

Combustibles solares

Los combustibles solares son una alternativa para contrarrestar el problema del cambio climático; para producirlos se emplea energía solar y materiales semiconductores. En este artículo se describe el fenómeno de fotocátalisis y su importancia para la obtención de combustibles solares a partir de CO_2 . Al final, se aborda la situación actual de este campo de estudio y sus perspectivas de desarrollo.

Introducción

Las fuentes de suministro energético en el mundo son principalmente aquellas no renovables, como los combustibles fósiles. Cada año las cifras de consumo energético aumentan, y al mismo tiempo crece la generación de contaminantes atmosféricos como los gases de efecto invernadero; en especial, el dióxido de carbono (CO_2). Estos gases provocan varios problemas simultáneos, relacionados con el incremento de la temperatura en el planeta; lo anterior trae como consecuencia el derretimiento de los polos, así como la desaparición de varias especies de plantas y animales.

Para contrarrestar esta situación existen diversas tecnologías de mitigación del CO_2 , como su captura y almacenaje en depósitos subterráneos; sin embargo, esta práctica no representa una solución por completo. Otra alternativa es transformar el CO_2 en nuevos compuestos, sobre todo en compuestos orgánicos de uso energético, ya que el carbono es el constituyente principal de los combustibles. Así, una forma limpia y responsable de obtener combustibles a partir del CO_2 es mediante el uso y la transformación de la energía solar; la producción de estos combustibles solares es un campo de estudio relativamente nuevo.

En general, los combustibles solares se basan en el aprovechamiento de la energía solar para transformar las moléculas de CO_2 en compuestos orgánicos de uso energético; esto se lleva a cabo mediante un proceso conocido como fotocátalisis, que coloquialmente se llama fotosíntesis artificial, por analogía con el proceso de alimentación de las plantas. Para la fotocátalisis es indispensable utilizar un material que sirva como intermediario, denominado catalizador, que suele ser un

material semiconductor. Los materiales semiconductores tienen propiedades peculiares al interactuar con luz, las cuales se aplican en diversas tecnologías, como la fotovoltaica, la termoeléctrica y la fotocatalítica. De entre los semiconductores más usados para la fotocatalisis destaca el dióxido de titanio (TiO_2), debido a su alta eficiencia y porque, además, se caracteriza por ser de poca toxicidad, bajo costo, fácil preparación y elevada estabilidad.

En este artículo se presentará un resumen de los conceptos más importantes relacionados con los combustibles solares, el proceso de fotocatalisis y la fotorreducción de CO_2 . Asimismo, se describirán los materiales semiconductores fotocatalíticos más empleados, con especial énfasis en el TiO_2 . También se brindará información acerca de los materiales emergentes en este campo de estudio, así como los dispositivos utilizados en estas tecnologías. Por último, se discutirán las perspectivas para la producción de combustibles solares mediante el aprovechamiento de los procesos fotocatalíticos.

■ ■ ■ **Fotocatalisis**

La fotocatalisis es el proceso mediante el cual un compuesto reacciona con la energía luminosa para generar diversos productos. Esta energía puede provenir del Sol o incluso de lámparas. Asimismo, se usa un material semiconductor (también llamado catalizador o fotocatalizador) que captura la energía luminosa y permite acelerar la transformación, el cual se considera un material intermediario, ya que no se consume al término de la reacción.

Para describir el proceso de fotocatalisis es fundamental conocer las características del material semiconductor empleado, ya que de él dependerán la velocidad de la reacción, la selectividad hacia un producto y, principalmente, la eficiencia de conversión final. La propiedad más importante es su energía de ancho de banda prohibida, la cual es un valor intrínseco que el material necesita para poder intervenir en la reacción.

Ahora bien, en la superficie del semiconductor ocurren ciertos fenómenos que permiten que la reacción se lleve a cabo. En la Figura 1 se muestra un

esquema ilustrativo del proceso general de obtención de combustibles solares a partir de la fotocatalisis. Primero, al incidir la luz sobre el material, ésta es absorbida y se generan especies con carga negativa y positiva, llamadas electrones y huecos, respectivamente (e^- y h^+). Los electrones y huecos pueden participar en diversos procesos de oxidación y reducción, pero si no encuentran sitios para reaccionar se recombinarán nuevamente; derivado de lo anterior, no se efectuará ningún cambio importante, sino que únicamente se entregará la energía solar en forma de calor (Tahir y Amin, 2013a). Por ello, es importante que el medio en el que se encuentre el fotocatalizador sea el adecuado para facilitar la reacción, ya que la recombinación de las cargas es un fenómeno que se desea evitar.

Durante la fotocatalisis, el CO_2 es el compuesto que se va a reducir químicamente; por lo tanto, se tiene la condición de que en el medio existan agentes de sacrificio (es decir, los compuestos a oxidar) para que se efectúen las reacciones deseadas y quede balanceada la ecuación final de los productos. Por lo general, estos agentes de sacrificio son provistos por el medio de reacción; por ejemplo, el agua puede funcionar como agente a oxidar o a reducir, dependiendo de la selectividad del catalizador, que a su vez puede generar nuevas especies con carácter reactivo que intervienen en el proceso, como el peróxido de hidrógeno.

■ ■ ■ **Combustibles solares y fotorreducción de CO_2**

Los combustibles solares son compuestos que se obtienen mediante una reacción fotoquímica que utiliza la energía solar; debido a que se emplea el CO_2 como reactivo inicial, el proceso es conocido como fotosíntesis artificial. Cuando el agua es el medio en el cual se producen los combustibles solares, ésta provee los hidrógenos necesarios para la formación de diversos compuestos. Por su parte, la fuente de energía es la radiación solar, que es habitualmente empleada por el material semiconductor para facilitar el transporte de los electrones y oxidar el agua en el proceso.

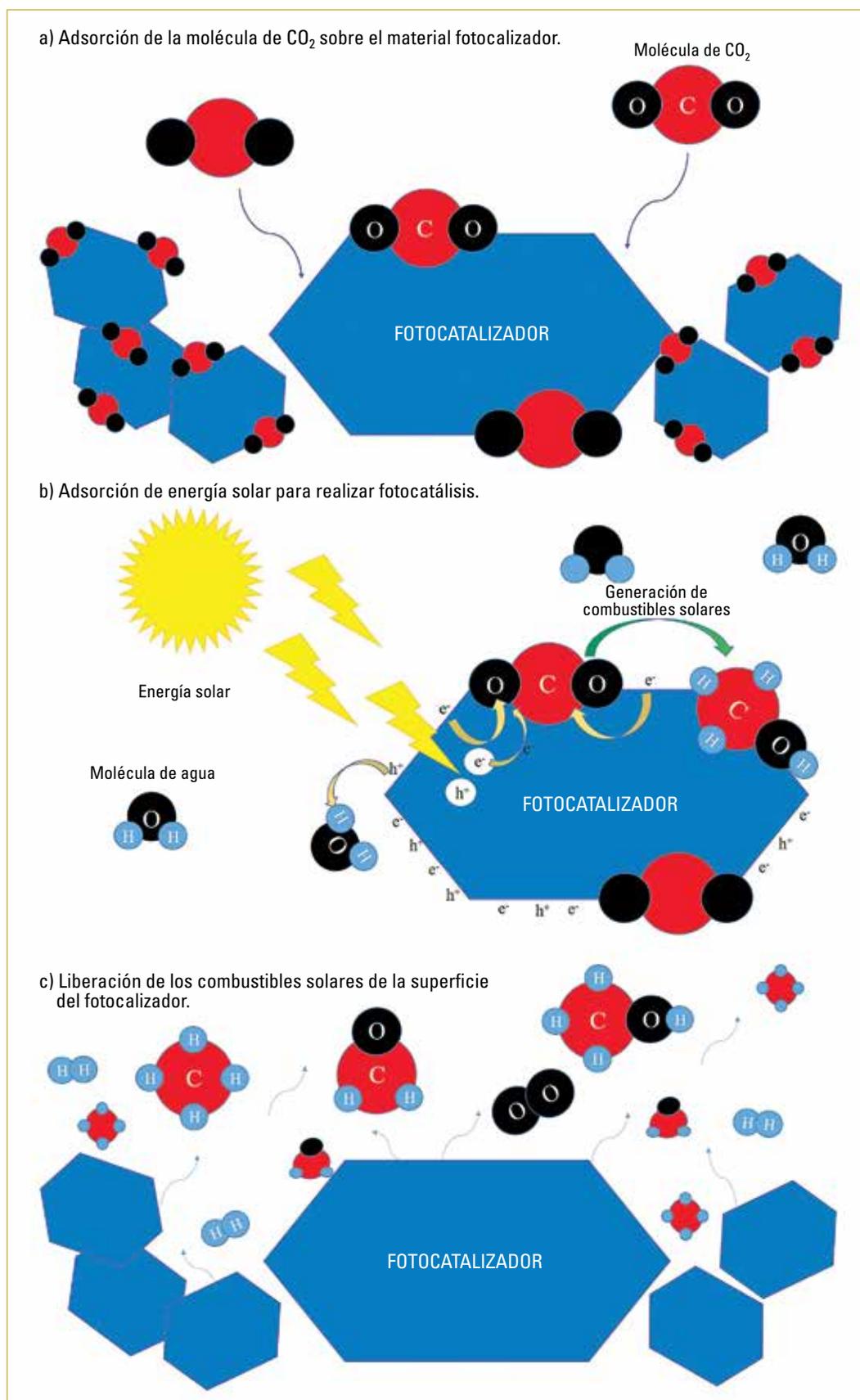


Figura 1. Esquema ilustrativo del proceso fotocatalítico para generar combustibles solares a partir de CO_2 .

Tabla 1. Algunos combustibles solares que se pueden obtener mediante procesos fotocatalíticos.

Compuesto	Fórmula química	Electrones necesarios	Hidrógenos necesarios	Reacción
Hidrógeno	H ₂	2	2	2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂
Ácido fórmico	HCOOH	2	2	CO ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → HCOOH
Formaldehído	HCHO	4	4	CO ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ → HCHO + H ₂ O
Metanol	CH ₃ OH	6	6	CO ₂ + 6H ⁺ + 6e ⁻ → CH ₃ OH + H ₂ O
Metano	CH ₄	8	8	CO ₂ + 8H ⁺ + 8e ⁻ → CH ₄ + 2H ₂ O

Adaptada de Tahir y Amin (2013b).

El CO₂ es muy estable, por lo que su transformación requiere por lo general de mucha energía y más de un electrón para producir algún compuesto; por ejemplo, la obtención de metanol requiere de seis electrones, mientras que para producir metano se necesitan ocho electrones. En la Tabla 1 están enlistados algunos combustibles solares que se pueden obtener mediante el proceso de fotorreducción de CO₂ y fotooxidación del agua.

Para que la reducción de CO₂ a combustibles solares sea efectiva, es necesario que el compuesto se encuentre **adsorbido** sobre la superficie del material catalizador. Esto ocurre cuando el compuesto se encuentra retenido en la superficie de algún material; una vez adsorbido, se pueden efectuar transferencias de electrones sobre los reactivos. Una buena adsorción y transferencia de electrones se logra mediante el diseño y la síntesis de materiales semiconductores, ya que de ellos dependerá lo efectivas que sean las reacciones. Existe una gran variedad de fotocatalizadores que se pueden emplear y que, a su vez, permiten diversas modificaciones que los proveen de características muy especiales para su potencial aprovechamiento en la obtención de combustibles solares.

Actualmente, los rendimientos alcanzados para la obtención de combustibles solares mediante fotocatalisis heterogénea se encuentran en el orden de micromoles por hora de reacción y gramo de catalizador empleado; o bien, en su defecto, por cm² de área expuesta para películas delgadas (μmol h⁻¹g_{cat}⁻¹ o μmol h⁻¹cm⁻²). Los compuestos generados con mayor frecuencia son: metanol, formaldehído, me-

tano e hidrógeno molecular, por lo que se requiere proveer al sistema fotocatalítico de mecanismos que faciliten la conversión de dos de las moléculas más estables termodinámicamente: el agua y el CO₂, cuyas transformaciones alcanzadas hasta el momento son menores de 1%, sumado a tasas de reacción muy bajas.

■ **Semiconductores en fotocatalisis**

■ Los semiconductores son materiales con propiedades eléctricas que se encuentran entre aquellas de los materiales conductores (es decir, que conducen la electricidad, como el cobre) y las de los aislantes (que no conducen la electricidad; por ejemplo, los plásticos). Estos materiales semiconductores tienen diversas aplicaciones, las cuales incluyen celdas solares, dispositivos electrónicos, sensores, etcétera. Gracias a sus propiedades eléctricas y ópticas, son los más utilizados en los procesos fotocatalíticos; sobre todo, se emplean aquellos que tienen un exceso de electrones en su estructura, los cuales son denominados semiconductores tipo n. En particular, los materiales más estudiados son los semiconductores de óxidos metálicos y los sulfuros; sin embargo, recientemente otros materiales han atraído el interés en este campo, como el nitruro de carbono, nanotubos de carbono, óxido de grafeno, nanopartículas metálicas, entre otros.

Ahora bien, el proceso de obtención de combustibles solares requiere de una cadena de pasos para que se lleve a cabo una conversión completa. Primero, debe ocurrir la adsorción de la molécula de

■ **Adsorber**

Retener moléculas, átomos o iones en la superficie de un cuerpo; la retención es favorecida por enlaces de baja energía, sin llegar a reaccionar químicamente.



CO_2 sobre la superficie del material fotocatalítico, ya que es ahí donde es susceptible a ser reducida por los electrones disponibles. Segundo, los electrones disponibles para reaccionar deben ser generados por la absorción de luz en el material semiconductor (fotogeneración). Tercero, debe ocurrir la reacción de reducción de la molécula de CO_2 adsorbida, y para completar el balance de cargas del catalizador debe haber una reacción de oxidación del agua (agente de sacrificio). Por último, después de la reducción, el producto obtenido debe ser **desorbido** de la superficie del catalizador para separar el compuesto convertido. Todos estos pasos tendrán un impacto en el rendimiento final de los combustibles. Para encontrar información más detallada recomendamos consultar el trabajo de Marszewski y cols. (2015).

Una estrategia para mejorar el rendimiento fotocatalítico se basa en la síntesis de los fotocatalizadores, es decir, los materiales que hacen posible que la reacción se lleve a cabo. Estos materiales deben sin-

tetizarse de tal forma que posean la mayor cantidad de área activa para que ocurra la fotorreducción de CO_2 . A su vez, esta área activa está relacionada con ciertas caras o planos cristalinos de los materiales. Existen varias técnicas de obtención de los semiconductores: tanto físicas (evaporación física de vapor y erosión catódica) como químicas (sol-gel, baño químico, sonoquímica y síntesis hidrotérmica). En particular, la sonoquímica es una técnica de síntesis de materiales muy reciente que utiliza las ondas sonoras para crear reacciones químicas, mediante la propagación de las ondas en el medio de reacción; en el interior del medio de reacción se generan miles de pequeñas burbujas (cavitación acústica) que producen alteraciones instantáneas de presión y temperatura.

De entre todos los materiales que pueden ser usados para la producción de combustibles solares destaca el TiO_2 , el cual es un semiconductor tipo n que requiere de gran energía para ser activado, pre-

Desorber

Liberar de la superficie de un cuerpo moléculas, átomos o iones de otro cuerpo.

senta poca absorción de luz y se distingue por una rápida desaparición de su electrón fotogenerado. Pese a lo anterior, tiene altas tasas de conversión de productos mediante procesos de fotocatalisis y es ampliamente utilizado debido a su poca toxicidad, fácil preparación y bajo costo. El TiO_2 se ha combinado con diversos semiconductores para mejorar sus propiedades catalíticas. Además, también se ha modificado con otros tipos de compuestos, como materiales derivados del grafeno o nanopartículas de diferentes materiales; a este tipo de combinación de materiales se le conoce como compositos.

Existen otros semiconductores apropiados para la fotorreducción de CO_2 , como el sulfuro de cadmio, óxido de bismuto, óxido de hierro, óxido de tungsteno, etcétera. Todos estos semiconductores tienen unas propiedades muy específicas y una de las más importantes es el potencial de su banda de conducción; esto es, la mínima cantidad de energía que debe tener un electrón que ha sido excitado para poder reducir el CO_2 . Además, los fotocatalizadores deben tener tiempos de vida elevados, lo que significa que el tiempo en el cual funcionen apropiadamente sea lo más grande posible. Lo más usual es que los catalizadores tienden a perder parte de esas áreas activas para llevar a cabo las reacciones, por lo que disminuyen la conversión de los reactivos y se generan menos productos. Adicionalmente, se desea que tengan bajos costos, poca toxicidad y sean relativamente baratos de producir y mantener.

Todo lo anteriormente mencionado se puede unificar en un dispositivo fotocatalítico que aproveche las características más importantes de los semiconductores y de la energía solar. Los fotorreactores son dispositivos en los cuales se producen los combustibles solares, y en general todos los tipos de procesos fotocatalíticos. En estos dispositivos deben estar en contacto el CO_2 , el fotocatalizador, el medio de reacción y la energía solar. La principal característica de los fotorreactores es que deben tener una ventana por la cual pueda pasar la radiación a utilizar; lo más usual son las ventanas fabricadas con cuarzo (SiO_2 cristalino), ya que en la mayoría de los fotorreactores el TiO_2 es el semiconductor catalizador, y este

material requiere de ventanas muy transparentes a la alta energía.

En general, los fotorreactores pueden ser clasificados de dos formas: sistemas de tres fases y sistemas de dos fases (véase la Figura 2). Una fase se refiere al estado en el que se encuentra una sustancia (sólido, líquido o gaseoso). Así, la configuración de un fotorreactor de tres fases consta de una solución acuosa en constante agitación, en la cual el CO_2 es burbujeado (flujo continuo) o recirculado (flujo semi-continuo); el fotocatalizador está disperso en la solución, debido a la agitación constante, y se asegura la saturación de CO_2 por regulación de la presión. En estos reactores, un aspecto importante por considerar durante su construcción es la baja solubilidad del CO_2 en agua a condiciones ambientales de presión y temperatura, así como valores de pH ácidos (alrededor de 30 mmoles por litro). Con la finalidad de mejorar tal solubilidad, y obtener mejores resultados de fotoconversión, por lo general se utilizan valores de pH básicos, aunque se corre el riesgo de generar otras especies que son más estables que el CO_2 y, por lo tanto, más difíciles de reducir. Además, en los fotorreactores se pueden utilizar bajas temperaturas (alrededor de $10\text{ }^\circ\text{C}$) y presiones elevadas de CO_2 , así como también es posible variar el flujo del mismo gas.

Por otra parte, en los reactores de dos fases el CO_2 es suministrado al reactor junto con vapor de agua (es decir, CO_2 humidificado). El fotocatalizador se encuentra en fase sólida y está confinado en un volumen pequeño, como en una película delgada o soportado en materiales inertes (por ejemplo, camisas, fibras o monolitos). En comparación con los otros reactores, los de dos fases tienen varias ventajas, como su aumento en la velocidad de reacción, su alto rendimiento, su selectividad y una fácil separación de los productos. Los sistemas bifásicos constan de un aparato de flujo, en el cual el fotocatalizador es alimentado con una mezcla reactiva de agua y CO_2 ; por lo general, el CO_2 es obtenido a presión saturada haciendo burbujear el gas en una columna de agua mantenida a temperatura constante.

Todas las características mencionadas de los dos tipos de reactores y los fotocatalizadores tendrán un

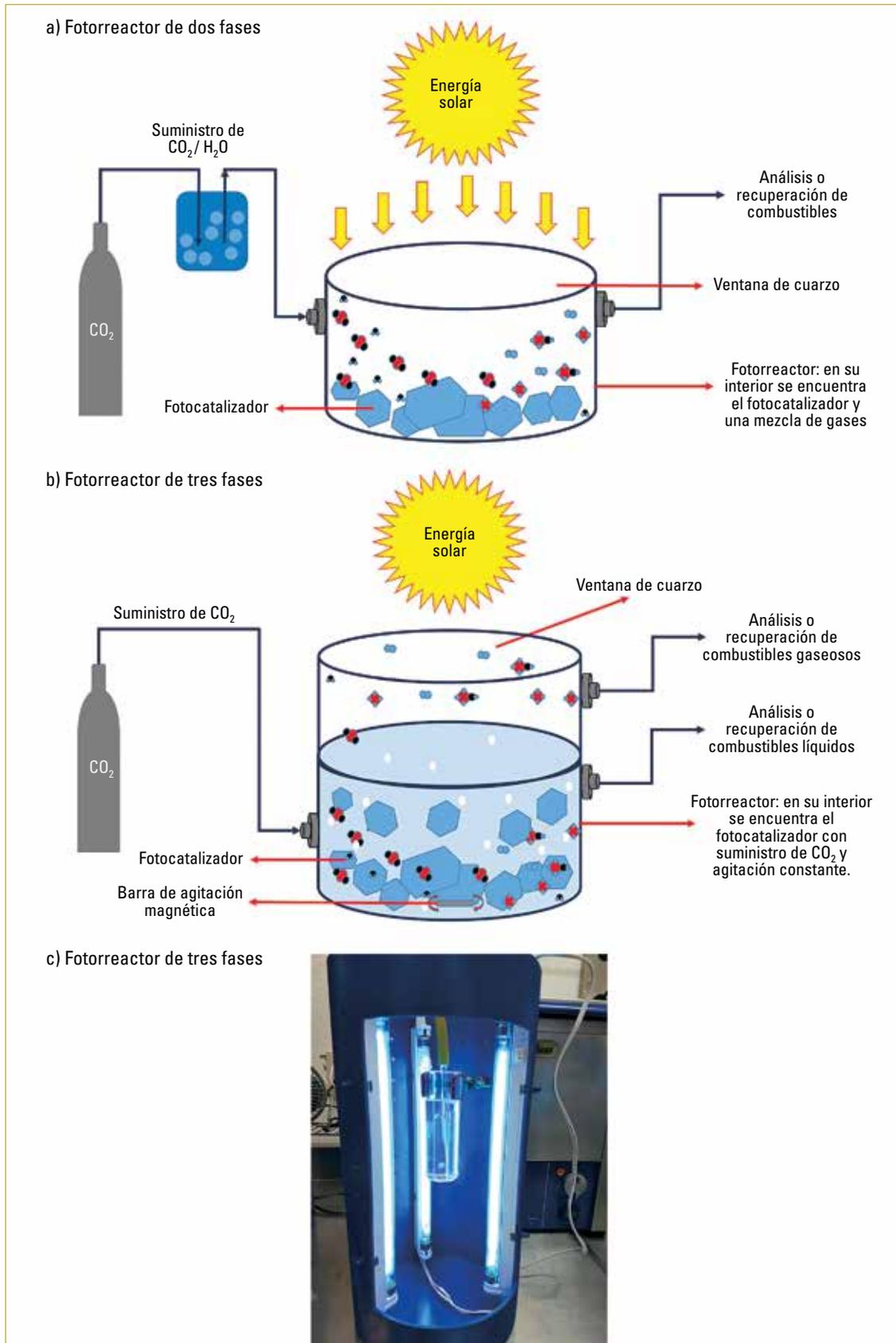


Figura 2. Ejemplos de fotorreactores: a) de dos fases; b) de tres fases; c) fotorreactor de tres fases utilizado en el Laboratorio de Materiales Avanzados de la Facultad de Química en la Universidad Autónoma de Querétaro.



gran impacto en el futuro para el desarrollo y la obtención de combustibles solares. En México, existen diversos centros de investigación e instituciones de educación superior que se han enfocado en la investigación de distintos materiales semiconductores, así como en el diseño de reactores para aplicaciones fotocatalíticas; entre ellos se incluyen el Laboratorio de Materiales Avanzados de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma de Querétaro; el Centro de Investigación y Estudios Avanzados (Cinvestav), unidad Querétaro; el Centro de Investigación en Ciencias Físico-Matemáticas de la Universidad Autónoma de Nuevo León; el Centro de Investigación en Materiales Avanzados (Cimav); así como el Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable de la Universidad Autónoma del Estado de México y la Universidad Nacional Autónoma de México.

 **Perspectivas y conclusiones**

 En un futuro próximo la demanda energética crecerá de forma considerable, por lo que es importan-

te desarrollar tecnologías que provean a la sociedad de combustibles que excluyan el uso de fuentes de energía no renovables. El empleo del CO₂ y la energía solar como fuentes primarias para producir combustibles solares es una alternativa de gran interés, dado que el CO₂ puede obtenerse, mediante diversos procesos de captura, de aquel disponible en la atmósfera, lo que promete contribuir a la solución del problema del cambio climático.

Los combustibles solares poseen importantes ventajas: la principal es que utilizan la energía solar para su producción, la cual se puede considerar como una fuente de energía abundante, limpia y renovable a largo plazo. Además, se crea un ciclo de consumo/producción de CO₂ que provoca un menor incremento de su concentración atmosférica, en comparación con lo que actualmente se genera por el uso de combustibles derivados de fuentes de energía no renovables. Por ello, resulta necesario desarrollar tecnologías eficientes que utilicen materiales adecuados para la producción de combustibles solares. México tiene un gran potencial para lograr esta ta-

rea gracias a su privilegiada posición geográfica; sin embargo, el uso de estas tecnologías se encuentra lejos de alcanzarse, ya que su investigación vislumbra apenas sus comienzos.

En resumen, los combustibles solares se basan en la conversión de la energía solar para obtener combustibles a partir de la ruptura de agua y CO_2 . Debido a que el CO_2 es una molécula muy estable, el proceso de obtención de combustibles solares hace uso de materiales que funcionen como catalizadores; es decir, que reduzcan la energía de transformación del CO_2 para que la reacción pueda llevarse a cabo sólo con energía solar. La obtención y el estudio de estos materiales fotocatalíticos es un área de oportunidad en el ámbito tanto nacional como internacional. Para ello, es necesario desarrollar materiales que presenten mayores rendimientos de conversión en comparación con los reportados actualmente en la investigación, y que además que sean fabricados a bajos costos, así como con un reducido impacto ambiental. Otro reto que se debe superar para la obtención de combustibles solares está vinculado con el diseño y la fabricación de los reactores fotocatalíticos, ya que es necesario aprovechar al máximo la energía que incide sobre ellos, así como determinar las condiciones óptimas para su operación.

Los autores agradecen el apoyo económico brindado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por medio de la beca de manutención de Arturo Velasco Hernández, para la realización de este trabajo.

Arturo Velasco Hernández

Facultad de Química, Universidad Autónoma de Querétaro.
velascoh.arturo@gmail.com

Sandra Andrea Mayén Hernández

Facultad de Química, Universidad Autónoma de Querétaro.
sandra.mayen@uaq.edu.mx

Rodrigo Alonso Esparza Muñoz

Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México.
resparza@fata.unam.mx

Lecturas recomendadas

- Barrios, C. E., E. Albitzer y R. Zanella (2015), "La fotosíntesis artificial, una alternativa para la producción de combustibles", *Mundo Nano*, 8(15):6-21.
- Corma, A. y H. García (2013), "Photocatalytic reduction of CO_2 for fuel production: Possibilities and challenges", *Journal of Catalysis*, 308:168-175.
- Marszewski, M., S. Cao, J. Yu y M. Jaroniec (2015), "Semiconductor-based photocatalytic CO_2 conversion", *Materials Horizons*, 2:261-278.
- Spadaro, L., F. Arena y A. Palella (2018), "Which Future Route in the Methanol Synthesis?: Photocatalytic Reduction of CO_2 , the New Challenge in the Solar Energy Exploitation", en B. Angelo y F. Daleana (eds.), *Methanol: Science and Engineering*, Países Bajos, Elsevier B. V., pp. 429-472.
- Tahir, M. y N. S. Amin (2013a), "Advances in visible light responsive titanium oxide-based photocatalysts for CO_2 conversion to hydrocarbon fuels", *Energy Conversion and Management*, 76:194-214.
- Tahir, M. y N. S. Amin (2013b), "Recycling of carbon dioxide to renewable fuels by photocatalysis: Prospects and challenges", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 25:560-579.