



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA EN ENERGÍAS
ENERGÍA Y MEDIO AMBIENTE

ESTUDIO DE LA ELECTORREDUCCIÓN DEL CO₂ UTILIZANDO MATERIALES
2D COMO CATALIZADORES FOTOESTIMULADOS.

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:

M.B.T. CARLOS DÍAZ GÓMEZ

TUTOR PRINCIPAL:

DR. SERGIO ALBERTO GAMBOA SÁNCHEZ
IER-UNAM

COMITÉ TUTORAL:

DR. RAÚL SUÁREZ PARRA IER-UNAM
DR. BERNARDO CAMPILLO ILLANES ICF-UNAM
DR. SEBASTIAN PATHIYAMATTOM JOSEPH IER-UNAM
DR. ALBERTO ARMANDO ÁLVAREZ GALLEGOS CIICAP-UAEM

Temixco, Morelos. Febrero de 2024



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

*mi más profundo agradecimiento a mi director de tesis, el **Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez**. Su experiencia, comprensión y paciencia contribuyeron a mi experiencia en el complejo y gratificante camino de la investigación.*

*Asimismo, quiero expresar mi gratitud a los Doctores **Raúl Suárez parra, Bernardo Campillo Illanes, Sebastian Pathiyamattom Joseph** y **Alberto Armando Álvarez Gallegos** porque le dedicaron su tiempo a revisar mi trabajo, por los comentarios de mejora, las sugerencias, las entrevistas y sendas conversaciones para revisar conceptos, propuestas para llevar a buen fin el proyecto doctoral.*

Mi gratitud a todas las personas que me ayudaron a recopilar datos, análisis de caracterización y demás estudios necesarios para la obtención de resultados.

*Agradezco al **Instituto de energías renovables** y todo el personal que ahí labora, por abrirme las puertas y brindarme la oportunidad de avanzar en mi carrera profesional.*

*Gracias infinitas a **mis padres Carlos y Candy**, por su amor incondicional y su apoyo moral. Su fe en mí, incluso en los momentos más difíciles, ha sido el pilar de este logro. A mi Esposa **Xochitlpilli**, quien supo brindarme su tiempo para escucharme, apoyarme y estar cuando más la necesitaba. A mis hijos **Carlos** y **David** que su amor y sacrificio han sido la luz que guio mi camino a través de este viaje académico. Familiares de sangre y de corazón les agradezco su cariño.*

Al Programa Nacional de Posgrados de Calidad del CONACyT por la beca otorgada.

Finalmente, a Dios que con su magnificencia me dio entendimiento, paciencia, sabiduría, madurez y humildad para poder concluir este proyecto.

Dedicatoria

Con mucho cariño para mi esposa amada Xochitlpilli.

Para mis hijos Carlos y David recordándoles que estoy en ellos y ellos en mi.

Soy mi padre, mi madre, mi hermana, mi familia, orgulloso y agradecido del amor que me prodigan. La forma de retribuir ese amor es desbordándolo a mis hijos para que también se sepan amados y sean personas de bien.

Con todo mi amor

Índice general

RESUMEN	6
OBJETIVOS	7
OBJETIVO GENERAL	7
OBJETIVOS PARTICULARES DE PROYECTO	7
HIPÓTESIS	7
CAPÍTULO 1 MARCO TEÓRICO	8
1.1 ELECTRO-REDUCCIÓN DE CO ₂	8
1.2 ELECTROLITOS	11
1.3 ELECTRODOS	13
1.4 ZNO	15
1.5 SÍNTESIS DE ZNO	18
1.6 CARACTERIZACIÓN DE ZNO	25
CAPÍTULO 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL	29
2.1 EXTRACTO DE DE <i>AZADIRACHTA INDICA</i> (NEEM) Y DE <i>CYMBOPOGON CITRATUS</i> (PASTO LIMÓN)	29
2.2 SÍNTESIS DE MATERIALES DE ZNO.	30
2.3 CARACTERIZACIÓN	31
2.4 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.	33
2.4.1 <i>Electrodos de trabajo</i>	33
2.4.2 <i>Media celda</i>	33
2.4.3 <i>Electrolito</i>	34
2.5 MÉTODO DE SÍNTESIS Y MECANISMO DE REACCIÓN	34
2.6 ANÁLISIS DE REDUCCIÓN	36
2.7 PRODUCCIÓN DE METANO	37
CAPÍTULO 3 RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN DE ZNO DE PASTO LIMÓN	38
3.1 ANÁLISIS ESTRUCTURAL POR XRD	38
3.2 ANÁLISIS ESTRUCTURAL POR RAMAN	40
3.3 ANÁLISIS MORFOLÓGICO Y COMPOSICIÓN ELEMENTAL CON SEM Y EDS	41
3.4 ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN Y ESTRUCTURAL CON FOTOLUMINISCENCIA	42
3.5 DETERMINACIÓN DE LA BRECHA DE BANDA POR REFLECTANCIA DIFUSA	43

3.6 ESTUDIO DE CONDUCTIVIDAD CON ANÁLISIS TERMOELÉCTRICO ASOCIADO AL EFECTO SEEBECK	44
CAPÍTULO 4 RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN DE ZNO DE NEEM	45
4.1 ANÁLISIS ESTRUCTURAL POR XRD	45
4.2 ANÁLISIS ESTRUCTURAL POR RAMAN	48
4.3 ANÁLISIS MORFOLÓGICO Y COMPOSICIÓN ELEMENTAL CON SEM Y EDS	49
4.4 ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN Y ESTRUCTURAL CON FOTOLUMINISCENCIA	51
4.5 DETERMINACIÓN DE LA BRECHA DE BANDA POR REFLECTANCIA DIFUSA	53
4.6 ESTUDIO DE CONDUCTIVIDAD CON ANÁLISIS TERMOELÉCTRICO ASOCIADO AL EFECTO SEEBECK	54
CAPÍTULO 5 RESULTADOS DE REPRODUCIBILIDAD Y COMPARATIVOS	55
5.1 ANÁLISIS DE REPRODUCIBILIDAD DE LA SÍNTESIS DE ZNO	55
5.2 ANÁLISIS COMPARATIVO DE SÍNTESIS DE LOS MATERIALES DE ZNO DE DIFERENTES EXTRACTOS	58
5.3 PROPIEDADES PLASMÓNICAS SUPERFICIALES	60
CAPÍTULO 6 RESULTADOS DEL PROCESO DE ELECTRO-REDUCCIÓN DE CO₂ ASISTIDO CON LUZ USANDO ZNO COMO FOTOCATALIZADOR	63
6.1. ELECTRO-REDUCCIÓN FOTOASISTIDA DE CO ₂ CON ZNO DE PASTO LIMÓN	64
6.2 ELECTRO-REDUCCIÓN FOTOASISTIDA DE CO ₂ CON ZNO DE NEEM	67
6.3 COMPARATIVO DE REDUCCIÓN CON LOS ELECTRODOS DE ZNO SINTETIZADOS Y Na ₂ CO ₃ 1M.	74
CAPÍTULO 7 RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE LA RUTA DE LA ELECTRO-REDUCCIÓN DE CO₂ ASISTIDA CON LUZ	76
7.1 ANÁLISIS DE REACCIONES POR ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	76
7.2 PROPUESTA DE LA RUTA QUÍMICA DE REDUCCIÓN DEL CO ₂ A CH ₄ CON ZNO DE TÉ LIMÓN, Na ₂ CO ₃ 1M Y CO ₂ SATURADO.	88
7.3 PRODUCCIÓN DE METANO A TRAVÉS DE LA ELECTRO-REDUCCIÓN DEL CO ₂ CON ASISTENCIA PLASMÓNICA UTILIZANDO 2D-ZNO	89
CONCLUSIONES	92

Resumen

La presente tesis trata de un estudio de la electrorreducción de CO_2 asistida con luz, utilizando materiales bidimensionales de ZnO. la investigación involucró la síntesis a partir de un método de química verde de dos tipos de materiales de ZnO utilizando extractos de *Azadirachta indica* (Neem) y de *Cymbopogon citratus* (pasto limón). los semiconductores obtenidos se caracterizaron para demostrar que en todos los casos se obtuvieron ZnO hexagonal tipo wurtzita. El método de síntesis permitió modificar la brecha de banda, reduciéndola a valores entre 3.09 y 3.17 eV. También se pudo demostrar que la síntesis aporó Mg como impurificante del a estructura wurtzita confiriéndole características particulares y favorables electroquímicas y optoelectrónicas. Se trabajo con medios alcalinos que proceden de la captura del CO_2 para convertirlo en iones carbonato y bicarbonato $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$. Se encontró que la combinación de electrolitos con iones $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ a concentraciones equimolares de 0.5 M son los más adecuados para que se realice la reacción de reducción. La morfología de los materiales revela polvos bidimensionales porosos y estables. Los materiales sintetizados fueron utilizados para estudiar la producción de Metano a partir de la electrorreducción de CO_2 en un medio alcalino de carbonatos. Los materiales se utilizaron como fotocatalizadores encontrando efectos singulares como la generación de efectos plasmónicos superficiales en el electrodo de ZnO/Ag que mejoro las reacciones de reducción. Se pudo obtener metano a razón de $3600 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. El electrodo de ZnO de limón presenta la mayor actividad fotocatalítica con valores que denotan una mayor densidad de corriente con un potencial más bajo. El electrodo de ZnO Neem también es apto para la electro-reducción aunque con una densidad de portadores de carga disponibles limitada por su conductividad tipo p.

Objetivos

Objetivo General

Estudiar el proceso electroquímico de reducción del dióxido de carbono para la formación de metano, entre otros compuestos, utilizando catalizadores fotoestimulados basados en materiales 2D.

Objetivos particulares de proyecto

- Sintetizar nanomateriales semiconductores tipo n y tipo p de ZnO mediante métodos de química verde.
- Caracterizar a los semiconductores de ZnO en sus propiedades ópticas y eléctricas.
- Utilizar el método analítico voltamperométrico y cronoamperométrico a condiciones de potencial constante para analizar la reducción electroquímica del CO₂, en presencia de ondas electromagnéticas de longitud visible.
- Establecer el mecanismo electroquímico para la obtención de metano a partir de la electro-reducción de dióxido de carbono a las condiciones experimentales determinadas utilizando espectrometría de impedancia electroquímica.

Hipótesis

La electro-reducción selectiva de dióxido de carbono en medio alcalino asistida por luz, para formar compuestos de carbono a bajo sobrepotencial, requiere de plasmones superficiales que se producen en el electrodo basado en ZnO bidimensional.

Capítulo 1 Marco teórico

1.1 Electro-reducción de CO₂

El CO₂ en su concentración natural en la atmósfera, obedece a un ciclo donde es adsorbido por las plantas y el océano para los procesos fotosintéticos produciendo O₂ y biomasa. Sin embargo, para el CO₂ excedente, producido por las actividades antropogénicas, se buscan alternativas que permitan disminuirlo como: la sustitución de fuentes de generación de CO₂ por renovables y limpias; Otras alternativas son la captura y almacenamiento inyectándolo al suelo y al océano; o el uso del CO₂ como materia prima para transformarlo [1] en especies energéticas de interés. Esta última opción cambia el papel del CO₂ de un residuo dañino a un recurso valioso [2].

Reaccionar el CO₂ implica reducir el Carbono e involucra un alto consumo de energía como lo muestra la Figura 1. El Carbono gana electrones en el cambio de compuesto, adicionando hidrógenos y separando al O₂.

La ecuación 1 presenta la reacción de hidrogenación del CO₂ para convertirse en metano (CH₄).

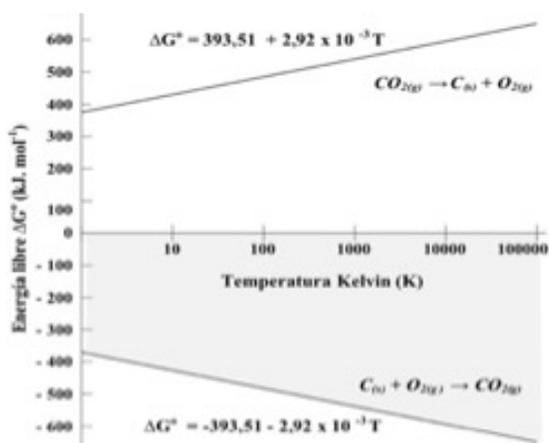
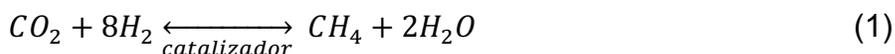


Figura 1: Diagrama de Ellingham, termoquímica de reacción: formación y descomposición del CO₂ [3].

La reacción de reducción del CO_2 es exotérmica pero no espontánea dado que tiene un potencial de -0.24 Volts vs electrodo de hidrógeno estándar (SHE) a un $\text{pH}=7$, por lo que para favorecerla una opción es incrementar la temperatura y la presión a 30 atm hasta alcanzar las condiciones de equilibrio a 587°C .

La electroquímica para la reducción de CO_2 permite valorizar productos energéticos importantes como el metano, metanol, CO , entre otros [2]. Este método reduce el consumo de energía en comparación con los métodos termodinámicos, aunque se requiera un potencial eléctrico externo para que se realicen las reacciones como se ilustra en Figura 2.

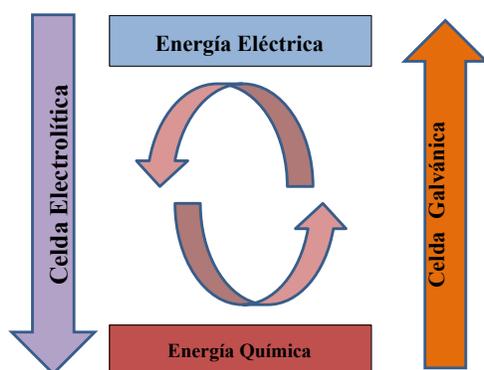


Figura 2: Ciclo electroquímico (propio)

Uno de los fundamentos teóricos en los procesos electroquímicos es la teoría de Arrhenius de disociación, que establece que un electrolito en solución forma especies cargadas eléctricamente llamadas iones y que, al aplicarles una corriente eléctrica directa a través de los electrodos, éstos se moverán al ánodo para que se lleven a cabo las reacciones de oxidación y al cátodo para las reacciones de reducción [4].

El proceso electroquímico de descomposición del CO_2 conlleva a un reto ya que por cada etapa de reducción se aplica un potencial de electrodo y se requiere una cantidad de electrones disponibles, como se muestra en la Tabla 1. Específicamente

como se puede observar para la formación de metano se requieren de 8 e⁻ por cada molécula de CO₂ y un potencial teórico de -0.24 V.

Tabla 1: Semi-reacciones de reducción del CO₂ y sus potenciales asociados [5].

Posibles semi-reacciones de reducción electroquímica de CO ₂	Potencial V vs SHE a un pH=7
$CO_{2(g)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCOOH_{(l)}$	-0.61
$CO_{2(g)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CO_{(g)} + H_2O_{(l)}$	-0.53
$CO_{2(g)} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow HCHO_{(l)} + H_2O_{(l)}$	-0.48
$CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)} + 4e^- \rightarrow HCHO_{(l)} + 4OH^-$	-0.89
$CO_{2(g)} + 6H^+_{(l)} + 6e^- \rightarrow CH_3OH_{(l)} + H_2O_{(l)}$	-0.38
$CO_{2(g)} + 5H_2O_{(l)} + 6e^- \rightarrow CH_3OH_{(l)} + 6OH^-$	-0.81
$CO_{2(g)} + 8H^+_{(l)} + 8e^- \rightarrow CH_{4(g)} + 2H_2O_{(l)}$	-0.24
$CO_{2(g)} + 6H_2O_{(l)} + 8e^- \rightarrow CH_{4(g)} + 8OH^-$	-0.25
$2CO_{2(g)} + 12H^+_{(l)} + 12e^- \rightarrow C_2H_{4(g)} + 4H_2O_{(l)}$	0.06
$2CO_{2(g)} + 8H_2O_{(l)} + 12e^- \rightarrow C_2H_{4(g)} + 12OH^-$	-0.34
$2CO_{2(g)} + 12H^+_{(l)} + 12e^- \rightarrow CH_3CH_2OH_{(l)} + 3H_2O_{(l)}$	0.08
$2CO_{2(g)} + 9H_2O_{(l)} + 12e^- \rightarrow CH_3CH_2OH_{(l)} + 12OH^-$	-0.33

La reducción fotoelectroquímica de CO₂ ofrece una ruta sostenible para reciclarlo buscando aumentar la baja eficiencia actual de otros procesos [6]. Sin embargo, la electro-reducción del CO₂ asistida con luz en agua, tiene varias problemáticas, una de ellas es la competencia de compuestos ya que la reducción del CO₂ requiere diversas etapas a un potencial cada una. En algunos casos, los potenciales catiónicos para la formación de H⁺, CH₄ u otros compuestos de interés son similares [7] por lo que se genera una competencia de reacción. Teóricamente en la electro-reducción asistida con luz de CO₂ presenta el obstáculo de la formación del radical (CO[•]) porque este paso de activación requiere un potencial de reducción mucho mayor de -1,9 V vs NHE que el de los productos deseados. En un caso ideal la semi-reacción de reducción de CO₂ consumiría solo los electrones fotoexcitados y la semi-reacción de oxidación generaría oxígeno o peróxido de hidrógeno a través de la oxidación del agua. Sin embargo, el CO₂ es una molécula lineal, lo que la hace termodinámicamente estable y cinéticamente inerte para ser reducida. Su baja afinidad electrónica y gran brecha de energía entre su orbital molecular ocupado

más alto (HOMO) y su orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) son los que limitan el proceso de reducción.

La electro-reducción fotoasistida de CO_2 con H_2O también depende de la solubilidad del CO_2 en el medio, por lo que la selección del electrolito y las condiciones del medio son de gran importancia.

1.2 Electrolitos

El electrolito es una sustancia que al diluirse (generalmente en agua por su carácter polar) se disocia formando iones que conducen la electricidad, moviéndose los cationes hacia el cátodo y los aniones hacia el ánodo.

El electrolito es fundamental en el proceso de electro-reducción fotoasistida, ya que interactúa con el reactivo y los compuestos intermedios influyendo en la reacción de reducción general. Existen diferentes tipos de electrolitos; fuertes como cloruro de sodio (NaCl) y débiles como ácido acético, ácidos como ácido clorhídrico (HCl) y alcalinos como hidróxido de potasio (KOH) o hidróxido de sodio (NaOH). Estos últimos, por sus propiedades electrolíticas y porque un exceso en OH^- en la superficie de los electrodos permite una mejor adsorción de CO_2 y una mayor producción de CH_4 [8] [9].

También se ha experimentado con disolventes orgánicos, como el metanol; así como con los que cumplen la función de electrolito, como el tetracianoborato de 1-etil-3-metilimidazolio puro ($[\text{emim}][\text{TCB}]$), el perclorato de litio, entre otros [10].

Debido a la baja solubilidad del CO_2 en el electrolito acuoso (33 mM/L en H_2O , 25 °C, 1 atm) los electrodos que convierten el CO_2 disuelto en el electrolito están limitados a una densidad de corriente máxima teórica menor a 35 mA/cm². Esto ocurre porque el CO_2 en baja concentración no se transporta lo suficientemente rápido a los sitios activos del electrodo, obligando a adicionar un sobrepotencial que solo resultará en una mayor formación de hidrógeno por reducción de agua [11].

Se debe tomar en cuenta que cuando el CO_2 se disuelve en el agua, se hidrata formando diferentes productos en equilibrio, como el ácido carbónico (H_2CO_3), el ion bicarbonato (HCO_3^-) y el ion carbonato (CO_3^{2-}). Estas especies son las que

compiten por adsorberse en el fotocatalizador siendo los iones activos para reducirse.

La disolución del CO₂ se presenta en varias etapas, primero pasando de la fase gaseosa, a la fase acuosa en el agua como lo muestra la ecuación 2.



Después, una parte del CO₂ se transforma en ácido carbónico (ecuación 3) y da paso al equilibrio ácido-base en el que participan diferentes compuestos carbonatados presentes en el agua.



El compuesto o ion predominante tiene una dependencia del pH; el dominio del ácido carbónico (H₂CO₃) se encuentra en un pH menor a 4.5; los bicarbonatos predominan en un intervalo de 7.5 < pH < 8.5; y en un pH arriba de 11.5 el ion dominante es el carbonato [12].

En pH bajos el ácido carbónico predomina como un ácido débil, con capacidad de generar iones (H⁺) disociándose y reacciona con los diferentes iones de carbono modificando su composición (ecuación 4).



Por su parte al disolver CO₂ en agua conservando un pH neutro, el CO₂ hidroliza el agua, aportando protones al medio y se transforma en un ion bicarbonato (ecuación 5).

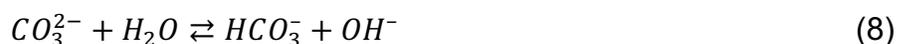


El ion bicarbonato tiene la característica de ser una sustancia anfótera dando protones al medio, transformándose a carbonato cuando el pH > 8.5 o captando protones del medio para convertirse en ácido carbónico cuando el pH < 7.5.

El aumento de pH del medio acuoso permite la carbonatación del CO₂. Al usar una base como un hidróxido como electrolito, los OH⁻ reaccionan con el CO₂ diluido para producir HCO₃⁻ y CO₃²⁻ de acuerdo con las ecuaciones 6 y 7.



Pero si se adiciona un carbonato al agua, como electrolito, hidroliza parcialmente al agua dando OH^- , lo que lo convierte en una base moderadamente fuerte como se observa en la ecuación 8.



Y el CO_2 , por su parte, puede reaccionar con los OH^- derivados de la hidrolisis del carbonato formado bicarbonatos como se expresa en la ecuación 9 capturando y fijando más CO_2 [13].



Se debe considerar que la solución del electrolito no sea diluida ya que existe una disminución significativa en la conductividad aniónica. Los aniones bicarbonato/carbonato $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ tienen 1/5 de la conductividad iónica del OH^- por lo que presentan limitaciones de difusión en concentraciones bajas. Este movimiento lento establece una densidad de corriente catalítica máxima de 10 mA/cm^2 para la reducción electroquímica del CO_2 [12].

1.3 Electroodos

Un componente importante en la electro-reducción fotoasistida de CO_2 con H_2O es el fotocatalizador y sus características como; la capacidad de adsorber al CO_2 y de generar pares electrón-hueco [14]. Teóricamente la aplicación del potencial específico permitiría seleccionar e incrementar la eficiencia de la reacción, sin embargo, la realidad es diferente lo cual dio pie a la investigación sobre los electroodos de Cu, Au, Ag, Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re, Fe, Co, Ni, grafito, grafeno, polímeros, entre muchos otros [15], [16], [41], [10].

Los electroodos metálicos son utilizados ya que la banda de conducción para su caso se encuentra pegada o traslapada a la banda de valencia, permitiendo que los electrones de su último nivel energético puedan desplazarse. Sin embargo, tienden a participar en la reacción y degradarse compitiendo con los compuestos de interés. Se han propuesto nuevos electroodos y electrocalizadores homogéneos, heterogéneos y moleculares, como complejos con metales, combinaciones de

metales oxidados con compuestos orgánicos, ejemplificados por el fac-ReCl(2,2'-bipiridina)-(CO)₃ [18]. Otros materiales fotocatalíticos que se usan son los que presentan respuestas en los intervalos de las ondas visibles, UV e IR como el TiO₂ [19], el TiO₂/Au[20] o electrodos de Au recubiertos con grafeno [21]. El tamaño, forma, la composición elemental y la estructura de los catalizadores son propiedades importantes. Sus diferencias facilitan o perjudican la foto-excitación, generación, transporte, almacenamiento y transferencia superficial de electrones y agujeros [22].

La selección y aplicación los materiales como electrodos dependen del medio utilizado, puede ser en medio gaseoso y en solución. En medio acuoso se presentan problemas como la afinidad del medio o de los electrolitos o del CO₂ con los electrodos por lo que también se experimenta con otros solventes [3].

Existen factores como la difusión molecular, las interacciones de los iones sobre los electrodos (procesos de sorción), cinéticas de migración de iones a los electrodos, sobrepotencial, entre otros que limitan y condicionan la selección y formación de productos por el método electroquímico, por lo que un elemento que ha contrarrestado algunos de estos factores son los catalizadores, estos tienen la función de favorecer el sentido y dirección de una reacción, ya sea disminuyendo el sobrepotencial requerido y que inhiban la competencia de la reacción de evolución de hidrógeno [42],[31],[23].

Otro objetivo del fotocatalizador es disminuir las etapas de reducción disponiendo de múltiples pares electrón-hueco que participen en la reacción lo que evitaría suministrar las altas energías de reorganización. Algunos materiales como el ZnO nanoparticulados (NP) al ser fotoestimulados generan estos pares electrón-hueco, logrando con los huecos, que el agua se ionice formando H⁺ y OH⁻. A su vez los electrones fotogenerados permiten transformar al CO₂, transfiriéndose electrones al carbono para reducirlo a C⁴⁻ y que se pueda enlazar con los H⁺[24].

Para poder incrementar la eficiencia de estos materiales se busca que se tenga la mayor cantidad de superficie tanto para la adsorción, como para la fotoestimulación.

La nanotecnología ha permitido incrementar el área de contacto, la cual depende de la cantidad de dimensiones presentes en el material.

Los materiales 3D son los de menor superficie ya que se limita a los planos superficiales lo que minimiza la adsorción del CO_2 , por su parte los materiales 2D pueden aprovechar más eficientemente la superficie del material ya que muchos cristales están en contacto por un lado con el electrodo y por el otro con CO_2 y la luz [25]. Aunque los materiales 1D pudiera tener una mayor superficie, las propiedades de estas nanopartículas pueden verse modificadas afectando los procesos de sorción.

1.4 ZnO

Actualmente se crean muchos fotocatalizadores de semiconductores con el fin de mejorar el rendimiento de la reducción electroquímica de CO_2 , buscando mejorar la absorción de luz, la separación de las cargas fotogeneradas, el transporte de los portadores de carga e incrementar el número de sitios activos del fotocatalizador. El objetivo de todo ello es reducir la barrera cinética de la reacción [26]. Sin embargo, muchos fotocatalizadores todavía sufren agotamiento, se inactivan y se deterioran, presentan una baja recolección de luz, una recombinación rápida de pares de electrones-huecos fotogenerados y tienen una débil adsorción e interacción entre las moléculas de CO_2 o de sus iones activos como CO_3^{2-} y HCO_3^- y la superficie de los fotocatalizadores [27].

Algunos óxidos tienen una gran actividad catalítica para la producción de gases reducidos a partir de la solución de salinas. Por lo tanto, existe un interés por estos óxidos como materiales de electrodos para la electro-reducción de CO_2 fotoasistida.

De forma particular el ZnO es un Óxido, que llama la atención por sus propiedades, que se pueden aprovechar y modificar para catalizar el CO_2 adsorbido a productos variables. El ZnO es un material semiconductor en forma cristalina con dos fases, la blenda y la wurtzita siendo esta última la más estable en condiciones ambientales

(ver Figura 3). Pertenece al grupo II-VI, Tiene una brecha de banda de 3.37 eV y una energía de enlace al excitón de 60 meV. Sus parámetros de red son $a=b=0.3296$ nm y $c=0.5206$ nm.

Su superficie es polar lo que genera superficies con carga positiva (0001) y negativa $\bar{0}\bar{0}\bar{0}\bar{1}$. Su morfología es muy variada específicamente las nanoestructuras, pueden ser en forma de anillos, cilindros, tubos, cables, hojuelas, esferas, entre muchas otras [28], [46], [30]. El ancho de banda en el ZnO es parecida al del TiO_2 , además ya ha sido utilizado con éxito en procesos fotocatalíticos de electrooxidación debido a sus características ópticas y estructurales [25].

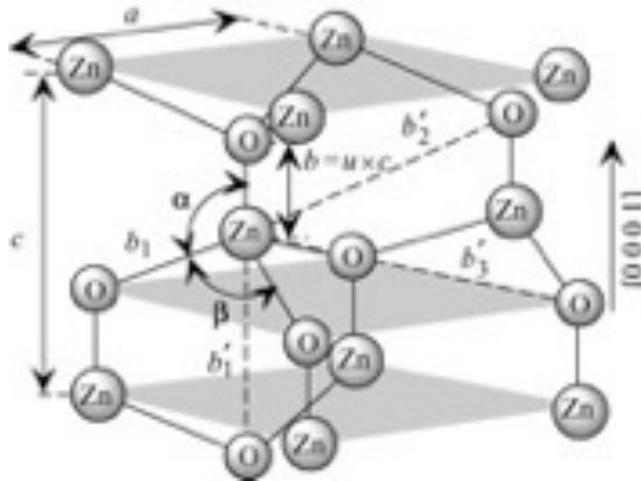


Figura 3. Representación esquemática de wurtzita con sus componentes de red [28].

De forma natural el ZnO tiene una conductividad de tipo n que se asocia con todas las propiedades ya mencionadas, como material bidimensional (2D) tiene un área superficial alta y un punto isoeléctrico también alto (9.5) que le permite inmovilizar moléculas con un punto isoeléctrico bajo como las biomoléculas [31].

Existen varias formas de manipular al ZnO para poder cambiar sus propiedades físicas, una de ellas es generar defectos en la red, como vacancias de átomos o átomos intersticiales, lo cual puede llevar a obtener materiales 2D de ZnO [48]. Disminuir la dimensión del ZnO permite modificar y mejorar sus características [49]. El ZnO 2D adquiere propiedades optoelectrónicas, electromecánicas y piezoelectrónicas que se pueden aprovechar para construir fotocatalizadores en sistemas

electroquímicos [34] que ayuden a la reducción de CO_2 . El uso del ZnO 2D como electroánodo en estado sólido, inmerso en un medio acuoso alcalino, ha mostrado alta fotoactividad en el espectro UV y visible [50], [35]. Sin embargo, existen muchos problemas para controlar la cantidad y tipos de defectos en la red del ZnO para conformarlo 2D. Uno de ellos es la limitación de la concentración de los defectos ya que un exceso pudiera derivar en la inestabilidad del ZnO. Esta limitante es causada por la velocidad de crecimiento y las energías de formación principalmente [51].

Por otro lado, también existe un gran interés en la producción del ZnO tipo p ya que por sus propiedades optoelectricas, ha mostrado una mejor selectividad en la adsorción de materiales, capacidad de adsorción óptica y generación de carga y sitios activos sobre la superficie donde se involucran procesos de reacción [36]. Por lo que también podría utilizarse como fotocátodo en el proceso de electro-reducción del CO_2 asistida con luz.

También el ZnO tipo n y p tienen la capacidad de ser fotoestimulados y generar pares electrón hueco, y son estables en medios alcalinos, de igual forma se pueden hacer combinaciones entre el ZnO el mismo TiO_2 o con otros metales como Ag o Pd. y doparlo con el objetivo de modificar las superficies activas e incrementar la eficiencia.

El ZnO es un óxido semiconductor atractivo para la captación de luz debido a su banda prohibida (B_g) de energía de 3.37 eV, con un rango similar al de la luz visible, a pesar de que no presenta estados electrónicos normalmente disponibles [37]. En el ZnO a 0 K los estados de energía de la banda de valencia (VB) se encuentran ocupados por electrones en el estado fundamental, mientras que los estados de la banda de conducción (CB) están desocupados. A temperaturas más altas, algunos electrones se excitan y pasan a la CB por lo que la distribución de densidad de electrones se caracteriza por el nivel de Fermi del ZnO [38] [9]. Cuando el ZnO es iluminado y absorbe un fotón con energía igual o superior a la banda prohibida, un electrón se excita desde el VB a la CB, dejando un hueco. Esto significa que las poblaciones de ambos portadores de carga son más grandes que en el equilibrio. Los electrones pueden migrar a la superficie y eventualmente transferirse a las

moléculasceptoras de CO₂ o iones como carbonato y bicarbonato, iniciando así el proceso de reducción.

Se ha reportado que óxidos como el ZnO generan plasmones superficiales (SP por sus siglas en inglés) al ser fotoestimulados. A estos materiales semiconductores se les han encontrado diversas ventajas entre las que destaca la posibilidad de ajustar la longitud de onda que pueda generar los SP e incrementar la densidad de portadores de carga [43]. Los plasmones superficiales son ondas no homogéneas que se propagan en una superficie limitada y son generados por oscilaciones coherentes de electrones libres, que son los portadores de carga que se encuentran en la banda de valencia de los materiales, que, al aportarles energía lumínica, generan los plasmones superficiales [44]. Los SP en semiconductores tiene muchas dependencias que están vinculadas a la polarización del material, la concentración de portadores de carga, la estructura de las bandas, la estructura cristalina del material, impurezas y la concentración de ellas, forma y tamaño de las partículas, entre otras variables [45].

Una forma de manipular estas propiedades de los semiconductores como el ZnO, es manipulando el tamaño, dado que conforme se reduce, también se confinan a los átomos y electrones a espacios pequeños, esto a su vez modifica la conductividad tanto térmica como eléctrica y la interacción con las ondas electromagnéticas [21]. Además de que las mejoras de características morfológicas, estructurales y optoelectrónicas del ZnO permiten la posibilidad de reducir la tasa de recombinación del par electrón-hueco y promover la formación de radicales o compuestos intermedios para la electro-reducción de CO₂ fotoasistida.

1.5 Síntesis de ZnO

Los métodos de síntesis permiten controlar racionalmente, tanto la forma (partículas, tubos, cilindros), como el tamaño y la dimensionalidad (1D, 2D y 3D) [25] de los materiales nanoparticulados como el ZnO. También promueven la adaptación y condicionamiento de propiedades del ZnO para una aplicación

específica como clínica, veterinaria, electrónica, energética, entre otras [7,18,20–22,42–49].

Los trabajos de síntesis de materiales pretenden mejorar las propiedades de los semiconductores modificando su estructura de tal forma que se aumente la energía de la banda de valencia para disminuir la banda prohibida. Otro objetivo de la modificación de la estructura es mover la banda de conducción a potenciales más reducidos. También, se desea mejorar la formación de excitones reduciendo la recombinación de cargas; y controlar las morfologías con una gran superficie y múltiples sitios fotocatalíticamente activos. Además, se busca que absorba la luz en el intervalo visible [38].

La nanotecnología ha exigido el incremento de métodos variados para la producción de partículas específicas. Hasta el momento todos los métodos de síntesis se pueden categorizar por dos tipos; las aproximaciones de arriba hacia abajo (top-down) y las aproximaciones de abajo hacia arriba (bottom-up).

La mayoría de los métodos top-down son de tipo físico con el objetivo de formar partículas pequeñas a partir de partículas grandes. Consisten en disminuir el tamaño por medio de fragmentaciones ya sea impactando entre partículas del mismo material o utilizando otro material como impactante. También implican un alto costo en energía y equipos complejos. Los métodos bottom up, hacen uso de métodos físicos (mecánicos y energéticos) y químicos. Se inicia con átomos y moléculas, juntándolos por medio de reacciones químicas o fuerzas como cohesión, hasta formar el material. Se caracterizan por consumir menos energía que los top-down [45], [50]. La Tabla 2 presenta una variedad de métodos de síntesis descritos en diferentes trabajos.

Tabla 2: diferentes métodos y su tipo de aproximación.

Top-Down	Referencias
Molienda	[46],
Exfoliación	[50]
Aleación mecánica	[50]
Electrospinning	[50]

plasma	[50]
Anodizado	[50]
Litografía por nanoimpresión	[47]
Evaporación térmica	[48]
Bottom-up	
Epitaxia de haz molecular	[50]
Electrodeposición	[50]
nanolitografía.	[47]
Hidrotermal	[48]
Deposición química de vapor	[48]
Irradiación con microondas	[48]
Coloidal	[49]
Reducción fotoquímica	[48]
Dendrímeros	[48]

La producción de óxidos como el ZnO se han incrementado a través de técnicas convencionales de síntesis, en ambas aproximaciones. El ZnO es naturalmente un semiconductor de tipo n por lo que la síntesis se enfoca a mejorar sus propiedades sin modificar su tipo de conductividad. El dopaje de tipo n se típicamente logra mediante los elementos del grupo IIIB Al, Ga e In como elementos de sustitución para Zn [51] aunque se pueden utilizar otros sustituyentes. La realización de ZnO de tipo n y tipo p es un paso importante para valorar sus desempeños en los procesos de electro-reducción asistida con luz. Sin embargo, el control de las características del ZnO por medio de las síntesis convencionales y el dopaje sigue siendo un reto. Al igual que la mayoría de los semiconductores de banda ancha, el ZnO tiene el problema de dopaje "unipolar" [52] y presenta codependencias con los mecanismos de difusión, la degradación del material y muchos otros fenómenos.

Para la fabricación de ZnO tipo p el dopaje tiene una baja probabilidad de ionización de los portadores de carga positivos por la alta energía de ionización que puede manejar y repercute en una baja concentración de los portadores. La capacidad del ZnO que tiene de autocompensación por los defectos nativos es otra limitante ya que los portadores se vuelven electrónicamente inactivos debido a la compensación

entre los aceptores sustitucionales y los aceptores que forman centros parecidos a los donantes [53], [54].

Existen varios métodos utilizados para la síntesis y dopaje de ZnO tipo-p entre los que se encuentran la descomposición ZnO_2 a alta temperatura, que permite controlar la concentración de vacantes de oxígeno en la síntesis de ZnO [55], sin embargo, el material sintetizado tiende a autocompensar esas vacancias por lo que puede presentar una metaestabilidad. La técnica de epitaxia de haz molecular (MBE) asistida por plasma con fósforo (P) como dopante, ha logrado incrementar la densidad de aceptores y disminuir la concentración de vacantes de oxígeno en la formación de ZnO tipo-p [56], aunque todavía no se alcanza una concentración de portadores de carga significativa y más con respecto al consumo de energía utilizado en la síntesis y la impurificación. La deposición sol-gel con Na como impureza incrementa la concentración de portadores de carga positivos [57], sin embargo, se corre el riesgo de que la interacción con la impureza de Na limite la calidad del ZnO tipo-p.

La impurificación con Nitrógeno, o con los elementos del grupo IA, IB, y VA como el Li, Na y K; Ag, Cu y Au; y P, As y Sb respectivamente [58] presenta problemáticas debido a que los dopantes del grupo IA tienen la dualidad al comportarse como donantes de electrones o como aceptores de la misma carga, dependiendo de la interacción en la red. Como aceptores impiden que se logre el exceso de portadores de carga positivos. Los elementos del grupo IB requieren condiciones ricas en oxígeno para el dopaje y poder sustituir átomos de Zn. Por su parte los elementos del grupo VA presentan un comportamiento de aceptor en la red de ZnO presentando el mismo problema que el grupo IA.

También existen otros elementos con los cuales se dopa el ZnO para producir el material con conductividad tipo-p, como el Al y el Ga [59]. Presentan la problemática de la alta energía de ionización asociada a un nivel de aceptación profundo lo que provoca que la ionización de las vacancias sea poco probable. Los espacios vacantes entonces se vuelven electrónicamente inactivos debido a la compensación

entre los aceptores sustitucionales y los aceptores que forman centros parecidos a los donantes [60].

La síntesis de nanomateriales de ZnO bidimensionales (2D) ofrecen varias propiedades interesantes por la mayor relación superficie-volumen, las grandes áreas de superficie específica y espesor atómico. Todo esto puede proporcionar una mayor cantidad de sitios activos para la adsorción/desorción de moléculas a reducir. Además, en comparación con los materiales a granel, la gran cantidad de sitios activos en los materiales de ZnO nanoestructurados 2D, incrementan la difusión y reactividad superficial [61].

Kumar et al (2021) [62] sintetizaron un ZnO 2D poroso utilizando un método hidrotermal de un solo paso y con tratamiento térmico para ajustar la cantidad de poros. La síntesis tuvo como fin investigar el efecto del tamaño del poro/agujero en la detección de H₂ a temperatura ambiente, encontrando la mayor respuesta en el sensor 2D ZnO@400 poroso. El incremento de la eficiencia se le atribuye al efecto sinérgico del 2D y la red porosa de ZnO que pueden ofrecer sitios más activos para las moléculas de gas H₂.

Han sintetizado 2D ZnO/Au mediante el uso de una estrategia química húmeda simple. Utilizaron nanopartículas de oro recubiertas de PVP en la síntesis de ZnO para una morfología 2D similar a escamas de un espesor de alrededor de 30-40 nm. El material 2D ZnO/Au fue utilizada para degradar colorante con reacciones fotocatalíticas con una eficacia del 99 % en condiciones de luz visible [63].

También se ha utilizado procesos hidrotermales simples de un solo paso para modificar la morfología y el grosor de ZnO nanoestructurado en forma de placas de a 2D con un espesor de 15 nm. Este material mostro características de optimización para la detección de NO₂ gracias a su gran superficie [64].

Además de estas particularidades, las desventajas generales, de todos estos métodos de síntesis e impurificación es que requieren de compuestos químicos peligrosos, generan residuos ya sea de manejo especial o peligrosos y consumen una gran cantidad de energía para que se efectúen [65]. Por lo que un método emergente de uso reciente es la síntesis verde o de química verde.

Las síntesis por química verde son muy variadas ya que se pueden usar compuestos orgánicos provenientes de microorganismos, biomoléculas o extractos de plantas. En este último caso se puede utilizar todas sus partes como raíces, tallos, hojas, pétalos, frutos, sabia y semillas. La síntesis por química verde son procedimientos de pocos o un solo paso, que usan sustancias inocuas o poco tóxicas por lo que es seguro y limpio. Otras ventajas de esta síntesis es que muchas de las plantas utilizadas son abundantes o indeseables y se consume menos energía en el procedimiento que en las síntesis convencionales, lo convierte a estas en rentables [39], [66].

La mayoría de las síntesis por química verde, se realizan mezclando el extracto y el precursor en proporciones que dependen de factores como la relación estequiométrica, el estado de agregación del precursor, entre otros. La temperatura y los valores de pH dependen del material a sintetizar y el precursor usado, por ejemplo, para la obtención de ZnO se manejan temperaturas mayores al ambiente y valores de pH ácidos-neutro. En todos los casos se debe separar el material sintetizado del disolvente, típicamente por secado y en algunos casos se da un tratamiento térmico [68], [69]. Los precursores usados son sales que aportan el metal (cátodo) del óxido que se forma. Para formar ZnO se utilizan sales precursoras como $Zn(NO_3)_2$, acetato de zinc $[Zn(CH_3COO)_2] \cdot 2H_2O$ [70], cloruro de zinc $ZnCl_2$ [71], entre otras.

Por su parte los compuestos orgánicos le confieren al ZnO características particulares ligadas a estos compuestos, como impurezas de metales que crean matrices internas o externas a los materiales. Los compuestos orgánicos asociados con la síntesis son sustancias activas como metabolitos, enzimas o cofactores (metabolitos secundarios) presentes en las plantas. Los metabolitos primarios de los organismos autótrofos fotosintéticos son carbohidratos, proteínas y lípidos que permiten al organismo vivir. Los metabolitos secundarios como los terpenoides, carotenoides, flavonoides y alcaloides son usados por las plantas para responder a un estímulo externo. En la química verde se utilizan los metabolitos secundarios como activadores de reacción dado que tienen la capacidad de formar complejos

en presencia de metales, por lo que pueden favorecer o condicionar la formación de materiales con crecimiento de sus dimensiones [55], [67], [72], [73].

La presencia y/o abundancia de los metabolitos ha dirigido la investigación hacia diversos árboles, arbustos, hiervas y pastos. *Moringa oleífera*, *Stevia*, *Cassia fistula* (lluvia de oro), *Trifolium pratense* (trébol rojo), *Ocimum basilicum* (albahaca), *Lycopersicon esculentum* (jitomate), *Citrus sinensis* (naranja), *Citrus paradisi* (toronja) y *Citrus aurantifolia* (limón), son algunos ejemplos [66], [74], [75], [76], [77], [78].

Una de las plantas seleccionadas en este proyecto para hacer los extractos son las hojas de Neem, *Azadirachta indica*, que es un árbol de tipo medicinal originario de la India. Su propagación es de tipo vegetativa y por semillas [79]. Está distribuido en varios países del mundo, y en México en varios estados [80]. Se le han atribuido propiedades curativas como antiséptico, antiviral, antipirético, antimicrobiano, antiinflamatorio [81] y de forma reciente estudios formales han encontrado que tiene actividad antioxidante y un efecto de inhibición de células cancerosas [82].

Entre los compuestos tanto químicos como metabólicos que contiene el Neem se encuentran los Terpenos como la Azadiractina, azadiractanina, nimbina, entre otros; los Ácidos como el ácido tánico, linoléico, oleico y más; Flavonoides como la Rutina y la quercetina; minerales como el calcio, magnesio potasio, fósforo (frutos) y azufre (semillas); así como cumarinas, entre otros tantos compuestos [83], [84], [85], muchos de estos compuestos sirven como agentes reductores para la síntesis de óxidos.

Otra planta seleccionada para obtener los extractos es el *Cymbopogon citratus* conocido comúnmente en México como zacate limón o té limón. Es una planta que pertenece a la familia de las gramíneas o poáceas con más de 120 especies. Se cultiva en casi todos los países tropicales y subtropicales. Se usa en perfumería, cosméticos, preparaciones farmacéuticas y se emplea en la medicina tradicional en diversas partes del mundo [86]. El olor característico a limón se lo otorga el **citral**,

principal componente activo de esta planta. Diversos estudios han demostrado que cuenta con una variada combinación de compuestos como alcaloides, flavonoides, terpenos que presentan efectos antimicrobianos, antifúngicos [87] y citotóxicos en cultivos de células tumorales [88].

La síntesis verde permite modificar las propiedades optoelectrónicas y plasmónicas del semiconductor. Las características se pueden mejorar al incorporar impurezas como Mg (procedente del extracto de la planta) al semiconductor ZnO dando respuestas favorables en la emisión de electrones bajo radiación UV-vis. La interacción de la impureza con el ZnO permite mantener o modificar su conductividad y su tipo, creando defectos intrínsecos como oxígeno intersticial (O_i), vacantes de (V_o) y zinc intersticial y sustituciones de Zn. [89], [90]. La síntesis verde permite crear un exceso de Zn en la superficie de la celda unitaria [91] así como modificar el ancho de banda prohibida [92] [93].

Los fotocatalizadores típicamente se soportan sobre materiales conductores como carbón o como metales que permitan la transferencia de electrones. Para el ZnO se puede usar un electrodo de plata elemental (Ag^0) como soporte, el metal actúa como aceptor de electrones para evitar la descomposición reductora de ZnO. Además, la Ag metálica puede acelerar la tasa de transferencia de masa causada por la resonancia plasmónica [27]

1.6 Caracterización de ZnO

Los análisis que permiten caracterizar al ZnO deben ser cuidadosamente seleccionados dependiendo de las propiedades de interés. En primera instancia se busca la identificación de la muestra verificando su estructura y forma. En segundo lugar, se buscan las variaciones o deformaciones que pudiera tener y el cambio en las propiedades que ello ocasiona.

Existen muchas técnicas de análisis que se utilizan para poder caracterizar a los semiconductores como el ZnO sin embargo para la caracterización de la estructura

del cristal el método más recurrente es por difracción de rayos X (XRD) [94] aunque se puede apoyar con espectroscopia Raman. Para conocer la composición se utiliza la Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS). La morfología del material se puede analizar con microscopía de barrido con electrones (SEM) [95] la cual permite identificar la forma de las partículas o material a escalas de 100 nm. Las características ópticas se pueden analizar con espectroscopía de Fotoluminiscencia y con reflectancia difusa. Las propiedades eléctricas se pueden determinar con los análisis termoeléctricos vinculados con Efecto Seebeck y con análisis electroquímicos.

Específicamente, los estudios electroquímicos permiten analizar la reducción del CO_2 , la cinética de reacción, concentración de producto generadas, mecanismo de transferencia de electrones, y estado químico de los reactivos en la solución. El objetivo de estos estudios es obtener información que permitirá caracterizarla reducción electroquímica del CO_2 .

Generalmente se miden cuatro parámetros; El potencial y su gradiente que indican la cantidad de energía involucrada en la reducción del CO_2 . La corriente o propiamente dicho la densidad de corriente que dimensionan el flujo de electrones en las etapas de reducción. La carga que denota el número de electrones usados por equivalente. Y finalmente el tiempo o la duración del experimento.

Existen técnicas como la voltamperometría, que utilizan un barrido de potencial que presenta velocidad constante. La voltamperometría de barrido lineal específicamente, es una técnica electroquímica potenciodinámica que se puede emplear para estudiar los mecanismos de reacción de reducción de CO_2 registrando la intensidad de corriente generada durante el barrido de potencial.

Los intervalos de potencial de la voltamperometría deberían obedecer a los potenciales termodinámicos reportados para la reducción del CO_2 . Sin embargo, el intervalo se escoge teniendo en cuenta el potencial en los que se produce la reducción controlada por difusión del CO_2 a un producto específico, al electrodo de referencia utilizado y al catalizador. Por ejemplo, para producir metanol con un electrodo compuesto de C-P y-Sn-Zn y un electrodo de referencia de hidrógeno

(RHE) el potencial se encuentra por $-0.5V$ [96]. O para producir metano con un catalizador de $ZnO-Cu_2O$ de $-0,45 V$ frente a $Ag/AgCl$ [97]. O utilizando catalizadores como TiO_2 se requiere de un potencial con $-1.4V$ hasta $-1.8V$ vs $Ag/AgCl$ [98].

Un sistema puede mostrar un comportamiento reversible, cuasirreversible o totalmente irreversible dependiendo de la velocidad de barrido de potencial empleada. La aparición de efectos cinéticos depende del tiempo ventana del experimento, que es esencialmente el tiempo necesario para recorrer la onda de voltamperometría de barrido lineal. A velocidades de barrido pequeñas los sistemas presentan reversibilidad; mientras que a grandes velocidades de barrido se presenta un comportamiento irreversible. Por lo que al variar la velocidad de barrido se puede estudiar la cinética de las reacciones o bien, detectar la aparición de productos intermedios en procesos redox.

La reacción de electro-reducción del CO_2 se puede ver afectada de forma significativa debido a la velocidad de barrido del análisis voltamperométrico. Esto debido a que, con una velocidad de barrido baja, se presenta el fenómeno de pasivación del electrodo y por ende la disminución de la eficiencia de la reacción. Por el contrario, las altas velocidades de barrido presentan el riesgo de omitir ciertas reacciones que pudieran llevarse a cabo.

Una forma de evaluar la actividad fotocatalítica del ZnO en el proceso de reducción fotoelectroquímica de CO_2 es mediante el uso la Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Específicamente se utiliza para la descripción de los fenómenos que ocurren en la interfase electrodo-electrolito [99], tales como la adsorción de reactivos como el carbonato y bicarbonato, la transferencia de cargas que se llevan a cabo durante el proceso multielectrónico de la reacción de reducción de CO_2 , así como de compuestos químicos o iones que participan en la reacción. La EIS permite distinguir reacciones a tiempos constantes asociadas con diferentes velocidades [100]. Con la técnica EIS, en el dominio de la frecuencia, se puede obtener información del comportamiento de la reducción de CO_2 y las contribuciones

individuales de los diversos factores como la resistencia óhmica, la activación del CO_2 o de iones, el transporte de masa, que determinan el rendimiento de la reacción.

Capítulo 2 Desarrollo experimental

2.1 Extracto de de *Azadirachta indica* (Neem) y de *Cymbopogon citratus* (pasto limón)

Las hojas se obtuvieron de un Neem joven de 5 años y el pasto limón se obtuvo de una planta de jardín de 2 años. Todos se encuentran en la región oriente de Morelos, México.

Para cada planta, las hojas se cortaron y se lavaron para eliminar el polvo, y se retiró el agua de lavado (ver Figura 4a). Se pesaron 20 g de hoja fresca de Neem y para la planta de pasto limón se pesaron 10 g de hoja seca. En cada caso se mezclaron las hojas con 110 ml de agua desionizada en un matraz de bola y se calentó a 80°C con agitación a 300 rpm durante 1 hora utilizando un condensador (con refrigerante a temperatura constante de 4° C) para evitar pérdidas por evaporación. Pasado ese tiempo se dejó enfriar cada mezcla y los extractos se filtraron con una malla de nylon de 1 mm de poro, después se filtraron utilizando papel filtro de 20 micrómetros para separar las hojas y sólidos formados, finalmente se conservaron los extractos en frascos oscuros a 4°C para su uso posterior (ver figura 4b).



Figura 4: a) planta seleccionada (Neem) y b) extracto

2.2 Síntesis de materiales de ZnO.

Se realizaron síntesis de ZnO por cada planta y se siguió el mismo procedimiento. En cada caso se vertieron 50 ml de extracto en un matraz bola con fondo plano de 250 ml y se le adicionaron 50 ml de agua. Se calentó el contenido del matraz hasta alcanzar y mantener constante $80^{\circ} \pm 3^{\circ}$ C, siempre en agitación a 350 rpm utilizando un agitador magnético. En este punto se le adicionaron 0.2 g/min hasta completar 5 g de la sal precursora $Zn(NO_3)_2$ equivalentes a una concentración de 0.35M de Zn. Acto posterior se instaló el sistema de recirculación, utilizando un condensador de tipo serpentín y una bomba de refrigerante a 16° C. el matraz se estabilizó a $70^{\circ} \pm 3^{\circ}$ C y mantuvo la agitación durante 1 hora, donde se consideró que concluyó la reacción tornándose lechosa la solución como se observa en la Figura 5a; el líquido resultante se vertió en un vaso de precipitado donde se llevó a sequedad a $80^{\circ} \pm 3^{\circ}$ C hasta que se formó una pasta, luego una costra y finalmente polvo acompañado con una autoignición incrementando el volumen del material. En estos últimos pasos se apoyó el proceso de secado utilizando una espátula que permitió despegar la pasta y/o costra espumosa como se observa en las Figuras 5b y 5c. Conforme se secó el material sintetizado, se presentaron cambios de coloración desde un verde lechoso pasando a un café oscuro y amarillo, hasta obtener un polvo blanco y café.

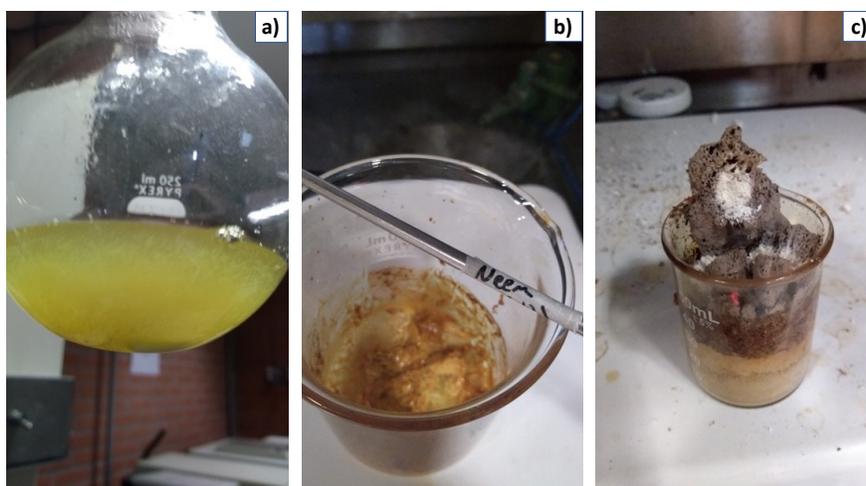


Figura 5: a) Suspensión formada luego de reaccionar el precursor con el extracto verde. b) Secado. c) Autoignición del material

Finalmente, se le realizó un tratamiento térmico (Figuras 6a y 6b) a $400^{\circ}\pm 1^{\circ}$ C durante 1 hora con flujo de aire en una mufla Yamato FO100CR. Concluido el proceso se almacenó en un contenedor aislado de la luz para evitar las fotoestimulaciones no controladas, para su caracterización y usos posteriores.

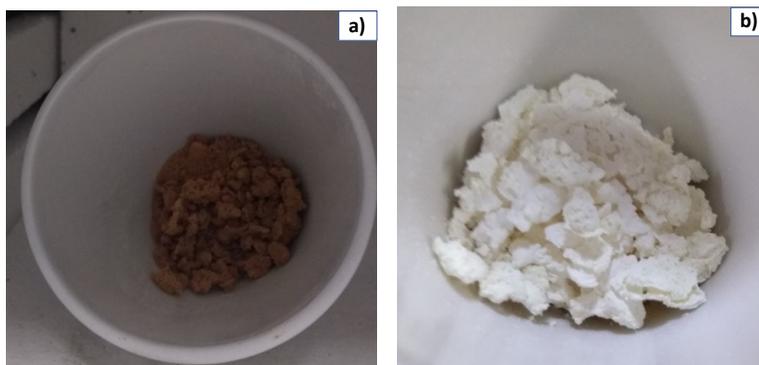


Figura 6: a) Material de ZnO antes del tratamiento térmico. b) Material de ZnO después del tratamiento térmico.

2.3 Caracterización

Las caracterizaciones se realizaron en el Instituto de Energías Renovables como sigue:

La morfología se utilizó un equipo SEM/EDS Hitachi S-5500 el cual también permitió determinar la composición atómica de los materiales. Se utilizaron placas de cobre donde se depositaron los materiales a analizar. La microscopía de barrido con electrones (SEM) al que se recurre para identificar la morfología de las partículas. Este análisis consiste en barrer la muestra con un haz electrones los cuales al contacto con la muestra estos son dispersados con una intensidad diferente a la emisión lo cual es interpretado como una imagen o composición [101].

Para obtener la banda prohibida de los materiales se realizaron análisis de reflectancia difusa con un espectrofotómetro de escaneo UV-VIS-NIR SHIMADZU UV-3101PC. El intervalo de análisis fue de 250 nm hasta 2500 nm con variaciones de 2 nm utilizando un blanco para la línea base de BaSO₄. La muestra se manejó en forma de pastilla de 6 mm de diámetro por 4 mm de espesor.

En el análisis estructural se utilizó un difractómetro de rayos x Rigaku, modelo Ultima IV y la tarjeta 01-080-0075, trabajando con un espectro que registro valores de 2theta operada a 40 kV y 44 mA.

En los análisis Raman y fotoluminiscencia se utilizaron un láser de estado sólido verde de 50mW con una línea de 515 nm, además se utilizó un detector CCD Horiba synapse y un espectrómetro Horiba iHR550 con una rejilla 1800 grooves/mm para Raman y otra rejilla de 600 grooves/mm para luminiscencia.

La técnica Raman utiliza la dispersión de la luz de la siguiente forma; Sobre una red cristalina incide un fotón que interactúa inelásticamente con esta, y crea o destruye un fonón, cuando el fotón se dispersa lleva información de la frecuencia del fonón, lo que permite identificar y caracterizar estructuras cristalinas a través de los enlaces, los defectos y el estrés analizando las vibraciones fundamentales y los modos normales de vibración. Los movimientos de vibración de una molécula se pueden descomponer en oscilaciones en las que los átomos se mueven en fase y que se llaman modos normales de vibración, cada uno de los cuales tiene una frecuencia característica. Algunas de estas pueden identificarse utilizando la espectroscopia Raman.

La fotoluminiscencia ocurre por la creación de un fotón como consecuencia de la recombinación radiativa entre electrones y huecos excitados. Lo que se relaciona con la radiación emitida por un cristal después de haber sido excitado ópticamente, esto permite medir la luz que emite el material que se estudia en función de la longitud de onda cuando es irradiado con fotones con energía mayor a la de la banda prohibida del material.

Se verificó la conductividad del material por el efecto Seebeck, con una prueba de punta caliente analizando los cambios de pendiente de la tensión transitoria producida en función de la diferencia de temperatura de una pastilla del semiconductor sintetizado de 6 mm de diámetro y 2 mm de espesor formado por 100 mg de 2D-ZnO y prensado a 100 kg-f. Se utilizó ZnO comercial y grafito como comparativos de validación. El experimento se realizó aplicando excitación térmica de punto caliente en la superficie de la pastilla utilizando una punta caliente a 90 °C. La temperatura se midió con un termopar en la punta y se verifico con un

termómetro infrarrojo marca Fluke modelo 561. La mayoría de los portadores de carga generados térmicamente se recogieron en una punta fría a 20°C (una T = 70°C) situada a 2 mm de la punta caliente. Un multímetro altamente sensible registró el voltaje frente a los cambios de tiempo.

2.4 Caracterización electroquímica.

Se realizaron análisis de la electro-reducción fotoasistida de CO₂ y de la influencia del electrodo y de los electrolitos a diversas concentraciones, así como el efecto plasmónico que se generan en el ZnO sobre la electro-reducción.

2.4.1 Electroodos de trabajo

Se diseñó un electrodo de trabajo de lámina de plata esterlina 925. El electrodo se aisló con resina de epóxica dejando un espacio expuesto con un área laminar de 0.25 cm² a la cual se le imprimió 300 µg de ZnO tipo p de Neem, utilizando como adhesivo pasta de plata Dupont PV416. El mismo procedimiento se realizó con ZnO tipo n de limón y ZnO Comercial (EMSURE® ACS, Reag. Ph Eur) para obtener 3 electrodos. También se utilizó un electrodo solo, sin impresión de ZnO para asegurar que los procesos fotocatalíticos los realizan los ZnO sintetizados y no la plata.

2.4.2 Media celda

Se utilizó una media celda de vidrio de 100 ml de 3 electrodos, con una doble chaqueta externa de PVC para control de luz. Los electrodos de trabajo fueron ZnOp/Ag de Neem, ZnOn/Ag de limón, ZnOn/Ag comercial y Ag. En todos los casos se uso un contra-electrodo de malla de níquel y un electrodo de referencia de Ag/AgCl, KCl saturado (V_{Ref}). El trabajo en condiciones con luz se realizó por medio de la chaqueta doble que crea una ventana para la incidencia lumínica controlada. La fuente de luz puntual fue con una lámpara de luz blanca de 1 W que no emitía radiación UV y se alimentaba con dos LED RGB (diodo Temkin, perlas LED blancas frías, chip de lámpara de 1 vatio, 3V-3.4V)

2.4.3 Electrolito

Como electrolitos se utilizaron soluciones acuosas 0.3M, 0.5M y 1M de KOH, KHCO₃, NaHCO₃ y Na₂CO₃. Para la saturación de CO₂ se burbujeo este gas a razón de 50 ml/min a 20 PSI durante 30 min a 40 ml de cada electrolito en la celda electroquímica.

2.5 Método de síntesis y mecanismo de reacción

Existen diversas variantes metodológicas vía química verde para sintetizar ZnO, que no muestran un control sobre las variables de síntesis o al menos no lo informan, como Elumalai K., Velmurugan S. (2015) [102] que no establece un tiempo de síntesis asumiendo que la síntesis concluye cuando se forma una pasta de color amarillo. O finalmente como Rajeswari M y col (2018) [77] que también reportan una adición de precursor intermitente pero no establecen un tiempo de reacción además asumen que la reacción concluyó una vez que se forma la pasta amarilla. El método utilizado en este proyecto, para la síntesis de ZnO vía química verde si establece tiempos en los cuales supone se efectuará la síntesis del material y que limita el proceso de nucleación con el fin de mantener partículas pequeñas. La adición intermitente de la sal precursora se utiliza para variar la cinética de la concentración del precursor y por ende la reacción.

Por otro lado, Yuvakkumar R. et al (2014) [103] a pesar de que mencionan la presencia de diversos compuestos en la cáscara de rambután que sirven como agentes de transferencia en la síntesis, la ruta química propuesta por ellos (Figura 7) se basa específicamente en la Rutina. Solo toman en cuenta que los radicales OH están en posición *orto*, pero no justifica como se efectúa la reacción en otras posiciones (*meta* y *para*) que tienen otros compuestos orgánicos como los alcaloides. Además de acuerdo con su ruta establece que la Rutina prevalece aun después de la calcinación; también muestra la Figura 7 la formación de oxígeno molecular pero no lo justifica. Tampoco establece como se lleva a cabo en otros compuestos orgánicos como los limonoides. Por lo que en este estudio propuso la siguiente ruta química que se muestra en Figura 8. Toma en cuenta a los grupos éster abundantes en los limonoides entre los que se encuentra la nimbina. Este

compuesto se utiliza como ejemplo para la ruta química, pero se puede utilizar cualquier grupo de estos compuestos siendo viable la ruta.

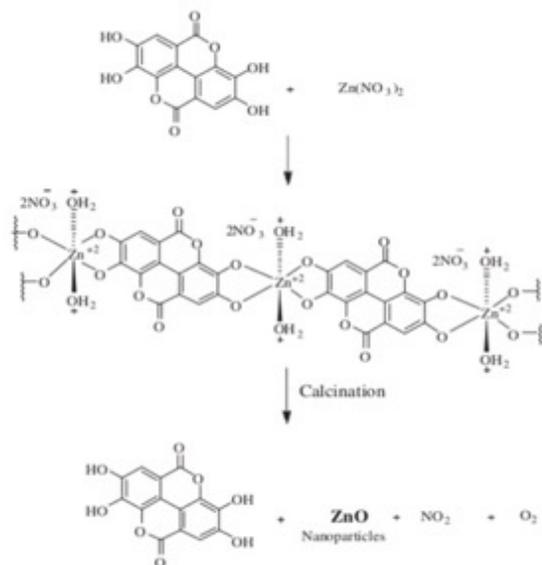


Figura 7: Ruta química de ZnO propuesta por Yuvakkumar R. et al (2014)

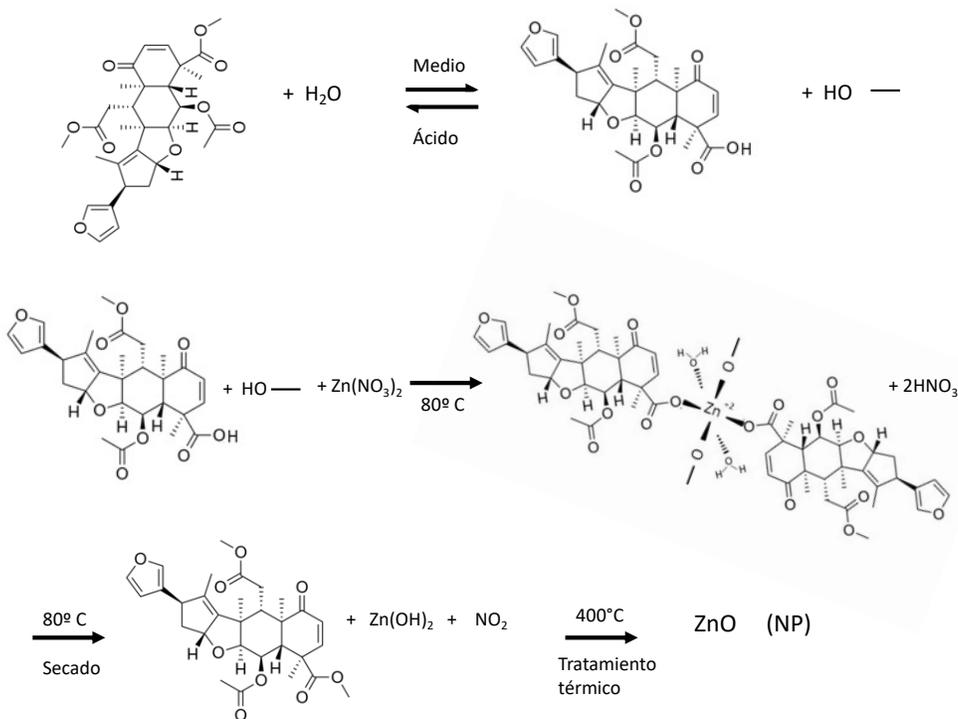


Figura 8: Ruta química de la síntesis de ZnO a partir de Neem y pasto limón.

La Nimbina es un tipo de tetranortripteno que al encontrarse en un medio parcialmente ácido se encuentra en un estado de equilibrio en el extracto disociándose en un ácido carboxílico y un alcohol los cuales por su grupo hidroxilo, puede sufrir un proceso hidrofílico parcial ligándose con el ion de Zinc²⁺. Como el ion Zinc²⁺ forma una nube tetraédrica por sus electrones del nivel energético *d* se puede ligar a cuatro oxígenos de carboxilos, por el efecto de quelación, formando complejos como el Nimbino de Zinc [104]. Esto se logra gracias a que los iones de metales de transición como el Zn no son simétricos lo que permite la unión por fuerzas electrostáticas de éste con las cuatro cargas negativas [105]. Después el agua actúa como un nucleófilo provocando la resonancia de los enlaces liberando un oxígeno que se enlaza con el ion de zinc formando el óxido, que en presencia de agua se mantiene como hidróxido de zinc. Además, forma un nuevo grupo carboxilo en la molécula orgánica restituyendo al limonoide [106]; en esta etapa se forma ácido nítrico y por el calentamiento y pérdida de agua se convierte en dióxido de nitrógeno que junto con las saponinas presentes desde el extracto [107], [85] forman la espuma en el proceso de sacado liberando a las nanopartículas de ZnO. Finalmente se elimina la materia orgánica con un proceso térmico a 400° C durante 1 hora y así se obtienen las nanopartículas de ZnO.

2.6 Análisis de reducción

Las voltamperogramas cíclicos (CV) se realizaron con una velocidad de barrido de 30 mV/s y ventanas de trabajo con un potencial desde -1.35 V hasta 1.5 V vs V_{Ref} en condiciones de oscuridad y con luz. Los voltamperogramas de barrido lineal (LSV) se realizaron con una velocidad de barrido de 30 mV/s y ventanas de potencial de trabajo de -1.35 V a 0 V vs V_{Ref}. En condiciones de oscuridad y con luz. Los análisis de impedancia (EIS) se realizaron en condiciones potencioestáticas en un intervalo de frecuencias de 3 mHz a 100 kHz. Se utilizaron los potenciales de reacción que se encontraron en los experimentos de LSV. En todos los experimentos electroquímicos se utilizó un potencioestado Gamry interface 1000.

Debido a que se utilizó un electrodo de referencia de Ag/AgCl se ajustaron los potenciales estándar usados para el análisis, con la ecuación 10 [96] de acuerdo con los pH trabajados.

$$E \text{ (vs. RHE)} = E \text{ (vs. Ag/AgCl)} + 0.197 \text{ V} + \text{pH} \times 0.059 \text{ V} \quad (10)$$

2.7 Producción de Metano

Para la producción de CH₄ se utilizó una media celda con un contra-electrodo de malla de níquel y un electrodo de referencia de Ag/AgCl (V_{Ref}). Se establecieron condiciones de reducción a un potencial constante de -1.18 V/V_{Ref}. Como electrolito se usó una solución equimolar 0.5M de Na₂CO₃ y NaHCO₃, a un pH de 9.8. Se utilizó una ventana controlada para la incidencia de luz. La fuente de luz puntual fue una lámpara de luz blanca de 1 W que no emitía radiación UV y se alimentaba con dos LED RGB (diodo Temkin, perlas LED blancas frías, chip de lámpara de 1 vatio, 3V-3.4V). Se encapsuló la celda con un tapón de goma, el espacio de la celda con fase gaseosa fue de 40 ml y se desplazó el aire con N₂ a razón de 20 ml/min. Se tomaron muestras de 5 ml de la fase gaseosa en capsulada en la celda cada 2 min para medir la producción de metano utilizando un Sensor de gas Altair 5X de MSA.

Todas las gráficas presentadas son una representación promedio de los experimentos que se realizaron. El Error relativo (Er) se calculó con las ecuaciones 11 y 12:

$$Er = \frac{\sum_1^n \frac{E_{abs}}{V}}{n} * 100 \quad (11)$$

$$E_{abs} = |V_R - V| \quad (12)$$

Donde *Er* es el error relativo promedio, *E_{abs}* es el error absoluto, *V* es el valor promedio, *n* es el número de valores del conjunto de datos y *V_R* es el valor real.

Capítulo 3 Resultados de caracterización de ZnO de pasto limón

3.1 Análisis estructural por XRD

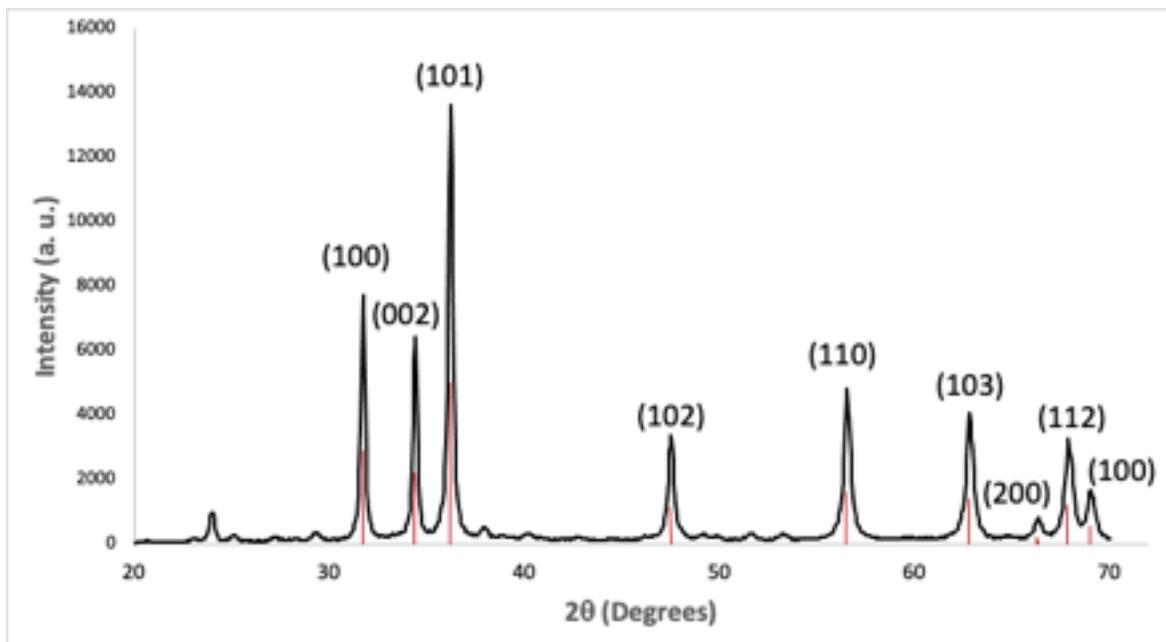


Figura 9. Espectro XRD del ZnO limón obtenido por síntesis verde.

La Figura 9 muestra el espectro XRD de la muestra de ZnO de pasto limón tratada térmicamente. Se detectaron nueve planos de difracción correspondientes a la estructura hexagonal wurtzita de ZnO según la tarjeta cristalográfica 67849 (ICSD). Se observaron dos picos de difracción a 24.1° y 29.6° , relacionados con la fase segregada de carbonato de potasio (K_2CO_3) que se formó durante la síntesis o el tratamiento térmico, como se sugirió en otra parte [108,109].

Esto indica que el potasio no modifica la estructura del ZnO ya que la formación de la fase wurtzita implicó una reacción bivalente que no pudo ser satisfecha por el ion potasio. Es más probable que K reaccionara espontáneamente con O y con el carbono presente, formando K_2CO_3 , debido a que la afinidad electrónica de K-O es mucho mayor que la de Zn-O. En este trabajo, el K_2CO_3 fue considerado como una fase segregada e inerte.

La distancia interplanar se calculó usando la ley de Bragg (Ecuación 13) a partir de los tres picos principales de difracción característicos de ZnO wurtzita. Los

parámetros de red del sistema hexagonal se calcularon de acuerdo con la ecuación 14 utilizando la distancia interplanar.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (13)$$

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (14)$$

Donde **d** es la distancia interplanar; **a** y **c** son los parámetros de la red; **h**, **k**, **l** son índices de Miller, **n** representa el orden de difracción con un número entero, **l** es la longitud de onda y **q** es el ángulo formado entre la difracción de los rayos X incidentes y los planos de dispersión [110]. Los valores calculados fueron **a** = 3,2515 Å y **c** = 5,2134 Å. El tamaño medio del cristal (**D**) se calculó utilizando la fórmula de Scherrer (ecuación 15) [111].

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (15)$$

Donde **D** es el tamaño medio del cristal, **k** es el factor de forma del cristal (0,9 para ZnO), **λ** es la longitud de onda de la radiación incidente, **β** es el ancho de media altura del plano de pico seleccionado y **θ** es el ángulo de difracción. El valor calculado promedio para la muestra de ZnO bidimensional de pasto limón fue **D**= 36 nm± 3nm.

Los parámetros de red (**a** y **c**) se encuentran ligeramente desviados de lo indicado en la tarjeta ICSD (a=3.2539 y c=5.2098), lo que se asocia con los defectos de la red como las vacancias de oxígeno (V_o), el Zinc intersticial (Zn_i) y por la impurificación con el Mg [112]. La aseveración anterior es posible porque Mg^{2+} tiene un radio iónico inferior al Zn^{2+} (0,66 Å y 0,74 Å, respectivamente). Los iones Mg podrían sustituir algunos iones Zn en la matriz del sistema Zn-O durante el proceso de síntesis [113].

La presencia de Mg en la estructura cristalina del ZnO produjo un reordenamiento de la posición de los iones en la célula unitaria debido a la incorporación de los nuevos cationes. El desplazamiento atómico en la estructura wurtzita produce defectos nativos que influyen fuertemente en la morfología y las propiedades optoelectrónicas del ZnO sintetizado [114].

3.2 Análisis estructural por Raman

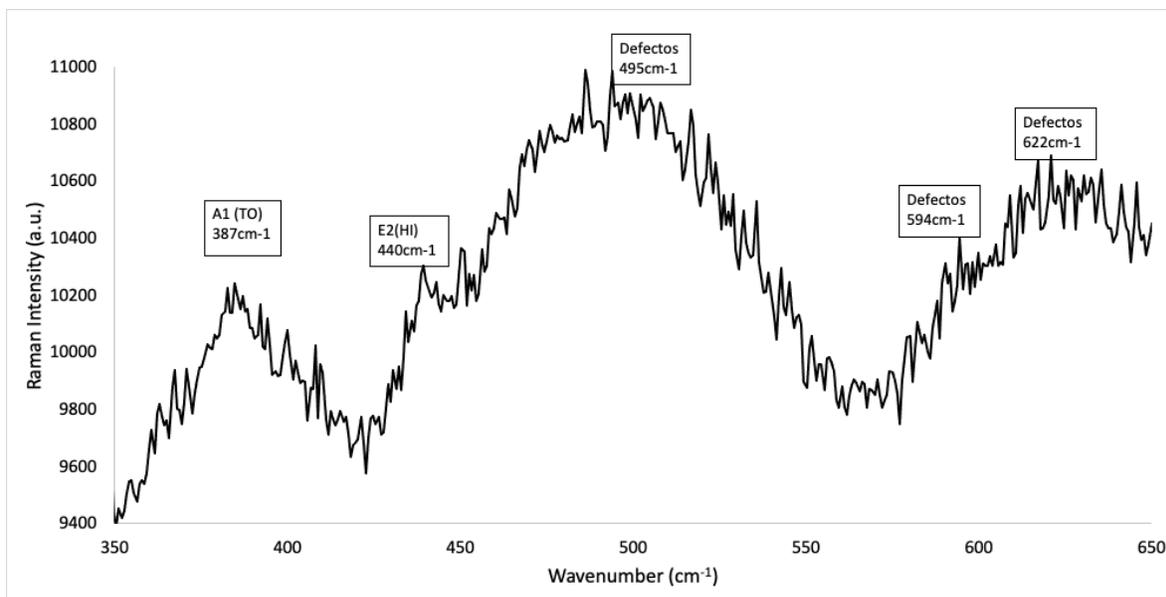


Figura 10. Espectro Raman stokes de tipo n 2D-ZnO sintetizado con extracto de limón.

La Figura 10 muestra el espectro Raman en modo Stokes del ZnO sintetizado donde se observan los modos A_1^{TO} 387cm^{-1} , E_2^H 440cm^{-1} , difracciones Raman características de la estructura hexagonal de ZnO [115], [116]. Además, se identificaron picos en 495cm^{-1} , 594cm^{-1} , 622cm^{-1} asociados a vibraciones ocasionadas por los defectos del cristal. Estos defectos son las V_o asociadas con el tratamiento térmico. El aumento de las V_o , inhiben al modo E_2^H disminuyendo su intensidad [117].

La estructura cristalina fue distorsionada por la sustitución isovalente de Mg^{2+} en lugar de Zn^{2+} , produciendo defectos nativos, como se mencionó anteriormente. El contenido de dopante en el cristal de ZnO modificó necesariamente los parámetros de la red y la simetría traslacional de la molécula semiconductor [118] desplazando los modos vibracionales. Lo que indica la existencia de V_o y la incorporación de Mg en la estructura ZnO [119],[60].

Los resultados de esta caracterización sugieren que la presencia de V_O y Zn_i son responsables de la conductividad tipo n y de su carácter 2D de la muestra preparada por síntesis verde.

3.3 Análisis morfológico y composición elemental con SEM y EDS

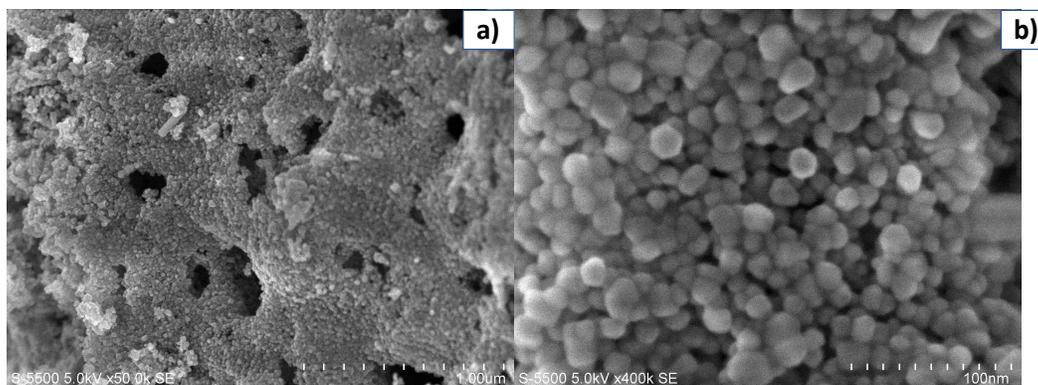


Figura 11. Imágenes STEM de la muestra de ZnO de pasto limón sintetizada a escalas:(a) 1.0 μm y (b) 100 nm.

La Figura 11 (a) muestra una gran superficie del 2D-ZnO conformada por un conjunto de partículas formado un “tapete”. El grosor del tapete es aproximado al diámetro promedio de las partículas, menor a 100 nm, y por lo que se considera un material bidimensional [120] La Figura 11 (b) muestra una micrografía con una amplificación de la superficie del ZnO. Es posible observar que el material está formado por nanopartículas compactas, unidas entre sí y cuasiesféricas con un tamaño medio de partícula de 40 nm.

La Tabla 3 muestra la composición química elemental del 2D-ZnO medida por Espectroscopia de Dispersión de energía de rayos X. Fue posible detectar los siguientes elementos químicos en la muestra: Zn, O, K y Mg. Los contenidos de Zn y O en desproporción estequiométrica de wurtzita de ZnO siendo el de mayor proporción el oxígeno, pero se debe considerar que también interactúa con los otros elementos presentes. El extracto natural utilizado en la síntesis aportó Mg y K a la

composición total de la muestra para formar las fases ZnO:Mg y K₂O, como se discutió en los resultados de XRD.

Tabla 3. Composición química de una muestra de n-tipo 2D-ZnO.

Elemento	C% Masa	% Atómico	Error
Oxígeno	37.67	69.26	14.64
Zinc	57.37	25.81	4.64
Potasio	2.35	1.77	0.31
Magnesio	2.61	3.61	0.58
Total	100	100	

3.4 Análisis de composición y estructural con Fotoluminiscencia

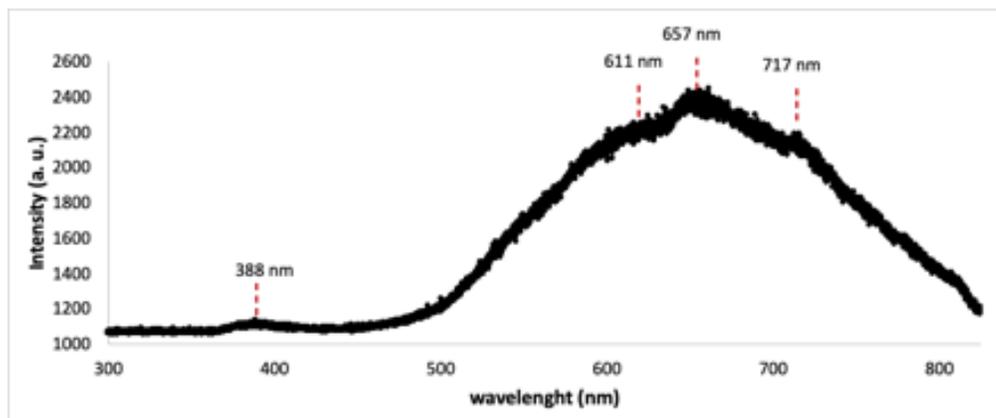


Figura 12. Espectro de fotoluminiscencia del ZnO bidimensional tipo n.

La Figura 12 muestra dos espectros de emisión de fotoluminiscencia (PL) del ZnO sintetizado. El primero con un intervalo de 365 nm UV a 410 nm (violeta-azul) con un pico en 388 nm con señales débiles apenas observables que corresponden a las emisiones de borde cercano a la banda (NBE). La baja intensidad de esos picos de emisión en el NBE se asocia con la densidad de defectos nativos basados en V_O y Zn_i, [121]. El tipo de síntesis generó vacantes de oxígeno lo que causó la multiplicación de los excitones unidos mejorando la probabilidad de superposición y

colisión de los excitones que repercute en el tiempo de recombinación de los excitones [122]. El segundo espectro presenta un intervalo más amplio y va desde los 500 nm (verde) hasta los 800 nm (infrarrojo). Estas emisiones se atribuyen a los defectos de nivel profundo en ZnO, como vacantes de oxígeno, vacantes de zinc (V_{Zn}), intersticiales de oxígeno (O_i), intersticiales de zinc (Zn_i) y antisitios de oxígeno [123]. Las emisiones de luminiscencia observadas a diferente longitud de onda en la región visible de la muestra se atribuyen a la presencia de diferentes estados de las vacantes de oxígeno que se ubican en diferentes niveles de energía en la banda prohibida de ZnO [122]. También estas emisiones en el espectro visible a diferentes longitudes de onda se deben a la morfología 2D del material [124],[125]. Este resultado sugiere que el 2D-ZnO es un semiconductor con conductividad de tipo n.

3.5 Determinación de la brecha de banda por Reflectancia difusa

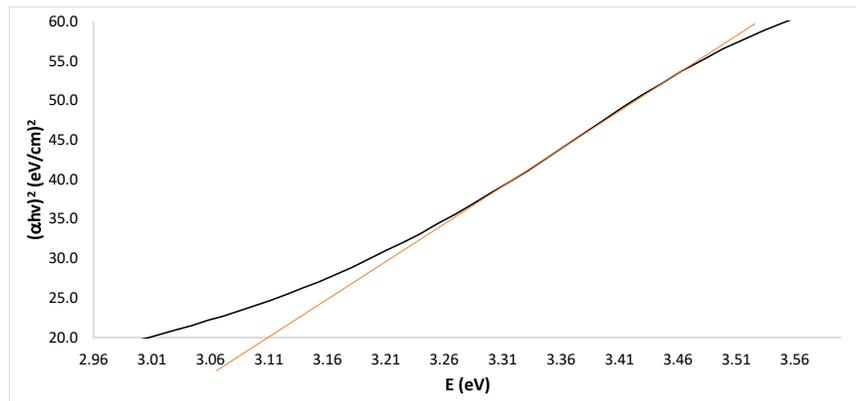


Figura 13. Gráfico con extrapolación de la brecha de banda de energía del 2D-ZnO tipo n de pasto limón.

El espectro de reflectancia difusa corresponde a una transición óptica de primer orden entre las bandas de valencia y conducción por lo que permite calcular la brecha de banda de energía (E_g) del ZnO sintetizado con ayuda de las ecuaciones de Kubelka-Munk y Tauc (ecuaciones 16 y 17, respectivamente) (ver Figura 13).

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}, \quad (16)$$

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_g)^n \quad (17)$$

Donde R es el valor de reflectancia, a es el coeficiente de absorción, $h\nu$ es la energía de los fotones incidentes, C_1 es una constante de proporcionalidad, E_g es la brecha de banda de energía y n denota la naturaleza de las transiciones electrónicas; en este caso, se consideró $1/2$ para el ZnO tipo n 2D.

La brecha de banda calculada para el 2D-ZnO sintetizado fue de 3,11 eV. Fue 0,26 eV más bajo que el valor teóricamente reportado para este semiconductor [126], [127]. Esta disminución se debe a la morfología bidimensional del material ya que provoca fenómenos de confinamiento cuántico [128][129] afectando la brecha de banda de energía. La disminución de una dimensión en el material de ZnO provoca la disminución de la banda prohibida de energía brindando más oportunidades para la separación entre el electrón y el hueco fotoinducidos y mejoran la absorción de la luz visible [130].

El contenido de Mg en la red cristalina también produjo cambios en la brecha de banda de energía debido a su baja concentración y a la formación de defectos [131], [132], [133]. Por lo que el método de síntesis verde permitió mejorar las propiedades ópticas en relación con la brecha de energía del ZnO sintetizado.

3.6 Estudio de conductividad con Análisis termoelectrico asociado al Efecto Seebeck

El análisis termoelectrico permitió observar la característica eléctrica transitoria de la muestra de ZnO por el efecto Seebeck, con una señal típica de un semiconductor de tipo n. Lo que significa que el ZnO bidimensional es de esa conductividad de acuerdo con la caracterización complementaria discutida en XRD y Raman.

Con base a los resultados de XRD y Raman se procedió a realizar una prueba termoelectrica que permite distinguir, de forma eficiente, el tipo de conductividad n o p presente en el 2D-ZnO. Los materiales con conductividad tipo n presentan un flujo mayoritario de portadores de carga negativos. Por lo que el signo del potencial

se marca como positivo dado que las cargas negativas (electrones) se difunden de la superficie caliente en contacto con el electrodo positivo hacia todas direcciones y por consecuencia a la superficie fría con electrodo frío. Todo esto es si y solo si se calienta un área diferencial de una pastilla del material con el electrodo positivo y el electrodo negativo está en contacto con la otra cara de la pastilla fría. el potencial alcanza su máximo y decrece. La caída de potencial debe a que también el electrodo alcanza el equilibrio térmico con la cara caliente de la pastilla, a partir de ese tiempo presenta una meseta mínima, resultando una la conductividad del ZnO de tipo n. [134], [135]. Esta prueba presenta resultados concordantes con XRD, Raman y FL, por lo que se puede afirmar que el método de síntesis intermitente y de tiempo limitado, modifico algunas características 2D del ZnO pero no modifico su conductividad, conservándose tipo n.

CAPÍTULO 4 Resultados de caracterización de ZnO de Neem

4.1 Análisis estructural por XRD

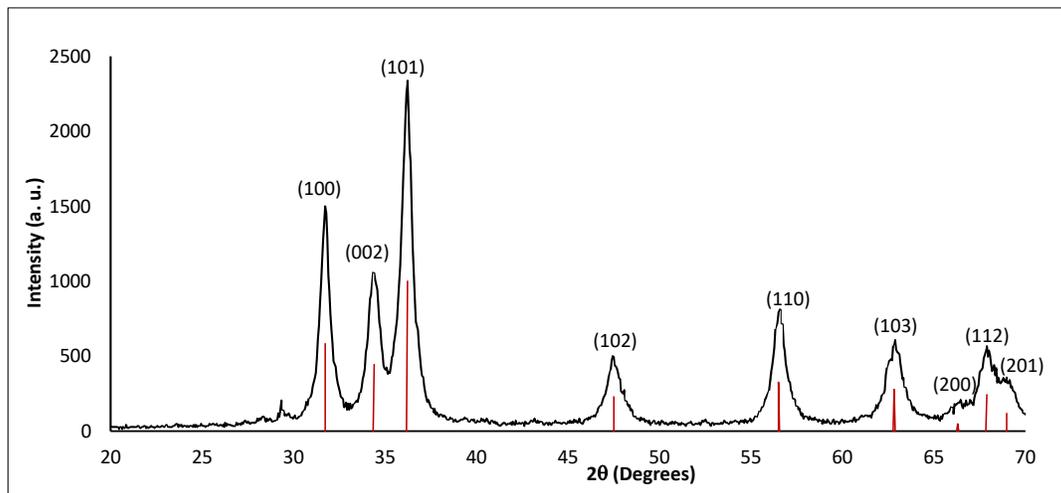


Figura 14: difractograma de ZnO (M1) sintetizado comparado con la tarjeta 01-080-0075

Los análisis de XRD que se muestran en la Figura 14 presenta concordancia con 9 planos de la estructura hexagonal de wurtzita de ZnO y la tarjeta 01-080-0075 CSD: 67849(ICSD), con particularidades que se asume se deben al método de síntesis y

a las impurezas aportadas por el extracto de la planta, como son sales de potasio K y magnesio Mg.

La primera particularidad que se presenta es un pico diferente a la tarjeta, en $2\theta = 29.4^\circ$, relacionado con la fase segregada de carbonato de potasio (K_2CO_3) como se sugirió en otra parte [108,109]. Esto es debido a que el potasio tiene su electronegatividad menor (0.82) que el Zn (1,65) por lo que pudo competir por los oxígenos y con la presencia de carbono pudo formar carbonatos, limitando la disponibilidad de oxígeno para sintetizar los cristales de ZnO. Lo que pudiera generar defectos en red cristalina como vacancias de oxígeno (V_o) superficiales y una mayor cantidad de aceptores de carga, lo que pudo dar origen a un material de tipo-p.

Otra particularidad es que se presentan corrimientos en 2θ para los planos (100), (002) y (101) con una desviación de -0.03%, +0.05% y -0.02% respectivamente lo cual se ve reflejado en los parámetros de red calculados, para el 2D-ZnOp, que son: $a=3.2607 \text{ \AA}$ y $c=5.2190 \text{ \AA}$ presentando diferencias con el ZnO wurtzita de referencia, ya que para 2D-ZnO tipo-p se presentó un incremento en los valores de **a** y **c**. Estos cambios se atribuyen a la presencia de Mg dentro de la red de wurtzita ZnO sustituyendo átomos de Zn. Debido a que la electronegatividad de Mg es más baja (1.31) que el Zn (1.65), le da la ventaja de afinidad en la coordinación con los oxígenos cercanos lo que provoca que el lado **c** crezca (Figura 15) [112]. Además, el Zn utiliza el nivel de energía 3d para la coordinación en 2p del oxígeno, a diferencia de la coordinación con el 3p del Mg, causando modificaciones también sobre **a** haciéndola crecer (Figura 15) atrapando oxígenos intersticiales y que se manifiestan en alteraciones en la estructura del cristal [136]. Todo lo anterior permite afirmar que con la deficiencia de oxígenos ocasionados por el potasio y el Mg sustituyendo al Zn se formaron vacancias de oxígeno superficial y oxígenos intersticiales que pueden dar origen al el ZnO tipo-p.

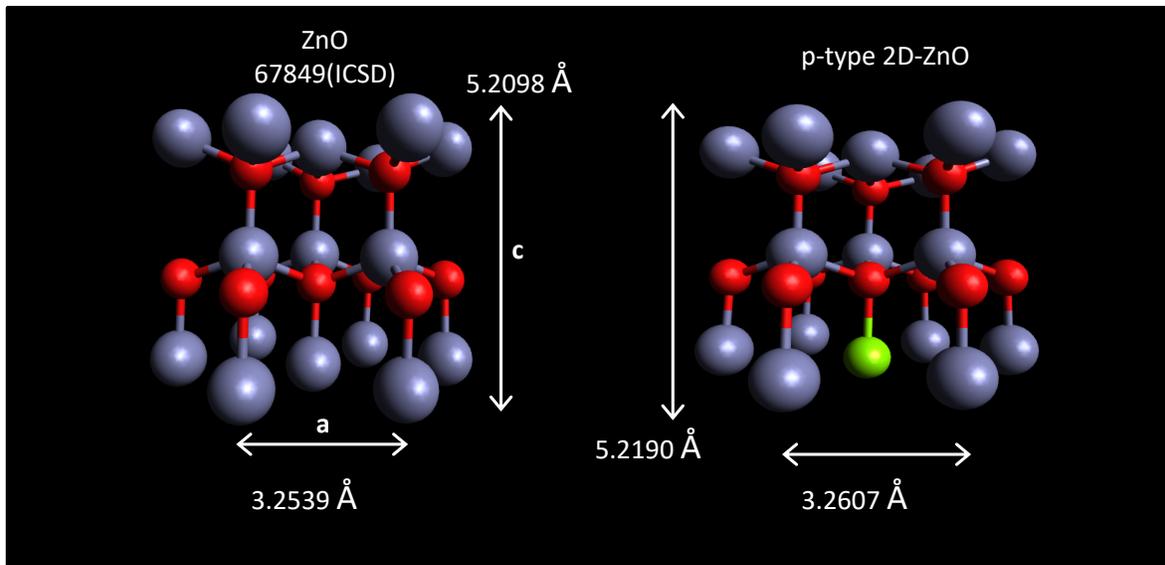


Figura 15: Comparativa entre ZnO de bloque y ZnOp NP de Neem; Zn en color gris, O color rojo y Mg en color verde.

También se debe considerar que los iones de Zn^{2+} que son más grandes (0.74 \AA) que los iones de Mg^{2+} (0.66 \AA), modifican sus ángulos de asociación con los oxígenos, ocasionando que su enlace Zn-O se relaje, separándose e incrementando la longitud de sus enlaces con una diferencia de 0.0002 \AA . Esto provoca que el plano **ab** crezca, logrando que el volumen de la celda aumente con un valor $V=48.0551 \text{ \AA}^3$ respecto al ZnO comercial. Este incremento reporta una diferencia de 0.2846 \AA^3 . Los parámetros de red se calcularon utilizando los índices de Miller h , k y l y la ecuación (14) de distancia interplanar para una estructura hexagonal.

Un último hallazgo es el ancho de los picos de los planos del difractograma que se asocian con cristales pequeños, por lo que se calculó la apertura media de los picos principales. Scherrer contempló una relación de la apertura de ancho de los picos y el tamaño de los cristales estableciendo que mientras más grandes son los cristales la difracción es más definida, a diferencia de los cristales pequeños que dificultan la difracción [91], [137], [111]. Esta relación se involucra en la ecuación (15) que se usó para calcular el tamaño de los cristales promedio del 2D-ZnO tipo-p.

El tamaño calculado para los cristales de ZnO sintetizado fue de 12.011 nm . Se piensa que el origen de su tamaño pequeño es en primer lugar, el método de síntesis intermitente que inhibió el crecimiento de los cristales limitando al precursor

gradualmente y en segundo lugar, el tiempo de la síntesis y temperatura de 400° C del tratamiento térmico.

4.2 Análisis estructural por Raman

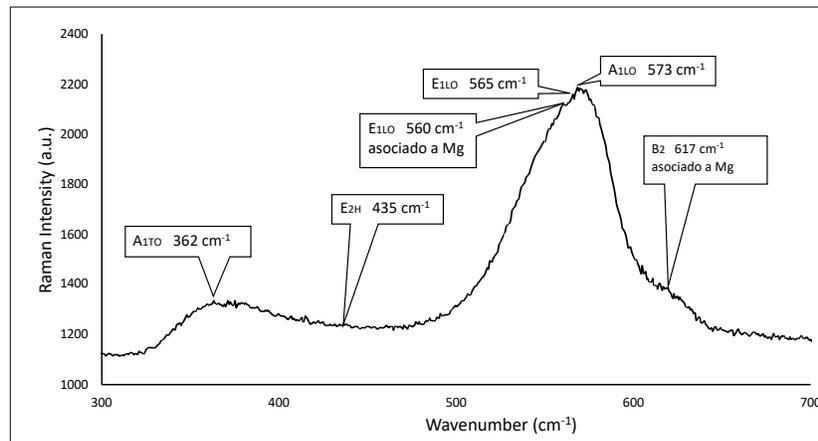


Figura 16: Análisis Raman antistokes de ZnO tipo sintetizado con Neem

El análisis de Raman realizado a la muestra fue de tipo anti-Stokes debido a que presento absorción de la luz y un efecto de fluorescencia el cual enmascaro las bandas Raman en Stokes [138], sin embargo, como se considera que el espectro Stokes es una imagen espejo del espectro anti-Stokes, este último pudo aportar la información necesaria para su análisis [139].

De los 4 modos de vibración que presentan actividad en Raman del ZnO Wurtzita [140],[141], [116], en el difractograma de la Figura 16 se pueden observar 3: A₁^T, E₂^{HI} y el E₁^{LO}, que se analizan a continuación.

El espectro Raman-Antistokes de la Figura 16 presenta un pico a una frecuencia de 362 cm⁻¹ asociado al modo A₁ transversal. El pico 565 cm⁻¹ se encuentra cercano a E₁^{LO} que es un modo de fonón óptico [142] el tercer pico y de mayor intensidad es el 573 cm⁻¹ asociado al modo A₁^{LO}. Estos picos son indicativos de una red cristalina wurtzita de ZnO tipo p por vacancias de oxígeno [143], [144], [145]. Estos picos crecen de forma inversamente proporcional al crecimiento del pico 435 cm⁻¹

correspondiente a un modo E_2^{HI} [146], es decir que conforme crece el pico de E_1^{LO} y el A_1^{LO} el pico E_2^{HI} decrece. El pico E_2^{HI} es típico de una wurtzita de ZnO tipo n y la intensidad esta asociada con la vibración de los oxígenos presentes y por consecuencia, su cantidad, por lo que mientras menos oxígenos haya la intensidad del pico disminuye [147], [144]. El pico de frecuencia 565 cm^{-1} es un corrimiento del modo E_1^{LO} que lo ocasiona el Mg dopante en las nanopartículas de ZnO que, además, genera un incremento en su ancho y la intensidad. Esto se debe a que existen posiciones espectrales ligeramente diferentes dadas por la coordinación del Mg, con una electronegatividad (1.31) menor que la del Zn (1.65), con los oxígenos y la interacción con los Zn circundantes lo cual contribuye al proceso de dispersión a una frecuencia diferente. Finalmente se puede establecer que; como la posición espectral E_1^{LO} a 565 cm^{-1} corresponde a la excitación en el plano **ab**, las vacantes de oxígeno se encuentran sobre el mismo plano o dicho de otra manera, por la excitación de los átomos de Zinc por lo que revela la presencia de un material ZnO tipo p sintetizado. [148]. Por su parte también se manifiesta un pico B2 a 617.20 cm^{-1} , que se relaciona con los enlaces de Mg y oxígeno en la estructura lo cual confirma que el impurificante Mg está sustituyendo Zn [149] que también se manifiesta en XRD.

4.3 Análisis morfológico y composición elemental con SEM y EDS

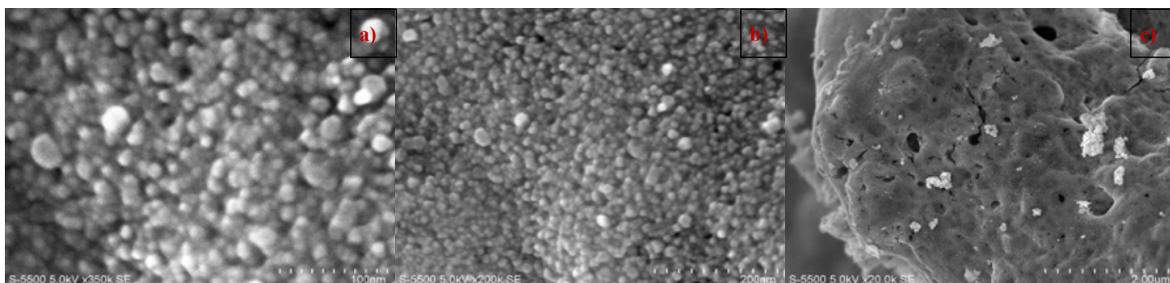


Figura 17: Micrografías del ZnO sintetizado con Nim.

Se reporta una morfología 2D conformada de cuasiesferas, como se puede observar en las micrografías de las Figuras 17a) y 17b), con un tamaño promedio de $24.2 \pm$

0.5 nm, se observa una distribución compacta pero homogénea con poco espacio entre las partículas. Las deformaciones en la superficie 2D se pueden deber a las impurezas metálicas que aporta el Neem, como es el caso del carbonato de potasio que al formarse en la síntesis pudieron dejar huecos entre el conjunto de nanopartículas como se observa en la Figura 17c). También el potasio influyo de forma indirecta en el tamaño de las partículas ya que, al competir por los oxígenos, desde la síntesis y provocando las vacancias de oxígenos en la wurtzita, como se menciona en el análisis de XRD, inhibió el crecimiento de los cristales con respecto al eje c pero promovió el 2D. Por su parte el magnesio provoco la deformación de una de las caras del cristal por tener un radio iónico más pequeño (0.66 Å) que el Zinc²⁺ (0.74 Å) lo cual resulta y se observa como una superficie 2D ondulada [111]. También se puede observar en la Figura 17c) que en el acomodo espacial de las partículas 2D no se ven apilamientos o aglomeraciones, se ven las partículas formando una esfera hueca de amplia área superficial pero un espesor nanométrico. Por su parte el análisis de espectroscopia de rayos X permite corroborar que se tiene presencia de Zn, O, K y Mg en porcentajes que se muestran en la Tabla 4. De lo cual se puede observar que el Mg y K se encuentran en cantidades menores al 2% atómico. El oxígeno en porcentaje atómico se encuentra en una porción ligeramente arriba del Zn, sin embargo, la presencia del potasio que conforma la fase de óxidos y la del magnesio que sustituye vacantes de Zinc reportadas en XRD, compensan los porcentajes presentes y denotan una limitante de oxígeno.

Tabla 4: composición elemental de 2D-ZnO tipo p

Elemento	C% Masa	% Atómico	Error
Oxígeno	23.59	54.98	9.50
Zinc	73.98	42.20	5.47
Potasio	1.57	1.50	0.24
Magnesio	0.87	1.33	0.29
Total	100	100	

4.4 Análisis de composición y estructural con Fotoluminiscencia

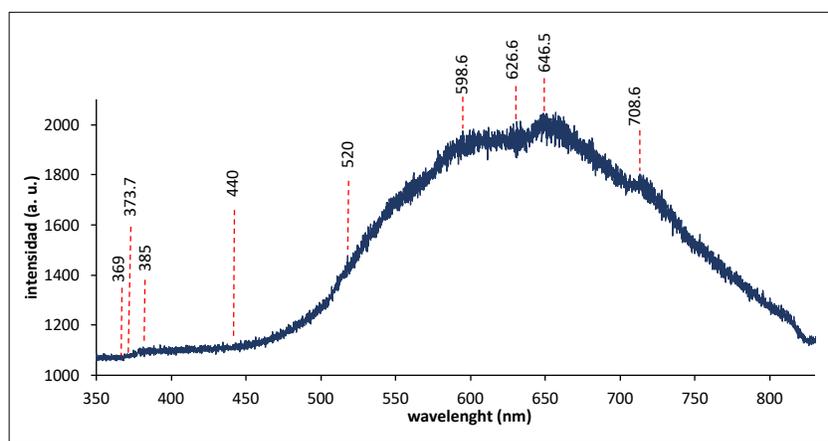


Figura 18: Espectro de fotoluminiscencia del 2D ZnO tipo p

En la Figura 18, es posible observarse dos bandas de emisión, siendo en el UV y en el visible. De las emisiones en el UV se identifican en 369 nm., 373.7 nm. y 385 nm. Dichas emisiones en general también son llamadas emisiones de borde de banda cercana (NBE) [150]. En estas emisiones se centran los defectos de banda en el ZnO debido a la presencia de impurezas. Tal como es el caso del ZnO sintetizado con Neem, que presenta impurezas de Mg.

Es posible relacionar las emisiones NBE presentes en el 2D-ZnO de Neem y la presencia de Mg reportada en el análisis de EDS en cantidades traza, el cual actúa como impureza dentro de la red cristalina. Específicamente como sustituyente de átomos de Zn [151] originando la conductividad tipo p del 2D-ZnO de Neem. Los picos de emisión en 369 nm. y 373.7 nm., son consideradas como excitones unidos a aceptores [152]. Cabe hacer mención que estas emisiones son atribuidas como características de un semiconductor tipo p. Puesto que esta región es receptora superficial para un aceptor simple o sustitucional [153]. Por lo que se entiende que la cantidad o tipo de impureza es la que condiciona el tipo de conductividad del semiconductor.

Otra observación es la diferencia entre el valor de Brecha de energía óptico de 3.26 eV y el calculado de la brecha de energía de 3.17 eV lo cual se justifica dado que la

emisión que se observa en FL de 385 nm. también es una de las emisiones característica del ZnO tipo p y esta emisión tiende a presentar un desplazamiento de 0.13 eV de la banda de valencia [154].

Por tanto, en concordancia con los resultados de XRD, que reporta los corrimientos en los parámetros de red ocasionados por la presencia de Mg en la red cristalina [155], [156] y por la diferencia de los radios iónicos que permite la sustitución de Mg por átomos de Zn, así como las emisiones en la región del UV del espectro de fotoluminiscencia. Podemos presuponer, que el 2D-ZnO de Neem, presenta una conductividad tipo p, la cual se atribuye a las emisiones de borde de banda cercana (NBE) observadas en el espectro. Y que el Mg, es la impureza que condiciona la conductividad de las partículas. Además, a medida que esta impureza aumente, mayor será la definición e intensidad de las emisiones de borde de banda cercana (NBE)[157] característica del ZnO tipo p.

Por otro lado, el ZnO Neem, presenta una amplia emisión en el visible, el cual comprende de las emisiones identificadas en 440 nm., 520 nm., 598.6nm., 626.6 nm., 646.5 nm. y 708.6 nm. Estas expresiones lumínicas en esta región son consideradas como emisiones de nivel de profundidad amplia (DL), dónde se encontrarán las originadas por Intersticiales de Zinc (Zn_i), vacancias de oxígeno (V_o), intersticiales de oxígeno (O_i), vacancias de Zinc (V_{Zn}) [150].

La emisión identificada en 440 nm, está relacionada a las transiciones de electrones originada en el de nivel del Zn_i a la banda de valencias (VB) [158]. Sin embargo, en este trabajo es posible identificar la emisión, pero con baja intensidad, esto lo podemos atribuir a que los defectos de intersticiales de zinc (Zn_i) se presentan, pero en una baja cantidad. Esta emisión también se relaciona a la presencia de V_o [159]. Dichas V_o pueden intervenir en la reducción del valor de la brecha de energía del ZnO Neem.

La emisión identificada en 520 nm., es la que se puede apreciar cómo va aumentado la intensidad. Esto se debe a la concentración de defectos relacionados con las emisiones en el verde-amarillo. Esta región del espectro visible es dónde ocurren la recombinación entre electrones y huecos [150]. Dicha emisión de 520 nm. está directamente relacionada a la inherencia de OH^- y que ocurre en materiales

de amplia área superficial[160]. En nuestro caso, es posible que esto ocurra, puesto que el ZnO Neem, presenta una gran área superficial debido a la morfología 2D que se observó en el estudio de SEM. De acuerdo con lo reportado por la literatura, cuando la emisión se acerca al rojo del visible se podría decir que la conductividad del material es tipo P [161]. Para este caso puede observarse que las emisiones a partir del 598.9 nm tienden a acercarse al rojo visible. Mientras que las emisiones de 629.59 nm., 646.50 nm. y 708 nm. son las emisiones que directamente se relacionan con defectos de oxígeno absorbidos en la superficie del ZnO de Neem [162].

4.5 Determinación de la brecha de banda por Reflectancia difusa

La brecha de energía para el ZnO Neem se obtuvo utilizando reflectancia difusa. Y tiene un valor de 3.17 eV el cual se encuentra por debajo del valor que reporta la literatura para el ZnO de bloque que es de 3.38 eV [163], [155]. Esta disminución se presupone que es debido a la presencia de Mg en la red y cuya concentración es menor al 2% por lo que favorece la disminución de la brecha de energía [151], [156].

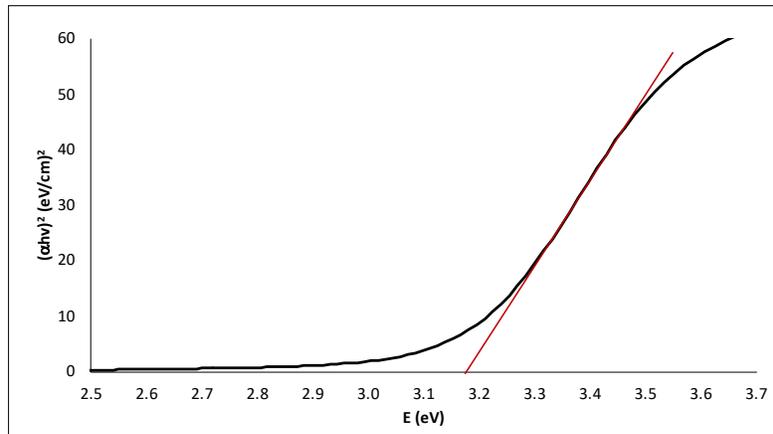


Figura 19: Gráfico de Tauc obtenido a través de las aplicaciones de ecuaciones estándar para 2D-ZnOp con una $E_g = 3.17 \pm 0.01$ eV

La brecha de banda se obtuvo empleando la ecuación de Kubelka-Munk (ecuación 16). ya que se puede utilizar al valor absoluto de la reflectancia como un equivalente al coeficiente de absorción y después utilizar la relación de Tauc (ecuación 17).

El valor de la banda prohibida se obtuvo por extrapolación y como se observa en la Figura 19. Este valor de E_g para el 2D-ZnO tipo p es concordante con el resultado de los análisis de XRD y Raman donde se asume que el material es un ZnO tipo p ya que esta disminución del valor de E_g está dado por los dopantes que aportan niveles energéticos modificando la banda prohibida [55]. Específicamente se alude a la presencia de Mg en la red cristalina de ZnO y cuya concentración es menor al 2% por lo que favorece la disminución de la brecha de energía [151], ya que en concentraciones mayores se han reportado un incremento en la brecha de banda [156], [164].

4.6 Estudio de conductividad con Análisis termoelectrico asociado al Efecto Seebeck

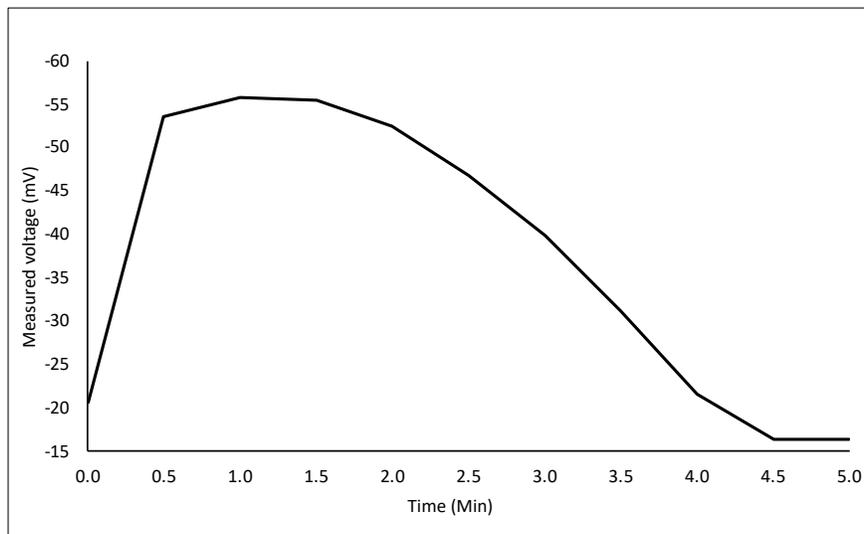


Figura 20: prueba termoelectrica de 2D-ZnO tipo p , medido a 150 °C

Con base a los resultados de XRD y Raman se procedió a realizar una prueba de termoelectrica que permite distinguir, de forma eficiente, el tipo de conductividad (n o p) presente en el 2D-ZnO tipo p. La respuesta de los materiales con conductividad

tipo p es que presentan un flujo mayoritario de portadores de carga positivos. Por lo que el signo del potencial se marca como negativo dado que las cargas positivas (huecos) se difunden de la superficie caliente en contacto con el electrodo positivo hacia todas direcciones y por consecuencia a la superficie fría con electrodo frío. todo esto es si y solo si se calienta un área diferencial de una pastilla del material con el electrodo positivo y el electrodo negativo está en contacto con la otra cara de la pastilla fría. Como se puede observar en la Figura 20 existe una variación del potencial alcanzando su máximo al minuto y esto se puede deber a que también el electrodo alcanza el equilibrio térmico con la cara caliente de la pastilla, a partir de ese tiempo presenta una meseta mínima que denota la máxima concentración de portadores de carga positivos difundiéndose y finalmente el equilibrio térmico en la pastilla, resultando una la conductividad del ZnO de tipo p. [134], [135]. Se puede determinar que se presentan valores de potencial negativos medidos de punto a punto alcanzando un máximo en valor absoluto de 55 mV y un intervalo en la fase estacionaria de 1.5 min, por lo que presenta exceso de portadores de carga positivos que resulta en una conductividad tipo p. Esta prueba presenta resultados concordantes con XRD, Raman y FL, por lo que se puede afirmar el método de síntesis intermitente y de tiempo limitado permitió sintetizar ZnO tipo p y que además de presenta características 2D como lo muestra SEM y FL.

CAPÍTULO 5 Resultados de repetitividad y comparativos

5.1 Análisis de repetitividad de la síntesis de ZnO

Se utiliza el Neem como material representante de los análisis de repetitividad y se reportan las estadísticas referentes a todos los materiales.

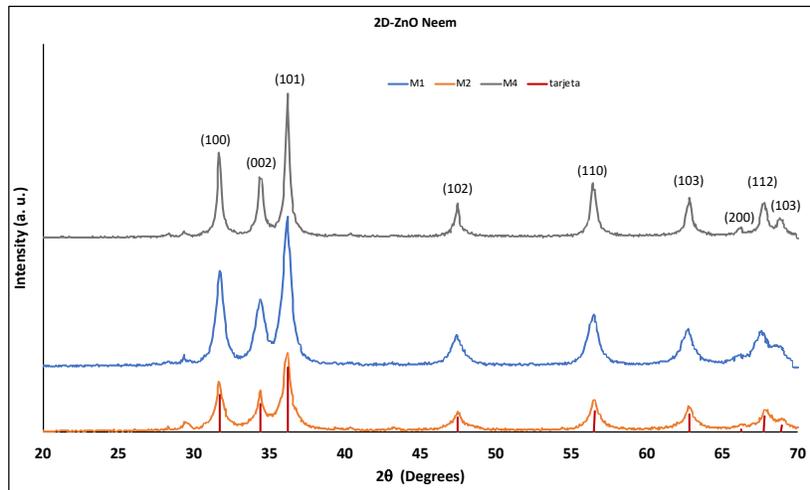


Figura 21: difractograma comparativo de los materiales repetidos de ZnO sintetizado con Neem

El difractograma de las diferentes muestras obtenidas de la repetición del método de síntesis, M1, M2 y M4 de la Figura 21, presentan similitudes que caracterizan al material sintetizado, primero cumpliendo con los nueve picos principales propios de la fase wurtzita ZnO. Segundo se presentan los corrimientos en los picos ocasionados por la adición del Mg como impurificación. Tercero se observa en las tres muestras que se manifiestan fases de compuestos de potasio como el K_2CO_3 en 2θ entre 27° y 29° . la intensidad del pico de la muestra M1 se presenta como el más pequeño, en cambio las muestras M2 y M4 presentan intensidades más similares en sus picos, esto se puede deber a que el método de síntesis se sistematizo y se disminuyeron los errores sistemáticos (como el control en las rampas de variación de la temperatura, mezclado, entre otras). Por su parte los parámetros de red **a** y **c** siguen expresando las mismas diferencias que la nuestra M1.

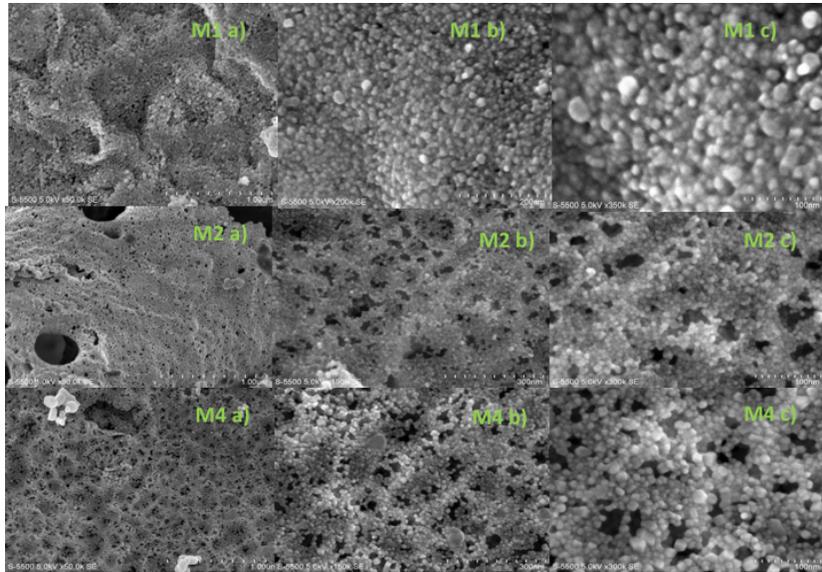


Figura 22: micrografías de las muestras de 2D ZnO sintetizado con Neem.

Por su parte la morfología de las muestras se puede observar en la Figura 22 que presenta 3 micrografías por cada muestra donde se observan similitudes tanto en la forma como en el tamaño de las partículas que conforman el material 2D. el tamaño promedio de partículas para M1 es de 21.2 ± 0.5 nm; para M2 es de 16.5 ± 0.5 nm; y el de M4 es de 19.8 ± 0.5 nm. con forma cuasi-esférica esto ocasionado por la intermitencia de la síntesis que limita el proceso de nucleación. La superficie 2D de las muestras, presentan en los 3 casos ondulaciones que se atribuye a la presencia de Mg como impureza y que deforma los planos del cristal, como se reporta en el análisis de XRD, y a su vez deforman a los conglomerados del material 2D. La distribución de partículas es homogénea pero no continua ya que se observan huecos en la superficie de las 3 muestras que suponemos son formados por la presencia de carbonato de potasio y que su formación o en el lavado, genero los orificios en la superficie del material de ZnO.

Tabla 5: composición comparativa de las muestras de ZnO sintetizadas con Neem

	M1	M2	M4	Promedio	Error
	Atom %				
Oxígeno	54.98	70.09	56.72	60.60	0.37
Zinc	42.20	26.90	40.41	36.50	0.09
Magnesio	01.50	02.37	01.93	01.93	1.11

Potasio	01.33	00.64	00.94	00.97	0.56
---------	-------	-------	-------	-------	------

El análisis de EDS que se presenta en la tabla 5 revela que las tres muestras de ZnO presentan los mismos componentes en porcentajes atómicos variables, siendo la muestra M2 la que presenta un mayor porcentaje de oxígeno en proporción con los metales. Sin embargo, conserva su conductividad tipo p como las otras muestras. En todos los casos se presentan el Mg y K en proporciones traza. Que se considera influyeron en las características de síntesis de ZnO.

En lo que respecta a la brecha de banda se encontraron los valores para M1=3.17, M2=3.21 y M4=3.19 observando que el valor más grande lo tiene M2.

5.2 Análisis comparativo de síntesis de los materiales de ZnO de diferentes extractos

Siguiendo el mismo método tanto de obtención de extractos como el de síntesis se presentan los siguientes resultados:

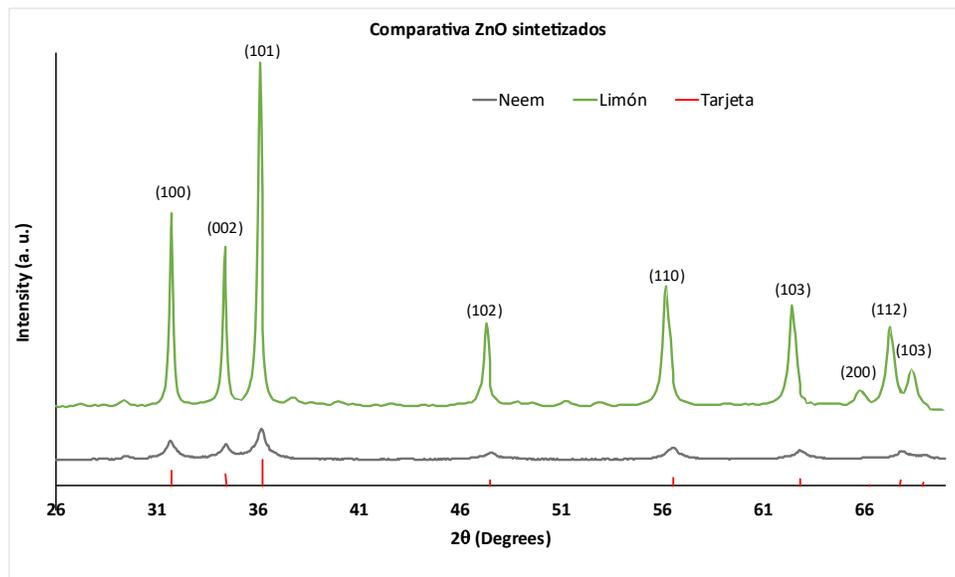


Figura 23: difractograma comparativo entre los materiales sintetizados de ZnO con extractos de Neem y pasto limón

Se comparan ZnO producido con Neem y pasto limón y la Figura 23 muestra los difractogramas comparativos de los materiales obtenidos. Los difractogramas del ZnO sintetizado con Neem como el de pasto limón presentan los 9 picos

característicos de la wurtzita ZnO. Se puede observar la marcada diferencia entre las intensidades de respuesta para cada material lo cual se relaciona con el tamaño del cristal y la pureza de este. Los dos materiales sintetizados con los extractos presentan corrimientos en 2θ que se relacionan con las impurificaciones de los cristales por causa de los metales aportados por los extractos.

Tabla 6: composición comparativa de las muestras de ZnO sintetizadas con diferentes extractos

	Neem	limón
Oxígeno	54.98	69.26
Zinc	42.20	25.81
Magnesio	1.50	3.16
Potasio	1.33	1.77

El análisis de composición por EDS que se presenta en la tabla 6 permite observar que los 2 extractos contienen tanto magnesio como potasio, aunque en diferentes concentraciones siendo el pasto limón el que presenta la mayor concentración de Magnesio y potasio. Esta diferencia se manifiesta con una mayor cantidad defectos que estimulan la auto-compensación del material ZnO limón. Esto se verifica con los análisis termoeléctricos donde se reportan las conductividades para ZnO Neem que es tipo p y para ZnO limón cuya conductividad es n.

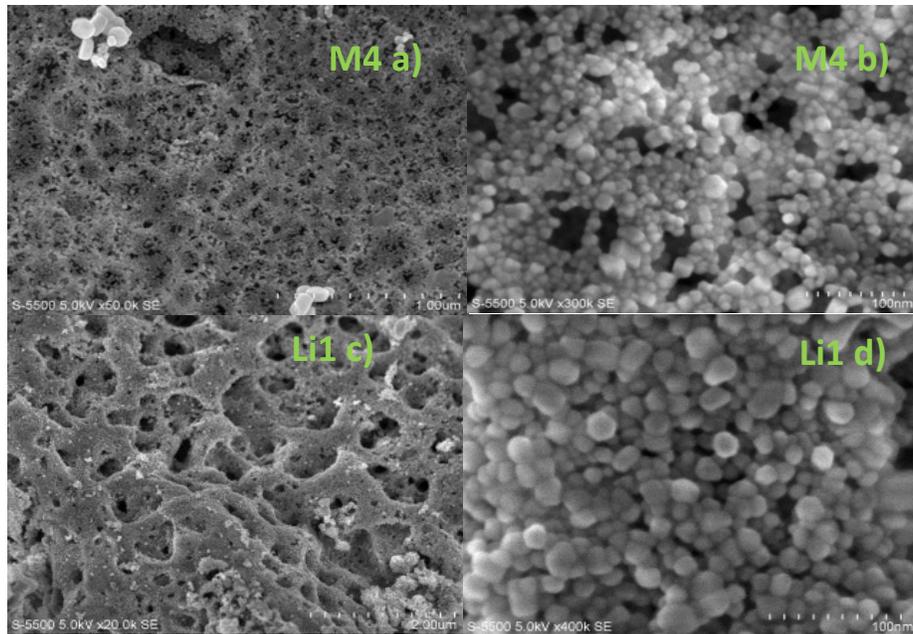


Figura 24: micrografías de las muestras de ZnO de Neem (M4) y de pasto limón (Li1).

La Figura 24 muestra una comparativa morfológica por medio de micrografías de los materiales de ZnO obtenidos a partir de los extractos usados. Lo primero que se puede observar es que la morfología 2D se manifiesta en el ZnO sintetizado de Neem y de pasto limón (Figuras 24M4a) y 24Li1a)) y se observan amplias superficies conformadas por partículas cuasi-esféricas de tamaños similares, aunque en el caso del pasto limón las partículas se encuentran más compactas entre si (Figuras 24M4b) y 24Li1b)).

La brecha de banda. En cada caso es de ZnO neem 3.17 eV y para el ZnO limón es de 3.11 eV. Como se puede observar el material con conductividad n presenta la menor brecha de banda lo que se asocia con la mayor cantidad de defectos e impurificantes que tiene el ZnO limón en concordancia con el análisis de composición por EDS.

5.3 Propiedades plasmónicas superficiales

Se realizó un análisis de estabilización del electrodo Ag/2D-ZnO en oscuridad y con luz, usando un electrolito 1M de Na_2CO_3 . Como se puede observar en la Figura 25

el electrodo alcanza su estabilización en oscuridad e inmediatamente se estimula con pulsos de 100 segundos de luz y se alterna en oscuridad. Cada que se estimula con luz se puede observar que se manifiesta un desequilibrio modificándose la pendiente a valores más pequeños de potencial lo que indica que la estabilización con luz requiere de un menor potencial para alcanzarlo. Además, se observa que el material de 2D-ZnO queda excitado y no regresa a su potencial inicial de estabilización aun en oscuridad.

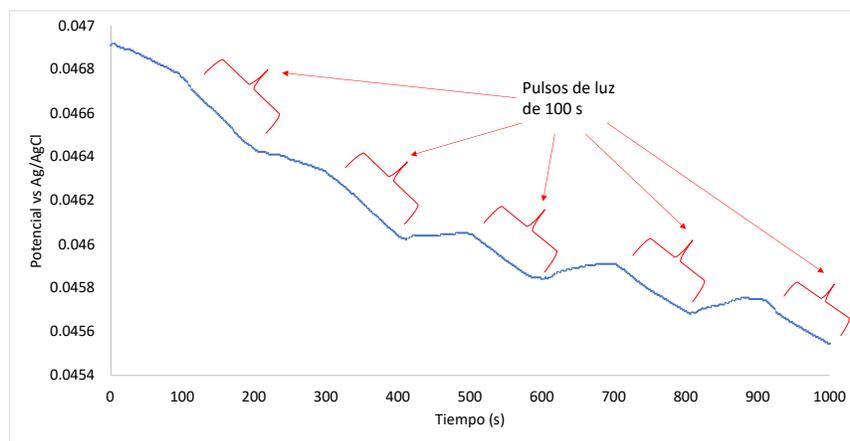


Figura 25: Variación de V_{ocp} con el tiempo en presencia y ausencia de luz usando el 2D-ZnO de Neem.

Los cambios de pendiente que se observan en la Figura 25 se pueden justificar con la fotogeneración de pares electrón-hueco, que deberían recombinarse al interrumpir la fotoestimulación y modificarse nuevamente la pendiente hasta su potencial de equilibrio inicial [165]. Al mantener en un potencial constante después de la estimulación indica que existen electrones que se mantienen resonantes formando plasmones superficiales. La gran concentración de estados superficiales generados por los defectos que surgieron durante la síntesis y la morfología 2D también retardan la recombinación de los pares electrón-hueco, demostrando las propiedades plasmónicas del material.

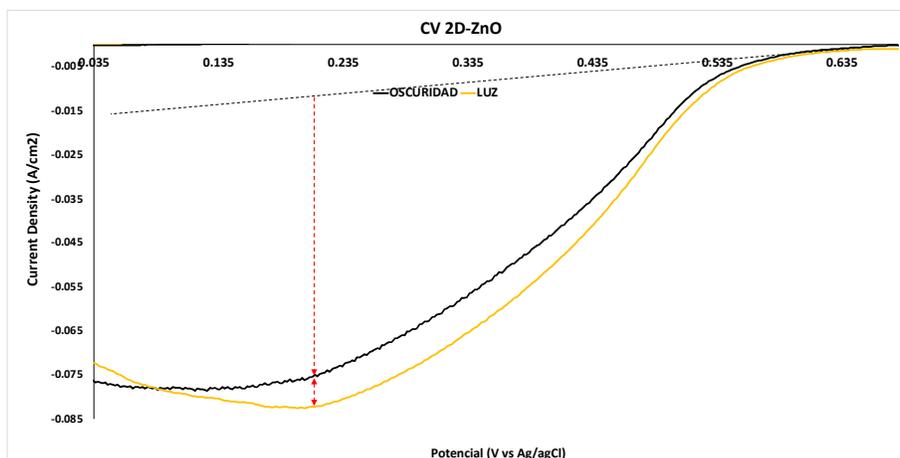
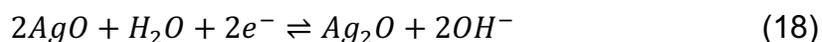


Figura 26: voltamperometría del ZnO-Ag en un medio de KOH 1M en oscuridad y con luz LED de 0.5W

Para analizar el efecto plasmónico superficial en la reacción de reducción de Ag se utilizó un electrolito 1M de KOH y un electrodo soporte de plata y una atmosfera inerte de nitrógeno. Debido a que no existía otra especie que pudiera reducirse se oxido primero la plata hasta Ag^{2+} y se analizó el proceso de reducción de ésta. Lo primero que se debe observar en el gráfico, es que ninguno de los barridos se manifiesta una oxidación incompleta de la plata reactiva ya que no se observan asensos anódicos del potencial [128].

Analizando los potenciales en el sentido catódico, se puede observar en la Figura 26, que la especie oxidada se adsorbió y tuvo la oportunidad de reducirse consumiendo más electrones con la asistencia lumínica [123]. Además, se manifiesta un pico de reducción completa de la plata como lo muestran las reacciones de las ecuaciones 18, 19 y 20 pasando de Ag^{2+} a Ag^{1+} y Ag^0 .



Se puede observar que el proceso de reducción se ve favorecido por el aporte de cargas por la asistencia de la luz. La mejora se encuentra en el incremento de

portadores de carga disponibles para la reacción. No se observan cambios significativos en la cinética de reacción ni en la disminución de sobrepotenciales. La reducción en oscuridad consume electrones que son aportados eléctricamente y esto depende de la capacidad que tiene el ZnO de transferir los electrones por la red cristalina usando la banda de conducción. El efecto de los SP se manifiesta promoviendo el movimiento de los portadores de carga de acuerdo con su concentración por lo cual logra incrementar la concentración de transferencia de electrones de la interfaz de la plata/ZnO a la interfaz ZnO/Ag₂O [22], [124].

Los picos de reducción mostrados en la Figura 26 presentan una diferencia tanto en su punto máximo como en su declive. En presencia de luz el efecto plasmónico superficial incrementa la concentración de electrones disponibles para la reacción y se presenta un agotamiento de la especie activa. Una vez que no hay especie que se reduzca, la superficie del electrodo comienza a incrementar la cantidad de portadores de carga negativos, por causa del efecto plasmónico, lo que estimula la desorción de los OH⁻ generados en la reacción. Las ganancias farádicas reflejadas en las corrientes eléctricas que se tienen de los picos de reducción son $\Delta I = 3.98$ mA como eficiencia farádica equivalente a 2.484×10^{16} e⁻.

CAPÍTULO 6 Resultados del proceso de electro-reducción de CO₂ asistido con luz usando ZnO como fotocatalizador

En este proyecto se habla en términos generales de la reducción del CO₂, sin embargo, de forma específica se trabaja con reducción de iones CO₃²⁻ y HCO₃⁻ que es una forma de CO₂ capturado en un medio alcalino. Esto se justifica porque los potenciales de reducción de HCO₃⁻ y CO₃²⁻ son más positivos en comparación con la reducción de CO₂ usando electrolitos alcalinos, por lo que se requiere de una menor energía para reducir los iones en productos de interés[169]. Además, incrementar el pH en el medio acuoso para la reducción fotoeléctrica del CO₂

permite usar el ZnO en el cátodo, debido a la cinética favorable de la reacción de reducción de oxígeno en medios alcalinos contra ácidos [170],[171].

Las concentraciones de bicarbonatos y carbonatos como electrolitos en solución acuosa generan un exceso de aniones que pueden conducir a una mayor disponibilidad de electrones y pueden participar como captadores de huecos [12], compitiendo con el agua por los huecos fotogenerados [172] como ion activo para reaccionar.

Se realizaron experimentos de LSV porque permitieron localizar el potencial de reducción del cátodo, que determinan los mecanismos de transferencia de electrones entre la superficie del cátodo y los iones CO_3^{2-} y HCO_3^- , lo que influye en la generación de metano [173]. Los experimentos electroquímicos se realizaron con Na_2CO_3 y NaHCO_3 como electrolitos de soporte y como aporte de iones activos para la reducción. Se seleccionaron sales de sodio porque los cationes pequeños como Na^+ no se adsorben en la superficie del electrodo debido a su fuerte hidratación [174].

6.1. Electro-reducción fotoasistida de CO_2 con ZnO de pasto limón

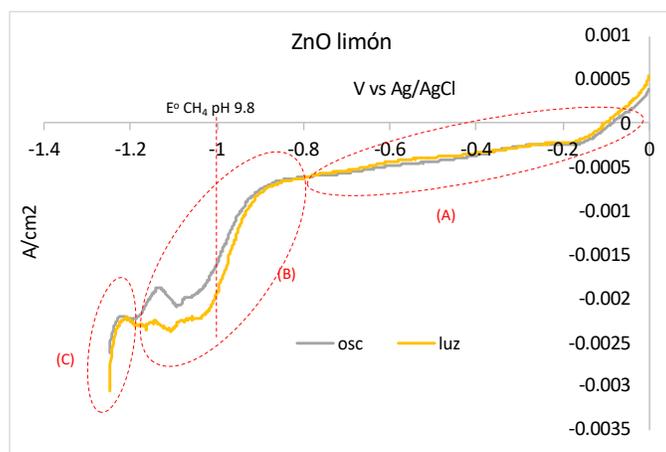


Figura 27: LSV, con ZnO de extracto de té limón, con Na_2CO_3 y NaHCO_3 equimolar 0.5M como electrolito soporte y fuente de C para reducir, con luz y sin ella.

La Figura 27 presenta 2 curvas que corresponden a electro-reducción de CO_3^{2-} y HCO_3^- en presencia de luz y sin ella cuya nomenclatura es “luz” y “osc”. Las curvas

se realizaron a un pH de 9.8 de Na_2CO_3 0.5M y NaHCO_3 0.5M [12] por lo que se asume que son los iones activos para reducirse representantes de CO_2 capturado. Al inicio de los voltamperogramas el primer segmento de interés se encuentra en el intervalo de $-0.8 < E(V/V_{\text{ref}}) < 0$, en las dos curvas de la Figura 27, se observa un pico de adsorción el cual está asociado a la adsorción de los iones CO_3^{2-} y HCO_3^- [175]. La adsorción de los iones CO_3^{2-} y HCO_3^- se debe a la adición del potencial catiónico que polariza a los portadores de carga en la estructura ZnO activando sitios que atraen a los iones, mejorando las interacciones con el adsorbato [176]. Las diferencias de los potenciales entre el proceso sin luz y con luz son mínimas ya que la adsorción se asocia a la cantidad de sitios activos en la superficie de ZnO que atraen a iones negativos. Los portadores de carga mayoritarios, negativos, donados del 2D-ZnO-limón proceden de los defectos que tiene como vacancias de oxígeno (V_o) y zinc intersticial (Zn_i), que actúan como donantes de electrones [177]. El pH a 9.8 mantiene un equilibrio químico coexistiendo iones de HCO_3^- y CO_3^{2-} en la solución, lo que permite que los iones bicarbonatos y carbonato puedan adsorberse con un menor requerimiento de energía. Sin embargo, ya adsorbidos se modifica el equilibrio desplazándolo a la formación de bicarbonatos como ion activo para reducirse. Lo que advierte que en el electrodo de ZnO se está produciendo H^+ para adicionarse al carbonato.

El siguiente segmento de interés es la reducción del ion CO_3^{2-} y la producción de metano. Esto se observa en el intervalo de potencial de $-1.18 < E(V/V_{\text{ref}}) < -0.7$. Se puede observar que no existe una diferencia sustancial de potencial entre el proceso sin luz y el fotoasistido, pero se puede observar un cambio de pendiente, lo que implica que el proceso de reducción cuando se trabaja con luz presenta una mayor transferencia electrónica. Esto se puede explicar por la capacidad del ZnO de absorber los fotones de energía mayor al Bg para generar pares electrón-hueco, que se pueden utilizar para el transporte de cargas para la reducción.

El pH alcalino causado por el electrolito de Na_2CO_3 , incrementa la tasa de transferencia de electrones en la superficie del electrodo, lo que, acelera la velocidad de hidrogenación del carbono.

El pico máximo de reducción se alcanza en el intervalo de potencial de $-1.17 < E(V/V_{ref}) < -1$ en el siguiente orden de “oscuridad < “luz”.

El último segmento de interés es cuando nuevamente se da un cambio de pendiente en el barrido de potencial marcando el dominio de la evolución de hidrógeno en potenciales $E(V/V_{ref}) < -1.2$. en este punto las reacciones de reducción del CO_2 o de los iones de CO_3^{2-}/HCO_3^- favorecidas por las propiedades del ZnO y la asistencia de la Luz, compiten con la formación de H_2 .

En un sentido general, la reducción los iones de CO_3^{2-}/HCO_3^- en oscuridad obedece a las propiedades del 2D-ZnO como es el caso de la conductividad tipo n que presenta el material, lo que permite una mayor disponibilidad y transferencia de electrones de banda de conducción para la reducción [30]. Otra propiedad es la amplia superficie que le confiere la morfología 2D del ZnO sintetizado con el té limón, que incrementa la cantidad de sitios activos en la superficie, en comparación con los que puede tener un ZnO tridimensional.

En los casos donde se asiste con luz la reducción, los picos de interés presentan un sobrepotencial menor en cada caso y se incrementa la densidad de corriente demandada, traduciéndose en una mayor producción de metano. Esto se atribuye a que el ZnO tiene la capacidad de absorber los fotones con una energía mayor a la B_g y producen pares electrón-hueco en el material fotocatalítico. Estos pares provocan que el sistema salga de equilibrio y que los electrones generados se desplacen a través de la masa del ZnO hasta su superficie, incrementando la cantidad de portadores de carga disponibles para la reducción. Además, los fotones de energía menor al B_g que inciden sobre el ZnO crean un efecto plasmónico de superficie en el material 2D, que inhibe el proceso de recombinación y desplaza a los electrones por la superficie a los sitios activos del ZnO que se transfieren al ion o especie para su reducción.

Esto se puede demostrar a través de un análisis de Tafel que indica la capacidad que tiene el material para llevar a cabo el proceso de reducción. La pendiente de Tafel que se obtuvo por medio del gráfico de V/V_{ref} vs el log de la densidad de

corriente (gráfico de Tafel) para cada caso. Estos valores calculados reflejaron una disminución en el siguiente orden; “oscuridad > “luz” respectivamente. Por lo que se asume que el electrodo de ZnO presenta una adsorción selectiva dominante de HCO_3^- . Dado que los sistemas electroquímicos que contienen CO_2 saturado, presentan una mayor disponibilidad de estos iones, el ZnO puede adsorberlos e incrementar la cinética de reducción para producir CH_4 [178]. Otra aseveración es que el ZnO tiene la capacidad de utilizar la luz para generar pares electrón-hueco que asisten en la reacción y para generar un efecto plasmónico en la superficie 2D que retrasa el tiempo de recombinación. Lo que resulta en electrones y H^+ suficientes formando islas de acidificación disponibles sin que domine la evolución de H_2 que incrementan la velocidad con que puede transferir cargas en la doble capa para que se efectúen las reacciones de reducción [179].

Sin embargo, con la LSV solo se pueden observar las etapas del proceso de electro-reducción en tiempos relativamente grandes. En cada etapa existen fenómenos de sorción, reacciones complejas, reacciones simultaneas y reacciones secuenciadas, asociadas a la reducción de los iones carbonato y bicarbonato hasta la producción de CH_4 que no se pueden observar en el dominio del tiempo por que suceden muy rápido o al mismo tiempo. Por lo que una forma eficiente de observarlas es utilizando la técnica de EIS donde se pueden dilucidar sobre los procesos electroquímicos y desacoplarlos mediante el análisis en el dominio de la frecuencia. La EIS permitirá establecer el modelo equivalente eléctrico que justifique el comportamiento completo del proceso de reducción.

6.2 Electro-reducción fotoasistida de CO_2 con ZnO de Neem

Debido a que la molécula de CO_2 es químicamente estable [180] se trabaja con un medio acuoso alcalino equimolar 0.5M de Na_2CO_3 y NaHCO_3 como electrolitos soporte y como aporte de iones activos carbonato y bicarbonato que interactúan con los átomos de la superficie del ZnO [181]. Es decir que el medio alcalino permite

almacenar y transformar al CO_2 a iones de $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ con mayor actividad reactiva.

Se trabajo con un pH 9.8 porque coexiste un equilibrio químico entre iones de HCO_3^- y CO_3^{2-} en la solución [12] de acuerdo con las ecuaciones 21 y 22.

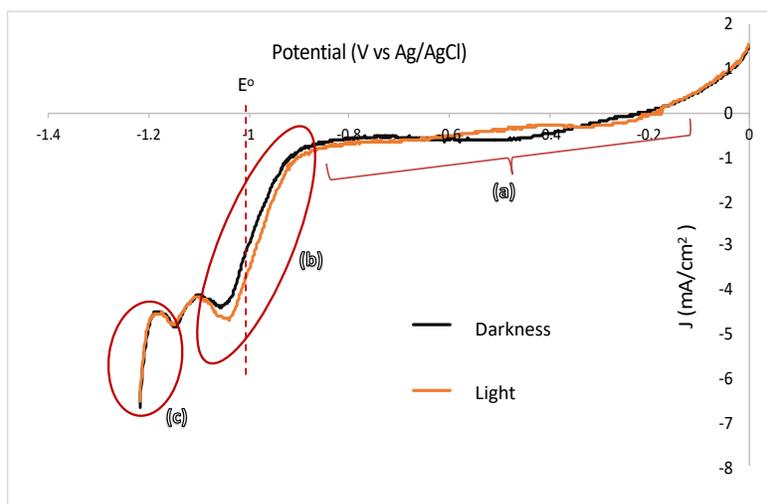


Figura 28: : LSV, con ZnO de extracto de Neem, con Na_2CO_3 y NaHCO_3 equimolar 0.5M como electrolito soporte y fuente de C para reducir, con luz y sin ella..

El análisis de la electro-reducción de los iones de $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ por medio de LSV se muestra en la Figura 28 y se realizó con un electrodo de Ag con polvo de 2D-ZnOp sintetizado a partir de un extracto de Neem. Las dos curvas que se observan corresponden a experimentos en oscuridad “Darkness” de color negro y con luz “Light” de color naranja.

El primer segmento (a) de la Figura 28 corresponde al intervalo de $-0.8 < E(\text{V/VRef}) < -0.15$ donde se observa un descenso catódico que se atribuye a la adsorción de los iones bicarbonato HCO_3^- y carbonato CO_3^{2-} [175].

La adsorción de los iones CO_3^{2-} y HCO_3^- se asocia con la morfología 2D del ZnO y a las deformaciones de la estructura por los defectos intrínsecos y la impurificación

con Mg. Las distorsiones de la red estructural del ZnO perturban la distribución de los portadores de carga por lo que los orbitales s y p del O tienen una posición más cercana al nivel de Fermi (E_F) que favorece la transferencia de electrones desde los sitios O a los sitios de Zn [182]. Los orbitales s y p de O actúan como proveedores de electrones y los sitios de Zn aportan a los portadores mayoritarios (huecos) donde se adsorben y activan las moléculas de HCO_3^- y CO_3^{2-} [182] Ya que los iones CO_3^{2-} y HCO_3^- actúan como aceptores de huecos [183] por lo que se pueden adsorber en el ZnO (ecuación 23).



En oscuridad el potencial polariza a los portadores de carga 2D-ZnOp permitiendo las interacciones con el adsorbato [176].

Por su parte con los defectos intrínsecos del ZnO tiene interacciones ácido-base de Lewis con el agua que se adsorbe de forma disociada en ellos (Figura 29). Además, los átomos de Mg introducidos le dan estabilidad electroactiva a la estructura del ZnO garantizando, por un lado, la adsorción de H^+ en los portadores de carga minoritarios (ecuación 24 y 25) y por el otro, la transferencia de cargas por electronegatividad del catión adsorbido, a un átomo de oxígeno activo cercano del bicarbonato [14].

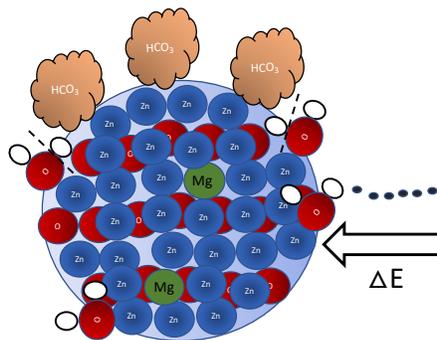
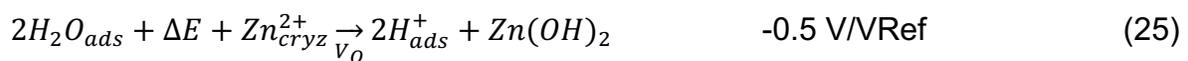
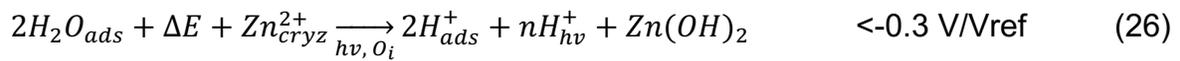
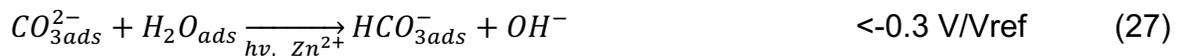


Figura 29: ilustración del proceso de adsorción de los iones bicarbonatos y del agua en el 2D-ZnOp.

En curva de “luz” se observa un pico catódico en el intervalo $-0.15 > E(V/V_{Ref}) > -0.4$ cuando el proceso es asistido con luz que también se vincula con la adsorción de los iones bicarbonato HCO_3^- y carbonato CO_3^{2-} [175]. Comparado con la curva de oscuridad, la adsorción asistida con luz se expresa a un potencial abs menor. La mejora se logra porque los fotones provocan un efecto plasmónico que crea chorros de electrones incrementando los portadores minoritarios e incrementando los sitios activos, “los puntos calientes”, en la superficie del 2D-ZnO. en los sitios activos se mejora la adsorción de los hidronios formando las islas de acidificación (ecuación 26). Adicionalmente los fotones de alta energía crean pares electrón-hueco y generan más sitios activos de adsorción con un menor potencial.



El aumento de portadores de carga en la amplia superficie del 2D-ZnO por la asistencia de la luz y el potencial eléctrico rompe el equilibrio químico de los iones de carbonato y se forman bicarbonatos. Los carbonatos adsorbidos se hidrogenan para convertirse en bicarbonatos (ecuación 27). Esto se lleva a cabo a partir de un potencial de $-0.5 V/V_{ref}$.



Lo que advierte que en el electrodo de ZnO presenta una adsorción a favor del bicarbonato y que se está produciendo H^+ para adicionarse al carbonato.

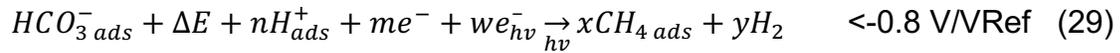
El segundo segmento (b) de la Figura 28, es la reducción de los iones HCO_3^- y CO_3^{2-} esto se observa en el intervalo de potencial de $-0.8 > E(V/V_{Ref}) > -1.15$. valores mayores a los que reportan Castro S, *et al* [98] en la producción de alcoholes en intervalos de -1.2 a $-2V/V_{Ref}$ con la diferencia de que usan TiO_2 y Cu .

En oscuridad este proceso obedece a dos propiedades del ZnO; la primera, la conductividad tipo p, lo que permite una mayor disponibilidad huecos para adsorber los iones carbonato y bicarbonato. La segunda propiedad es la amplia superficie que le confiere la morfología 2D del ZnO sintetizado con el Neem, que incrementa la cantidad de sitios activos en la superficie, en comparación con los que puede tener un ZnO tridimensional, incrementando la cinética de reducción para producir CH₄ [178]. Las propiedades del ZnO y los potenciales electroquímicos generan un cambio de concentración de los electrones y los huecos en la superficie y también crear una diferencia de potencial que permite la reducción del HCO₃⁻.

Además, el pH alcalino, incrementa la tasa de transferencia de electrones en la superficie del electrodo, lo que, a su vez, acelera la velocidad de formación de radicales [184] y la hidrogenación del carbono (ecuación 28).



Cuando se asiste la electro-reducción con luz se observa un incremento de densidad de corriente catódico presentando una mayor transferencia electrónica. Lo que indica que la asistencia de luz sobre el ZnO, lo estimula para aportar más electrones. Este excedente de cargas se debe a la capacidad que tiene el ZnO de generar un efecto plasmónico de superficie por la absorción los fotones. El efecto plasmónico genera sitios activos con chorros de electrones calientes [185] y la energía necesaria para que se transfieran al ion o especie reactiva y reducirla. La fotogeneración de pares electrón-hueco son otro aporte de cargas que proceden de la unión de Ag/ZnO. Estos pares irrumpen el equilibrio del sistema electroquímico y los electrones fotogenerados se desplazan hasta la doble capa por el efecto plasmónico. La energía aportada por el efecto plasmónico a los electrones de los pares evita que se recombinen [186] y los concentra en los sitios calientes, incrementando la cantidad de portadores de carga disponibles para la reducción [179] incrementando las reacciones de reducción (ecuación 29 y Figura 30).



donde se calculó que $m+w = 2.91 \times 10^{16} e^-$ alcanzando una eficiencia farádica calculada de 17.07% para CH_4 y 32.89% para H_2 .

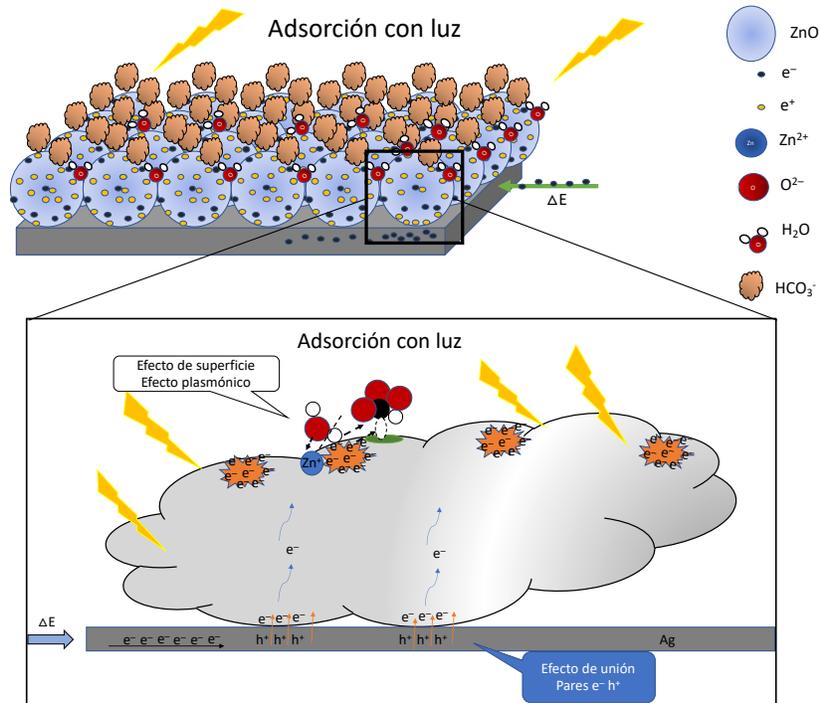


Figura 30: Esquema que ilustra la reducción electroquímica asistida por luz usando 2D-ZnOp/Ag.

El último segmento (c) de la Figura 28, denota el dominio de la evolución de hidrógeno en potenciales $E \text{ (V/Vref)} < -1.15$. Lo que significa el agotamiento de las especies adsorbidas en la superficie del electrodo y se observa que no existe ya influencia de la asistencia de luz.

Por su parte Evrim Baran Aydın and Gökmen Sığırcık [187]; demuestran que a potenciales de -1.8 V a -2 V/Vref y con un electrodo de ZnO/TiO_2 alcanzan la evolución H_2 .

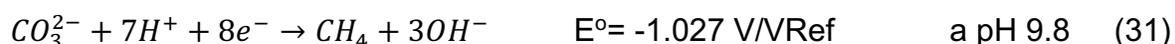
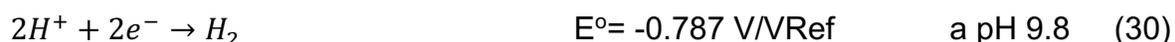
La pendiente de Tafel se obtuvo por medio del gráfico de potencial (E) vs el log de la densidad de corriente (J) (gráfico de Tafel) para cada caso. Los valores de Tafel

calculados para el segmento (b) se encuentran dentro del amplio rango de pendientes de Tafel (120-350 mV/dec) informadas para la reducción de CO₂ [178]. Por lo que se asume que el ZnO tiene la capacidad de reducir las especies en equilibrio acuoso alcalino de CO₂. No hay una diferencia significativa de la velocidad de reducción entre los experimentos en oscuridad y con luz como se corrobora a través de un análisis de Tafel cuyos valores se observan en la Tabla 8.

Tabla 8: Comparación de la reducción del CO₂ usando electrodo de ZnO de Neem.

ZnO	Tafel [mV/dec] CO ₂ Reduction segment (b)	Tafel [mV/dec] H ₂ Evolution segment (c)	E _{on set} V	E _{off set} V	ΔE mV
darkness	-255.13	-140.33	-0.902	-1.056	-28.8
light	-222.78	-129.57	-0.892	-1.040	-12.8

Las velocidades calculadas indican que la asistencia de luz en la reacción de reducción no modifica la cinética de la reducción significativamente, pero si incrementa la concentración de productos reducidos y que está limitada por los procesos difusivos. El aumento de la cantidad de producto se manifiesta por una diferencia de la densidad de corriente observada en la LSV. Los valores de Tafel demuestran que se produce H₂ [188] a la par de la reducción de las especies de carbono [98] (ecuaciones 30 y 31), compitiendo entre ellas.



Todo esto demuestra que del electrodo de 2D-ZnOp tiene la capacidad de reducción del CO₂ por sus propiedades estructurales con defectos intrínsecos, por su morfología 2D y por sus características optoelectrónicas de utilizar las ondas luminosas y generar un efecto plasmónico. Esta última propiedad produce puntos calientes con electrones energizados viables para la reducción. También el efecto plasmónico crea islas de acidificación donde se adsorbe el agua de forma disociada para generar H⁺ que permiten hidrogenar el carbono objetivo. De igual forma el

efecto plasmónico en la superficie del 2D-ZnO permite transportar electrones fotogenerados de pares electrón-hueco en la unión Ag/ZnO del electrodo retrasando la recombinación. La asistencia con luz incrementa la cantidad de electrones y H^+ disponibles para la reducción del CO_2 (en forma de bicarbonato) a bajos potenciales sin que domine la evolución de H_2 .

6.3 Comparativo de reducción con los electrodos de ZnO sintetizados y Na_2CO_3 1M.

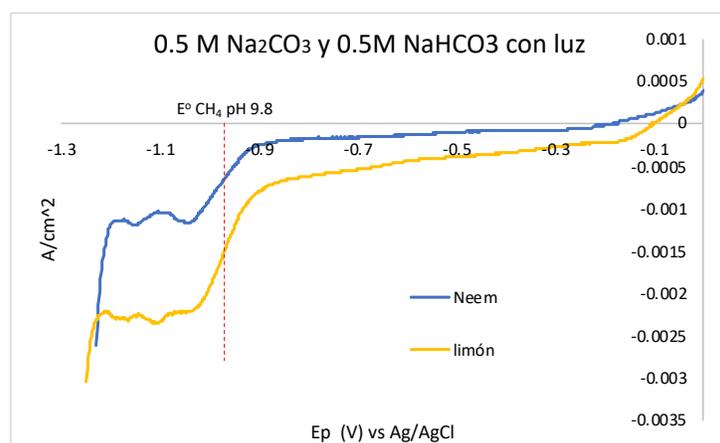


Figura 31: Comparativo del proceso de reducción entre los diferentes electrodos de ZnO usando Na_2CO_3 como electrolito soporte y aporte de iones activos asistido con luz.

La Figura 31 presenta la comparación de los voltamperogramas que se realizaron con los electrodos preparados con polvos de ZnO del extracto de Neem y del té limón. Se nombraron “Neem” y “limón” respectivamente, de acuerdo con la descripción anterior. Todos los experimentos se realizaron bajo las mismas condiciones de concentración del electrolito (Na_2CO_3 0.5M y $NaHCO_3$ 0.5M), con un pH de 9.8 y con iluminación.

El voltamperograma que representa el ZnO de “Neem” presenta un pico catódico en -0.34 V donde se adsorbió el CO_3^{2-} y HCO_3^- ; continuando con el barrido se presenta un cambio de pendiente en -0.752 V considerado como el potencial de inicio de la transformación hasta un máximo de densidad de corriente en -1.040 V, al final de la

curva se observa el dominó la evolución de hidrogeno marcado en un potencial de inicio de -1.194 V. Por su parte, la curva “limón” al inicio del análisis catódico se observa un pico en -0.182 V que se atribuye a la adsorción del CO_3^{2-} y HCO_3^- en el electrodo; en un potencial de -0.792 V una primera etapa de la transformación de los iones y alcanza su máximo en -1.104 V, en la última etapa del barrido se presentó una segunda reacción que se asocia con el dominio de la evolución de hidrógeno en un potencial de inicio de -1.216 V. Todos los datos descritos se resumen en las Tablas 9 y 10.

Tabla 9: Comparación de la 1a etapa de reducción del CO_2 con diferentes electrodos, condiciones de trabajo y pH.

condición	CO_3^{2-} y HCO_3^- 0.5M	Adsorción	1ª reacción de reducción de CO_2					
			E_{onset} V	E_{offset} V	E° V	m	Tafel mV/dec	$ \Delta J $ mA/cm ²
Neem	-0.340	-0.752	-1.040	-1.027	-4.354	-230	0.926	13
limón	-0.182	-0.878	-1.104	-1.027	-4.293	-233	1.632	77

Tabla 10: Comparación de la de reducción del CO_2 con los electrodos sintetizados de ZnO y otros trabajos ya publicados. Todos los potenciales están vs Ag/AgCl.

	ZnO Neem	ZnO limón	TiO ₂	g-C ₃ N ₄ /ZnTe	InP	Bi ₂ S ₃
condición	CO ₂ luz	CO ₂ luz	Luz y CO ₂	Luz y CO ₂	Luz y CO ₂	Luz y CO ₂
Electrolito	Na ₂ CO ₃ 1M	Na ₂ CO ₃ 1M	KOH 1M	KHCO ₃	0.1 N NaOH	NaHCO ₃ 0.5 M
E_{offset} V	-1.040	-1.104	-1.8	-1.1	-2.5	-1.42
$ \Delta J $ mA/cm ²	0.926	1.632		-0.25	4.3	25
pH	9.8	9.8	s/i	6.8	5.3	s/i
Referencia	Este trabajo		[98]	[189]	[190]	[23]

La Tabla 10 presenta una comparativa entre los resultados, obtenidos en este trabajo con otros resultados de electro-reducción fotoasistida ya publicados. Como se puede observar los potenciales de reducción obtenidos con los materiales de ZnO sintetizados son menores que todos los publicados aun cuando el pH es mayor, lo que indica que los ZnO bidimensionales son viables para mejorar la reducción de iones, procedentes de CO_2 almacenado, en condiciones normales de temperatura y presión. La comparativa no solo abarca la eficiencia, sino la simplicidad y

sustentabilidad de la síntesis de los materiales, ya que requieren un menor consumo energético y generan menos residuos contaminantes.

Se realizó el análisis de EIS para poder desacoplar reacciones complejas que ocurren muy rápidas o al mismo tiempo, y poderlas observar. Esto se puede lograr gracias a que la EIS se trabaja en el dominio de las frecuencias en estado estable, a diferencia de las LSV que trabajan en el dominio del tiempo variando el potencial, en donde es más difícil determinar la existencia de reacciones acopladas y/o complejas al proceso de reducción de especies. El objetivo de estos primeros resultados en condiciones de CO₂ saturado y con luz, es demostrar que se pueden desacoplar las reacciones asociadas a la reducción electroquímica de CO₂ en los potenciales determinados con las LSV.

Los experimentos electroquímicos se realizaron con Na₂CO₃ como electrolito de soporte entre otros motivos porque los cationes pequeños como Na⁺ no se adsorben en la superficie del electrodo debido a su fuerte hidratación.

CAPÍTULO 7 Resultados del análisis de la ruta de la electro-reducción de CO₂ asistida con luz

7.1 Análisis de reacciones por espectroscopia de impedancia electroquímica

El análisis de EIS se realizó tomando potenciales representativos de la LSV que corresponde al sistema de Na₂CO₃ y NaHCO₃ equimolar 0.5M en presencia de luz con el electrodo de ZnO limón. El primer potencial seleccionado es de 0.0 V/Vref, como referencia de no-reacción. El segundo potencial seleccionado es de -0.96 V/Vref porque dio información sobre el umbral de la reacción de electro-reducción. El tercer potencial se seleccionó en -1.12 V/Vref ya que a este potencial se lleva a cabo de forma consistente, la reacción de electro-reducción de interés. El cuarto potencial de interés fue de -1.2 V/Vref ya que aporta información del umbral de dominio de la evolución de hidrógeno.

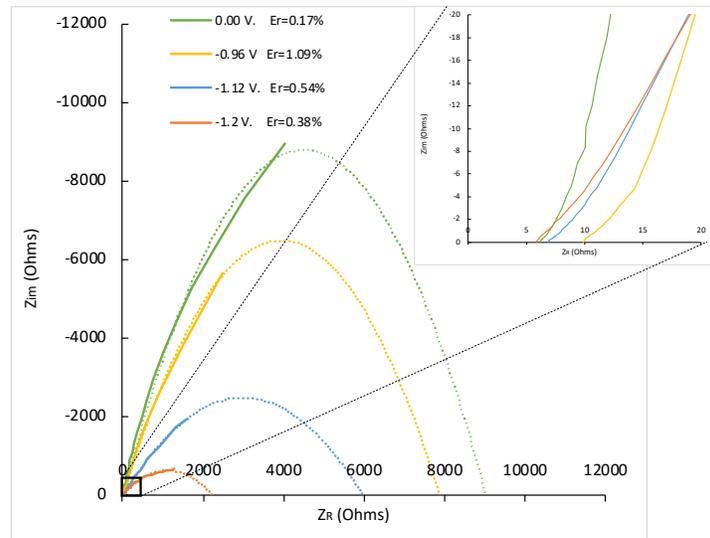


Figura 32: Gráfica de Nyquist donde se presentan las impedancias del proceso de reducción con ZnO de limón en una solución de Na_2CO_3 y NaHCO_3 0.5M a diferentes potenciales vs Ag/AgCl. a) Amplificación de la región cercana al origen (resistencia óhmica).

Los Gráficos de Nyquist de La Figura 32 permiten conocer las impedancias a potenciales significativos del proceso de reducción electroquímica del CO_2 asistida por luz. Se pueden observar 4 arcos a diferentes potenciales 0.0 V/Vref, -0.96 V/Vref -1.12 V/Vref y -1.2 V/Vref con luz, los cuales se obtuvieron del análisis previo de LSV.

La Figura 32 muestra la proyección de la tendencia del arco que se forma en cada semicírculo, esta se utiliza para determinar la resistencia farádica o de carga R_p que es igual a la longitud de la intersección del semicírculo con el eje de abscisas (diámetro aparente). En este sentido, los resultados mostraron que el diámetro de los semicírculos siguió el orden: $0\text{V} > -0.96\text{ V} > -1.12\text{ V} > -1.2\text{ V}$, lo que indica que conforme se incrementa la magnitud del potencial se reduce el valor de R_p [6] lo que significa que existe un incremento en la movilidad de los electrones en la doble capa. Este cambio se debe a la morfología bidimensional del ZnO que permite aumentar el área superficial electroquímica activa que se relaciona de forma inversamente proporcional al valor de la resistencia farádica[191], [192]. El incremento de la movilidad de los portadores de carga se debe también, a que el ZnO 2D con el efecto plasmónico disminuye la recombinación de los pares electrón-hueco [14],[15],[16],[17] y promueve la transferencia de cargas por toda su

superficie activa lo que crea espacios en la banda de conducción para que los electrones se sigan moviendo. Por lo tanto, se puede entender que la transferencia de cargas puede ser más rápida porque se tienen disponibles a los portadores de carga en superficie de ZnO para ser entregados en la interfaz, al HCO_3^- . Lo que conduce a la generación de radicales o especies reactivas en una concentración más alta [194] durante la reducción hasta CH_4 [195], [196] disminuyendo el tiempo de la reacción.

Específicamente los arcos a -1.12 V/Vref y -1.2 V/Vref se describen mediante un semicírculo simple con una resistencia capacitiva menor que la resistencia a la transferencia de carga (R_p), lo que indica la formación de una fina capa porosa de adsorbatos [197]. Esto se justifica si y solo si, el electrodo de ZnO 2D transfiere los portadores de carga disponibles de los pares electrón-hueco generados y fotogenerados, por la capa porosa del bicarbonato y a él, para reducirlo hasta formar el metano.

Por su parte Figura 32a presenta un acercamiento del origen de la Figura 32 donde se pueden observar las resistencias óhmicas o de solución R_s que se generan por el electrolito y por los cables conductores usados para conectar los electrodos. La resistencia Óhmica para cada potencial que corresponde al segmento previo al semicírculo en el eje de las abscisas. Este fenómeno resistivo está relacionado con la capacidad de moverse de las cargas en el electrodo, en el electrolito y las conexiones eléctricas [198], se puede observar que las magnitudes para todos los casos se encuentran entre 5 y 10 Ohm, por lo que son relativamente similares y pequeñas [199]. Esto se puede atribuir a la elevada concentración de los electrolitos (0.5M) por lo que la resistencia que se genera es mínima. Estos valores de la resistencia óhmica indican que los conductores utilizados para la media celda se encuentran conectados de forma adecuada. Por lo que las resistencias que generan no son significantes dentro del análisis de las resistencias farádicas.

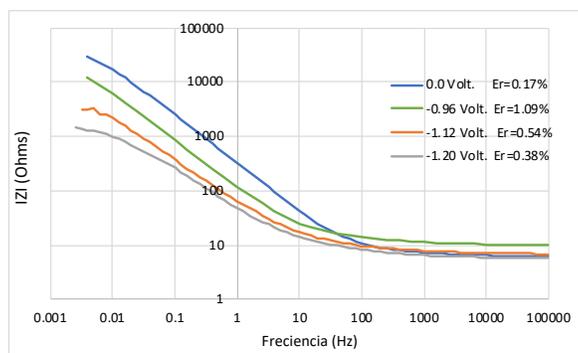


Figura 33: Gráficas de Bode donde se presentan los efectos capacitivos del sistema ZnO/CO₂/Na₂CO₃ a diferentes potenciales vs Ag/AgCl.

Los gráficos de Bode que se observan en la Figura 33, presentan un conjunto de curvas que relacionan al módulo de la impedancia con el dominio de las frecuencias a diversos potenciales fijos. Estas curvas permiten analizar los efectos capacitivos que se generan en la doble capa y relacionarlos con el área superficial del 2D-ZnO. Analizando los gráficos de mayor a menor frecuencia (de derecha a izquierda), el arranque de pendiente en cada curva muestra claramente la presencia de dos constantes de tiempo distintas marcadas por dos órdenes de frecuencia conocidas como frecuencias de quiebre (líneas rojas punteadas en la Figura 33). La curva de 0.0 V/Vref presenta su arranque de pendiente en el orden de frecuencia más alto, de 100 Hz, que se interpreta como un incremento en la capacitancia, lo que podría estar relacionado con la formación de una película superficial de iones bicarbonato y carbonato en el electrodo de ZnO [197]. Esto se debe a que el electrodo se encuentra muy cercano al equilibrio electroquímico, por lo que presenta una distribución de cargas que se vincula con los defectos intrínsecos del material como son las V_O superficiales en la estructura del ZnO. Estos defectos provocan una polarización de las cargas llevando las positivas a una cara expuesta de ZnO, atrayendo a los iones negativos presentes en el medio hasta adsorberlos.

Otra forma de explicarlo es por medio de las pendientes negativas que se encuentran en el segmento intermedio de las curvas. Estas presentan un incremento de forma inversamente proporcional al potencial que se interpreta también, como el efecto capacitivo de la doble capa. Se puede observar que la mayor capacitancia (es decir la mayor pendiente) se presenta a 0.0 V/Vref, este

carácter capacitivo describe la resistencia a la transferencia de cargas por lo que se relaciona con el crecimiento de un depósito de iones bicarbonato y carbonato que se adsorbieron en la superficie del ZnO que limita tanto transferencia de electrones como la de masa [197].

Por otro lado, se puede observar que las curvas de -0.96 V/Vref, -1.12 V/vref y -1.2 V/Vref que presentan su arranque de pendiente en 10 Hz (línea roja punteada). Por lo que el módulo de la impedancia para estas curvas sufre un desplazamiento hacia frecuencias más bajas a medida que el potencial disminuye y se acerca al potencial estándar de reducción de CO_2 a CH_4 . Este desplazamiento es un fenómeno asociado con un aumento del área superficial efectiva [200] que solo es posible por la morfología 2D que presenta el ZnO.

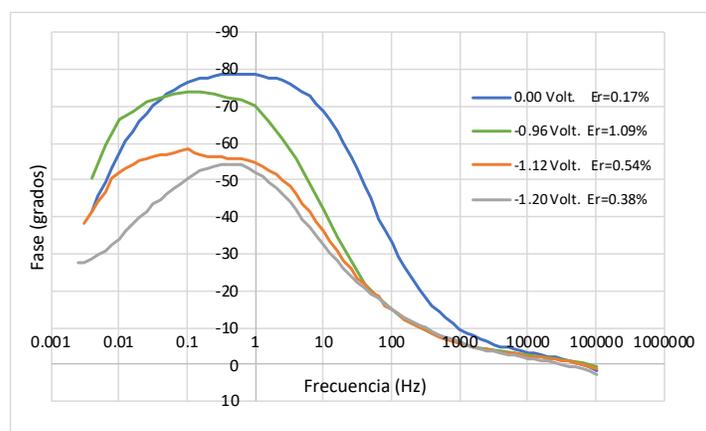


Figura 34: Gráficas de Fase donde se presentan las impedancias del sistema electroquímico del ZnO de limón en una solución de Na_2CO_3 y NaHCO_3 0.5M a diferentes potenciales vs Ag/AgCl.

La importancia de los gráficos de Fase de la Figura 34, es que se pueden utilizar para observar y explicar las reacciones que suceden al mismo tiempo en el dominio de la frecuencia o que tiene un carácter complejo porque existen transferencias multielectrónicas. Las curvas son una relación entre la frecuencia y la capacitancia en la doble capa del sistema electroquímico, donde cada orden de frecuencia se puede interpretar como una reacción o proceso.

Específicamente se muestran 4 campanas a potenciales de 0.0 V, -0.96 V, -1.12 V y -1.2 V que se asocian con los procesos de transformación CO_3^{2-} y HCO_3^- a CH_4

todos con presencia de luz. Lo primero que se puede observar es que la campana de V/V_{ref} se encuentra desfasada un orden de frecuencias mayores lo cual coincide con el gráfico de Bode (Figura 33). También se observa que tiene la mayor capacitancia dada por la frecuencia angular, lo que indica que el material muestra el carácter más resistivo a la transferencia de carga, esto debido a que solo se logra un proceso de adsorción, pero no se generan pares electrón-hueco [197], como ya se explicó anteriormente. Por consecuencia lo segundo que se observa es que las curvas a $-0.96 V/V_{ref}$, $-1.12 V/V_{ref}$ y $-1.2 V/V_{ref}$ se encuentran en una región de frecuencias un orden más bajo. Estas campanas dan información sobre la impedancia relacionada con la transferencia y recombinación de carga en el seno del ZnO y la capacitancia de doble capa [198] vinculadas con reacciones de hidrogenación.

Analizando estas campanas por separado se puede ver que a un potencial de $-0.96 V/V_{ref}$ la amplitud de la campana es de 4 ordenes de frecuencias lo que se puede interpretar como proceso consecutivo en la reducción.

De ordenes mayores a menores de frecuencia se puede establecer lo siguiente: en el orden de 10 a 1 Hz se expresa la adsorción del CO_3^{2-} , HCO_3^- y H_2O y también la hidrogenación del carbonato a bicarbonato. En los órdenes consecutivos inferiores de 1 a 0.1 Hz, de 0.1 Hz a 0.01 Hz y de 0.01 a 0.001 Hz se establece que se generan 3 reacciones que se asocian a la formación de especies como el formiato y otras radicales intermedios hasta la obtención de CH_4 [201], pero también se vinculan con la producción de H^+ y la evolución de hidrogeno [199]. Por consecuencia se puede establecer que los dos procesos coexisten.

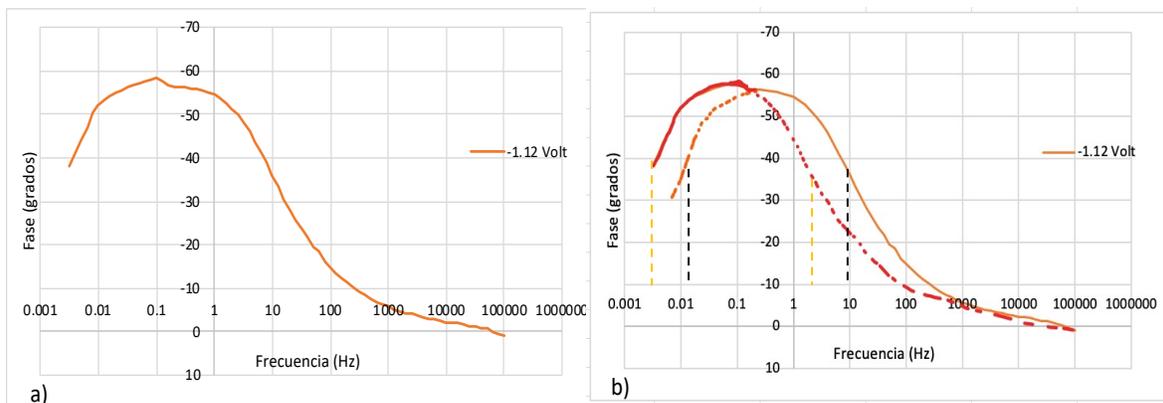


Figura 35: Gráficas de Fase del sistema electroquímico del ZnO de limón en Na_2CO_3 1M a un potencial de -1.12 V/Vref con luz. En a) se observa la campana de impedancia con un punto de intersección a 0.1 Hz. b) interpretación de la intersección en campanas traslapadas.

La curva con el potencial de -1.12 V/Vref se presenta por separado en la Figura 35 ya que se identificó una intersección y una prolongación de la campana en 0.1 Hz (Figura 35a). La protuberancia en la campana se interpreta como una intersección de dos campanas traslapadas (Figura 35b) lo que hace suponer que existen procesos superpuestos con cinéticas diferentes asociadas a la reducción de los iones carbonatados y la evolución de Hidrógeno. La campana que se presenta en los órdenes de frecuencias más bajas de 3 a 0.003 Hz que en general sugiere una recombinación más lenta que ocurre en el ZnO y una tasa de transferencia de electrones mayor, del electrodo a los iones HCO_3^- , CO_3^{2-} y las especies intermedias [201]. Por lo que la primera reacción que produce formiato se identifica en el primer orden de frecuencias de 3 a 0.3 Hz dentro de la campana; el segundo orden de frecuencias de 0.3 a 0.03 Hz, se asocia con la hidrogenación del carbono; y el tercer orden de frecuencias de 0.03 a 0.003 Hz se relaciona con la generación de CH_4 [202] y otras especies o compuestos. Por su parte la curva con el potencial de -1.2 V/Vref presenta la menor capacitancia, pero también la menor amplitud de ordenes de frecuencia, que son más consistentes con una la evolución H_2 [194] en el ZnO. Esto no implica que los procesos de reducción del Carbono hayan concluido, pero si se ven limitados por la carencia de iones hidronios.

El gráfico de fase también permite obtener el valor de la frecuencia donde se da la máxima capacitancia que se usa para determinar la vida útil del electrón (τ_e), en el sistema electroquímico. Este tiempo de vida se puede calcular mediante la ecuación 32:

$$\tau_e = \frac{1}{2\pi f_{max}} \quad (32)$$

Donde: f_{max} es la frecuencia máxima que se obtiene con el diagrama de fase para cada curva. Los resultados de resistencias y vida útil del electrón se resumen en la tabla 11.

Tabla 11: resistencias asociadas con el proceso de reducción del CO₂ en la media celda con el electrodo de ZnO en un medio acuoso equimolar 0.5M de Na₂CO₃ y NaHCO₃.

	Rs (Ohms)	ER %	Rp (Ohms)	ER %	τ_e ms	ER %
0.00 V Luz	6.2	1.24	9100	0.52	253	2.10
-0.96 V Luz	9.9	1.22	7850	2.35	158.9	1.58
-1.12 V Luz	6.9	0.75	6000	0.10	1590.0	0.27
-1.20 V Luz	7.4	0.17	2100	1.23	399	0.96

De la Tabla 11 se puede observar que el tiempo de vida más alto se presenta a un potencial de -1.12 V/Vref. Esto significa que los electrones dentro de la banda de conducción de ZnO tienen una vida útil más larga, por lo que se puede asumir que el efecto plasmónico retrasa el proceso de recombinación [203] ya sea confiriéndoles movilidad a los electrones por la superficie de ZnO o transfiriéndolos. También se infiere que el mayor tiempo de vida de los electrones observado en la curva con el potencial de -1.12 se debe a que inhibe el consumo de estos portadores de carga para la evolución de hidrógeno [198]. La inhibición se atribuye a la selectividad que tiene el ZnO para atraer a los iones CO₃²⁻ y HCO₃⁻. Y cuya causa puede ser por la potencia a la luz visible o posiblemente a alguna longitud de onda que la compone.

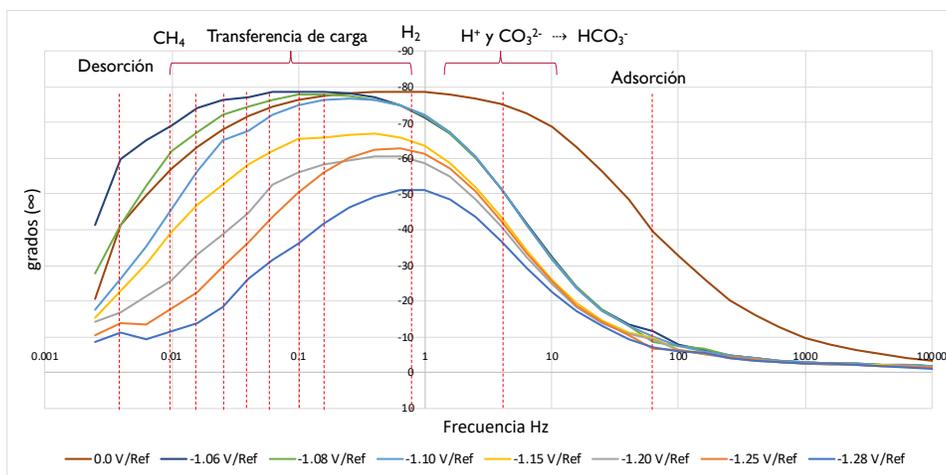


Figura 36: Gráficas de Fase, segundo análisis de las impedancias del sistema electroquímico del ZnO de limón en una solución 0.5M equimolar de Na_2CO_3 y NaHCO_3 a diferentes potenciales vs V_{Ref} .

La importancia de los gráficos de Fase de la Figura 36, es que se pueden utilizar para observar y explicar las reacciones que suceden al mismo tiempo en el dominio de la frecuencia o que tiene un carácter complejo porque existen transferencias multielectrónicas. Las curvas son una relación entre la frecuencia y la capacitancia en la doble capa del sistema electroquímico, donde cada pico de frecuencia se puede interpretar como una reacción o proceso.

La Figura 36 muestra 8 campanas que representan los procesos asociados a la reducción de HCO_3^- a CH_4 , a potenciales de 0.0 V, -1.06 V, -1.08 V, -1.10 V -1.15 V, -1.20 V, -1.25 V y -1.28 V/ V_{Ref} , todos con presencia de luz. La campana a 0.0 V/V_{Ref} se encuentra en el intervalo de frecuencias 3mHz~1kHz. Se observa que tiene la mayor capacitancia que se refleja en la frecuencia angular, lo que indica que el 2D-ZnO a esas condiciones muestra el carácter más resistivo a la transferencia de carga, por lo que solo se logra un proceso de adsorción y no se generan pares electrón-hueco [197]. La extracción de carga en la interfaz de electrolito líquido-ZnO en potenciales bajos se limita por la naturaleza de bloqueo de los iones en la interfaz de ZnO/electrolito.

Las curvas de -1.05 V/VRef a -1.28 V/VRef se encuentran en una región de frecuencias bajas 3 mHz~100 Hz, un orden de frecuencias abajo del potencial 0.0 V/VRef. Lo que indica que el salto de electrones ocurre al cruzar una barrera de bajo potencial [204]. Y se debe a la recombinación de portadores de carga más lenta en el ZnO y una tasa de transferencia de electrones mayor, del electrodo a los iones HCO_3^- , CO_3^{2-} y las especies intermedias [201].

La comprensión de las características de los espectros de impedancia de baja frecuencia aún es discutible [205] Sin embargo es interesante observar que todas las curvas son amplias con intervalos de frecuencia de 5 ordenes que representan a la reducción de HCO_3^- y la producción de H^+ y H_2 . Esto se sabe porque cuanto mayor es la producción de H_2 y menor la concentración de HCO_3^- en la doble capa, menor será el intervalo de frecuencia de amplitud de la curva que representa el proceso de reacción electroquímica. [206] Las curvas también presentan deformaciones que sugieren picos de campanas superpuestas los cuales pueden corresponder a las etapas de reducción del carbono, por lo que se localizaron picos a diferentes frecuencias para localizar las campanas por medio de la técnica de deconvolución que permite seccionar las curvas en sus componentes primarios. A simple vista todas las curvas presentan un pico a 70 Hz que se asocia con el proceso de adsorción (ecuaciones 33 y 34). Esto se debe a que el 2D-ZnO muestra el carácter resistivo a la transferencia de carga en esa frecuencia porque no se generan pares electrón-hueco [197].



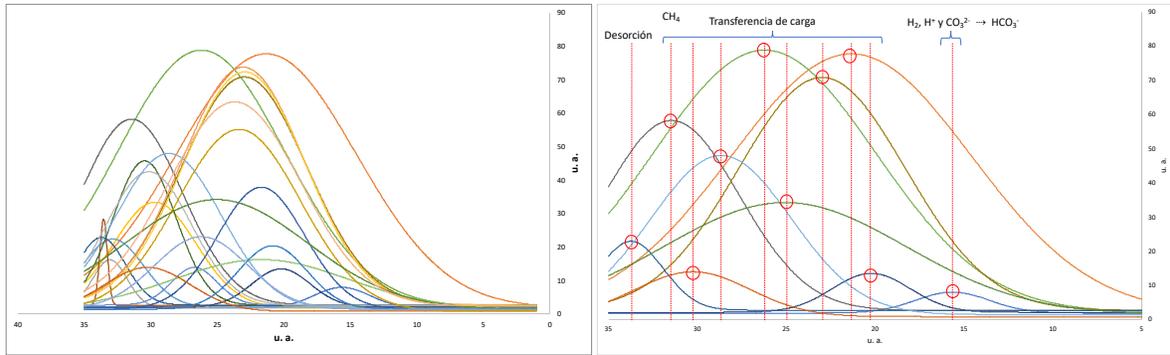
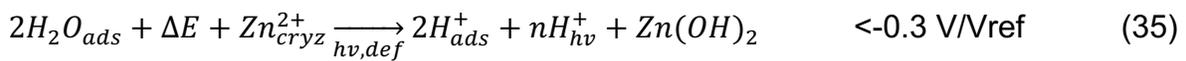


Figura 37. Deconvoluciones de las curvas de fase. **a:** muestra todas las deconvoluciones de todas las curvas de fase. **b:** muestra las deconvoluciones representativas de cada transferencia de cargas que se presentan durante toda la transformación del HCO_3^- hasta su desorción.

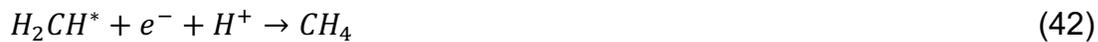
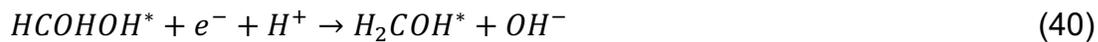
La Figura 37 muestra las deconvoluciones de los gráficos de fase obtenidos. La Figura 37a muestra todas las deconvoluciones de todas las curvas graficadas. Se observa que varias campanas coinciden por frecuencia, por lo que se asume que las campanas coincidentes son del mismo proceso de transferencia de carga. Bajo esa premisa se eliminaron todas las campanas repetidas y se dejó solo una campana representativa de cada frecuencia como se observa en la Figura 37b.

El análisis se realiza de derecha a izquierda en las deconvoluciones. La primera campana se asocia con la producción de H^+ y la transformación del CO_3^{2-} a HCO_3^- . Esto implica que se hidrolice el agua para obtener un hidronio que se cederá al carbonato (ecuación 11). Esto se lleva a cabo a partir de un potencial de -0.3 V/Vref en una frecuencia de relajación de 5 Hz como se observa en las ecuaciones 35 y 36.



Esto se debe a que el efecto plasmónico genera islas de acidificación donde se acumulan los H^+ fotogenerados. La acidificación cambia el equilibrio de especies de carbono dominando los HCO_3^- . Lo que implica una interacción de atracción entre los H^+ generado y el ion CO_3^{2-} adsorbido [207].

Las 6 etapas de transferencia de electrones asociadas con la reducción electroquímica de HCO_3^- [206] en el dominio de las frecuencias que se observan en las campanas de la Figura 37b son consecutivas con un desfase en las frecuencias. Una vez alcanzado el potencial de onset de -0.792 V/Vref y con la asistencia lumínica inicia la transferencia de electrones como se describe en las ecuaciones 37 a 41. Siguiendo una serie de reacciones de transferencia multielectrónica asociada con cada campana.



Las reacciones de reducción ocurren en la interfaz debido a la transferencia de carga del material de ZnO al electrolito. Estas reacciones en la interfase dan como resultado la acumulación de iones del electrolito en la interfase manteniendo la producción constante [205] hasta la última reacción de formación de CH_4 (ecuación 42).

Reacción de evolución de hidrógeno como se observa en la ecuación 43, que domina en potenciales menores a -1.2 V/Vref . Esto se debe a que al disminuir la concentración de H^+ en el cátodo, las reacciones se dirigen a la evolución de H_2 y la reducción de HCO_3^- a CO [208].



Se debe tomar en cuenta que en todo el proceso se presenta la interacción de varios factores como efectos del tiempo de relajación, particularidades del área superficial real, procesos de absorción y difusión superficial, efectos de interacción lateral y no homogéneos, efectos de adsorción específicos, entre otros en las interfases [207]. En total se identificaron 3 procesos, un de adsorción, un segundo de producción de

H⁺ y evolución de H₂ y un tercero que representa las reacciones de reducción de HCO₃⁻ a CH₄.

7.2 Propuesta de la ruta química de reducción del CO₂ a CH₄ con ZnO de té limón, Na₂CO₃ 1M y CO₂ saturado.

Debido a que la molécula de CO₂ es químicamente estable [180] se trabaja con un medio acuoso alcalino de Na₂CO₃ 1M como electrolito soporte de tal forma que el CO₂ adicionado y disuelto en este medio conduce a la formación de iones carbonato y bicarbonato que interactúan con los átomos de la superficie del ZnO [181]. La adición del CO₂ al medio acuoso alcalino ocasionó un cambio las concentraciones de equilibrio de especies iónicas presentes [12] transformando al carbonato y aumentando la concentración de los iones bicarbonato.

Por lo tanto, la cinética y ruta de la reducción electroquímica de CO₂ en estas condiciones de potenciales y luz se pueden atribuir a la capacidad de respuesta del electrodo de ZnO a esos estados energéticos y al fotoestímulo de alimentación. Implicando que la morfología 2D y estructura del semiconductor ZnO tiene un impacto directo en su actividad fotocatalítica y plasmónica. Características del material que sirven para mejorar la generación de pares electrón-hueco, para retrasar la recombinación de estos y para transportar a los portadores de carga por el seno del electrodo y en la doble capa, lo que permite reducir el CO₂ en el sistema fotoelectroquímico alcalino propuesto.

7.3 producción de Metano a través de la electro-reducción del CO₂ con asistencia plasmónica utilizando 2D-ZnO

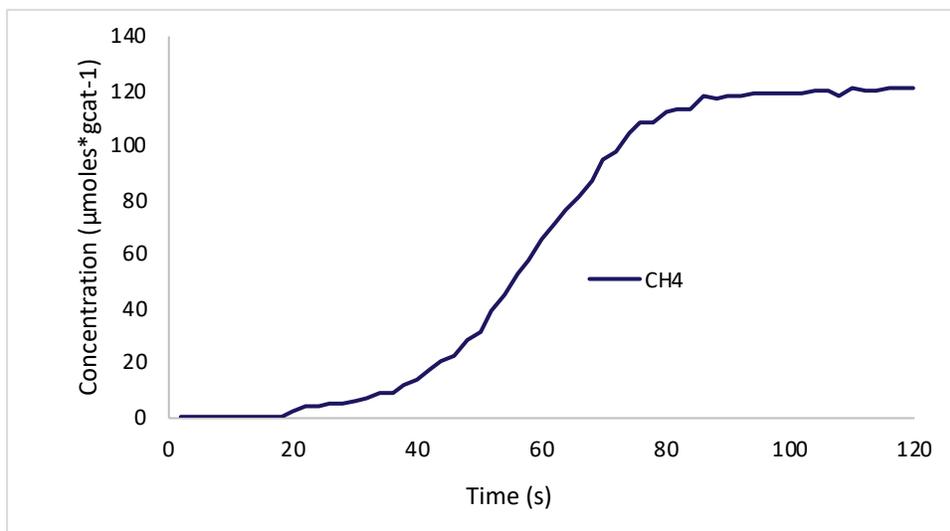


Figura 38: Producción de metano con respecto al tiempo en condiciones potencioestáticas de electro-reducción de HCO₃⁻/CO₃²⁻ con asistencia plasmónica utilizando 2D-ZnO sintetizado por química verde.

La producción de CH₄ por medio de la electro-reducción potencioestática fotoasistida del HCO₃⁻/CO₃²⁻ se manifestó en varias etapas como se observa en la Figura 38. Se asume que la transferencia de carga se produce en la interfaz semiconductor-solución debido al equilibrio de la densidad de electrones entre dos fases, formando un campo eléctrico en la superficie del 2D-ZnO [97]. Esto es parte del efecto plasmónico característico del 2D-ZnO sintetizado. La producción no detectable de CH₄ se observa desde el minuto 0 al 20. Sin embargo, no se descarta que exista una producción de compuestos intermedios no detectados.

La detección de CH₄ con concentraciones crecientes se manifiesta en el intervalo de tiempo de 20 a 50 min. El efecto plasmónico en el 2D-ZnO exhibe un comportamiento similar con el plasma y genera electrones calientes que son capturados por los iones HCO₃⁻/CO₃²⁻ para la reducción del Carbono. El mecanismo de reacción del C podría ser a través de la vía de los radicales hasta la producción de metano [209].

El incremento en la concentración de CH_4 se vuelve constante del minuto 50 al 80, marcando la etapa de transferencia multielectrónica. El catalizador 2D-ZnO absorbe tanto radiación UV como la luz, el efecto plasmónico promueve la transferencia efectiva de electrones que conduce a estados de separación de carga de larga duración con los electrones excitados. Los electrones excitados se transfieren finalmente a los iones de $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ adsorbidos en la superficie y los huecos se asocian a moléculas de agua. La alta actividad del material catalizador 2D-ZnO se puede explicar por los siguientes aspectos. Primero, el 2D-ZnO tiene una constante dieléctrica más baja y una mayor movilidad de electrones que el ZnO de bulto, lo que provoca una baja tasa de recombinación de huecos y de electrones en las reacciones fotoquímicas [97]. En segundo lugar, los defectos intrínsecos y las impurezas de Mg facilitan las transferencias de electrones y huecos a los reactivos. Los defectos superficiales dan como resultado la formación de niveles de energía de defectos y atrapan las cargas. Esta energía del 2D-ZnO junto con la luz permiten que se forme el efecto plasmónico para facilitar la reducción del CO_2 . Los defectos superficiales y la superficie 2D promueven la transferencia los electrones y huecos fotogenerados a la superficie para la oxidación del agua y la reducción del CO_2 . En tercer lugar, la morfología bidimensional del ZnO es ventajosa en términos de mayor superficie específica que las de los polvos o agregados grandes. Los iones de $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ deben adsorberse continuamente en los sitios de la superficie. Los protones en el agua también se acercan a los sitios de reacción. Por tanto, la gran superficie resultante de la morfología 2D es fundamental para la absorción de ambos reactivos necesarios para lograr una alta actividad. No se produjo ninguna reacción en ausencia del catalizador, lo que significa que la producción de CH_4 en realidad se originó a partir de la reducción fotocatalítica de $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ en presencia del catalizador 2D-ZnO.

La producción se estabiliza hasta alcanzar una concentración máxima constante a partir del minuto 80 en adelante, de $120 \mu\text{mol} \cdot \text{g} \text{ cat}^{-1} \pm 18.7\%$ equivalentes a una actividad catalítica de $3600 \mu\text{mol} \cdot \text{g} \text{ cat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Estos valores son mayores a los reportados por Bae et al. (2017) [97] en su conversión fotocatalítica de CO_2 con nanopartículas híbridas ZnO-Cu₂O en un medio acuoso. El CH_4 fue el producto

primario con la cantidad de 62 μmol durante 3 h, equivalente a 1080 $\mu\text{mol}\cdot\text{g cat}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. Las posibles causas en la estabilización de la concentración son: La producción de otros compuestos como metanol el cual podría suprimir la reacción electroquímica de H_2O y la formación de H^+ . Esto debido a la disminución de la fracción de agua en electrolito [210]. La recesión de las tasas de producción de metano puede deberse también a la oxidación de los productos en el ánodo o la formación de intermedios que cubren los sitios tensioactivos del 2D-ZnO [211].

Todavía falta determinar la durabilidad de los materiales de ZnO en condiciones de reacción. La reacción se llevó a cabo en una cámara cerrada; por lo tanto, también es importante determinar las consecuencias del agotamiento de CO_2 en el medio de reacción.

Conclusiones

El método de síntesis utilizando un método intermitente, de tiempo limitado y por química verde es adecuado para obtener 2D-ZnO tipo p wurtzita. Además, la síntesis por química verde permitió incorporar impurezas como Mg a las redes cristalinas de forma rápida y en concentraciones tales que cambia y mejora las propiedades del ZnO. Fue posible establecer teóricamente una propuesta de ruta química para la síntesis de 2D-ZnO a partir de limonoides.

El uso de diversos extractos para sintetizar ZnO 2D con la misma técnica permite condicionar la calidad de 2D y el tipo de conductividad del material de acuerdo con la concentración de los metales traza como impurificantes de cada extracto. La presencia del potasio que aportan los extractos favorece a la morfología bidimensional de los materiales de ZnO.

El método de síntesis con extracto de pasto limón permitió incorporar el magnesio, dándole una estabilidad al material sin someterlo a esfuerzos por una impurificación posterior a la síntesis resultando un material bidimensional y con conductividad tipo n. La planta de Neem aportó Mg, que se pudo incorporar como impureza a la red haciendo sustituciones del Mg por Zn y generando oxígenos intersticiales resultando un 2D-ZnO tipo p.

La reproducción del material de acuerdo con los resultados es viable dado que las síntesis repetidas de los materiales de ZnO presentan las mismas características estructurales, morfológicas y optoelectrónicas entre ellos.

Se encontró que la combinación de electrolitos NaHCO_3 y Na_2CO_3 y a concentraciones equimolares de 0.5 M son adecuados para que se realice la reacción de reducción. El electrodo de ZnO de limón presenta la mayor actividad fotocatalítica con valores que denotan una mayor densidad de corriente con un potencial más bajo. El electrodo de ZnO Neem también es apto para reducir, sin embargo, su conductividad tipo p limita la densidad de portadores de carga disponibles para su transferencia. La comparación de los resultados con otros ya publicados permitió observar la importancia de la limitada investigación de estos materiales con morfología bidimensional.

El potencial donde se logra la máxima reducción de CO_3^{2-} y HCO_3^- a las condiciones alcalinas propuestas, se encuentra en valores que rondan -1.12 V/Vref utilizando electrodos de ZnO 2D sintetizados. Con los estudios de LSV y EIS se identificó que a -1.12 V/Vref se da la máxima Densidad de corriente y se presenta el mayor tiempo de vida útil de los electrones. Que a potenciales mayores a -1.12 V/Vref domina la evolución de hidrógeno y disminuye la reducción de HCO_3^- y CO_3^{2-} . Se puede asumir que el proceso de adsorción de carbonatos y bicarbonatos en el ZnO este asociado con los defectos de la estructura, la morfología 2D y su capacidad plasmónica del material. Y que la luz incidente en el ZnO no solo ayuda a generar pares electrón-hueco, sino que también evita el proceso de recombinación incrementando el tiempo de vida útil de los electrones y transfiere las cargas a la doble capa para la reducción de los iones activos hasta la hidrogenación de Carbono.

Finalmente se demostró que los materiales de ZnO 2D en un sistema de electro-reducción de CO_2 (HCO_3^- y CO_3^{2-}) fotoasistida en condiciones ambientales pueden producir CH_4 alcanzando concentraciones de $120 \mu\text{mol} \cdot \text{gcat}^{-1} \pm 18.7\%$ equivalentes a una actividad catalítica de $3600 \mu\text{mol} \cdot \text{gcat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Bibliografía y Referencias

- [1] C. 10, GT-02- captura y almacenamiento de CO₂, (2019). <http://www.conama10.conama.org/web/index.php>.
- [2] A. Dominguez-Ramos, B. Singh, X. Zhang, E.G. Hertwich, A. Irabien, Global warming footprint of the electrochemical reduction of carbon dioxide to formate, *J Clean Prod* 104 (2015) 148–155. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.11.046>.
- [3] E.C.G. Carranza, Tecnologías En Desarrollo Para La Reducción Del Dióxido De Carbono (CO₂) Ambiental, *Revista Tecnológica* 12 (2016) 19.
- [4] H. Campos, Experiencia de cátedra # 1.- Leyes de FÁraday, (2015) 3–5. http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/expleyesdefaraday_33733.pdf.
- [5] W. Zhang, Y. Hu, L. Ma, G. Zhu, Y. Wang, X. Xue, Progress and Perspective of Electrocatalytic CO₂ Reduction for Renewable Carbonaceous Fuels and Chemicals, 1700275 (2018). <https://doi.org/10.1002/advs.201700275>.
- [6] B. Shao, J. Wang, Y. Zhang, X. Tan, W. Zhou, Y. Chen, T. Xie, T. Yu, Construction of a 3D/2D g-C₃N₄/ZnIn₂S₄hollow spherical heterostructure for efficient CO₂photoreduction under visible light, *Catal Sci Technol* 11 (2021) 1282–1291. <https://doi.org/10.1039/d0cy01890b>.
- [7] D.C. Grills, Y. Matsubara, Y. Kuwahara, S.R. Golisz, D.A. Kurtz, B.A. Mello, Electrocatalytic CO₂ Reduction with a Homogeneous Catalyst in Ionic Liquid: High Catalytic Activity at Low Overpotential, (2014) 1–6. <https://doi.org/10.1021/jz500759x>.
- [8] M. Tasbihi, M. Schwarze, M. Edelmannová, C. Spöri, P. Strasser, R. Schomäcker, Photocatalytic reduction of CO₂ to hydrocarbons by using photodeposited Pt nanoparticles on carbon-doped titania, (2018).
- [9] N. Shehzad, M. Tahir, K. Johari, T. Murugesan, A critical review on TiO₂ based photocatalytic CO₂ reduction system : Strategies to improve efficiency, 26 (2018) 98–122. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.04.026>.
- [10] Y.L. Qiao, Jinli, A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels, 2014. <https://doi.org/10.1039/c3cs60323g>.
- [11] F. Bienen, D. Kopljar, A. Löwe, S. Geiger, N. Wagner, E. Klemm, K.A. Friedrich, Revealing Mechanistic Processes in Gas-Diffusion Electrodes during CO₂Reduction via Impedance Spectroscopy, *ACS Sustain Chem Eng* 8 (2020) 13759–13768. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c04451>.
- [12] B. Kumar, M. Llorente, J. Froehlich, T. Dang, A. Sathrum, C.P. Kubiak, Photochemical and Photoelectrochemical Reduction of CO₂, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 63 (2012) 541–572. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-032511-143759>.
- [13] E.W. Lees, M. Goldman, A.G. Fink, D.J. Dvorak, D.A. Salvatore, Z. Zhang, N.W.X. Loo, C.P. Berlinguette, Electrodes Designed for Converting Bicarbonate into CO, *ACS Energy Lett* 5 (2020) 2165–2173. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.0c00898>.
- [14] C. Xin, M. Hu, K. Wang, X. Wang, Significant Enhancement of Photocatalytic Reduction of CO₂ with H₂O over ZnO by the Formation of Basic Zinc Carbonate, *Langmuir* 33 (2017) 6667–6676. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b00620>.

- [15] M. Gattrell, N. Gupta, A. Co, A review of the aqueous electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons at copper, 594 (2006) 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.05.013>.
- [16] F.M. Osorio, Estudio de la reacción de reducción electroquímica de CO₂ sobre electrodos sólidos modificados con Poli - (3,4 - etilendioxitiofeno) (PEDOT), (2014).
- [17] G. Centi, S. Perathoner, Perspectives and State of the Art in Producing Solar Fuels and Chemicals from CO₂, Green Carbon Dioxide: Advances in CO 9781118590 (2014) 1–24. <https://doi.org/10.1002/9781118831922.ch1>.
- [18] R. Kortlever, J. Shen, K.J.P. Schouten, F. Calle-vallejo, M.T.M. Koper, Catalysts and Reaction Pathways for the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide, (2015). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b01559>.
- [19] G.R. Dey, A.D. Belapurkar, K. Kishore, Photo-catalytic reduction of carbon dioxide to methane using TiO₂ as suspension in water, J Photochem Photobiol A Chem 163 (2004) 503–508. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.01.022>.
- [20] W. Hou, W.H. Hung, P. Pavaskar, A. Goepfert, M. Aykol, S.B. Cronin, Photocatalytic Conversion of CO₂ to Hydrocarbon Fuels via Plasmon-Enhanced Absorption and Metallic Interband Transitions, (2011) 929–936. <https://doi.org/10.1021/cs2001434>.
- [21] Y. Li, Z. Li, C. Chi, H. Shan, L. Zheng, Z. Fang, Plasmonics of 2D Nanomaterials : Properties and Applications, (2017) 1–25. <https://doi.org/10.1002/advs.201600430>.
- [22] B.D. Mankidy, B. Joseph, V.K. Gupta, Photo-conversion of CO₂ using titanium dioxide : enhancements by plasmonic and co-catalytic nanoparticles, (2013). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/40/405402>.
- [23] Y. Zhang, F. Li, X. Zhang, T. Williams, C.D. Easton, M. Bond, J. Zhang, Electrochemical reduction of CO₂ on defect-rich Bi selectivity †, (2018) 4714–4720. <https://doi.org/10.1039/c8ta00023a>.
- [24] A.R. Seung-Min, Park, Hybrid CuxO–TiO₂ Heterostructured Composites for Photocatalytic CO₂.pdf, (n.d.).
- [25] M. Fahad, T. He, In situ synthesis of ZnO / ZnTe common cation heterostructure and its visible-light photocatalytic reduction of CO₂ into CH₄, Appl Catal B 166–167 (2015) 345–352. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.058>.
- [26] A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, Surf Sci Rep 63 (2008) 515–582. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>.
- [27] W. Xiong, W. Dai, X. Hu, L. Yang, T. Wang, Y. Qin, X. Luo, J. Zou, Enhanced photocatalytic reduction of CO₂ into alcohols on Z-scheme Ag/Ag₃PO₄/CeO₂ driven by visible light, Mater Lett 232 (2018) 36–39. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.08.072>.
- [28] H.M. and U. Özgür, Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology, 2009.
- [29] V. Valdez, 3.1 Óxido de Zinc: Propiedades, (2015) 13–39.
- [30] L.F. Verdeja, P. Garcia, M. Huerta, El óxido de zinc : propiedades y aplicaciones, 2017.
- [31] G. Mo, J. Ye, W. Zhang, Unusual electrochemical response of ZnO nanowires-decorated multiwalled carbon nanotubes, Electrochimica Acta Journal 55 (2009) 511–515. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.09.005>.

- [32] X. Yin, Y. Wang, R. Jacobs, Y. Shi, I. Szlufarska, D. Morgan, X. Wang, Massive Vacancy Concentration Yields Strong Room-Temperature Ferromagnetism in Two-Dimensional ZnO, *Nano Lett* (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b02581>.
- [33] S. Shimizu, M. Saeed, T. Iizuka, S. Ono, K. Miwa, Enhanced thermopower in ZnO two-dimensional electron gas, 113 (2016). <https://doi.org/10.1073/pnas.1525500113>.
- [34] S. Andrea, M. Hernández, F.J. De Moure-flores, Películas delgadas de óxidos semiconductores obtenidas por la técnica sol-gel, *Ciencia@UAQ* 6 (2013) 1–10.
- [35] I.E. Paulauskas, G.E. Jellison, L.A. Boatner, G.M. Brown, Photoelectrochemical Stability and Alteration Products of n-Type Single-Crystal ZnO Photoanodes, *International Journal of Electrochemistry* 2011 (2011) 1–10. <https://doi.org/10.4061/2011/563427>.
- [36] J. Wang, R. Chen, L. Xiang, S. Komarneni, Synthesis , properties and applications of ZnO nanomaterials with oxygen vacancies : A review, *Ceram Int* 44 (2018) 7357–7377. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.013>.
- [37] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*, 1995.
- [38] S.N. Habisreutinger, L. Schmidt-Mende, J.K. Stolarczyk, Photocatalytic reduction of CO₂ on TiO₂ and other semiconductors, *Angewandte Chemie - International Edition* 52 (2013) 7372–7408. <https://doi.org/10.1002/anie.201207199>.
- [39] S. Hsu, K. On, A.R. Tao, Localized Surface Plasmon Resonances of Anisotropic Semiconductor, (2018) 19072–19075. <https://doi.org/10.1021/ja2089876>.
- [40] and P.K.J. Jacob A. Fauchaux, Alexandria L. D. Stanton, Plasmon Resonances of Semiconductor Nanocrystals- Physical Principles and New Opportunities.pdf, (2014).
- [41] and D.J.M. Ankit Agrawal, Shin Hum Cho, Omid Zandi, Sandeep Ghosh, Robert W. Johns, Localized Surface Plasmon Resonance in Semiconductor Nanocrystals.pdf, (2018).
- [42] and Y.L. Jinghua Wu, Yang Huang, Wen Ye, CO₂ Reduction From the Electrochemical to Photochemical Approach.pdf, (2017). <https://doi.org/10.1002/advs.201700194>.
- [43] J. Kim, E.E. Kwon, Photoconversion of carbon dioxide into fuels using semiconductors, *Journal of CO₂ Utilization* 33 (2019) 72–82. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.05.012>.
- [44] I. Berlanga Mora, Síntesis y caracterización de nanomateriales 0D, 1D y 2D, Tesis Doctoral (2013) 165.
- [45] L. Carretero Alcántara, Herramientas para la nanofabricación, *Gest. Hosp.* (Ed. Impr.) 11 (2016) 15–21.
- [46] C.C. Koch, Top-down synthesis of nanostructured materials: Mechanical and thermal processing methods, *Reviews on Advanced Materials Science* 5 (2003) 91–99.
- [47] X. Zhang, Z. Lai, Z. Liu, C. Tan, Y. Huang, B. Li, M. Zhao, L. Xie, W. Huang, H. Zhang, A facile and universal top-down method for preparation of monodisperse transition-metal dichalcogenide nanodots, *Angewandte Chemie - International Edition* 54 (2015) 5425–5428. <https://doi.org/10.1002/anie.201501071>.
- [48] J.M. López-Mora, Y., Gutiérrez-Arenas, D.A. y Cuca-García, Síntesis de nanopartículas y su aplicación en la nutrición animal, *Agroproductividad* 11 (2018).

- [49] Y. Wang, Y. Xia, Bottom-up and top-down approaches to the synthesis of monodispersed spherical colloids of low melting-point metals, *Nano Lett* 4 (2004) 2047–2050. <https://doi.org/10.1021/nl048689j>.
- [50] V.M. Arole, S. v Munde, Fabrication of Nanomaterials Top-Down and Bottom-Up Approaches - An Overview, *JAAST:Material Science (Special Issue)* 1 (2014) 2–89. <https://pdfs.semanticscholar.org/34f8/921434fb256c9c8cca886722b5c920a1e4d2.pdf>.
- [51] X. Tang, Y. Deng, D. Wagner, L. Yu, H. Lü, Possible approach to fabricate p-type ZnO through the BeN codoping method: First-principles calculations, *Solid State Commun* 152 (2012) 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2011.10.024>.
- [52] I.Y.Y. Bu, Sol-gel production of p-type ZnO thin film by using sodium doping, *Superlattices Microstruct* 96 (2016) 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.05.011>.
- [53] L. Gong, Z.Z. Ye, J.G. Lu, L.P. Zhu, J.Y. Huang, B.H. Zhao, Formation of p -type ZnMgO thin films by In – N codoping method, *Appl Surf Sci* 256 (2009) 627–630. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.08.015>.
- [54] J.C. Fan, K.M. Sreekanth, Z. Xie, S.L. Chang, K. V. Rao, P-Type ZnO materials: Theory, growth, properties and devices, *Prog Mater Sci* 58 (2013) 874–985. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.03.002>.
- [55] X. Li, J. Song, Y. Liu, H. Zeng, Controlling oxygen vacancies and properties of ZnO, *Current Applied Physics* 14 (2014) 521–527. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2014.01.007>.
- [56] Z. Zhang, J. Huang, S. Chen, X. Pan, L. Chen, Z. Ye, A Method of Combining the Increased Density of Acceptors with Restrained Density of Oxygen Vacancies to Fabricate p -Type Single-Crystalline ZnO Films, *J Electron Mater* 48 (2019) 780–786. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6784-6>.
- [57] I.Y.Y. Bu, Superlattices and Microstructures Sol-gel production of p-type ZnO thin film by using sodium doping, *Superlattices Microstruct* 96 (2016) 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.05.011>.
- [58] J.C. Fan, K.M. Sreekanth, Z. Xie, S.L. Chang, K. v Rao, Progress in Materials Science p-Type ZnO materials : Theory , growth , properties and devices, *Prog Mater Sci* 58 (2013) 874–985. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.03.002>.
- [59] T. Srinivasulu, K. Saritha, K.T.R. Reddy, Synthesis and characterization of Fe-doped ZnO thin films deposited by chemical spray pyrolysis, *Modern Electronic Materials* 3 (2017) 76–85. <https://doi.org/10.1016/j.moem.2017.07.001>.
- [60] Z. Ye, H. He, L. Jiang, Co-doping : an effective strategy for achieving stable p-type ZnO thin films, *Nano Energy Journal* 52 (2018) 527–540. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.08.001>.
- [61] J. Zhang, X. Liu, G. Neri, N. Pinna, Nanostructured Materials for Room-Temperature Gas Sensors, *Advanced Materials* 28 (2016) 795–831. <https://doi.org/10.1002/adma.201503825>.
- [62] M. Kumar, V. Bhatt, J. Kim, A.C. Abhyankar, H.J. Chung, K. Singh, Y. bin Cho, Y.J. Yun, K.S. Lim, J.H. Yun, Holey engineered 2D ZnO-nanosheets architecture for supersensitive ppm level H₂ gas detection at room temperature, *Sens Actuators B Chem* 326 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128839>.
- [63] S. Chidambaram, M.K. Ganesan, M. Sivakumar, S. Pandiaraj, M. Muthuramamoorthy, S. Basavarajappa, A. Abdullah Al-Kheraif, M.L. Aruna kumari,

- A.N. Grace, Au integrated 2D ZnO heterostructures as robust visible light photocatalysts, *Chemosphere* 280 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130594>.
- [64] L. van Duy, T.T. Nguyet, C.M. Hung, D.T. Thanh Le, N. van Duy, N.D. Hoa, F. Biasioli, M. Tonezzer, C. di Natale, Ultrasensitive NO₂ gas sensing performance of two dimensional ZnO nanomaterials: Nanosheets and nanoplates, *Ceram Int* 47 (2021) 28811–28820. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.07.042>.
- [65] M. Khalil, F.Z. Alqahtany, Comparative Studies of the Synthesis and Physical Characterization of ZnO Nanoparticles Using Nerium oleander Flower Extract and Chemical Methods, *J Inorg Organomet Polym Mater* 30 (2020) 3750–3760. <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01494-w>.
- [66] S. Fakhari, M. Jamzad, H.K. Fard, Green Chemistry Letters and Reviews Green synthesis of zinc oxide nanoparticles : a comparison, *Green Chemistry Letters and Reviews* ISSN: 8253 (2019). <https://doi.org/10.1080/17518253.2018.1547925>.
- [67] A.K. Mittal, Y. Chisti, U.C. Banerjee, Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts, *Biotechnol Adv* 31 (2013) 346–356. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2013.01.003>.
- [68] S. Annathurai, S. Chidambaram, M. Rathinam, G.K.D.P. Venkatesan, Ga doping improved electrical properties in p-Si / n-ZnO heterojunction diodes, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 30 (2019) 5923–5928. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-00891-3>.
- [69] S. Mohana, A. Bharathi, A. Prabhakarn, A.A. Rahuman, K. Velayutham, G. Rajakumar, R.D. Padmaja, M. Lekshmi, G. Madhumitha, Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy Efficient phyto-synthesis and structural characterization of rutile TiO₂ nanoparticles using Annona squamosa peel extract, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 98 (2012) 86–90. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.08.055>.
- [70] T. Bhuyan, K. Mishra, M. Khanuja, R. Prasad, Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles from Azadirachta indica for antibacterial and photocatalytic applications, *Mater Sci Semicond Process* 32 (2015) 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.12.053>.
- [71] N. Kumari, P. Kumari, A.K. Jha, K. Prasad, Enhanced antimicrobial activity in biosynthesized ZnO nanoparticles Enhanced Antimicrobial Activity in Biosynthesized ZnO Nanoparticles, 030054 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5032389>.
- [72] G. Madhumitha, G. Elango, S.M. Roopan, Biotechnological aspects of ZnO nanoparticles: overview on synthesis and its applications, *Appl Microbiol Biotechnol* 100 (2016) 571–581. <https://doi.org/10.1007/s00253-015-7108-x>.
- [73] A.C. Dhanmozhi, V. Rajeswari, S. Sathyajothi, ScienceDirect Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticle Using Green Tea Leaf Extract for Supercapacitor Application, *Mater Today Proc* 4 (2017) 660–667. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.01.070>.
- [74] M. Khatami, H.Q. Alijani, H. Heli, I. Shari, Rectangular shaped zinc oxide nanoparticles : Green synthesis by Stevia and its biomedical efficiency, 44 (2018) 15596–15602.
- [75] P.A. Nava O.J., Luque A., Soto-Robles C.A., Gómez-Gutiérrez C.M., Vilchis-Nestor A.R., Castro-Beltrán A. and Olivas, Fruit peel extract mediated green synthesis of

- zinc oxide nanoparticles, *Journal of Molecular Structure Journal* 1147 (2017) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.06.078>.
- [76] C. Hakan, Green synthesis and characterization of nanostructured ZnO thin films using *Citrus aurantifolia* (lemon) peel extract by spin-coating method, 690 (2017) 658–662. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.090>.
- [77] M. Rajeswari, P. Agrawal, G.S. Roopa, A.A. Jain, P.K. Gupta, Green Synthesis and Characterization of Multifunctional Zinc Oxide Nanomaterials using Extract of *Moringa Oleifera* Seed, *Mater Today Proc* 5 (2018) 20996–21002. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.491>.
- [78] C.H. and K. Ercan, Green synthesis and characterization of nanostructured ZnO thin films using *Citrus aurantifolia* (lemon) peel extract by spin-coating method, *J Alloys Compd* 690 (2017) 658–662. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.090>.
- [79] M. Rua, *Azadirachta indica* :: Nombre científico del árbol de Neem, (2017) 1–13.
- [80] M. Cruz Fernandez, R. del Angel Sanchez, El árbol del nim, establecimiento y aprovechamiento en la Huasteca Potosina, *Inifap Primera* (2004) 1–33. <https://doi.org/ISSN 1405-1915>.
- [81] C. Azalea Berenguer Rivas, A. Alfonso Castillo, T. Hilario Salas Martínez, E. Puente Zapata, J. Betancourt Hernández, L. Yoandra Mora Tassé, Toxicidad aguda oral de *Azadirachta indica* (árbol del Nim) Acute oral toxicity of *Azadirachta indica* (Neem Tree), *Revista Cubana de Plantas Medicinales* 18 (2013) 502–507.
- [82] P. Sithisarn, R. Supabphol, W. Gritsanapan, Antioxidant activity of Siamese neem tree (VP1209), *J Ethnopharmacol* 99 (2005) 109–112. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2005.02.008>.
- [83] S.S. Bhat, Neem – A Green Treasure, *Electronic Journal of Biology* 4 (2008) 102–111.
- [84] J.B. Navarrete, O. Valarezo, E. Cañarte, R. Solórzano, EFECTO DEL NIM (*Azadirachta indica* JUSS.) SOBRE *Bemisia tabaci* GENNADIUS (HEMIPTERA: ALEYRODIDAE) Y CONTROLADORES BIOLÓGICOS EN EL CULTIVO DEL MELÓN *Cucumis melo* L., *La Granja* 25 (2016) 33. <https://doi.org/10.17163/lgr.n25.2017.03>.
- [85] O.P. Bolade, A.A. Akinsiku, A.O. Adeyemi, A.B. Williams, N.U. Benson, Data in Brief Dataset on phytochemical screening, FTIR and GC – MS characterisation of *Azadirachta indica* and *Cymbopogon citratus* as reducing and stabilising agents for nanoparticles synthesis, *Data Brief* 20 (2018) 917–926. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.08.133>.
- [86] M. Vázquez-Briones, J. Guerrero-Beltrán, Effect of essential oil of *Cymbopogon citratus* in the physicochemical properties of chitosan films, *Scientia Agropecuaria* 8 (2017) 401–409. <https://doi.org/10.17268/sci.agropecu.2017.04.11>.
- [87] J.E. Cárdenas Verdezoto, BIOLÓGICO *Fusarium* EN HORTALIZAS DE LA PARROQUIA DE SAN JOAQUÍN, *Control DE*, 2014.
- [88] Joel Cerna Cortés, Mario del Toro Equihua, Alin Jael Palacios Fonseca, Karla Berenice Carrasco Peña, Fátima López Alcaraz, Karmina Sánchez Meza, Alberto Jiménez Maldonado, *Propiedades terapéuticas de Cymbopogon*, *Temas de Ciencia y Tecnología Mayo-Agosto* (2019).
- [89] A. You, M.A.Y. Be, I. In, Mg doping in wurtzite ZnO coupled with native point defects : A mechanism for enhanced n -type conductivity and photoluminescence, 042106 (2012).

- [90] T. Makino, Y. Segawa, A. Ohtomo, T. Yasuda, Band gap engineering based on $Mg_xZn_{1-x}O$ and $Cd_yZn_{1-y}O$ ternary alloy films Band gap engineering based on $Mg_xZn_{1-x}O$ and $Cd_yZn_{1-y}O$ ternary alloy films, *Appl Phys Lett* (2001) 10–14. <https://doi.org/10.1063/1.1350632>.
- [91] L. Umaralikhan, M.J.M. Jaffar, Green synthesis of ZnO and Mg doped ZnO nanoparticles, and its optical properties, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 28 (2017) 7677–7685. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6461-1>.
- [92] H. Li, W. Zhao, Y. Liu, Y. Liang, L. Ma, M. Zhu, C. Yi, L. Xiong, Y. Gao, High-level-Fe-doped P-type ZnO nanowire array/n-GaN film for ultraviolet-free white light-emitting diodes, *Mater Lett* 239 (2019) 45–47. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.12.041>.
- [93] N. Siregar, Motlan, J. Panggabean, The effect magnesium (Mg) on structural and optical properties of ZnO:Mg thin film by sol-gel spin coating method, *J Phys Conf Ser* 1428 (2020). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1428/1/012026>.
- [94] S. Honglong, Z. Guling, Z. Bin, L. Minting, W. Wenzhong, A method for structure analysis of nanomaterials by electron diffraction: Phase identification and unit cell determination, *Microsc Res Tech* 76 (2013) 641–647. <https://doi.org/10.1002/jemt.22211>.
- [95] E. Nosheen, S.M. Shah, A. Batool, N. Ullah, H. Hussain, I. Ali, Amphiphilic Z907 dye grafted ZnS/rGO and $Zn_{1-x}Cd_xS/rGO$ decorated nano-hybrid structures: Synthesis, characterization and applications in solid state dye sensitized solar cells, *Optik (Stuttg)* 244 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.167609>.
- [96] W. Huang, G. Yuan, A composite heterogeneous catalyst C-Py-Sn-Zn for selective electrochemical reduction of CO₂ to methanol, *Electrochem Commun* 118 (2020) 106789. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106789>.
- [97] K.L. Bae, J. Kim, C.K. Lim, K.M. Nam, H. Song, Colloidal zinc oxide-copper(I) oxide nanocatalysts for selective aqueous photocatalytic carbon dioxide conversion into methane, *Nat Commun* 8 (2017) 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01165-4>.
- [98] S. Castro, J. Albo, A. Irabien, Continuous conversion of CO₂ to alcohols in a TiO₂ photoanode-driven photoelectrochemical system, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 95 (2020) 1876–1882. <https://doi.org/10.1002/jctb.6315>.
- [99] I. Alejandro, V. Arango, G.V. Huerta, D. Silvia, C. Avendaño, *Ciencias Básicas e Ingeniería Asesores*, n.d.
- [100] Analysis of palladium-based anode electrode using electrochemical impedance spectra in direct formic acid fuel cells, (n.d.).
- [101] M. Ipohorski, P. b Bozzano, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM): en la Caracterización de Materiales, *Cienc Invest* 63 (2013) 43–53. <https://doi.org/10.1093/nq/s10-IV.96.358-a>.
- [102] K.E. and S. Velmurugan, Green synthesis, characterization and antimicrobial activities of zinc oxide nanoparticles from the leaf extract of *Azadirachta indica*, (2015) 1–8.
- [103] R. Yuvakkumar, J. Suresh, A.J. Nathanael, M. Sundrarajan, S.I. Hong, Novel green synthetic strategy to prepare ZnO nanocrystals using rambutan (*Nephelium lappaceum* L.) peel extract and its antibacterial applications, *Materials Science and Engineering C* 41 (2014) 17–27. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.04.025>.
- [104] Q.D.E.L.O.S.C.D.E. Coordinaci, *Química de los compuestos de coordinación*, (n.d.).

- [105] CoordinationChemistry libro.pdf, (n.d.).
- [106] S.C. Caglieri, Estudio Teórico de la Hidrólisis de Ésteres Alifáticos y Aromáticos Theoretical Study of Aliphatic and Aromatic Esters Hydrolysis, (2010) 67–73. <https://doi.org/10.1612/inf.tecnol.4370it.09>.
- [107] Las saponinas y la botánica, (n.d.).
- [108] A.S. Machado, The Stained glass collection of King Ferdinand II of Portugal- Assembling the puzzle View project, (n.d.). <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.25726.64329>.
- [109] M.-R. Yoo, S.-J. Han, J.-Y. Shin, J.-H. Wee, A Study on Carbon Dioxide Capture Performance of KOH Aqueous Solution via Chemical Absorption, Journal of Korean Society of Environmental Engineers 34 (2012) 55–62. <https://doi.org/10.4491/ksee.2012.34.1.055>.
- [110] F.A. Garcés, N. Budini, R.R. Koropecski, R.D. Arce, Structural Analysis of ZnO(:Al,Mg) Thin Films by X-ray Diffraction, Procedia Materials Science 8 (2015) 551–560. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.04.108>.
- [111] Leila Airemlou, M.A. Behnajady, K. Mahanpoor, Response Surface Methodology Optimized Sol–Gel Synthesis of Ag, Mg co-Doped ZnO Nanoparticles with High Photocatalytic Activity, Russian Journal of Physical Chemistry A 92 (2018) 2015–2024. <https://doi.org/10.1134/S0036024418100035>.
- [112] S. Osali, H. Esfahani, F. Dabir, P. Tajaslan, Structural and electro-optical properties of electrospun Cu-Doped ZnO thin films, Solid State Sci 98 (2019) 106038. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.106038>.
- [113] Mg and Al co-doping of ZnO thin films- Effect on ultraviolet photoconductivity, (n.d.).
- [114] Y. Li, Y. Men, X. Kong, Z. Gao, L. Han, X. Li, Enhanced electrical properties of ZnO transparent conducting films prepared by electron beam annealing, Appl Surf Sci 428 (2018) 191–198. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.063>.
- [115] A. Cheng, Y. Tzeng, H. Xu, S. Alur, Y. Wang, M. Park, Raman analysis of longitudinal optical phonon-plasmon coupled modes of aligned ZnO nanorods Raman analysis of longitudinal optical phonon-plasmon coupled modes of aligned ZnO nanorods, J Appl Phys (2014). <https://doi.org/10.1063/1.3093877>.
- [116] A. Mondal, S.P.A. Sarkar, T. Shankar, B. Sourabh, Raman investigation of N - implanted ZnO : Defects , disorder and recovery, (2019) 1–12. <https://doi.org/10.1002/jrs.5732>.
- [117] A. Londoño-Calderón, J.F. Jurado, C. Vargas-Hernández, Vibrational Study of ZnO Nanostructures Sintered by Solid State Reaction, 2012.
- [118] K. Samanta, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, Raman scattering studies of p-type Sb-doped ZnO thin films, J Appl Phys 108 (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3516493>.
- [119] S. Limpijumnong, S.B. Zhang, S.H. Wei, C.H. Park, Doping by large-size-mismatched impurities: The microscopic origin of arsenic or antimony-doped p-type zinc oxide, Phys Rev Lett 92 (2004) 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.155504>.
- [120] S. Kanaparthi, S. Govind Singh, Highly sensitive and ultra-fast responsive ammonia gas sensor based on 2D ZnO nanoflakes, Mater Sci Energy Technol 3 (2020) 91–96. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.10.010>.

- [121] N. Shakti, C. Devi, A.K. Patra, P.S. Gupta, S. Kumar, Lithium doping and photoluminescence properties of ZnO nanorods, *AIP Adv* 8 (2018) 1–6. <https://doi.org/10.1063/1.5008863>.
- [122] S. Labib, Study of photocatalytic properties of pure and doped ZnO powders, *Materwiss Werksttech* 47 (2016) 19–28. <https://doi.org/10.1002/mawe.201500339>.
- [123] A. Antony, P. Poornesh, I. v. Kityk, G. Myronchuk, G. Sanjeev, V.C. Petwal, V.P. Verma, J. Dwivedi, A study of 8 MeV e-beam on localized defect states in ZnO nanostructures and its role on photoluminescence and third harmonic generation, *J Lumin* 207 (2019) 321–332. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.11.043>.
- [124] C.H. Ahn, Y.Y. Kim, D.C. Kim, S.K. Mohanta, H.K. Cho, A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods, *J Appl Phys* 105 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3054175>.
- [125] E. Przewdziecka, J.M. Sajkowski, M. Stachowicz, A. Kozanecki, Luminescence related to two-dimensional gas in ZnO/ZnMgO heterostructures, *Thin Solid Films* 643 (2017) 31–35. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.06.015>.
- [126] C. Boon, L. Yong, A. Wahab, A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts : Synthesis , mechanisms and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 81 (2018) 536–551. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020>.
- [127] L. Chen, A. Wang, Z. Xiong, S. Shi, Y. Gao, Effect of hole doping and strain modulations on electronic structure and magnetic properties in ZnO monolayer, *Appl Surf Sci* 467–468 (2019) 22–29. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.132>.
- [128] A. Chaves, J.G. Azadani, H. Alsalman, D.R. da Costa, R. Frisenda, A.J. Chaves, S.H. Song, Y.D. Kim, D. He, J. Zhou, A. Castellanos-Gomez, F.M. Peeters, Z. Liu, C.L. Hinkle, S.H. Oh, P.D. Ye, S.J. Koester, Y.H. Lee, P. Avouris, X. Wang, T. Low, Bandgap engineering of two-dimensional semiconductor materials, *NPJ 2D Mater Appl* 4 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41699-020-00162-4>.
- [129] C. Lan, Z. Zhou, R. Wei, J.C. Ho, Two-dimensional perovskite materials: From synthesis to energy-related applications, *Mater Today Energy* 11 (2019) 61–82. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2018.10.008>.
- [130] H. wa Yu, J. Wang, X. an Yan, J. Wang, P. fei Cheng, C. juan Xia, Effect of surfactants on the morphology and photocatalytic properties of ZnO nanostructures, *Optik (Stuttg)* 185 (2019) 990–996. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.04.040>.
- [131] R. Sagheer, M. Khalil, V. Abbas, Z.N. Kayani, U. Tariq, F. Ashraf, Effect of Mg doping on structural, morphological, optical and thermal properties of ZnO nanoparticles, *Optik (Stuttg)* 200 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.163428>.
- [132] P. Manzhi, R. Kumari, M.B. Alam, G.R. Umapathy, R. Krishna, S. Ojha, R. Srivastava, O.P. Sinha, Mg-doped ZnO nanostructures for efficient Organic Light Emitting Diode, *Vacuum* 166 (2019) 370–376. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.10.070>.
- [133] N. Yudasari, M.M. Suliyanti, C. Imawan, ZnO-Mg Nanoparticles Produced by Pulsed Laser Ablation in Liquid (PLAL) Technique, *J Phys Conf Ser* 1552 (2020). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1552/1/012005>.
- [134] G. Golan, A. Axelevitch, B. Gorenstein, V. Manevych, Hot-Probe method for evaluation of impurities concentration in semiconductors, *Microelectronics J* 37 (2006) 910–915. <https://doi.org/10.1016/j.mejo.2006.01.014>.

- [135] B.W.C. Au, K.Y. Chan, Y.K. Sin, Z.N. Ng, Hot-point probe measurements of N-type and P-type ZnO films, *Microelectronics International* 34 (2017) 30–34. <https://doi.org/10.1108/MI-08-2015-0067>.
- [136] X. Tang, Y. Deng, D. Wagner, L. Yu, H. Lü, Possible approach to fabricate p-type ZnO through the Be – N codoping method : First-principles calculations, *Solid State Commun* 152 (2012) 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2011.10.024>.
- [137] Y. Zhao, F. Tong, R. Yang, X. Qu, M.H. Wang, Refluxing synthesis of Mn-doped ZnO nanoparticles and their applications in dielectric ceramics, *Micro Nano Lett* 14 (2019) 182–185. <https://doi.org/10.1049/mnl.2018.5397>.
- [138] T.Q.P. Vuong, V. Lair, F.R. Lacoste, S. Halloumi, S. Coindeau, J. Thiel, T. v. Shubina, M. Pauthe, B. Gil, Structural and Optical Properties of Zn_{1-x}Mg_xO Prepared by Calcination of ZnO + Mg(OH)₂ after Hydro Micro Mechanical Activation, *Ann Phys* 531 (2019) 1–8. <https://doi.org/10.1002/andp.201800379>.
- [139] E. Gregan, S.M. Keogh, G. Theresa, G. Chambers, H.J. Byrne, E. Gregan, S.M. Keogh, T.G. Hedderman, H.J. Byrne, S. Raman, Stokes/anti-Stokes Raman spectroscopy of HiPco single-walled carbon nanotubes, *Proc. of SPIE* (2019). <https://doi.org/10.1117/12.463955>.
- [140] F.C. Carriers, Surface- and point-defect-related Raman scattering in wurtzite semiconductors excited above the band gap Surface- and point-defect-related Raman scattering in wurtzite semiconductors excited above the band gap, (2013). <https://doi.org/10.1088/1367-2630/15/11/113048>.
- [141] O.D. Jaimés, I.C. Rincón, H. Peña-Pedraza, Método de la correlación en un cristal de ZnO., *Ciencia En Desarrollo* 9 (2018) 57–67. <https://doi.org/10.19053/01217488.v9.n2.2018.8753>.
- [142] A.K. Bhunia, P.K. Jha, D. Rout, S. Saha, Morphological Properties and Raman Spectroscopy of ZnO Nanorods, 21 (2016) 111–118.
- [143] N.P. Herring, L.S. Panchakarla, M.S. El-Shall, P-Type nitrogen-Doped ZnO nanostructures with controlled shape and doping level by facile microwave synthesis, *Langmuir* 30 (2014) 2230–2240. <https://doi.org/10.1021/la404593w>.
- [144] D.N. Montenegro, Non-radiative recombination centres in catalyst-free ZnO nanorods grown by atmospheric-metal organic chemical, (2013). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/23/235302>.
- [145] K.M. Paradowska, E. Prze, Effect of annealing on photoluminescence and Raman scattering of Sb- doped ZnO epitaxial layers grown on a -Al₂O₃, 774 (2019) 1160–1167. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.379>.
- [146] K.A. Alim, V.A. Fonoberov, M. Shamsa, A.A. Balandin, Micro-Raman investigation of optical phonons in ZnO nanocrystals, (2005) 1–5. <https://doi.org/10.1063/1.1944222>.
- [147] S. Dhara, P.K. Giri, Stable p -type conductivity and enhanced photoconductivity from nitrogen-doped annealed ZnO thin fi lm, *Thin Solid Films* 520 (2012) 5000–5006. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.02.081>.
- [148] F.C. Carriers, Surface- and point-defect-related Raman scattering in wurtzite semiconductors excited above the band gap Surface- and point-defect-related Raman scattering in wurtzite semiconductors excited above the band gap, (2013). <https://doi.org/10.1088/1367-2630/15/11/113048>.
- [149] L. Chen, C. Xu, X. Zhang, T. Zhou, Raman and infrared-active modes in MgO nanotubes, 41 (2009) 852–855. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2009.01.006>.

- [150] X. Chen, Q. Xie, J. Li, Significantly improved photoluminescence properties of ZnO thin films by lithium doping, *Ceram Int* 46 (2020) 2309–2316. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.220>.
- [151] N. Guo, X.Q. Wei, R.R. Zhao, X.J. Xu, Preparation and optical properties of Mg-doped ZnO nanorods, *Appl Surf Sci* 317 (2014) 400–404. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.110>.
- [152] J. Gutowski, N. Presser, I. Broser, Acceptor-exciton complexes in ZnO: A comprehensive analysis of their electronic states by high-resolution magnetooptics and excitation spectroscopy, *Phys Rev B* 38 (1988) 9746–9758. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.9746>.
- [153] D.C. Look, D.C. Reynolds, C.W. Litton, R.L. Jones, D.B. Eason, G. Cantwell, Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy, *Appl Phys Lett* 81 (2002) 1830–1832. <https://doi.org/10.1063/1.1504875>.
- [154] D.K. Hwang, S.H. Kang, J.H. Lim, E.J. Yang, J.Y. Oh, J.H. Yang, S.J. Park, p-ZnO/n-GaN heterostructure ZnO light-emitting diodes, *Appl Phys Lett* 86 (2005) 1–3. <https://doi.org/10.1063/1.1940736>.
- [155] C. Abed, C. Bouzidi, H. Elhouichet, B. Gelloz, M. Ferid, Mg doping induced high structural quality of sol-gel ZnO nanocrystals: Application in photocatalysis, *Appl Surf Sci* 349 (2015) 855–863. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.078>.
- [156] N.C.S. Selvam, S. Narayanan, L.J. Kennedy, J.J. Vijaya, Pure and Mg-doped self-assembled ZnO nano-particles for the enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol, *J Environ Sci (China)* 25 (2013) 2157–2167. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60277-0](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60277-0).
- [157] N. Shakti, C. Devi, A.K. Patra, P.S. Gupta, S. Kumar, Lithium doping and photoluminescence properties of ZnO nanorods, *AIP Adv* 8 (2018) 1–6. <https://doi.org/10.1063/1.5008863>.
- [158] J. Li, X. Zhu, Q. Xie, D. Yang, Surface nanosheets evolution and enhanced photoluminescence properties of Al-doped ZnO films induced by excessive doping concentration, *Ceram Int* 45 (2019) 3871–3877. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.059>.
- [159] R. Vidya, P. Ravindran, H. Fjellvåg, B.G. Svensson, E. Monakhov, M. Ganchenkova, R.M. Nieminen, Energetics of intrinsic defects and their complexes in ZnO investigated by density functional calculations, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 83 (2011) 1–12. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.045206>.
- [160] S.U. Awan, S.K. Hasanain, G. Hassnain Jaffari, D.H. Anjum, U.S. Qurashi, Defects induced luminescence and tuning of bandgap energy narrowing in ZnO nanoparticles doped with Li ions, *J Appl Phys* 116 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4894153>.
- [161] C. Bundesmann, N. Ashkenov, M. Schubert, D. Spemann, T. Butz, E.M. Kaidashev, M. Lorenz, M. Grundmann, Raman scattering in ZnO thin films doped with Fe, Sb, Al, Ga, and Li, *Appl Phys Lett* 83 (2003) 1974–1976. <https://doi.org/10.1063/1.1609251>.
- [162] H.S. Kang, B. Du Ahn, J.H. Kim, G.H. Kim, S.H. Lim, H.W. Chang, S.Y. Lee, Structural, electrical, and optical properties of p-type ZnO thin films with Ag dopant, *Appl Phys Lett* 88 (2006) 1–4. <https://doi.org/10.1063/1.2203952>.
- [163] A. You, M.A.Y. Be, I. In, Ultraviolet-emitting ZnO nanowires synthesized by a physical vapor deposition approach, *407* (2011) 76–79. <https://doi.org/10.1063/1.1342050>.

- [164] W.H. Cheng, J.W. Chiou, M.Y. Tsai, J.S. Jeng, J.S. Chen, S.L.C. Hsu, W.Y. Chou, Lithium-Induced Defect Levels in ZnO Nanoparticles to Facilitate Electron Transport in Inverted Organic Photovoltaics, *Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016) 15035–15041. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03656>.
- [165] P. Acevedo-Peña, I. González, GENERACIÓN DE ESTADOS SUPERFICIALES DURANTE LA FORMACIÓN ELECTROFORÉTICA CATÓDICA DE PELÍCULAS DE TiO₂ SOBRE ITO, 2011.
- [166] L.C. Nagle, J. Ahern, L.D. Burke, Some unusual features of the electrochemistry of silver in aqueous base, (2002) 320–330. <https://doi.org/10.1007/s100080100233>.
- [167] Y.L. Mikhlin, E.A. Vishnyakova, A.S. Romanchenko, S. V Saikova, M.N. Likhatski, Y. V Larichev, F. V Tuzikov, V.I. Zaikovskii, S.M. Zharkov, Applied Surface Science Oxidation of Ag nanoparticles in aqueous media : Effect of particle size and capping, *Appl Surf Sci* 297 (2014) 75–83. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.081>.
- [168] K.R. Rao, S. Pishgar, J. Strain, B. Kumar, Photoelectrochemical reduction of CO₂ to HCOOH on silicon photocathodes with reduced SnO₂ porous nanowire catalysts †, (2018) 1736–1742. <https://doi.org/10.1039/c7ta09672k>.
- [169] S. Daschakraborty, P.M. Kiefer, Y. Miller, Y. Motro, D. Pines, E. Pines, J.T. Hynes, Reaction Mechanism for Direct Proton Transfer from Carbonic Acid to a Strong Base in Aqueous Solution I: Acid and Base Coordinate and Charge Dynamics, *Journal of Physical Chemistry B* 120 (2016) 2271–2280. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b12742>.
- [170] T.J. Omasta, L. Wang, X. Peng, C.A. Lewis, J.R. Varcoe, W.E. Mustain, Importance of balancing membrane and electrode water in anion exchange membrane fuel cells, *J Power Sources* 375 (2018) 205–213. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.05.006>.
- [171] S. Ikeda, A. Hattori, M. Maeda, K. Ito, H. Noda, Electrochemical reduction behavior of carbon dioxide on sintered zinc oxide electrode in aqueous solution, *Electrochemistry* 68 (2000) 257–261. <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.68.257>.
- [172] N.M. Dimitrijevic, B.K. Vijayan, O.G. Poluektov, T. Rajh, K.A. Gray, H. He, P. Zapol, Role of water and carbonates in photocatalytic transformation of CO₂ to CH₄ on titania, *J Am Chem Soc* 133 (2011) 3964–3971. <https://doi.org/10.1021/ja108791u>.
- [173] F. Geppert, D. Liu, M. van Eerten-Jansen, E. Weidner, C. Buisman, A. ter Heijne, Bioelectrochemical Power-to-Gas: State of the Art and Future Perspectives, *Trends Biotechnol* 34 (2016) 879–894. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2016.08.010>.
- [174] S. Kaneco, K. Iiba, N.-H. Hiei, K. Ohta, T. Mizuno, T. Suzuki, Electrochemical reduction of carbon dioxide to ethylene with high Faradaic efficiency at a Cu electrode in CsOH/methanol, 1999. www.elsevier.nl/locate/electacta.
- [175] Q. Zhang, J. Du, A. He, Z. Liu, C. Tao, High-selectivity electrochemical conversion of CO₂ to lower alcohols using a multi-active sites catalyst of transition-metal oxides, *Journal of CO₂ Utilization* 34 (2019) 635–645. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.08.005>.
- [176] V.P. Indrakanti, H.H. Schobert, J.D. Kubicki, Quantum mechanical modeling of CO₂ interactions with irradiated stoichiometric and oxygen-deficient anatase TiO₂

- surfaces: Implications for the photocatalytic reduction of CO₂, *Energy and Fuels* 23 (2009) 5247–5256. <https://doi.org/10.1021/ef9003957>.
- [177] T. Jannane, M. Manoua, N. Fazouan, A. el Hichou, A. Almaggoussi, A. Liba, Self-compensation reduction as first step of p-type ZnO synthesis, *Superlattices Microstruct* 147 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106689>.
- [178] H. Jiang, L. Wang, B. Gao, Y. Li, Y. Guo, M. Zhuo, K. Sun, B. Lu, M. Jia, X. Yu, H. Wang, Y. Li, The anolyte matters: Towards highly efficient electrochemical CO₂ reduction, *Chemical Engineering Journal* 422 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129923>.
- [179] I. Merino-Garcia, J. Albo, J. Solla-Gullón, V. Montiel, A. Irabien, Cu oxide/ZnO-based surfaces for a selective ethylene production from gas-phase CO₂ electroconversion, *Journal of CO₂ Utilization* 31 (2019) 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.03.002>.
- [180] P.D. Tran, L.H. Wong, J. Barber, J.S.C. Loo, Recent advances in hybrid photocatalysts for solar fuel production, *Energy Environ Sci* 5 (2012) 5902–5918. <https://doi.org/10.1039/c2ee02849b>.
- [181] V.P. Indrakanti, J.D. Kubicki, H.H. Schobert, Photoinduced activation of CO₂ on Ti-based heterogeneous catalysts: Current state, chemical physics-based insights and outlook, *Energy Environ Sci* 2 (2009) 745–758. <https://doi.org/10.1039/b822176f>.
- [182] J. Jin, J. Yin, H. Liu, B. Huang, Y. Hu, H. Zhang, M. Sun, Y. Peng, P. Xi, C.H. Yan, Atomic Sulfur Filling Oxygen Vacancies Optimizes H Absorption and Boosts the Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Media, *Angewandte Chemie International Edition* 60 (2021) 14117–14123. <https://doi.org/10.1002/ANIE.202104055>.
- [183] D.M. Adams, L. Brus, C.E.D. Chidsey, S. Creager, C. Creutz, C.R. Kagan, P. v. Kamat, M. Lieberman, S. Lindsay, R.A. Marcus, R.M. Metzger, M.E. Michel-Beyerle, J.R. Miller, M.D. Newton, D.R. Rolison, O. Sankey, K.S. Schanze, J. Yardley, X. Zhu, Charge transfer on the nanoscale: Current status, *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 6668–6697. <https://doi.org/10.1021/jp0268462>.
- [184] Zagal-Padilla C K, S.A. Gamboa, C. Díaz-Gómez, *Materials Science in Semiconductor Processing Electrochemical characterization of a plasmonic effect ethanol sensor based on two-dimensional ZnO synthesized by green chemistry*, 137 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106240>.
- [185] S. Kundu, A new route for the formation of Au nanowires and application of shape-selective Au nanoparticles in SERS studies, *J Mater Chem C Mater* 1 (2013) 831–842. <https://doi.org/10.1039/c2tc00315e>.
- [186] M.A. Henderson, A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis, *Surf Sci Rep* 66 (2011) 185–297. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2011.01.001>.
- [187] E. Baran Aydın, G. Sığırcık, Preparations of different ZnO nanostructures on TiO₂ nanotube via electrochemical method and its application in hydrogen production, *Int J Hydrogen Energy* 44 (2019) 11488–11502. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.123>.
- [188] C. Flores-Rodriguez, C. Nagendranatha Reddy, B. Min, Enhanced methane production from acetate intermediate by bioelectrochemical anaerobic digestion at optimal applied voltages, *Biomass Bioenergy* 127 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105261>.
- [189] Q. Wang, X. Wang, Z. Yu, X. Jiang, J. Chen, L. Tao, M. Wang, Y. Shen, Nano Energy Artificial photosynthesis of ethanol using type-II g-C₃N₄/ZnTe

- heterojunction in photoelectrochemical CO₂ reduction system, *Nano Energy* 60 (2019) 827–835. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.04.037>.
- [190] S. Kaneco, Y. Ueno, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Ohta, Photoelectrochemical reduction of CO₂ at p-InP electrode in copper particle-suspended methanol, *Chemical Engineering Journal* 148 (2009) 57–62. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.07.038>.
- [191] A. Norlin, J. Pan, C. Leygraf, Investigation of interfacial capacitance of Pt, Ti and TiN coated electrodes by electrochemical impedance spectroscopy, n.d. www.elsevier.com/locate/geneng.
- [192] J. Wroblewski, K. Mustafa, C. Leygraf, J. Pan, K. Arvidson, Electrochemical impedance spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy analysis of titanium surfaces cultured with osteoblast-like cells derived from human mandibular bone, *J Biomed Mater Res* 59 (2002) 655–664. <https://doi.org/10.1002/jbm.1275>.
- [193] K. Jüttner, Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of corrosion processes on inhomogeneous surfaces, *Electrochim Acta* 35 (1990). [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(90\)80004-8](https://doi.org/10.1016/0013-4686(90)80004-8).
- [194] X. Ma, R. Dang, N. Yang, X. Li, Y. zhang, Y. Gong, Z. Liu, W. Guo, Y. Zhang, C. Li, Anchoring single Pt atoms on hollow Ag₃VO₄ spheres for improved activity towards photocatalytic H₂ evolution reaction, *Int J Hydrogen Energy* 46 (2021) 22842–22851. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.04.108>.
- [195] 0. Fuel Cell Applications, n.d.
- [196] J. Wu, X.Z. Yuan, H. Wang, M. Blanco, J.J. Martin, J. Zhang, Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques, *Int J Hydrogen Energy* 33 (2008) 1735–1746. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.01.013>.
- [197] D.A. López, S.N. Simison, S.R. de Sánchez, Inhibitors performance in CO₂ corrosion EIS studies on the interaction between their molecular structure and steel microstructure, in: *Corros Sci*, Elsevier Ltd, 2005: pp. 735–755. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.07.010>.
- [198] S. Mozaffari, M.R. Nateghi, M. Borhanizarandi, Effects of water-based gel electrolyte on the charge recombination and performance of dye-sensitized solar cells, *Journal of Solid State Electrochemistry* 18 (2014) 2589–2598. <https://doi.org/10.1007/s10008-014-2508-x>.
- [199] S. Hosseini, S. Kheawhom, S.M. Soltani, M.K. Aroua, Electrochemical reduction of bicarbonate on carbon nanotube-supported silver oxide: An electrochemical impedance spectroscopy study, *J Environ Chem Eng* 6 (2018) 1033–1043. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.036>.
- [200] J. Luis Vázquez Gutiérrez, D. Dña Anna Igual Muñoz Valencia, UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA PROGRAMA OFICIAL DE POSGRADO: Ingeniería y Producción Industrial, 2007.
- [201] M.A. Farkhondehfal, S. Hernández, M. Rattalino, M. Makkee, A. Lamberti, A. Chiodoni, K. Bejtka, A. Sacco, F.C. Pirri, N. Russo, Syngas production by electrocatalytic reduction of CO₂ using Ag-decorated TiO₂ nanotubes, *Int J Hydrogen Energy* 45 (2020) 26458–26471. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.180>.
- [202] H. Ju, C.-Y. Wang, Experimental Validation of a PEM Fuel Cell Model by Current Distribution Data, *J Electrochem Soc* 151 (2004) A1954. <https://doi.org/10.1149/1.1805523>.

- [203] L. Shan, Y. Liu, J. Bi, J. Suriyaprakash, Z. Han, Enhanced photocatalytic activity with a heterojunction between BiVO₄ and BiOI, *J Alloys Compd* 721 (2017) 784–794. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.041>.
- [204] C. Belabed, G. Rekhila, M. Douliche, B. Zitouni, M. Trari, Photo-electrochemical characterization of polypyrrol: Application to visible light induced hydrogen production, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 114 (2013) 199–204. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.03.016>.
- [205] P. Srivastava, R. Kumar, M. Bag, The curious case of ion migration in solid-state and liquid electrolyte-based perovskite devices: Unveiling the role of charge accumulation and extraction at the interfaces, *Physical Chemistry Chemical Physics* 23 (2021) 10936–10945. <https://doi.org/10.1039/d1cp01214b>.
- [206] J. Liang, M. Han, Different performance and mechanisms of CO₂ electrolysis with CO and H₂ as protective gases in solid oxide electrolysis cell, *Int J Hydrogen Energy* 47 (2022) 18606–18618. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.04.061>.
- [207] J.Y. Chun, J.H. Chun, Correction and supplement to the determination of the optimum intermediate frequency for the phase-shift method [Chun et al., *Int. J. Hydrogen Energy* 30 (2005) 247-259, 1423-1436], *Int J Hydrogen Energy* 33 (2008) 4962–4965. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.06.034>.
- [208] N. Ahmad, X. Wang, P. Sun, Y. Chen, F. Rehman, J. Xu, X. Xu, Electrochemical CO₂ reduction to CO facilitated by MDEA-based deep eutectic solvent in aqueous solution, *Renew Energy* 177 (2021) 23–33. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.05.106>.
- [209] Huimin Liu, Mu Li, Thang Duy Dao, Yanyu Liu, Design of PdAu alloy plasmonic nanoparticles for improved catalytic performance in CO₂ reduction with visible light irradiation | Else..., 2016. <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S2211285516301756?token=7E30B996B9314B0097552FC59AC4BE98D188F3457D7EA7F54182D44D...1/7>.
- [210] Y.P. Peng, Y.T. Yeh, S.I. Shah, C.P. Huang, Concurrent photoelectrochemical reduction of CO₂ and oxidation of methyl orange using nitrogen-doped TiO₂, *Appl Catal B* 123–124 (2012) 414–423. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.04.037>.
- [211] Controllable synthesis of Cu₂O decorated WO₃ nanosheets with dominant (0 0 1) facets for photocatalytic CO₂ reduction under visi..., n.d. <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0926337318309056?token=E0B4C3B4ACEE44526821424E5651F07C689C2D7222295D82A7817E3E...1/7>.