreactor batch utilizado para reacciones fotoelectroquímicas.

Vista lateral de piezas separadas.

Las piezas del fotorreactor batch fueron fabricadas en teflón según las siguientes dimensiones y características:

- Un bloque de 10 cm x 10 cm x 1 cm con una ventana de 5 cm de diámetro por el cual es iluminado el electrodo CTF-36
- Un bloque de 10 cm x 10 cm x 1 cm con un corte bajorrelieve de 6 cm x 6 cm, utilizado como soporte para el electrodo CTF-36
- Un bloque de 10 cm x 10 cm x 1 cm con un corte en bajorrelieve de 3 cm x 1 cm, utilizado como soporte para una lámina de cobre de 1 mm de espesor, que estará en contacto con la cara conductora del electrodo CTF-36, generando un contacto eléctrico.
- Dos bloques de 10 cm x 10 cm x 3 cm y una perforación central de 8 cm de diámetro generando un volumen de celda de 150 mL. En sus paredes laterales se realizaron perforaciones de 1 cm de diámetro con 7,5 mm de profundidad y una perforación concéntrica de 5 mm de diámetro cuya profundidad alcanza el interior de la celda. En estas perforaciones se instalaron tubos de compresión de acero inoxidable para conectar mangueras Tygon® de diámetro interno de 5 mm. Se instaló un tubo de compresión plástico que es utilizado para introducir un electrodo de referencia de Ag/AgCl KCl sat. en el sistema. Los tubos de compresión son fijados al sistema utilizando silicona para alta temperatura y las conexiones con las mangueras Tygon® son selladas con cintas de teflón
- Un bloque de 10 cm x 10 cm x 1 cm con un corte bajorrelieve de 6 cm x 8 cm es utilizado como soporte para el ánodo de acero inoxidable 316 de dimensiones 6 cm x 10 cm x 1 mm de espesor

Los bloques utilizados como celda para el catolito y anolito son separadas mediante una membrana de intercambio protónico de Nafion® 117. Además, se modificó un frasco Schott de 50 mL, el cual es utilizado como reservorio del catolito y en cuya tapa se introduce una manguera Tygon® para la gasificación de la disolución, utilizando un difusor de acero inoxidable. Un segundo frasco Schott, es empleado como reservorio para el anolito. Tanto

el líquido del catolito como el anolito fueron recirculados de manera independiente utilizando la bomba peristáltica.

### 3.2.4 Montajes experimentales de celdas electroquímicas

A continuación, se describen las configuraciones experimentales utilizadas. En el caso de las reducciones fotoquímicas y fotoelectroquímicas, el electrodo CTF es iluminado por la cara posterior del FTO, puesto que será la posición del electrodo CTF-36 en el fotorreactor batch, donde actuará como una ventana, que a su vez, cierra la pared del compartimento del catolito, ver la Figura 3.6.

#### a) Reducción fotoelectroquímica de nitrato en celda tipo H

Para evaluar la reducción de  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NO}_2^-$  se utilizó una celda electroquímica tipo H de vidrio con un espesor de 2 mm, cada compartimento se rellena con un volumen de 15 mL de una disolución de 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en presencia de 1 mM de  $\text{NaNO}_3$ . La disolución en el compartimento del catolito es agitada constantemente a 150 RPM y, además, gasificada con argón de alta pureza. Se utilizó un electrodo CTF con un área de  $1 \text{ cm}^2$ , el cual es iluminado por la cara posterior del FTO con una lámpara de xenón,  $1200 \text{ W m}^{-2}$ . Se hace uso de un hilo de platino como contraelectrodo y  $\text{Ag/AgCl KCl sat.}$  como electrodo de referencia. La Figura 3.7 presenta el montaje experimental realizado.

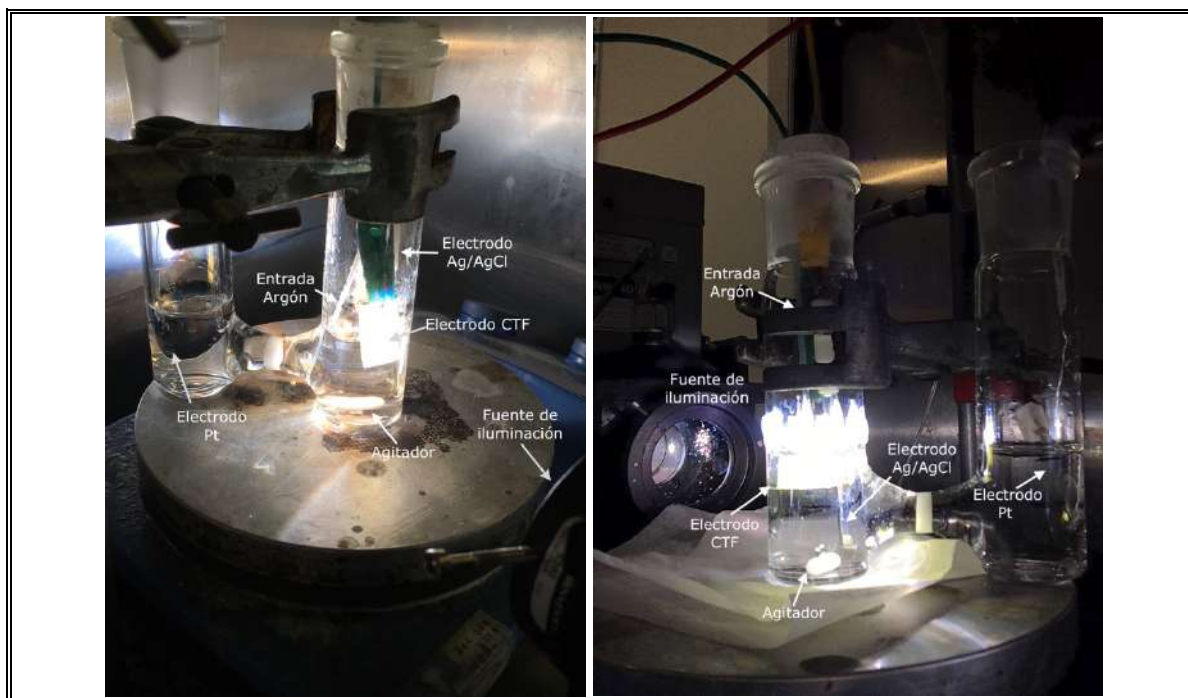


Figura 3.7: Diferentes vistas de montaje experimental en celda electroquímica tipo H.

b) Reducción fotoelectroquímica de nitrato en presencia de dióxido de carbono en celda tipo H con ventana de cuarzo

Los experimentos de reducciones fotoelectroquímicas de  $\text{NaNO}_3$  en presencia de  $\text{CO}_2$ , se realizaron en una celda electroquímica tipo H con una ventana de cuarzo. En esta celda se utilizó aproximadamente un volumen de 25 mL de una disolución de 0,1 M de  $\text{NaNO}_3$  saturada en  $\text{CO}_2$ , se considera un *headspace* de 15 mL para el compartimiento del catolito. Los electrodos CTF utilizados son iluminados por la cara posterior del FTO con una lámpara de Xe-Hg ( $400 \text{ W m}^{-2}$ , dada la distancia entre la celda electroquímica y la lámpara). Se utilizó un hilo de platino como contraelectrodo y Ag/AgCl KCl sat. como electrodo de referencia. Todo el sistema es sellado utilizando cinta de teflón, para evitar fugas de productos gaseosos. Se conecta además una trampa para gases que permite observar la saturación de  $\text{CO}_2$  en el

sistema. La Figura 3.8, presenta el montaje experimental, en la Figura 3.9 se muestra en detalle el montaje del electrodo CTF en celda electroquímica tipo H con ventana de cuarzo.

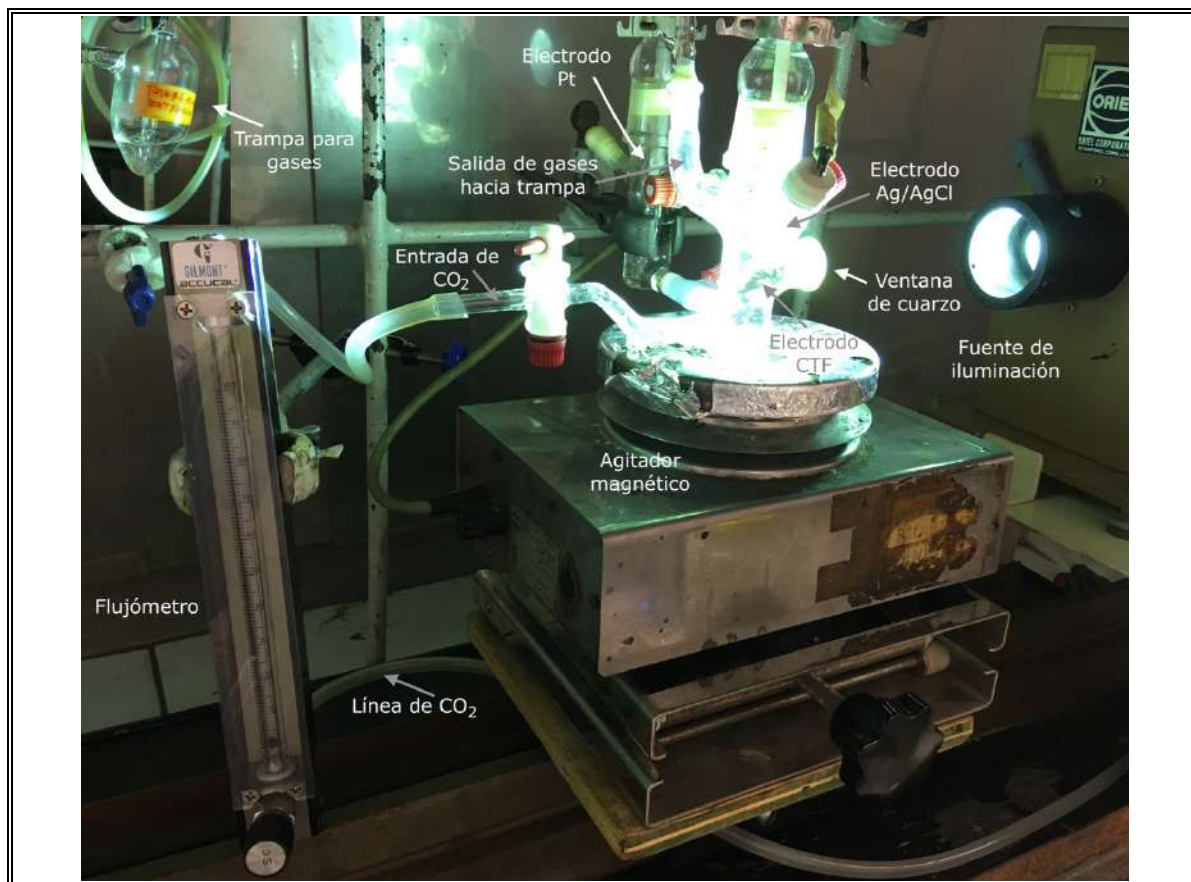


Figura 3.8: Montaje experimental utilizado para reducción fotoelectroquímica de  $\text{NO}_3^-$  en presencia de  $\text{CO}_2$ .



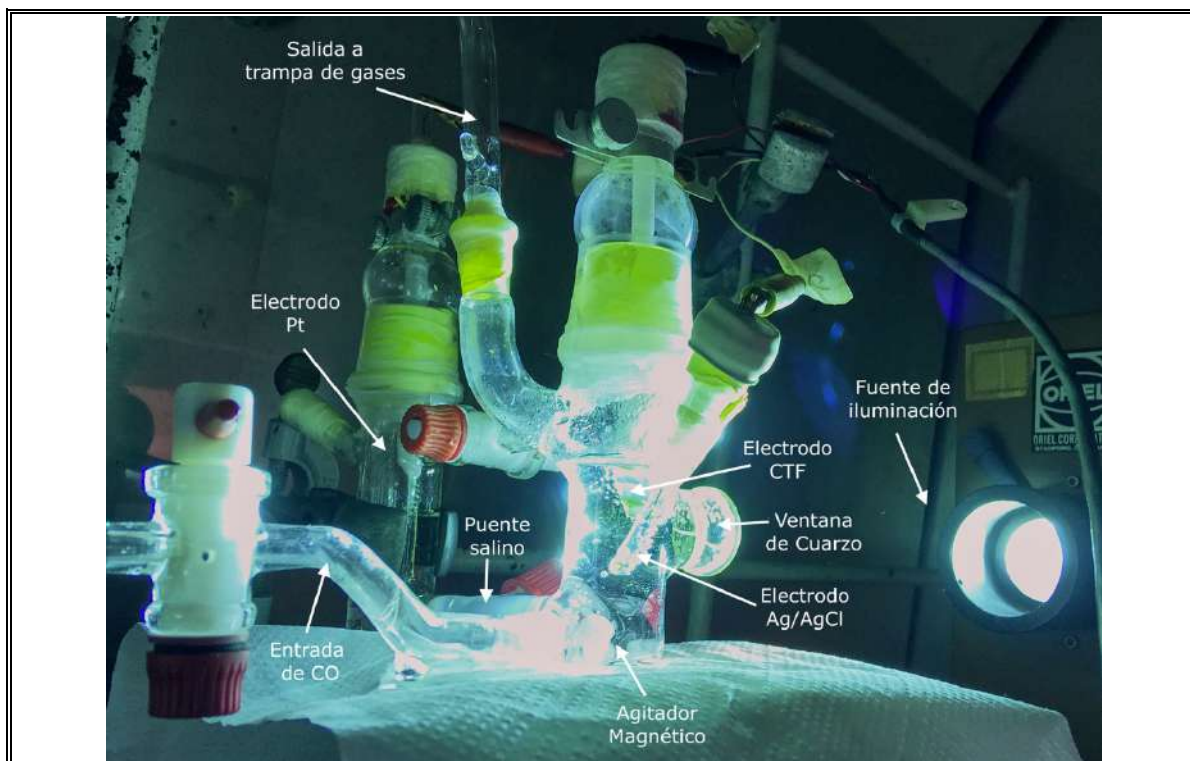


Figura 3.9: Detalle de montaje experimental utilizado para reducción fotoelectroquímica de  $\text{NO}_3^-$  en presencia de  $\text{CO}_2$ .

c) Reducción fotoelectroquímica de nitrato en presencia de dióxido de carbono en fotorreactor batch

Los experimentos realizados en el fotorreactor batch, utilizaron un volumen total aproximado de 500 mL de 0,1 M de  $\text{NaNO}_3$  y electrodos CTF-36 con un área iluminada de  $19,6 \text{ cm}^2$ . Este electrodo cumple, además, la función de ventana de la celda, por lo que fueron iluminados por la cara posterior del vidrio FTO con una lámpara de Xe-Hg ( $400 \text{ W m}^{-2}$ , dada la distancia entre el fotorreactor y la lámpara). Se utilizó una lámina de acero inoxidable 316 de 10 cm x 6 cm con un espesor de 1 mm como contraelectrodo y Ag/AgCl KCl sat. como electrodo de referencia, el cual es introducido al sistema mediante un tubo conector plástico



en el compartimento del catolito. Ambos compartimentos son separados mediante una membrana de Nafión® 117 de 187  $\mu\text{m}$ , permitiendo que el catolito y anolito recirculen en líneas separadas utilizando una bomba peristáltica con un flujo aproximado de 50 mL/min. El fotorreactor batch es sellado completamente utilizando cinta de teflón. La Figura 3.10 presenta el montaje experimental y en Figura 3.11 se muestra con mayor detalle las conexiones realizadas en el fotorreactor batch.

Tanto el catolito como el anolito son recirculados hacia reservorios. En el caso del catolito, el reservorio es un frasco Schott, sellado con cinta de teflón, de un volumen aproximado de 40 mL de disolución, a la cual se le inyecta  $\text{CO}_2$  mediante un difusor cilíndrico de acero inoxidable a un flujo de 0,05 L/min. La Figura 3.12 muestra en detalle el reservorio utilizado para el catolito.

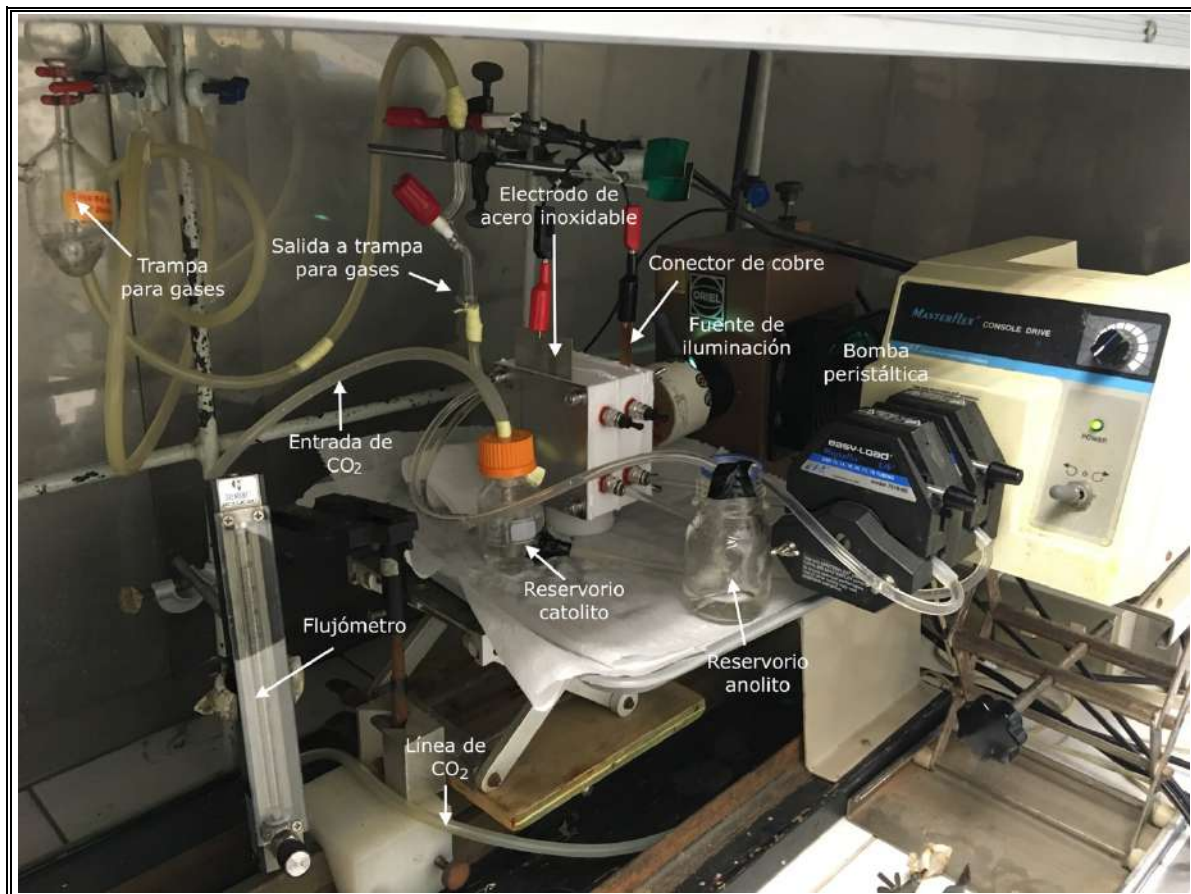


Figura 3.10: Montaje experimental utilizando el fotorreactor batch diseñado

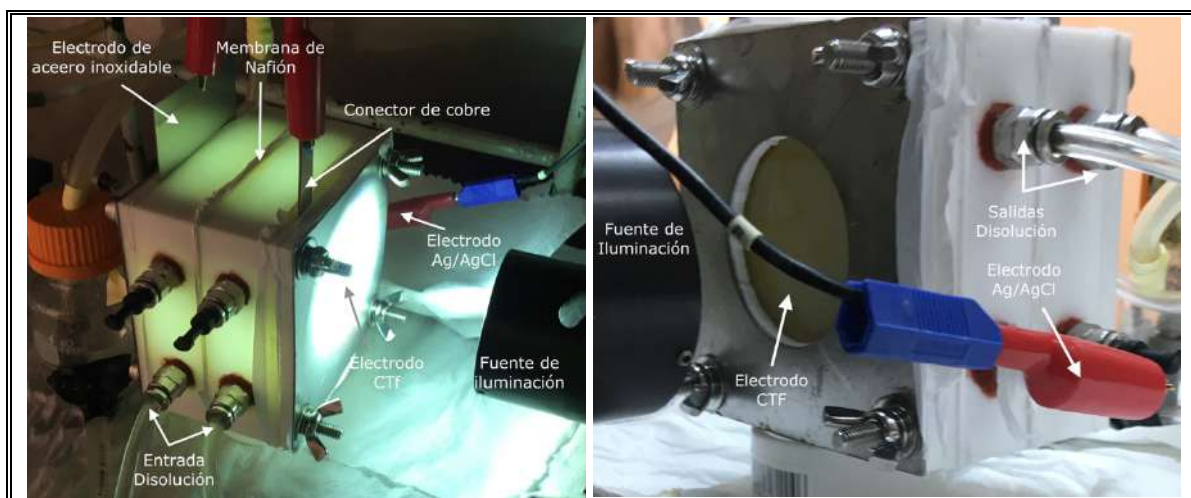


Figura 3.11: Detalle de conexiones realizadas en fotorreactor batch

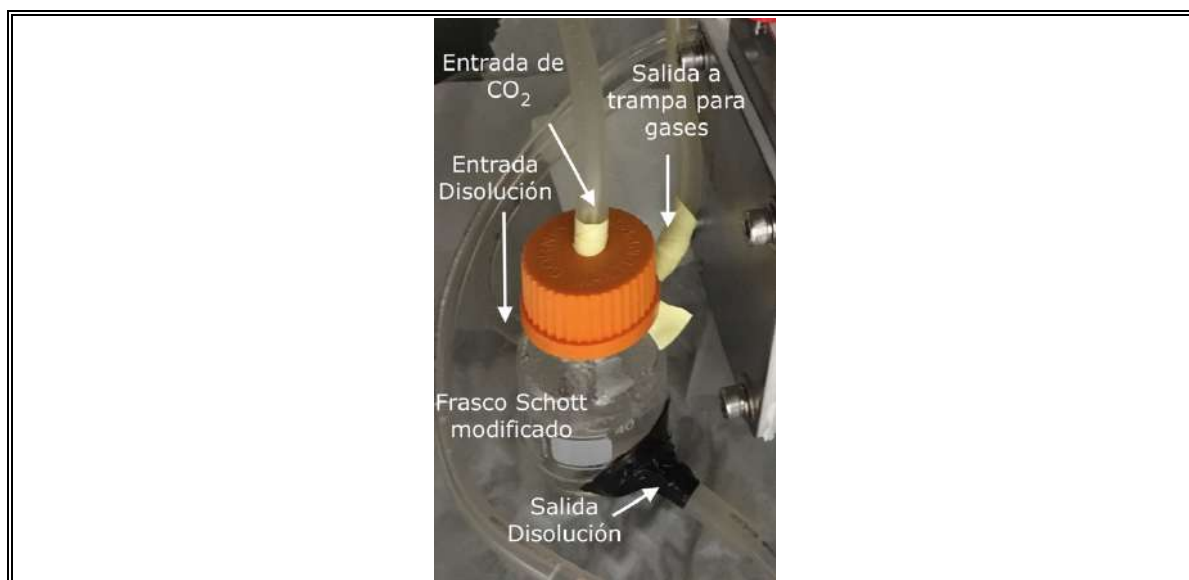


Figura 3.12: Detalle de reservorio utilizado para catolito en fotorreactor batch

### 3.2.5 Reducciones fotoelectroquímicas de nitrato

Los experimentos de reducción de  $\text{NaNO}_3$  y posterior detección de productos de reacción siguen la planificación presentada en la Tabla 3.1.

Inicialmente, se realizó una reducción fotoelectroquímica de 1 mM de  $\text{NaNO}_3$  en 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH 5,89) en ausencia de  $\text{CO}_2$ , utilizando la configuración experimental de la celda electroquímica tipo H presentado en la Figura 3.7. Esta experiencia se realizó bajo un régimen de iluminación de 3 horas utilizando una lámpara de Xe ( $1200 \text{ W m}^{-2}$ ), aplicando potenciales de -0,2 V, -0,4 V, -0,6 V y -1,0 V en Ag/AgCl KCl sat. (equivalentes aproximadamente a 0,35 V, 0,15 V, -0,05 V y -0,45 V RHE), con el objetivo de esclarecer un potencial de celda adecuado y comprobar la reducción de  $\text{NaNO}_3$  utilizando el electrodo CTF.

Se replicó este experimento bajo un régimen fotoquímico adicionando 0,05 M de oxalato de sodio como molécula donadora de electrones. La concentración de oxalato de sodio se basa en la Ecuación (3.4), donde por cada mol de  $\text{NO}_3^-$  se requiere de al menos 4 moles de oxalato, por lo que adiciona en exceso dejando como reactivo limitante al nitrato.

En ambos estudios se evaluó la conversión de  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NO}_2^-$  mediante colorimetría utilizando el reactivo de Griess, pues como se ha discutido con anterioridad, la formación de  $\text{NO}_2^-$  es uno de los pasos primordiales para la generación de  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ .

Posteriormente, se realizó la reducción fotoelectroquímica de 0,1 M de  $\text{NaNO}_3$ , utilizando la celda electroquímica tipo H con ventana de cuarzo. En este experimento, la disolución  $\text{NaNO}_3$  es saturada en  $\text{CO}_2$  hasta la estabilización del pH. Se repite la experiencia, pero utilizando una disolución de  $\text{NaNO}_3$  que es inyectada con  $\text{CO}_2$  a un flujo continuo de 0,05 L/min. Estas últimas condiciones experimentales son replicadas en el fotorreactor batch. En los experimentos realizados en la celda electroquímica tipo H con ventana de cuarzo como en el fotorreactor, se utilizó como fuente de iluminación la lámpara de Xe-Hg ( $400 \text{ W m}^{-2}$ ), aplicando un potencial electroquímico de -0,5 V Ag/AgCl sat. Estas reducciones se realizan en periodos de tiempo de 1, 3 y 5 horas para la celda electroquímica, y considerando periodos de 1 y 3 horas para el fotorreactor, permitiendo tomar muestras y realizar el posterior análisis de productos de reacción.

Tabla 3.1: Reducciones de 0,1 M de NaNO<sub>3</sub> según configuración experimental.

Configuración	Reducción	Tiempo total, h	[NaNO <sub>3</sub> ]	CO <sub>2</sub>	E, V Ag/AgCl	Iluminación
Celda tipo H	Fotoelectroquímica	3	1 mM	-	-0,2 -0,4 -0,6 -1,0	Encendida
Celda tipo H	Fotoquímica	3	1 mM	-	-	Encendida
Celda tipo H con ventana de cuarzo	Fotoquímica	1	0,1 M	Saturado	-0,5	Encendida
Celda tipo H con ventana de cuarzo	Electroquímica	1	0,1 M	Saturado	-0,5	Apagada
Celda tipo H con ventana de cuarzo	Fotoelectroquímica	5	0,1 M	Saturado	-0,5	Encendida
Celda tipo H con ventana de cuarzo	Fotoelectroquímica	5	0,1 M	Continuo	-0,5	Encendida
Fotorreactor	Fotoelectroquímica	3	0,1 M	Continuo	-0.5	Encendida

### 3.3 Resultados y Discusiones

#### 3.3.1 Caracterización fotoelectroquímica

##### a) Curva de voltamperometría para electrodo CTF en celda tipo H

Se realiza una curva de voltamperometría de barrido lineal para evaluar la respuesta de la fotocorriente del electrodo CTF en una disolución 0,1 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en presencia de 1 mM de NaNO<sub>3</sub> (pH 5,89) con y sin iluminación (lámpara Xe, 1200 W m<sup>-2</sup>), utilizando una celda electroquímica tipo H. Esta disolución es gasificada con argón de alta pureza durante 40 min en oscuridad, la cual es sometida a agitación de 150 RPM durante toda la experiencia.

La Figura 3.13, presenta la curva obtenida, donde se observa que la corriente catódica se duplica en un rango de -0,2 a 0 V RHE.

Posteriormente, se replica este experimento incrementado la concentración de  $\text{NaNO}_3$  a 10 mM y se adiciona  $\text{CO}_2$  a saturación para evaluar el comportamiento de la fotocorriente. Esta disolución es saturada en  $\text{CO}_2$  durante 40 minutos en oscuridad y con agitación constante a 150 RPM, donde el pH de la disolución se estabilizó en 4,7. En esta oportunidad se trabajó con una celda electroquímica tipo H con ventana de cuarzo. La configuración experimental generó una mayor distancia desde la fuente de iluminación (lámpara de Xe-Hg) a la celda electroquímica, por lo que la irradiancia corresponde a  $400 \text{ W m}^{-2}$ , obteniendo una menor fotorrespuesta. Los resultados obtenidos se comparan en la Figura 3.14 donde se utilizó la escala de Ag/AgCl KCl sat. debido a la diferencia de pH entre las experiencias realizadas.

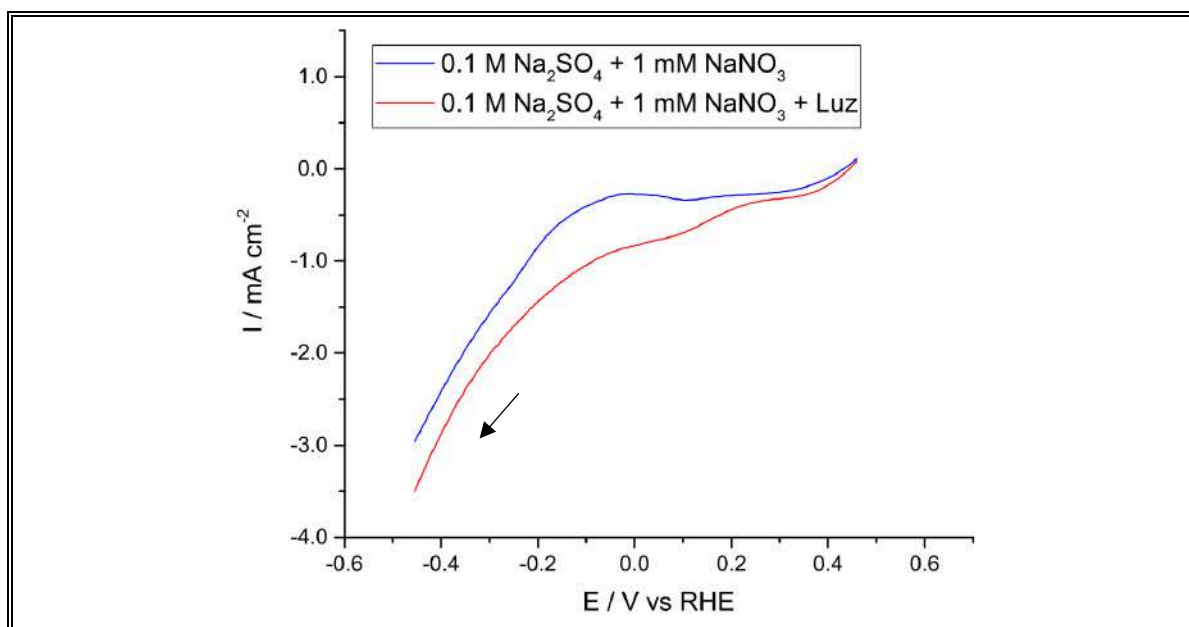


Figura 3.13: Voltamperometría de barrido lineal en 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y 1 mM de  $\text{NaNO}_3$  con y sin iluminación, velocidad de barrido de  $100 \text{ mVs}^{-1}$

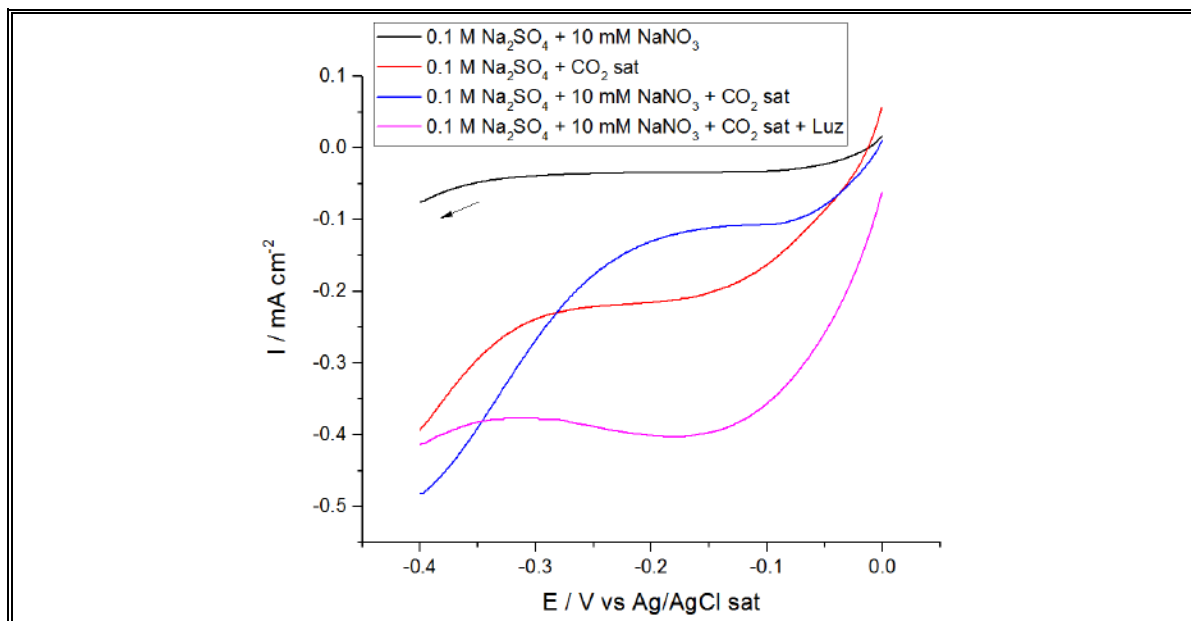


Figura 3.14: Voltamperometría de barrido lineal para disoluciones de 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  con 10 mM de  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{CO}_2$  saturado, con y sin iluminación, velocidad de barrido de  $100 \text{ mVs}^{-1}$

Es posible observar el considerable incremento en la corriente catódica al incorporar  $\text{CO}_2$  en la disolución y al iluminar la superficie. Esto puede ser atribuido a las reacciones de reducción favorecidas en la superficie para  $\text{CO}_2$ .

Posteriormente, se realiza una voltamperometría de barrido lineal para evaluar la respuesta a la fotocorriente al utilizar 0,1 M de  $\text{NaNO}_3$ , actuando como electrolito soporte y además, como fuente de N para la síntesis de urea. En esta experiencia se replicaron las condiciones experimentales anteriormente descritas. La Figura 3.15, presenta la curva obtenida para la fotocorriente, donde se observa la tendencia del incremento en la corriente catódica en magnitudes de 1 mA aproximadamente. Se observó que a potenciales más negativos a  $-0,5 \text{ V Ag/AgCl KCl sat. } (-0,03 \text{ V RHE})$  se produce la descarga de hidrógeno y descomposición de la superficie.

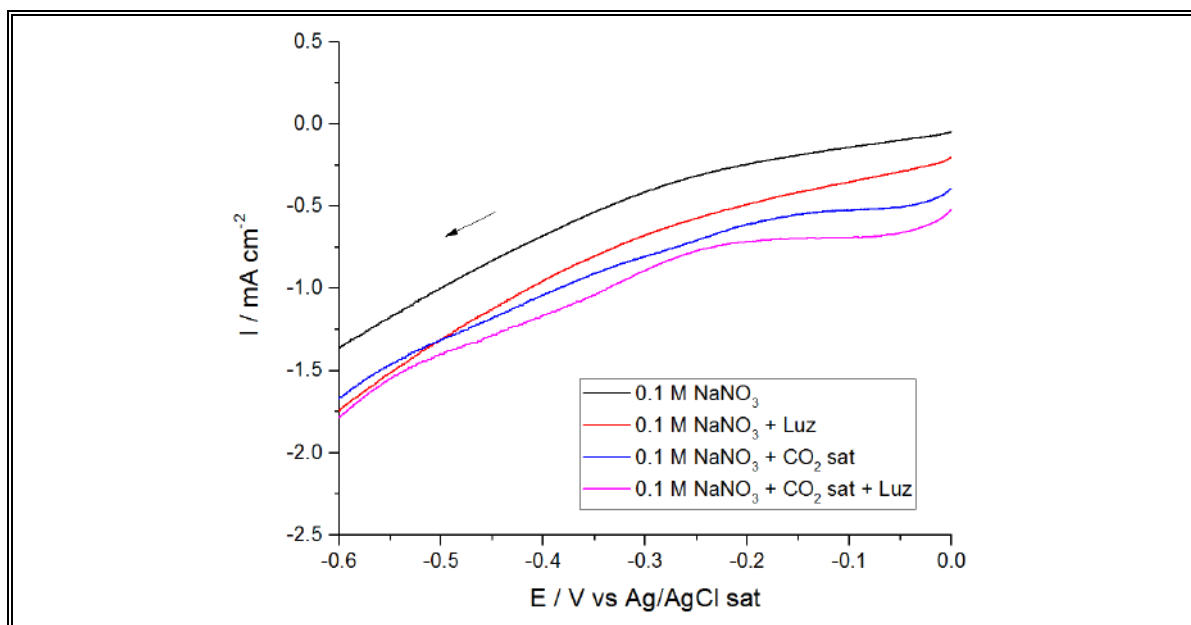


Figura 3.15: Voltamperometría de barrido lineal para disoluciones de 0,1 M  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{CO}_2$  saturado, con y sin iluminación, velocidad de barrido de  $100 \text{ mVs}^{-1}$

b) Curva de voltametría lineal para electrodo CTF-36 en fotorreactor batch

Se realiza una voltamperometría de barrido lineal al electrodo CTF-36 utilizando el fotorreactor batch diseñado, según configuración experimental descrita en la sección 3.2.4. En esta experiencia se utiliza una disolución 0,1 M de  $\text{NaNO}_3$ , la cual es gasificada en oscuridad con  $\text{CO}_2$  hasta obtener un pH estabilizado en 5,45. La curva obtenida se presenta la Figura 3.16, donde se aprecia un incremento en la intensidad de corriente catódica al aplicar una irradiancia de  $400 \text{ W m}^{-2}$ .



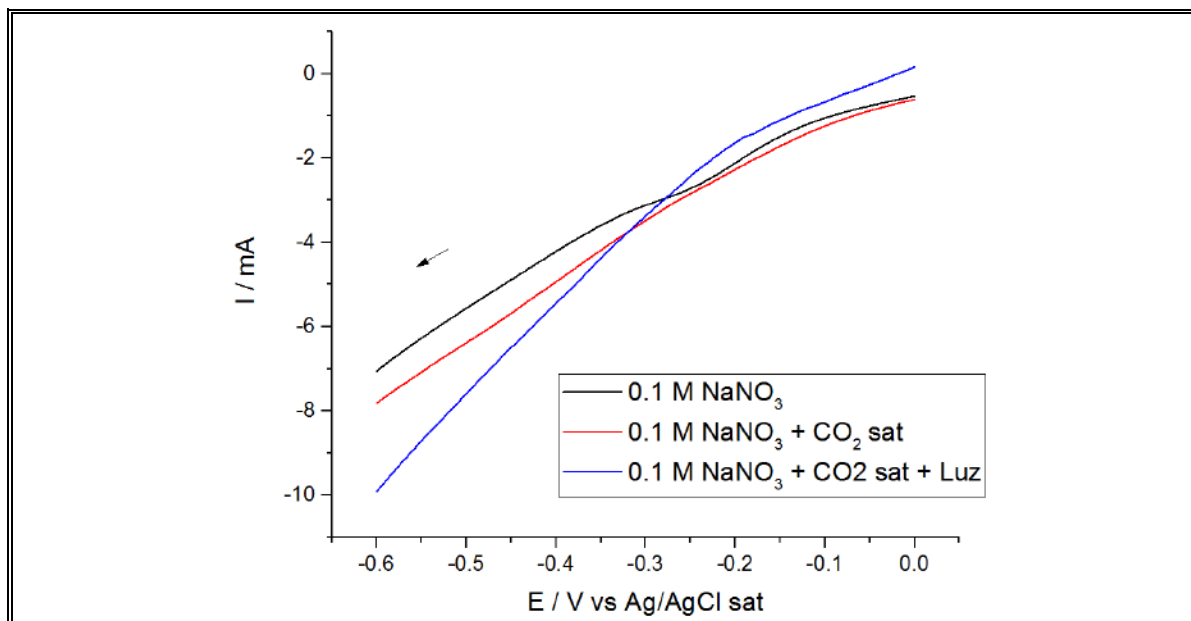


Figura 3.16: Voltamperometría de barrido lineal para electrodos CTF-36 en disoluciones de 0,1 M NaNO<sub>3</sub> y CO<sub>2</sub> saturado, con y sin iluminación, velocidad de barrido de 100 mVs<sup>-1</sup>

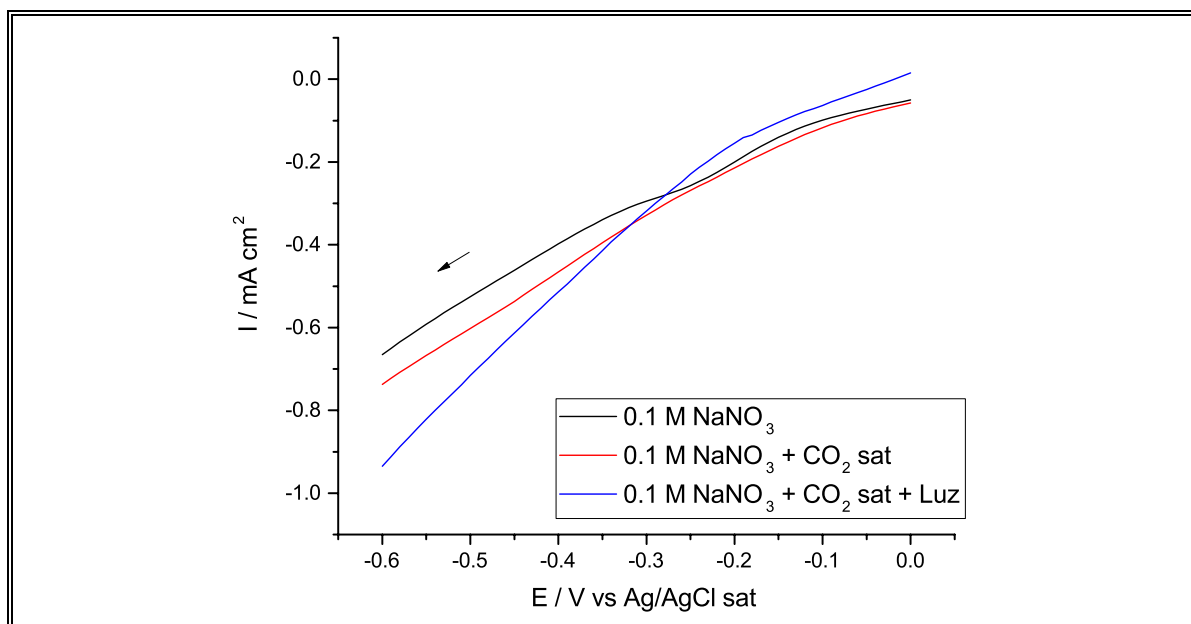


Figura 3.17: Voltamperometría de barrido lineal para electrodos CTF-36 en disoluciones de 0,1 M NaNO<sub>3</sub> y CO<sub>2</sub> saturado, con y sin iluminación, velocidad de barrido de 100 mVs<sup>-1</sup>. Datos normalizados por área electroactiva

En este caso se alcanzan magnitudes de mucho más elevadas para la fotocorriente generada, sin embargo, al normalizar los resultados obtenidos por el área electroactiva aparente, es posible observar poco desarrollo de la densidad de corriente catódica, obteniendo resultados similares a las celdas tipo H cuando se utilizan disoluciones sin presencia de  $\text{CO}_2$ , como se muestra en la Figura 3.17. La baja densidad de corriente desarrollada en el rango de potenciales -0.5 a -0.1 V Ag/AgCl sat., puede atribuirse a una disminución en la concentración de  $\text{CO}_2$  en la disolución recirculada por el fotorreactor, pues una vez alcanzada la saturación es posible que el movimiento de la disolución por la bomba peristáltica genere pérdida de  $\text{CO}_2$ . Por esta razón, los experimentos en el fotorreactor se realizarán con una inyección continua de  $\text{CO}_2$ .

Por otro lado, el incremento en la intensidad de corriente y la carga total en coulombs que circula por el electrodo es relativamente proporcional al escalamiento, pues en el fotorreactor batch la razón de área electroactiva aparente del electrodo CTF-36 ( $10,6 \text{ cm}^2 \pm 0,9$ ) vs volumen de celda (250 ml) se incrementó alrededor de 10 veces respecto a la configuración experimental de la celda electroquímica tipo H con el electrodo CTF (área electroactiva aparente de  $0,94 \text{ cm}^2 \pm 0,39$  y volumen de celda 25 ml). Lo anterior puede observarse al comparar la respuesta de la corriente catódica, como se muestra en la Figura 3.18. No obstante, para realizar un escalamiento óptimo, se requiere incrementar el área electroactiva y/o disminuir el volumen de celda.

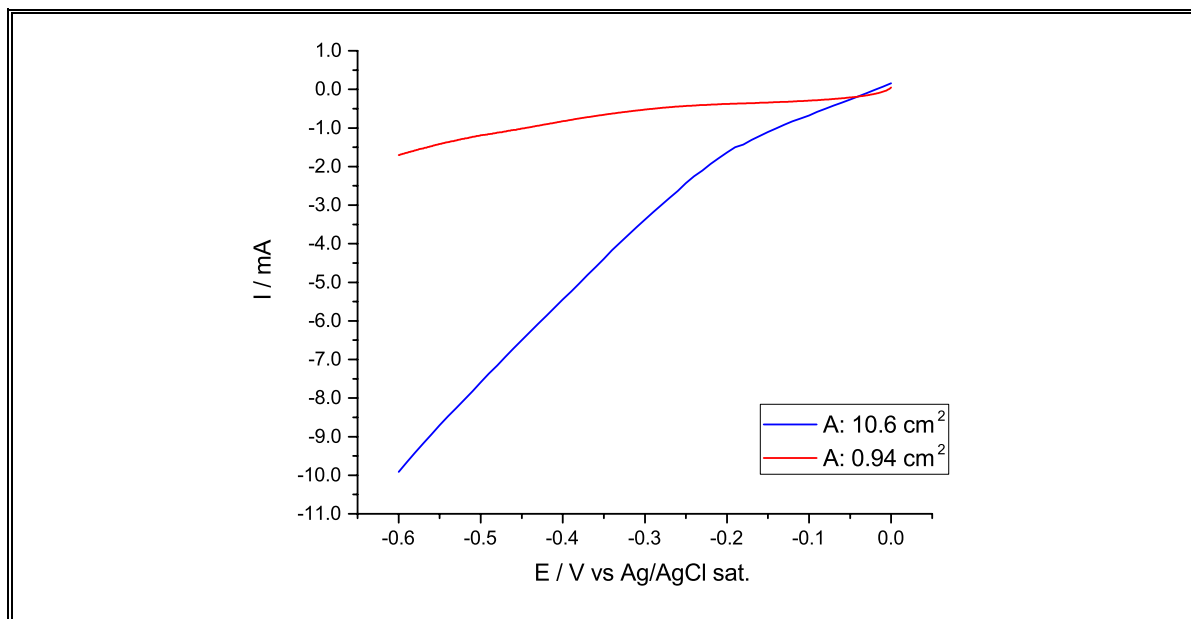


Figura 3.18: Diferencia de curvas de polarización entre electrodos CTF con diferentes áreas fotoactivas. Electrólisis de 0,1 M NaNO<sub>3</sub> y en presencia de CO<sub>2</sub>

El área electroactiva aparente de los electrodos CTF fue determinada mediante la ecuación de Cottrell, aplicando el potencial propuesto para las reducciones fotoelectroquímicas de nitrato de sodio:

$$I_t = \frac{n F A D^{-0.5} C_i}{\pi^{0.5} t^{0.5}} \quad (3.7)$$

Donde  $I_t$  es la variación de intensidad de fotocorriente en el tiempo,  $n$  es el número de electrones transferidos,  $F$  la constante de Faraday (96484 C mol<sup>-1</sup>),  $A$  es el área electroactiva del electrodo CTF (cm<sup>2</sup>),  $D$  es el coeficiente de difusión para la especie electroactiva en la superficie del electrodo (1,4066x10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> para 0,1 M NaNO<sub>3</sub> en agua (Yeh & Wills,

1970)),  $C_i$  es la concentración de la especie electroactiva ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) y  $t$  es el tiempo de la reducción fotoelectroquímica medido en segundos.

Por otro lado, el volumen de celda podrá ser iterado para futuros diseños mediante la siguiente ecuación (Mukherjee & Ray, 1999):

$$V_R = \frac{Q C_{in} \%_{eff}}{k R} \quad (3.8)$$

Donde  $Q$  es el flujo de entrada ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ) al fotorreactor,  $C_{in}$  es la concentración inicial de  $\text{NaNO}_3$  ( $\text{mol m}^{-3}$ ),  $\%_{eff}$  es el porcentaje de conversión deseado o eficiencia de conversión,  $k$  (parámetro específico del reactor) corresponde a la razón de área del electrodo iluminado por volumen de líquido ( $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$ ),  $R$  (parámetro específico de reacción) es la razón de conversión de masa ( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ). Por lo tanto, para reducir el volumen del fotorreactor se requiere que tanto  $k$  y  $R$ , sean lo más grandes posibles.

En este caso, considerando los actuales parámetros del fotorreactor, se puede estimar una razón de conversión de  $\text{NaNO}_3$  ( $R$ ) de  $0.043 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , considerando una eficiencia de conversión del 100%, por lo que será el máximo de masa de  $\text{NaNO}_3$  por área de electrodo iluminado en el tiempo (segundos) que podrá consumirse para la formación de productos. En la escala utilizada, es equivalente a  $0,015 \text{ mol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , y considerando el área iluminada del electrodo CTF-36 se tendría una conversión de 0,3 moles por hora de reducción fotoelectroquímica, vale decir en menos de 1 hora todo el  $\text{NaNO}_3$  sería consumido.

Se debe tomar la precaución que los resultados obtenidos no consideran la eficiencia de conversión, por lo que tasa de conversión será fuertemente reducida una vez se incluya este parámetro en la iteración de los datos.

Por otra parte, se espera que al incrementar la irradiancia de la lámpara, se genere un incremento en la intensidad de corriente, esto puede lograrse disminuyendo la distancia entre el fotorreactor y el emisor de luz, lo cual, en estas experiencias no fue posible dado la disponibilidad de espacio dentro de la cámara oscura utilizada para el desarrollo de los experimentos.

### **3.3.2 Detección de productos nitrogenados en reducción fotoelectroquímica de $\text{NO}_3^-$**

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en la caracterización y cuantificación de productos obtenidos en las diversas reducciones propuestas en la sección 3.2.5:

#### a) Detección de nitrito

Se realizó la detección de  $\text{NO}_2^-$  empleando colorimetría por medio del reactivo de Griess, el cual es uno de los métodos más utilizados por su simpleza, siendo específico para este anión. La reacción de Griess implica la formación de un cromóforo mediante la reacción de diazotación entre  $\text{NO}_2^-$  y sulfanilamida en medio ácido, seguida de un acoplamiento con aminas bicíclicas como la N-(1-naftil)-etilendiamina, generando un compuesto azocolorante violeta rojizo con absorción máxima en 543 nm (Miranda et al., 2001), según se describe en la Figura 3.19.

Los porcentajes de conversión y eficiencias Farádicas de  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NO}_2^-$  obtenidos en la configuración experimental en ausencia de  $\text{CO}_2$ , son presentados en la Tabla 3.2. En estos experimentos se observó un incremento del pH desde un valor inicial promedio de  $5.90 \pm$

0,11 hasta valores superiores a 10, lo que puede ser atribuido a la formación de  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  en el medio, cuya concentración no fue cuantificada. Además, uno de los productos de formación por degradación de  $\text{NaNO}_3$  corresponde a  $\text{NaOH}$ , que podría incrementar el pH a medida que transcurre la reacción de reducción.

Al trabajar con potenciales de  $-0,45 \text{ V RHE}$ , se obtiene una elevada conversión de  $\text{NO}_3^-$ , puesto que, en este caso, el fenómeno es primordialmente electroquímico y el sistema no responde de igual forma a la iluminación, ya que el  $\text{Cu}_2\text{O}$  es reducido sobre la superficie formando  $\text{Cu}^0$ , modificando los mecanismos de reacción en la superficie del electrodo.

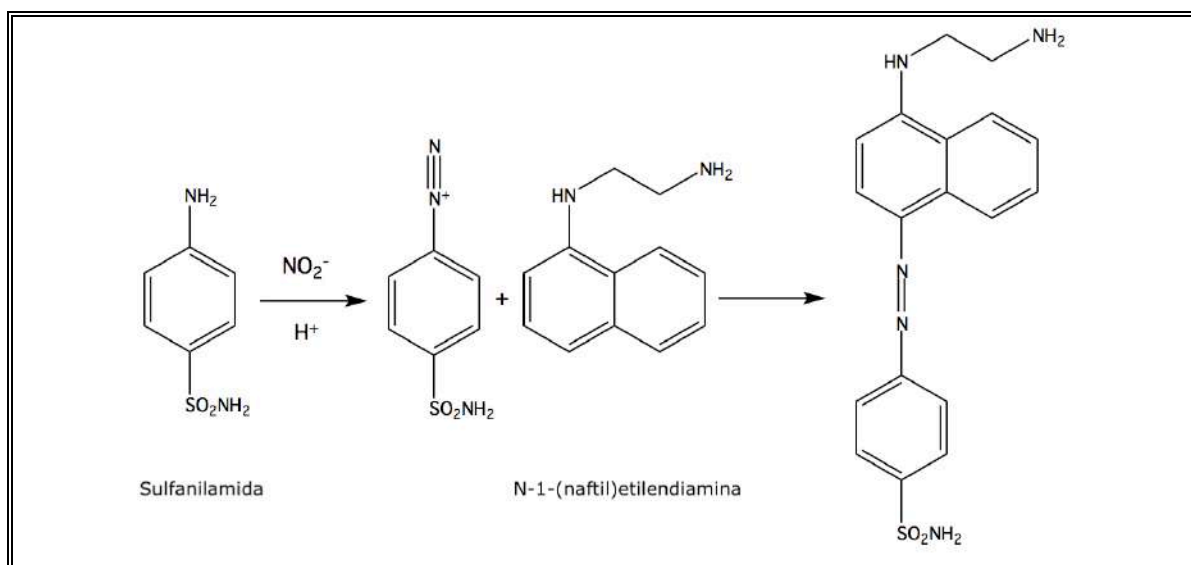


Figura 3.19: Reacción de Griess

Tabla 3.2: % de conversión y eficiencias Farádicas según potencial aplicado.

Potencial, Ag/AgCl sat	Potencial, RHE	Conversión de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> a NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , %	Eficiencia Farádica, %	pH final en celda
-0,2	0,35	11	25	7,5
-0,4	0,15	14	32	9,6
-0,6	-0,05	22	33	11,0
-1,0	-0,45	74	25	11,3

Como se ha presentado en esta tesis, Cu<sup>0</sup> puede actuar directamente como un catalizador, presentando buenas propiedades para la ser utilizado en la reducción de nitratos. Sin embargo, una de las problemáticas que aborda este proyecto, es la generación un electrodo de bajo costo cuya superficie sea fotosensible a un espectro de luz equivalente a la radiación solar. La presencia de Cu<sup>0</sup> fue corroborada mediante análisis de difracción de rayos X, una vez finalizado los experimentos, ver Figura 3.30.

Dada la situación anterior, se decide realizar los siguientes los experimentos fotoelectroquímicos trabajando a potenciales menos negativos a -0,05 V RHE.

Aplicando un régimen solo de fotocatalisis, sin donador de electrones, no fue posible detectar NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Al incorporar como donador de electrones 0,05 M de oxalato de sodio la conversión de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> a NO<sub>2</sub><sup>-</sup> alcanzó un valor cercano al 4%.

Para cuantificar la cantidad de nitritos obtenidos en las reducciones realizadas en la celda electroquímica tipo H con ventana de cuarzo y en el fotorreactor batch, se utilizó un kit de medición Spectroquant<sup>®</sup>, basado en el reactivo de Griess. Este procedimiento es

análogo a las normas EPA 354.1, APHA 4500-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>B, DIN EN 26 777 e ISO 6777 para cuantificación de NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 3.20.

Los resultados de la Figura 3.20, demuestran que el mayor desarrollo de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> se genera durante la primera hora de tratamiento fotoelectroquímico. Al utilizar una celda saturada en CO<sub>2</sub> se forma una concentración ligeramente mayor de NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, a diferencia de utilizar una disolución de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> con una inyección continua de CO<sub>2</sub> durante todo el periodo de fotorreducción. Esto puede atribuirse a que una presencia continua de CO<sub>2</sub> compite frente a NO<sub>3</sub><sup>-</sup> por los sitios activos para generar las especies “precursoras” o activas, por lo que este último reacciona en menor cantidad, no obstante, dada la cercanía de las concentraciones obtenidas no es posible confirmar del todo este punto.

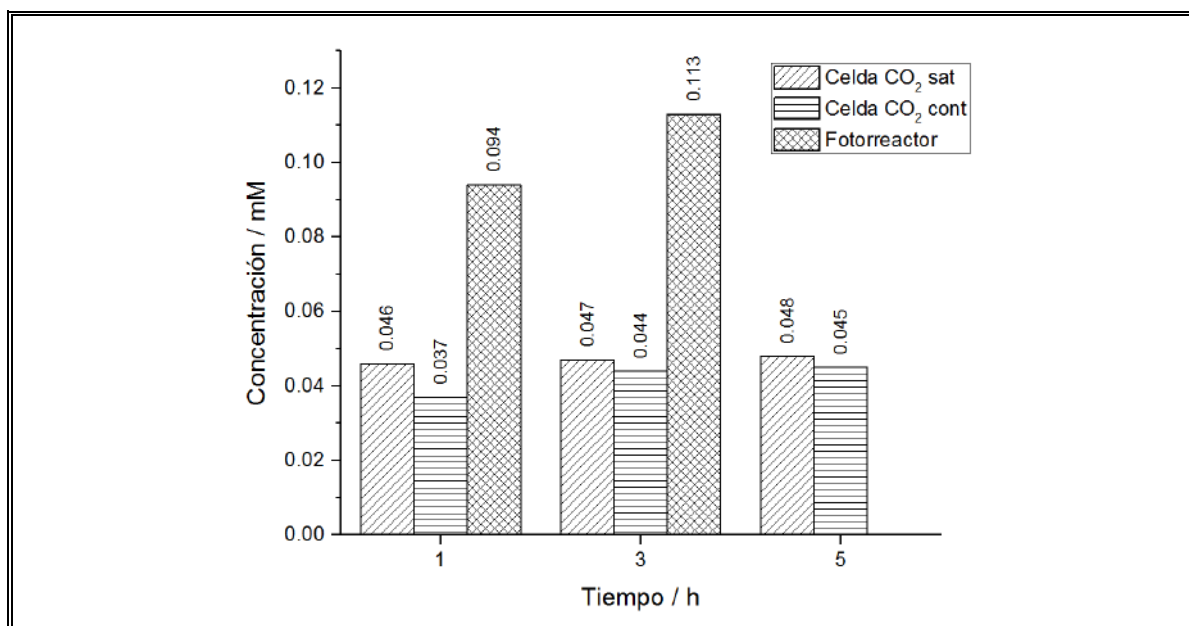


Figura 3.20: Formación de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> en celda electroquímica según incorporación de CO<sub>2</sub>, y en fotorreactor batch



Por otro lado, al utilizar el fotorreactor batch la formación de  $\text{NO}_3^-$  alcanza una concentración de 0,113 mM a las 3 horas de tratamiento, casi triplicando la concentración obtenida al utilizar la celda fotoelectroquímica con inyección continua de  $\text{CO}_2$ .

Al replicar la experiencia solo bajo un régimen fotoquímico sin uso de donadores de electrones, no fue posible detectar productos, sin embargo, en un régimen electroquímico luego de una hora, se cuantificó 0,034 mM de  $\text{NO}_2^-$ . Estos resultados fueron inferiores a los obtenidos previamente para una hora bajo un régimen de fotoelectroquímico.

La tendencia de las concentraciones de los diferentes productos de reacción se debe analizar en conjunto, de modo que permita comprender de manera global los fenómenos que ocurren tanto en la celda electroquímica como en el fotorreactor, por lo tanto, serán discutidas al final de esta sección.

#### b) Detección de amoníaco

Se cuantificó la concentración de amoníaco generado en la reducción fotoelectroquímica de  $\text{NO}_3^-$  en presencia de  $\text{CO}_2$ , mediante colorimetría, utilizando un kit de medición Spectroquant®, basado en la reacción de Berthelot donde el  $\text{NH}_3$  con fenol e hipoclorito reaccionan en un medio alcalino para generar un derivado azul de indofenol, además se utiliza nitroprusiato de sodio como catalizador que intensifica el cambio de color en la reacción (Zhao et al., 2019). El derivado azul de indofenol es determinado fotométricamente a 660 nm, según se describe en la Figura 3.21. El procedimiento utilizado es análogo a la norma EPA 350.1, APHA 4500- $\text{NH}_3$  F, USO 7150-1 y DIN 38406-5.

La Figura 3.22 presenta los resultados obtenidos de la reducción fotoelectroquímica. En este caso, es posible apreciar un incremento en las concentraciones de  $\text{NH}_3$  al trabajar

con un flujo continuo de  $\text{CO}_2$ . Como ha sido planteado con anterioridad, es posible que al incrementar la concentración de  $\text{CO}_2$ , se incremente la presencia de sus especies radicales, favoreciendo las reducciones sobre la superficie del electrodo.

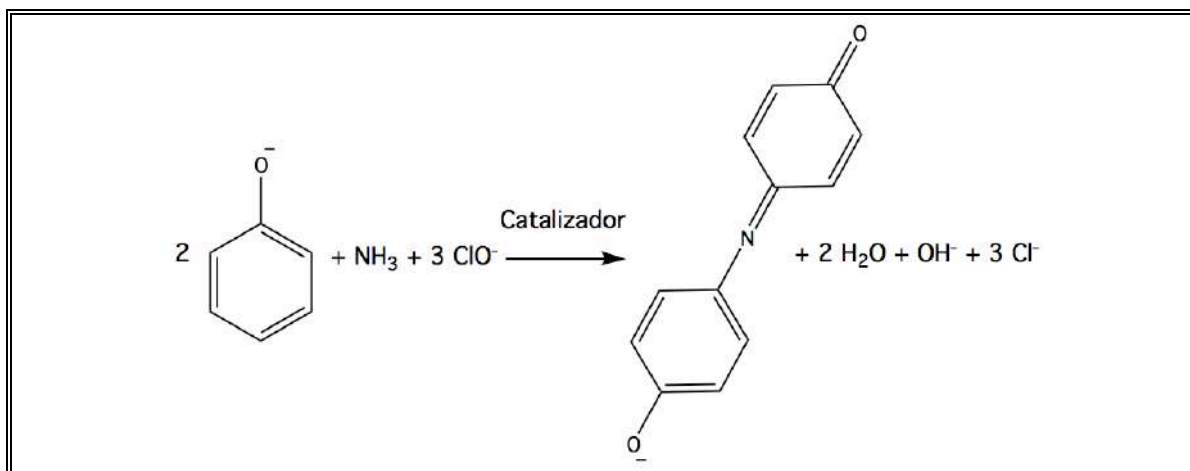


Figura 3.21: Reacción para detección de  $\text{NH}_3$  por método de indofenol azul

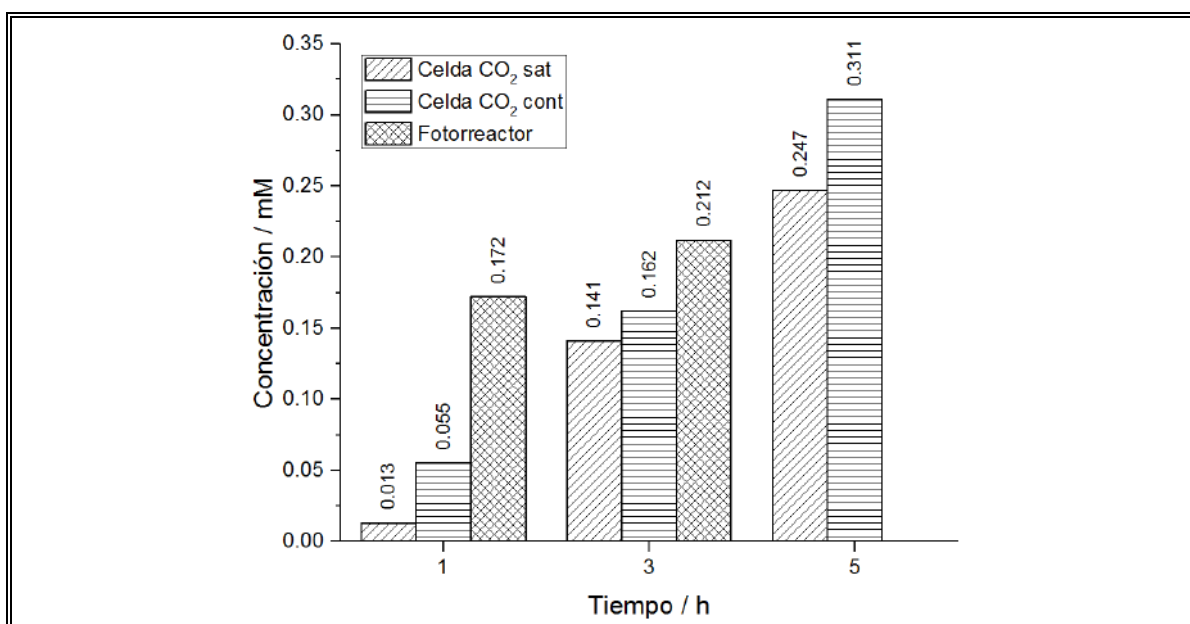


Figura 3.22: Formación de  $\text{NH}_3$  en celda electroquímica según incorporación de  $\text{CO}_2$ , y en fotorreactor batch

Aparentemente, la formación de  $\text{NH}_3$  en el medio continúa siendo favorable en el tiempo, pues durante las 5 horas de tratamiento fotoelectroquímico, se observó un incremento continuo de la concentración, alcanzando un valor de 0,31 mM. En el caso del fotorreactor la concentración se desarrolla durante la primera hora con valores superiores a los obtenidos en la celda fotoelectroquímica.

Por otro lado, se analizaron muestras tomadas solo bajo régimen fotoquímico en ausencia de donadores de electrones, donde no fue posible detectar su concentración. Por otro lado, bajo un régimen exclusivamente electroquímico fue posible detectar una concentración de 0,148 mM.

Nuevamente, los resultados obtenidos será discutidos considerando el comportamiento de todas las concentraciones de los productos al finalizar la sección.

#### c) Detección de urea

La concentración de urea se determinó utilizando el método de diacetil monoxima, la cual reacciona con urea un medio ácido (mezcla de ácido fosfórico y ácido sulfúrico), condensando en un producto de color rojo (Douglas & Bremner, 1970), cuyo mecanismo de reacción se presenta en la Figura 3.23. Este producto de color rojo se cuantifica fotométricamente a 530 nm. Se descarta el uso de métodos enzimáticos para la detección de urea, pues se ha observado que la ureasa es inhibida frente a elevadas concentraciones del catión  $\text{Na}^+$  (Price & Harrison, 1987). Los resultados obtenidos para estas reducciones son presentados en la Figura 3.24.

En la celda electroquímica, donde es inyectado un flujo constante de  $\text{CO}_2$ , se observa un incremento desde 0,021 mM a 0,056 mM luego de 5 horas de tratamiento

fotoelectroquímico, valores mayores a las concentraciones obtenidas con una disolución saturada en  $\text{CO}_2$ , comprobándose la necesidad de incrementar la concentración de  $\text{CO}_2$  en el medio mediante su continua inyección, dada la baja solubilidad de este gas en agua. Los resultados arrojados por el fotorreactor muestran que la concentración de urea se desarrolla durante la primera hora de tratamiento y se incrementa levemente con el tiempo, en este caso, fue posible alcanzar una concentración 0,064 mM, luego de 3 horas de reacción, equivalentes a 2,2 veces el valor de la concentración de urea obtenida en la celda electroquímica para el mismo periodo de tiempo.

Al trabajar en un régimen únicamente fotoquímico y electroquímico no fue posible detectar urea en el medio, por lo que la reacción no es viable en condiciones donde no se aplique iluminación y un potencial de manera simultánea.

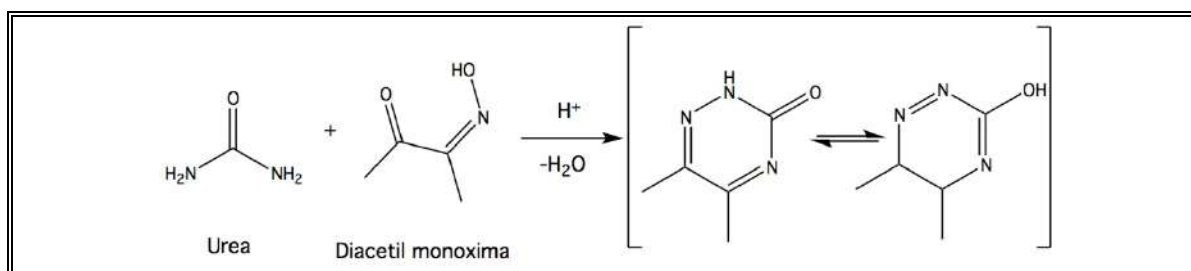


Figura 3.23: Reacción de condensación para urea y diacetyl monoxima

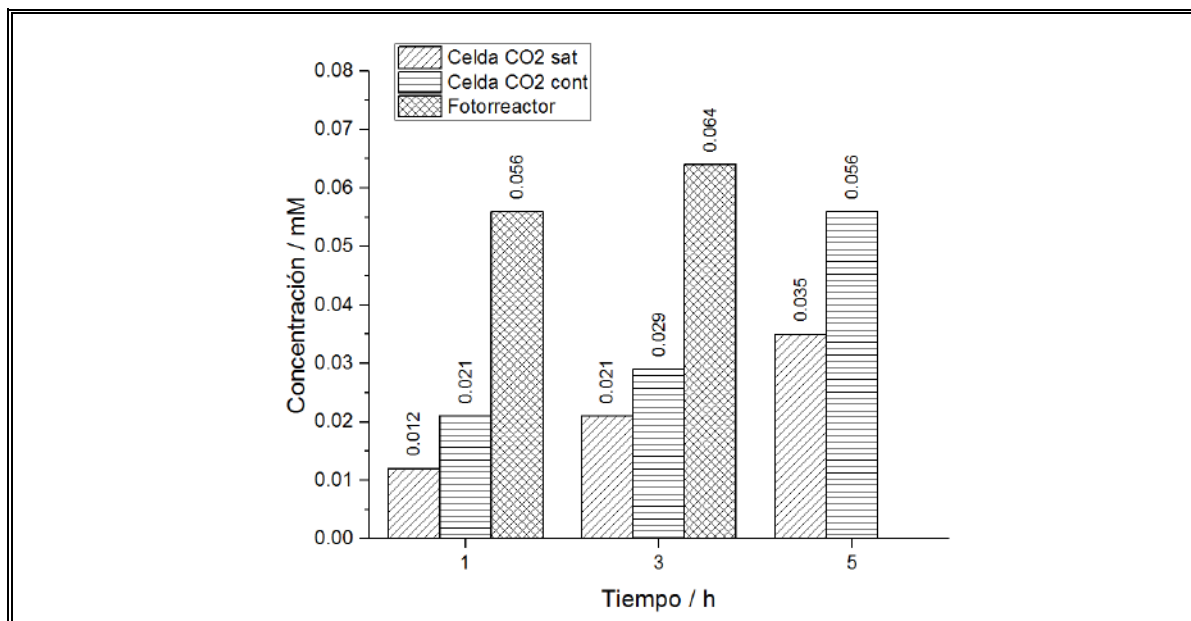


Figura 3.24: Formación de urea en celda electroquímica según incorporación de  $\text{CO}_2$ , y en fotorreactor batch

d) Concentraciones de productos nitrogenados

La Tabla 3.3 reúne los datos de las concentraciones obtenidas para los diferentes productos detectados en las reducciones de  $\text{NO}_3^-$ . En esta tabla se presentan los productos obtenidos tanto en la celda electroquímica tipo H con ventana de cuarzo como en el fotorreactor. Para realizar un análisis sobre la tendencia que toman las concentraciones de los productos de reacción, se deben considerar que son el resultado de una serie de etapas continuas de reacción, por lo que no pueden ser evaluadas de manera independiente como se ha presentado en las secciones anteriores. Por este motivo se procederá a realizar un análisis por cada sistema utilizado para en las reducciones planteadas.

Tabla 3.3: Productos de reducción de 0,1 M NaNO<sub>3</sub> en presencia de CO<sub>2</sub>.

Sistema	Reducción	Tiempo de reacción, h	Distribución de productos, mM			
			CO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>3</sub>	Urea
Celda Tipo H	Fotoquímica	1	Sat.	-	-	-
Celda Tipo H	Electroquímica	1	Sat.	0,034	0,148	-
Celda Tipo H	Fotoelectroquímica	1	Sat.	0,046	0,013	0,012
Celda Tipo H	Fotoelectroquímica	3	Sat.	0,047	0,141	0,021
Celda Tipo H	Fotoelectroquímica	5	Sat.	0,048	0,247	0,035
Celda Tipo H	Fotoelectroquímica	1	Cont.	0,037	0,055	0,021
Celda Tipo H	Fotoelectroquímica	3	Cont.	0,044	0,162	0,029
Celda Tipo H	Fotoelectroquímica	5	Cont.	0,045	0,311	0,056
Fotorreactor	Fotoelectroquímica	1	Cont.	0,094	0,172	0,056
Fotorreactor	Fotoelectroquímica	3	Cont.	0,113	0,212	0,064

Bajo un régimen fotoquímico no fue posible determinar productos nitrogenados, esto puede atribuirse a que no fue posible superar las barrera de energía necesaria para reducir NO<sub>3</sub><sup>-</sup> a NO<sub>2</sub><sup>-</sup> como punto de partida o al menos, no fue posible caracterizar productos en el límite de detección de los métodos utilizados. Sin embargo, al aplicar un régimen electroquímico si fue posible detectar NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, cuya concentración es similar a las concentraciones detectadas en las primeras horas de los experimentos fotoelectroquímicos, lo que demuestra la necesidad de aplicar un potencial electroquímico para dar inicio a las reducciones buscadas.

En condiciones electroquímicas no fue posible detectar urea, pero si una elevada concentración de NH<sub>3</sub>, esto podría explicarse porque la especie no continuó reaccionando para formar urea, como si ocurre en las reacciones inducidas bajo un proceso

fotoelectroquímico, demostrando nuevamente, la necesidad de trabajar en estas condiciones para la obtención de urea. En este último proceso, durante la primera hora de tratamiento, la concentración de  $\text{NH}_3$  es inferior, pues también se da la posibilidad de generar otras especies no cuantificadas como carbamato.

Al comparar la tendencia de los productos generados en la celda electroquímica empleando  $\text{CO}_2$  a saturación (ver Figura 3.25) con los resultados obtenidos al emplear un flujo continuo de  $\text{CO}_2$  (ver Figura 3.26), se puede determinar como al reducir el efecto de reactivo limitante de este gas, las concentraciones se ven incrementadas alrededor de 0,5 veces. Se observa que la concentración de  $\text{NO}_2^-$  se mantiene relativamente constante en el tiempo, sin embargo, se debe considerar que esta especie es el punto de partida para las siguientes reacciones de reducción, por lo que se irá consumiendo con el avance de reacción. A su vez, la presencia continua de  $\text{CO}_2$  puede favorecer la formación de urea, al ayudar a conservar un pH levemente ácido en el medio, pues como se ha mencionado, el pH se incrementa en el tiempo debido a la formación de especies como  $\text{NH}_3$ .

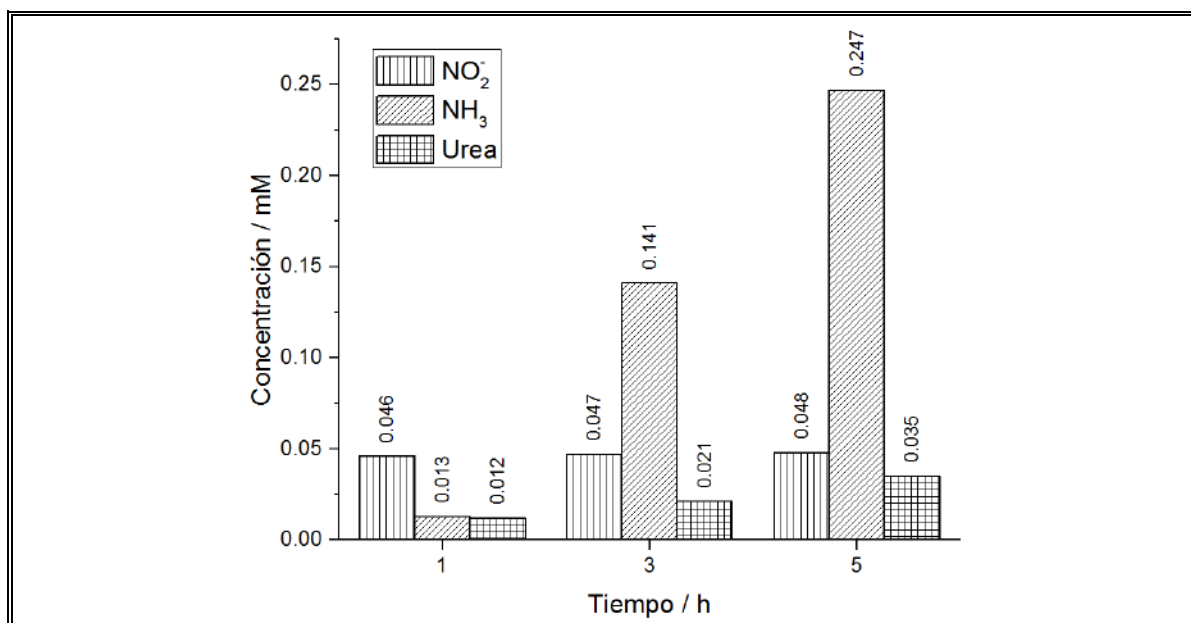


Figura 3.25: Productos nitrogenados detectados en celda electroquímica con CO<sub>2</sub> saturado

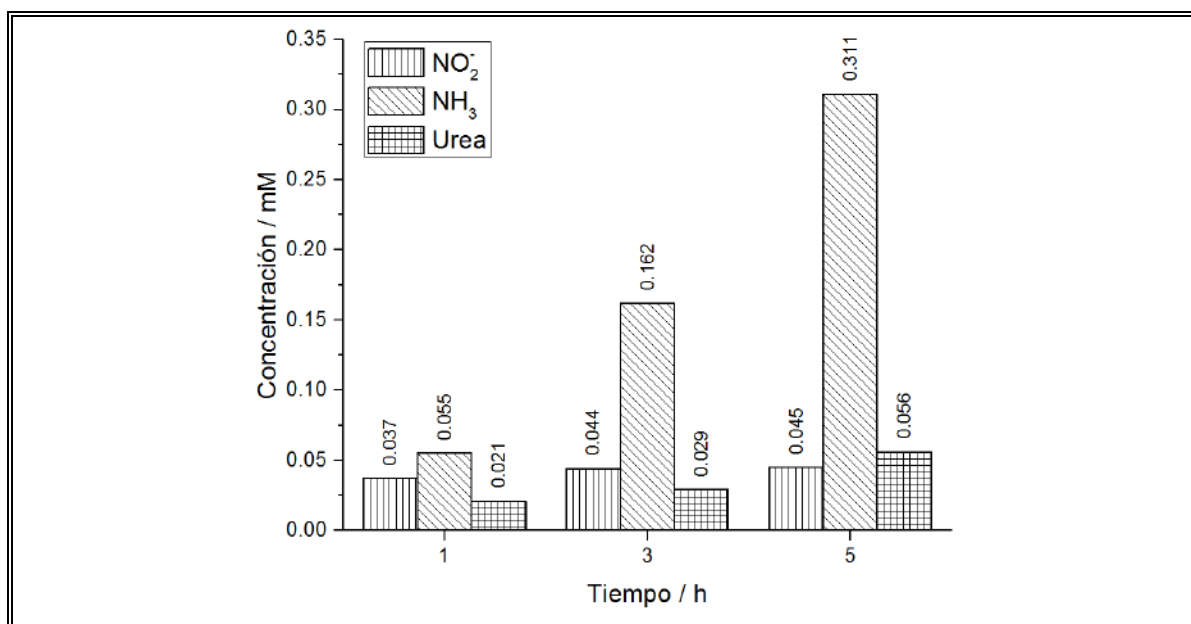


Figura 3.26: Productos nitrogenados detectados en celda electroquímica con inyección continua de CO<sub>2</sub>



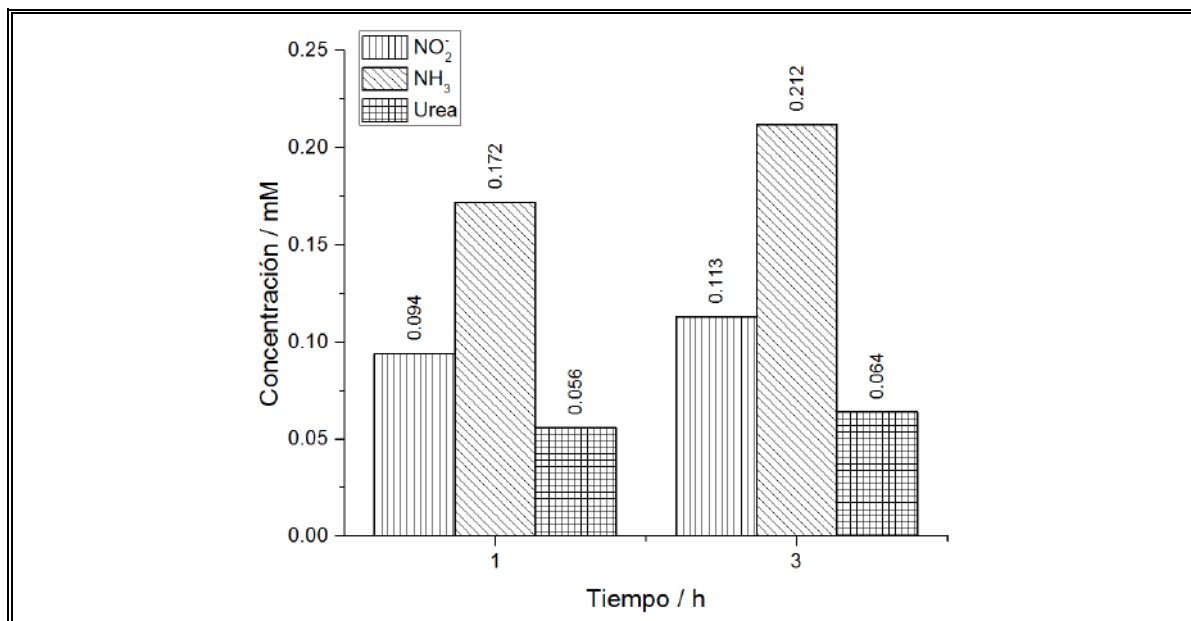


Figura 3.27: Productos nitrogenados detectados en fotorreactor batch

Al comparar la tendencia de las concentraciones obtenidas en la celda electroquímica con inyección continua de CO<sub>2</sub> respecto al fotorreactor batch, se estima en este último un incremento de las concentraciones en 0,5 veces durante las primeras 3 horas de reacción. Es posible apreciar que la relación de escalabilidad volumen de celda / área de electroactiva de electrodo, no cumple una relación directa en función de los productos formados, pues aunque la carga total que circuló por los electrodos durante las reducciones fotoelectroquímicas, se incrementara de 4,56 C a 47,2 C, utilizando el electrodo CTF y CTF-36, respectivamente, no se observa proporcionalmente este incremento en las concentraciones de los productos, por lo que el parámetro de escalabilidad, debe optimizarse reduciendo el volumen de disolución utilizado en el fotorreactor batch. Además, debe considerarse en estos resultados, la serie de factores mencionados con anterioridad para las variables y las etapas sucesivas para la formación de productos.

Tanto en la celda electroquímica como en el fotorreactor batch, las concentraciones de los productos nitrogenados siguen tendencias bastante similares, donde se obtuvo como producto principal a  $\text{NH}_3$ , y una concentración de urea que es estabilizada alrededor de los 0,06 mM y no es proporcional a los incrementos o variación de la concentración de  $\text{NH}_3$  en el transcurso de las reacciones de reducción. Se debe considerar que la formación de urea es dependiente de la concentración de  $\text{CO}_2$ , por lo tanto es necesario incrementar la concentración de este gas, pues en estos sistemas fotoelectroquímicos se utilizó el mismo flujo de inyección, de modo que la formación de urea en el fotorreactor puede verse incrementada principalmente por el incremento en el área del electrodo.

Por lo tanto, uno de los principales factores para la formación de urea, es realizar la reducción bajo un proceso fotoelectroquímico, que favorezca la formación de  $\text{NH}_3$ , una elevada concentración de  $\text{CO}_2$ , y a su vez mantener el pH relativamente ácido.

### **3.3.3 Detección de productos de carbono en reducción fotoelectroquímica de $\text{NO}_3^-$**

Se realizó el análisis de productos de carbono desde las reducciones fotoelectroquímicas de  $\text{NO}_3^-$  en presencia de  $\text{CO}_2$  mediante Resonancia Magnética Nuclear de protones ( $^1\text{H}$ -RMN), que permite detectar compuestos derivados de carbono sin necesidad de eliminar el electrolito. Para este análisis se desarrolló la metodología propuesta por Kuhl y Jaramillo et al. (Kuhl et al., 2012), donde se adiciona a la muestra problema, fenol y dimetilsulfóxido (DMSO) como estándares internos para la cuantificación de los productos

mediante realización de curvas de calibrado. Ambos compuestos no interfieren con las señales de los posibles productos de reducción de  $\text{CO}_2$ .

La Figura 3.28, muestra el resultado obtenido para la reducción fotoelectroquímica de  $\text{NO}_3^-$  en presencia de  $\text{CO}_2$  aplicando un potencial de  $-0,5 \text{ V Ag/AgCl KCl sat.}$  durante un periodo de 5 horas, así como también, los resultados para la reducción fotoquímica y electroquímica. En los espectros obtenidos solo es posible identificar las señales correspondientes a los estándares internos y una señal de supresión correspondiente al agua, según se presenta en la Tabla 3.4.

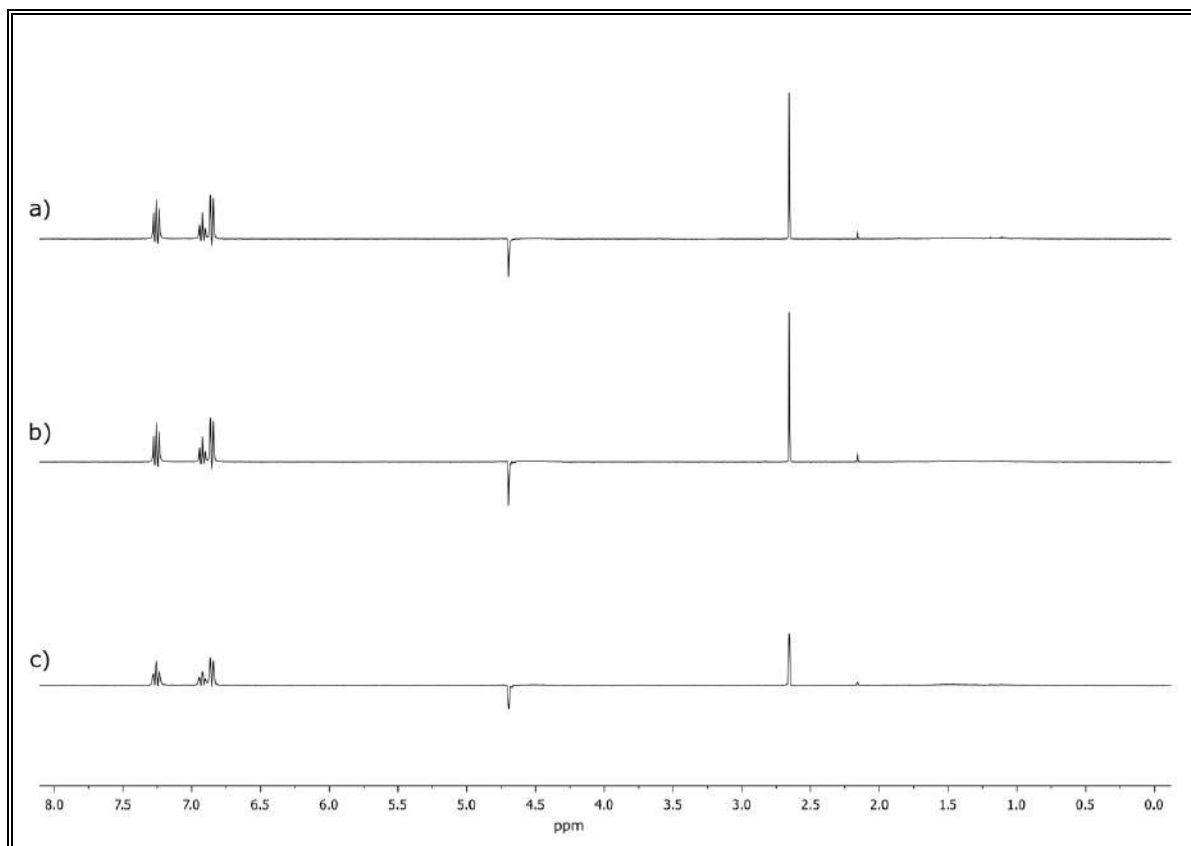


Figura 3.28: Espectro  $^1\text{H}$ -RMN a igual escala para para productos de reacción según proceso: a) Fotoelectroquímico, b) Electroquímico, y c) Fotoquímico

Posteriormente, se realizó un análisis de espectroscopía de correlación (cosy) para buscar alguna posible señal de protones correlacionada, sin embargo, el espectro solo evidencia la supresión del solvente y los acoplamientos para los estándares internos.

Tabla 3.4: Identificación de productos de reducción

Compuesto	Multiplicidad	Desplazamiento químico (ppm)	Desplazamiento químico estándar (ppm)
Agua	Singlete	4,70	4,79
DMSO	Singlete	2,66	2,60
Fenol	Triplete	7,26	7,20
	Triplete	6,92	6,86
	Duplete	6,85	6,80

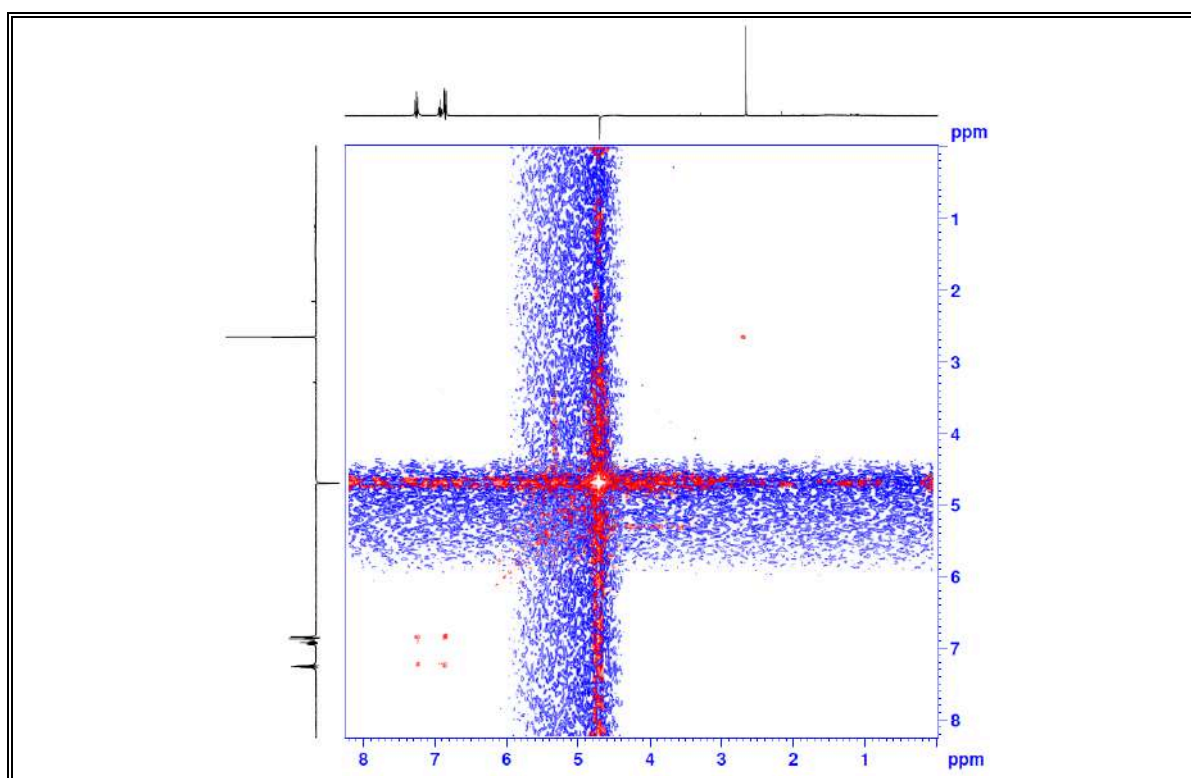


Figura 3.29: Espectro 2D  $^1\text{H}$ -RMN obtenidos para productos de fotoelectroquímica

Por otra parte, los posibles productos gaseosos fueron evaluados por cromatografía gaseosa, sin embargo, no fue posible detectar ningún producto de reducción para compuestos de carbono. Es posible que la concentración de productos derivados de carbono, hayan sido arrastrados y purgados del sistema dada la inyección continua de CO<sub>2</sub>, por este motivo autores como T. Jaramillo y su grupo de investigación, han diseñado fotorreactores que incluyen líneas de salida para que los productos gaseosos producidos, puedan ser inyectados directamente a un equipo de cromatografía gaseosa (Kuhl et al., 2012).

### 3.3.4 Efecto del pH en la formación de productos

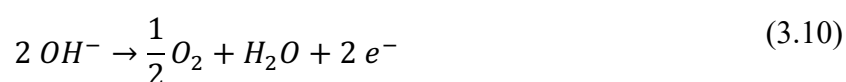
Respecto al pH se puede indicar que en la celda electroquímica, tanto el catolito como el anolito, se encontraban separados por un puente salino, por lo que las reacciones del cátodo y el ánodo se independizan, de tal modo el pH inicial en el catolito corresponde al pH del medio saturado en CO<sub>2</sub>, estabilizándose en un valor cercano a  $4,7 \pm 0,2$ , el cual se elevó a valores cercanos a 6,0, demostrando el consumo de protones durante las reacciones de reducción. A su vez, el anolito disminuye su pH hasta 3,5 dado el incremento de protones en el medio, según la reacción de oxidación para el agua sobre el contraelectrodo:



En los experimentos realizados en el fotorreactor batch, el catolito y el anolito se encuentran separados por una membrana de Nafión de intercambio protónico, por lo tanto, al disminuir el pH en el anolito se genera la disminución del pH en el compartimento del

catolito. Esta situación generó la degradación de la superficie del electrodo. Por este motivo, se controló el pH del anolito adicionando NaOH hasta obtener un pH cercano a 10. Al realizar el procedimiento descrito anteriormente, el pH del anolito se estabilizó en valores cercanos a 7 al finalizar el tratamiento fotoelectroquímico.

En condiciones básicas la reacción del anolito puede ser descrita como:



Es importante mantener el pH de la disolución del anolito relativamente neutro durante todo el transcurso de la experiencia, evitando una disminución del pH en el compartimiento del catolito y posterior degradación de la superficie del cátodo.

Esto comprueba que el pH también juega un papel importante en la formación de urea, pues para generar las reacciones de reducción involucradas, se requiere de medios ácidos, sin embargo, dada la poca estabilidad de  $Cu_2O$  en estas condiciones, se requiere trabajar con un valor de  $pH > 3$  o relativamente neutro, lo que puede disminuir la concentración final de urea.

### 3.3.5 Caracterización por XRD a electrodo CTF posterior a su uso

Se evaluó la superficie del electrodo posterior a su uso, mediante un análisis de difracción de rayos X, cuyo resultado se presenta en la Figura 3.30, donde se compara, además, la superficie de los electrodos luego de aplicar potenciales de -0,05 V y -0,45 V RHE. Se aprecia en la Figura 3.30a la pérdida de las señales correspondientes a los índices

de Miller (110), (111), (200), (220) y (311) de la estructura cúbica de  $\text{Cu}_2\text{O}$  descritos anteriormente en la sección 3.2.4 y presentes en Figura 3.30b y Figura 3.30c. A un potencial de -0,45 V RHE, se da lugar a los índices (111) y (200), que han sido destacados en azul, correspondientes a la especie  $\text{Cu}^0$ . Por lo tanto, el electrodo no debe ser sometido a potenciales muy negativos pues es posible que la superficie sea modificada generando cobre metálico sobre la misma, cambiando por completo las condiciones de reactividad de la superficie y por ende la formación de los productos. Estos índices fueron analizados mediante el software Match versión 3.7.1.124 y corroborados según literatura reportada (Betancourt-Galindo et al., 2014; Khan et al., 2016).

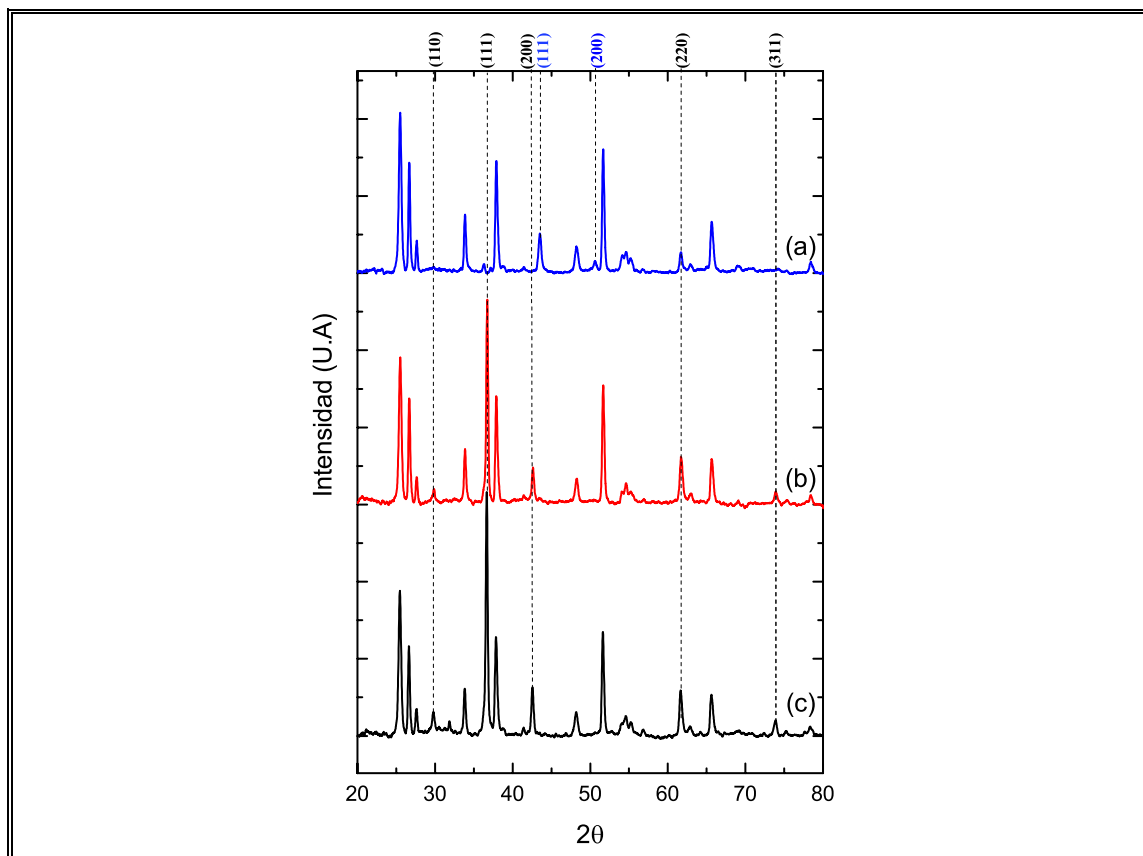


Figura 3.30: Patrones de DRX para electrodo CTF. Se destacan los índices de planos cristalinos de Cu<sub>2</sub>O que sufren modificación según potencial aplicado (Ag/AgCl sat.) bajo régimen fotoelectroquímico: a) -0,45 V, b) -0.05 V RHE, y c) Antes de utilizar.

### 3.3.6 Estimación de selectividad y eficiencias

#### a) Selectividad de productos (S)

A partir de las concentraciones cuantificadas para los productos de reacción, se estima una selectividad aproximada, puesto que no se tiene conocimiento de la formación de otros posibles productos como N<sub>2</sub>. La selectividad de los productos formados se estima mediante un balance de masa de acuerdo a las siguientes ecuaciones (Adamu et al., 2017; Doudrick et al., 2013):



$$S(NH_4^+)\% = \frac{[NH_4^+]_t}{([NO_3^-]_0) - ([NO_3^-]_t)} \times 100 \quad (3.11)$$

$$S(NO_2^-)\% = \frac{[NO_2^-]_t}{([NO_3^-]_0) - ([NO_3^-]_t)} \times 100 \quad (3.12)$$

$$S(Urea)\% = \frac{[Urea]_t}{([NO_3^-]_0) - ([NO_3^-]_t)} \times 100 \quad (3.13)$$

$$S(C.N.)\% = \frac{([NO_3^-]_0 - [NO_3^-]_t - [NH_4^+]_t - [NO_2^-]_t - [Urea]_t)}{([NO_3^-]_0) - ([NO_3^-]_t)} \times 100 \quad (3.14)$$

Donde  $[C]_0$  es la concentración a tiempo 0 de reacción,  $[C]_t$  es la concentración a tiempo  $t$  y  $S(C.N.)$  es la selectividad para otros posibles compuestos nitrogenados, modelados como  $N_2$ . Para este análisis se considera la concentración de  $NaNO_3$  a tiempo final de reacción  $[NO_3^-]_t$ , mediante estequiometría según las ecuaciones de reacción 1.10, 3.1, 3.2 y 3.3. Se considera, además, como tiempo de reacción, 3 horas tanto para las reducciones fotoelectroquímicas en la celda electroquímica tipo H con ventana de cuarzo, como para el fotorreactor batch, de modo que permitan su comparación. Los resultados se presentan en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5: Selectividad de productos de reducciones fotoelectroinducidas

Producto	Selectividad, %		
	Celda electroquímica con CO <sub>2</sub> sat	Celda electroquímica con CO <sub>2</sub> flujo continuo	Fotorreactor
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	20,4 ± 0,1	16,6 ± 0,1	25,0 ± 0,8
NH <sub>3</sub>	61,2 ± 1,6	61,6 ± 0,7	47,0 ± 1,3
Urea	9,20 ± 0,3	10,9 ± 0,2	14,1 ± 0,1
C.N	9,20 ± 2,8	10,9 ± 1,4	13,9 ± 3,1

Tal como ha sido discutido en la sección 3.3.2d), el principal producto de reducción corresponde a NH<sub>3</sub>, lo cual se ve reflejado en una mayor selectividad en todos los casos, no obstante, ésta se ve disminuida en el fotorreactor dando paso a un incremento en la selectividad de urea, la cual no logra una concentración elevada para ser considerado como principal producto.

Un factor que puede incidir en la diferencia de la selectividad presentada en la Tabla 3.5, y por ende reactividad de la superficie, es el tiempo de reacción, pues en la celda electroquímica la disolución presenta un estado cuasiestacionario, en comparación al fotorreactor, donde la disolución es recirculada constantemente, por lo tanto, en este último, su tiempo de residencia o exposición al área fotoactiva puede ser inferior, dando paso a diferentes mecanismos de reacción y posible formación de especies diferentes a las cuantificadas.

b) Eficiencia Farádica (EF)

La eficiencia de una reducción electroquímica puede ser evaluada mediante la Eficiencia Farádica (EF), la cual puede relacionar la intensidad de corriente con el número de electrones consumidos por mol de producto según la siguiente ecuación:

$$\% EF = \frac{n F N_i}{\int_0^t I dt} \times 10 \quad (3.15)$$

Donde,  $n$  es el número de electrones por mol de producto,  $F$  corresponde a la constante de Faraday ( $96.487 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $I$  es la corriente (A),  $N_i$  son los moles de productos generados en la electrólisis y  $t$  es el tiempo medido en segundos.

A su vez, la eficiencia en una reducción fotoquímica puede ser evaluada mediante la Eficiencia Cuántica (EC,  $\Phi$ ), la cual relaciona la cantidad de moles generados y la cantidad de fotones absorbidos por la superficie del catalizador, según la siguiente ecuación:

$$\Phi = \frac{\text{moles de producto}}{\text{fotones absorbidos}} \quad (3.16)$$

Sin embargo, en este trabajo se realiza una reducción fotoelectroquímica, por lo que se estimará la eficiencia de la reacción como una Eficiencia Farádica aparente, considerando como intensidad de corriente, la fotocorriente generada como respuesta del electrodo a la exposición de la luz.

A continuación, se tabulan las Eficiencias Farádicas aparentes estimadas para cada producto generado en la reducción fotoelectroquímica, tanto para la celda electroquímica como para el fotorreactor, considerando para ambos sistemas una electrólisis de 3 horas.

Se observa que las eficiencias aparentes estimadas pueden ser correlacionadas tanto con los productos de reacción obtenidos como con las selectividades de estos. Las elevadas eficiencias obtenidas en el fotorreactor se pueden atribuir al uso de una mayor área fotoactiva en el electrodo de trabajo, especialmente para  $\text{NO}_2^-$  cuya eficiencia se ve incrementada alrededor del doble. Tanto la celda electroquímica como el fotorreactor presentan elevadas eficiencias aparentes para la formación de  $\text{NH}_3$ , puesto que sus potenciales electroquímicos favorecen su formación en el medio. La baja eficiencia obtenida para urea en la celda electroquímica podría ser atribuible a una baja reacción de  $\text{CO}_2$  con la superficie del electrodo, situación que podría ser contrarrestada con una mayor área como ocurre en el fotorreactor, donde su eficiencia aparente es alrededor del doble que en la celda electroquímica.

Tabla 3.6: Eficiencia Aparente y % conversión de productos de reducción fotoelectroquímica

Producto	Eficiencia Aparente, %			Conversión de $\text{NO}_3^-$ a producto, %		
	Celda electroquímica con $\text{CO}_2$ sat	Celda electroquímica con $\text{CO}_2$ flujo continuo	Fotorreactor	Celda electroquímica con $\text{CO}_2$ sat	Celda electroquímica con $\text{CO}_2$ flujo continuo	Fotoreactor
$\text{NO}_2^-$	5,12	4,73	9,08	0,05	0,05	0,21
$\text{NH}_3$	60,7	67,6	68,2	0,14	0,16	0,11
Urea	9,12	11,9	20,4	0,02	0,03	0,06

Sin embargo, se carece de información sobre la formación de productos de carbono que permita correlacionar la reactividad del CO<sub>2</sub> en la superficie del electrodo con los productos obtenidos, así como también, la formación de otros productos nitrogenados.

c) Eficiencia de conversión de energía solar a combustible (STF)

Para evaluar la conversión de la energía fotoelectroquímica de los sistemas utilizados, se estimó la eficiencia de conversión de energía solar a combustible (solar-to-fuel, STF). Esta eficiencia no solo limita su aplicación a la generación de hidrógeno mediante energía solar, sino que puede ser aplicada a otros enfoques interesantes de conversión energética como la generación de otros combustibles o eliminación de contaminantes (May et al., 2017). En este caso se considerará la eficiencia en función de la producción de NH<sub>3</sub> como principal producto y de urea como potencial combustible, ambos considerados como portadores de hidrógeno.

Dadas las condiciones de trabajo utilizadas se estima la eficiencia de conversión de energía a combustible bajo un sistema de electrólisis fotoasistido (STF\*), donde la razón de energía almacenada en términos de productos en función de la energía entregada como irradiancia y potencial viene dada por (Irtem et al., 2017):

$$STF^* (\%) = \frac{\text{Productividad (mol s}^{-1}) \cdot \Delta H_{combustion}^0 (\text{J mol}^{-1})}{[P_{solar} + P_{PV}] (\text{W m}^{-2}) \cdot A (\text{m}^2)} \times 100 \quad (3.17)$$

Donde  $\Delta H_{combustion}^0$  es la entalpía de combustión estándar del producto a evaluar,  $P_{solar}$  es la irradiancia generada por el simulador de luz solar,  $P_{PV}$  es la irradiancia

equivalente para la celda electroquímica generada por aplicación de un potencial, y  $A$  es el área del fotorreactor.

En este caso, la ecuación se adaptó estimando la productividad como los moles de productos obtenidos en un tiempo de 3 horas, de esta forma, la celda electroquímica como el fotorreactor fueran comparables,  $P_{PV}$  se determinó según la eficiencia en corriente calculada para el producto, y además, se tomó como  $P_{solar}$  la irradiancia generada por la lámpara utilizada, con la finalidad de determinar un STF\* aparente que permita dar alguna noción sobre el uso de los sistemas propuestos con miras a una producción industrial. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3.7

Si bien las eficiencias de conversión energética son bajas, dada la cantidad de moles obtenidos en función del tiempo de tratamiento, es posible apreciar como urea tiene una mayor conversión de energía de irradiación a energía química.

Para optimizar este parámetro, evidentemente se requiere mejorar la productividad de los compuestos sintetizados, los cuales dependerán de variables de síntesis que han sido descritas con anterioridad.

Tabla 3.7: Eficiencia de conversión de energía solar a combustible, SFT\*

Producto	Eficiencia SFT* Aparente, %		
	Celda electroquímica con CO <sub>2</sub> sat	Celda electroquímica con CO <sub>2</sub> flujo continuo	Fotorreactor
NH <sub>3</sub>	0,01	0,04	0,02
Urea	~ 0	0,11	0,10

### 3.3.7 Posible mecanismo de formación de productos

Previamente, se han descrito diferentes reacciones y mecanismos propuestos para la formación de productos derivados de la reducción de  $\text{NO}_3^-$ , las cuales son consideradas como procesos multielectrónicos. No obstante, aún no se tiene total claridad respecto a los mecanismos de formación, pues tanto en el proceso fotoquímico como electroquímico intervienen muchas variables en la formación de los productos.

Como ha sido presentado en este trabajo, la conversión de  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NO}_2^-$ , es el paso limitante para todas las reacciones de reducción de  $\text{NO}_3^-$ , y además, lograr la formación de especies reducidas como  $\text{N}_2$  ( $E^0 = 1,27$  vs SHE), suele requerir de elevados sobrepotenciales o el uso de metales nobles (Kan et al., 2015). A su vez, la energía necesaria para lograr la activación de una molécula de  $\text{CO}_2$  también es elevada debido a las barreras cinéticas que hacen necesario la aplicación de sobrepotenciales por sobre los valores termodinámicos establecidos ( $E^0 = -1,9$  V vs NHE) (Habisreutinger et al., 2013). Una forma de disminuir las barreras de activación es utilizar sistemas que permitan el uso de catalizadores, y especialmente, el uso de radiación como luz solar como fuente de energía para el desarrollo de estos procesos. El uso de un electrodo como  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$  permite disminuir estas barreras cinéticas gracias a la ganancia de energía que proveen los semiconductores como respuesta a la iluminación.

Basado en los antecedentes bibliográficos presentados en este trabajo, las reacciones multielectrónicas, las representaciones especulativas de los mecanismos, y la distribución de productos de reacción detectados, se propone un posible mecanismo de reacción según los esquemas presentados en la Figura 3.31.

Los mecanismos especulativos propuestos representan un primer alcance para comprender la interacción entre las especies reactantes y el sustrato, no obstante, no son datos concluyentes, pues se requiere de experimentos que demuestren la formación de intermediarios, además de estudios cinéticos.

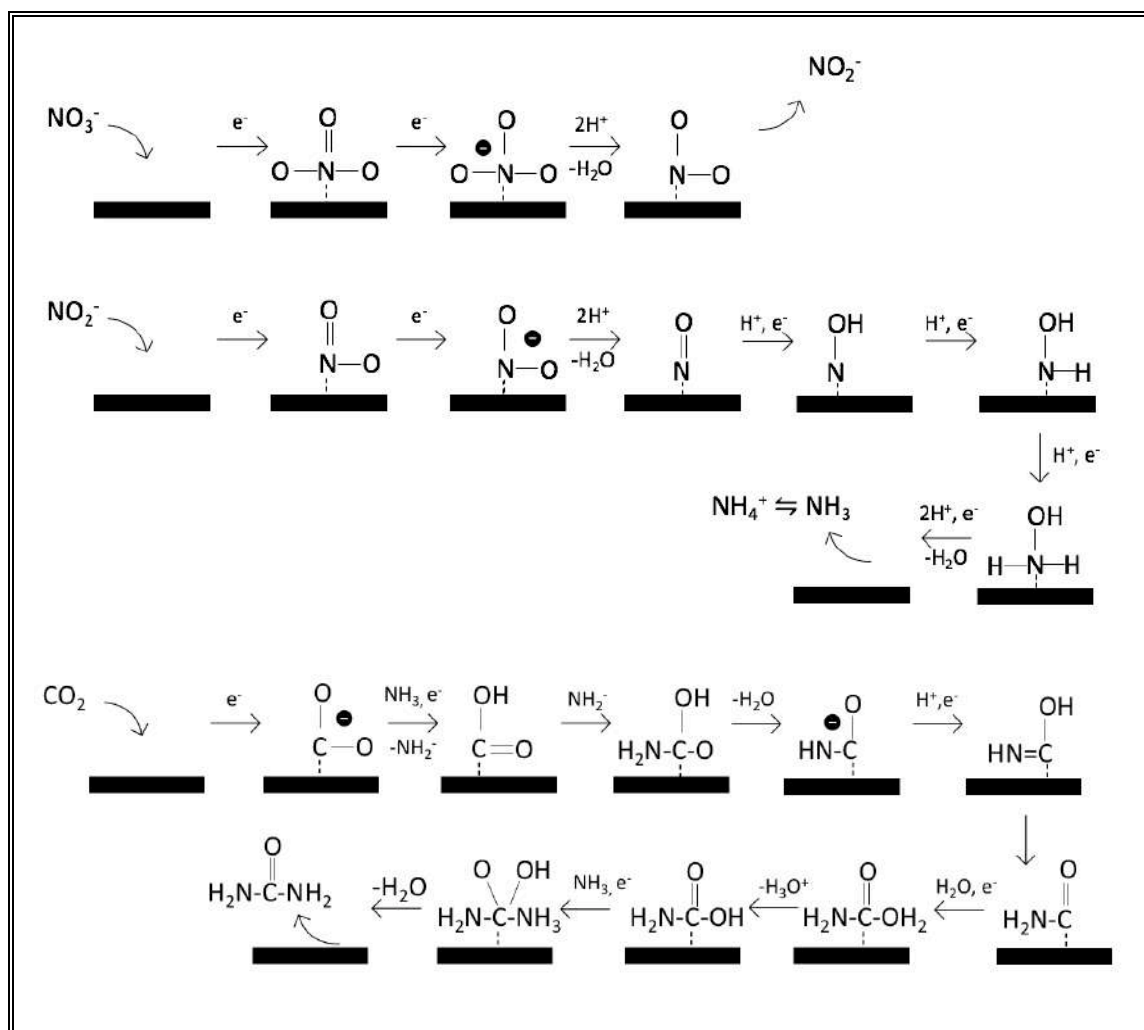


Figura 3.31: Mecanismos propuestos para la formación de productos en reducción fotoelectroquímica de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.



### 3.4 Conclusiones

En base a los resultados obtenidos, es posible concluir que el electrodo  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$  permite la reducción de  $\text{NaNO}_3$  en presencia de  $\text{CO}_2$ , tanto en una celda electroquímica como en el fotorreactor diseñado para este proyecto. Bajo un régimen fotoelectroquímico, se logró caracterizar y cuantificar como productos de reacción: urea,  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NH}_3$ . Los resultados no fueron replicables al realizar la reducción de  $\text{NaNO}_3$  en un sistema únicamente fotoquímico o electroquímico.

Las curvas de voltametría lineal demostraron un incremento considerable en la corriente catódica, cuando el electrodo fue expuesto a iluminación, permitiendo proponer su uso para la reducción fotoelectroquímica de  $\text{NaNO}_3$ . Incrementar el área electroactiva del electrodo de  $0,94 \text{ cm}^2$  a  $10,6 \text{ cm}^2$  incrementó la intensidad de corriente catódica, no obstante, incrementar el tamaño del electrodo también incrementa el volumen de la celda. La razón área electroactiva del electrodo vs tamaño de celda tiene un escalamiento aproximado de 10 veces, sin embargo, podría optimizarse el sistema reduciendo el volumen de la celda. A su vez, este escalamiento no se ve reflejado en igual proporción en las concentraciones de los productos nitrogenados.

Los métodos utilizados para la detección de productos formados fueron adecuados, sin embargo, no fue posible cuantificar otros posibles productos de reducción como  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  o carbamato. A partir de los resultados, se determinó que la formación de  $\text{NO}_2^-$  y la concentración de  $\text{CO}_2$  en el medio son factores relevantes para la generación de urea. De igual forma, el pH de la disolución juega un rol importante tanto en la estabilidad de la superficie del electrodo, como en la estequiometría de las reacciones involucradas, pues si bien, las reacciones idealmente requieren de un medio ácido, el electrodo no es estable en

disoluciones con  $\text{pH} < 3$ , por lo tanto, en esta experiencia se hace necesario regular el pH de la disolución y especialmente separar las reacciones del anolito del catolito. Además, es posible que en el transcurso de la reacción de reducción el pH incremente por la generación de especies como  $\text{NH}_3$  o  $\text{NaOH}$  por degradación de  $\text{NaNO}_3$ , lo que puede afectar en la formación de productos.

Es posible señalar que no fue posible generar especies reducidas de  $\text{CO}_2$ , dado el potencial de trabajo utilizado, lo cual fue corroborado mediante cromatografía gaseosa y análisis por RMN. A pesar de no generar productos reducidos de  $\text{CO}_2$ , si puede ser factible generar especies activas como  $\text{CO}_2^{\cdot-}$ , las cuales podrían interactuar con  $\text{NH}_2^-$ , para dar lugar al compuesto urea.

Se demostró una elevada conversión de  $\text{NO}_3^-$  al utilizar potenciales más negativos como  $-0,45 \text{ V RHE}$ , sin embargo, la superficie se ve modificada por la formación de  $\text{Cu}^0$ , lo cual fue comprobado mediante XRD. Si bien, esto puede generar mejores resultados, se escapa de los objetivos de este proyecto que es generar una superficie de bajo costo, escalable, y que permita realizar reacciones a menores sobrepotenciales, absorbiendo energía radiante del espectro solar. Sin embargo, esta premisa abre nuevas posibilidades para el desarrollo de superficies que puedan ser utilizadas en la reducción de  $\text{NO}_3^-$ .

## 4. CONCLUSIONES DEL TRABAJO DOCTORAL

### 4.1 Conclusiones basadas en los objetivos

Como principal conclusión, es posible reducir el anión nitrato en presencia de dióxido de carbono utilizando el electrodo de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$  sintetizado, en ausencia de moléculas donadoras de electrones.

En términos de los objetivos específicos, se concluye:

- Fue posible modificar la superficie de un vidrio conductor FTO con la heterounión de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ , mediante la metodología de síntesis propuesta. La modificación de la superficie fue corroborada por espectrometría Raman y difracción de rayos X, descartando la presencia de especies no deseadas como  $\text{CuO}$ . La síntesis propuesta permitió generar un electrodo con fotorespuesta al espectro visible
- El electrodo  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$ , es apto para la reducción fotoelectrocatalizada de aniones nitrato en ausencia de moléculas donadoras de electrones, sin embargo, se debe prestar especial cuidado con las condiciones de trabajo, el pH del medio y los potenciales aplicados, dada la estabilidad de la especie  $\text{Cu}_2\text{O}$
- El uso de un fotorreactor mejora la interacción entre el área fotoactiva y el electrolito, aumentando el número de zonas activas, optimizando e incrementado la capacidad de fotorrespuesta. El dimensionamiento del fotorreactor se basó en la ventana del equipo emisor de luz, sin embargo, aún se debe considerar reducir el volumen de celda para optimizar su uso
- Los métodos de detección propuestos para los productos, permitieron cuantificar los principales productos de reacción, comprobando que es factible la formación de urea bajo la metodología propuesta, evitando el uso de donadores de electrones que pueden generar especies secundarias o interferentes

Las siguientes secciones de este capítulo presentan un resumen de las principales conclusiones obtenidas en este trabajo.

## **4.2 Conclusiones del Capítulo 1**

Suplir la demanda de urea por su valor como producto de nutrición vegetal o como por su valor energético, al ser considerado como portador de hidrógeno y amoníaco, ha impulsado el desarrollo de síntesis más sustentables o de menor impacto energético y ambiental. Actualmente, el desarrollo de una síntesis electroquímica para urea ha presentado buenos resultados a nivel industrial, pero continúa siendo demandante en energía. Por otro lado, la síntesis fotoquímica de urea es una alternativa muy poco explorada, principalmente, debido al poco control de los productos generados, así como también por la necesidad de incorporar moléculas donadoras de electrones, que suelen causar la formación de especies secundarias o interferentes, que pueden disminuir la eficiencia y selectividad de las reacciones fotoinducidas.

Si bien a la fecha, se cuenta con información sobre la reducción electroquímica de nitrato para la generación de especies nitrogenadas como urea, se cuenta con muy poca información sobre procesos fotoquímicos con el mismo fin. Estos últimos, se ven limitados a un reducido número de publicaciones científicas, estudiadas en este trabajo. Por lo tanto, la unión de ambas técnicas fotoquímica y electroquímica, surgen como una tecnología alternativa y atractiva de considerar para la generación de compuestos complejos, abriendo la oportunidad al desarrollo de nuevas investigaciones y el desarrollo de tecnología más sustentable como el uso de energía solar en procesos industriales.

### 4.3 Conclusiones del Capítulo 2

La síntesis propuesta para la generación del electrodo  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$ , resultó ser efectiva, permitiendo generar y escalar electrodos desde  $1 \text{ cm}^2$  hasta de  $36 \text{ cm}^2$ , con áreas electroactivas de  $0,9 \text{ cm}^2$  y  $10,6 \text{ cm}^2$ , respectivamente, los cuales fueron utilizados en un fotorreactor diseñado en función de la fuente de iluminación. La escalabilidad de la metodología propuesta puede quedar limitada a las dimensiones de los instrumentos y equipos necesarios para la síntesis del electrodo.

El electrodo sintetizado, presentó actividad fotoelectroquímica, cuya superficie presenta el comportamiento de un semiconductor *tipo-p*. La resistencia a la fotocorrosión es atribuible a la heteroestructura *Tipo II* entre  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{TiO}_2$  donde las condiciones de operación electroquímicas permiten la distribución y separación de los portadores de carga fotogenerados. Estas condiciones permiten y favorecen el desarrollo de reacciones de reducción en la superficie del electrodo.

### 4.4 Conclusiones del Capítulo 3

La metodología y configuraciones experimentales presentadas permitieron la reducción fotoelectroquímica de nitrato de sodio en presencia de dióxido de carbono, utilizando el electrodo  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$ , y en ausencia de moléculas donadoras de electrones. Si bien fue posible obtener urea como producto, este compuesto no logra ser el producto principal de reacción, pues el amoníaco generado presenta una mayor concentración tanto en la celda electroquímica, como en el fotorreactor. Además, la concentración de urea si bien es en el orden de mM, ésta no logró superar las concentraciones publicadas por otros trabajos donde solo se utiliza un régimen fotoquímico, lo que se atribuye

a las condiciones experimentales, donde la inyección de  $\text{CO}_2$ , el control del pH y la iluminación son algunas de las variables esenciales.

Sin embargo, con la metodología propuesta, si fue posible sintetizar urea sin interferentes derivados de carbono, como ocurre en las configuraciones fotoquímicas con moléculas donadoras de electrones. Además, se logró utilizar un electrodo con bajo costo de producción y fácilmente escalable, para realizar las reducciones electroquímicas con sobrepotenciales menores a los utilizados usualmente en procesos electroquímicos.

Este trabajo doctoral no solo presenta resultados prometedores para el uso de la fotoelectroquímica en la síntesis de moléculas complejas como urea a partir de  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{CO}_2$ , considerados como compuestos contaminantes de bajo valor energético; presenta, además, la oportunidad de desarrollar tecnología para la búsqueda de soluciones más sustentables en la síntesis de compuestos con valor energético.

#### **4.5 Recomendaciones y perspectivas futuras**

Se recomienda optimizar la configuración experimental, especialmente, al utilizar un fotorreactor, donde la presencia de  $\text{CO}_2$  y la razón área foto-electroactiva/volumen de celda juegan un rol importante. Otro parámetro a estudiar es el tiempo de residencia o tiempo de reacción para optimizar la formación de los productos deseados. Por último, también debe evaluarse las condiciones operacionales, que permitan incrementar la irradiación del emisor de luz, pues, aunque en el diseño del fotorreactor, se consideró una iluminación directa del electrodo sin que la luz tuviera contacto con la disolución, la distancia entre la fuente de iluminación y el electrodo como ventana del sistema, desempeñan un papel importante en la respuesta de la fotocorriente generada.

También, se recomienda estudiar en mayor profundidad los mecanismos de reacción que permitan evaluar las condiciones más favorables para la síntesis urea. Si bien el sistema propuesto logró incrementar la conversión de nitrato a productos nitrogenados, podría evaluarse modificaciones a la superficie como la incorporación de nuevos recubrimientos tanto de semiconductores como especies metálicas que permitan tanto, favorecer la reducción de nitrato, como incrementar la resistencia de la superficie a medios con pH ácidos, pues es un factor necesario para las reacciones de reducción de nitrato.

Finalmente, si bien el objetivo principal de este trabajo doctoral fue la reducción de nitrato obteniendo urea por un método fotoelectroquímico, lo cual se logró con resultados prometedores, aún es posible evaluar y optimizar una serie de parámetros que van desde nuevas propuestas de síntesis del electrodo, acompañadas de un estudio más acabado de las variables fisicoquímicas que influyen en su fabricación, hasta la optimización y escalamiento del fotorreactor propuesto, por lo que se abren numerosas posibilidades de continuar investigando en este campo y continuar extendiendo la barrera del conocimiento en la aplicación y optimización de la fotoelectroquímica en el desarrollo de tecnologías más sustentables.

**BIBLIOGRAFIA**

Adamu, H., McCue, A. J., Taylor, R. S. F., Manyar, H. G., & Anderson, J. A. (2017). Simultaneous photocatalytic removal of nitrate and oxalic acid over Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> and Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>-AC composites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 217, 181–191. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.091>

Adamu, H., Shand, M., Taylor, R. S. F., Manyar, H. G., & Anderson, J. A. (2018). Use of carbon-based composites to enhance performance of TiO<sub>2</sub> for the simultaneous removal of nitrates and organics from aqueous environments. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(32), 32001–32014. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3120-x>

Adeleye, A. S., Conway, J. R., Garner, K., Huang, Y., Su, Y., & Keller, A. A. (2016). Engineered nanomaterials for water treatment and remediation: Costs, benefits, and applicability. *Chemical Engineering Journal*, 286, 640–662. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.105>

Aguirre, M. E., Zhou, R., Eugene, A. J., Guzman, M. I., & Grela, M. A. (2017). Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> heterostructures for CO<sub>2</sub> reduction through a direct Z-scheme: Protecting Cu<sub>2</sub>O from photocorrosion. *Applied Catalysis B: Environmental*, 217, 485–493. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.058>

Al-Azri, Z. H. N., Chen, W. T., Chan, A., Jovic, V., Ina, T., Idriss, H., & Waterhouse, G. I. N. (2015). The roles of metal co-catalysts and reaction media in photocatalytic hydrogen production: Performance evaluation of M/TiO<sub>2</sub> photocatalysts (M = Pd, Pt, Au) in different alcohol-water mixtures. *Journal of Catalysis*, 329, 355–367. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.06.005>

Ananthakumar, S., Ramkumar, J., & Babu, S. M. (2016). Semiconductor nanoparticles sensitized TiO<sub>2</sub> nanotubes for high efficiency solar cell devices. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 1307–1321. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.129>

Andoshe, D. M., Yim, K., Sohn, W., Kim, C., Kim, T. L., Kwon, K. C., Hong, K., Choi, S., Moon, C. W., Hong, S. P., Han, S., & Jang, H. W. (2018). One-pot synthesis of sulfur and nitrogen codoped titanium dioxide nanorod arrays for superior photoelectrochemical water oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 234(October 2017), 213–222. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.045>

Andraos, J. (2011). A green metrics assessment of phosgene and phosgene-free syntheses of industrially important commodity chemicals. *Pure and Applied Chemistry*, 84(3), 827–860. <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-11-06-12>



Arini, T., Hanum Lalasari, L., Firdiyono, F., Andriyah, L., Fahmi, G., Yustanti, E., Subhan, A., & Herman Yuwono, A. (2019). The Effect of deposition times on preparation of SnO<sub>2</sub>:F conductive glass by Indonesian local stannic chloride precursors. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 541(1), 012022. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/541/1/012022>

Ayati, A., Ahmadpour, A., Bamoharram, F. F., Tanhaei, B., Mänttari, M., & Sillanpää, M. (2014). A review on catalytic applications of Au/TiO<sub>2</sub> nanoparticles in the removal of water pollutant. *Chemosphere*, 107, 163–174. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.01.040>

Baglio, V., Girolamo, M., Antonucci, V., & Aricò, A. S. (2011). Influence of TiO<sub>2</sub> film thickness on the electrochemical behaviour of dye-sensitized solar cells. *International Journal of Electrochemical Science*, 6(8), 3375–3384.

Bai, X., Ma, L., Dai, Z., & Shi, H. (2018). Electrochemical synthesis of p-Cu<sub>2</sub>O/n-TiO<sub>2</sub> heterojunction electrode with enhanced photoelectrocatalytic activity. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 74(August 2017), 319–328. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.10.049>

Bard, A., & Faulkner, L. (2000). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (Second Edi). John Wiley & Sons, Inc.

Betancourt-Galindo, R., Reyes-Rodriguez, P. Y., Puente-Urbina, B. A., Avila-Orta, C. A., Rodríguez-Fernández, O. S., Cadenas-Pliego, G., Lira-Saldivar, R. H., & García-Cerda, L. A. (2014). Synthesis of copper nanoparticles by thermal decomposition and their antimicrobial properties. *Journal of Nanomaterials*, 2014, 7–11. <https://doi.org/10.1155/2014/980545>

Bigi, F., Maggi, R., & Sartori, G. (2000). Selected syntheses of ureas through phosgene substitutes. In *Green Chemistry* (Vol. 2, Issue 4, pp. 140–148). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/b002127j>

Brindha, A., & Sivakumar, T. (2017). Visible active N, S co-doped TiO<sub>2</sub>/graphene photocatalysts for the degradation of hazardous dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 340, 146–156. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.03.010>

Brown, K. E. R., & Choi, K.-S. (2006). Electrochemical synthesis and characterization of transparent nanocrystalline Cu<sub>2</sub>O films and their conversion to CuO films. *Chemical Communications*, 1(31), 3311. <https://doi.org/10.1039/b604097g>

Chen, D., Zhang, X., & Lee, A. F. (2015). Synthetic strategies to nanostructured photocatalysts for CO<sub>2</sub> reduction to solar fuels and chemicals. *Journal of Materials*

*Chemistry A*, 3(28), 14487–14516. <https://doi.org/10.1039/c5ta01592h>

Chen, L., Zhang, Y., Zhu, P., Zhou, F., Zeng, W., Lu, D. D., Sun, R., & Wong, C. (2015). Copper Salts Mediated Morphological Transformation of Cu<sub>2</sub>O from Cubes to Hierarchical Flower-like or Microspheres and Their Supercapacitors Performances. *Scientific Reports*, 5, 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep09672>

Chen, X., Yu, C., Guo, X., Bi, Q., Sajjad, M., Ren, Y., Zhou, X., & Liu, Z. (2018). Cu<sub>2</sub>O Nanoparticles and Multi-Branched Nanowires as Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Nano*, 13(9), 1–11. <https://doi.org/10.1142/S1793292018501035>

Chen, Z., Dinh, H. N., & Miller, E. (2013). *Photoelectrochemical Water Splitting*. Springer New York. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8298-7>

Debbichi, L., Marco de Lucas, M. C., Pierson, J. F., & Krüger, P. (2012). Vibrational Properties of CuO and Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub> from First-Principles Calculations, and Raman and Infrared Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(18), 10232–10237. <https://doi.org/10.1021/jp303096m>

Doudrick, K., Yang, T., Hristovski, K., & Westerhoff, P. (2013). Photocatalytic nitrate reduction in water: Managing the hole scavenger and reaction by-product selectivity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 136–137, 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.042>

Douglas, L. A., & Bremner, J. M. (1970). Colorimetric determination of microgram quantities of urea. *Analytical Letters*, 3(2), 79–87. <https://doi.org/10.1080/00032717008067782>

Du, Q. T., Tan, J. S., Wang, Q. T., Li, C. Y., Liu, X. H., Cai, R. S., Ding, Y. H., & Wang, Y. Q. (2012). Electrochemical Deposition and Formation Mechanism of Single-Crystalline Cu<sub>2</sub>O Octahedra on Aluminum. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2012(1), 1–8. <https://doi.org/10.1155/2012/406162>

Eberle, U., Felderhoff, M., & Schüth, F. (2009). Chemical and physical solutions for hydrogen storage. *Angewandte Chemie - International Edition*, 48(36), 6608–6630. <https://doi.org/10.1002/anie.200806293>

Elishav, O., Lewin, D. R., Shter, G. E., & Grader, G. S. (2017). The nitrogen economy: Economic feasibility analysis of nitrogen-based fuels as energy carriers. *Applied Energy*, 185, 183–188. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.10.088>

Escobedo-Morales, A., Ruiz-López, I. I., Ruiz-Peralta, M. deL., Tepech-Carrillo, L., Sánchez-Cantú, M., & Moreno-Orea, J. E. (2019). Automated method for the determination

of the band gap energy of pure and mixed powder samples using diffuse reflectance spectroscopy. *Heliyon*, 5(4), e01505. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01505>

Etgar, L. (2013). Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters in Solar Cells. *Materials*, 6(2), 445–459. <https://doi.org/10.3390/ma6020445>

Faisal, A. Q. D. (2015). Synthesis and characteristics study of TiO<sub>2</sub> nanowires and nanoflowers on FTO/glass and glass substrates via hydrothermal technique. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(1), 317–321. <https://doi.org/10.1007/s10854-014-2402-4>

Frank, A. J., Kopidakis, N., & Lagemaat, J. Van De. (2004). Electrons in nanostructured TiO<sub>2</sub> solar cells: Transport, recombination and photovoltaic properties. *Coordination Chemistry Reviews*, 248(13–14), 1165–1179. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.03.015>

Gao, W., Chen, J., Guan, X., Jin, R., Zhang, F., & Guan, N. (2004). Catalytic reduction of nitrite ions in drinking water over Pd–Cu/TiO<sub>2</sub> bimetallic catalyst. *Catalysis Today*, 93–95, 333–339. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.013>

Garcia-Segura, S., Lanzarini-Lopes, M., Hristovski, K., & Westerhoff, P. (2018). Electrocatalytic reduction of nitrate: Fundamentals to full-scale water treatment applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 236(May), 546–568. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.041>

Geng, Z., Zhang, Y., Yuan, X., Huo, M., Zhao, Y., Lu, Y., & Qiu, Y. (2015). Incorporation of Cu<sub>2</sub>O nanocrystals into TiO<sub>2</sub> photonic crystal for enhanced UV–visible light driven photocatalysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 644, 734–741. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.075>

Glibert, P. M., Maranger, R., Sobota, D. J., & Bouwman, L. (2014). The Haber Bosch–harmful algal bloom (HB–HAB) link. *Environmental Research Letters*, 9(10), 105001. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/9/10/105001>

González Velasco, J. (2012). *Fotoelectroquímica de semiconductores*. Editorial Reverté.

Gupta, S. M., & Tripathi, M. (2011). A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Chinese Science Bulletin*, 56(16), 1639–1657. <https://doi.org/10.1007/s11434-011-4476-1>

Habisreutinger, S. N., Schmidt-Mende, L., & Stolarczyk, J. K. (2013). Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub> and other semiconductors. *Angewandte Chemie - International Edition*, 52(29), 7372–7408. <https://doi.org/10.1002/anie.201207199>

Hanaor, D. A. H., & Sorrell, C. C. (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, 46(4), 855–874. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>

Hérissan, A., Meichtry, J. M., Remita, H., Colbeau-Justin, C., & Litter, M. I. (2017). Reduction of nitrate by heterogeneous photocatalysis over pure and radiolytically modified TiO<sub>2</sub> samples in the presence of formic acid. *Catalysis Today*, 281(3), 101–108. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.05.044>

Hernández, R., Hernández-Reséndiz, J. R., Cruz-Ramírez, M., Velázquez-Castillo, R., Escobar-Alarcón, L., Ortiz-Frade, L., & Esquivel, K. (2020). Au-TiO<sub>2</sub> synthesized by a microwave-and sonochemistry-assisted sol-gel method: Characterization and application as photocatalyst. *Catalysts*, 10(9), 1–18. <https://doi.org/10.3390/catal10091052>

Horandghadim, N., Ghorbani, M., & Dolati, A. (2015). Self-Cleaning TiO<sub>2</sub> Nanofilms on FTO Glass: Influence of Electrophoretic Deposition and UV Irradiation Conditions. *Journal of Nano Research*, 30, 39–49. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.30.39>

Hossain, M. A., Al-Gaashani, R., Hamoudi, H., Al Marri, M. J., Hussein, I. A., Belaidi, A., Merzougui, B. A., Alharbi, F. H., & Tabet, N. (2017). Controlled growth of Cu<sub>2</sub>O thin films by electrodeposition approach. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 63(February), 203–211. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.02.012>

Hua, Z., Dai, Z., Bai, X., Ye, Z., Wang, P., Gu, H., & Huang, X. (2016). Copper nanoparticles sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays electrode with enhanced photoelectrocatalytic activity for diclofenac degradation. *Chemical Engineering Journal*, 283, 514–523. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.072>

Huang, L., Peng, F., Wang, H., Yu, H., & Li, Z. (2009). Preparation and characterization of Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> nano–nano heterostructure photocatalysts. *Catalysis Communications*, 10(14), 1839–1843. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.06.011>

Iliev, V., Tomova, D., & Rakovsky, S. (2010). Nanosized N-doped TiO<sub>2</sub> and gold modified semiconductors — photocatalysts for combined UV–visible light destruction of oxalic acid in aqueous solution. *Desalination*, 260(1–3), 101–106. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.058>

Inam-Ul-Haque, & Tariq, M. (2010). Electrochemical reduction of nitrate: A review. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 32(3), 396–418.

International Fertilizer Association. (2018). Fertilizer Outlook 2018-2022. Production & International Trade and Agriculture Service. In *IFA Annual Conference: Vol. A/18/77* (Issue June).

International Fertilizer Association. (2019a). Executive Summary Fertilizer Outlook 2019 - 2023. In *IFA Annual Conference* (Issue June).

International Fertilizer Association. (2019b). Short-Term Fertilizer Outlook 2018-2019. In *IFA Strategic Forum: Vol. A/19/15b* (Issue January).

Irtem, E., Hernández-Alonso, M. D., Parra, A., Fàbrega, C., Penelas-Pérez, G., Morante, J. R., & Andreu, T. (2017). A photoelectrochemical flow cell design for the efficient CO<sub>2</sub> conversion to fuels. *Electrochimica Acta*, *240*, 225–230. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.072>

Jiao, L. Z., Dong, D. M., Zheng, W. G., Wu, W. B., Feng, H. K., Shen, C. J., & Yan, H. (2013). Determination of Nitrite Using UV Absorption Spectra Based on Multiple Linear Regression. *Asian Journal of Chemistry*, *25*(4), 2273–2277. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.13840>

Jung, M., Hart, J. N., Boensch, D., Scott, J., Ng, Y. H., & Amal, R. (2016). Hydrogen evolution via glycerol photoreforming over Cu-Pt nanoalloys on TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis A: General*, *518*, 221–230. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.10.040>

Kan, M., Yue, D., Jia, J., & Zhao, Y. (2015). Photoelectrochemical reduction of nitrates with visible light by nanoporous Si photoelectrode. *Electrochimica Acta*, *177*, 366–369. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.083>

Khan, A., Rashid, A., Younas, R., & Chong, R. (2016). A chemical reduction approach to the synthesis of copper nanoparticles. *International Nano Letters*, *6*(1), 21–26. <https://doi.org/10.1007/s40089-015-0163-6>

Kim, K.-W., Kim, Y.-J., Kim, I.-T., Park, G.-I., & Lee, E.-H. (2006). Electrochemical conversion characteristics of ammonia to nitrogen. *Water Research*, *40*(7), 1431–1441. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.01.042>

Kobwittaya, K., & Sirivithayapakorn, S. (2014). Photocatalytic reduction of nitrate over TiO<sub>2</sub> and Ag-modified TiO<sub>2</sub>. *Journal of Saudi Chemical Society*, *18*(4), 291–298. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2014.02.001>

Kominami, H., Furusho, A., Murakami, S. Y., Inoue, H., Kera, Y., & Ohtani, B. (2001). Effective photocatalytic reduction of nitrate to ammonia in an aqueous suspension of metal-loaded titanium(IV) oxide particles in the presence of oxalic acid. *Catalysis Letters*, *76*(1–2), 31–34. <https://doi.org/10.1023/A:1016771908609>

Kominami, H., Nakaseko, T., Shimada, Y., Furusho, A., Inoue, H., Murakami, S., Kera, Y., & Ohtani, B. (2005). Selective photocatalytic reduction of nitrate to nitrogen molecules in

an aqueous suspension of metal-loaded titanium(iv) oxide particles. *Chemical Communications*, 3(23), 2933. <https://doi.org/10.1039/b502909k>

Kovash, C. S., Hoefelmeyer, J. D., & Logue, B. A. (2012). TiO<sub>2</sub> compact layers prepared by low temperature colloidal synthesis and deposition for high performance dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 67, 18–23. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.01.092>

Kuhl, K. P., Cave, E. R., Abram, D. N., & Jaramillo, T. F. (2012). New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces. *Energy & Environmental Science*, 5(5), 7050. <https://doi.org/10.1039/c2ee21234j>

Kuo, C. H., & Huang, M. H. (2010). Morphologically controlled synthesis of Cu<sub>2</sub>O nanocrystals and their properties. *Nano Today*, 5(2), 106–116. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2010.02.001>

Kuwabata, S., Yamauchi, H., & Yoneyama, H. (1998). Urea Photosynthesis from Inorganic Carbon and Nitrogen Compounds Using TiO<sub>2</sub> as Photocatalyst. *Langmuir*, 14(7), 1899–1904. <https://doi.org/10.1021/la970478p>

Lalitha, K., Sadanandam, G., Kumari, V. D., Subrahmanyam, M., Sreedhar, B., & Hebalkar, N. Y. (2010). Highly stabilized and finely dispersed Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>: A promising visible sensitive photocatalyst for continuous production of hydrogen from glycerol:water mixtures. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(50), 22181–22189. <https://doi.org/10.1021/jp107405u>

Lan, R., Irvine, J. T. S., & Tao, S. (2012). Ammonia and related chemicals as potential indirect hydrogen storage materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(2), 1482–1494. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.10.004>

Landaeta, E., Schultz, Z. D., Burgos, A., Schrebler, R., & Isaacs, M. (2018). Enhanced photostability of cuprous oxide by lignin films on glassy carbon electrodes in the transformation of carbon dioxide. *Green Chemistry*, 20(10), 2356–2364. <https://doi.org/10.1039/C8GC00365C>

Lee, Y. J., Kim, S., Park, S. H., Park, H., & Huh, Y. D. (2011). Morphology-dependent antibacterial activities of Cu<sub>2</sub>O. *Materials Letters*, 65(5), 818–820. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.12.023>

Li, L., & Liu, Y. (2009). Ammonia removal in electrochemical oxidation: Mechanism and pseudo-kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2–3), 1010–1016. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.047>

Li, L., Zhang, R., Vinson, J., Shirley, E. L., Greeley, J. P., Guest, J. R., & Chan, M. K. Y. (2018). Imaging Catalytic Activation of CO<sub>2</sub> on Cu<sub>2</sub>O (110): A First-Principles Study.

*Chemistry of Materials*, 30(6), 1912–1923. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b04803>

Li, X., Tung, C., & Wu, L. (2019). Quantum Dot Assembly for Light-Driven Multielectron Redox Reactions, such as Hydrogen Evolution and CO<sub>2</sub> Reduction. *Angewandte Chemie International Edition*, 58(32), 10804–10811. <https://doi.org/10.1002/anie.201901267>

Li, Y., Wang, B., Liu, S., Duan, X., & Hu, Z. (2015). Synthesis and characterization of Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> photocatalysts for H<sub>2</sub> evolution from aqueous solution with different scavengers. *Applied Surface Science*, 324, 736–744. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.027>

Litter, M. I., & Navío, J. A. (1996). Photocatalytic properties of iron-doped titania semiconductors. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 98(3), 171–181. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(96\)04343-2](https://doi.org/10.1016/1010-6030(96)04343-2)

Liu, B.-J., Torimoto, T., & Yoneyama, H. (1998). Photocatalytic reduction of carbon dioxide in the presence of nitrate using TiO<sub>2</sub> nanocrystal photocatalyst embedded in SiO<sub>2</sub> matrices. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 115(3), 227–230. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(98\)00272-X](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(98)00272-X)

Liu, D., Zhou, J., Wang, J., Tian, R., Li, X., Nie, E., Piao, X., & Sun, Z. (2018). Enhanced visible light photoelectrocatalytic degradation of organic contaminants by F and Sn co-doped TiO<sub>2</sub> photoelectrode. *Chemical Engineering Journal*, 344(January), 332–341. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.103>

Liu, G., Hoivik, N., Wang, K., & Jakobsen, H. (2012). Engineering TiO<sub>2</sub> nanomaterials for CO<sub>2</sub> conversion/solar fuels. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 105, 53–68. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.05.037>

Liu, L.-F., Zhang, Y., Yang, F.-L., Chen, G., & Yu, J. C. (2009). Simultaneous photocatalytic removal of ammonium and nitrite in water using Ce<sup>3+</sup>–Ag<sup>+</sup> modified TiO<sub>2</sub>. *Separation and Purification Technology*, 67(2), 244–248. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.03.009>

Long, B., Yang, H., Li, M., Balogun, M. S., Mai, W., Ouyang, G., Tong, Y., Tsiakaras, P., & Song, S. (2019). Interface charges redistribution enhanced monolithic etched copper foam-based Cu<sub>2</sub>O layer/TiO<sub>2</sub> nanodots heterojunction with high hydrogen evolution electrocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 243(July 2018), 365–372. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.039>

Matamala-Troncoso, F., Ky Nguyen, C., MacFarlane, D. R., Isaacs, M., & Sáez-Navarrete, C. (2021). Facile Methodology to Generate Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> Heterojunction on FTO Electrode for Photoelectroreduction of Nitrate. *Materials Letters*, 129663. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129663>

May, M. M., Lackner, D., Ohlmann, J., Dimroth, F., Van De Krol, R., Hannappel, T., & Schwarzburg, K. (2017). On the benchmarking of multi-junction photoelectrochemical fuel generating devices. *Sustainable Energy and Fuels*, *1*(3), 492–503. <https://doi.org/10.1039/c6se00083e>

Meng'Wa, V., Makau, N., Amolo, G., Scandolo, S., & Seriani, N. (2017). Ab Initio Simulations of Copper Oxide Nanowires and Clusters on TiO<sub>2</sub> (101) Anatase Surface. *Journal of Physical Chemistry C*, *121*(37), 20359–20365. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06681>

Miessler, G., Fischer, P., & Tarr, D. (2014). 7.3 Molecular Orbitals and Band Structure. In *Inorganic Chemistry* (5th ed., pp. 229–236). Pearson Education, Inc.

Miranda, K. M., Espey, M. G., & Wink, D. A. (2001). A Rapid, Simple Spectrophotometric Method for Simultaneous Detection of Nitrate and Nitrite. *Nitric Oxide*, *5*(1), 62–71. <https://doi.org/10.1006/niox.2000.0319>

Mishra, V., Warshi, M. K., Sati, A., Kumar, A., Mishra, V., Sagdeo, A., Kumar, R., & Sagdeo, P. R. (2018). Diffuse reflectance spectroscopy: An effective tool to probe the defect states in wide band gap semiconducting materials. *Materials Science in Semiconductor Processing*, *86*(July), 151–156. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.06.025>

Mohamed, H. H., Mendive, C. B., Dillert, R., & Bahnemann, D. W. (2011). Kinetic and Mechanistic Investigations of Multielectron Transfer Reactions Induced by Stored Electrons in TiO<sub>2</sub> Nanoparticles: A Stopped Flow Study. *The Journal of Physical Chemistry A*, *115*(11), 2139–2147. <https://doi.org/10.1021/jp108958w>

Mohammed, A. M., Mohtar, S. S., Aziz, F., Mhamad, S. A., & Aziz, M. (2021). Review of various strategies to boost the photocatalytic activity of the cuprous oxide-based photocatalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *9*(2), 105138. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105138>

Mook, W. T., Chakrabarti, M. H., Aroua, M. K., Khan, G. M. A., Ali, B. S., Islam, M. S., & Abu Hassan, M. A. (2012). Removal of total ammonia nitrogen (TAN), nitrate and total organic carbon (TOC) from aquaculture wastewater using electrochemical technology: A review. *Desalination*, *285*, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.09.029>

Mukherjee, P. S., & Ray, A. K. (1999). Major Challenges in the Design of a Large-Scale Photocatalytic Reactor for Water Treatment. *Chemical Engineering & Technology*, *22*(3), 253–260. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4125\(199903\)22:3<253::AID-CEAT253>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4125(199903)22:3<253::AID-CEAT253>3.0.CO;2-X)

Nazeeruddin, M. K., Kay, A., Miiller, E., Liska, P., Vlachopoulos, N., Gratzel, M.,



Lausanne, C.-, & April, R. (1993). Conversion of Light to Electricity by cis-X2Bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers (X=C1-, Br-, I-, CN-, and cis-XSCN- ) on Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 115(14), 6382–6390.

Niveditha, C. V., Nizamudeen, A. C., Ramanarayanan, R., Jabeen Fatima, M. J., & Swaminathan, S. (2018). Showcasing electrode-electrolyte interfacial potential as a vital parameter in the hydrogen generation by metal oxides electrodes. *Materials Research Express*, 5(3). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aab076>

O'Regan, B., & Grätzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *Nature*, 353, 737–740.

Ohtani, B. (2010). Photocatalysis A to Z-What we know and what we do not know in a scientific sense. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 11(4), 157–178. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2011.02.001>

Pagare, P. K., & Torane, A. P. (2018). Effect of deposition potential on efficiency of TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O photoelectrochemical cells. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(10), 8473–8479. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8860-3>

Paracchino, A., Laporte, V., Sivula, K., Grätzel, M., & Thimsen, E. (2011). Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction. *Nature Materials*, 10(6), 456–461. <https://doi.org/10.1038/nmat3017>

Paschoal, F. M. M., Nuñez, L., De Vasconcelos Lanza, M. R., & Zanoni, M. V. B. (2013). Nitrate Removal on a Cu/Cu<sub>2</sub>O Photocathode under UV Irradiation and Bias Potential. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 16(1), 63–70. <https://doi.org/10.1515/jaots-2013-0106>

Pavan, M., Rühle, S., Ginsburg, A., Keller, D. A., Barad, H.-N., Sberna, P. M., Nunes, D., Martins, R., Anderson, A. Y., Zaban, A., & Fortunato, E. (2015). TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O all-oxide heterojunction solar cells produced by spray pyrolysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 132, 549–556. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.10.005>

Prathan, A., Bhoomanee, C., Ruankham, P., Choopun, S., Gardchareon, A., Phadungdhithidhada, S., & Wongratanaphisan, D. (2019). Hydrothermal growth of well-aligned TiO<sub>2</sub> nanorods on fluorine-doped tin oxide glass. *Materials Today: Proceedings*, 17, 1514–1520. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.176>

Price, N. M., & Harrison, P. J. (1987). Comparison of methods for the analysis of dissolved urea in seawater. *Marine Biology*, 94(2), 307–317. <https://doi.org/10.1007/BF00392945>

- Rafiee, A., Rajab Khalilpour, K., Milani, D., & Panahi, M. (2018). Trends in CO<sub>2</sub> conversion and utilization: A review from process systems perspective. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(5), 5771–5794. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.08.065>
- Ranjit, K. T., & Viswanathan, B. (1996). Photocatalytic reduction of dinitrogen to ammonia. *Indian Journal of Chemistry - Section A Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical Chemistry*, 35(6), 443–453.
- Ranjit, K. T., & Viswanathan, B. (1997a). Photocatalytic reduction of nitrite and nitrate ions over doped TiO<sub>2</sub> catalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 107(1–3), 215–220. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00025-7](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00025-7)
- Ranjit, K. T., & Viswanathan, B. (1997b). Photocatalytic reduction of nitrite and nitrate ions to ammonia on M/TiO<sub>2</sub> catalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108(1), 73–78. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(96\)04505-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(96)04505-4)
- Rollinson, A. N., Jones, J., Dupont, V., & Twigg, M. V. (2011). Urea as a hydrogen carrier: A perspective on its potential for safe, sustainable and long-term energy supply. *Energy and Environmental Science*, 4(4), 1216–1224. <https://doi.org/10.1039/c0ee00705f>
- Sá, J., Agüera, C. A., Gross, S., & Anderson, J. A. (2009). Photocatalytic nitrate reduction over metal modified TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 85(3–4), 192–200. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.07.014>
- Saravanakumar, D., Song, J., Lee, S., Hur, N. H., & Shin, W. (2017). Electrocatalytic Conversion of Carbon Dioxide and Nitrate Ions to Urea by a Titania-Nafion Composite Electrode. *ChemSusChem*, 10(20), 3999–4003. <https://doi.org/10.1002/cssc.201701448>
- Sayão, F. A., Nuñez, L., & Zanoni, M. V. B. (2014). Efficient photoelectrochemical reduction of nitrite to ammonium and nitrogen containing gaseous species using Ti/TiO<sub>2</sub> nanotube electrodes. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 25(7), 1153–1160. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140091>
- Schlapbach, L., & Züttel, A. (2001). Hydrogen-storage materials for mobile applications. In *Nature* (Vol. 414, Issue 6861, pp. 353–358). <https://doi.org/10.1038/35104634>
- Senthilkumar, V., Vickraman, P., & Ravikumar, R. (2010). Synthesis of fluorine doped tin oxide nanoparticles by sol–gel technique and their characterization. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 53(2), 316–321. <https://doi.org/10.1007/s10971-009-2094-z>
- Shchukin, D. G., & Möhwald, H. (2005). Urea photosynthesis inside polyelectrolyte capsules: Effect of confined media. *Langmuir*, 21(12), 5582–5587. <https://doi.org/10.1021/la050429+>

Shi, F., Deng, Y., SiMa, T., Peng, J., Gu, Y., & Qiao, B. (2003). Alternatives to Phosgene and Carbon Monoxide: Synthesis of Symmetric Urea Derivatives with Carbon Dioxide in Ionic Liquids. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(28), 3257–3260. <https://doi.org/10.1002/anie.200351098>

Shibata, M., & Furuya, N. (2001). Electrochemical synthesis of urea at gas-diffusion electrodes: Part VI. Simultaneous reduction of carbon dioxide and nitrite ions with various metallophthalocyanine catalysts. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 507(1–2), 177–184. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(01\)00363-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00363-1)

Shibata, M., & Furuya, N. (2003). Simultaneous reduction of carbon dioxide and nitrate ions at gas-diffusion electrodes with various metallophthalocyanine catalysts. *Electrochimica Acta*, 48(25–26), 3953–3958. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(03\)00534-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00534-6)

Shibata, M., Yoshida, K., & Furuya, N. (1995). Electrochemical synthesis of urea on reduction of carbon dioxide with nitrate and nitrite ions using Cu-loaded gas-diffusion electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 387(1–2), 143–145. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)03992-P](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)03992-P)

Shibata, M., Yoshida, K., & Furuya, N. (1998a). Electrochemical Synthesis of Urea at Gas-Diffusion Electrodes III. Simultaneous Reduction of Carbon Dioxide and Nitrite Ions with Various Metal Catalysts. *Journal of The Electrochemical Society*, 145(2), 595–600.

Shibata, M., Yoshida, K., & Furuya, N. (1998b). Electrochemical Synthesis of Urea at Gas-Diffusion Electrodes IV. Simultaneous Reduction of Carbon Dioxide and Nitrate Ions with Various Metal Catalysts. *Journal of The Electrochemical Society*, 145(7), 2348. <https://doi.org/10.1149/1.1838641>

Shibata, M., Yoshida, K., & Furuya, N. (1998c). Electrochemical synthesis of urea at gas-diffusion electrodes V. Simultaneous reduction of carbon dioxide and nitrite ions with various boride catalysts. *Denki Kagaku*, 66(6), 584–589. <https://doi.org/10.5796/kogyobutsurikagaku.66.584>

Shibata, M., Yoshida, K., & Furuya, N. (1998d). Electrochemical synthesis of urea at gas-diffusion electrodes Part II. Simultaneous reduction of carbon dioxide and nitrite ions at Cu, Ag and Au catalyst. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 442(1–2), 67–72. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022072897005044>

Sinatra, L., LaGrow, A. P., Peng, W., Kirmani, A. R., Amassian, A., Idriss, H., & Bakr, O. M. (2015). A Au/Cu<sub>2</sub>O–TiO<sub>2</sub> system for photo-catalytic hydrogen production. A pn-junction effect or a simple case of in situ reduction? *Journal of Catalysis*, 322, 109–117. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.11.012>

Siripala, W., Ivanovskaya, A., Jaramillo, T. F., Baeck, S.-H., & McFarland, E. W. (2003). A  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  heterojunction thin film cathode for photoelectrocatalysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 77(3), 229–237. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(02\)00343-4](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00343-4)

Siva, P., Prabu, P., Selvam, M., Karthik, S., & Rajendran, V. (2017). Electrocatalytic conversion of carbon dioxide to urea on nano- $\text{FeTiO}_3$  surface. *Ionics*, 23(7), 1871–1878. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-1985-1>

Sivasankar, N., Teamey, K., Bocarsly, A., & Cole, E. (2013). *Electrochemical production of urea from  $\text{NO}_x$  and carbon dioxide* (Patent No. US854066B2). <http://www.google.com/patents/US8524066>

Srinivas, B., Kumari, V. D., Sadanandam, G., Hymavathi, C., Subrahmanyam, M., & De, B. R. (2012). Photocatalytic Synthesis of Urea from in situ Generated Ammonia and Carbon Dioxide. *Photochemistry and Photobiology*, 88(2), 233–241. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.2011.01037.x>

Stagi, L., Carbonaro, C. M., Corpino, R., Chiriu, D., & Ricci, P. C. (2015). Light induced  $\text{TiO}_2$  phase transformation: Correlation with luminescent surface defects. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 252(1), 124–129. <https://doi.org/10.1002/pssb.201400080>

Sun, B., Liu, Y., Lou, F., & Chen, P. (2015). White-light-controlled resistive switching characteristics of  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$  composite nanorods array. *Chemical Physics*, 457, 28–31. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2015.05.010>

Szaniawska, E., Rutkowska, I. A., Frik, M., Wadas, A., Seta, E., Krogul-Sobczak, A., Rajeshwar, K., & Kulesza, P. J. (2018). Reduction of carbon dioxide at copper(I) oxide photocathode activated and stabilized by over-coating with oligoaniline. *Electrochimica Acta*, 265, 400–410. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.116>

Tawfik, M., Tonnellier, X., & Sansom, C. (2018). Light source selection for a solar simulator for thermal applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90(November 2016), 802–813. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.059>

Toe, C. Y., Scott, J., Amal, R., & Ng, Y. H. (2019). Recent advances in suppressing the photocorrosion of cuprous oxide for photocatalytic and photoelectrochemical energy conversion. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 40, 191–211. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2018.10.001>

Torimoto, T., Liu, B.-J., & Yoneyama, H. (1998). Effect of solvents on photocatalytic reduction of carbon dioxide using semiconductor photocatalysts. In *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 114, pp. 553–556). <https://doi.org/10.1016/S0167->

2991(98)80819-7

Tugaoen, H. O. N., Garcia-Segura, S., Hristovski, K., & Westerhoff, P. (2017). Challenges in photocatalytic reduction of nitrate as a water treatment technology. *Science of The Total Environment*, 599–600, 1524–1551. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.238>

U.S. DRIVE Partnership. (2017). *Hydrogen Storage Tech Team Roadmap*. July, 59. [https://www.energy.gov/sites/prod/files/2017/11/f46/HPTT\\_Roadmap\\_FY17\\_Final\\_Nov\\_2017.pdf](https://www.energy.gov/sites/prod/files/2017/11/f46/HPTT_Roadmap_FY17_Final_Nov_2017.pdf)

Unveroglu, B., & Zangari, G. (2019). Photoelectrochemical Behavior of Bismuth-Containing  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) Absorber Layers for Photovoltaic Applications. *Journal of The Electrochemical Society*, 166(5), H3040–H3046. <https://doi.org/10.1149/2.0081905jes>

Ustinovich, E. A., Shchukin, D. G., & Sviridov, D. V. (2005). Heterogeneous photocatalysis in titania-stabilized perfluorocarbon-in-water emulsions: Urea photosynthesis and chloroform photodegradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 175(2–3), 249–252. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2005.04.037>

Wang, H., Zhang, X., Su, Y., Yu, H., Chen, S., Quan, X., & Yang, F. (2014). Photoelectrocatalytic oxidation of aqueous ammonia using  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays. *Applied Surface Science*, 311, 851–857. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.195>

Wang, J., Ji, G., Liu, Y., Gondal, M. A., & Chang, X. (2014).  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  heterostructure nanotube arrays prepared by an electrodeposition method exhibiting enhanced photocatalytic activity for  $\text{CO}_2$  reduction to methanol. *Catalysis Communications*, 46, 17–21. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.11.011>

Wang, Y., Tao, J., Wang, X., Wang, Z., Zhang, M., He, G., & Sun, Z. (2017). A unique  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  nanocomposite with enhanced photocatalytic performance under visible light irradiation. *Ceramics International*, 43(6), 4866–4872. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.130>

Wei, L., Yu, C., Zhang, Q., Liu, H., & Wang, Y. (2018).  $\text{TiO}_2$ -based heterojunction photocatalysts for photocatalytic reduction of  $\text{CO}_2$  into solar fuels. In *Journal of Materials Chemistry A* (Vol. 6, Issue 45, pp. 22411–22436). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c8ta08879a>

Wu, C., Cheng, H., Liu, R., Wang, Q., Hao, Y., Yu, Y., & Zhao, F. (2010). Synthesis of urea derivatives from amines and  $\text{CO}_2$  in the absence of catalyst and solvent. *Green Chemistry*, 12(10), 1811–1816. <https://doi.org/10.1039/c0gc00059k>

Xie, Z., Han, N., Li, W., Deng, Y., Gong, S., Wang, Y., Wu, X., Li, Y., & Chen, Y. (2017).

Facet-dependent gas sensing properties of Cu<sub>2</sub>O crystals. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, 214(6). <https://doi.org/10.1002/pssa.201600904>

Xiong, Z., Lei, Z., Kuang, C. C., Chen, X., Gong, B., Zhao, Y., Zhang, J., Zheng, C., & Wu, J. C. S. (2017). Selective photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> into CH<sub>4</sub> over Pt-Cu<sub>2</sub>O TiO<sub>2</sub> nanocrystals: The interaction between Pt and Cu<sub>2</sub>O cocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 202(November 2016), 695–703. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.001>

Yang, L., Zhang, M., Zhu, K., Lv, J., He, G., & Sun, Z. (2017). Electrodeposition of flake-like Cu<sub>2</sub>O on vertically aligned two-dimensional TiO<sub>2</sub> nanosheet array films for enhanced photoelectrochemical properties. *Applied Surface Science*, 391, 353–359. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.001>

Yao, F., Yang, Q., Zhong, Y., Shu, X., Chen, F., Sun, J., Ma, Y., Fu, Z., Wang, D., & Li, X. (2019). Indirect electrochemical reduction of nitrate in water using zero-valent titanium anode: Factors, kinetics, and mechanism. *Water Research*, 157, 191–200. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.03.078>

Ye, K., Wang, G., Cao, D., & Wang, G. (2018). Recent Advances in the Electro-Oxidation of Urea for Direct Urea Fuel Cell and Urea Electrolysis. In *Topics in Current Chemistry* (Vol. 376, Issue 6). <https://doi.org/10.1007/s41061-018-0219-y>

Yeh, H. S., & Wills, G. B. (1970). Diffusion Coefficient of Sodium Nitrate in Aqueous Solution at 25° C. as a Function of Concentration from 0.1 to 1.0M. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 15(1), 187–189. <https://doi.org/10.1021/je60044a025>

Yin, H., Wang, X., Wang, L., Nie, Q., Zhang, Y., & Wu, W. (2015). Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> heterostructured hollow sphere with enhanced visible light photocatalytic activity. *Materials Research Bulletin*, 72, 176–183. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.07.030>

Zahid, R., Manzoor, M., Rafiq, A., Ikram, M., Nafees, M., Butt, A. R., Hussain, S. G., & Ali, S. (2018). Influence of Iron Doping on Structural, Optical and Magnetic Properties of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Electronic Materials Letters*, 14(5), 587–593. <https://doi.org/10.1007/s13391-018-0060-z>

Zainun, A. R., Tomoya, S., Mohd Noor, U., Rusop, M., & Masaya, I. (2012). New approach for generating Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> composite films for solar cell applications. *Materials Letters*, 66(1), 254–256. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.08.032>

Zayyoun, N., Bahmad, L., Laânab, L., & Jaber, B. (2016). The effect of pH on the synthesis of stable Cu<sub>2</sub>O/CuO nanoparticles by sol–gel method in a glycolic medium. *Applied Physics A*, 122(5), 488. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-0024-9>

Zhang, F., Pi, Y., Cui, J., Yang, Y., Zhang, X., & Guan, N. (2007). Unexpected Selective Photocatalytic Reduction of Nitrite to Nitrogen on Silver-Doped Titanium Dioxide. *The Journal of Physical Chemistry C*, *111*(9), 3756–3761. <https://doi.org/10.1021/jp067807j>

Zhang, X., Zhang, G., & Zou, J. (2018). Nitrogen reduction utilizing solvated electrons produced by thermal excitation of trapped electrons in reduced titanium oxide. *New Journal of Chemistry*, *42*(8), 6084–6090. <https://doi.org/10.1039/C8NJ00560E>

Zhang, Y.-G., Ma, L.-L., Li, J.-L., & Yu, Y. (2007). In Situ Fenton Reagent Generated from TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O Composite Film: a New Way to Utilize TiO<sub>2</sub> under Visible Light Irradiation. *Environmental Science & Technology*, *41*(17), 6264–6269. <https://doi.org/10.1021/es070345i>

Zhang, Z., & Wang, P. (2012). Highly stable copper oxide composite as an effective photocathode for water splitting via a facile electrochemical synthesis strategy. *J. Mater. Chem.*, *22*(6), 2456–2464. <https://doi.org/10.1039/C1JM14478B>

Zhao, Y., Shi, R., Bian, X., Zhou, C., Zhao, Y., Zhang, S., Wu, F., Waterhouse, G. I. N., Wu, L., Tung, C., & Zhang, T. (2019). Ammonia Detection Methods in Photocatalytic and Electrocatalytic Experiments: How to Improve the Reliability of NH<sub>3</sub> Production Rates? *Advanced Science*, *6*(8), 1802109. <https://doi.org/10.1002/advs.201802109>

Zhen, W., Jiao, W., Wu, Y., Jing, H., & Lu, G. (2017). The role of a metallic copper interlayer during visible photocatalytic hydrogen generation over a Cu/Cu<sub>2</sub>O/Cu/TiO<sub>2</sub> catalyst. *Catal. Sci. Technol.*, *7*(21), 5028–5037. <https://doi.org/10.1039/C7CY01432E>

**ANEXOS**



## ANEXO A : DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS REPORTADOS PARA SÍNTESIS FOTOQUÍMICA DE UREA

La distribución de productos para la síntesis fotoquímica de urea, según la configuración experimental realizada por los diversos autores presentados en este trabajo, se despliega en la Tabla A.1.

Tabla A.1: Distribución de productos de reacción para síntesis fotoquímica de urea reportadas a la fecha

Catalizador	t, h	Fuente C	Fuente N	Donador e <sup>-</sup>	Solvente	Distribución de productos, mM									Ref.
						Urea	NH <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	HCOO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> OH	CO	H <sub>2</sub>	
Q-TiO <sub>2</sub> /PVPD	5 <sup>f</sup>	CO <sub>2</sub> sat.	LiNO <sub>3</sub> 0.020 M	2-propanol 1.0 M	PC	1.87 <sup>a</sup>	-	0.90 <sup>a</sup>	-	20.34 <sup>a</sup>	-	0.40 <sup>a</sup>	-	0.06 <sup>a</sup>	i
Q-TiO <sub>2</sub> colloid	5 <sup>f</sup>	CO <sub>2</sub> sat.	LiNO <sub>3</sub> 0.020 M	2-propanol 1.0 M	PC	0.07 <sup>a</sup>	-	-	-	0.83 <sup>a</sup>	-	0.04 <sup>a</sup>	-	-	i
P-25 TiO <sub>2</sub> /PVPD	5 <sup>f</sup>	CO <sub>2</sub> sat.	LiNO <sub>3</sub> 0.020 M	2-propanol 1.0 M	PC	0.77 <sup>a</sup>	-	0.40 <sup>a</sup>	-	10.03 <sup>a</sup>	-	0.01 <sup>a</sup>	-	0.03 <sup>a</sup>	i
P-25 colloid	5 <sup>f</sup>	CO <sub>2</sub> sat.	LiNO <sub>3</sub> 0.020 M	2-propanol 1.0 M	PC	0.03 <sup>a</sup>	-	-	-	0.04 <sup>a</sup>	-	0.02 <sup>a</sup>	-	0.02 <sup>a</sup>	i
P-25 TiO <sub>2</sub> /PVPD	5 <sup>f</sup>	CO <sub>2</sub> sat.	LiNO <sub>3</sub> 0.020 M	2-propanol 1.0 M	H <sub>2</sub> O	-	-	-	-	0.02 <sup>a</sup>	-	-	-	0.003 <sup>a</sup>	i
Q-TiO <sub>2</sub> /PVPD	5 <sup>f</sup>	CO sat.	LiNO <sub>3</sub> 0.020 M	2-propanol 1.0 M	PC	0.77 <sup>a</sup>	-	1.4 <sup>a</sup>	-	14.70 <sup>a</sup>	-	0.97 <sup>a</sup>	-	0.04 <sup>a</sup>	i

Tabla A.1: Distribución de productos de reacción para síntesis fotoquímica de urea reportadas a la fecha (continuación)

Catalizador	t, h	Fuente C	Fuente N	Donador e <sup>-</sup>	Solvente	Distribución de productos, mM									Ref.
						Urea	NH <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	HCOO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> OH	CO	H <sub>2</sub>	
Q-TiO <sub>2</sub> /PVPD	5 <sup>f</sup>	HCOOH 0.16 M	LiNO <sub>3</sub> 0.020 M	2-propanol 1.0 M	PC	1.9 <sup>a</sup>	-	0.90 <sup>a</sup>	-	19.03 <sup>a</sup>	-	-	-	0.07 <sup>a</sup>	i
Q-TiO <sub>2</sub> /PVPD	0.5 <sup>f</sup>	CO <sub>2</sub> sat.	NH <sub>2</sub> OH 0.020 M	2-propanol 1.0 M	PC	2.99 <sup>a,c</sup>	-	2.04 <sup>a,c</sup>	-	8.88 <sup>a,c</sup>	-	0.47 <sup>a,c</sup>	-	-	i
Q-TiO <sub>2</sub> /PVPD	2 <sup>f</sup>	CO <sub>2</sub> sat.	NO (gas)	2-propanol 1.0 M	PC	4.56 <sup>a,c</sup>	-	0.41 <sup>a,c</sup>	-	28.40 <sup>a,c</sup>	-	0.34 <sup>a</sup>	-	-	i
Q-TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	7 <sup>f</sup>	CO <sub>2</sub> sat.	LiNO <sub>3</sub> 0.020 M	2-propanol 1.0 M	Ac	1.52 <sup>b</sup>	0.24 <sup>b</sup>	-	-	13.30 <sup>b</sup>	0.84 <sup>b</sup>	-	0.32 <sup>b</sup>	0.004 <sup>a,b</sup>	ii
Q-TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	5 <sup>f</sup>	CO <sub>2</sub> sat.	LiNO <sub>3</sub> 0.020 M	2-propanol 1.0 M	Eg	1.00 <sup>b</sup>	0.20 <sup>b</sup>	-	-	-	0.80 <sup>b</sup>	-	0.50 <sup>b</sup>	-	ii
Q-TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	5 <sup>f</sup>	CO <sub>2</sub> sat.	LiNO <sub>3</sub> 0.020 M	2-propanol 1.0 M	Ac	1.15 <sup>b</sup>	0.15 <sup>b</sup>	-	-	-	0.70 <sup>b</sup>	-	0.20 <sup>b</sup>	-	ii
Q-TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	5 <sup>f</sup>	CO <sub>2</sub> sat.	LiNO <sub>3</sub> 0.020 M	2-propanol 1.0 M	Sf	1.0 <sup>b</sup>	0.20 <sup>b</sup>	-	-	-	0.40 <sup>b</sup>	-	0.25 <sup>b</sup>	-	ii
Q-TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	5 <sup>f</sup>	CO <sub>2</sub> sat.	LiNO <sub>3</sub> 0.020 M	2-propanol 1.0 M	PC	0.85 <sup>b</sup>	0.25 <sup>b</sup>	-	-	-	0.10 <sup>b</sup>	-	0.05 <sup>b</sup>	-	ii
Q-TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	5 <sup>f</sup>	CO <sub>2</sub> sat.	LiNO <sub>3</sub> 0.020 M	2-propanol 1.0 M	H <sub>2</sub> O	2.75 <sup>b</sup>	0.75 <sup>b</sup>	-	-	-	0.10 <sup>b</sup>	-	0.05 <sup>b</sup>	-	ii
TiO <sub>2</sub>	5 <sup>g</sup>	CO <sub>2</sub> sat.	NaNO <sub>3</sub> 0.1 M	PVA	PVA	0.31 <sup>c</sup>	-	0.04 <sup>c</sup>	-	-	0.13 <sup>c</sup>	-	-	-	iii

Tabla A.1: Distribución de productos de reacción para síntesis fotoquímica de urea reportadas a la fecha (continuación)

Catalizador	t, h	Fuente C	Fuente N	Donador e <sup>-</sup>	Solvente	Distribución de productos, mM										Ref.
						Urea	NH <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	HCOO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> OH	CO	H <sub>2</sub>		
TiO <sub>2</sub> -PVA-PAH/PSS (8.1 μm capsule)	5 <sup>g</sup>	CO <sub>2</sub> sat.	NaNO <sub>3</sub> 0.1 M	PVA	PVA	0.43 <sup>c</sup>	-	0.08 <sup>c</sup>	-	-	0.11 <sup>c</sup>	-	-	-	iii	
TiO <sub>2</sub> -PVA-PAH/PSS (4.2 μm capsule)	5 <sup>g</sup>	CO <sub>2</sub> sat.	NaNO <sub>3</sub> 0.1 M	PVA	PVA	0.65 <sup>c</sup>	-	0.15 <sup>c</sup>	-	-	0.09 <sup>c</sup>	-	-	-	iii	
TiO <sub>2</sub> -PVA-PAH/PSS (2.2 μm capsule)	5 <sup>g</sup>	CO <sub>2</sub> sat.	NaNO <sub>3</sub> 0.1 M	PVA	PVA	1.12 <sup>c</sup>	-	0.38 <sup>c</sup>	-	-	0.04 <sup>c</sup>	-	-	-	iii	
TiO <sub>2</sub> /Cu	5 <sup>g</sup>	CO <sub>2</sub> sat.	NaNO <sub>3</sub> 0.1 M	PVA	PVA	0.49 <sup>c</sup>	-	0.09 <sup>c</sup>	-	-	0.21 <sup>c</sup>	-	-	-	iii	
TiO <sub>2</sub> /Cu -PVA-PAH/PSS (8.1 μm capsule)	5 <sup>g</sup>	CO <sub>2</sub> sat.	NaNO <sub>3</sub> 0.1 M	PVA	PVA	0.70 <sup>c</sup>	-	0.16 <sup>c</sup>	-	-	0.19 <sup>c</sup>	-	-	-	iii	
TiO <sub>2</sub> /Cu -PVA-PAH/PSS (4.2 μm capsule)	5 <sup>g</sup>	CO <sub>2</sub> sat.	NaNO <sub>3</sub> 0.1 M	PVA	PVA	1.05 <sup>c</sup>	-	0.32 <sup>c</sup>	-	-	0.23 <sup>c</sup>	-	-	-	iii	
TiO <sub>2</sub> /Cu -PVA-PAH/PSS (2.2 μm capsule)	5 <sup>g</sup>	CO <sub>2</sub> sat.	NaNO <sub>3</sub> 0.1 M	PVA	PVA	1.72 <sup>c</sup>	-	0.67 <sup>c</sup>	-	-	0.21 <sup>c</sup>	-	-	-	iii	
TiO <sub>2</sub>	1 <sup>h</sup>	CO <sub>2</sub> sat.	NaNO <sub>3</sub> 1.0 M	2-propanol 1.0 M	PFD-H <sub>2</sub> O	0.3 <sup>c,d</sup>	-	-	-	-	0.1 <sup>c,d</sup>	-	-	-	iv	
TiO <sub>2</sub> /Cu	1 <sup>h</sup>	CO <sub>2</sub> sat.	NaNO <sub>3</sub> 1.0 M	2-propanol 1.0 M	PFD-H <sub>2</sub> O	0.4 <sup>c,d</sup>	-	-	-	-	0.1 <sup>c,d</sup>	-	-	-	iv	

Tabla A.1: Distribución de productos de reacción para síntesis fotoquímica de urea reportadas a la fecha (continuación)

Catalizador	t, h	Fuente C	Fuente N	Donador e <sup>-</sup>	Solvente	Distribución de productos, mM										Ref.
						Urea	NH <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	HCOO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> OH	CO	H <sub>2</sub>		
PFD:TiO <sub>2</sub>	1 <sup>h</sup>	CO <sub>2</sub> sat.	NaNO <sub>3</sub> 1.0 M	2-propanol 1.0 M	PFD-H <sub>2</sub> O	0.6 <sup>c,d</sup>	-	-	-	-	0.2 <sup>c,d</sup>	-	-	-	iv	
PFD:TiO <sub>2</sub> /Cu	1 <sup>h</sup>	CO <sub>2</sub> sat.	NaNO <sub>3</sub> 1.0 M	2-propanol 1.0 M	PFD-H <sub>2</sub> O	1.1 <sup>c,d</sup>	-	-	-	-	0.03 <sup>c,d</sup>	-	-	-	iv	
TiO <sub>2</sub>	6 <sup>i</sup>	Oxalic acid 1% w/v	KNO <sub>3</sub> 0.016 M	Oxalic acid 1% w/v	H <sub>2</sub> O	0.18 <sup>e</sup>	0.12 <sup>e</sup>	-	-	-	-	-	-	-	v	
TiO <sub>2</sub>	6 <sup>i</sup>	Oxalic acid 1% w/v	KNO <sub>3</sub> 0.016 M	2-propanol 1% v/v	H <sub>2</sub> O	0.20 <sup>e</sup>	0.15 <sup>e</sup>	-	-	-	-	-	-	-	v	
TiO <sub>2</sub>	6 <sup>i</sup>	-	KNO <sub>3</sub> 0.016 M	-	H <sub>2</sub> O	-	0.05 <sup>e</sup>	-	Trace	-	-	-	-	-	v	
TiO <sub>2</sub> (5% wt)-Zeolite	6 <sup>i</sup>	2-propanol 1% v/v	KNO <sub>3</sub> 0.016 M	2-propanol 1% v/v	H <sub>2</sub> O	0.07 <sup>e</sup>	0.21 <sup>e</sup>	-	0.1 <sup>e</sup>	-	-	-	-	-	v	
TiO <sub>2</sub> (10% wt)-Zeolite	6 <sup>i</sup>	2-propanol 1% v/v	KNO <sub>3</sub> 0.016 M	2-propanol 1% v/v	H <sub>2</sub> O	0.10 <sup>e</sup>	0.11 <sup>e</sup>	-	0.14 <sup>e</sup>	-	-	-	-	-	v	
TiO <sub>2</sub> (15% wt)-Zeolite	6 <sup>i</sup>	2-propanol 1% v/v	KNO <sub>3</sub> 0.016 M	2-propanol 1% v/v	H <sub>2</sub> O	0.05 <sup>e</sup>	0.05 <sup>e</sup>	-	0.08 <sup>e</sup>	-	-	-	-	-	v	
Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	6 <sup>i</sup>	2-propanol 1% v/v	KNO <sub>3</sub> 0.016 M	2-propanol 1% v/v	H <sub>2</sub> O	0.20 <sup>e</sup>	0.05 <sup>e</sup>	-	0.002 <sup>e</sup>	-	-	-	-	-	v	
Fe <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	6 <sup>i</sup>	2-propanol 1% v/v	KNO <sub>3</sub> 0.016 M	2-propanol 1% v/v	H <sub>2</sub> O	0.09 <sup>e</sup>	0.12 <sup>e</sup>	-	0.01 <sup>e</sup>	-	-	-	-	-	v	

Tabla A.1: Distribución de productos de reacción para síntesis fotoquímica de urea reportadas a la fecha (continuación)

Catalizador	t, h	Fuente C	Fuente N	Donador e <sup>-</sup>	Solvente	Distribución de productos, mM										Ref.
						Urea	NH <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	HCOO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> OH	CO	H <sub>2</sub>		
Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> (10%wt)/HZSM-5	6 <sup>i</sup>	2-propanol 1% v/v	KNO <sub>3</sub> 0.016 M	2-propanol 1% v/v	H <sub>2</sub> O	0.31 <sup>e</sup>	0.15 <sup>e</sup>	-	0.22 <sup>e</sup>	-	-	-	-	-	v	
Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> (10%wt)/HZSM-5	6 <sup>i</sup>	2-propanol 1% v/v	KNO <sub>3</sub> 0.016 M	Oxalic acid 1% w/v	H <sub>2</sub> O	0.15 <sup>e</sup>	0.09 <sup>e</sup>	-	0.20 <sup>e</sup>	-	-	-	-	-	v	
Fe <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (10%wt)/HZSM-5	6 <sup>i</sup>	2-propanol 1% v/v	KNO <sub>3</sub> 0.016 M	2-propanol 1% v/v	H <sub>2</sub> O	0.12 <sup>e</sup>	0.01 <sup>e</sup>	-	0.03 <sup>e</sup>	-	-	-	-	-	v	

<sup>a</sup>Calculado a partir de 3 cm<sup>3</sup> de disolución de carbonato de propileno utilizado en celda. <sup>b</sup>Calculado a partir de datos reportados en gráficos y considerando 5 cm<sup>3</sup> de la disolución utilizada en celda. <sup>c</sup>Valor estimado de datos reportados en gráficos. <sup>d</sup>Valor reportado en mM/h, se presenta el valor normalizado por horas de radiación. <sup>e</sup>Valor convertido de ppm a mmol L<sup>-1</sup>. Fuente de iluminación: <sup>f</sup>Lámpara arco de Hg de alta presión (500 W), <sup>g</sup>Lámpara de Hg-Xe, <sup>h</sup>Lámpara arco de Hg de alta presión (120 W), <sup>i</sup>Lámpara arco de Hg de alta presión (250 W). PVPD: *Polyvinylpyrrolidinone*, PC: *Propylene carbonate*, Ac: *Acetonitrile*, Eg: *Ethylene glycol monoethyl ether*, Sf: *Sulfolane*, PVA: *Poly(vinyl alcohol)* MW ~15000, PAH: *Poly(allylamine hydrochloride)* MW ~50000, PSS: *Poly(styrene sulfonate)* MW ~70000, HZSM-5: *Proton-exchange Zeolite Socony Mobil-5*. Referencias: i (Kuwabata et al., 1998), ii (B.-J. Liu et al., 1998), iii (Shchukin & Möhwald, 2005), iv (Ustinovich et al., 2005), v (Srinivas et al., 2012)

## ANEXO B : FUENTES DE ILUMINACIÓN UTILIZADOS EN FOTOQUÍMICA

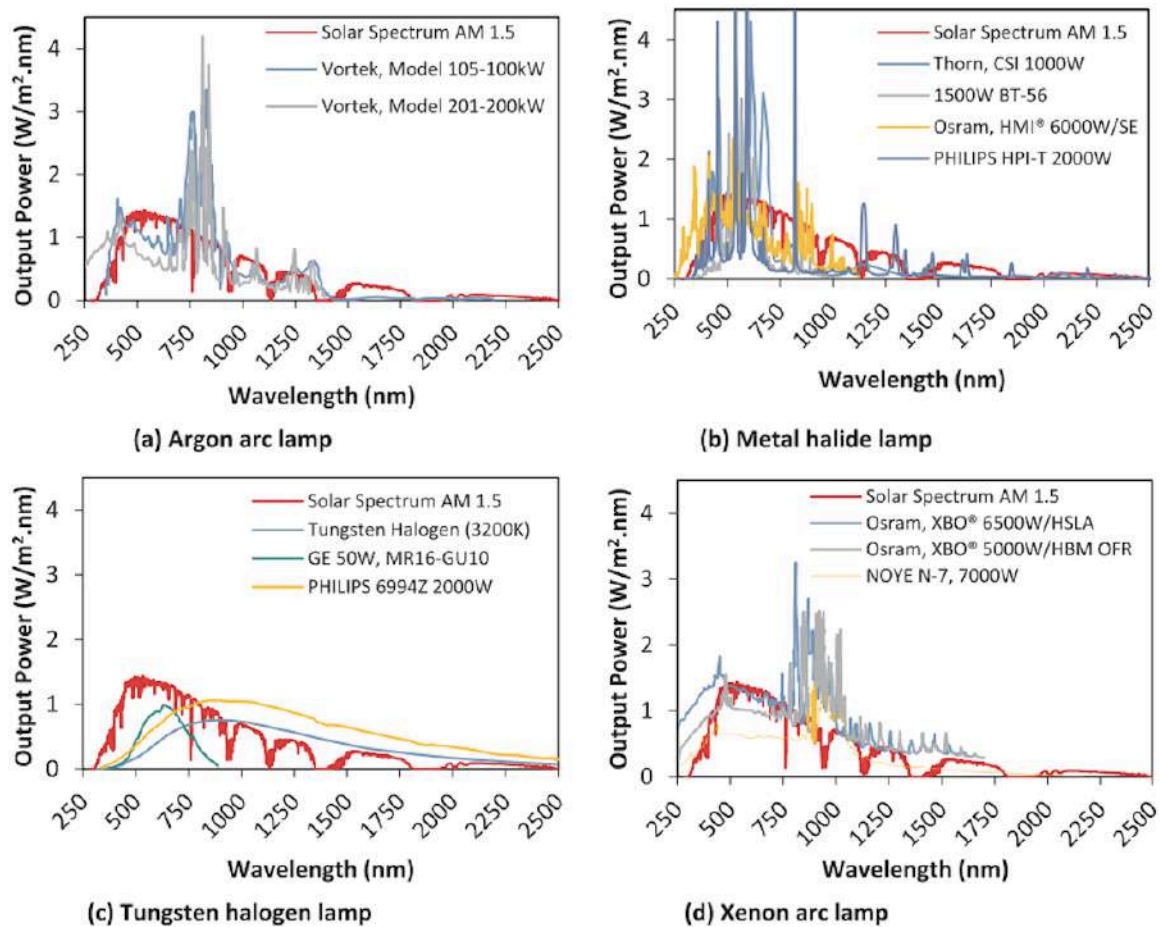


Figura A1. Espectro de diferentes fuentes de iluminación vs espectro de radiación solar estándar. Extraído desde M. Tawfik et al., 2018

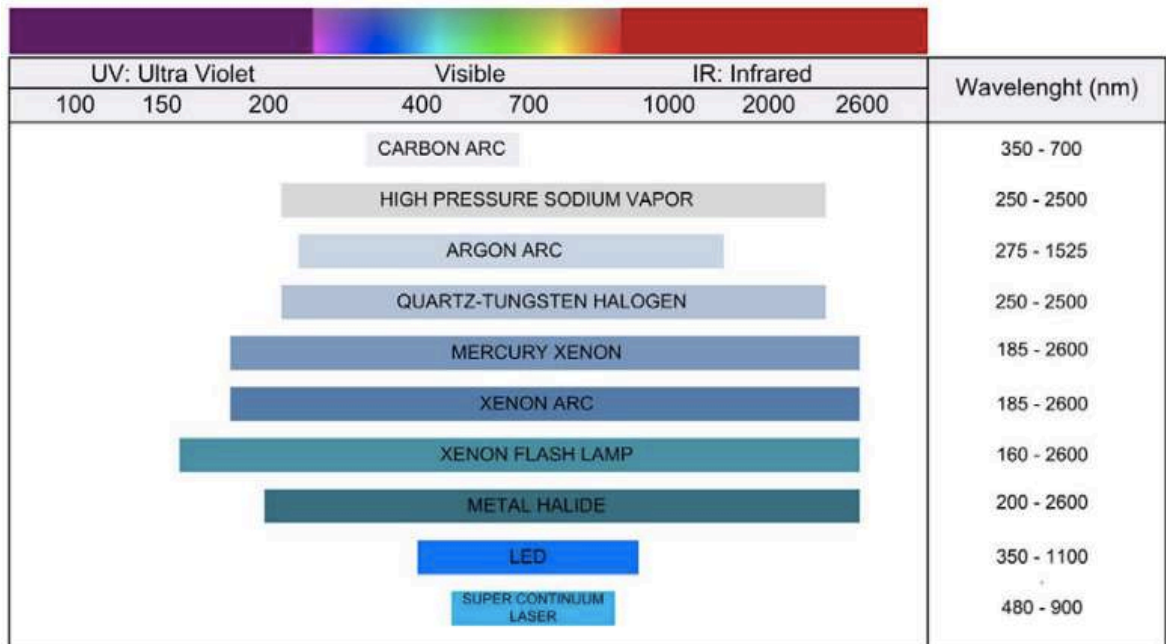


Figura A2. Longitudes de onda de diferentes fuentes de iluminación. Extraído desde V. Essen et al., 2017