

# Fotocatálisis para la Producción de Combustibles Solares

<sup>1</sup>Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México. Priv. Xochicalco S/N, 62580 Temixco, Morelos, México.

<sup>2</sup>Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas. Libramiento Norte Poniente No. 1150, Col. Lajas Maciel, 29000, Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, México

## Introducción

La preocupación por el calentamiento global y la seguridad energética ha llevado a la búsqueda de fuentes alternativas a los combustibles fósiles.

La razón principal del calentamiento global es el aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), principalmente dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) a la atmósfera, a partir del uso de combustibles fósiles para la producción de energía y otras actividades humanas diarias.

Es preocupante que el aumento de la concentración global de  $\text{CO}_2$  haya mostrado una tendencia en aumento en los últimos 20 años <sup>[1]</sup>, reflejado en una aceleración en el calentamiento global y un aumento en la temperatura promedio de la Tierra.

Lo que ha provocado diversos problemas como derretimiento de polos, olas de calor, inundaciones y desaparición de algunas especies de plantas y animales.

Por lo tanto, existe una necesidad urgente de mitigar las emisiones de gases de efecto invernadero, como el  $\text{CO}_2$ .

Para ello, existen tecnologías de mitigación de este gas, como su captura y almacenaje en depósitos subterráneos, sin embargo, estas prácticas no son una completa solución.

Otra alternativa es convertir el  $\text{CO}_2$  en productos químicos útiles, sobre todo en compuestos basados en carbono de uso energético, ya que el carbono es el elemento principal de los combustibles fósiles.

La fotocatálisis (reacción química acelerada en presencia de luz) ha atraído mucho interés en todo el mundo ya que puede utilizar la energía solar, la cual es la fuente más abundante de energía en la Tierra y por lo tanto contribuir a la disminución de

la contaminación ambiental. En particular, el proceso de fotoreducción de  $\text{CO}_2$ , se basa en la transformación de moléculas de  $\text{CO}_2$  en compuestos orgánicos en presencia de luz solar o artificial; por lo que no solo puede convertir directamente la energía solar en energía química estable, sino que también puede minimizar el nivel de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera.

Este proceso es conocido como fotocátalisis, que coloquialmente se llama fotosíntesis artificial, por su semejanza con el proceso de fotosíntesis natural de las plantas (Figura 1).

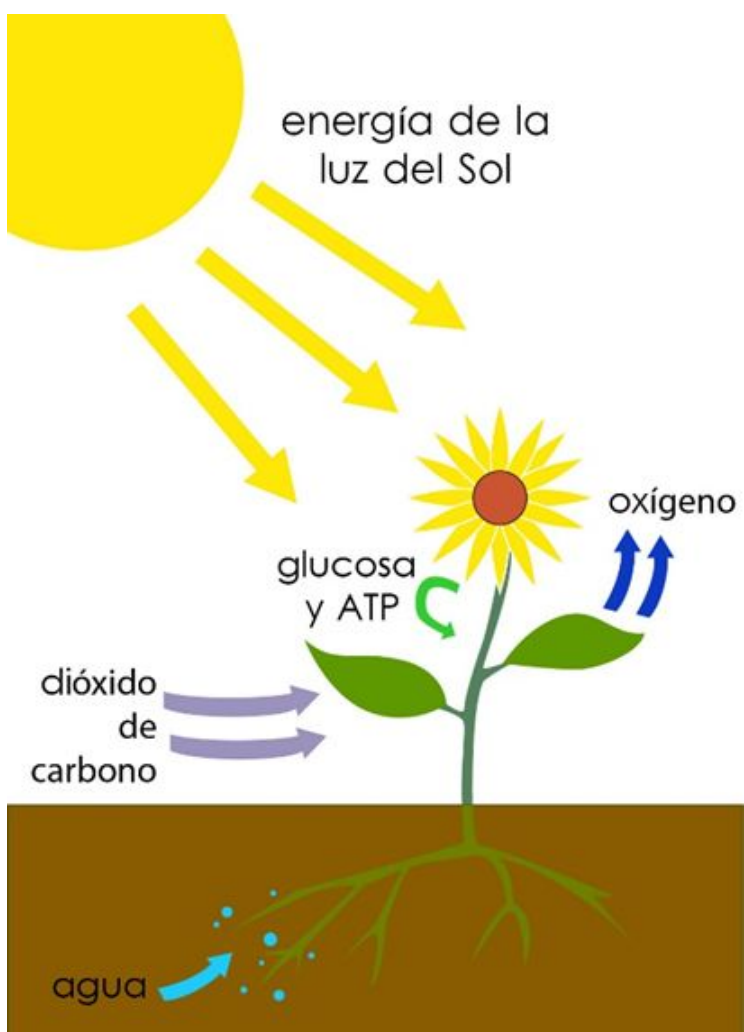


Figura 1. Proceso de fotosíntesis natural de las plantas. Fuente: [2]

Para la fotocátalisis, es necesario utilizar un material que sirva como acelerador de la reacción química, denominado catalizador, que por lo general es un material semiconductor.

Los materiales semiconductores poseen propiedades particulares al interaccionar con la luz debido a su sensibilidad a esta, por lo que se aplican en diferentes tecnologías como la fotovoltaica, la fotocatalítica y la térmica.



Dentro de los semiconductores más utilizados en fotocátalisis sobresale el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y el óxido de cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), debidos a su excelente eficiencia de reducción de  $\text{CO}_2$ , alta estabilidad, no toxicidad, fácil síntesis y bajo costo.

Aunque también varios fotocatalizadores han sido estudiados como: óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ), trióxido de indio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), sulfuro de cadmio ( $\text{CdS}$ ), óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ), sulfuro de zinc ( $\text{ZnS}$ ), trióxido de wolframio ( $\text{WO}_3$ ).

El presente artículo tiene como objetivo explicar de forma general los conceptos relacionados con la producción de combustibles solares, el proceso de fotocátalisis, la fotoreducción de  $\text{CO}_2$ , así como, los semiconductores más utilizados en los procesos fotocatalíticos, haciendo énfasis en el  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

## ¿Qué es la fotocátalisis?

La palabra fotocátalisis está formada por las palabras “foto” que significa luz en griego y “catálisis” que se traduce como “degradación completa” en latín, en otras palabras, se trata de una reacción química acelerada por la luz.

El proceso de fotocátalisis parte del principio de utilizar la energía solar similar a la forma en que funciona la fotosíntesis natural.

Al igual que esta, la luz (proveniente del Sol o de lámparas) es capaz de convertir el  $\text{CO}_2$  absorbido en materia orgánica. Es decir, la fotocatalisis se considera una reacción fotoquímica porque transforma la energía luminosa en energía química.

Por otro lado, las propiedades del semiconductor seleccionado para el proceso de fotocatalisis, afectan la velocidad de reacción, la selectividad hacia un producto orgánico y la eficiencia de conversión o rendimiento del producto final.

Entre las propiedades más importantes está la energía de banda prohibida ( $E_g$ ), ya que determina el intervalo de absorción de la luz (es decir, en la región ultravioleta o visible) y la energía requerida para que se lleve a cabo la fotogeneración de especies con carga.

Como se observa en la Figura 2, en la superficie irradiada del semiconductor ocurren ciertas reacciones de reducción y oxidación (conocidas también como reacciones redox).

Por lo que el proceso de reacción fotocatalítica incluye principalmente tres pasos clave: (1) la absorción de la luz en la superficie del fotocatalizador, con una energía igual o superior a la energía de banda prohibida y se generan especies con carga negativa y positiva, denominados pares electrón-hueco (representados  $e^-$  y  $h^+$  respectivamente); (2) los pares electrón-hueco se separan, y los electrones y huecos se transportan hacia la banda de conducción

(BC) y la banda de valencia (BV) respectivamente; (3) se adsorbe el  $\text{CO}_2$  en la superficie del fotocatalizador y se lleva a cabo la reacción de oxidación/reducción para generar los productos (combustibles solares)<sup>[3]</sup>.

También puede suceder que si los electrones y huecos no encuentran sitios activos para reaccionar se recombinan (vuelven a quedar como pares electrón-hueco) antes de llegar a la superficie y únicamente se convertirá la energía solar en forma de calor, disminuyendo la eficiencia del fotocatalizador

En el proceso fotocatalítico para la producción de combustibles solares, el compuesto  $\text{CO}_2$  se reduce químicamente (gana electrones); para que esto se lleva a cabo es necesario que en el medio existan agentes de sacrificio, es decir, los compuestos a oxidar (que pierden electrones) para que se ejecuten las reacciones deseadas y quede balanceada la ecuación final de los productos.

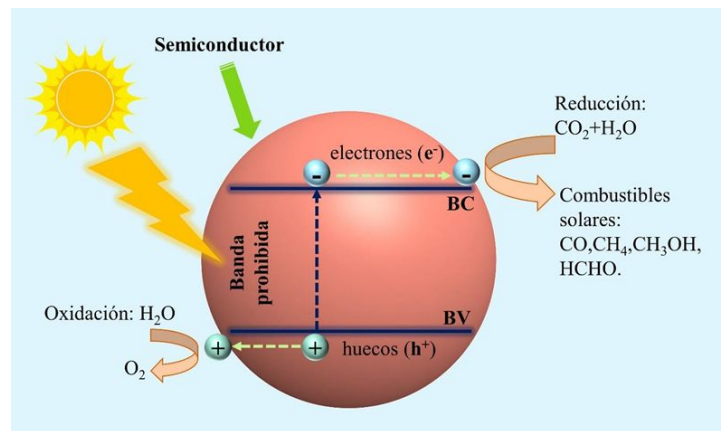


Figura 2.

Esquema del proceso fotocatalítico de un semiconductor (hecho por autoras)

También puede suceder que si los electrones y huecos no encuentran sitios activos para reaccionar se recombinan (vuelven a quedar como pares electrón-hueco) antes de llegar a la superficie y únicamente se convertirá la energía solar en forma de calor, disminuyendo la eficiencia del fotocatalizador





# Combustibles solares y fotoreducción de CO<sub>2</sub>

Los combustibles solares son los productos que se obtienen a partir de una reducción fotocatalítica o fotoreducción de CO<sub>2</sub>.

En general, la absorción de luz solar o de lámparas, la separación de carga y la reacción en la superficie del fotocatalizador son los pasos cruciales para convertir de manera eficaz el CO<sub>2</sub> en combustibles solares como hidrógeno (H<sub>2</sub>), CH<sub>4</sub> (metano), HCOOH (ácido fórmico), HCHO (formaldehído) y CH<sub>3</sub>OH (metanol).

Dado que la reducción de CO<sub>2</sub> se realiza comúnmente en agua, esta es la responsable de suministrar los hidrógenos necesarios para la formación de varios productos. Mientras que, la función de la energía luminosa es incitar el transporte de electrones y huecos; los electrones fotogenerados (e<sup>-</sup>) se transfieren a las moléculas de CO<sub>2</sub> adsorbidas e inician la reducción de CO<sub>2</sub> y los huecos fotogenerados (h<sup>+</sup>) se consumen para oxidar agua (H<sub>2</sub>O) en O<sub>2</sub>.

La molécula de CO<sub>2</sub> se puede reducir a varios productos dependiendo de la disponibilidad de electrones y huecos y la fuerza de enlace del producto formado.

El CO<sub>2</sub> es una molécula covalente extremadamente estable, por lo que necesita mucha energía para su transformación y más de un electrón para producir algún compuesto químico.

Por ejemplo, la transformación de CO<sub>2</sub> en su producto altamente reducido metano (CH<sub>4</sub>) se requiere de ocho electrones, mientras que el metanol de seis electrones o el ácido fórmico de dos electrones.

En la Tabla 1 se muestran algunos combustibles solares que se pueden obtener mediante reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> en agua, así como la fotooxidación de esta. Tabla 1. Reducción de CO<sub>2</sub> a varios combustibles solares<sup>[4]</sup>.

Actualmente los rendimientos alcanzados para la obtención de combustibles solares por fotoreducción de CO<sub>2</sub> se encuentran en el orden de los micromoles (μmol/g.h); entre los compuestos químicos generados con mayor frecuencia se encuentran: el metano, metanol e hidrógeno.

Compuesto	Fórmula química	Reacción
Hidrógeno	H <sub>2</sub>	2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub>
Ácido fórmico	HCOOH	CO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → HCOOH
Formaldehído	HCHO	CO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> → HCHO + H <sub>2</sub> O
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	CO <sub>2</sub> + 6H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> → CH <sub>3</sub> OH + H <sub>2</sub> O
Metano	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> + 8H <sup>+</sup> + 8e <sup>-</sup> → CH <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O

Algunos rendimientos reportados en la literatura son: 1.42 μmol/g·h para CH<sub>4</sub>, 5.7 μmol para H<sub>2</sub>, 2.94 μmol/g·h para CH<sub>3</sub>OH usando fotocatalizadores como Pt-Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O/WO<sub>3</sub> y GO-Cu<sub>2</sub>O respectivamente <sup>[5]-[7]</sup>.

## Semiconductores para Fotocatálisis

Varios fotocatalizadores han sido estudiados como es el caso del: TiO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O, MgO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdS, ZnO, ZnS, WO<sub>3</sub>, todos ellos con la capacidad de generación de portadores de carga después de la absorción de luz, para posteriormente participar en reacciones redox para la formación de productos <sup>[8]</sup>.

### Dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>)

Uno de los fotocatalizadores más eficientes y estudiados en la descomposición de contaminantes orgánicos es el TiO<sub>2</sub>, debido a que es inerte química y biológicamente, de bajo costo, no tóxico, altamente fotoreactivo, fotoestable y anfótero, es decir, que puede actuar como un ácido o una base según la sustancia con la que esté reaccionando.

El TiO<sub>2</sub> es un semiconductor tipo n, el cual, es posible obtener a temperaturas relativamente bajas (menor a 550 °C), y que ha logrado ser utilizado a nivel comercial debido a que presenta una actividad fotocatalítica superior gracias a que posee una mayor área superficial y una mayor cantidad de sitios activos para la adsorción para la catálisis <sup>[9], [10]</sup>.

### Óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )

El  $\text{Cu}_2\text{O}$  es un fotocatalizador prometedor para la reducción de  $\text{CO}_2$ , siendo un semiconductor tipo p con una banda prohibida de 2.2 eV que absorbe eficientemente el rango visible del espectro solar.

Es un material ampliamente sintetizado para la fotocatálisis debido a que es fácil controlar su morfología y tamaño de partícula bajo condiciones de síntesis a temperaturas a partir de los  $60^\circ\text{C}$  por periodos de tiempo desde 10 min <sup>[11]</sup>.

### **Creado hace 27 años, el laboratorio de hidrógeno del Instituto de Energías Renovables de la UNAM.**

Está enfocado a formar estudiantes de maestría y doctorado de excelencia, logrando avances importantes en la generación de hidrógeno y en la ahora incorporada línea de investigación de reducción de  $\text{CO}_2$ . Sintetizando materiales por métodos químicos existentes como sol-gel, microondas, hidrotermal y síntesis verde (biosíntesis).

Preparando fotocatalizadores como  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , aplicados a la reducción de  $\text{CO}_2$  y producción de  $\text{H}_2$ , obteniendo productos como: metanol (354.7  $\mu\text{mol/g}$ ), formaldehído (0.3  $\mu\text{mol/g}$ ), ácido fórmico (26,654.0  $\mu\text{mol/g}$ ) e hidrógeno 789.8 ( $\mu\text{mol/g}$ ).

Pero nuestro mayor orgullo son los alumnos de nuestro grupo de trabajo, quienes han continuado estas líneas de investigación en otras dependencias, formando con éxito sus propios grupos de investigación.



Figura 3. Reactor de fotoreducción de  $\text{CO}_2$  montado en el laboratorio de hidrógeno del IER-UNAM

Aportando no sólo avances en la ciencia, sino, además, incrementando nuestras redes de colaboración en México y el mundo, proponiendo materiales que sean más activos con la luz solar para que sean procesos económicamente viables y rentables.

## **Bibliografía**

- [1] Y. W. Teh, M. K. T. Chee, X. Y. Kong, S.-T. Yong, and S.-P. Chai, "An insight into perovskite-based photocatalysts for artificial photosynthesis," *Sustainable Energy Fuels*, vol. 4, no. 3, pp. 973–984, 2020, doi: 10.1039/C9SE00526A.
- [2] R. G. Alonso, "La Fotosíntesis: ¿Qué es? ¿Cómo se Produce? ¿Qué Etapas tiene?," *Sembrar100*. <https://www.sembrar100.com/fotosintesis/> (accessed Mar. 04, 2022).
- [3] X. He and C. Zhang, "Recent advances in structure design for enhancing photocatalysis," *J Mater Sci*, vol. 54, no. 12, pp. 8831–8851, Jun. 2019, doi: 10.1007/s10853-019-03417-8.
- [4] E. Gong et al., "Solar fuels: research and development strategies to accelerate photocatalytic  $\text{CO}_2$  conversion into hydrocarbon fuels," *Energy Environ. Sci.*, p. 10.1039.D1EE02714J, 2022, doi: 10.1039/D1EE02714J.
- [5] Z. Xiong et al., "Selective photocatalytic reduction of  $\text{CO}_2$  into  $\text{CH}_4$  over Pt-Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> nanocrystals: The interaction between Pt and Cu<sub>2</sub>O cocatalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 202, pp. 695–703, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.10.001.
- [6] W. Shi et al., "Controllable synthesis of Cu<sub>2</sub>O decorated WO<sub>3</sub> nanosheets with dominant (0 0 1) facets for photocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction under visible-light irradiation," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 243, pp. 236–242, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.09.076.
- [7] I. Shown et al., "Highly Efficient Visible Light Photocatalytic Reduction of  $\text{CO}_2$  to Hydrocarbon Fuels by Cu-Nanoparticle Decorated Graphene Oxide," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 11, pp. 6097–6103, Nov. 2014, doi: 10.1021/nl503609v.
- [8] A. Bhattacharya and A. Selvaraj, "Photocatalytic conversion of  $\text{CO}_2$  into beneficial fuels and chemicals – a new horizon in atmospheric  $\text{CO}_2$  mitigation," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 156, pp. 256–287, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.psep.2021.10.003.
- [9] K. Madhusudan Reddy, C. V. Gopal Reddy, and S. V. Manorama, "Preparation, Characterization, and Spectral Studies on Nanocrystalline Anatase TiO<sub>2</sub>," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 158, no. 2, pp. 180–186, May 2001, doi: 10.1006/jssc.2001.9090.
- [10] Q. Zhou, H. Zhang, Y. Wang, and X. Zhou, "Studies on the interaction of interface between morin and TiO<sub>2</sub>," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 72, no. 1, pp. 110–114, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.saa.2008.08.012.
- [11] Y.-H. Zhang et al., "Facile synthesis of hollow p-Cu<sub>2</sub>O/n-ZnO microspheres with enhanced photocatalytic  $\text{H}_2$  production," *Chemical Physics Letters*, vol. 734, p. 136748, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.cplett.2019.136748.