

La fotosíntesis artificial, una alternativa para la producción de combustibles*

Celina E. Barrios,** Elim Albiter,** Rodolfo Zanella**

RESUMEN: La fotosíntesis artificial representa una opción sustentable para la producción de combustibles alternativos o vectores energéticos, como el H_2 , hidrocarburos ligeros, y/o alcoholes a partir de la reducción del CO_2 y la oxidación de H_2O . El proceso de reducción de CO_2 se denomina fotocatalisis artificial e involucra conjuntamente la separación de la molécula de H_2O . En este trabajo se presentan algunos aspectos básicos de la fotosíntesis artificial llevada a cabo por medio de fotocatalisis y se analizan las propiedades principales que deben tener los catalizadores empleados. También, se resumen algunas de las técnicas para mejorar la eficiencia de las reacciones involucradas, en particular se analiza el empleo de catalizadores con oro como co-catalizador. Asimismo, se presentan los desafíos científicos y culturales actuales para poder desarrollar y aplicar esta tecnología, que permitiría la obtención de combustibles amigables con el medio ambiente.

PALABRAS CLAVE: fotosíntesis artificial, fotocatalisis, oro.

ABSTRACT: Artificial photosynthesis is a sustainable option for the production of alternative fuels or energy vectors, such as hydrogen, light hydrocarbons and/or alcohols through CO_2 reduction and H_2O oxidation reactions. The process of CO_2 reduction is called artificial photocatalysis and it jointly involves the water splitting reaction. In this paper, some key aspects related to artificial photosynthesis, which takes place through photocatalysis, are presented and the main properties of the catalysts are analyzed. Some of the techniques to improve the efficiency of the above-mentioned reactions are also summarized; in particular, the use of catalysts with gold as co-catalysts is analyzed. In addition, current cultural and scientific challenges to develop and apply this process, which would allow obtaining eco-friendly fuels, are also presented.

KEYWORDS: artificial photosynthesis, photocatalysis, gold.

Introducción

Actualmente, el suministro de energía en el mundo está basado predominantemente en el uso de energías no renovables tales como el petróleo, carbón o gas natural. Estas fuentes geológicas se han acumulado durante millones de

Recibido: 30 de agosto de 2015. Aceptado: 15 de octubre de 2015.

* Agradecimientos: al proyecto PAPIIT IN103513 y a la Red Temática del Hidrógeno (CONACYT, proyecto 252003) por el apoyo financiero otorgado.

** Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico - Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Circuito Exterior s/n., Apdo. Postal 04510, Del. Coyoacán, Distrito Federal, México. Tel./Fax. +52 (55) 5622 8601. Correspondencia: (celina.barrios@ccadet.unam.mx), (elim.albiter@ccadet.unam.mx), (rodolfo.zanella@ccadet.unam.mx).

años debido a la actividad fotosintética y por lo tanto representan “energía solar almacenada” (Cox y col., 2015). El aumento en el consumo de energía en el último siglo nos ha llevado a una inevitable escasez de estos valiosos recursos con consecuencias económicas, sociales y políticas que ya estamos resintiéndolo hoy en día. La quema de combustibles fósiles también ha llevado a niveles inaceptables de contaminación ambiental debido a la emisión de cantidades gigantescas de CO_2 , el cual ha causado el efecto invernadero en la tierra. Por ejemplo, de las 37 billones de toneladas (37 GT) de emisiones de CO_2 cada año, 30 GT provienen de emisiones de fuentes relacionadas con generación de energía (Lewis y Nocera, 2006). Por lo anterior, se necesita buscar alternativas que nos permitan reducir la dependencia mundial de los combustibles fósiles y al mismo tiempo reducir las emisiones de CO_2 a la atmósfera.

La producción sostenible de combustibles tales como hidrocarburos o alcoholes, empleando fuentes solares a partir de la reducción de CO_2 (por medio de la fotosíntesis artificial) resulta un medio prometedor para reemplazar los combustibles fósiles y suplir los requerimientos de energía global a largo plazo. La reducción fotocatalítica de CO_2 es un proceso complejo debido a que tiene asociada la producción de H^+ a partir de la ruptura de la molécula de agua (*water splitting*, WS).

La conversión de CO_2 , así como también la ruptura de la molécula de H_2O sólo son económicamente viables si se usa la luz solar como fuente de energía, debido a que es ubicua y abundante en la mayor parte de la tierra. En sólo 1 h, la superficie terrestre recibe suficiente energía, aproximadamente 4.3^{20} J (Lewis y Nocera, 2006), para proporcionar el consumo energético de la humanidad durante un año entero (aprox. 4.1^{20} J). Un cálculo simple muestra que las necesidades energéticas de una persona se pueden satisfacer con 34 l de H_2O al día empleando tecnologías fotocatalíticas. El reto principal radica en poder lograr la captura y almacenamiento eficiente de esta energía. Adicionalmente, dicho escenario eliminaría la necesidad de una fuente de poder independiente, permitiendo la producción de energía en el sitio de uso, reduciendo los costos de transporte. Sin embargo, uno de los mayores inconvenientes para pasar a una economía basada en H_2 es el costo de producción, para ello hay que diseñar nuevos materiales, más baratos y más efectivos que empleen luz solar para su activación.

¿Qué es la fotosíntesis artificial?

La fotosíntesis artificial se define como el uso de la (nano)tecnología, para capturar luz, transportar electrones, romper la molécula de H_2O y capturar CO_2 con el fin de generar combustibles (Sovacool y col., 2015). A modo de ejemplo, en la figura 1 se comparan los procesos de fotosíntesis natural y artificial.

El CO_2 se encuentra naturalmente presente en la atmósfera con una concentración de 389 ppm (en volumen). A través de los siglos, su función ha

sido la de ser una fuente de carbón para la realización del proceso de fotosíntesis en organismos autótrofos (organismos que fabrican su propio alimento a partir de fuentes inorgánicas). Actualmente, como ya se mencionó, se ha producido un aumento en la concentración de este gas, producto de la quema de combustibles fósiles, ocasionando cambios negativos en el medio ambiente, tal como el efecto invernadero. Por lo tanto, uno de los mayores desafíos del próximo siglo será diseñar procesos que consuman este gas antropogénico (o bien, que no se genere más del ya existente).

Los sistemas fotosintéticos aprovechan la luz del sol para proveer energía, mediante la síntesis de carbohidratos, a la mayor parte de la vida en la tierra. Las etapas iniciales de captación de luz en dichos sistemas implica que la energía adsorbida se convierta en energía química con alta eficiencia, mediante un flujo de energía eficiente, direccional y regulado a través de una red de proteínas. De esta manera, las plantas y algunas bacterias utilizan la energía del sol para producir dos moléculas ricas en energía (el nucleótido ATP y la coenzima reducida NADPH), las cuales posteriormente participan en la fijación del CO_2 durante el ciclo de Calvin (Nelson, 2011).

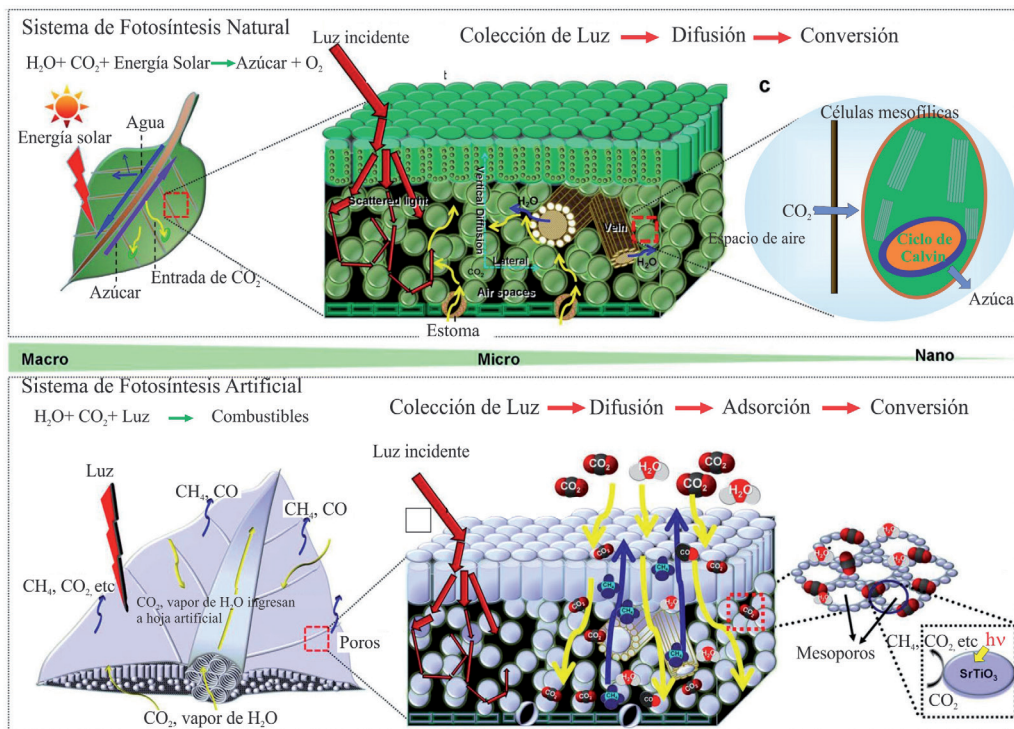
Así, empleando materiales semiconductores con el fin de imitar el proceso de fotosíntesis natural, se puede lograr la realización simultánea de dos reacciones principales: la ruptura (oxidación) de la molécula de H_2O para generar O_2 y H^+ (y, más adelante, H_2) y la reducción de CO_2 a metano o metanol. El empleo de materiales semiconductores y luz para realizar distintas reacciones de oxidación y reducción simultáneas entran dentro del campo de la fotocatalisis heterogénea, la cual satisface los requerimientos necesarios para llevar a cabo la fotosíntesis artificial.

De manera simplificada, como se puede observar en la figura 1, el proceso de fotosíntesis artificial por fotocatalisis heterogénea implica las siguientes etapas, similares a las de la catálisis heterogénea convencional: i) transferencia de los reactivos desde el fluido a la superficie del semiconductor; ii) adsorción de al menos uno de los reactivos; iii) reacción química sobre la superficie catalítica; iv) desorción del/de los producto/s, y, v) transferencia de los productos.

La diferencia principal de la fotocatalisis heterogénea con respecto a la catálisis convencional es el modo de activación del catalizador, dado que la activación térmica se reemplaza por una activación mediante luz UV o visible.

El proceso de activación del semiconductor, comúnmente llamado fotocatalizador, se realiza cuando los electrones localizados en la banda de valencia (BV) absorben luz y se promueven a la banda de conducción (BC). La energía necesaria para que se pueda realizar este proceso se conoce como energía de banda prohibida (EBP), la cual determina la longitud de onda de la luz que puede absorber el semiconductor empleado como fotocatalizador. Cuando los electrones son excitados a la BC dejan un espacio vacío en la BV que se comporta como una carga positiva, que se denomina hueco (h^+). De esta forma, la iluminación de un semiconductor con una longitud de onda

FIGURA 1. Esquema comparativo entre los procesos de fotosíntesis natural y artificial.



Fuente: Adaptada con permiso de MacMillan Publishers Ltd: Scientific Reports (Zhou y col., 2013), copyright 2013.

adecuada, produce simultáneamente ambas especies portadoras de carga —electrones (e^-) y huecos (h^+)— capaces de realizar reacciones de reducción (e^-) y/o oxidación (h^+). En la figura 2 se muestra el proceso de ruptura de la molécula de H_2O , sobre un fotocatalizador de TiO_2 .

Sin embargo, los electrones excitados pueden participar en múltiples reacciones, y, si además se combinan con un hueco (h^+), pueden sufrir desactivación liberando la energía absorbida. Este proceso de desactivación se conoce como recombinación de cargas, y es uno de los principales factores responsables de las bajas eficiencias observadas en reacciones fotocatalíticas. En resumen, la eficiencia de los procesos fotocatalíticos depende fundamentalmente de cuatro variables: i) la absorción de luz; ii) la separación de cargas; iii) la migración de las cargas a la superficie, y, iv) la recombinación de las mismas (Chiou y col., 2009; Cushing y col., 2012; Yang y col., 2010).

Las razones de la baja eficiencia y alta dificultad para la reducción fotocatalítica de CO_2 son tanto cinéticas como termodinámicas (Corma y Garcia, 2013). En particular, el proceso de reducción o separación de la molécula de H_2O para producir H_2 es muy demandante termodinámicamente como lo

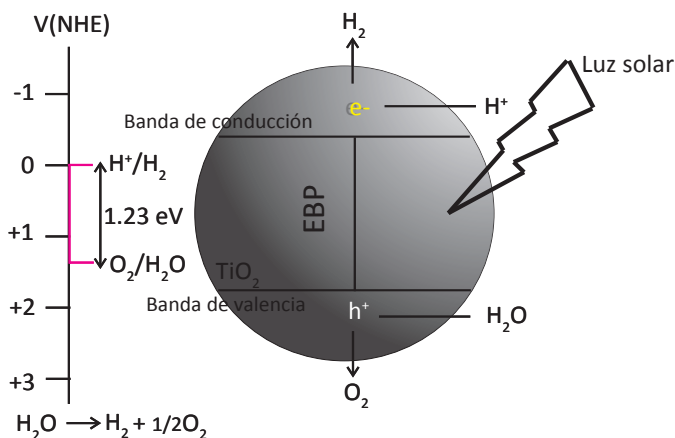
demuestra el cambio de energía libre de Gibbs (estándar) de formación ($\Delta G^\circ = 237.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) requerido. Más aún, resulta más difícil termodinámicamente la reducción de CO_2 ($\Delta G^\circ = 394.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) y requiere de una combinación similar en las etapas de activación. El proceso ideal y deseable es que se realicen de forma simultánea la reducción de CO_2 y la oxidación del H_2O para generar hidrocarburos. Se espera que las aplicaciones comerciales de la fotosíntesis artificial sean posibles si la eficiencia de la conversión de la energía solar se encuentra entre el 5-10 %, por tanto el objetivo de la investigación científica básica es alcanzar estos porcentajes de conversión.

Para lograr este objetivo es importante usar efectivamente la luz visible y el infrarrojo cercano y lograr separaciones eficientes de los portadores de carga. Aunque la fotosíntesis artificial idealmente involucra las reacciones simultáneas de la ruptura de H_2O y la reducción del CO_2 , es común encontrar en la literatura trabajos donde sólo se estudie alguna de estas reacciones. A continuación se describirán por separado algunos de los semiconductores más empleados en la producción de H_2 a partir de la reacción de ruptura de H_2O y la reducción de CO_2 por fotocatalisis heterogénea.

Ruptura de la molécula de agua para producir H_2

La generación de H_2 a partir de H_2O requiere al menos dos pasos catalíticos críticos que son: i) la oxidación de dos moléculas de H_2O en O_2 y H^+ , y, ii) la subsecuente reducción de los protones a H_2 molecular. Para llevar a cabo esta reacción, el potencial redox estimado es de -1.23 eV , por lo que esta reacción

FIGURA 2. Representación esquemática del mecanismo convencional de la ruptura fotocatalítica de H_2O .



Fuente: Elaboración propia.

se puede realizar utilizando semiconductores con EBP mayores a este valor; sin embargo, existen otros requerimientos termodinámicos que se tienen que satisfacer, como, por ejemplo, que la diferencia de energía entre la BC y BV se encuentre en el rango para poder llevar a cabo la reacción. Uno de los semiconductores más estudiado en la reacción de ruptura de la molécula de H_2O es el TiO_2 ; no obstante, la eficiencia fotocatalítica del TiO_2 puro cuando se irradia con luz solar es baja, debido principalmente a la rápida recombinación de los pares electrón-hueco y la incapacidad de usar luz visible debido a su alta EBP (3.2 eV). Por ello, solamente la luz UV puede ser utilizada para activar el TiO_2 puro, que representa sólo ~4 % del total de la radiación solar que llega a la Tierra. En contraste con la región UV, la región visible representa aproximadamente 43% de la energía solar incidente sobre la Tierra, es por esto que es deseable el desarrollo de materiales fotocatalíticos que sean efectivos y altamente sensibles a la luz visible, logrando un aumento de la eficiencia global del sistema. Además del TiO_2 , otros semiconductores del tipo $\text{M}_x\text{N}_y\text{O}_z$ (con $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ y $\text{N} = \text{Ta}, \text{Nb}, \text{Sr}, \text{La}, \text{In}$), (Lin y Chang, 2010; Iwase y col., 2013), o Fe_2O_3 (Thimsen y col., 2011) ZnS , (Meng y col., 2012) o bien fotocatalizadores de TiO_2/WO_3 (Riboni y col., 2013) han sido utilizados en esta reacción.

Asimismo, se ha reportado el empleo de metales nobles como co-catalizadores de la reacción de separación de la molécula de H_2O para aumentar la producción de H_2 en varios órdenes de magnitud (Gärtner y col., 2012; Durán y col., 2014). Más adelante se describirán algunos aspectos relacionados con el empleo de estos co-catalizadores tanto en la producción de H_2 como en la reducción del CO_2 .

En la práctica, las cantidades de H_2 producidas por esta reacción son muy pequeñas aun utilizando fotocatalizadores modificados con alguna de las técnicas antes descritas. Es por esta razón, que adicionalmente se requiere la presencia de un agente de sacrificio (generalmente corresponde a una molécula orgánica o bien a sales inorgánicas). Su objetivo primario es consumir irreversiblemente los huecos (h^+) fotogenerados (donadores de electrones), para disminuir la recombinación de cargas, y por lo tanto aumentar la eficiencia de la producción de H_2 . Se han utilizado para este fin moléculas orgánicas tales como alcoholes, aldehídos, glucosa y colorantes y también se han utilizado compuestos inorgánicos como $\text{S}^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$, Fe^{3+} , Ce^{4+} , I_3^- (Chen y col., 2010).

Reducción de la molécula de CO_2 para generar hidrocarburos ligeros

La conversión fotocatalítica de CO_2 para la formación de un hidrocarburo simple como metano por reducción con H_2O ($\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{O}_2$) es un proceso más complejo que la ruptura de la molécula de H_2O , debido a que se necesitan 8 electrones para reducir el CO_2 a CH_4 . Además de metano,

otros posibles productos son metanol y formaldehído. Las razones de la baja eficiencia y alta dificultad para la reducción fotocatalítica de CO_2 son tanto cinéticas como termodinámicas (Corma y García, 2013). Los requerimientos termodinámicos de estos procesos producen limitaciones en la EBP de los materiales usados como fotocatalizadores. Teóricamente, se requiere un valor de EBP de al menos -1.33 eV para conjuntamente separar H_2O y reducir CO_2 (Indrakanti y col., 2009).

El paso inicial de la reducción fotocatalítica de CO_2 es la generación de pares electrón-hueco por la absorción de fotones de mayor o igual energía que la EBP del fotocatalizador. La escala de tiempo de la recombinación de dichas especies es dos o tres órdenes de magnitud más rápida que cualquier otro proceso de transferencia de electrones (Jeyalakshmi y col., 2013). Así, cualquier mecanismo que inhiba la recombinación de los pares electrón-hueco podría generar un aumento en la eficiencia y mejorar las velocidades de foto-reducción de CO_2 . Asimismo, la cinética de esta reacción depende de muchos otros factores (intensidad de luz, fracción absorbida por el fotocatalizador, superficie específica, etc.) por lo que la homogenización de criterios con base en la comparación de trabajos publicados resulta compleja.

La selección más frecuente de los semiconductores empleados en esta reacción se realiza teniendo en cuenta la relación entre los niveles de energía de la BC y BV (que permitan ambas reacciones: la reducción de CO_2 y la oxidación de H_2O). Entonces, sería deseable la utilización de un fotocatalizador que presente una gran EBP; no obstante, se necesitaría de altas energías para que se active. Se ha propuesto que el TiO_2 es el fotocatalizador más prometededor para la reducción de CO_2 (Hou y col., 2011); sin embargo, el umbral de la banda de conducción y el voltaje fotoinducido (fotovoltaje) del TiO_2 son apenas lo suficientemente altos para llevar a cabo la reducción directa del CO_2 y la oxidación de H_2O . Debido a estas restricciones, se han ensayado una gran variedad de semiconductores que incluyen (Tu y col., 2014): óxidos metálicos con una configuración electrónica d^0 , como el Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , V^{5+} , Mo^{6+} , W^{6+} , y óxidos con una configuración d^{10} como el In^{3+} y Ga^{3+} .

Además de los respectivos óxidos metálicos, se han estudiado distintos sulfuros, nitruros y fosfuros de los metales antes mencionados. Aunque, al igual que el TiO_2 , estos semiconductores no son tan efectivos en la reducción fotocatalítica de CO_2 por lo que normalmente se necesita un co-catalizador adicional depositado en la superficie del semiconductor (Corma y García, 2013). Entre los co-catalizadores más comunes se encuentran los metales nobles como el Pt, Cu, Ag, Sn y Au. En particular, el Pt generalmente favorece la formación de CH_4 mientras que cuando se utiliza Cu, Au o Ag se forma preferencialmente CO. En el caso de la utilización de co-catalizadores con Sn, se observó una alta selectividad hacia formiato (Kim y col., 2015).

Estrategias para mejorar la eficiencia de los semiconductores usados en la fotosíntesis artificial

Una de las estrategias más empleadas para mejorar la eficiencia de las reacciones involucradas en la fotosíntesis artificial es el uso de co-catalizadores metálicos que corresponde a la incorporación superficial de metales nobles o de transición (Ni y col., 2007; Maeda y Domen, 2010; Fan y col., 2013). Algunos metales como el Au, Ag y el Cu presentan la particular absorción de luz visible por resonancia del plasmón superficial de sus nanopartículas. Las consecuencias de este efecto se detallarán más adelante.

Otra estrategia utilizada es el uso de sistemas binarios de semiconductores (combinando los valores de energía de banda prohibida altos y bajos, respectivamente) a fin de modular los procesos de absorción y recombinación de los portadores de carga (Chen y col., 2010; Ni y col., 2007).

Un procedimiento alterno para extender la sensibilidad hacia la región visible del espectro consiste en el uso de sustancias coloridas y/o sensibilizadores (Kudo y Miseki, 2009) como, por ejemplo, las porfirinas empeladas como captadores de luz involucradas en la transferencia *directa* de los electrones fotogenerados a la BC del semiconductor (Yang y col., 2011) evitando la recombinación de cargas. Aunque el dopado con aniones es menos frecuente, se cree que implica una reducción de EBP debido a la mezcla de los estados p del dopante (generalmente, N o C) con estados $O 2p$ en la banda de valencia de, por ejemplo, el TiO_2 (Chen y col., 2010). Esta modificación introduce estados de impureza local por encima de la BV del óxido semiconductor (TiO_2), permitiendo la absorción de luz visible (Ji y col., 2010)

Asimismo, se han empleado estrategias vinculadas con aumentar la superficie específica del material y modificar la arquitectura de los mismos (e.g., semiconductores laminares). Varghese y col. (2009) generaron nanotubos de TiO_2 dopados con N empleando Pt o Cu como co-catalizador para la reacción de reducción de CO_2 con vapor de H_2O bajo irradiación de luz solar natural. El rendimiento a metano se reportó en $111 \text{ ppm} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ con una eficiencia cuántica de 0.74%. La alta velocidad de la conversión de CO_2 se atribuyó a la alta área superficial y al espesor de pared a escala nanométrica.

Así, se infiere que las razones por las que un material resulta activo en reacciones fotocatalíticas están interconectadas por lo que la incidencia de uno o más factores ha de establecerse para cada sistema de reacción experimental. La gran interrelación de variables que existen genera interrogantes y, en consecuencia, permite la exploración de nuevos materiales a partir de la combinación de los ya existentes. Probablemente, la combinación de algunas (o todas) de estas estrategias genere materiales activos y estables en la región de luz visible que permitan su empleo en la reacción de fotosíntesis artificial.

El oro como co-catalizador en la fotosíntesis artificial

Cuando se utilizan metales como co-catalizadores, éstos no forman parte de la estructura del semiconductor, sino que se encuentran en una fase separada, generando una interfaz metal-semiconductor (Primo y col., 2011). Para obtener fotocatalizadores estables y duraderos, el metal usado en este esquema debe ser químicamente estable, especialmente hacia la fotocorrosión. Por tal razón, los metales nobles como el oro son los más adecuados para este propósito. Las nanopartículas de oro no sólo proporcionan una ruta adecuada para direccionar el flujo de los portadores de carga fotoinducida, lo que ayuda a evitar la recombinación del par electrón-hueco, sino que además presenta absorción de luz visible debido a la resonancia del plasmón de superficie (RPS) (Primo y col., 2011; Silva y Jua, 2011; Hou y Cronin, 2013; Zhang y col., 2013). Asimismo, estos metales actúan como trampa de electrones, facilitando la separación de las especies cargadas fotogeneradas mejorando las actividades encontradas hacia la producción de hidrocarburos o hidrógeno.

Algunos autores han propuesto que cuando las nanopartículas de Au son fotoexcitadas, los electrones de las partículas de oro son inyectados hacia la banda de conducción del TiO_2 , permitiendo la generación de huecos en las partículas de oro y electrones en la banda de conducción del semiconductor. Esto es posible debido al efecto de resonancia plasmónica superficial (RPS) de las nanopartículas de Au. Así, los electrones en la BC generarán H_2 , mientras que los huecos serán suprimidos por el agente de sacrificio u oxidarán al H_2O . (Primo y col., 2011; Silva y Jua, 2011). En la figura 3 se presenta un esquema del funcionamiento teórico de un catalizador de Au/TiO_2 .

Hou y col. (2011) mostraron que la eficiencia cuántica se incrementa en un factor de 24 bajo luz visible al depositar nanopartículas de oro sobre TiO_2 ($2.1 \times 10^{-5}\%$ para Au/TiO_2 y $8.8 \times 10^{-7}\%$ para TiO_2 puro). Este incremento se atribuyó a los fuertes campos eléctricos creados por la RPS de las nanopartículas de oro, los cuales excitan a los pares electrón-hueco localizados en el TiO_2 , a una velocidad de varios órdenes de magnitud superior que la de la luz normal incidente. Asimismo, estos autores propusieron que en el rango de longitudes de onda empleado (254 nm UV), tanto los electrones excitados en el Au como en el TiO_2 contribuyen a la reducción del CO_2 con vapor de H_2O (Hou y col., 2011).

Wu y col. (2008) evaluaron el efecto del tamaño de partícula de oro en la producción de H_2 , variando el tamaño de las nanopartículas de oro soportadas en TiO_2 entre 3 y 10 nm (Wu y col., 2008). Ellos mostraron que la producción de H_2 aumentó al reducir el tamaño de partícula y concluyeron que las partículas más pequeñas inducen una mejor separación de carga, generando más electrones y huecos disponibles. Así, el empleo de nanopartículas de Au depositadas en diferentes soportes resulta una alternativa propicia para evaluar la producción de H_2 fotocatalítico.

En nuestro grupo, recientemente se estudió el efecto del tamaño de

partícula de oro, la carga óptima de oro y del tratamiento térmico para la producción de H_2 sobre catalizadores Au/TiO₂ preparados por depósito-precipitación con urea (Oros-Ruiz y col., 2013). Se observó que la carga óptima de oro fue de 0.5 % en peso y que el tratamiento térmico óptimo se encontró entre 150 y 300 °C en aire, produciendo un tamaño promedio de partícula de 2.8 ± 0.2 nm para las condiciones experimentales empleadas en nuestro laboratorio. Nuevamente, se concluyó que partículas de oro más pequeñas generaron los catalizadores más activos.

La elevada producción de H_2 mostrada por los materiales de Au/TiO₂ respecto de cuando se emplean otros metales —no nobles—, se atribuyó al método de depósito de las nanopartículas de Au (depósito - precipitación con urea), que permitió la formación de partículas de Au con tamaños pequeños, distribución uniforme y en alta interacción con el TiO₂ (Zanella y col., 2005; Bokhimi y col., 2011).

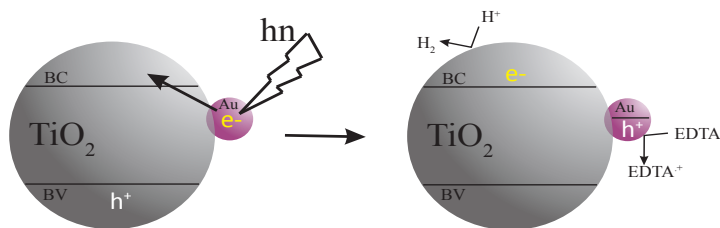
Así, el uso de las nanopartículas de oro como co-catalizadores resulta una buena herramienta para incrementar la absorción de los semiconductores en la región visible, debido a que presentan absorción en dicha región debido a la resonancia plasmónica superficial (RPS) de las nanopartículas de Au.

Desafíos de la fotosíntesis artificial

Para el empleo del proceso fotocatalítico de reducción de CO₂ con H₂O como alternativa a los combustibles fósiles se requiere de múltiples investigaciones de base para la adecuación y uso de esta potencial fuente de energía sostenible.

Por un lado, se requiere proveer al sistema catalítico de los mecanismos que faciliten la transformación de dos de las moléculas termodinámicamente más estables (CO₂ y H₂O), cuyas conversiones alcanzadas hasta el

FIGURA 3. Propuesta de mecanismo para la producción fotocatalítica de H_2 con luz visible sobre TiO₂ que contiene nanopartículas de Au depositadas en la superficie. La luz visible se absorbe por la banda de resonancia plasmónica superficial característica de las nanopartículas de Au, que inyectan electrones a la banda de conducción (CB) del TiO₂. Los electrones en la banda de conducción pueden afectar la reducción del agua, mientras que los huecos ubicados sobre las nanopartículas de Au son atrapados por un agente reductor (EDTA) el cual se oxida.



Fuente: Elaboración propia.

momento son menores al 1 %, y con velocidades de reacción muy bajas. Se espera desarrollar catalizadores que tengan una máxima eficiencia para la absorción de energía solar y que cumplan con el requisito del nivel de energía de banda acorde para que las reacciones redox se produzcan eficientemente (Jeyalakshmi y col., 2013).

Otro problema asociado es que durante el proceso de reducción fotocatalítica de CO_2 , éste puede únicamente reducirse en presencia de un reactivo que se oxide simultáneamente. El problema radica en que si se emplea H_2O como reactivo redox, se genera O_2 e H_2 por la separación de la molécula de H_2O (un proceso que requiere en principio menor energía, como ya se expuso con anterioridad). Este comportamiento del H_2O complica la reducción de CO_2 debido a que puede ser considerada como un agente competitivo en dicha reacción. De hecho, bajo las condiciones de reducción fotocatalítica de CO_2 la generación de H_2 molecular es el producto principal registrado dado que está favorecido termodinámicamente. Por esta razón se necesita que, frente a cualquier proceso industrial para la reducción de CO_2 se tenga contemplada la formación, uso y/o almacenamiento de grandes cantidades de H_2 . Una alternativa es el uso de aminas o alcoholes dado que son altamente eficientes como agentes de sacrificio y pueden someterse a oxidación. Así, se espera que no compitan con la reducción de CO_2 en la captura de los electrones en la banda de conducción, mejorando la producción de hidrocarburos (Corma y García, 2013).

La fotorreacción de CO_2 es un proceso altamente complejo ya que involucra la transferencia de múltiples electrones y es poco selectivo debido a que da lugar a un rango de compuestos C_1 - C_3 cuyos mecanismos de reacción no han sido aún establecidos. La fotosíntesis artificial involucra dos etapas, separación de H_2O y reducción del CO_2 , que deben sincronizarse para producir mayores rendimientos a hidrocarburos. En general, las etapas de reacción que involucran radicales iónicos hacen que la selectividad de los productos obtenidos sea un aspecto difícil de controlar (Jeyalakshmi y col., 2013). Dicha complejidad requiere que la racionalización del diseño de los materiales empleados no sea fácil de elucidar. Existen múltiples propiedades tanto de la fase activa y/o soporte, co-catalizadores, la incorporación de iones o la absorción de luz que deben tomarse en cuenta en el diseño de los catalizadores cuyas funcionalidades se encuentren integradas.

Por otro lado, los bajos rendimientos obtenidos son producto de la descomposición de los productos formados y la promoción de las reacciones inversas, cuyo control también es limitado. Los procesos de desactivación del catalizador también son complejos, y en su mayoría proceden a través de la formación de especies carbonáceas sobre la superficie, lo que implica que la función metálica responsable de la hidrogenación de dichas especies debe ser mejorada (aunque se tenga H_2 presente debido a reacción de separación de la molécula de H_2O , que se realiza en una etapa previa a la reducción de CO_2).

Asimismo, se han encontrado escasos trabajos relativos a los mecanismos de reacción involucrados. Aún hacen falta investigaciones más profundas en ese sentido, por ejemplo, mediante métodos espectroscópicos *in situ* —soportados por estudios teóricos— sobre las etapas de activación así como sobre la caracterización de las modificaciones superficiales de los semiconductores para comprender mejor los fenómenos de desactivación y poder alcanzar mayores conversiones.

En la actualidad, en el país se reportan algunos trabajos vinculados principalmente con la producción de hidrógeno (Macías-Sánchez y col., 2012; Ruiz-Gómez y col., 2013; Gómez-Solís y col., 2014; Valencia-Sanchez y col., 2015), quedando el estudio del proceso de fotosíntesis artificial como un desafío pendiente a desarrollar en los próximos años.

Aspectos sociales

Los avances en fotosíntesis artificial tienen el potencial de transformar de manera radical la forma en que las sociedades convierten y usan la energía. Sovacool y col. (2015) mencionan en su artículo que la aceptación social de una nueva tecnología tiene múltiples dimensiones —la sociopolítica, la relacionada con la comunidad y la relacionada con el estado— que debe integrarse de manera adecuada para que los inversores y los usuarios acepten la fotosíntesis artificial (Sovacool y col., 2015). Los autores señalan que la aceptación en un futuro de la fotosíntesis artificial dependerá de la prevalencia de nueve factores, los que crearían ambientes propicios para su implementación; la falta de estas condiciones genera ambientes en los que la nueva tecnología seguramente sería rechazada. Las condiciones que menciona el autor como indispensables para que una tecnología de este tipo pueda adoptarse son (Sovacool y col., 2015): i) fuerte capacidad institucional; ii) compromiso político; iii) marcos legales y regulatorios favorables; iv) costos competitivos de instalación y/o de producción; v) mecanismos de información y retroalimentación; vi) acceso al financiamiento; vii) comunidad prolífica; viii) ubicación participativa del proyecto, y, ix) imagen pública positiva y reconocimiento exterior.

La fotosíntesis artificial tiene el potencial de mejorar la manera en la que las sociedades convierten y usan la energía. Estudios recientes (Faunce y col., 2013; Sovacool y col., 2015) revelan que ninguna nueva tecnología tiene el potencial para transformar de manera tan radical el planeta hacia la sostenibilidad como la fotosíntesis artificial (ya sea sola o combinada con otras tecnologías). Para que ocurra cualquier cambio tecnológico debe existir una red simultánea de condiciones técnicas, políticas, económicas y sociales y existir una sinergia entre todas ellas (Sovacool y col., 2015). Esto significa que los investigadores que trabajan en el tema de fotosíntesis artificial deben reconocer que una tecnología segura y que pueda insertarse en el mercado debe satisfacer los 9 factores previamente mencionados.

Conclusiones

Los avances recientes en el desarrollo de sistemas energéticos empleando reacciones con luz solar han sido numerosos. En particular, las reacciones que resaltan por su aplicación potencial son las de reducción de CO_2 y la ruptura del H_2O para obtener hidrocarburos ligeros (y/o alcoholes) y H_2 , respectivamente, mediante el empleo de la fotocatalisis heterogénea; sin embargo las limitaciones cinéticas y termodinámicas representan un desafío adicional para las investigaciones en fotocatalisis.

El desarrollo de fotocatalizadores activos y estables es otro aspecto en continuo y arduo crecimiento. Los requisitos que debe cumplir el material empleado como fotocatalizador, a la fecha, no corresponden a un único material, por lo que frecuentemente se realiza la combinación de estrategias de síntesis que permitan dicho objetivo. La modulación de la EBP para utilizar la luz visible está señalada como una estrategia acorde que permitirá el uso tecnológico de estos sistemas. Asimismo, el empleo de fotocatalizadores basados en Au/TiO_2 modificado con metales de transición pareciera representar otra alternativa interesante para dichas reacciones.

En la búsqueda de materiales activos y estables, la interrelación entre las distintas propiedades finales del semiconductor y el desempeño mostrado en las reacciones de la fotosíntesis artificial es muy compleja. Así, la interpretación de los resultados y la asignación de responsables no resulta simple. A la fecha se sabe que existe mucha incertidumbre para lograr tecnologías que empleen la fotosíntesis artificial, pero el desafío no es únicamente tecnológico dado que implica un cambio cultural en la forma de consumo de energía.

Referencias

- Bokhimi X., Zanella R., Morales A., Maturano V. y Carlos A. (2011). Au/Rutile Catalysts : Effect of the activation atmosphere on the gold- support interaction. *Journal of Physical Chemistry C*, 115: 5856-5862.
- Chen X., Shen S., Guo L. y Mao S.S. (2010). Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chemical Reviews*, 110(11): 6503-6570.
- Corma A. y García H. (2013). Photocatalytic reduction of CO_2 for fuel production: Possibilities and challenges. *Journal of Catalysis*, 308: 168-175.
- Cox N., Pantazis D.A., Neese F. y Lubitz W. (2015). Artificial photosynthesis: Understanding water splitting in nature. *Interface Focus*, 5:20150009: 804-808.
- Durán J.C., Zanella R. y Oros-Ruiz S. (2014). Superficial modification of semiconductors with gold nanoparticles for photocatalytic applications. *RSC Catalysis Series*, (18): 155-228.
- Fan W., Zhang Q. y Wang Y. (2013). Semiconductor-based nanocomposites for photocatalytic H_2 production and CO_2 conversion. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(8): 2632-2649.

- Faunce T. a., Lubitz W., Rutherford a. W. (Bill), MacFarlane D., Moore G.F., Yang P., Nocera D.G., Moore T. a., Gregory D.H., Fukuzumi S., Yoon K.B., Armstrong F. a., Wasielewski M.R. y Styring S. (2013). Energy and environment policy case for a global project on artificial photosynthesis. *Energy & Environmental Science*, 6(0): 695.
- Gärtner F., Losse S., Boddien A., Pohl M.-M., Denurra S., Junge H. y Beller M. (2012). Hydrogen evolution from water/alcohol mixtures: Effective *in situ* generation of an active Au/TiO₂ catalyst. *ChemSusChem*, 5(3): 530–533.
- Gómez-Solís C., Ruiz-Gómez M. a., Torres-Martínez L.M., Juárez-Ramírez I. y Sánchez-Martínez D. (2014). Facile solvo-combustion synthesis of crystalline Na-TaO₃ and its photocatalytic performance for hydrogen production. *Fuel*, 130: 221-227.
- Hou W. y Cronin S.B. (2013). A review of surface plasmon resonance-enhanced photocatalysis. *Advanced Functional Materials*, 23(13): 1612-1619.
- Hou W., Hung W.H., Pavaskar P., Goepfert A., Aykol M. y Cronin S.B. (2011). Photocatalytic conversion of CO₂ to hydrocarbon fuels via plasmon-enhanced absorption and metallic interband transitions. *ACS Catalysis*, 1: 929-936.
- Indrakanti V.P., Kubicki J.D. y Schobert H.H. (2009). Photoinduced activation of CO₂ on Ti-based heterogeneous catalysts: Current state, chemical physics-based insights and outlook. *Energy & Environmental Science*, 2: 745.
- Iwase A., Kato H. y Kudo A. (2013). The effect of Au cocatalyst loaded on La-doped NaTaO₃ on photocatalytic water splitting and O₂ photoreduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 136-137, 89-93.
- Jeyalakshmi V., Rajalakshmi K., Mahalakshmy R., Krishnamurthy K.R. y Viswanathan B. (2013). Application of photo catalysis for mitigation of carbon dioxide. *Research on Chemical Intermediates*.
- Ji P., Takeuchi M., Cuong T.M., Zhang J., Matsuoka M. y Anpo M. (2010). Recent advances in visible light-responsive titanium oxide-based photocatalysts. *Research on Chemical Intermediates*, 36: 327-347.
- Kim D., Sakimoto K.K., Hong D. y Yang P. (2015). Artificial photosynthesis for sustainable fuel and chemical production. *Angewandte Chemie International Edition*, 2-10.
- Kudo A. y Miseki Y. (2009). Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chemical Society reviews*, 38(1): 253-78.
- Lewis N.S. y Nocera D.G. (2006). Poering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 103(43): 15729-15735.
- Lin H.-Y. y Chang Y.-S. (2010). Photocatalytic water splitting for hydrogen production on Au/KTiNbO₅. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(16): 8463-8471.
- Macías-Sánchez S. a., Nava R., Hernández-Morales V., Acosta-Silva Y.J., Gómez-Herrera L., Pawelec B., Al-Zahrani S.M., Navarro R.M. y Fierro J.L.G. (2012). Cd_{1-x}Zn_xS solid solutions supported on ordered mesoporous silica (SBA-15): Structural features and photocatalytic activity under visible light. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(13): 9948-9958.

- Maeda K. y Domen K. (2010). Photocatalytic water splitting: Recent progress and future challenges. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(18): 2655-2661.
- Meng F., Hong Z., Arndt J., Li M., Zhi M., Yang F. y Wu N. (2012). Visible light photocatalytic activity of nitrogen-doped $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nanosheets originating from band gap narrowing. *Nano Research*, 5(3): 213-221.
- Nelson N. (2011). Photosystems and global effects of oxygenic photosynthesis. *Biochimica et Biophysica Acta - Bioenergetics*, 1807(8): 856-863.
- Ni M., Leung M.K.H., Leung D.Y.C. y Sumathy K. (2007). A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO_2 for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(3): 401-425.
- Oros-Ruiz S., Zanella R., López R., Hernández-Gordillo A. y Gómez R. (2013). Photocatalytic hydrogen production by water/methanol decomposition using Au/ TiO_2 prepared by deposition-precipitation with urea. *Journal of Hazardous Materials*, 263, Part, 2-10.
- Primo A., Marino T., Corma A., Molinari R. y García H. (2011). Efficient visible-light photocatalytic water splitting by minute amounts of gold supported on nanoparticulate CeO_2 obtained by a biopolymer templating method. *Journal of the American Chemical Society*, 133(18): 6930-6933.
- Riboni F., Bettini L.G., Bahnmann D.W. y Selli E. (2013). WO_3 - TiO_2 vs. TiO_2 photocatalysts: Effect of the W precursor and amount on the photocatalytic activity of mixed oxides. *Catalysis Today*, 209: 28-34.
- Ruiz-Gómez M. A., Torres-Martínez L.M., Figueroa-Torres M.Z., Moctezuma E. y Juárez-Ramírez I. (2013). Hydrogen evolution from pure water over a new advanced photocatalyst $\text{Sm}_2\text{GaTaO}_7$. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(28): 12554-12561.
- Silva Gomes, Claudia, Juárez, Raquel, Marino, Tiziana, Molinari, Raffaele, Hermenegildo, García (2011). Influence of Excitation Wavelength (UV or Visible Light) on the Photocatalytic Activity of Titania Containing Gold Nanoparticles for the Generation of Hydrogen or Oxygen, *J. Am. Chem. Soc.*, (133): 595-602.
- Sovacool B. K., Gross A. (2015). The social acceptance of artificial photosynthesis: Towards a conceptual framework. *Interface Focus*, 5(3), DOI: 10.1098/rsfs.2014.0089.
- Thimsen E., Le Formal F., Grätzel M. y Warren S.C. (2011). Influence of plasmonic Au nanoparticles on the photoactivity of Fe_2O_3 electrodes for water splitting. *Nano Letters*, 11: 35-43.
- Tu W., Zhou Y. y Zou Z. (2014). Photocatalytic conversion of CO_2 into renewable hydrocarbon fuels: State-of-the-art accomplishment, challenges and prospects. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 26(27): 4607-26.
- Valencia-Sanchez H., Pfeiffer H., Acosta D., Negrón-Mendoza A. y Tavizon G. (2015). Synthesis and characterisation of $\text{K}_2(\text{LnTa}_3\text{O}_{10} \cdot n = \text{H}_2\text{O} (\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd})$: Cation-deficient layered perovskite tantalates for water photolysis. *NRC Research Press*, 557: 550-557.
- Varghese O.K., Paulose M., LaTempa T.J. y Grimes C. a. (2009). High-rate solar pho-

photocatalytic conversion of CO₂ and water vapor to hydrocarbon fuels. *Nano Letters*, 9: 731-737.

Wu G., Chen T., Su W., Zhou G., Zong X., Lei Z. y Li C. (2008). H₂ production with ultra-low CO selectivity via photocatalytic reforming of methanol on Au/TiO₂ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33: 1243-1251.

Yang Y., Zhong H. y Tian C. (2011). Photocatalytic mechanisms of modified titania under visible light. *Research on Chemical Intermediates*, 37: 91-102.

Zanella R., Delannoy L. y Louis C. (2005). Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO₂ during the preparation by cation adsorption and deposition-precipitation with NaOH and urea. *Applied Catalysis A: General*, 291: 62-72.

Zhang Z., Wang Z., Cao S.-W. y Xue C. (2013). Au/Pt nanoparticle-decorated TiO₂ nanofibers with plasmon-enhanced photocatalytic activities for solar-to-fuel conversion. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(49): 25939-25947.