

La investigación reportada en esta tesis es parte de los programas de investigación del CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California).

La investigación fue financiada por el CONAHCYT (Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías).

Todo el material contenido en esta tesis está 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 o titular de los Derechos de Autor.

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Maestría en Ciencias
en Nanociencias**

**Conversión termo-fotocatalítica de CO₂ utilizando
nanocompuestos de In₂O₃-TiO₂**

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

Alejandra Mena Saucedo

Ensenada, Baja California, México
2024

Tesis defendida por
Alejandra Mena Saucedo

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Uriel Caudillo Flores
Director de tesis

Dra. Karina Portillo Cortez

Dr. Daniel Saucedo Carvajal



Dra. Catalina López Bastidas
Coordinadora del Posgrado en Nanociencias

Dra. Ana Denise Re Araujo
Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **Alejandra Mena Saucedo** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias.

Conversión termo-fotocatalítica de CO₂ utilizando nanocompuestos de In₂O₃-TiO₂

Resumen aprobado por:

Dr. Uriel Caudillo Flores
Director de tesis

Las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), especialmente el dióxido de carbono (CO₂) proveniente del uso de combustibles fósiles en energía, industria y transporte; han aumentado durante los últimos años. La conversión de CO₂ a combustibles o productos químicos de valor añadido es una alternativa de interés para abordar esta problemática, ya que no solo sirve como una fuente de energía limpia, sino que también ayuda a reducir las emisiones de CO₂. En este estudio, se sintetizaron nanocompuestos basados en TiO₂ modificados con diferentes porcentajes en peso de nanocubos de In₂O₃, utilizando tres métodos distintos: microemulsión inversa, solvothermal e impregnación húmeda. La caracterización de los materiales mostró la combinación efectiva de TiO₂ e In₂O₃, conservando las fases cristalinas anatasa del TiO₂ y cúbica del In₂O₃. El análisis UV-Vis reveló que la incorporación de In₂O₃ reduce el ancho de banda prohibida, mejorando así las propiedades ópticas y la transferencia de cargas. Mientras que la espectroscopia de fotoluminiscencia (PL) indicó una menor tasa de recombinación de portadores de carga. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) confirmaron la formación de los nanocompuestos. Las pruebas termo-fotocatalíticas demostraron que todos los nanocompuestos de la serie xInTi presentaron una mayor actividad en la conversión de CO₂ en comparación con los materiales puros. En particular, el material preparado con un 10% de nanocubos de In₂O₃ mostró el mejor rendimiento, aumentando su actividad en un 53 % al combinar ambas fuentes de energía. Esta mejora en el rendimiento se atribuye tanto a la sinergia entre las propiedades de TiO₂ e In₂O₃ como al uso combinado de luz y calor, lo que maximiza la eficiencia del proceso catalítico.

Palabras clave: Dióxido de titanio, trióxido de indio, termo-fotocatálisis, nanocompuestos, hidrogenación de dióxido de carbono

Abstract of the thesis presented by **Alejandra Mena Saucedo** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Nanoscience.

Thermo-photocatalytic conversion of CO₂ using In₂O₃-TiO₂ nanocomposites

Abstract approved by:

PhD Uriel Caudillo Flores
Thesis Director

Greenhouse gas (GHG) emissions, especially carbon dioxide (CO₂) which is generated from the use of fossil fuels in energy, industry, and transportation, have increased in recent years. Converting CO₂ into fuels or value-added chemicals is an attractive alternative to address this issue, as it not only serves as a clean energy source but also helps reduce CO₂ emissions. In this study, nanocomposites based on TiO₂ modified with different weight percentages of In₂O₃ nanocubes were synthesized using three different methods: inverse microemulsion, solvothermal, and wet impregnation. Material characterization showed the effective combination of TiO₂ and In₂O₃, maintaining the anatase crystalline phase of TiO₂ and the cubic phase of In₂O₃. UV-Vis analysis revealed that incorporating In₂O₃ reduces the bandgap, thereby improving optical properties and charge transfer, while photoluminescence (PL) spectroscopy indicated a lower recombination rate of charge carriers. Transmission electron microscopy (TEM) images confirmed the formation of the nanocomposites. Thermo-photocatalytic tests demonstrated that all nanocomposites in the xInTi series exhibited higher activity in CO₂ conversion compared to the pure materials. Specifically, the material prepared with 10% In₂O₃ nanocubes showed the best performance, increasing its activity by 53% when combining both energy sources. This improvement in performance is attributed to both the synergy between the properties of TiO₂ and In₂O₃, and the combined use of light and heat, which maximizes the efficiency of the catalytic process.

Keywords: Titanium dioxide, indium trioxide, thermo-photocatalysis, nanocomposites, carbon dioxide hydrogenation

Dedicatoria

A mi familia, por su apoyo incondicional y amor constante durante toda mi vida.

A mis mejores amigos, por ser mi principal fuente de motivación y alegría.

A mi asesor, el Dr. Uriel Caudillo Flores, su apoyo, sabiduría y paciencia a lo largo de este camino.

A mis compañeros de laboratorio, por aprendizaje compartido y todos los momentos vividos en el laboratorio.

A todos aquellos que me han demostrado **que los grandes logros de cualquier persona dependen de muchas manos, corazones y mentes.** Por todo su apoyo, este trabajo también les pertenece.

Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica y Educación Superior de Ensenada, Baja California (CICESE) y al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México (CNyN-UNAM) por aceptarme en el programa de posgrado y brindarme los recursos necesarios para realizar esta investigación. De igual forma, agradezco al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM por el apoyo brindado a esta investigación a través de los proyectos IN116424, IV100124 e IN112922. También, al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por otorgarme la beca que me ayudó a realizar mis estudios de maestría. Agradecer también al técnico David Alejandro Domínguez Vargas por la caracterización de las muestras mediante XPS., y al técnico M.C. Pedro Casillas Figueroa por su ayuda en la fabricación de elementos en el laboratorio.

A mi director de tesis, el Dr. Uriel Caudillo Flores por su guía, asesoría y especialmente por su paciencia y comprensión a lo largo de estos años. La mayoría de mis logros y conocimientos han sido gracias a él. De igual forma, agradezco a los miembros de mi comité: a la Dra. Karina Portillo Cortez, por su tiempo, sus consejos y su guía tanto dentro como fuera del laboratorio; y al Dr. Daniel Saucedo Carvajal, por su colaboración, el tiempo invertido y las observaciones realizadas durante este trabajo.

Al Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC en Madrid, España, en particular al Dr. Marcos Fernández García y a la Dra. Anna Elzbieta Kubacka, por permitirme realizar una estancia de investigación y por el apoyo brindado a este proyecto.

A mi familia, por todo el apoyo y confianza que me han brindado durante todos estos años. Por apoyarme en mis sueños y metas, y por ser mi principal soporte y motivación en todos los aspectos de mi vida, tanto personal como profesional. Gracias por ser mis consejeros y guías, y por estar siempre a mi lado en los momentos que más los he necesitado.

Finalmente, quiero agradecer a mis amigos, tanto a los de siempre como a los que conocí en esta nueva etapa. A los que han permanecido con los años: Kimberly, Alexa, Mariana, Melissa, Karla, Itzcualt, Sebastián, Samuel y Jorge I.; a los que hice en esta etapa y se ganaron mi total confianza: Horacio y Gabriel; y a aquellos que conocí en mi pequeño refugio vespertino. Estoy profundamente agradecida por todas las risas, el cariño y el apoyo incondicional que me han dado durante todo este proceso.

Gracias por ser una gran motivación y soporte en esta etapa de mi vida, por ser mi pequeño refugio y mi más grande bendición. Sin ustedes, no habría llegado hasta aquí.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	ix
Lista de tablas	xi
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Antecedentes	4
1.1.1 Catálisis.....	4
1.1.2 Fotocatálisis.....	6
1.1.3 Termo-Fotocatálisis.....	9
1.1.4 Dióxido de titanio	11
1.1.4.1 Nanocompuestos a base de TiO ₂	13
1.1.5 Trióxido de indio.....	17
1.1.5.1 Nanocompuestos In ₂ O ₃ /TiO ₂	24
1.2 Hipótesis.....	26
1.3 Objetivos	27
1.3.1 Objetivo general	27
1.3.2 Objetivos específicos.....	27
Capítulo 2. Metodología.....	28
2.1 Materiales y métodos	28
2.1.1 Síntesis de nanocubos de trióxido de indio.....	28

2.1.2	Síntesis de dióxido de titanio	29
2.1.3	Preparación de nanocompuestos $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	30
2.2	Técnicas de caracterización.....	31
2.2.1	Microscopia electrónica de transmisión	31
2.2.2	Difracción de rayos X.....	32
2.2.3	Espectroscopia ultravioleta visible.....	33
2.2.4	Fisorción de nitrógeno	34
2.2.5	Espectroscopia de fotoluminiscencia.....	34
2.3	Pruebas termo-fotocatalíticas.....	35
Capítulo 3. Resultados		37
3.1	Imágenes TEM de nanocubos de trióxido de indio.....	37
3.2	Difracción de rayos X.....	38
3.3	Imágenes TEM de $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	40
3.4	Espectroscopia ultravioleta visible.....	41
3.5	Área superficial BET, volumen y tamaño de poro por fisorción de nitrógeno	44
3.6	Espectroscopía de fotoluminiscencia.....	46
3.7	Actividad termo-fotocatalítica	47
Capítulo 4. Conclusiones		51
Literatura citada		52

Lista de figuras

Figura	Página
1. Medias mensuales de la concentración promedio de CO ₂ a nivel mundial de la última década. Imagen tomada y modificada de (Lan et al., 2023).....	1
2. Energía de activación del catalizador. Imagen tomada y modificada de (Berg, 2019).	4
3. Posibles rutas de la reacción de hidrogenación de CO ₂ a CO, CH ₃ OH y CH ₄ , donde * indica especies adsorbidas. Imagen tomada y modificada de (Kattel et al., 2017).....	5
4. Mecanismo de reacción fotocatalítico para la conversión de CO ₂ en un semiconductor. Imagen tomada y adaptada de (Fang et al., 2023).	7
5. Potenciales de la banda de conducción (BC) de semiconductores y de reducción termodinámicos de varios fotocatalizadores medidos a pH=7. Imagen tomada y adaptada de (Tahir & Amin, 2013).	9
6. Esquema de la conversión termofotocatalítica de CO ₂ sobre nanomateriales. Imagen tomada y adaptada de (F. Zhang et al., 2021).	10
7. Estructuras cristalinas del TiO ₂ . Gráficos obtenidos y modificados de (LBNL Materials Project, 2023).	11
8. Estructuras cristalinas del In ₂ O ₃ . Gráficos obtenidos y modificados de (LBNL Materials Project, 2023)	18
9. Mecanismo catalítico de la hidrogenación de CO ₂ a metanol sobre In ₂ O ₃ y sus vacancias de oxígeno. Imagen tomada y adaptada de (Cai et al., 2023).....	19
10. Síntesis de nanocubos de In ₂ O ₃	29
11. Esquema de la síntesis por microemulsión inversa del TiO ₂	30
12. Síntesis del nanocompuesto por impregnación húmeda.....	31
13. Esquema del sistema de reacción en fase gas para la conversión termofotocatalítica de CO ₂ . Imagen tomada y adaptada de (Sayago-Carro et al., 2023).....	35
14. Imágenes TEM (a y b), HRTEM (c) y el histograma de distribución de tamaño (d) de los nanocubos de In ₂ O ₃	38
15. Difractograma de rayos x de los materiales de referencia TiM, InM y de la serie xInTi (x= 5, 10, 15 y 20%).	39
16. Imágenes TEM de los nanocompuestos de la serie xInTi, a) 5InTi, b) 10InTi, c) 15InTi y d) 20InTi.	41
17. Espectros de absorbancia (a) y energías de banda prohibida (b) de los materiales de referencia TiM, InM y de la serie xInTi (x= 5, 10, 15 y 20%).	43

18. Espectros de fotoluminiscencia de los materiales TiM, InM y de la serie xInTi (x= 5, 10, 15 y 20%)..... 46
19. Velocidad de reacción (a) y tasa de velocidad de reacción en exceso (b) de conversión de CO₂ a diferentes temperaturas de los materiales de referencia TiM, InM y de la serie xInTi (x= 5, 10, 15 y 20%). 49

Lista de tablas

Tabla	Página
1. Potenciales de reducción de CO ₂ para la valorización fotocatalítica de distintas moléculas en función del potencial NHE medido a pH=7 (Kubacka et al., 2012).	8
2. Nombre de las muestras sintetizadas	31
3. Tamaño de cristal de los materiales de referencia TiM, InM y de la serie xInTi (x= 5, 10, 15 y 20%).....	40
4. Energías de banda prohibida del material de referencia TiM, InM y de la serie xInTi (x= 5, 10, 15 y 20%).	44
5. Área superficial BET, volumen de poro y tamaño de poro obtenidos de los materiales de referencia TiM, InM y de la serie xInTi (x= 5, 10, 15 y 20%).....	45

Capítulo 1. Introducción

El efecto invernadero es un fenómeno en el que ciertos componentes de la atmósfera absorben y reemiten la energía térmica emitida por la Tierra, después de que esta haya absorbido la energía solar. Este proceso permite retener el calor y mantener la temperatura global en niveles adecuados para la vida (Jain, 1993). Sin embargo, un aumento en la concentración de estos componentes atmosféricos, conocidos como gases de efecto invernadero (GEI), puede intensificar el efecto invernadero, elevando las temperaturas globales y contribuyendo al cambio climático (B. Li et al., 2024).

La emisión de GEI, entre los cuales se encuentran el dióxido de carbono (CO_2), el metano (CH_4), el óxido nitroso (N_2O), los hidrofluorocarbonos (HFC) y el hexafluoruro de azufre (SF_6) (Fang et al., 2023), se ha convertido en un problema global debido al impacto negativo que provocan al medio ambiente. Como ejemplo tenemos el derretimiento de glaciares, la desertificación, la acidificación de los océanos, y otros efectos relacionados con la salud humana (Chu et al., 2024). De estos, el CO_2 es el principal causante del efecto invernadero debido a que es el subproducto principal de la combustión de combustibles fósiles como el petróleo, el gas natural y el carbón. (Cuéllar-Franca & Azapagic, 2015).

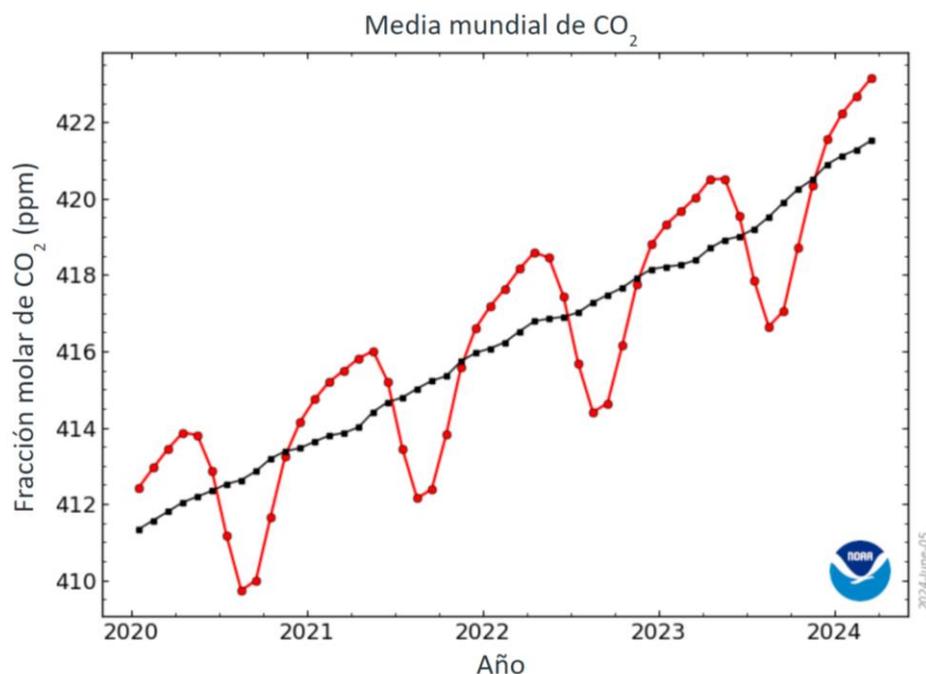


Figura 1. Medias mensuales de la concentración promedio de CO_2 a nivel mundial de la última década. Imagen tomada y modificada de (Lan et al., 2023).

En la actualidad, las emisiones globales de CO₂ han mostrado un crecimiento constante durante las últimas décadas. De acuerdo con los datos de la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica (NOAA, por sus siglas en inglés, *National Oceanic and Atmospheric Administration*) y de la Agencia Internacional de la Energía (IEA, por sus siglas en inglés, *International Energy Agency*), la concentración mundial de CO₂ aumentó a una tasa anual de 1.1% en 2023, alcanzando una concentración atmosférica de 419 ppm en el mismo año (Figura 1) (IEA, 2024; Lan et al., 2023).

En los últimos años, con la finalidad de mitigar y disminuir las emisiones de CO₂ así como las cantidades ya emitidas al ambiente, se han propuesto diferentes estrategias las cuales pueden ser clasificadas principalmente en: i) captura y almacenamiento (CCS, por sus siglas en inglés, *carbon capture and storage*), ii) captura y utilización (CCU, por sus siglas en inglés, *carbon capture and utilization*) y finalmente en iii) captura y conversión (CCC, por sus siglas en inglés, *carbon capture and conversion*) de dióxido de carbono (Cuéllar-Franca & Azapagic, 2015).

Los procesos CCC, contemplan la captura del dióxido de carbono para convertirlo en productos de valor agregado (CO, CH₃OH, CH₄). Para llevar a cabo dicha conversión existen distintas técnicas dentro de las cuales podemos encontrar la catálisis térmica, fotocatalisis, conversión electroquímica, bioconversión y la descarga de plasma. Una de las reacciones más estudiadas y donde se han obtenido resultados prometedores, para la generación de combustibles o productos químicos de valor agregado, es la hidrogenación del dióxido de carbono. Esta reacción, además de disminuir los costos de transporte y almacenamiento, permitiría la generación de un ciclo de captura-conversión-uso de CO₂ (S. Sun et al., 2021). Sin embargo, una limitante para los procesos de CCC es la energía necesaria para romper el enlace C=O (799 kJ/mol para el CO₂), esto debido a que la molécula de CO₂ es termodinámicamente y químicamente estable (Fang et al., 2023).

La catálisis térmica es uno de los procesos más estudiados para satisfacer dicho requerimiento energético. Para llevar a cabo la hidrogenación del CO₂ por catálisis térmica se hace uso de condiciones de temperatura (300-800 °C) y presión (15-50 atm) relativamente altas, así como de un catalizador que acelera, y dirige, su conversión hacia algún producto deseado. Generalmente, en este tipo de reacciones se utilizan catalizadores basados en metales (Ni, Co, Pd, Ru) depositados en materiales (soportes) de elevada área superficial (zeolitas, Al₂O₃, CaO, etc.) que promueven una mayor captura y conversión del CO₂. No obstante, las condiciones de operación del proceso (temperatura y presión) pueden generar ciertos compuestos que provocan la desactivación de los catalizadores (envenenamiento) perjudicando la vida útil de los mismos. Debido a esto, surge la necesidad de buscar alternativas que contemplen la

conversión efectiva del CO_2 , que permitan incrementar la estabilidad del catalizador trabajando a condiciones de temperatura y presión relativamente bajas ($<300\text{ }^\circ\text{C}$ y presión atmosférica) (Nair et al., 2019).

Otra tecnología que puede satisfacer la demanda energética para romper el enlace $\text{C}=\text{O}$ es la fotocatalisis heterogénea. Este proceso utiliza la energía de la luz solar para activar un fotocatalizador, que acelera la conversión del CO_2 . Sin embargo, la eficiencia del proceso es considerablemente baja en comparación a los procesos catalíticos. Uno de los fotocatalizadores más estudiados en la conversión de CO_2 por esta tecnología es el dióxido de titanio (TiO_2). A pesar de los resultados prometedores que han sido obtenidos con este fotocatalizador, la elevada tasa de recombinación de los portadores de carga (huecos-electrones) limita la velocidad de reacción. Una estrategia que ha demostrado disminuir esta recombinación es la combinación con otros óxidos metálicos como el trióxido de indio (In_2O_3 , india) (Fiorenza et al., 2023; Friedmann & Caruso, 2021). No obstante, las velocidades de reacción siguen siendo bajas comparadas con las obtenidas por catálisis térmica. Por lo que aún existe la necesidad de encontrar un proceso alternativo que permita incrementar las velocidades de reacción obtenidas por este proceso.

Una propuesta relativamente nueva en la que se contempla combinar el uso de la energía lumínica con la energía térmica en el mismo proceso es la termo-fotocatalisis. Dicha tecnología busca disminuir las temperaturas de operación de los procesos térmicos, trabajar a presión atmosférica, acelerar la cinética de procesos foto-impulsados y mejorar la estabilidad de la reacción, favoreciendo la conversión de CO_2 (Nair et al., 2019).

Por otra parte, se sabe que el In_2O_3 , además de ayudar a disminuir el proceso de recombinación de los portadores de carga, presenta bastante afinidad por el CO_2 debido a las vacancias de oxígeno que presenta este óxido metálico en su estructura (Cai et al., 2023; Papageorgiou et al., 2011). De igual forma, se ha demostrado que la morfología de distintos óxidos metálicos, entre ellos, el In_2O_3 influye positivamente tanto para disminuir el proceso de recombinación, así como para incrementar la interacción de los reactantes con el In_2O_3 .

Sin embargo, no existen reportes donde se utilicen morfologías controladas del óxido de indio combinado con dióxido de titanio para conversión de CO_2 por termo-fotocatalisis. Es por ello por lo que en este trabajo de investigación se propone llevar a cabo la síntesis de materiales nanocompuestos a base de TiO_2 modificado con distintas cantidades de nanocubos de In_2O_3 y evaluar sus propiedades termofotocatalíticas en la reacción de conversión de CO_2 .

1.1 Antecedentes

1.1.1 Catálisis

La catálisis es un proceso químico en el cual la velocidad de una reacción se incrementa gracias a la presencia de otro agente denominado catalizador. El catalizador, sin consumirse en el proceso, promueve que la reacción suceda con una menor energía de activación, permitiendo que una mayor cantidad de moléculas tengan suficiente energía para reaccionar, aumentando así la velocidad de la reacción (Nair et al., 2019).

En la catálisis se logra que, cuando una molécula interactúa con el sitio activo del catalizador, se forma un estado de transición que requiere menos energía en comparación con la reacción no catalizada (Figura 2) (Berg, 2019). Este proceso es ampliamente utilizado en las industrias petrolera, petroquímica y química para la generación de fuentes de energía. En particular, para las reacciones de conversión de CO_2 , la catálisis se considera el método tradicional para la producción de productos químicos (R. P. Ye et al., 2019).

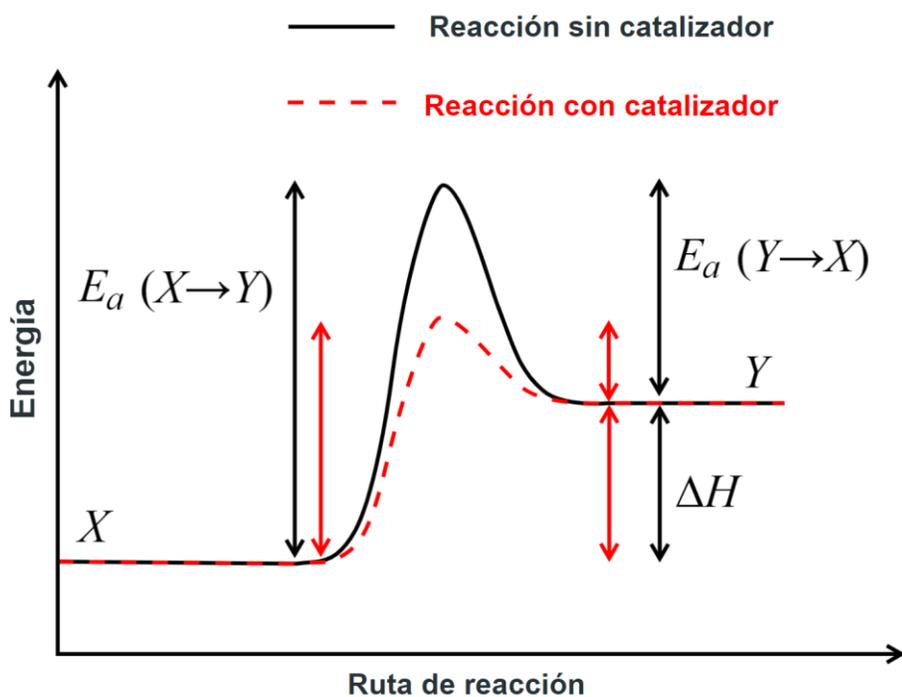


Figura 2. Energía de activación del catalizador. Imagen tomada y modificada de (Berg, 2019).

El proceso de hidrogenación en un catalizador implica la adsorción de CO_2 y H_2 en los sitios activos de la superficie del catalizador. En estos sitios, las moléculas de CO_2 y H_2 al interactuar con los sitios activos del catalizador se disocian debido a la energía suministrada en forma de calor a alta temperatura y/o presión. Esta disociación crea especies reactivas, como átomos de hidrógeno (H^+) y radicales de CO , que se combinan para formar intermediarios reactivos en la superficie del catalizador. Estos intermediarios, a través de una serie de pasos de reacción, se convierten finalmente en productos más estables, como hidrocarburos o alcoholes (Figura 3) (Kattel et al., 2017; Saeidi et al., 2017; Ye et al., 2019).

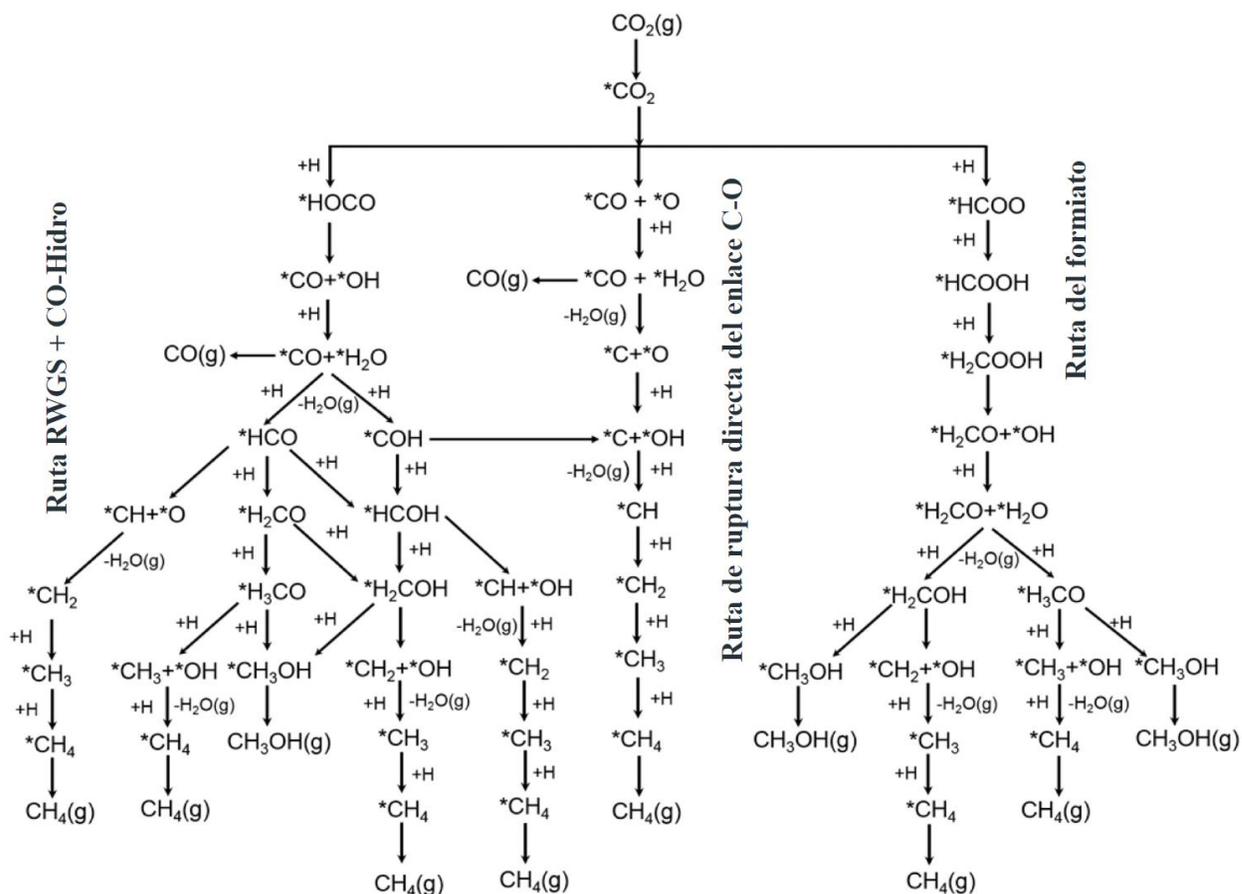


Figura 3. Posibles rutas de la reacción de hidrogenación de CO_2 a CO , CH_3OH y CH_4 , donde * indica especies adsorbidas. Imagen tomada y modificada de (Kattel et al., 2017).

Este proceso permite obtener productos específicos mediante el control de los parámetros de reacción y la selección del catalizador adecuado. En las reacciones de metanación, se suelen utilizar catalizadores metálicos (Ru , Pd , Au y Ni) soportados, como $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Ni/CaO , Cu/ZnO , $\text{Ni}/\text{In}_2\text{O}_3$ y $\text{Pd}/\text{In}_2\text{O}_3$ (Duyar et al.,

2015; Tian et al., 2019; Wu et al., 2024). La eficiencia del proceso depende de la naturaleza del catalizador y de las condiciones de reacción, como la temperatura, presión y el tiempo de reacción. En estos procesos, la temperatura de operación varía entre 300 °C y 800 °C, y las presiones oscilan entre 15 y 50 atm.

Debido a la variedad de procesos químicos que pueden ocurrir en la hidrogenación de CO₂, existen rutas que requieren mayor energía para la formación de una molécula (Kattel et al., 2017; R. P. Ye et al., 2019). Una de las reacciones más comunes es la reacción de desplazamiento del gas de agua (RWGS, por sus siglas en inglés, *reverse water gas shift*) (ec. 1):



donde el CO₂ reacciona con H₂ para formar monóxido de carbono (CO) y agua (H₂O) (Kattel et al., 2017). Esta reacción es esencial ya que el CO generado puede servir como un agente intermediario o como precursor para otros procesos de síntesis, como es el caso de la síntesis de Fischer-Tropsch. En este proceso se utiliza CO y H₂ para producir hidrocarburos de cadena larga (ec. 2):



A pesar de que la catálisis ha sido bastante eficiente para la conversión de CO₂ a combustibles y productos químicos de interés, su aplicación ha sido limitada debido a los costos asociados a sus parámetros de operación (S. Sun et al., 2021). Se ha demostrado que los parámetros de operación necesarios para promover la conversión de CO₂ a productos específicos puede provocar cambios en la estructura de los catalizadores, afectando su estabilidad o causar su desactivación debido por la formación de subproductos que obstruyen los sitios activos del catalizador, disminuyendo su actividad (Li et al., 2021; Wei et al., 2021). Debido a esto, ha surgido la necesidad de buscar nuevas fuentes de energía para promover la conversión de CO₂ en condiciones moderadas, sin requerir de un consumo de energía excesivo y con catalizadores accesibles, como es el caso de la fotocatalisis (Fang et al., 2023).

1.1.2 Fotocatálisis

La fotocatalisis es un proceso en el cual un material semiconductor absorbe luz visible o ultravioleta, ya sea de manera directa o indirecta, generando especies de oxígeno altamente reactivas en su superficie.

Este fenómeno ocurre cuando la energía incidente en el catalizador es igual o superior al ancho de su banda prohibida (Saharan et al., 2014). Esto provoca que un electrón se desplace de la banda de valencia a la banda de conducción, creando portadores de carga (huecos y electrones) que promueven reacciones de oxidación-reducción en la superficie del material (Ameta et al., 2018).

La fotocatalisis ha demostrado ser efectiva en la remediación ambiental, incluyendo la eliminación de contaminantes en el agua y la producción de hidrógeno. Recientemente, se ha utilizado también para la conversión de CO_2 en otros combustibles (Habisreutinger et al., 2013; Ran et al., 2018). En la conversión de CO_2 , la reducción fotocatalítica de esta molécula ocurre en varios pasos (Figura 4). Primero, al incidir luz con energía mayor o igual al ancho de su banda prohibida del fotocatalizador, un electrón (e^-) de la banda de valencia (BV) se transporta hasta la banda de conducción (BC) dejando un hueco (h^+) en la BV. Los e^- y h^+ fotogenerados viajan hasta la superficie del semiconductor, y estos reaccionan con las especies adsorbidas en la superficie. En el caso de los e^- reaccionan con el CO_2 absorbido, reduciéndolo; y los h^+ reaccionan con el agente reductor absorbido (H_2 o H_2O), oxidándolo (Fang et al., 2023).

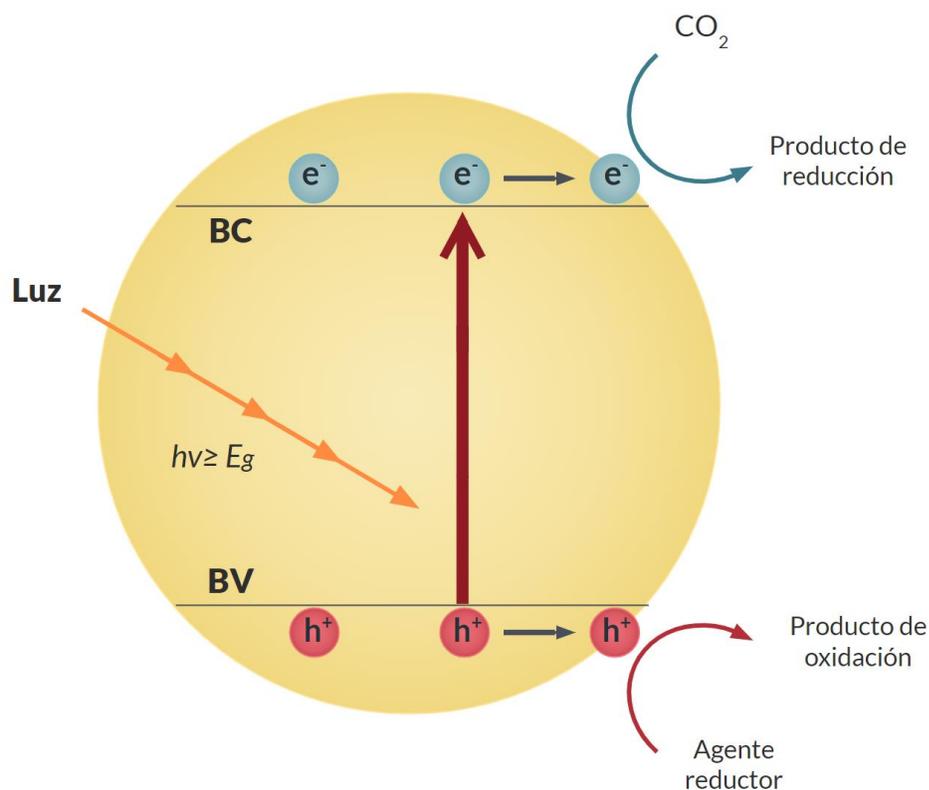


Figura 4. Mecanismo de reacción fotocatalítico para la conversión de CO_2 en un semiconductor. Imagen tomada y adaptada de (Fang et al., 2023).

A diferencia de otras aplicaciones, no todos los electrones que alcanzan la superficie del semiconductor pueden reducir el CO_2 debido a que es una molécula termodinámicamente inerte y estable. Para que ocurra la conversión del CO_2 , el potencial de reducción es crucial para determinar la capacidad de la reacción. Para que una reacción de fotorreducción sea termodinámicamente posible, se requiere que los electrones del semiconductor tengan un potencial químico negativo, de acuerdo al potencial del electrodo normalizado de hidrogeno (NHE, por sus siglas en inglés, *normal hydrogen electrode*) a $\text{pH}=7$. Por otro lado, para que ocurra la oxidación los huecos deben encontrarse en un nivel de potencial positivo (K. Li et al., 2014). En la Tabla 1 se muestran las reacciones de fotorreducción que pueden promover la formación de combustibles y sus respectivos potenciales en función del potencial NHE.

Tabla 1. Potenciales de reducción de CO_2 para la valorización fotocatalítica de distintas moléculas en función del potencial NHE medido a $\text{pH}=7$ (Kubacka et al., 2012).

Reacción:	Energía potencial (V vs NHE)
$\text{CO}_2 + 2e^- \rightarrow \bullet \text{CO}_2^-$ (3)	-1.90
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HCOOH}$ (4)	-0.61
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ (5)	-0.53
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$ (6)	-0.48
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$ (7)	-0.42
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ (8)	-0.38
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8e^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (9)	-0.24
$2\text{H}_2\text{O} + 4h^+ \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ (10)	+0.81

En la Figura 5 se muestra la posición de la BC y la BV de distintos fotocatalizadores en función del potencial NHE. Por ejemplo, en el caso del TiO_2 , el potencial de su BV y su BC son de 2.7 eV y -0.5 eV, respectivamente. Termodinámicamente, se pueden formar las reacciones de oxidación y de reducción que tengan un potencial de redox dentro de ambas posiciones, como es el caso de la fotorreducción de CO_2 a monóxido de carbono (CO) (5), CO_2 a metanol (8) y de CO_2 a metano (9) (Rehman et al., 2022).

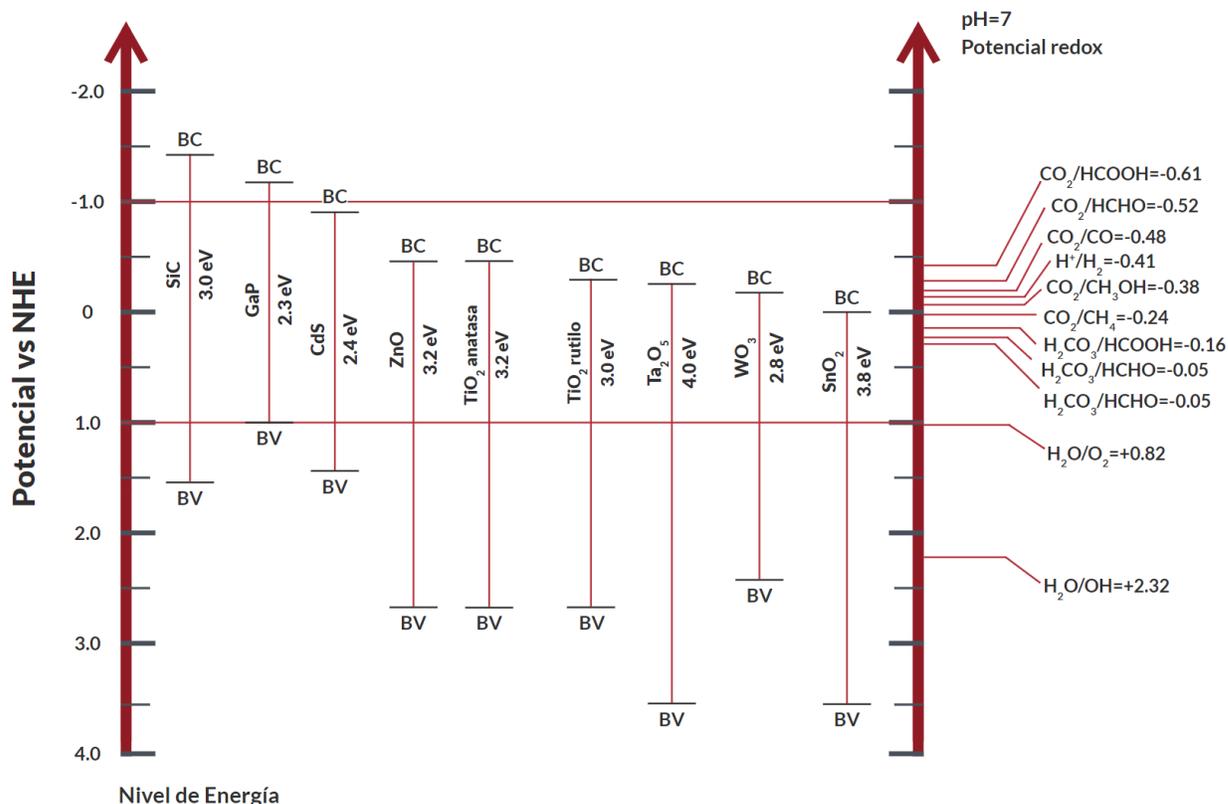


Figura 5. Potenciales de la banda de conducción (BC) de semiconductores y de reducción termodinámicos de varios fotocatalizadores medidos a pH=7. Imagen tomada y adaptada de (Tahir & Amin, 2013).

Sin embargo, aunque la fotocatalisis es una alternativa más económica que la catálisis, su aplicación en la hidrogenación de CO₂ ha sido limitada debido a la baja eficiencia de conversión y baja selectividad en la generación de productos. Esto es causado por la falta de energía para romper el enlace C=O (799 kJ/mol) del CO₂ y a la formación de reacciones competitivas en los sitios activos del fotocatalizador, que pueden afectar su actividad (Nair et al., 2019; Fang et al., 2023). Debido a esto, y a las limitantes de la catálisis convencional, durante los últimos años ha surgido una nueva tecnología que implica la combinación de la energía térmica y de la lumínica, denominada como termo-fotocatálisis (Caudillo-Flores et al., 2019).

1.1.3 Termo-Fotocatálisis

La termo-fotocatálisis es un nuevo concepto en el campo de la catálisis convencional. Este proceso combina el uso de energía térmica y radiante para acelerar reacciones químicas de interés industrial (Caudillo-Flores et al., 2019; Nair et al., 2019; C. Wang et al., 2020). La aplicación de la termo-fotocatálisis

ha surgido como un enfoque prometedor para mejorar la eficiencia de la fotocatalisis y reducir el elevado consumo energético de la catálisis térmica. Su objetivo principal es generar un proceso termo-fotosinérgico mediante la aplicación de una fuente de calor externa, la cual acelere la cinética de la reacción, sin necesidad de condiciones operativas excesivas (Fang et al., 2023).

El proceso para la reducción de CO_2 en un semiconductor por termo-fotocatalisis (Figura 6) ocurre de manera similar a la fotoreducción de CO_2 (F. Zhang et al., 2021). Cuando se irradia luz con la suficiente energía para promover la generación del fenómeno electrón-hueco, los e^- excitados que se transportan a la banda de BC interaccionan con el CO_2 adsorbido en la superficie, produciendo radicales de carbono. Por otra parte, en la BV, se oxida el agente reductor al interaccionar con los h^+ generados, formando moléculas de O_2 y cationes de hidrogeno (H^+), donde estos últimos al reaccionar con los radicales de carbono son los que permiten la formación de combustibles. La diferencia entre el proceso fotocatalítico y termo-fotocatalítico se debe a que la energía térmica incrementa la difusión de los portadores de carga y reduce la tasa de recombinación de los e^- y h^+ fotogenerados, incrementando la actividad de la reacción. Esto último, es una de las principales ventajas del efecto sinérgico generado entre la fotocatalisis y termocatálisis (Islam et al., 2017; Nair et al., 2019).

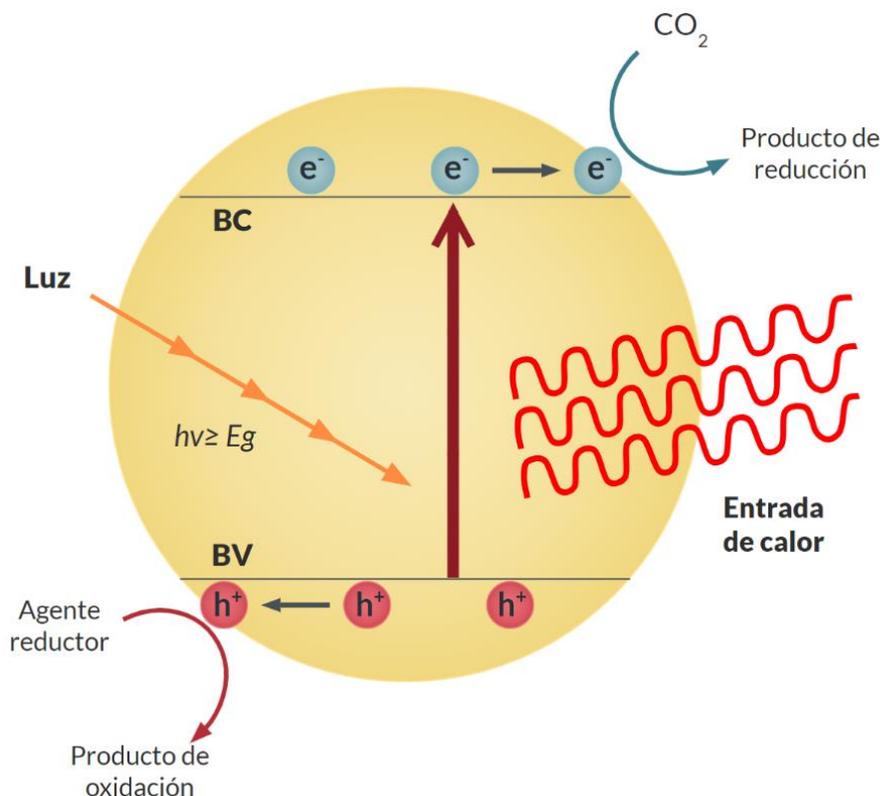


Figura 6. Esquema de la conversión termofotocatalítica de CO_2 sobre nanomateriales. Imagen tomada y adaptada de (F. Zhang et al., 2021).

Parte fundamental para este tipo de tecnologías, es el diseño de un catalizador óptimo para trabajar con ambas fuentes de energía. Este material debe, por un lado, presentar buenas propiedades fotocatalíticas y catalíticas, y por otro lado, dichas propiedades deben ser potenciadas al momento de aplicar temperatura.

1.1.4 Dióxido de titanio

El dióxido de titanio (TiO_2) es uno de los materiales semiconductores más utilizados en aplicaciones fotocatalíticas debido a su accesibilidad, baja toxicidad, elevada estabilidad térmica y estabilidad, así como a los resultados que se han obtenido en las distintas reacciones de remediación ambiental por fotocátalisis, incluyendo la hidrogenación de CO_2 (Nosaka & Nosaka, 2016; McKeen, 2017). Este semiconductor se puede encontrar, principalmente, en tres estructuras cristalinas distintas: rutilo (tetragonal), anatasa (tetragonal) y brookita (ortorrómbica) (Figura 7) (Carp et al., 2004).

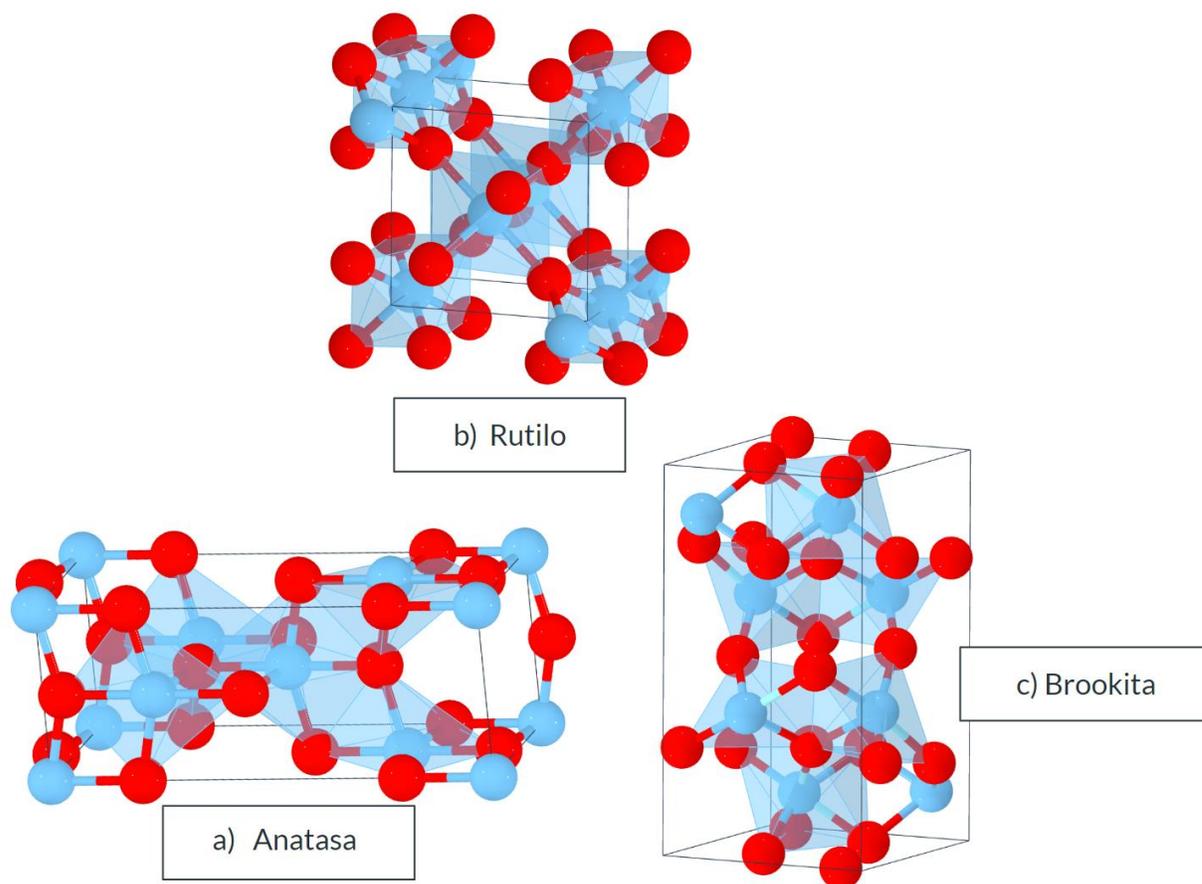


Figura 7. Estructuras cristalinas del TiO_2 . Gráficos obtenidos y modificados de (LBNL Materials Project, 2023).

Las fases cristalinas anatasa y rutilo han sido las más estudiadas en el campo de la fotocatalisis debido a su ancho de banda prohibida, que han demostrado tener propiedades fotocatalíticas bajo iluminación ultravioleta (UV) y visible, respectivamente. Sin embargo, pese a que termodinámicamente el rutilo es la fase más estable a todas las temperaturas y a presiones (de hasta 60 atm), la anatasa es la que presenta mayor actividad fotocatalítica. Esto se debe a distintos factores entre ellos:

- 1) La fase anatasa de TiO_2 tiene un ancho de banda prohibida más amplia que la del rutilo (3.20 y 3.02 eV, respectivamente), lo cual alarga el trayecto de los e^- y h^+ fotogenerados, y permite que estos tengan una vida útil más larga antes de recombinarse. A diferencia del rutilo, la anatasa posee una banda prohibida indirecta. Este tipo de materiales, generalmente, exhiben una vida útil más larga de los portadores de carga en comparación con los de banda prohibida directa debido a la naturaleza de sus transiciones electrónicas. En los materiales de banda indirecta, se requiere un cambio en el momento cristalino además de la energía necesaria para promover el movimiento de los portadores de carga, esto hace que las recombinaciones sean menos probables y más lentas, incrementando la eficiencia fotocatalítica (Eddy et al., 2023).
- 2) Los potenciales de BC y la BV de la anatasa se encuentran en posiciones más favorables (BV = 2.7 eV BC = -0.5 eV) para las reacciones redox que en las otras fases de TiO_2 , permitiendo una mayor generación de radicales libres, como el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). Esta especie es altamente reactiva, con un elevado potencial de oxidación (2.80 V), por lo que su participación es la base principal de la eficiencia de los procesos fotocatalíticos en reacciones remediación ambiental y la oxidación selectiva (Kim et al., 2014).
- 3) La anatasa tiene una estructura menos compacta que el rutilo, lo cual facilita la creación de vacancias de oxígeno y otros defectos estructurales. Estas vacancias actúan como sitios activos que mejoran la adsorción de reactivos y la generación de especies reactivas de oxígeno, esenciales para la fotocatalisis. Las vacancias de oxígeno y otros defectos en la estructura cristalina de la anatasa crean estados energéticos intermedios dentro de la banda prohibida. Estos estados pueden actuar como centros de captura para los electrones, disminuyendo la recombinación de portadores de carga y aumentando la eficiencia fotocatalítica. También, los defectos y concentración de vacancias de oxígeno en la estructura de la anatasa pueden actuar como sitios activos, por lo que contribuyen al incremento de la actividad en las reacciones que ocurren principalmente en la superficie del material (Eddy et al., 2023; Nosaka & Nosaka, 2016).

- 4) La anatasa tiene una superficie específica mucho más alta que la del rutilo, lo cual está directamente relacionado en gran medida a sus propiedades estructurales, y al crecimiento preferencial de planos cristalográficos específicos tales como el (101), (001) y (110), los cuales son más afines para la adsorción de moléculas (M. Liu et al., 2010).

Debido a las propiedades antes mencionadas, se ha utilizado la fase anatasa del TiO_2 en distintas aplicaciones de remediación ambiental como la eliminación de contaminantes, la producción de hidrogeno o la conversión (reducción) de CO_2 por fotocátalisis (Dey & Gogate, 2021; Fiorenza et al., 2023). Sin embargo, al igual que en la catálisis convencional existen ciertas limitantes (en este caso la recombinación de los pares hueco-electrón) que restringe la velocidad de reacción y en consecuencia la eficiencia del proceso. Para compensar esta limitante, y las otras asociadas al proceso catalítico, se ha propuesto la modificación del TiO_2 con diferentes materiales para formar nanocompositos, que ayuden a prevenir el proceso de recombinación (para aumentar la cinética de la reacción) y que tengan afinidad a capturar y convertir el CO_2 para aumentar el rendimiento del proceso (Rehman et al., 2022; Shehzad et al., 2018).

1.1.4.1 Nanocompuestos a base de TiO_2

Parte fundamental para incrementar la actividad del TiO_2 (por termo-fotocátalisis) es la combinación con otro material que, además de promover una mayor movilidad de los portadores de carga, beneficie la captura y conversión de CO , y permita incrementar la estabilidad de este, todo esto bajo condiciones de operación moderadas (<300 °C y 1 atm) (Fiorenza et al., 2023). En este sentido, la combinación de la titania con metales nobles (Pd, Ru, Au, Ag) o con otros óxidos metálicos (ZnO , CeO_2 , Al_2O_3 , In_2O_3) ha permitido mejorar las propiedades antes mencionadas. No obstante, las ventajas de estas modificaciones dependen del material incorporado en la superficie del TiO_2 (Kang et al., 2020; K. Wang et al., 2019; L. Zhang et al., 2017).

En el caso de los metales nobles, L. Zhang et al., en el 2017 prepararon una serie de catalizadores a base de TiO_2 , sobre los cuales depositaron Au y Ru mediante el método de impregnación-reducción de metales. Utilizaron estos catalizadores para la conversión de CO_2 a CH_4 mediante termo-fotocátalisis a presión atmosférica y bajas temperaturas de reacción (50-160 °C). En este estudio, ellos prepararon tres diferentes catalizadores (Au/TiO_2 , Ru/TiO_2 y Au-Ru/TiO_2) y compararon su actividad con respecto al material puro de TiO_2 (P25). Los resultados mostraron que la adición de metales sobre la titania promovía la conversión de CO_2 sobre los catalizadores, ya que a todas las temperaturas el catalizador de TiO_2 puro no produjo ningún

producto. También se observó que el catalizador en el que se combinaban ambos metales (Au-Ru/TiO₂) tuvo la mayor conversión de CO₂, produciendo 1.2 y 35 veces más CH₄ con respecto a los monometálicos de Ru y Au, respectivamente. Cabe destacar que estos resultados fueron alcanzados con la temperatura de operación más alta (160 °C). Esto se debe a que el catalizador aprovecha las propiedades catalíticas de Au y Ru para la conversión de CO₂, permitiendo que el TiO₂ tenga una mayor absorción de luz y disminuyendo la tasa de recombinación de los electrones y huecos fotogenerados. Se demostró la existencia de un efecto sinérgico entre ambas fuentes de energía y la combinación de ambos metales (Au-Ru/TiO₂), promoviendo una mayor conversión de CO₂ y destacando la importancia de la integración de ambas fuentes de energía y materiales para mejorar la eficiencia del proceso (L. Zhang et al., 2017).

Por su parte, en 2022, J. Zhang et al., investigaron la actividad de un catalizador comercial de TiO₂ (P25) con un depósito de platino (Pt/TiO₂) para la conversión termo-fotocatalítica de CO₂. Las reacciones se realizaron a diferentes temperaturas (100, 300, 500 y 700 °C) y bajo dos fuentes de luz (420 y 500 nm). Los resultados mostraron que los principales productos de la reacción fueron CO y CH₄. Se encontró que la energía térmica aumenta la cantidad y difusión de portadores de carga fotogenerados, mejorando la eficiencia catalítica. A 500 °C bajo luz de 420 nm, se alcanzó una producción de 930 mmol g⁻¹ h⁻¹ de CH₄ y 290 mmol g⁻¹ h⁻¹ de CO. Sin embargo, a temperaturas más altas no se observa un efecto sinérgico entre la luz y la temperatura. Esto se debe a que, si la temperatura de reacción es lo suficientemente alta para provocar la conversión catalítica en el material, los sitios activos en la superficie del metal estarían ocupados en su mayor parte por la catálisis. Esto conduce que haya una menor cantidad de sitios activos disponibles para los portadores de carga fotogenerados, reduciendo la eficiencia del proceso termo-fotocatalítico. Estos resultados sugieren que la combinación de energía térmica y luz puede optimizar la actividad catalítica hasta una temperatura óptima (J. Zhang et al., 2022).

Aun y cuando se han obtenido resultados prometedores con la incorporación de metales nobles, el costo elevado asociado a estos ha llevado a la comunidad científica a la búsqueda de nuevas formulaciones, específicamente con distintos óxidos metálicos: Por ejemplo, en el 2018, Jantarang et al. prepararon nanocompuestos con fracciones molares variadas de ceria-titania sobre los cuales soportaron níquel (Ni/Ce_xTiyO₂, con x = 0.2, 0.5, 0.8 e y = 0.8, 0.5, 0.2). Estos se compararon con los soportes puros a los que se les adicionó la misma cantidad de Ni (Ni/CeO₂ y Ni/TiO₂), evaluando la influencia del soporte en la conversión fototérmica de CO₂ a diferentes temperaturas (50-500 °C). Además, los autores examinaron las dos fuentes de energía por separado para diferenciar la influencia de la luz y el calor en la activación del catalizador. Los autores señalaron que los materiales que contenían CeO₂ presentaron una mayor conversión de CO₂, en comparación al material Ni/TiO₂ y el TiO₂ puro. Parte de esto se atribuye a que la

adición de la ceria sobre la titania permite la dispersión eficiente del níquel en la superficie. Si el Ni se encuentra muy poco disperso se ve afectada negativamente la actividad del catalizador. Los resultados indicaron que el material Ni/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O₂ fue el que tuvo una mayor dispersión de Ni en su superficie y una mayor actividad termo-fotocatalítica, alcanzando una conversión del 63 % de CO₂ a 300 °C lo cual fue mayor con respecto a los materiales Ni/CeO₂ y Ni/TiO₂ a esa temperatura (55 y 12%, respectivamente) (Jantarang et al., 2018).

También, en 2019 Wang et al., prepararon un catalizador de TiO₂ dopado con Cu (Cu/TiO₂) combinado con puntos cuánticos de carbono (CQDs, por sus siglas en inglés *carbon quantum dots*) (Cu/TiO₂-C) para su aplicación en la conversión termo-fotocatalítica de CO₂. El estudio se llevó a cabo bajo condiciones de luz y oscuridad, evaluando a cinco temperaturas diferentes (25, 150, 200, 250 y 300 °C). Los resultados mostraron que el principal producto de la reacción fue CH₄, y este se observó a partir de los 150 °C. La adición del dopaje de Cu y la adición de los CQDs incrementó significativamente la actividad, obteniendo 8 μmol g⁻¹ h⁻¹ de CH₄ para el catalizador Cu/TiO₂, lo cual fue 7 veces mayor que la actividad del TiO₂ puro. Por otro lado, al adicionar los CQDs a la superficie del Cu/TiO₂ se incrementa la producción de metano hasta 60 μmol g⁻¹ h⁻¹ de CH₄ a 250 °C. Parte de este incremento se debe a que los CQDs promueve que haya una mayor transferencia y almacenamiento de electrones fotoexcitados, lo cual es un factor importante para para incrementar la actividad en procesos fotoconducidos, mejorando la actividad del catalizador de Cu/TiO₂ a todas las condiciones (K. Wang et al., 2019).

En 2019, por su parte, el grupo de L. Wang desarrolló un material bifuncional utilizando TiO₂ combinado con CuS (2%CuS/TiO₂) para la conversión termofotocatalítica del CO₂ bajo irradiación solar completa. Los resultados de la actividad termo-fotocatalítica mostraron que el principal producto de la reducción del CO₂ fue CO y que el catalizador 2%CuS/TiO₂ mostró un mejor rendimiento en la conversión de CO₂, que los materiales puros (TiO₂ y CuS), alcanzando una producción de hasta 25.97 μmol g⁻¹ h⁻¹ bajo condiciones termo-fotocatalíticas. Siendo 1.5 y 2.9 veces mayor que los resultados obtenidos bajo condiciones termocatalíticas y fotocatalíticas, respectivamente. Estos resultados confirman la eficiencia de los procesos termo-fotocatalíticos, ya que este incremento en la actividad se debe principalmente a que la incorporación del CuS sobre la titania permite una mayor absorción de luz, la cual se convierte a energía térmica y promueve una mayor conversión de moléculas de CO₂ (L. Wang et al., 2019).

En el trabajo de R. Fiorenza et al., en 2022, sintetizaron una serie de compuestos de TiO₂-brookita con CeO₂ (TiO₂-CeO₂) para su aplicación en la conversión termofotocatalítica de CO₂ bajo luz solar a 120 °C. Los materiales se prepararon por el método de impregnación húmeda en el que variaron la concentración de

ceria en 1, 3 y 5%. Al catalizador preparado con 3% de Ce (TiCe3) se le adicionó especies de Co y Cu mediante la impregnación húmeda para sintetizar óxidos monometálicos (0.5 % p/p de CoO o CuO) y óxidos bimetálicos (0.3 % p/p de CoO y CuO) formando los catalizadores Co/TiCe3, Cu/TiCe3 y Co-Cu/TiCe3. Los resultados de actividad fotocatalítica y termofotocatalítica mostraron que todos los materiales presentan un aumento en la actividad al momento de combinar la luz y la temperatura. Por un lado, se determinó que los principales productos de la conversión de CO₂ fueron CO y CH₄. Mientras que, por otro, observaron que el catalizador Co-Cu-TiCe3 presentó una mayor actividad termo-fotocatalítica formando 12 μmol g⁻¹ h⁻¹ de CO y 1.8 μmol g⁻¹ h⁻¹ de CH₄. Estos resultados demuestran que la combinación entre TiO₂ y CeO₂ mejoran la absorción de luz en el espectro visible debido a la posición de sus BC y BV de la ceria, facilitando la producción de CO y CH₄. De igual forma los resultados indicaron que la adición de los óxidos de Co y Cu permite aumentar el rendimiento catalítico del catalizador TiCe3 debido a que el CuO promueve la reducción de CO₂ por ser un eficiente co-catalizador para la donación de electrones y el CoO facilita la formación de vacancias de oxígeno, detectadas por espectroscopía PL. De esta forma, demostraron que se la formación de los materiales no solo mejoró la absorción de luz en el espectro visible, sino que también promueve la transferencia de electrones, resultando en una mayor conversión de CO₂ (Fiorenza et al., 2022).

Bao et al. (2023) prepararon una serie de compuestos basados en la heterounión de TiO₂ con g-C₃N₄ dopado con boro sobre una lámina de Ti (g-C₃N₄/TiO₂), variando la temperatura de calcinación a 400, 500 y 600 °C (BCT-400, BCT-500 y BCT-600, respectivamente). De acuerdo con las pruebas fotocatalíticas, se observó que el principal producto de reacción fue CO y que la unión de g-C₃N₄ con titania mejoró significativamente su producción. El catalizador que presentó mayor actividad fue el BCT-500, produciendo 265.2 μmol g⁻¹ h⁻¹ de CO, lo cual fue 7.5 y 8.9 veces mayor que la producción del TiO₂ puro (35.3 μmol g⁻¹ h⁻¹) y del g-C₃N₄ puro (28.8 μmol g⁻¹ h⁻¹). Parte de este incremento se atribuye a la combinación del carbonitruro y la titania, ya que permitió que los catalizadores tuvieran una mayor absorción del espectro completo, incrementando su actividad. También se realizaron pruebas de conversión termofotocatalítica a diferentes temperaturas (30, 50 y 70 °C) para el catalizador BCT-500 y el TiO₂. Los resultados indicaron que el incremento de la temperatura permitió aumentar la producción de CO, produciendo 345.1 μmol g⁻¹ h⁻¹ a 70 °C para el catalizador BCT-500, lo cual fue 4.6 veces mayor que el TiO₂ puro (74.1 μmol g⁻¹ h⁻¹). Estos resultados indican que la combinación del g-C₃N₄ con titania permite que los catalizadores tengan una mayor actividad, debido a que, al incrementar la temperatura de reacción, se promueve una mayor difusión de portadores de carga (Bao et al., 2023).

En 2024, Huang et al. investigaron el efecto de la incorporación de diferentes óxidos metálicos (ZnO, Al₂O₃ e In₂O₃) a la superficie de P25. Los resultados indicaron que la adición de óxidos metálicos al TiO₂ aumentó significativamente la conversión termo-fotocatalítica de CO₂ a 300 °C con respecto al TiO₂ puro (P25). Los catalizadores que tuvieron mayor actividad fueron los preparados con In₂O₃ (1IT) (produciendo 14.4 y 2.5 μmol g⁻¹ h⁻¹ de CO y CH₄, respectivamente) y el preparado con ZnO (1ZT) (produciendo 19.1 y 3.0 μmol g⁻¹ h⁻¹ de CO y CH₄, respectivamente). En el caso del material al que se le adicionó Al₂O₃ (1AT) tuvo una mejora en la actividad respecto a la titania P25 pura, ya que generó de 1.38 veces más CO (10.6 2.2 μmol g⁻¹ h⁻¹) y 1.1 veces más CH₄ (2.2 μmol g⁻¹ h⁻¹). Debido a que la incorporación del ZnO exhibió mejor rendimiento que los otros óxidos metálicos, prepararon una serie de materiales en la que variaron la concentración de ZnO (1, 2, 5, 10, 20 y 50%) para investigar cuál es la relación que promueve una mayor conversión. Obteniendo un máximo de termo-fotoactividad con la muestra que contiene 10 % de ZnO (produciendo 35.7 y 5.7 μmol g⁻¹ h⁻¹ de CO y CH₄). Este trabajo demuestra que la modificación de TiO₂ con óxidos metálicos puede mejorar la eficiencia y selectividad de la conversión termofotocatalítica de CO₂, la cual no solo depende del material incorporado, sino también de su concentración (Huang et al., 2024).

Con base en lo anterior, la fabricación de materiales nanocompuestos TiO₂-óxido metálico (CeO₂, g-C₃N₄, ZnO, Al₂O₃, In₂O₃), ha demostrado tener buenos resultados para incrementar la actividad de la titania. Parte de este beneficio se basa en que la combinación de las BV y BC puede mejorar la transferencia de portadores de carga, prolongando los tiempos de recombinación de los pares hueco-electrón y, en consecuencia, incrementando su fotoactividad (Dong et al., 2015; Liu et al., 2017). Un semiconductor que ha demostrado disminuir esta recombinación, y que ha presentado buenos resultados para la reacción de conversión de CO₂ es el caso del In₂O₃.

1.1.5 Trióxido de indio

El trióxido de indio (In₂O₃) es un semiconductor tipo n con una amplia banda prohibida (2.6 -3.7 eV) el cual se ha propuesto anteriormente para aplicaciones termocatalíticas y fotocatalíticas (Mu et al., 2012; Kadi et al., 2018) y recientemente en termo-fotocatálisis. El In₂O₃ debido a su alta conductividad eléctrica y su buena transparencia óptica, ha demostrado tener buenos resultados en aplicaciones en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, como transistores de película delgada, celdas solares y sensores de gas (Cai et al., 2023; Kadi et al., 2018). Existen tres estructuras cristalinas distintas en las que se puede encontrar el In₂O₃: la cúbica de tipo bixbyita, la hexagonal tipo corindón y la ortorrómbica tipo Rh₂O₃(ii), siendo la cubica la más estable a condiciones ambientales (Figura 8) (D. Liu et al., 2013).

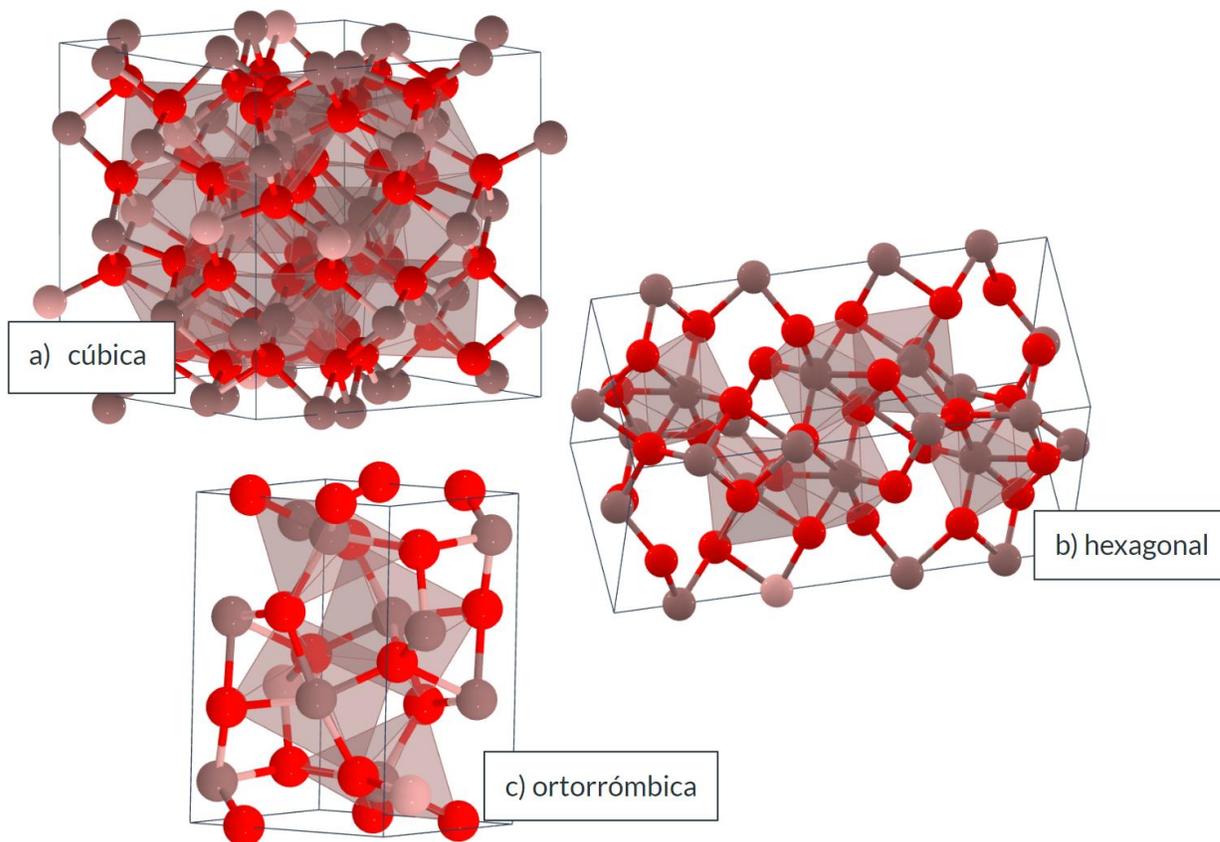


Figura 8. Estructuras cristalinas del In_2O_3 . Gráficos obtenidos y modificados de (LBNL Materials Project, 2023)

El In_2O_3 ha demostrado tener diferentes propiedades ópticas y electrónicas las cuales lo hacen un material de interés para una variedad de aplicaciones tecnológicas, como su transferencia eficiente de electrones, lo cual incrementa su conductividad eléctrica y lo hace un material eficiente en el campo de la catálisis como en el de la fabricación de dispositivos optoelectrónicos (Cai et al., 2023; Zeng et al., 2021). La fase cúbica de la india ha demostrado tener diferentes propiedades que lo hacen ideal para su aplicación en el área de la catálisis. Algunas de estas son:

- 1) La fase cúbica del trióxido de indio tiene una alta superficie específica, la cual mejora la adsorción de moléculas en la superficie de este semiconductor y facilita la formación de sitios activos en la superficie. Además de esto, la superficie del In_2O_3 ha demostrado tener una gran afinidad para absorber diferentes moléculas, lo cual ha beneficiado su uso en la catálisis y su aplicación en dispositivos de detección de gases (Cai et al., 2023; Zeng et al., 2021).
- 2) El In_2O_3 en su fase cúbica ha demostrado ser un material termodinámicamente estable a altas

temperaturas. Esta estabilidad permite que sea de interés para su aplicación en reacciones catalíticas que requieren condiciones de temperatura y presión altas. Dicha estabilidad asegura que el material mantenga su estructura y actividad catalítica durante largos periodos de operación, lo que es beneficioso para la conversión eficiente de CO_2 (Zeng et al., 2021).

- 3) La fase cúbica de In_2O_3 posee un ancho de banda prohibida ancha (2.7-2.9 eV) la cual permite que este tenga una absorción eficiente de luz visible. Debido a esta propiedad, ese semiconductor ha demostrado tener actividad en fotocatalisis (Cai et al., 2023).
- 4) Otra propiedad por destacar es la posición de la BC y la BV de la fase cubica de la india con respecto al potencial NHE, ya que estas encuentran en posiciones (BC = -0.6 eV y BV = 2.1 eV) que promueven reacciones redox de interés para la producción de combustibles a partir de la hidrogenación de CO_2 (F. Zhang et al., 2021).

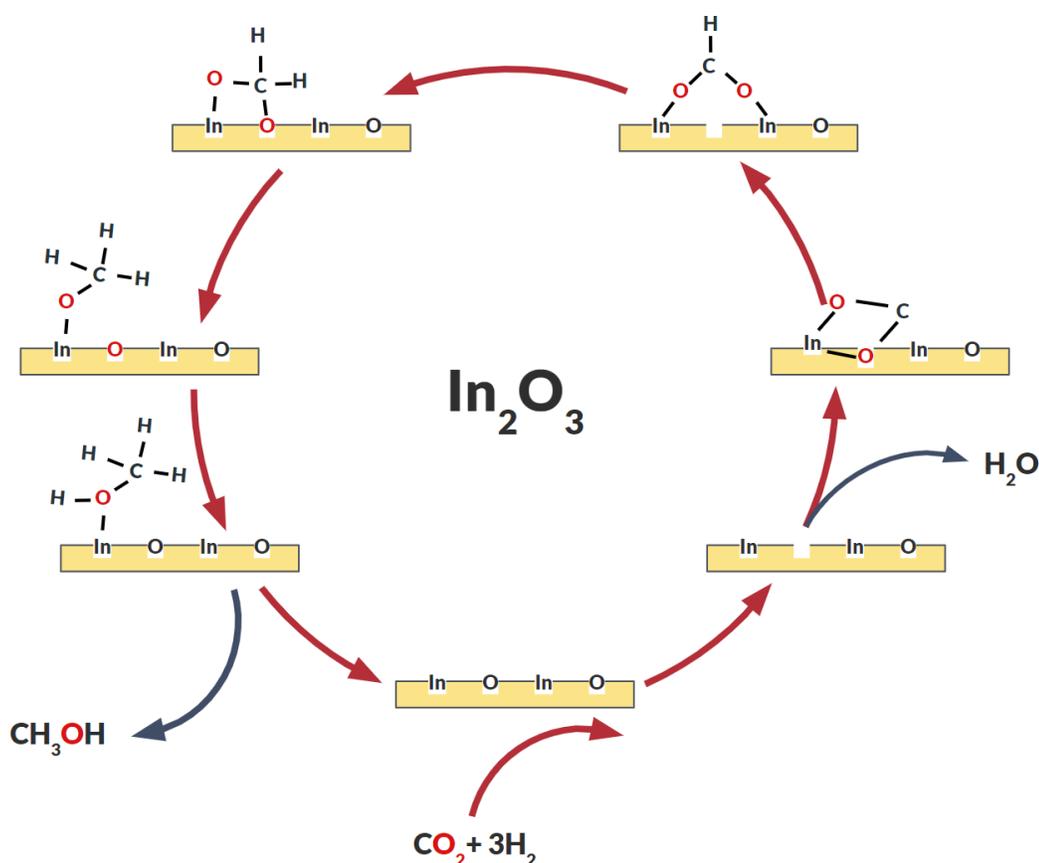


Figura 9. Mecanismo catalítico de la hidrogenación de CO_2 a metanol sobre In_2O_3 y sus vacancias de oxígeno. Imagen tomada y adaptada de (Cai et al., 2023).

- 5) Otra propiedad fundamental que presenta la estructura cúbica de In_2O_3 son las vacancias de

oxígeno. Las cuales actúan como sitios activos facilitando la ruptura de enlaces carbono-oxígeno, mejorando la estabilidad de la reacción para la formación de moléculas de valor añadido (Figura 9) (Cai et al., 2023; Papageorgiou et al., 2011). En estas vacancias ocurre la adsorción y disociación del CO_2 , el cual una vez adsorbido empieza a reaccionar con los H^+ para formar especies intermedias dentro del mismo sitio. Posteriormente a la generación del producto, estas vacantes de oxígeno se regeneran, permitiendo que estén disponibles nuevamente para reaccionar con más moléculas de CO_2 (Cai et al., 2023; J. Ye et al., 2013).

En los últimos años, se ha demostrado que el control morfológico del In_2O_3 puede mejorar significativamente la actividad catalítica de este material. Algunas de las razones son:

- i) La modificación de la morfología puede incrementar la superficie específica de las nanopartículas. En este sentido, una mayor superficie específica proporciona más sitios activos para la adsorción y activación de moléculas de CO_2 , promoviendo una mayor área de contacto e interacción entre el catalizador y los reactivos (Hu et al., 2019; Q. Zhang et al., 2020).
- ii) El control de la morfología del In_2O_3 permite exponer planos cristalográficos específicos, como el (222), que pueden tener una mayor afinidad por la adsorción de CO_2 por lo que cambiar la morfología puede ayudar a que la superficie esté dominada por esos planos cristalográficos, incrementando su actividad catalítica (Q. Zhang et al., 2020).
- iii) Otra razón en el incremento de la actividad por el control morfológico es que se incrementa la formación de vacancias de oxígeno (Hu et al., 2019).
- iv) Utilizar morfologías en las nanopartículas puede mejorar la transferencia de portadores de carga, reduciendo su recombinación y aumenta la eficiencia de las reacciones fotocatalíticas. Al reducir la distancia se facilita la migración de electrones desde la banda de conducción hacia las moléculas de CO_2 adsorbidas (Hu et al., 2019).

Debido a lo anterior es que la aplicación del In_2O_3 con morfología controlada es de interés considerable para su aplicación en reacciones catalíticas.

En el caso de los reportes del In_2O_3 como termocatalizador, K. Sun et al. (2015) estudiaron un catalizador comercial de In_2O_3 para la conversión de CO_2 , variando la presión (1-4 MPa) y la temperatura de reacción

(250-350 °C). Los resultados mostraron que la reacción de hidrogenación tuvo una tendencia similar bajo todas las condiciones, obteniéndose metanol como producto principal. Comparando el rendimiento en diferentes condiciones de reacción, se observó que la formación de metanol aumentaba con el incremento de la temperatura y presión. Las condiciones en las que se obtuvo un mejor rendimiento y una mayor tasa de formación de CH₃OH, fue a 330 °C y 4 MPa, logrando un rendimiento del 2.8 % y una tasa de 3.69 mol kg⁻¹ h⁻¹. Sin embargo, al superar esta temperatura, la formación de CH₃OH disminuía, ya que las condiciones termodinámicas favorecían la formación de CO a través de la reacción RWGS. Este trabajo demuestra que el In₂O₃ posee un gran potencial como catalizador o soporte para la conversión de CO₂ debido a su estabilidad en dichas condiciones de temperatura y presión (K. Sun et al., 2015).

En 2020 K. Sun et al., prepararon un catalizador de In₂O₃ con un depósito de Pt (Pt/In₂O₃) por el método de precipitación. Dicho catalizador se utilizó para la hidrogenación de CO₂ a metanol a diferentes temperaturas (200, 225, 250, 275 y 300 °C) a una presión de 5 MPa. Los resultados demostraron que la incorporación del Pt a la superficie de la india incremento la conversión de CO₂, obteniendo una tasa formación de metanol de 0.542 g⁻¹ h⁻¹, lo cual fue 1.6 veces mayor que la conversión del In₂O₃ puro (0.335 g⁻¹ h⁻¹). Se observó que a temperaturas más bajas (225, 250 y 275) la conversión de CO₂ tuvo una alta selectividad a la producción de CH₃OH, mientras que a las temperaturas más altas hubo una mayor producción de CO. Esto indica que las nanopartículas de Pt soportadas, además de dirigir la reacción de hidrogenación a la formación de metanol, reducen significativamente la energía de activación de la respecto a la del catalizador In₂O₃ puro y promoviendo que el catalizador Pt/In₂O₃ sea mucho más estable a todas las temperaturas (K. Sun et al., 2020).

Regalado-Vera et al., (2021) prepararon una serie de compuestos de In₂O₃ soportados sobre CeO₂ y ZrO₂ para la hidrogenación de CO₂ a presión atmosférica, variando la temperatura (220-300 °C). Los resultados en la actividad indicaron que en todos los catalizadores se logró la formación de CH₃OH y CO, donde el material soportado en ZrO₂ (InZr) obtuvo una tasa de producción de 0.381 μmol g⁻¹ s⁻¹ a 270 °C, casi 3 veces más que la obtenida para el catalizador soportado en ceria (InCe) (0.124 μmol g⁻¹ s⁻¹) y casi 20 veces mayor que la de la india pura (0.018 μmol g⁻¹ s⁻¹). De acuerdo con los resultados de este trabajo, ellos asocian que el incremento de la actividad del catalizador InZr se debe a la influencia de interfaz entre ambos semiconductores, la cual incremento el área superficial y la capacidad de la adsorción del CO₂ en su superficie. También, se observó que al combinar ambos óxidos metálicos se logró disminuir la energía de activación, lo cual permite que la energía de formación de metanol sea mucho más baja en comparación a la de los materiales puros, incrementando su actividad (Regalado Vera et al., 2021). Demostrando así, por un lado, que la incorporación de la india a otro óxido metálico permite potenciar las propiedades

catalíticas en el material nanocompuesto. Mientras que, por otro lado, demostraron que la respuesta catalítica al combinar el In_2O_3 se ve influenciada por el tipo de óxido metálico.

En el caso de la aplicación del óxido de indio en fotocatalisis (con control morfológico), en 2018 Y. Wang et al., prepararon nanovarillas de In_2O_3 decoradas con partículas de Pt altamente dispersas ($\text{Pt}/\text{In}_2\text{O}_3$) para su aplicación en la reducción fotocatalítica de CO_2 a temperatura ambiente. En este trabajo se prepararon tres catalizadores con distintos % p/p de Pt (0.5, 1 y 2 %) sobre las nanovarillas de india. Los resultados de actividad de los fotocatalizadores demostraron que los principales productos de reacción fueron CO y CH_4 , donde se observó que la adición del Pt a la superficie de las nanovarillas promovió la formación de metano. El catalizador preparado con 1 % de Pt ($1\text{Pt}/\text{In}_2\text{O}_3$) fue con el que se obtuvo una mayor actividad en la formación de CH_4 , produciendo $3.5 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, lo cual fue 10 veces mayor que la generada para el catalizador de In_2O_3 puro. De acuerdo con los autores, el incremento de la actividad al adicionar las partículas de Pt no solo se debe a que este incrementa la vida útil de los electrones fotoinducidos, si no que estas promueven que haya una mayor disociación de H_2 en la superficie de los catalizadores, la cual inhibe la producción de CO y actúa como un depósito de H que suministra protones suficientes y disponibles para la formación de CH_4 (Y. Wang et al., 2018).

En el estudio de K. Chen et al., (2021) combinaron el In_2O_3 y CuO para formar una heterounión ($\text{In}_2\text{O}_3\text{-CuO}$) que aumente la eficiencia de la india para la conversión fotocatalítica de CO_2 . Los resultados en la actividad indicaron que el CuO no mostró actividad en la conversión de CO_2 , mientras que al combinarse con el In_2O_3 se logró tener una mayor conversión de CO_2 que la india pura. El $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ logró la formación de $5.23 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ de CO (6.6 veces mayor que con el In_2O_3 puro) y la formación $8.87 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ de CH_3OH . Además de incrementar la conversión de CO_2 y promover la formación de metanol, la combinación de ambos materiales incrementó el área superficial y la absorción de luz visible sobre el catalizador. Estas modificaciones permitieron mejorar la generación y el transporte de portadores de cargas, mejorando la conversión de CO_2 con respecto a los materiales puros (Chen et al., 2021).

Por otra parte, existen diferentes trabajos reportados donde se utiliza el In_2O_3 como termofotocatalizador, por ejemplo: Hu et al., (2019) reportaron la síntesis de una serie de fotocatalizadores de In_2O_3 con diferentes morfologías, preparados mediante el método hidrotermal utilizando una solución mixta de etilendiamina (En) y agua, variando la relación entre ellos (0:1, 1:2, 1:1, 3:1 y 5:1) para obtener diferentes morfologías y observar el efecto en la actividad catalítica en la conversión de CO_2 . Los resultados mostraron que al incrementar la concentración de En, el tamaño de partícula disminuyó, y las partículas pasaron de una morfología cúbica (para la muestra 0:1- In_2O_3) a formar poliedros de menor tamaño y

mayor dispersión. Las pruebas de conversión fotocatalítica de CO_2 se realizaron para los cinco catalizadores de In_2O_3 bajo la irradiación de luz visible a $200\text{ }^\circ\text{C}$.

Los resultados indicaron que los principales productos de la reacción fueron CO y CH_4 , donde el catalizador con mayor actividad fue el preparado con una relación de 1:1 de En y agua (1:1- In_2O_3), exhibiendo una tasa de producción de CO y CH_4 de 8.3 y $27.2\ \mu\text{mol g}^{-1}\text{ h}^{-1}$, respectivamente. Se concluyó que el incremento en la actividad de este catalizador se debió al cambio en la morfología provocada por la adición de la etilendiamina lo mejoró la cristalinidad del In_2O_3 , disminuyendo su concentración de defectos estructurales y reduciendo la recombinación de los e^-/h^+ fotogenerados (Hu et al., 2019). Debido a lo anterior, la modificación de la morfología es una alternativa útil para mejorar la actividad fotocatalítica del In_2O_3 .

Un trabajo más reciente es el reportado por L. Wang et al. en 2020, en donde sintetizaron varias muestras In_2O_3 puro recubierto con óxido de indio negro ($\text{In}_2\text{O}_{3-x}$) para formar una heteroestructura ($\text{In}_2\text{O}_{3-x}/\text{In}_2\text{O}_3$) para su aplicación en la hidrogenación termofotocatalítica de CO_2 . El $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ se obtuvo a través de un proceso de hidrogenación térmica controlada a diferentes temperaturas (200 , 300 y $400\text{ }^\circ\text{C}$). Para evaluar el efecto del tratamiento térmico, se realizaron las pruebas de conversión termo-fotocatalíticas a $200\text{ }^\circ\text{C}$. Estas pruebas indicaron que la muestra tratada a $400\text{ }^\circ\text{C}$ (S4) fue la que tuvo una mayor actividad, produciendo $1874.62\ \mu\text{mol h}^{-1}\text{ m}^{-2}$ de CO .

También, para determinar la eficiencia de combinar ambas fuentes de energía, se realizaron las pruebas termo-fotocatalíticas a diferentes temperaturas (200 , 225 , 250 , 275 y $300\text{ }^\circ\text{C}$) variando las condiciones de luz y oscuridad con el catalizador S4. Estas pruebas indicaron que la combinación de la luz con la temperatura, lograba incrementar la producción de CO . Se obtuvo una producción de $23882.75\ \mu\text{mol h}^{-1}\text{ m}^{-2}$ de CO a $300\text{ }^\circ\text{C}$, lo cual fue 4.1 veces mayor que la obtenida en condiciones de oscuridad y de tres órdenes de magnitud mayor que la del In_2O_3 puro ($19.64\ \mu\text{mol h}^{-1}\text{ m}^{-2}$). Este incremento en la actividad en los catalizadores, está relacionado a la formación de vacantes de oxígeno debido al tratamiento térmico. La formación de estas en la superficie del catalizador benefició la absorción de luz y la transferencia de portadores de cargas, favoreciendo así la conversión del CO_2 (L. Wang et al., 2020).

Los trabajos anteriores demuestran la efectividad del In_2O_3 aplicado a conversión de CO_2 por foto, termo y termo-foto catálisis, ya sea puro o nanocompuesto con otras especies metálicas (metales nobles y óxidos metálicos). No obstante, existen pocos reportes donde se utilice y aprovechen las propiedades del In_2O_3 junto con las del TiO_2 .

1.1.5.1 Nanocompuestos $\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

A pesar de que la combinación de la india y la Titania puede ser prometedor para capturar y convertir el CO_2 , los trabajos reportados hasta el momento son pocos, pero han demostrado incrementar la conversión del dióxido de carbono ya sea por fotocatalisis o termo-fotocatalisis. En el caso de la termocatálisis, los resultados obtenidos a hoy día son con los que se compara la actividad termofotocatalítica.

En el 2016, Tahir et al., prepararon una serie de catalizadores a base de TiO_2 en el que depositaron diferentes % p/p de In_2O_3 (1, 3 y 5 %) ($\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) para utilizarlos en la conversión fotocatalítica de CO_2 . Los resultados en la actividad demostraron que la actividad del TiO_2 incremento al combinar el In_2O_3 ($\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$). Se determinó que el porcentaje que obtuvo un mejor rendimiento fue el preparado con un 3 % p/p de In_2O_3 , produciendo $118 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ de CH_4 y $31 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ de CO . Al determinar la carga optima, se adicionaron distintos % p/p NiO (0.5, 1 y 2 %) ($\text{NiO}-\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$). El catalizador preparado con 1 % p/p de NiO fue el que presentó una mayor conversión de CO_2 a metano, una tasa de producción de $240 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ de CH_4 y $60 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ de CO , lo cual fue 2 veces mayor que la tasa de producción sobre el $\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ y 6.5 veces superior a la cantidad producida sobre el TiO_2 puro. Este trabajo demuestra que al adicionar una carga optima de NiO e In_2O_3 permitió mejorar eficazmente la actividad fotocatalítica. Este incremento en la actividad está relacionado directamente a que la combinación de los materiales inhibe la recombinación de los portadores de carga fotogenerados (e^-/h^+) e incrementa el área superficial de los catalizadores, proporcionando un mayor número de sitios activos para la reacción (Tahir et al., 2016).

Por su parte, en 2022 Reñones et al., reportaron la fabricación de una serie de compuestos en el que variaron la relación en peso de In_2O_3 (1, 5 y 10 % p/p) sobre el TiO_2 ($x\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, donde x es el % p/p de In_2O_3) para su aplicación en la conversión fotocatalítica de CO_2 . Los resultados en la actividad demostraron que el principal producto del catalizador puro de TiO_2 fue CO principalmente a 50°C , con una baja selectividad a la formación de CH_4 . Al incorporar la india en su superficie, incremento la actividad fotocatalítica de los catalizadores y hubo un cambio en la selectividad de los catalizadores, disminuyendo la formación de CO y promoviendo la formación de CH_4 . El material $10\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ fue el que tuvo una mayor producción de CH_4 ($9 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$), siendo de más de siete veces que lo producido con el TiO_2 puro. De acuerdo con los resultados de fotoluminiscencia, se determinó que hay un incremento en la vida útil del fenómeno hueco-electrón debido a la disminución de los espectros de fotoluminiscencia, lo cual favorece la actividad fotocatalítica. Por lo tanto, en este trabajo se observa un efecto sinérgico en la actividad de ambos semiconductores, demostrando que al combinarlos se puede incrementar la actividad en la conversión de CO_2 , y dirigirla a la generación de ciertos productos (Reñones et al., 2022).

Más recientemente, He Cui et al. (2024), prepararon una heteroestructura tridimensional porosa de ópalo inverso de TiO_2 -negra con In_2O_3 (IO-B- $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$) para mejorar la eficiencia en la conversión fotocatalítica de CO_2 bajo luz de espectro completo. La actividad catalítica del material IO-B- $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ ($162.5 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) fue mayor que la de los materiales de titania (IO- $\text{TiO}_2 = 29 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) y de la heterounión sin tratar (IO- $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{O}_3 = 99.8 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$). La mejora en la actividad del catalizador IO-B- $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ es atribuida a las tres estrategias realizadas: i) el uso de una morfología específica en la titania (ópalo inverso) proporciona una elevada superficie específica; ii) La heterounión entre ambos semiconductores (TiO_2 e In_2O_3) demostró mejorar la separación y transferencia de portadores de carga; y iii) al reducir el catalizador, promueve la formación de defectos (vacancias de oxígeno) en la estructura, las cuales se ha demostrado que facilitan la captura y conversión de CO_2 (Cui et al., 2024).

En el caso de los resultados de termo-fotoactividad de conversión de CO_2 obtenido con un material donde se utiliza In_2O_3 y TiO_2 es el reportado por Truong-Nguyen et al., en el 2020. Los autores reportan la síntesis de una heteroestructura ternaria compuesta por un núcleo de nitruro de titanio (TiN) recubierto con TiO_2 , decorado con diferentes concentraciones (8, 19, 35, 43%) de cristales de hidróxido de óxido de indio ($\text{In}_2\text{O}_{3-x}(\text{OH})_y$) ($\text{TiN}@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_{3-x}(\text{OH})_y$) y los utilizaron para evaluar su actividad termo-fotocatalítica de CO_2 a diferentes temperaturas (225 y 250 °C). Los resultados mostraron que al combinar los tres materiales se obtuvo una mejora en la conversión de CO_2 a CO, donde el material que presentó mejor actividad fue el preparado con un 19% de hidróxido de indio ($\text{TiN}@\text{TiO}_2@19\%\text{In}_2\text{O}_{3-x}(\text{OH})_y$) el cual produjo $148 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ de CO a 250 °C, lo cual fue 55 veces mayor respecto al $\text{In}_2\text{O}_{3-x}(\text{OH})_y$ puro ($148 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$). Los autores mencionan que la adición del $\text{In}_2\text{O}_{3-x}(\text{OH})_y$ promueve la formación de más sitios activos en la superficie del catalizador, donde una carga menor (8%) proporciona menos sitios activos, mientras que cargas mayores (35% y 43%) reducen la absorción de luz en el TiN y TiO_2 , limitando la generación de los portadores de carga (e^-/h^+). La adición del TiN y el TiO_2 permitió una mayor absorción del espectro de luz y la estabilidad del catalizador, sin embargo, ambos por sí solos no presentaron actividad en la conversión del CO_2 , por lo que parte de la actividad está directamente relacionada al $\text{In}_2\text{O}_{3-x}(\text{OH})_y$. El estudio demuestra que la adición del compuesto de indio no solo mejoró la absorción de luz, sino que también promovió una mayor transferencia de portadores de carga, resultando en una mayor actividad fotocatalítica en comparación a los materiales puros, formando un catalizador más estable para la conversión termofotocatalítica de CO_2 (Truong Nguyen et al., 2020).

En el estudio de Sayago-Carro et al., (2024), investigaron el efecto que tenía la incorporación de diferentes relaciones molares de In_2O_3 (0.5, 1, 2.5, 5, 10, 15 y 20 %) sobre TiO_2 en su fase anatasa formando nanocompuestos ($\text{InO}_x\text{-TiO}_2$). Estos materiales se utilizaron para la conversión de CO_2 , comparando su

actividad obtenida a diferentes a diferentes temperaturas (150, 250 y 350 °C) y comparando su eficiencia con respecto a los procesos termocatalíticos y fotocatalíticos. Los materiales presentaron una mayor conversión de CO₂ con el incremento de la temperatura, obteniendo CO como producto principal. Sin embargo, para determinar la formación de un efecto sinérgico entre la luz y la temperatura, se calculó la reacción en exceso que hay con respecto a los procesos termo y foto puros. A partir de los 250 °C, se observó que la actividad incrementaba al combinar la luz y la temperatura. La muestra que obtuvo una mayor eficiencia termo-fotocatalítica fue el preparado con un 0.5 % de In₂O₃, con un incremento del 37 %, con respecto a los procesos foto y termo catalíticos. Al incrementar la temperatura (350 °C) y la concentración de especies de india en la superficie, la eficiencia termo-foto disminuyó considerablemente. Debido a la influencia que tenía la temperatura con la adición del In₂O₃, los catalizadores con una actividad térmica elevada e inhibían el efecto sinérgico de los procesos fotogenerados. Con este trabajo se determinó que la interacción que hay entre las nanopartículas de ambos materiales no solo puede incrementar la conversión de CO₂, si no que la interacción de ambos materiales puede incrementar la eficiencia procesos termo-fotocatalíticos de los catalizadores (Sayago-Carro et al., 2024).

En los distintos trabajos antes mencionados se puede observar el incremento de la conversión de CO₂ utilizando el TiO₂ y el In₂O₃ combinado ya sea con metales nobles u óxidos metálicos. De igual forma existen distintos trabajos donde al combinar la india y la titanía se mejoran las propiedades fisicoquímicas que permiten incrementar los rendimientos ya sean foto o termo-fotocatalíticos en la reducción del CO₂. No obstante, y a pesar de que se sabe que el control morfológico del In₂O₃ ha demostrado mejorar propiedades como su superficie específica, la dispersión de los sitios activos y la movilidad de los portadores de carga (An et al., 2024; Y. Sun et al., 2021); hoy en día no se ha explorado el uso de materiales nanocompuestos In₂O₃-TiO₂ con control morfológico del óxido de indio. Es por ello por lo que, en este trabajo de investigación se propuso la preparación de materiales nanocompuestos a base de dióxido de titanio con distintas relaciones en peso de nanocubos de In₂O₃. Y seguido de ello, se evaluaron sus propiedades fotocatalíticas, termocatalíticas y termo-fotocatalíticas en de los materiales preparados en la reacción de hidrogenación de CO₂.

1.2 Hipótesis

La síntesis de materiales nanoestructurados a base de TiO₂, modificado con nanocubos de In₂O₃, permitirá obtener materiales nanocompuestos con una mayor actividad termofotocatalítica que el dióxido de titanio puro en la reacción de hidrogenación de CO₂.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Evaluar las propiedades fisicoquímicas y la eficiencia termofotocatalítica de los materiales nanocompuestos $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en la reacción de conversión de CO_2 .

1.3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar nanocubos de In_2O_3 por medio del método solvotermal.
- Sintetizar TiO_2 mediante el método de síntesis de microemulsión inversa.
- Sintetizar diferentes nanocompuestos utilizando 5, 10, 15 y 20 % p/p) de nanocubos de In_2O_3 sobre TiO_2 .
- Estudiar las propiedades estructurales, ópticas y texturales de los materiales sintetizados.
- Evaluar la actividad termo-fotocatalítica de los materiales sintetizados en la reacción de conversión de CO_2 .

Capítulo 2. Metodología

La importancia de este trabajo radica en la formación de un catalizador óptimo que presente una buena eficiencia fotocatalítica y estabilidad catalítica. Para lograrlo, se propone la síntesis de materiales nanocompuestos $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ controlando la morfología del óxido de indio, lo cual se realizó en tres etapas diferentes: 1) la síntesis de nanocubos de trióxido de indio mediante el método solvotermal; 2) la síntesis del dióxido de titanio mediante el método de microemulsión inversa; y 3) la síntesis de los nanocompuestos mediante el método de impregnación húmeda.

2.1 Materiales y métodos

2.1.1 Síntesis de nanocubos de trióxido de indio

La síntesis de nanocubos de In_2O_3 se realizó utilizando el método solvotermal descrito por Sun y colaboradores (Y. Sun et al., 2021) (Figura 10). Primero, se disolvió nitrato de indio hidratado ($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) (Sigma-Aldrich, 99%) y urea (Sigma-Aldrich, 99%) en una mezcla de dietilenglicol (Sigma-Aldrich, 99%) y agua desionizada. La mezcla se agitó vigorosamente durante 15 minutos hasta disolver por completo los reactivos hasta obtener una solución homogénea y transparente. La solución preparada se transfirió cuidadosamente a un recipiente de teflón, que posteriormente se colocó dentro de un autoclave de acero inoxidable. El autoclave se cerró herméticamente y se introdujo en un horno precalentado a 200 °C, y se mantuvo en calentamiento durante 24 horas para la formación de los cristales de In_2O_3 en forma de nanocubos.

Ya que ha pasado el tiempo de reacción, el autoclave se dejó enfriar a temperatura ambiente (<40 °C) para obtener el material de la mezcla de la reacción. El material resultante se recuperó y se lavó mediante centrifugación, utilizando una velocidad de 14000 rpm. Se realizaron lavados utilizando etanol y agua desionizada para asegurar la completa eliminación de residuos de la reacción. Este procedimiento de lavado se repitió tres veces para eliminar cualquier residuo de la reacción. Posteriormente, el material lavado se secó en un horno a 80 °C durante 12 horas. Una vez seco, el material obtenido se recuperó y se sometió a un proceso de molienda con un mortero de ágata hasta obtener el polvo de nanocubos de In_2O_3 .

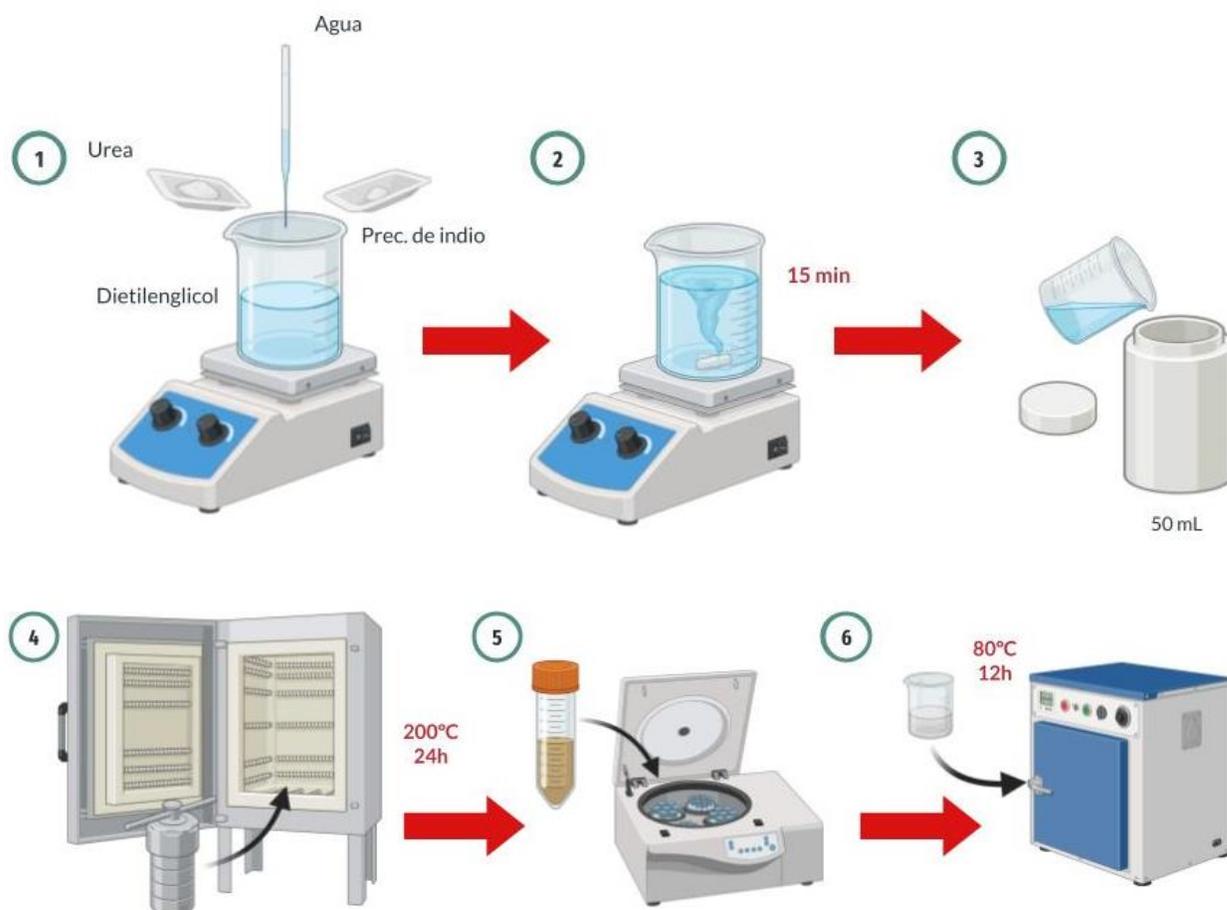


Figura 10. Síntesis de nanocubos de In_2O_3

2.1.2 Síntesis de dióxido de titanio

La síntesis del dióxido de titanio (TiO_2) se realizó mediante el método de microemulsión inversa, utilizando los siguientes reactivos: n-heptano (Merck), Triton™ X-100 (Aldrich), hexanol (Aldrich, $\geq 99\%$), hidróxido de tetrametilamonio (TMAH), isopropóxido de titanio (IV) (Sigma-Aldrich, 97%), isopropanol (Aldrich, $\geq 99\%$), metanol (Aldrich, 99.9%) y agua desionizada, de acuerdo con la metodología previamente descrita por Muñoz-Batista et al. (Muñoz-Batista et al., 2014). Primero, se mezclaron n-heptano, Triton™ X-100 y hexanol, manteniéndolos bajo agitación magnética durante 30 minutos. Luego, se añadió agua desionizada para la formación de las micelas, y se mantuvo en agitación durante 1 hora. Al mismo tiempo, se preparó una solución de isopropóxido de titanio disuelto en isopropanol, la cual se añadió gota a gota a la mezcla anterior, dejándola bajo agitación durante 24 horas para la formación de las nanopartículas. El material resultante se recuperó y lavó mediante centrifugación a 14000 rpm, utilizando metanol y agua desionizada. Posteriormente, se dejó secar a 100°C durante 12 horas. Finalmente, después de un proceso

de molienda, los polvos resultantes se sometieron a un tratamiento térmico a 500 °C durante 2 horas para obtener la fase cristalina deseada. En la Figura 11, se muestra con mayor detalle cada uno de los pasos de la síntesis de TiO₂.

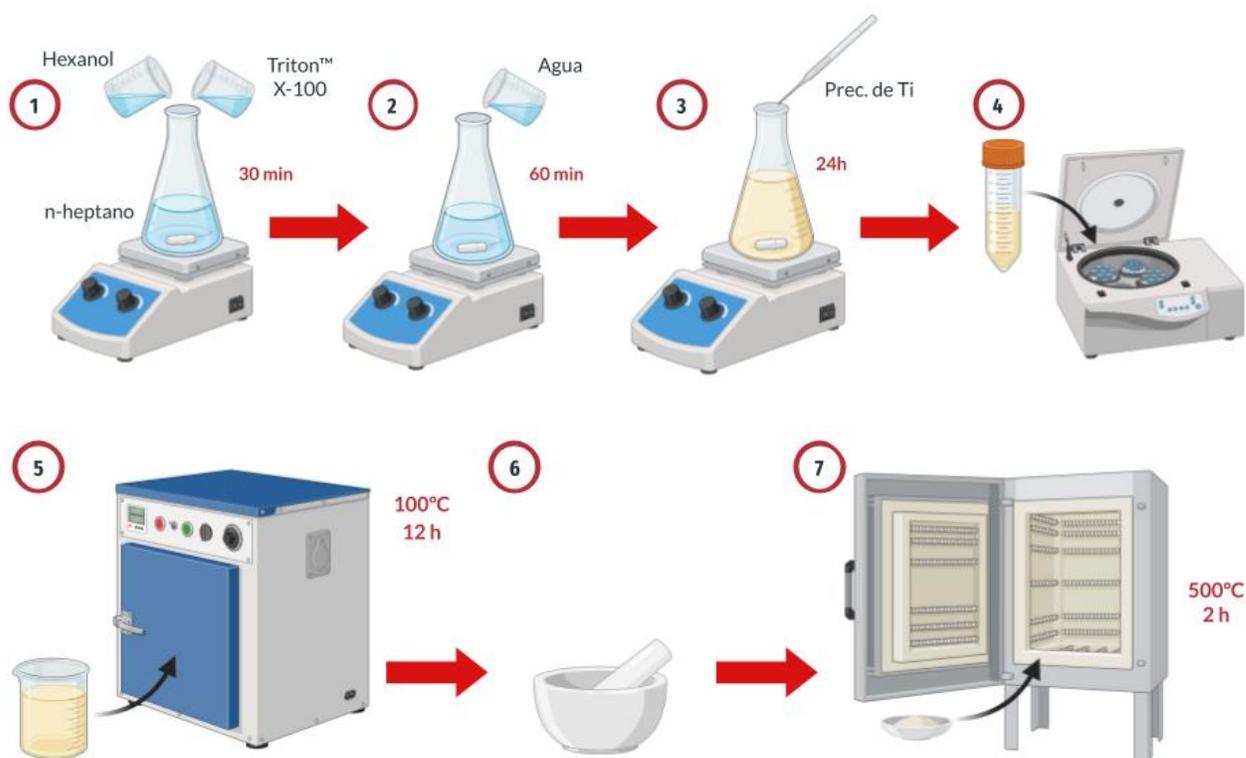


Figura 11. Esquema de la síntesis por microemulsión inversa del TiO₂

2.1.3 Preparación de nanocompuestos In₂O₃-TiO₂

Los nanocompuestos In₂O₃-TiO₂ se prepararon a través del método del método de impregnación húmeda (Figura 12). En un procedimiento típico, se dispersaron los nanocubos de In₂O₃ en 50mL de metanol y se sonicaron durante 30 minutos. Luego, la suspensión se vertió en un vaso de precipitado y se llevó a una placa de agitación con temperatura controlada. Después de 5 minutos, se añadió TiO₂ y se mantuvo en agitación hasta que la mezcla se secó por completo. El material resultante se recuperó y se sometió a un tratamiento térmico a 300 °C durante 2 horas.

La cantidad necesaria de los materiales puros de TiO₂ e In₂O₃ para preparar los nanocompuestos se determinó mediante un cálculo estequiométrico, variando el porcentaje en peso de trióxido de indio sobre la titania. La serie de nanocompuestos preparados se denominó como xInTi, donde "x" representa el

porcentaje en peso de nanocubos de In_2O_3 (5, 10, 15 y 20 %) depositado sobre TiO_2 . En la Tabla 2 se muestra la nomenclatura utilizada para cada uno de los materiales sintetizados.



Figura 12. Síntesis del nanocompuesto por impregnación húmeda

Tabla 2. Nombre de las muestras sintetizadas

Nombre de la muestra	Composición $\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$
TiM	TiO_2
InM	In_2O_3
5InTi	5% In_2O_3 -95% TiO_2
10InTi	10% In_2O_3 -90% TiO_2
15InTi	15% In_2O_3 -85% TiO_2
20InTi	20% In_2O_3 -80% TiO_2

2.2 Técnicas de caracterización

2.2.1 Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica que hace uso de un haz de electrones el

cual es transmitido a través de una muestra delgada para obtener imágenes de una muestra. Las imágenes se forman a partir de la interacción del haz de electrones con la estructura de la muestra, interaccionando con las distintas capas de los átomos de esta, proporcionando información sobre su composición y detalles estructurales. Esta técnica permite tomar imágenes de alta resolución, las cuales nos ayudan estudiar a nivel atómico las propiedades de una muestra, observar su estructura interna y la disposición de átomos (Faraldos & Goberna, 2011). Las imágenes tomadas por esta técnica se realizaron utilizando el equipo JEOL JEM-2100F (STEM), operando a 200 kV, con cañón de electrones tipo emisión de campo-Schottky. Las micrografías obtenidas se analizaron y procesaron con ayuda del programa Digital Micrograph.

2.2.2 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica de caracterización la cual se basa en la interacción de un haz de rayos X que se incide sobre una muestra, conocer su estructura cristalina. Esta técnica utiliza un difractómetro para analizar la dispersión de un haz monocromático de rayos X, el cual se incide en diferentes ángulos sobre un material. Si existe una familia de átomos en esta posición, el haz se reflejará formando una señal constructiva, cumpliendo la ley de Bragg (ec. 11) (Faraldos & Goberna, 2011).

$$n \cdot \lambda = 2d \text{Sen}\theta \quad (11)$$

Donde n es el orden de difracción, λ la longitud de onda de rayos x, d la distancia interplanar entre los átomos y θ es el ángulo de incidencia.

El estudio de las propiedades estructurales de los materiales sintetizados se estudió utilizando el difractómetro de rayos X PANalytical X'pert Pro MRD equipado con un cátodo de Cu, operando entre los 10-90°, con un paso de 0.02 y 2 segundos por punto. Para el análisis de datos, se utilizaron los programas X'Pert HighScore Plus v. 2.2.1 y Origin 8.0. La identificación de las fases cristalinas se realizó comparando con cartas cristalográficas de la base de datos JCPDS. A partir de estos resultados, se determinó el tamaño promedio de los cristales utilizando la ecuación de Scherrer (ec. 12).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \text{Cos}\theta} \quad (12)$$

Donde D es el tamaño de cristal, K es el factor de forma adimensional (0.9), λ la longitud de onda de los rayos X (1.54 Å), θ es el ángulo de Bragg en radianes y β el ancho del pico a la mitad del pico más intenso (FWHM).

2.2.3 Espectroscopia ultravioleta visible

La espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) es una técnica analítica que se encarga de estudiar los fenómenos ópticos que ocurren cuando una muestra (sólida, líquida o en fase gas) es irradiado por un espectro electromagnético dentro del intervalo de luz UV (200-400 nm) y Visible (400-800 nm). Esta técnica permite estudiar distintos fenómenos ópticos como la transmitancia, reflectancia y absorbancia, los cuales nos proporcionan información sobre los cambios en los estados de energía de una muestra al absorber cierta longitud de onda (Faraldos & Goberna, 2011).

Las propiedades ópticas de los materiales sintetizados se estudiaron por medio de la espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa. Esta se hizo utilizando un espectrómetro UV-Vis Cary 5000 UV-Vis-NIR en un intervalo entre 200 nm a 800 nm con un incremento de 1 nm. Los espectros resultantes se obtuvieron en valores de porcentaje de reflectancia (R%), los cuales posteriormente fueron convertidos a unidades de absorbancia utilizando la corrección de Kubelka-Munk (ec. 13 (Reyes-Coronado et al., 2008; Makula & Macyk, 2018)).

$$\alpha_{KM} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 R_{\infty}} \quad (13)$$

Donde α_{KM} es el coeficiente de absorción equivalente calculado por Kubelka-Munk y R_{∞} es la reflectancia de la muestra respecto a cada longitud de onda. A partir de estos resultados, para encontrar una aproximación al valor de la banda prohibida de los materiales, se utilizó el modelo de Tauc (ec. 14) (Makula & Macyk, 2018).

$$\alpha_{KM} = \frac{B(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (14)$$

Donde B es la constante de absorción, $h\nu$ es la energía absorbida (eV), E_g es la energía de banda prohibida (eV) y n es el factor de transición que puede tomar los valores de 2 o 1/2 dependiendo si es una transición

directa o indirecta, respectivamente (Reyes-Coronado et al., 2008). Debido a la naturaleza de los semiconductores, se consideró que el factor de transición indirecto para todas las muestras ($n = 1/2$) (Makula & Macyk, 2018).

2.2.4 Fisisorción de nitrógeno

La adsorción de gases es un fenómeno comúnmente utilizado para determinar el área superficial y propiedades texturales de materiales a partir del estudio de condensación de gases sobre la superficie de un sólido. La adsorción de gases se estudia por medio de isothermas de fisisorción (adsorción química con las que se obtiene la capacidad que tiene la monocapa del material para adsorber gases) (Faraldos & Goberna, 2011). La forma más común para determinar el área superficial de una muestra es a partir de la isoterma de adsorción de gases basándose en la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET) para describir la isoterma bajo ciertas condiciones que simplifican el estudio de la muestra (Brunauer et al., 1938). La determinación del área superficial de los materiales se realizó utilizando el equipo TriStar II Surface Area and Porosity Analyzer por medio de adsorción de N_2 a -196.15 °C.

2.2.5 Espectroscopia de fotoluminiscencia

La espectroscopía de fotoluminiscencia (PL) es un tipo de espectroscopía de emisión de luz que se encarga de estudiar los fenómenos de excitación y emisión de una muestra cuando esta interacciona con cierta longitud de onda. La excitación puede producirse por la irradiación de distintos espectros de luz o energéticos (luz ultravioleta, luz visible, rayos X, infrarrojo, rayos catódicos, fricción, calor, etc.) hacia un material, provocando la excitación de los electrones de la muestra hasta llegar a un estado excitado, y posteriormente volver a su estado basal al emitir la energía absorbida en forma de luz. Las energías absorbidas y emitidas son características de cada muestra, por lo que esta técnica es más sensible que los métodos de absorción para describir las propiedades fotoluminiscentes de un material (Faraldos & Goberna, 2011).

La caracterización de fotoluminiscencia de los materiales se llevó a cabo con un espectrofotómetro de luminiscencia marca Perkin Elmer modelo LS50B. Los experimentos se realizaron excitando las muestras con luz UV a 365 nm, registrando la intensidad de emisión en el intervalo de 200 nm a 900 nm, con tiempos de acumulación entre 3 min y 6 min.

2.3 Pruebas termo-fotocatalíticas

Las pruebas termo-fotocatalíticas de los materiales sintetizados se realizaron en un reactor de fase gas. En un procedimiento típico, el catalizador se distribuyó de manera homogénea en un tubo de vidrio que contiene una resistencia para controlar la temperatura de la reacción. Este tubo se coloca dentro de otro tubo concéntrico, permitiendo el paso de los gases que estarán en contacto con el material, los cuales son una mezcla de CO_2 , H_2 y N_2 (10 ml min^{-1}) con una relación de $\text{CO}_2:\text{H}_2$ de 1:1. La iluminación fue proporcionada por cuatro lámparas UV (Philips TL 6W/08-F6T5 BLB, 6W) colocadas simétricamente alrededor del reactor. El gas de salida de la reacción se analizó mediante cromatografía de gases (Agilent GC 7890). La reacción se probó a tres temperaturas diferentes: 150, 250 y 350°C , donde se evaluó la actividad de los catalizadores con y sin luz, según sea en cada caso (catálisis, fotocatalisis y termo-fotocatalisis). En la Figura 13 se muestra el esquema del sistema de reacción utilizado.

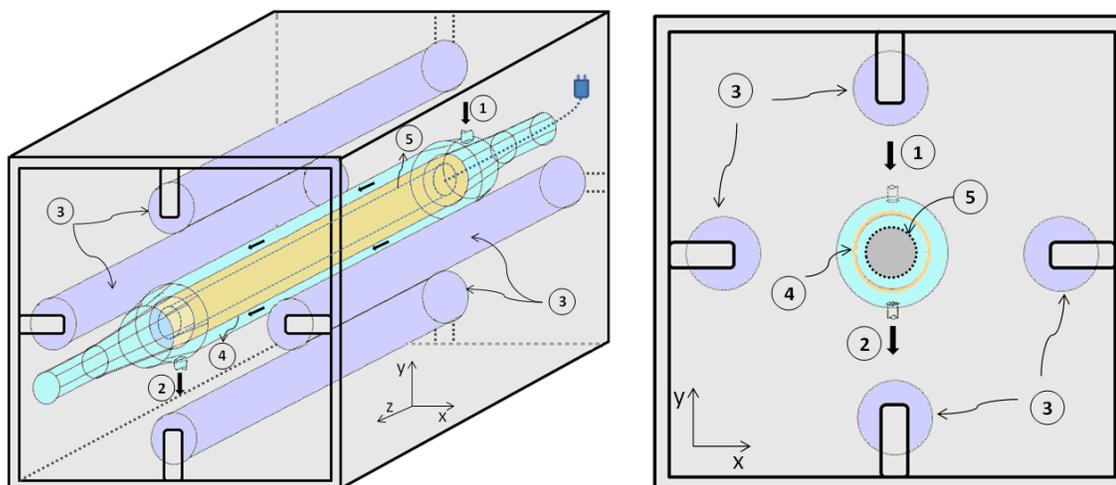


Figura 13. Esquema del sistema de reacción en fase gas para la conversión termofotocatalítica de CO_2 . Imagen tomada y adaptada de (Sayago-Carro et al., 2023).

La velocidad de reacción (r) se cuantificó en función del número de moléculas de CO_2 que fueron consumidas durante la reacción. Utilizando esta metodología, se calculó la velocidad de reacción a tres condiciones diferentes: únicamente con temperatura (T), con luz a temperatura ambiente y las reacciones termo-fotocatalíticas (TF). Para cuantificar el efecto sinérgico de combinar ambas fuentes de energía (luz y temperatura), se calculó el exceso de velocidad de reacción (r_e) con la ecuación 15:

$$r_e\% = \frac{r_{TF} - (r_T + r_F)}{(r_T + r_F)} \cdot 100 \quad (15)$$

Donde r_T es la velocidad de reacción a una temperatura determinada, r_F es la velocidad de reacción fotocatalítica a temperatura ambiente, y r_{TF} de la velocidad de reacción termo-fotocatalítica al combinar ambas condiciones.

Capítulo 3. Resultados

La eficiencia y actividad de los catalizadores dependen en gran medida de sus propiedades fisicoquímicas y estructurales. En este capítulo se analizaron y discutieron los resultados obtenidos mediante las técnicas de microscopía electrónica de transmisión, difracción de rayos X, de análisis superficial, espectroscopía UV-Vis y de fotoluminiscencia. Estos análisis permitieron evaluar las propiedades estructurales, ópticas, texturales y superficiales de los materiales sintetizados, así como su actividad en la reacción de conversión termo-fotocatalítica de CO_2 .

3.1 Imágenes TEM de nanocubos de trióxido de indio

Debido al interés en la obtención de nanopartículas de In_2O_3 con morfología controlada, se obtuvieron imágenes TEM para confirmar su formación y las propiedades cristalinas de las partículas sintetizadas. En la Figura 14 se muestran las imágenes obtenidas de las partículas de In_2O_3 preparadas mediante el método solvotermal.

Como se observa en la Figura 14(a y b), las nanopartículas obtenidas mediante el método solvotermal presentan una morfología cúbica uniforme, con una superficie notablemente porosa. Esta porosidad en la superficie de los nanocubos es particularmente relevante desde el punto de vista catalítico, ya que puede facilitar la difusión de gases reactivos hacia el interior del material, mejorando la interacción entre los reactantes y los sitios activos del catalizador. La mayor accesibilidad de los sitios activos debido a la porosidad puede resultar en una mayor eficiencia catalítica de la muestra InM, al ofrecer más puntos de reacción disponibles y potencialmente aumentar la selectividad y la velocidad de la reacción (Y. Sun et al., 2021).

En la imagen en alta resolución (Figura 14c) se lograron determinar dos distancias interplanares una 0.417 nm y la otra de 0.289 nm, las cuales corresponden a los planos (211) y (222) de la fase cúbica del trióxido de indio de acuerdo la carta cristalográfica PDF No. 006-0416. En el caso de la Figura 14(d) nos muestra la distribución de tamaños de los nanocubos de In_2O_3 que se obtuvo, considerando la longitud media de las partículas. Se puede apreciar que los cubos presentan una mayor acumulación (81.5 %) de tamaño entre los 20 y 40 nm con un tamaño promedio de 33.7 nm. Estos resultados indican la formación de los nanocubos de trióxido de indio por el método solvotermal.

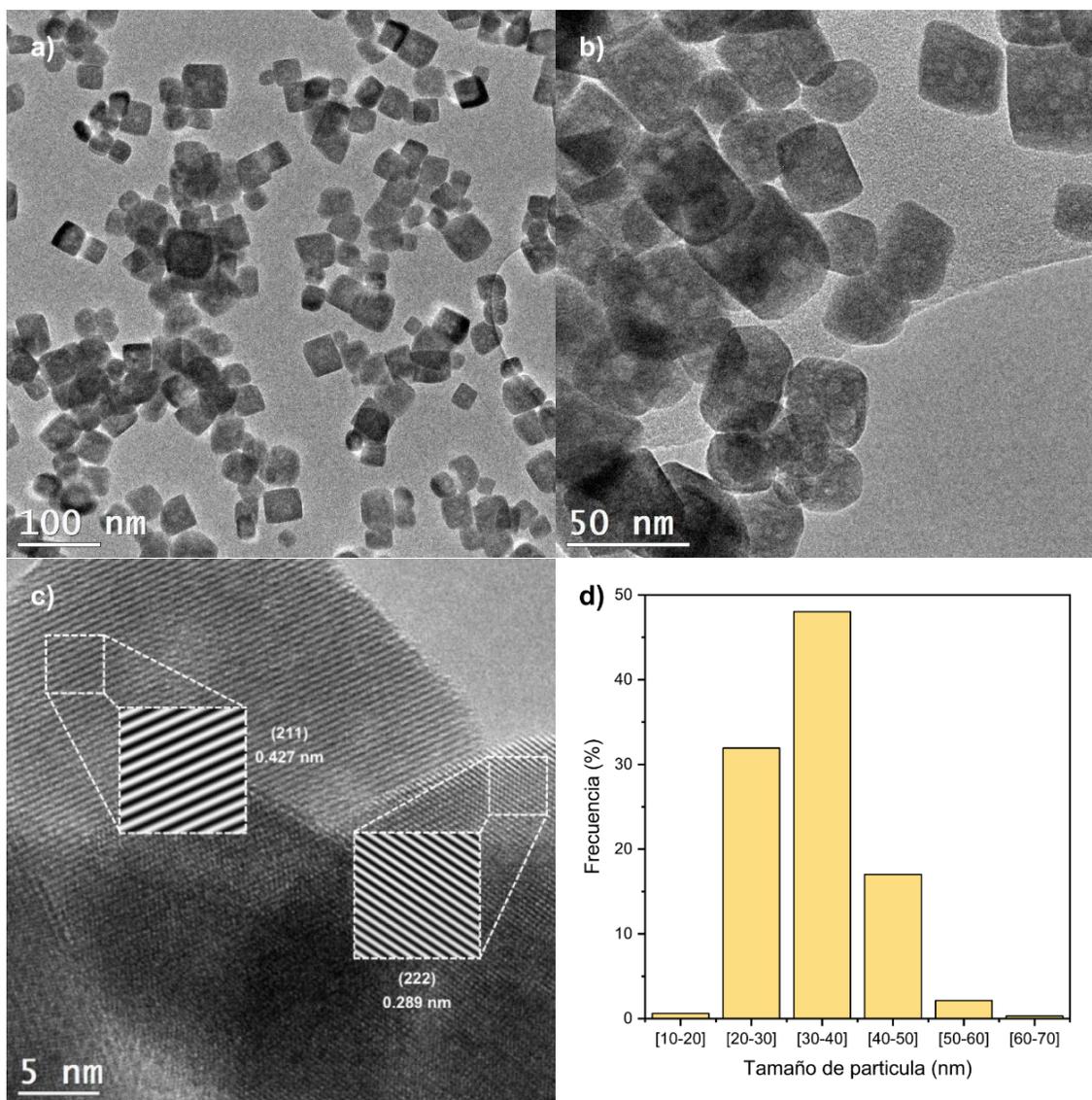


Figura 14. Imágenes TEM (a y b), HRTEM (c) y el histograma de distribución de tamaño (d) de los nanocubos de In_2O_3 .

3.2 Difracción de rayos X

En la Figura 15. se muestran los resultados de DRX de cada una de las muestras sintetizadas. Este análisis se realizó con el fin de evaluar las propiedades cristalinas de los materiales identificando las fases presentes en todas las muestras preparadas y observar los cambios ocurridos en la estructura de los materiales al formar los nanocompuestos con diferentes porcentajes de In_2O_3 depositado sobre TiO_2 . En el patrón de difracción de la muestra InM se observa la presencia de picos en las posiciones 21.57° , 30.79° , 35.77° , 37.93° , 42.14° , 46.12° , 51.48° , 56.53° y 61.28° , y de acuerdo con la carta cristalográfica correspondiendo a la fase cubica del trióxido de indio (PDF No. 006-0416) estas señales corresponden a los planos (211), (222), (400), (411), (332), (431), (440), (611) y (622), lo cual es acorde a los resultados

obtenidos de HRTEM, corroborando la obtención de la fase cubica del In_2O_3 . Mientras que en el difractograma obtenido de la muestra TiM se observan picos en 25.13° , 37.81° , 47.87° , 53.95° , 54.87° , 62.65° , 68.93° , 70.11° , 75.14° y 82.78° , que de acuerdo con la carta cristalográfica PDF 021-1272, estos están asociados a los planos cristalinos (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215) y (224) de la fase anatasa del TiO_2 (PDF No.21-1272). En el caso de los difractogramas de los nanocompuestos de la serie $x\text{InTi}$, se observa la presencia de ambas fases cristalinas, ya que se logran apreciar cada uno de los picos de difracción observados en los materiales puros (TiM y InM) por separado. Cabe resaltar que a medida que aumenta el porcentaje depositado de In_2O_3 sobre la titania, aumenta la intensidad de los picos en las posiciones 30.52° , 35.41° , 51.05° y 60.61° de la fase cubica del In_2O_3 . Estos resultados confirman la presencia de ambas fases en los materiales nanocompuestos de la serie $x\text{InTi}$.

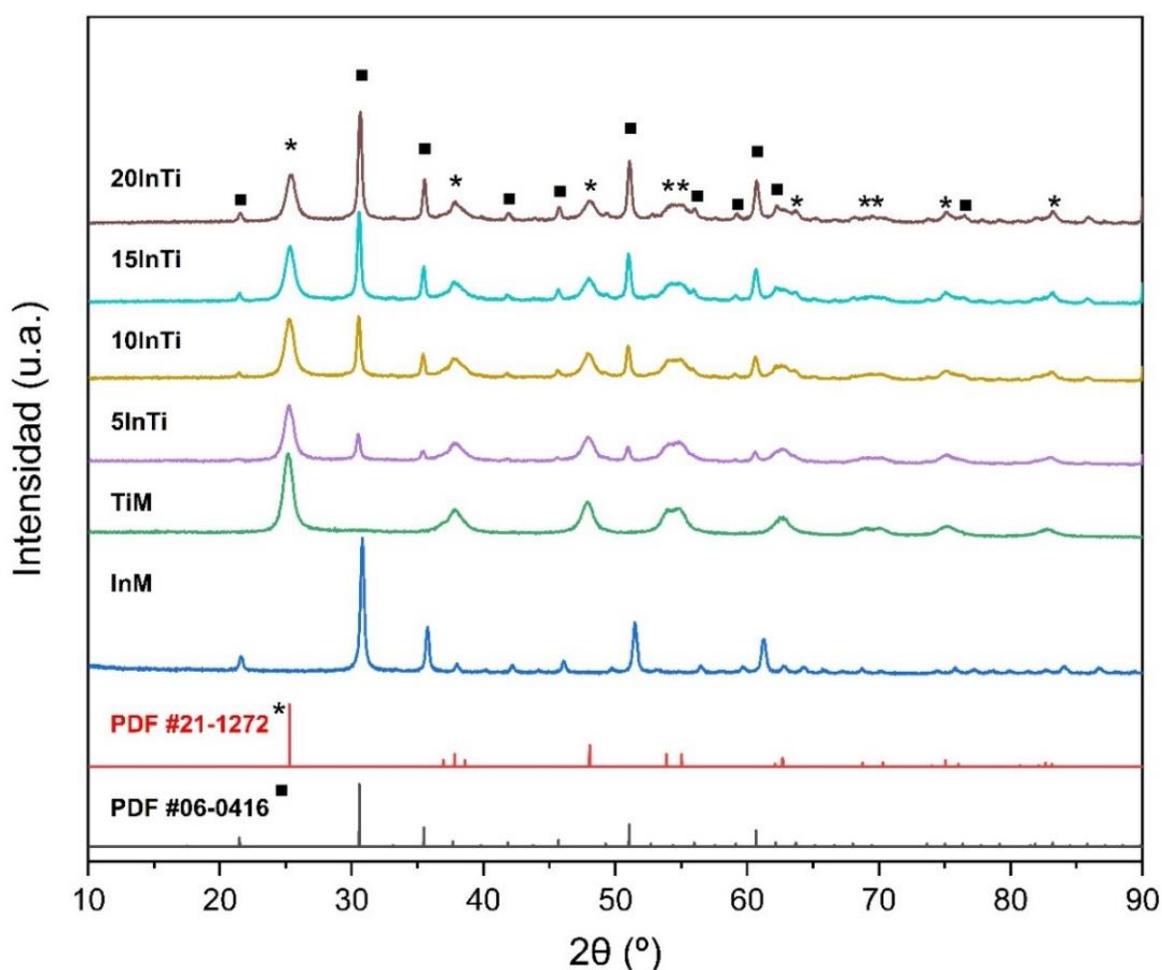


Figura 15. Difractograma de rayos x de los materiales de referencia TiM, InM y de la serie $x\text{InTi}$ ($x=5, 10, 15$ y 20%).

Además de identificar las fases cristalinas de las muestras sintetizadas, los difractogramas se utilizaron para determinar el tamaño promedio de cristal utilizando la ecuación de Scherrer (ec. 12). En la Tabla 3 se

muestran los resultados obtenidos para los materiales nanocompuestos, así como para los materiales puros (TiM e InM). Para la muestra TiM, se obtuvo un tamaño promedio de cristal de 9.5 nm. Mientras que el tamaño de cristal obtenido para la muestra InM es de 25.4 nm. En el caso de los materiales de la serie xInTi, el tamaño de cristal promedio obtenido para los cristales de TiO₂ es de 9.5 ± 0.1 nm y para los cristales de In₂O₃ el tamaño promedio determinado es de 25.6 ± 0.2 nm. Ambos resultados son muy similares a los obtenidos en los óxidos metálicos puros, a pesar de que hay un incremento en la concentración de nanocubos In₂O₃ en la superficie de la Titania. Esto se debe a que el método de impregnación utilizado para preparar los nanocompositos de InTi no modifica las propiedades estructurales del TiO₂ e In₂O₃ preparados previamente (Reñones et al., 2022; Zhou et al., 2017).

Tabla 3. Tamaño de cristal de los materiales de referencia TiM, InM y de la serie xInTi (x= 5, 10, 15 y 20%).

Muestra	Tamaño de cristal (nm)	Tamaño de cristal (nm)
TiM	9.5	-
InM	-	25.4
5InTi	9.4	25.4
10InTi	9.6	25.8
15InTi	9.6	25.4
20InTi	9.6	25.7

3.3 Imágenes TEM de In₂O₃-TiO₂

Para confirmar la formación de los nanocompuestos de la serie xInTi, en la Figura 16 se muestran las imágenes TEM de los diferentes materiales nanocompuestos (5InTi, 10InTi, 15InTi y 20InTi). En cada una de las imágenes se puede apreciar la presencia de los nanocubos de óxido de indio dispersos de manera homogénea sobre aglomerados de nanopartículas de menor tamaño. La presencia de los aglomerados de nanopartículas de menor tamaño (10.5 nm de promedio) que los nanocubos de In₂O₃ es atribuida a la presencia del TiO₂. Esto debido a que, además de que este tamaño promedio es similar al tamaño de cristal obtenido con la ecuación de Scherrer (Tabla 3), en trabajos previos desarrollados por el grupo de investigación (Caudillo-Flores et al., 2019; Caudillo-Flores et al., 2023) se ha reportado la formación de nanopartículas de TiO₂ con tamaños similares mediante el mismo método de síntesis (microemulsión

inversa). De igual forma, a partir de las micrografías de la Figura 16(a-d) se puede observar y confirmar la formación de la heterounión entre el TiO_2 y los nanocubos de In_2O_3 por el método de impregnación húmeda. Es importante destacar que conforme incrementa la cantidad adicionada de nanocubos de In_2O_3 , disminuye su dispersión alrededor de la red mesoporosa del TiO_2 . Lo cual podría condicionar las propiedades superficiales de las nanopartículas y en consecuencia la actividad, debido a la posible obstrucción de poros y sitios activos de los materiales (Zhou et al., 2017).

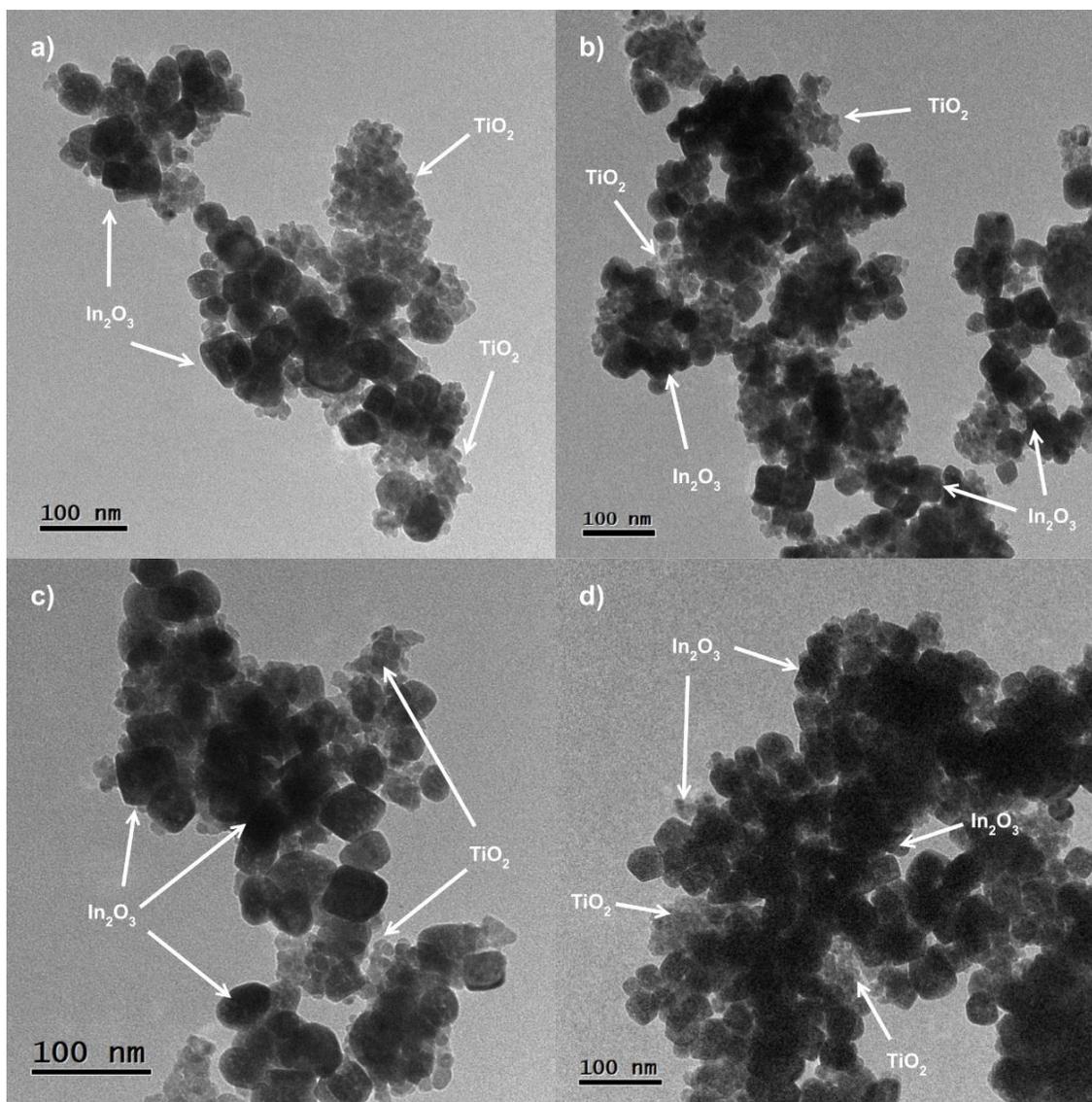


Figura 16. Imágenes TEM de los nanocompuestos de la serie $x\text{InTi}$, a) 5InTi , b) 10InTi , c) 15InTi y d) 20InTi .

3.4 Espectroscopia ultravioleta visible

En la Figura 17(a) se muestran los espectros de absorción obtenidos por espectroscopia UV-Vis,

corrección de Kubelka-Munk (ec. 13), para todos los catalizadores sintetizados. De acuerdo con los resultados, se puede observar que el material de referencia TiM exhibe un inicio (345 nm) y fin (390 nm) en la caída del borde de absorción similar al reportado para la fase cristalina anatasa del TiO_2 (Dong et al., 2015). Además, se observa la formación de dos bandas de absorción: una en la región de 330 nm y otra a 235 nm. Estas bandas están directamente relacionadas con la presencia de vacancias de oxígeno en la red cristalina del TiO_2 , un defecto estructural que puede alterar los estados de oxidación de los cationes de titanio, promoviendo la coexistencia de Ti^{4+} y Ti^{3+} (Yin et al., 2020). Estas vacancias de oxígeno son de particular interés en aplicaciones catalíticas, ya que pueden incrementar la reactividad superficial del TiO_2 , facilitando procesos de transferencia de electrones.

En el caso del espectro de absorción obtenido de la muestra InM, se puede observar que presenta absorción en el rango visible y que presenta la forma característica del In_2O_3 cristalino (Hu et al., 2019; Suzuki et al., 2017). Con una caída del borde de absorción que inicia en 308 nm y finaliza en el orden de los 428 nm. De igual forma se puede observar la presencia de dos bandas, una de ellas centrada en 297 nm y la otra en 248 nm. Ambas relacionadas a la formación de vacancias de oxígeno en la superficie del In_2O_3 . Dichos defectos, pueden inducir estados de oxidación diferentes en los cationes de In, específicamente el paso de In^{3+} a estados de menor oxidación como In^{2+} , lo cual influye en las propiedades ópticas y electrónicas (Shinde et al., 2014). Este comportamiento ha sido documentado previamente en otros estudios donde se modificó la morfología del In_2O_3 , destacando que dichos cambios pueden mejorar la absorción de luz, así como su comportamiento catalítico (Z. Li et al., 2013).

Para los nanocompuestos de la serie $x\text{InTi}$, se observa que los espectros de absorbancia se encuentran dominados principalmente por la fase anatasa del TiO_2 , debido a la mayor proporción de este óxido metálico presente en cada uno de estos materiales. No obstante, conforme aumentaba el porcentaje de In_2O_3 adicionado en la superficie del TiO_2 provoca un desplazamiento del borde de absorción hacia el rojo, lo cual provoca que el borde de absorción se desplace ligeramente hacia el rojo, lo cual permite que haya a una mayor absorción en el espectro visible y una mayor transferencia de cargas a energías más bajas.

Este fenómeno es indicativo de que existe una interacción entre los nanocubos de In_2O_3 y el TiO_2 con la formación de una interfaz entre estos materiales. La formación de una heteroestructura puede beneficiar la separación eficiente de los pares electrón-hueco y, en consecuencia, mejorar la eficiencia de los procesos foto-conducidos (Shinde et al., 2014; Yin et al., 2020; Zhou et al., 2017).

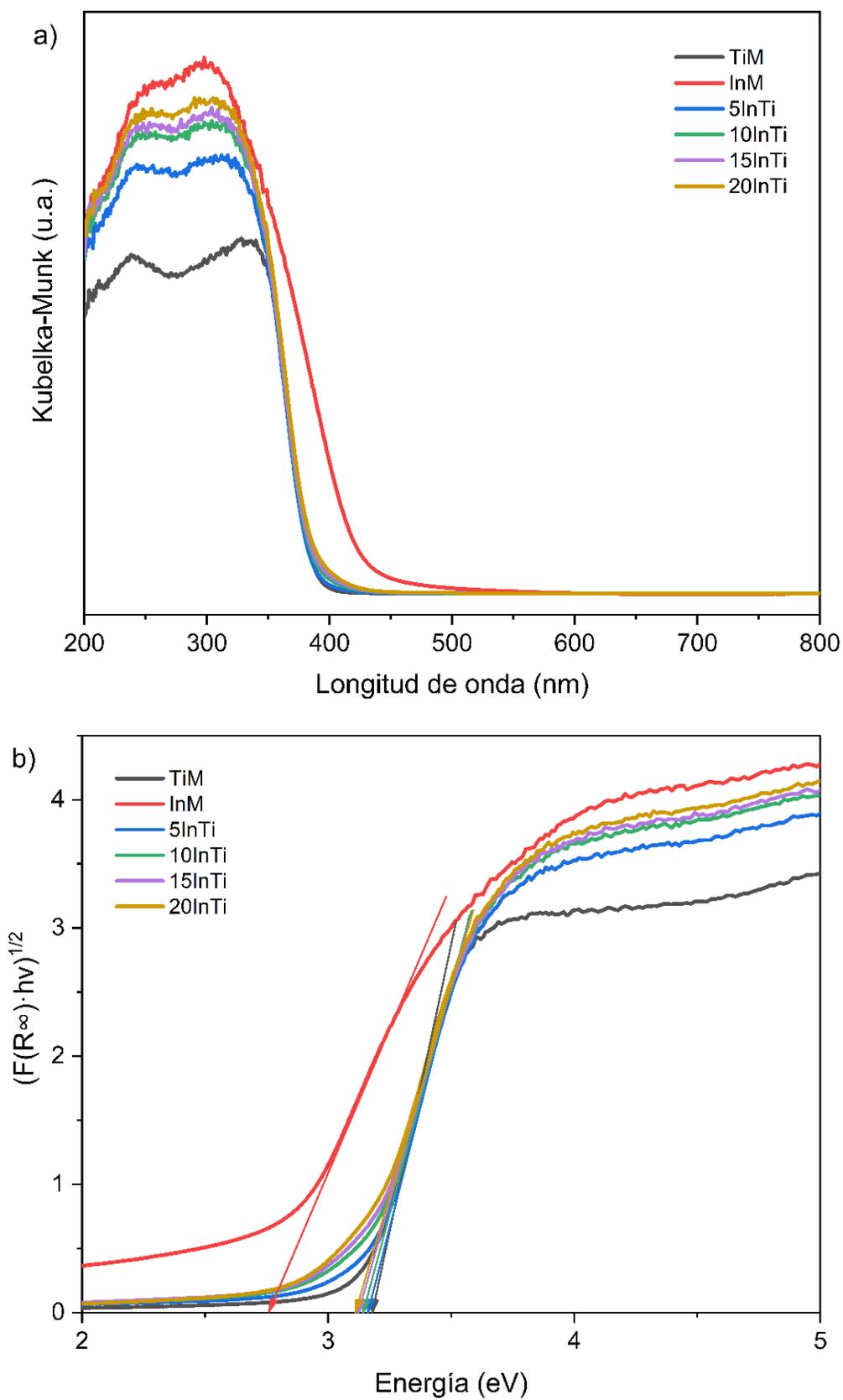


Figura 17. Espectros de absorbancia (a) y energías de banda prohibida (b) de los materiales de referencia TiM, InM y de la serie $x\text{InTi}$ ($x=5, 10, 15$ y 20%).

A partir de estos resultados, se realizó un gráfico de Tauc para realizar una aproximación al ancho de banda prohibida de todos los materiales sintetizados (Figura 17b), donde los resultados de todos los catalizadores se muestran en la Tabla 4. El valor obtenido para la muestra TiM fue de 3.19 eV, lo corresponde al valor del ancho de banda prohibida de la fase anatasa del dióxido de titanio (3.2 eV) (Dong et al., 2015). En el caso de la muestra InM el valor del ancho de banda prohibida fue de 2.76 eV, lo cual se encuentra dentro del rango a lo previamente reportado para nanocubos de In_2O_3 (2.7-2.8 eV) (Z. Li et al., 2013). Por otra parte, en el caso de las muestras de la serie $x\text{InTi}$, se observa que conforme incrementa la concentración de In_2O_3 (5% = 3.16 eV) depositado sobre el TiO_2 , disminuye el ancho de banda prohibida (20% = 3.11 eV). Esta variación en el ancho de banda, además de demostrarnos nuevamente que existe una interacción entre ambos semiconductores, nos indica que la combinación de ambos materiales afecta las propiedades ópticas y electrónicas de los catalizadores, lo cual podría ser benéfico para la actividad de los catalizadores (Alhaddad et al., 2022; Zhou et al., 2017).

Tabla 4. Energías de banda prohibida del material de referencia TiM, InM y de la serie $x\text{InTi}$ ($x= 5, 10, 15$ y 20%).

Muestra	Ancho de banda prohibida (eV)
TiM	3.19
5InTi	3.16
10InTi	3.14
15InTi	3.12
20InTi	3.11
InM	2.76

3.5 Área superficial BET, volumen y tamaño de poro por fisisorción de nitrógeno

Para determinar las propiedades texturales y superficiales de los materiales sintetizados, se llevó a cabo un análisis de fisisorción de N_2 . En la Tabla 5 se muestran los resultados obtenidos del área superficial específica (A_{BET}), el volumen (V_p) y tamaño de poro promedio (T_p) de todas las muestras sintetizadas. Los resultados para la muestra TiM indicaron que este tiene un A_{BET} de $81.8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, un V_p de $0.13 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ y T_p de 6 nm. Se ha demostrado en trabajos anteriores que las nanopartículas de la titania tienden a aglomerarse debido a la carga electrostática de la superficie de sus nanopartículas, debido a esto dichos aglomerados llegan a formar una red mesoporosa que permite mejorar la difusión de gases en el material (Zhou et al.,

2017). Este comportamiento lo pudimos comprobar en las imágenes TEM de los nanocompuestos (Figura 16), donde se puede observar que las nanopartículas se agrupan en aglomerados de ≈ 200 nm. En el caso de los resultados obtenidos para los nanocubos de In_2O_3 (InM) el valor de A_{BET} es de 22.8, con un V_p de $0.03 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ y un T_p de 11.3 nm. Al igual que en la muestra anterior, las micrografías obtenidas por TEM de los nanocubos de In_2O_3 (Figura 14b) muestran un tamaño de poro promedio que se encuentra en el mismo orden de magnitud que los observados previamente. Este tamaño de poro puede favorecer una mayor interacción del CO_2 con la superficie del catalizador (Y. Sun et al., 2021).

En cuanto a los resultados obtenidos para los nanocompuestos de la serie $x\text{InTi}$, los resultados muestran que el A_{BET} disminuyó a medida que aumentaba el porcentaje de nanocubos de In_2O_3 adicionado. Obteniendo valores de 82.5, 76.7, 73.5 y $70.3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ de A_{BET} para las muestras 5InTi, 10InTi, 15InTi y 20InTi, respectivamente. Esta disminución en el área superficial se debe a que la incorporación de los nanocubos de In_2O_3 sobre la red mesoporosa de la titania, obstruyen los poros, impidiendo la interacción de N_2 con la superficie (Kadi et al., 2018). En el caso de las demás propiedades, por una parte, se observa que el V_p se mantiene constante en $0.14 \text{ cm}^3 \text{ gr}^{-1}$ para todas las muestras. Mientras que, para el T_p , se observa un ligero incremento asociado al aumento de la concentración de nanocubos de In_2O_3 . Esta última puede ser atribuida a la diferencia de tamaño de poro de ambos materiales puros, ya que, al combinarlos, la influencia de la porosidad de los nanocubos en la superficie afecta el promedio en cada material.

Tabla 5. Área superficial BET, volumen de poro y tamaño de poro obtenidos de los materiales de referencia TiM, InM y de la serie $x\text{InTi}$ ($x= 5, 10, 15$ y 20%).

Muestra	Área superficial BET ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Volumen de poro ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	Tamaño de poro (nm)
TiM	81.8	0.13	6.0
5InTi	82.5	0.14	6.3
10InTi	76.7	0.14	6.7
15InTi	73.5	0.14	7.0
20InTi	70.3	0.14	7.3
InM	22.8	0.03	11.3

3.6 Espectroscopía de fotoluminiscencia

Con el fin de observar el efecto que tenía en la fotoactividad la adición de los nanocubos de In_2O_3 en los nanocompuestos, y el efecto que tenía en la recombinación de los portadores de carga (e^-/h^+), se realizó el estudio por espectroscopía de fotoluminiscencia (Figura 18). Se puede apreciar que todas las muestras presentan un pico en el orden de los 485 nm, el cual se asoció a la placa en la que se depositaron los materiales para la medición. De manera general, se puede observar que todos los catalizadores que contienen titania presentan una señal de emisión en el orden de los 425 nm. Esta señal se ha relacionado anteriormente como una señal característica de la fase anatasa del TiO_2 , y su emisión está asociada a la recombinación de sus portadores de carga y a los defectos superficiales (Kadi et al., 2018).

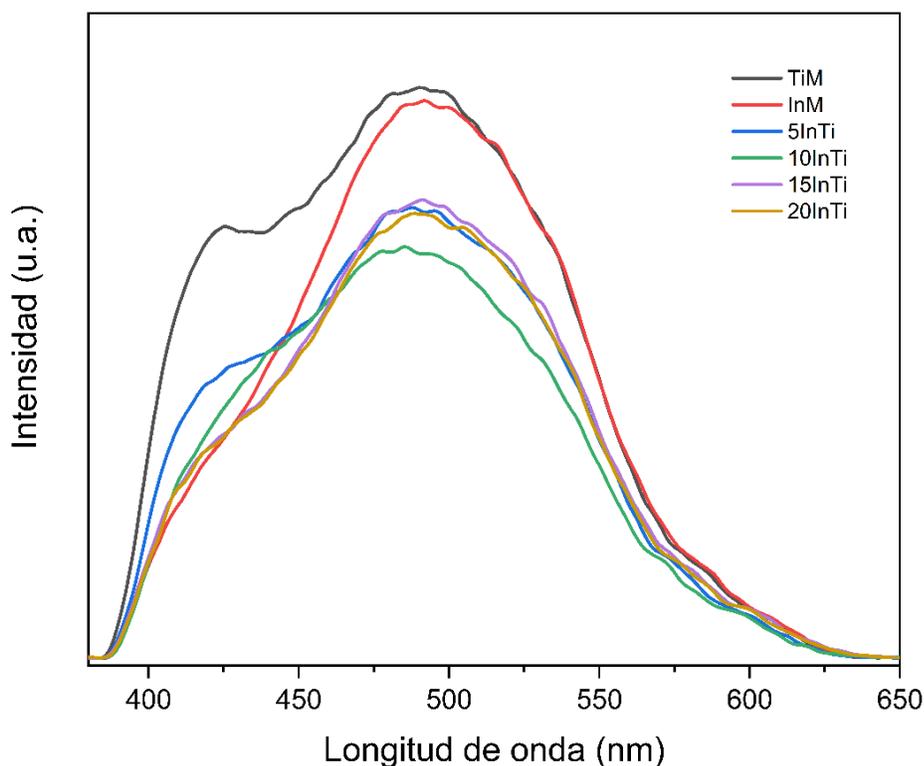


Figura 18. Espectros de fotoluminiscencia de los materiales TiM, InM y de la serie xInTi (x= 5, 10, 15 y 20%).

La recombinación del par electrón-hueco produce una fuerte emisión de energía, la cual se presenta en forma de luz, generando la fotoluminiscencia. De esta forma, se considera que la intensidad de los espectros es directamente proporcional a la cantidad de recombinaciones de portadores de carga (e^-/h^+) (Caudillo-Flores et al., 2023). Con base a esto, podemos ver que los materiales de la serie xInTi presentan

menor fotoluminiscencia en comparación con los materiales puros, demostrando que la adición del In_2O_3 a la superficie permite reducir el número de recombinaciones, mejorando la transferencia de portadores de carga (Mu et al., 2012). Sin embargo, aunque se ha demostrado que la adición de concentraciones específicas de In_2O_3 puede mejorar la fotoactividad de los catalizadores, la eficiencia de los materiales en la conversión de CO_2 no depende únicamente a la mejora en los procesos fotogenerados.

3.7 Actividad termo-fotocatalítica

Los resultados obtenidos de actividad foto, termo y termo-fotocatalítica, en la reacción de hidrogenación de CO_2 con los materiales de la serie InTi y de los materiales de referencia TiM e InM , se muestran en la Figura 19(a). Se puede observar que todos los catalizadores presentaron actividad fotocatalítica, termocatalítica y termo-fotocatalítica con diferencias significativas entre los catalizadores, así como entre los diferentes modos de operación del reactor, obteniéndose las mayores velocidades de conversión de CO_2 en condiciones termo-fotocatalíticas. Es importante mencionar que el producto principal generado, a partir de la conversión de CO_2 , con todos los catalizadores y en los distintos modos de operación del reactor, fue monóxido de carbono (detectado por cromatografía de gases) y H_2O . Es decir, la reacción que se lleva a cabo es la RWGS. Esto podría atribuirse a la propia selectividad de los catalizadores, así como a la relación $\text{CO}_2:\text{H}_2$ (1:1) utilizada. Cabe señalar que la producción de CO es de interés industrial, ya que puede ser utilizado posteriormente para la síntesis de otros combustibles o hidrocarburos de valor adquirido (Kattel et al., 2017).

Los resultados obtenidos por fotocatalisis indican que todos los catalizadores que contienen las diferentes concentraciones de In_2O_3 presentaron mayor fotoactividad que los respectivos materiales puros. Obteniendo el máximo rendimiento con el fotocatalizador 10InTi , seguido del catalizador 5InTi , después el catalizador 15InTi y finalmente el fotocatalizador 20InTi . En el caso de los resultados obtenidos por termocatalisis, se puede observar que el TiO_2 puro presenta escasa actividad. Mientras que los catalizadores que contienen óxido de indio presentan actividad catalítica a las tres diferentes temperaturas utilizadas (150, 250 y 350 °C), obteniéndose los mejores rendimientos, con todos los catalizadores $x\text{InTi}$, a 350 °C. No obstante, el comportamiento catalítico de los materiales es diferente en función de la temperatura de operación. Por ejemplo, a 150 °C, el mejor catalizador de la serie $x\text{InTi}$ es el 10InTi , mientras que los otros tres catalizadores (5InTi , 15InTi y 20InTi) presentaron actividad similar entre ellos. Sin embargo, a 250 y 350 °C, se puede observar un incremento de la actividad conforme aumenta la cantidad de In_2O_3 adicionada al TiO_2 . Este mismo comportamiento puede ser observado con los resultados

de actividad obtenidos por termo-fotocatálisis, ya que el dióxido de titanio presentó nula termo-fotoactividad, mientras que los catalizadores de la serie $x\text{InTi}$ exhibieron actividad a las tres temperaturas de operación en combinación con la luz. A $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, el catalizador que presentó mayor termo-fotoactividad fue el 10InTi , mientras que los catalizadores 5InTi , 15InTi y 20InTi mostraron actividad similar (misma situación que a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ por termocatálisis). Mientras que a 250 y $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, conforme aumenta la cantidad de In_2O_3 adicionado al TiO_2 , incrementa la termo-fotoactividad, obteniendo el mejor resultado (termo-fotocatalítico) con el catalizador 20InTi . Dicho comportamiento podría ser atribuido a las propiedades de afinidad del In_2O_3 hacia el CO_2 , debido al incremento y disponibilidad de las vacancias de oxígeno asociadas al óxido de indio (referencia). En este caso, a pesar de que el área superficial específica disminuye conforme incrementa la cantidad de In_2O_3 adicionado, la disponibilidad de vacancias de oxígeno asociadas a este aumenta por el incremento de los nanocubos de In_2O_3 en la superficie de los aglomerados de nanopartículas de TiO_2 (ver Figura 16). Para comprobar esta hipótesis, se evaluó la actividad termo y termo-fotocatalítica a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ del material InM , obteniendo velocidades de reacción mayores ($1.32 \times 10^{-8}\text{ mol g}^{-1}\text{ s}^{-1}$ y $1.51 \times 10^{-8}\text{ mol g}^{-1}\text{ s}^{-1}$, respectivamente) que los obtenidos con los materiales de la serie $x\text{InTi}$ a esa misma temperatura. Estos resultados nos ayudan a confirmar la afinidad y la eficiencia que tiene el In_2O_3 en conversión catalítica de CO_2 . Esto último coincide con trabajos reportados previamente que han demostrado que el In_2O_3 por sí solo, el cual ha demostrado buenos resultados en la reacción de conversión de CO_2 (Cai et al., 2023; K. Sun et al., 2015). Los resultados de velocidad de reacción, antes descritos, muestran que la adición de los nanocubos de In_2O_3 sobre el TiO_2 permiten incrementar la fotoactividad, la termoactividad y la termo-fotoactividad respecto al dióxido de titanio puro.

Por otra parte, para cuantificar de manera efectiva si existe un efecto sinérgico por la combinación de ambas fuentes de energías (térmica y lumínica), se determinó en función de la temperatura la velocidad de reacción en exceso, la cual se obtiene restando la suma de las actividades de la termocatálisis pura y la fotocatalisis pura a la actividad termofotocatalítica (ec. 15). Los resultados de este parámetro se muestran en la Figura 19(b). Como se puede observar, a partir de los $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ se demuestra claramente el efecto benéfico de la excitación dual con ambas fuentes de energía. Donde se obtuvieron velocidades en exceso de entre 18 y 53 % para las muestras de la serie $x\text{InTi}$, los cuales son mayores a los obtenidos con el In_2O_3 puro (<10 %). No obstante, y a pesar de que sigue existiendo efecto sinérgico termo-foto, la velocidad en exceso que se obtuvo con los catalizadores a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ disminuye. Anteriormente se señaló que la actividad termo-fotocatalítica de los catalizadores aumentaba conforme incrementaba la cantidad del óxido de indio, sin embargo, los efectos benéficos del uso de condiciones termo-foto parecen disminuir significativamente para cargas superiores ($15\text{InTi} = 30\%$ y $20\text{InTi} = 18\%$) a las de la muestra de 10InTi (53 %) y moderadamente para la muestra con concentraciones menor ($5\text{InTi} = 38\%$).

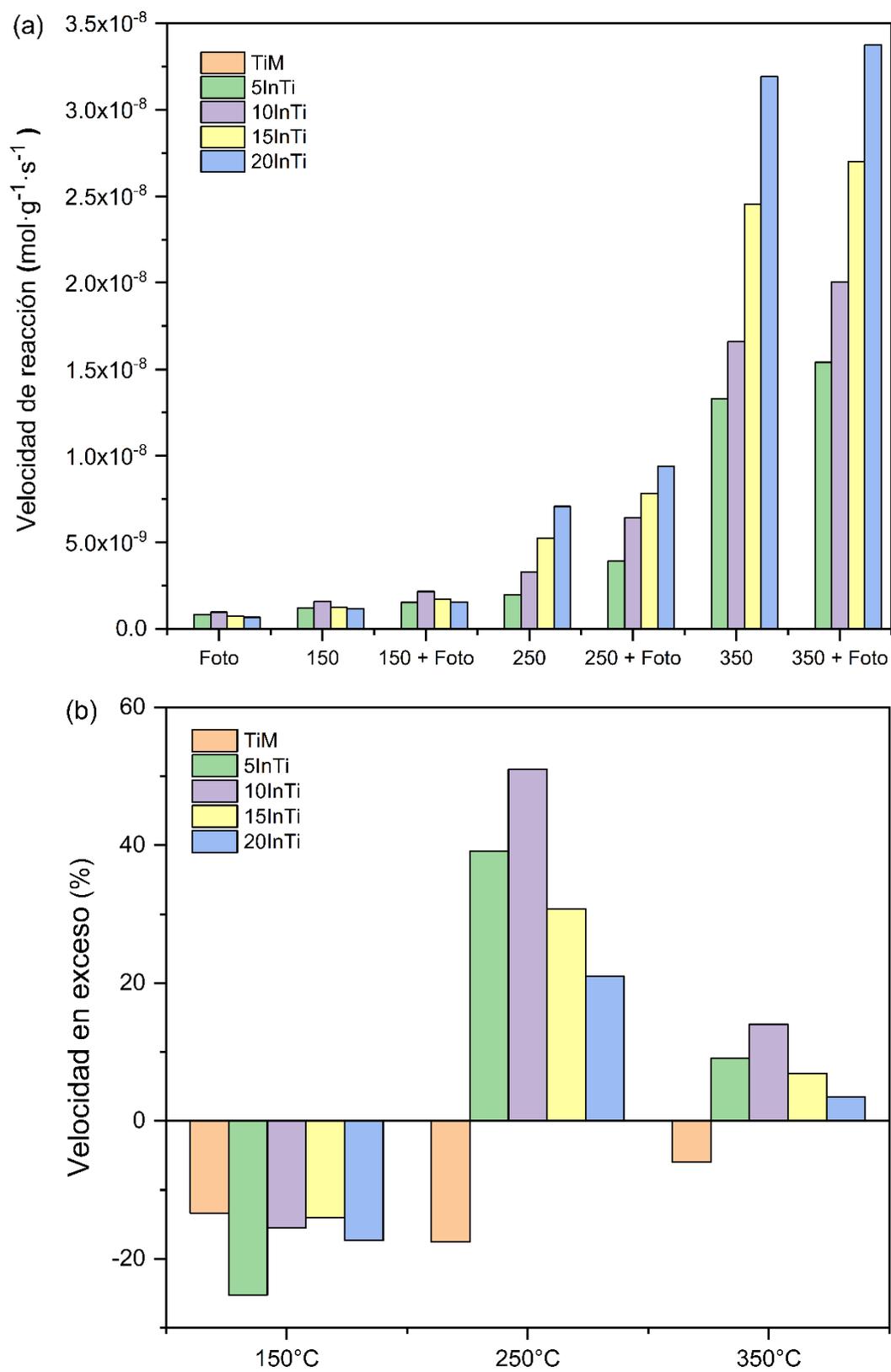


Figura 19. Velocidad de reacción (a) y tasa de velocidad de reacción en exceso (b) de conversión de CO_2 a diferentes temperaturas de los materiales de referencia TiM, InM y de la serie xInTi ($x=5, 10, 15$ y 20%).

El efecto sinérgico en la termo-fotocatálisis podría atribuirse a la combinación de los materiales, que además de disminuir el proceso de recombinación de los pares hueco-electrón, de acuerdo a los resultados obtenidos en la espectroscopia de fotoluminiscencia (Figura 18); benefician de transferencia de masas debido a la combinación de ambas fuentes de energía. Pese a que al aumentar la temperatura se obtiene una mayor tasa de conversión, sabemos gracias al cálculo de la velocidad en exceso que este incremento se debe principalmente a la contribución de la temperatura o de la termocatálisis pura sobre el In_2O_3 . (K. Sun et al., 2020; Regalado Vera et al., 2021; F. Zhang et al., 2021). Sin embargo, si la reacción se lleva a cabo a una temperatura lo suficientemente alta como para inducir la conversión por catálisis pura, se reducen la cantidad de sitios activos disponibles para la transferencia de los portadores de carga (J. Zhang et al., 2022). Por esto mismo, se considera que las altas tasas de conversión obtenidas a $350\text{ }^\circ\text{C}$ se atribuyen a la influencia que tiene la temperatura con el catalizador y a un mayor efecto sinérgico entre la luz y la temperatura.

Cabe destacar que la tasa en exceso correspondiente a las muestras con contenido de 5 y 10 % p/p de In_2O_3 , son el máximo reportado en la literatura para la reacción de termo-fotovalorización del dióxido de carbono (Deng et al., 2021; Sayago-Carro et al., 2023). Mas puntualmente, al comparar los resultados reportados por Sayago-Carro et al., (2024) para un sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ obtenido por microemulsión (sin control morfológico del In_2O_3) con los que se prepararon en este trabajo de tesis (5InTi = 38 % y 10InTi = 53 %), se puede observar que la morfología controlada de los nanocubos de In_2O_3 permitió incrementar entre 5 y 20 % la velocidad en exceso que la reportada por estos autores (33 %) bajo las mismas condiciones de reacción ($250\text{ }^\circ\text{C}$). A partir de este análisis comparativo, se puede observar que las ventajas de utilizar un sistema compuesto nanocubos- $\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ con respecto a materiales previamente probados (óxidos simples, nanocompositos) o materiales de referencia, se vuelven evidentes en términos de la eficiencia alcanzada bajo la excitación dual termo y foto. En el caso de este trabajo, se determinó que el catalizador que obtuvo mejores resultados termofotocatalíticos fue el catalizador 10InTi a $250\text{ }^\circ\text{C}$. De acuerdo con los resultados obtenidos se observó que esta relación de ambos óxidos metálicos permite aprovechar las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 y la afinidad que tienen los nanocubos In_2O_3 para la conversión de CO_2 . Los resultados de la actividad demostraron que la temperatura tiene una gran influencia en la actividad de los catalizadores que, de acuerdo con la literatura, permite aumentar la transferencia de los portadores de carga, siendo la razón por la que incrementa la velocidad de la reacción (J. Zhang et al., 2022).

Capítulo 4. Conclusiones

Se logró la síntesis de materiales nanocompuestos a base de TiO_2 , modificado con diferentes concentraciones de nanocubos de In_2O_3 . Estos materiales mostraron tener una mayor actividad termo-fotocatalítica que el dióxido de titanio puro en la reacción de conversión de CO_2 .

Los resultados obtenidos por DRX permitieron confirmar la presencia del TiO_2 e In_2O_3 en los materiales de la serie $x\text{InTi}$ debido a que se identificó la presencia la fase anatasa del dióxido de titanio y la fase cúbica del trióxido de indio. Los resultados obtenidos por TEM, además de corroborar la fase cúbica del In_2O_3 , permitió confirmar la formación de los nanocompuestos $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, demostrando que existía una variación y disminución en la dispersión de los nanocubos de trióxido de indio conforme aumentaba su concentración sobre los aglomerados de nanopartículas de dióxido de titanio.

El análisis por espectroscopia UV-Vis permitió demostrar que la incorporación de nanocubos de In_2O_3 modifica las propiedades ópticas de los materiales, reduciendo el ancho de banda prohibida de 3.19 eV (para la titania pura) a un promedio de 3.13 eV para la serie $x\text{InTi}$.

Los resultados de fotoluminiscencia demostraron que la combinación de ambos materiales puros (titania e india) ayudan a disminuir la recombinación del fenómeno hueco-electrón. Sin embargo, la eficiencia del proceso termo-fotocatalítico depende del efecto sinérgico que se genera al combinar ambas fuentes de energía, el cual se demuestra al calcular la velocidad de reacción en exceso.

Por último, los resultados de la actividad termo-fotocatalítica indicaron que todos los catalizadores de la serie $x\text{InTi}$ presentaron una mayor actividad en comparación con el TiO_2 puro. El catalizador 10InTi mostró el mejor rendimiento, aumentando su actividad en un 53 % al combinar ambas fuentes de energía. Esta mejora en la eficiencia se debe al efecto sinérgico entre las propiedades fotocatalíticas de TiO_2 y las propiedades catalíticas del In_2O_3 en la conversión de CO_2 , las cuales se potencian bajo condiciones de luz y temperatura.

Literatura citada

- Alhaddad, M., Ismail, A. A., Alghamdi, Y. G., Al-Khathami, N. D., & Mohamed, R. M. (2022). Mesoporous titania accommodated with In₂O₃ nanoparticles as a superior photocatalyst for degradation ciprofloxacin antibiotic. *Inorganic Chemistry Communications*, 141, 109564. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109564>
- Ameta, R., Solanki, M. S., Benjamin, S., & Ameta, S. C. (2018). Photocatalysis. *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology*, 135–175. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-810499-6.00006-1>
- An, Z., Ma, N., Xu, Y., Yang, H., Zhao, H., Wu, L., Tan, L., Zou, C., Meng, F., Zhang, B., Wang, X., & Tang, Y. (2024). Shape dependency of CO₂ hydrogenation on ceria supported singly dispersed Ru catalysts. *Journal of Catalysis*, 429, 115245. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2023.115245>
- Bao, X., Lu, D., Wang, Z., Yin, H., Zhu, B., Chen, B., Shi, M., Zhang, Y., Xu, Q., Qin, Y., Shen, X. C., & Wu, K. (2023). Significantly enhanced photothermal catalytic CO₂ reduction over TiO₂/g-C₃N₄ composite with full spectrum solar light. *Journal of Colloid and Interface Science*, 638, 63–75. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.01.096>
- Berg, J. M. (2019). *Biochemistry* (9th ed.). WH Freeman and Company.
- Cai, D., Cai, Y., Tan, K. B., & Zhan, G. (2023). Recent Advances of Indium Oxide-Based Catalysts for CO₂ Hydrogenation to Methanol: Experimental and Theoretical. *Materials* 2023, Vol. 16, Page 2803, 16(7), 2803. <https://doi.org/10.3390/ma16072803>
- Carp, O., Huisman, C. L., & Reller, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32(1–2), 33–177. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001>
- Caudillo-Flores, U., Agostini, G., Marini, C., Kubacka, A., & Fernández-García, M. (2019). Hydrogen thermo-photo production using Ru/TiO₂: Heat and light synergistic effects. *Applied Catalysis B: Environmental*, 256, 117790. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117790>
- Caudillo-Flores, U., Fuentes-Moyado, S., Fernández-García, M., & Kubacka, A. (2023). Effect of niobium on the performance of Pd-TiO₂ photocatalysts for hydrogen production. *Catalysis Today*, 419, 114147. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114147>
- Chen, K., Zhao, X., Zhang, X. J., Zhang, W. S., Wu, Z. F., Wang, H. Y., Han, D. X., & Niu, L. (2021). Enhanced photocatalytic CO₂ reduction by constructing an In₂O₃-CuO heterojunction with CuO as a cocatalyst. *Catalysis Science & Technology*, 11(8), 2713–2717. <https://doi.org/10.1039/d1cy00318f>
- Chu, H., Huang, Z., Zhang, Z., Yan, X., Qiu, B., & Xu, N. (2024). Integration of carbon emission reduction policies and technologies: Research progress on carbon capture, utilization and storage technologies. *Separation and Purification Technology*, 343, 127153. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.127153>
- Cuéllar-Franca, R. M., & Azapagic, A. (2015). Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. *Journal of CO₂ Utilization*, 9, 82–102. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2014.12.001>

- Cui, H., Cao, J., Zhao, Y., Wang, J., Li, S., Ge, K., Chen, J., & Yang, Y. (2024). Construction of IO-B-TiO₂/In₂O₃ S-scheme heterojunction with photothermal effects and its highly efficient photocatalytic reduction of CO₂ under full-spectrum light. *Chemical Engineering Journal*, 479, 147618. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147618>
- Deng, B., Song, H., Peng, K., Li, Q., & Ye, J. (2021). Metal-organic framework-derived Ga-Cu/CeO₂ catalyst for highly efficient photothermal catalytic CO₂ reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 298, 120519. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120519>
- Dong, H., Zeng, G., Tang, L., Fan, C., Zhang, C., He, X., & He, Y. (2015). An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. *Water Research*, 79, 128–146. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.038>
- Duyar, M. S., Treviño, M. A. A., & Farrauto, R. J. (2015). Dual function materials for CO₂ capture and conversion using renewable H₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 168–169, 370–376. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.025>
- Eddy, D. R., Permana, M. D., Sakti, L. K., Sheha, G. A. N., Solihudin, G. A. N., Hidayat, S., Takei, T., Kumada, N., & Rahayu, I. (2023). Heterophase Polymorph of TiO₂ (Anatase, Rutile, Brookite, TiO₂ (B)) for Efficient Photocatalyst: Fabrication and Activity. *Nanomaterials 2023*, Vol. 13, Page 704, 13(4), 704. <https://doi.org/10.3390/NANO13040704>
- Fang, S., Rahaman, M., Bharti, J., Reisner, E., Robert, M., Ozin, G. A., & Hu, Y. H. (2023). Photocatalytic CO₂ reduction. *Nature Reviews Methods Primers* 2023 3:1, 3(1), 1–21. <https://doi.org/10.1038/s43586-023-00243-w>
- Faraldos, M., & Goberna, C. (2011). *Técnicas de análisis y caracterización de materiales* (Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Ed.; 2nd ed., Vol. 39).
- Fiorenza, R., Bellardita, M., Balsamo, S. A., Spitaleri, L., Gulino, A., Condorelli, M., D'Urso, L., Scirè, S., & Palmisano, L. (2022). A solar photothermocatalytic approach for the CO₂ conversion: Investigation of different synergisms on CoO-CuO/brookite TiO₂-CeO₂ catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 428, 131249. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.131249>
- Fiorenza, R., Contarino, C., Spanò, V., Iapichino, M. T. A., & Balsamo, S. A. (2023). Photothermo-catalytic strategies for the CO₂ valorisation using TiO₂-based composites. *Catalysis Today*, 423, 114251. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2023.114251>
- Friedmann, D., & Caruso, R. A. (2021). Indium Oxides and Related Indium-based Photocatalysts for Water Treatment: Materials Studied, Photocatalytic Performance, and Special Highlights. *Solar RRL*, 5(7), 2100086. <https://doi.org/10.1002/SOLR.202100086>
- Gan, J., Lu, X., Wu, J., Xie, S., Zhai, T., Yu, M., Zhang, Z., Mao, Y., Wang, S. C. I., Shen, Y., & Tong, Y. (2013). Oxygen vacancies promoting photoelectrochemical performance of In₂O₃ nanocubes. *Scientific Reports* 2013 3:1, 3(1), 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep01021>
- Habisreutinger, S. N., Schmidt-Mende, L., Stolarczyk, J. K., Schmidt-Mende, L., Stolarczyk, J. K., & Habisreutinger, S. N. (2013). Photocatalytic Reduction of CO₂ on TiO₂ and Other Semiconductors. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(29), 7372–7408. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201207199>

- Hu, B., Guo, Q., Wang, K., & Wang, X. (2019). Enhanced photocatalytic activity of porous In₂O₃ for reduction of CO₂ with H₂O. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(8), 7950–7962. <https://doi.org/10.1007/S10854-019-01116-3>
- Huang, W., Zhang, L., Hong, J., Mo, H., Xu, C., & Zhang, Y. (2024). Enhanced photothermal catalysis for CO₂ reduction with H₂O by amphoteric metal oxides modified TiO₂. *Waste Disposal and Sustainable Energy*, 1–13. <https://doi.org/10.1007/S42768-023-00185-9>
- IEA. (2024). *CO₂ Emissions in 2023 – Analysis*. <https://www.iea.org/reports/co2-emissions-in-2023>
- Islam, S. Z., Nagpure, S., Kim, D. Y., & Rankin, S. E. (2017). Synthesis and Catalytic Applications of Non-Metal Doped Mesoporous Titania. *Inorganics* 2017, Vol. 5, Page 15, 5(1), 15. <https://doi.org/10.3390/INORGANICS5010015>
- Jain, P. C. (1993). Greenhouse effect and climate change: scientific basis and overview. *Renewable Energy*, 3(4–5), 403–420. [https://doi.org/10.1016/0960-1481\(93\)90108-S](https://doi.org/10.1016/0960-1481(93)90108-S)
- Jantarang, S., Lovell, E. C., Tan, T. H., Scott, J., & Amal, R. (2018). Role of support in photothermal carbon dioxide hydrogenation catalysed by Ni/CeTiO₂. *Progress in Natural Science: Materials International*, 28(2), 168–177. <https://doi.org/10.1016/J.PNSC.2018.02.004>
- Kadi, M. W., Ismail, A. A., Mohamed, R. M., & Bahnemann, D. W. (2018). Photodegradation of the herbicide imazapyr over mesoporous In₂O₃-TiO₂ nanocomposites with enhanced photonic efficiency. *Separation and Purification Technology*, 205, 66–73. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2018.05.013>
- Kang, L., Liu, X. Y., Wang, A., Li, L., Ren, Y., Li, X., Pan, X., Li, Y., Zong, X., Liu, H., Frenkel, A. I., & Zhang, T. (2020). Photo-thermo Catalytic Oxidation over a TiO₂-WO₃-Supported Platinum Catalyst. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(31), 12909–12916. <https://doi.org/10.1002/ANIE.202001701>
- Kattel, S., Liu, P., & Chen, J. G. (2017). Tuning Selectivity of CO₂ Hydrogenation Reactions at the Metal/Oxide Interface. *Journal of the American Chemical Society*, 139(29), 9739–9754. <https://doi.org/10.1021/JACS.7B05362>
- Kim, W., Tachikawa, T., Moon, G., Majima, T., & Choi, W. (2014). Molecular-Level Understanding of the Photocatalytic Activity Difference between Anatase and Rutile Nanoparticles. *Angewandte Chemie*, 126(51), 14260–14265. <https://doi.org/10.1002/ANGE.201406625>
- Kubacka, A., Fernández-García, M., & Colón, G. (2012). Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications. *Chemical Reviews*, 112(3), 1555–1614. <https://doi.org/10.1021/CR100454N>
- Lan, X., Tans, P., & K.W. Thoning. (2023, May). *Trends in globally-averaged CO₂ determined from NOAA Global Monitoring Laboratory measurements*. <https://doi.org/10.15138/9N0H-ZH07>
- Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL). (2023). *Materials Project - Materials Explorer*. <https://next-gen.materialsproject.org/materials>

- Li, B., Li, B., Deng, J., Gao, H., Li, Z., Xiao, Y., & Shu, C. M. (2024). Study of greenhouse gas emissions from smoldering coal fires: Estimation considering the indirect greenhouse effect of precursors. *Journal of Cleaner Production*, 443, 141113. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2024.141113>
- Li, K., An, X., Park, K. H., Khraisheh, M., & Tang, J. (2014). A critical review of CO₂ photoconversion: Catalysts and reactors. *Catalysis Today*, 224, 3–12. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2013.12.006>
- Li, M., Sun, Z., & Hu, Y. H. (2021). Catalysts for CO₂ reforming of CH₄: a review. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(21), 12495–12520. <https://doi.org/10.1039/D1TA00440A>
- Li, Z., Zhang, P., Shao, T., Wang, J., Jin, L., & Li, X. (2013). Different nanostructured In₂O₃ for photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid (PFOA). *Journal of Hazardous Materials*, 260, 40–46. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2013.04.042>
- Liu, D., Lei, W., Qin, S., Hou, L., Liu, Z., Cui, Q., & Chen, Y. (2013). Large-scale synthesis of hexagonal corundum-type In₂O₃ by ball milling with enhanced lithium storage capabilities. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(17), 5274–5278. <https://doi.org/10.1039/C3TA00182B>
- Liu, M., Piao, L., Zhao, L., Ju, S., Yan, Z., He, T., Zhou, C., & Wang, W. (2010). Anatase TiO₂ single crystals with exposed {001} and {110} facets: facile synthesis and enhanced photocatalysis. *Chemical Communications*, 46(10), 1664–1666. <https://doi.org/10.1039/B924172H>
- Mu, J., Chen, B., Zhang, M., Guo, Z., Zhang, P., Zhang, Z., Sun, Y., Shao, C., & Liu, Y. (2012). Enhancement of the visible-light photocatalytic activity of In₂O₃-TiO₂ nanofiber heteroarchitectures. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 4(1), 424–430. <https://doi.org/10.1021/AM201499R>
- Muñoz-Batista, M. J., Gómez-Cerezo, M. N., Kubacka, A., Tudela, D., & Fernández-García, M. (2014). Role of interface contact in CeO₂-TiO₂ photocatalytic composite materials. *ACS Catalysis*, 4(1), 63–72. <https://doi.org/10.1021/CS400878B>
- Nair, V., Muñoz-Batista, M. J., Fernández-García, M., Luque, R., & Colmenares, J. C. (2019). Thermo-Photocatalysis: Environmental and Energy Applications. *ChemSusChem*, 12(10), 2098–2116. <https://doi.org/10.1002/CSSC.201900175>
- Nosaka, Y., & Nosaka, A. Y. (2016). Reconsideration of Intrinsic Band Alignments within Anatase and Rutile TiO₂. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 7(3), 431–434. <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCLETT.5B02804>
- Papageorgiou, P., Zervos, M., & Othonos, A. (2011). An investigation into the conversion of In₂O₃ into InN nanowires. *Nanoscale Research Letters*, 6(1), 1–5. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-311>
- Ran, J., Jaroniec, M., Qiao, S.-Z., Ran, J., Qiao, S.-Z., Jaroniec, M., & Qiao, S. (2018). Cocatalysts in Semiconductor-based Photocatalytic CO₂ Reduction: Achievements, Challenges, and Opportunities. *Advanced Materials*, 30(7), 1704649. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201704649>
- Regalado-Vera, C. Y., Manavi, N., Zhou, Z., Wang, L. C., Diao, W., Karakalos, S., Liu, B., Stowers, K. J., Zhou, M., Luo, H., & Ding, D. (2021). Mechanistic understanding of support effect on the activity and selectivity of indium oxide catalysts for CO₂ hydrogenation. *Chemical Engineering Journal*, 426, 131767. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.131767>

- Rehman, Z. U., Bilal, M., Hou, J., Butt, F. K., Ahmad, J., Ali, S., & Hussain, A. (2022). Photocatalytic CO₂ Reduction Using TiO₂-Based Photocatalysts and TiO₂ Z-Scheme Heterojunction Composites: A Review. *Molecules* 2022, Vol. 27, Page 2069, 27(7), 2069. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES27072069>
- Reñones, P., Fresno, F., Oropeza, F. E., & de la Peña O'Shea, V. A. (2022). Improved Methane Production by Photocatalytic CO₂ Conversion over Ag/In₂O₃/TiO₂ Heterojunctions. *Materials*, 15(3), 843. <https://doi.org/10.3390/MA15030843>
- Saeidi, S., Najari, S., Fazlollahi, F., Nikoo, M. K., Sefidkon, F., Klemeš, J. J., & Baxter, L. L. (2017). Mechanisms and kinetics of CO₂ hydrogenation to value-added products: A detailed review on current status and future trends. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 80, 1292–1311. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2017.05.204>
- Saharan, V. K., Pinjari, D. V., Gogate, P. R., & Pandit, A. B. (2014). Advanced Oxidation Technologies for Wastewater Treatment: An Overview. *Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse*, 141–191. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-099968-5.00003-9>
- Sayago-Carro, R., Barba-Nieto, I., Caudillo-Flores, U., Tolosana-Moranchel, Á., Rodríguez, J. A., Fernández-García, M., & Kubacka, A. (2024). Role of Atomicity and Interface on InOx-TiO₂ Composites: Thermo-Photo Valorization of CO₂. *ACS Applied Materials and Interfaces* . <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.4C04803>
- Sayago-Carro, R., Gómez-Cerezo, M. N., Fernández-García, M., & Kubacka, A. (2023). Inverse-type CoOx-TiO₂ catalysts for the Energy-Efficient Thermo-Photo Valorization of CO₂. *Journal of Cleaner Production*, 429, 139542. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2023.139542>
- Shehzad, N., Tahir, M., Johari, K., Murugesan, T., & Hussain, M. (2018). A critical review on TiO₂ based photocatalytic CO₂ reduction system: Strategies to improve efficiency. *Journal of CO₂ Utilization*, 26, 98–122. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2018.04.026>
- Shinde, D. V., Ahn, D. Y., Jadhav, V. V., Lee, D. Y., Shrestha, N. K., Lee, J. K., Lee, H. Y., Mane, R. S., & Han, S. H. (2014). A coordination chemistry approach for shape controlled synthesis of indium oxide nanostructures and their photoelectrochemical properties. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(15), 5490–5498. <https://doi.org/10.1039/C3TA15407F>
- Sun, K., Fan, Z., Ye, J., Yan, J., Ge, Q., Li, Y., He, W., Yang, W., & Liu, C. J. (2015). Hydrogenation of CO₂ to methanol over In₂O₃ catalyst. *Journal of CO₂ Utilization*, 12, 1–6. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2015.09.002>
- Sun, K., Rui, N., Zhang, Z., Sun, Z., Ge, Q., & Liu, C. J. (2020). A highly active Pt/In₂O₃ catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol with enhanced stability. *Green Chemistry*, 22(15), 5059–5066. <https://doi.org/10.1039/D0GC01597K>
- Sun, S., Sun, H., Williams, P. T., & Wu, C. (2021). Recent advances in integrated CO₂ capture and utilization: a review. *Sustainable Energy & Fuels*, 5(18), 4546–4559. <https://doi.org/10.1039/D1SE00797A>
- Sun, Y., Zhao, Z., Zhou, R., Li, P., Zhang, W., Suematsu, K., & Hu, J. (2021). Synthesis of In₂O₃ nanocubes, nanocube clusters, and nanocubes-embedded Au nanoparticles for conductometric CO sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 345, 130433. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2021.130433>

- Suzuki, T., Watanabe, H., Ueno, T., Oaki, Y., & Imai, H. (2017). Significant Increase in Band Gap and Emission Efficiency of In₂O₃ Quantum Dots by Size-Tuning around 1 nm in Supermicroporous Silicas. *Langmuir*, 33(12), 3014–3017. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b04181>
- Tahir, M., & Amin, N. S. (2013). Advances in visible light responsive titanium oxide-based photocatalysts for CO₂ conversion to hydrocarbon fuels. *Energy Conversion and Management*, 76, 194–214. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.07.046>
- Tahir, M., Tahir, B., Saidina Amin, N. A., & Alias, H. (2016). Selective photocatalytic reduction of CO₂ by H₂O/H₂ to CH₄ and CH₃OH over Cu-promoted In₂O₃/TiO₂ nanocatalyst. *Applied Surface Science*, 389, 46–55. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.155>
- Tian, S., Yan, F., Zhang, Z., & Jiang, J. (2019). Calcium-looping reforming of methane realizes in situ CO₂ utilization with improved energy efficiency. *Science Advances*, 5(4). <https://doi.org/10.1126/SCIADV.AAV5077>
- Truong Nguyen, N., Yan, T., Wang, L., Yi Yang Loh, J., Duchesne, P. N., Mao, C., Li, P.-C., Ali, F. M., Xia, M., Ghossoub, M., Kherani, N. P., Lu, Z.-H., Ozin, G. A., Nguyen, N. T., Yan, T., Wang, L., Duchesne, P. N., Mao, C., Ali, F. M., ... Lu, Z. (2020). Plasmonic Titanium Nitride Facilitates Indium Oxide CO₂ Photocatalysis. *Small*, 16(49), 2005754. <https://doi.org/10.1002/SMLL.202005754>
- Ullah, H., Yamani, Z. H., Qurashi, A., Iqbal, J., & Safeen, K. (2020). Study of the optical and gas sensing properties of In₂O₃ nanoparticles synthesized by rapid sonochemical method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(20), 17474–17481. <https://doi.org/10.1007/S10854-020-04303-9>
- Wang, K., Jiang, R., Peng, T., Chen, X., Dai, W., & Fu, X. (2019). Modeling the effect of Cu doped TiO₂ with carbon dots on CO₂ methanation by H₂O in a photo-thermal system. *Applied Catalysis B: Environmental*, 256, 117780. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117780>
- Wang, L., Dong, Y., Yan, T., Hu, Z., Ali, F. M., Meira, D. M., Duchesne, P. N., Loh, J. Y. Y., Qiu, C., Storey, E. E., Xu, Y., Sun, W., Ghossoub, M., Kherani, N. P., Helmy, A. S., & Ozin, G. A. (2020). Black indium oxide a photothermal CO₂ hydrogenation catalyst. *Nature Communications* 2020 11:1, 11(1), 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16336-z>
- Wang, L., Liu, X., Dang, Y., Xie, H., Zhao, Q., & Ye, L. (2019). Enhanced solar induced photo-thermal synergistic catalytic CO₂ conversion by photothermal material decorated TiO₂. *Solid State Sciences*, 89, 67–73. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.12.018>
- Wang, Y., Zhao, J., Li, Y., & Wang, C. (2018). Selective photocatalytic CO₂ reduction to CH₄ over Pt/In₂O₃: Significant role of hydrogen adatom. *Applied Catalysis B: Environmental*, 226, 544–553. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.01.005>
- Wei, J., Yao, R., Han, Y., Ge, Q., & Sun, J. (2021). Towards the development of the emerging process of CO₂ heterogenous hydrogenation into high-value unsaturated heavy hydrocarbons. *Chemical Society Reviews*, 50(19), 10764–10805. <https://doi.org/10.1039/d1cs00260k>
- Wu, Y., Xu, K., Tian, J., Shang, L., Tan, K. B., Sun, H., Sun, K., Rao, X., & Zhan, G. (2024). Construction of Ni/In₂O₃ Integrated Nanocatalysts Based on MIL-68(In) Precursors for Efficient CO₂ Hydrogenation to Methanol. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 16(13), 16186–16202. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.3C19311>

- Ye, J., Liu, C., Mei, D., & Ge, Q. (2013). Active oxygen vacancy site for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation on In₂O₃(110): A DFT study. *ACS Catalysis*, 3(6), 1296–1306. <https://doi.org/10.1021/CS400132A>
- Ye, R. P., Ding, J., Gong, W., Argyle, M. D., Zhong, Q., Wang, Y., Russell, C. K., Xu, Z., Russell, A. G., Li, Q., Fan, M., & Yao, Y. G. (2019). CO₂ hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis. *Nature Communications* 2019 10:1, 10(1), 1–15. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13638-9>
- Yin, W., Wen, B., Ge, Q., Wei, X., Teobaldi, G., & Liu, L. (2020). Effect of crystal field on the formation and diffusion of oxygen vacancy at anatase (101) surface and sub-surface. *Progress in Natural Science: Materials International*, 30(1), 128–133. <https://doi.org/10.1016/J.PNSC.2020.01.001>
- Zeng, X., Meng, X., Jiang, W., Ling, M., Yan, L., & Liang, C. (2021). In-situ constructing polyacrylamide interphase enables dendrite-free zinc anode in aqueous batteries. *Electrochimica Acta*, 378, 138106. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138106>
- Zhang, F., Li, Y. H., Qi, M. Y., Yamada, Y. M. A., Anpo, M., Tang, Z. R., & Xu, Y. J. (2021). Photothermal catalytic CO₂ reduction over nanomaterials. *Chem Catalysis*, 1(2), 272–297. <https://doi.org/10.1016/J.CHECAT.2021.01.003>
- Zhang, J., Li, Y., Sun, J., Chen, H., Zhu, Y., Zhao, X., Zhang, L. C., Wang, S., Zhang, H., Duan, X., Shi, L., Zhang, S., Zhang, P., Shao, G., Wu, M., Wang, S., & Sun, H. (2022). Regulation of energetic hot carriers on Pt/TiO₂ with thermal energy for photothermal catalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 309, 121263. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2022.121263>
- Zhang, L., Kong, G., Meng, Y., Tian, J., Zhang, L., Wan, S., Lin, J., Wang, Y., Kong, G., Meng, Y., Tian, J., Zhang, L., Wan, S., Lin, J., & Wang, Y. (2017). Direct Coupling of Thermo- and Photocatalysis for Conversion of CO₂-H₂O into Fuels. *ChemSusChem*, 10(23), 4709–4714. <https://doi.org/10.1002/CSSC.201701472>
- Zhang, Y., Wang, L., Li, S., Yang, S., & Liu, H. (2024). Au/ZnO/In₂O₃ nanoparticles for enhanced isopropanol gas sensing performance. *RSC Advances*, 14(5), 3044–3051. <https://doi.org/10.1039/D3RA07507A>
- Zhou, X., Wu, J., Li, Q., Zeng, T., Ji, Z., He, P., Pan, W., Qi, X., Wang, C., & Liang, P. (2017). Carbon decorated In₂O₃/TiO₂ heterostructures with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity. *Journal of Catalysis*, 355, 26–39. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.09.006>
- Ziemba, M., Radtke, M., Schumacher, L., & Hess, C. (2022). Elucidating CO₂ Hydrogenation over In₂O₃ Nanoparticles using Operando UV/Vis and Impedance Spectroscopies. *Angewandte Chemie International Edition*, 61(39), e202209388. <https://doi.org/10.1002/anie.202209388>