



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO**



**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**SÍNTESIS DE SEMICONDUCTORES INORGÁNICOS MODIFICADOS
CON NANOPARTÍCULAS METÁLICAS PARA LA PRODUCCIÓN DE
COMBUSTIBLES SOLARES**

Tesis presentada por:

NIDIA LIBIA TORRES GARCÍA

**A la División de Estudios de Posgrado de la
Facultad de Ingeniería Química como requisito parcial para
obtener el grado de:**

DOCTORA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Director de tesis:

Dr. Rafael Huirache Acuña

Co-director de tesis:

Dr. Víctor Antonio de la Peña O'Shea (IMDEA Energía)

Morelia, Michoacán, México. Abril de 2021

“Los científicos pueden plantear los problemas que afectarán al medio ambiente con base en la evidencia disponible, pero su solución no es responsabilidad de los científicos, es de toda la sociedad”.

Dr. Mario Molina Pasquel y Henríquez

Premio Nobel de Química 1995

(1943-2020)

Para mi abuelita Remedios...

Con cariño, un beso hasta el cielo.

(1924 – 2021)

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por no dejarme caer, por ser mi guía e iluminar mi camino, protegerme siempre. A mi madre, por apoyarme en cada una de mis decisiones, por su amor incondicional, su ejemplo, su comprensión, por impulsarme a ser cada día una mejor persona. A mi familia, tíos y primos, por estar al pendiente de mí y de ser un orgullo y ejemplo de superación para ellos.

A mis asesores, el Dr. Rafael Huirache Acuña, por su total apoyo y asesoría en estos 6 años durante mi paso por el posgrado y al Dr. Víctor A. de la Peña O'Shea por permitirme regresar a una ciudad que me encanta (Madrid), que me haya abierto las puertas del IMDEA así como de su grandioso laboratorio y me haya sentido ser parte de su equipo "fotoactivado". Especial agradecimiento al Dr. Fernando Fresno, por sus grandes y valiosas aportaciones y consejos, por dedicarme unos minutos de su valioso tiempo.

A mis sinodales, Dr. Rafael Maya Yescas, Dr. José Apolinar Cortés, Dr. Javier Lara Romero, por sus aportaciones, consejos, sugerencias, comentarios acerca de este proyecto que me permitieron mejorarlo en cada avance semestral.

Al Instituto Madrileño de Estudios Avanzados (IMDEA) por las facilidades en el Laboratorio de Procesos Fotoactivados donde se llevaron a cabo todos los análisis y pruebas de este proyecto. A mi casa, la casa de Hidalgo, la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH), soy nicolaita desde hace 20 años y lo seré siempre. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por los apoyos económicos recibidos durante este proyecto.

Un agradecimiento enorme al equipo fotoactivado: Víctor, Fernando, Marta, Mariam, Raúl, Nacho, Miguel, Teresa, Patricia, Alba, Carmen, Elena, Laura, Farouk, Raquel, Diego, Carlos, Manuel, Jesús y Celeste, por hacer mi estancia de 1 año tan grata, amena y llevadera, por tantos *coffee breaks*, comidas, cenas, momentos divertidos, de verdad, me la pasé genial. Gracias infinitas a todos ustedes por haber aguantado a esta loca mexicana por un año.

A mis amigos de siempre: Mane, Isaac, Ruth, Shanty, Sol, Nancy, Lily por su apoyo total e incondicional, por tantos y tantos mensajes a pesar de la distancia y la diferencia de horario, siempre estuvimos ahí, uno para el otro, por estar en las buenas, en las malas y en las pésimas. Mención particular al *Dream Team*: Saúl, Gerardo y Carlos, juntos formamos "Los 4 Fantásticos", muchas gracias por tantos, tantísimos momentos de risas, carcajadas, comidas, cervezas, charlas y futuras colaboraciones. Por hacer estos 4 años de doctorado inolvidables.

A todos ustedes, ¡muchísimas gracias!

Habemus doctricem.

Índice

Lista de tablas.....	vi
Lista de figuras	vii
Nomenclatura	xi
Resumen	xiv
Abstract.....	xv
1. Introducción	1
1.1 Generalidades	1
1.2 Justificación de la investigación.....	4
1.3 Planteamiento del problema	4
1.4 Hipótesis	5
1.5 Objetivos.....	5
1.5.1 Objetivo general.....	5
1.5.2 Objetivos particulares	5
REFORMADO DE ETANOL CON VAPOR DE AGUA	6
2.1 Marco Teórico.....	7
2.1.1 Bioenergía	7
2.1.2 Prospectivo de las energías renovables.....	8
2.1.3 Hidrógeno	8
2.1.3.1 Usos.....	9
2.1.3.2 Compuestos principales.....	9
2.1.3.3 Preparación.....	9
2.1.4 Producción de hidrógeno	9
2.1.4.1 Procesos de producción de hidrógeno	10
2.1.5 Bioetanol.....	12
2.1.6 Reformado de etanol con vapor de agua.....	14
2.1.7 Consideraciones cinéticas y termodinámicas	14

2.1.8 Efecto del vapor de agua sobre la reacción de ESR	16
2.1.9 Actividad catalítica en el proceso de reformado	17
2.1.10 Desactivación del catalizador: depósito de coque	18
2.2 Antecedentes.....	20
2.2.1 Catalizadores basados en níquel.....	21
2.2.2 Catalizadores basados en cobalto.....	22
2.2.3 Catalizadores basados en metales nobles	23
2.2.4 Sílice mesoporosa SBA-15 (<i>Santa Barbara Amorphus</i>).....	24
2.2.4.1 Definición y clasificación de materiales porosos.....	26
2.3 Metodología: impregnación y síntesis directa.....	30
2.3.1 Síntesis de catalizadores: método impregnación	30
2.3.1.1 Síntesis del soporte catalítico mesoporoso SBA-15	30
2.3.1.2 Síntesis de TiO ₂ /SBA-15.....	31
2.3.2 Síntesis de catalizadores: síntesis directa	32
2.3.3 Síntesis de nanopartículas metálicas de Pt mediante el método de fotodepositación.....	33
2.3.4 Técnicas de caracterización	34
2.3.4.1 Análisis Termogravimétrico.....	35
2.3.4.2 Fisisorción de N ₂	35
2.3.4.3 Difracción de Rayos X	36
2.3.4.4 Espectroscopía Raman.....	37
2.3.4.5 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis	38
2.3.4.6 Microscopía electrónica de barrido	38
2.3.4.7 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	38
2.4 Procedimiento de reacción catalítica del reformado de etanol con vapor de agua	39
2.4 Resultados.....	40
2.4.1 Síntesis de catalizadores: método impregnación	40
2.4.1.1 Análisis Termogravimétrico.....	40

2.4.1.2 Fisisorción de N ₂	40
2.4.1.3 Difracción de rayos X.....	42
2.4.1.4 Espectroscopía Raman.....	42
2.4.1.5 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis.....	43
2.4.1.6 Microscopía electrónica de barrido.....	45
2.4.1.7 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	45
2.4.1.8 Reacción catalítica del reformado de etanol con vapor de agua.....	46
2.4.2 Síntesis de catalizadores: síntesis directa.....	48
2.4.2.1 Fisisorción de N ₂	48
2.4.2.2 Difracción de rayos X.....	49
2.4.2.3 Espectroscopía Raman.....	50
2.4.2.4 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis.....	51
2.4.2.5 Microscopía electrónica de barrido.....	53
2.4.2.6 Reacción catalítica del reformado de etanol con vapor de agua.....	54
2.5 Conclusiones.....	57
2.6 Recomendaciones.....	59
FOTORREDUCCIÓN DE CO ₂	60
3.1 Marco teórico.....	61
3.1.1 Gases de efecto invernadero (GEI).....	63
3.1.2 CO ₂ en la atmósfera.....	65
3.3.3 Emisión nacional de contaminantes.....	67
3.3.4 “Combustibles solares”.....	69
3.3.5 Fotorreducción de CO ₂ o fotosíntesis artificial.....	71
3.3.5.1 Reducción fotocatalítica de CO ₂	74
3.3.6 Ruptura de la molécula de agua para producir H ₂	76
3.3.7 Reducción de la molécula de CO ₂ para generar hidrocarburos ligeros.....	77

3.3.8 Estrategias para mejorar la eficiencia de los semiconductores usados en la fotorreducción de CO ₂	80
3.3.9 Desafíos de la fotorreducción de CO ₂	82
3.3.10 Resonancia de plasmones superficiales.....	84
3.2 Antecedentes.....	88
3.3 Metodología: metálicos y bimetálicos en fase óxido.....	91
3.3.1 Síntesis de TiO ₂	91
3.3.2 Síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos: RuO ₂ , NiO, Fe ₂ O ₃ , MoO ₃	91
3.3.3 Técnicas de caracterización	92
3.3.4. Evaluación catalítica: fotorreducción de CO ₂	92
3.4 Resultados.....	95
3.4.1 Dióxido de titanio: TiO ₂	95
3.4.1.1 Análisis termogravimétrico.....	95
3.4.1.2 Fisisorción de N ₂	96
3.4.1.3 Difracción de Rayos X	96
3.4.1.4 Espectroscopia Raman.....	97
3.4.1.5 Espectroscopía de Reflectancia difusa UV-Vis.....	98
3.4.1.6 Microscopía electrónica de barrido	99
3.4.2 Actividad catalítica en la fotorreducción de CO ₂	100
3.4.2.1 Co-catalizadores monometálicos en TiO ₂	101
3.4.2.1.1 Producción de H ₂	101
3.4.2.1.2 Producción de CO	101
3.4.2.1.3 Producción de CH ₄	102
3.4.2.1.4 Producción de CH ₃ OH	102
3.4.2.1.5 Selectividad	104
3.4.2.2 Co-catalizadores bimetálicos en TiO ₂	105
3.4.2.2.1 Producción de H ₂	105

3.1.2.2.2 Producción de CO	106
3.4.2.2.3 Producción de CH ₄	107
3.4.2.2.4 Producción de CH ₃ OH	107
3.4.2.2.5 Selectividad	108
3.5 Conclusiones	110
3.6 Recomendaciones	111
4. Bibliografía	112

Lista de tablas

Tabla 1. Caracterización fisicoquímica de los fotocatalizadores sintetizados por método de impregnación.	41
Tabla 2. Modos de vibración activa Raman del TiO ₂ en fase anatasa y rutilo.	42
Tabla 3. Relación atómica de los elementos químicos presentes en los catalizadores x-TiO ₂ /SBA-15 y 0.5%pPt-10%pTiO ₂ /SBA-15	45
Tabla 4. Caracterización fisicoquímica de los fotocatalizadores preparados mediante síntesis directa y el SBA-15 y TiO ₂ puros.	49
Tabla 5. Tabla comparativa de los gases de efecto invernadero	65
Tabla 6. Resumen de los potenciales de reducción de las reacciones que podrían ocurrir en la reducción de CO ₂ medidos en solución acuosa pH =7	78
Tabla 7. Producción acumulada (μmol/g _{cat}) de los materiales con co-catalizadores monometálicos en fase óxido.	104
Tabla 8. Producción acumulada (μmol/g _{cat}) de los materiales con co-catalizadores bimetálicos en fase óxido	108

Lista de figuras

Figura 1. Mecanismo del reformado con vapor de agua de etanol.....	17
Figura 2. Esquema de distribución de los tamaños de los poros de algunos materiales porosos..	26
Figura 3. Clasificación IUPAC de isothermas de adsorción mostrando adsorción y desorción. ..	27
Figura 4. Relación entre la forma de los poros y las isothermas de adsorción-desorción.....	28
Figura 5. Preparación de sílice mesoporosa SBA-15 antes del proceso de calcinación.....	30
Figura 6. Diagrama de flujo para la síntesis de la sílice mesoporosa SBA-15.	31
Figura 7. Diagrama de flujo de la preparación de los catalizadores del método de impregnación	32
Figura 8. Trituración de materiales TiO_2 soportados en SBA-15 en un mortero de ágata.....	32
Figura 9. Diagrama de flujo de los catalizadores preparados con la síntesis directa.	33
Figura 10. Esquema y fotografía del sistema de reacción utilizado para la fotodepositación de nanopartículas metálicas de Pt.....	34
Figura 11. Diagrama de flujo de la fotodepositación de nanopartículas metálicas de Pt	34
Figura 12. Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material.....	37
Figura 13. Esquema del sistema utilizado en la reacción de reformado de etanol con vapor de agua.....	39
Figura 14. Fotografía del equipo utilizado en la reacción de reformado de etanol con vapor de agua.....	39
Figura 15. Análisis TGA de una muestra de SBA-15 calcinada.	40
Figura 16. Isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores sintetizados con el método de impregnación.	41
Figura 17. Patrones de difracción a ángulos bajos y altos de los materiales sintetizados por método de impregnación. Se incluyen SBA-15 y TiO_2 puros con fines comparativos.....	42
Figura 18. Espectrograma Raman de los catalizadores sintetizados por el método de impregnación	43
Figura 19. Espectrograma de reflectancia difusa en UV-Vis de los materiales $x\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$..	44
Figura 20. Diagrama de Tauc que permitió calcular el E_g mediante la intersección de la tangente con el eje X. a) Materiales sintetizados por método de impregnación, b) Cálculo gráfico para la determinación de la anchura de banda prohibida (band gap) con el material $20\%p\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$.	44
Figura 21. Conjunto de micrografías de los materiales $x\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$	45

Figura 22. Análisis de distribución de elementos por EDX (Energía Dispersiva de Rayos X) del material 20%pTiO ₂ /SBA-15.	45
Figura 23. Espectros XPS del material 0.5%pPt-10%pTiO ₂ /SBA-15 en la región Pt 4f.	46
Figura 24. Actividad catalítica para la reacción de reformado de etanol bajo luz UV de los materiales sintetizados con el método de impregnación. a) sin carga nominal, b) con carga nominal de 0.5%p de nanopartículas metálicas de Pt.....	46
Figura 25. Producción de H ₂ acumulada de los materiales xTiO ₂ /SBA-15 con (b) y sin (a) nanopartículas metálicas de Pt en el primer ciclo de encendido y apagado de la luz UV.....	47
Figura 26. Relación entre la concentración de fase activa versus producción acumulada de H ₂ de los materiales sin y con nanopartículas metálicas de Pt en el primer ciclo de encendido y apagado de la luz UV.	47
Figura 27. Prueba de estabilidad del 0.5%pPt-20%pTiO ₂ /SBA-15 en reformado de etanol con vapor de agua manteniendo la luz ultravioleta encendida.....	48
Figura 28. Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores sintetizados con la síntesis directa.....	49
Figura 29. Patrones de difracción a ángulos bajos y altos de los materiales sintetizados por el método de síntesis directa, se incluyen SBA-15 yTiO ₂ como comparación.	50
Figura 30. Espectrograma Raman de los catalizadores xTi-SBA-15.....	51
Figura 31. Espectrograma de reflectancia difusa en UV-Vis de los materiales preparados con la síntesis directa.....	52
Figura 32. Diagrama de Tauc que permitió calcular el E _g mediante la intersección de la tangente con el eje X. a) Materiales preparados por la síntesis directa, b) Cálculo gráfico para la determinación del ancho de banda de energía prohibida (band gap) con el material 1Ti-SBA-15.	52
Figura 33. Conjunto de micrografías de los materiales xTi-SBA-15.	53
Figura 34. Análisis de distribución de elementos por EDX (Energía Dispersiva de Rayos X) del material 2Ti-SBA-15.	54
Figura 35. Actividad catalítica para la reacción de reformado de etanol de los fotocatalizadores preparados mediante síntesis directa, con carga nominal de 0.5%p de Pt y el 0.5%pPt-TiO ₂ como comparativo.	55
Figura 36. Producción de H ₂ acumulada de los materiales preparados mediante síntesis directa con nanopartículas metálicas de Pt en el primer ciclo de encendido y apagado de la luz UV.	55

Figura 37. Relación entre la concentración de fase activa versus producción acumulada de H ₂ de los materiales preparados mediante síntesis directa y con nanopartículas metálicas de Pt durante el primer ciclo de encendido y apagado de la luz UV.....	56
Figura 38. Esquema ilustrativo del efecto invernadero.....	64
Figura 39. Concentración anual de dióxido de carbono (CO ₂) atmosférico.....	66
Figura 40. Emisión nacional de contaminantes por fuente, 2008.....	68
Figura 41. Emisión nacional de contaminantes por GEI, 2017.....	69
Figura 42. Esquema comparativo entre los procesos de fotosíntesis natural y artificial.	71
Figura 43. Representación gráfica del mecanismo convencional de la ruptura fotocatalítica de H ₂ O.....	73
Figura 44. Representación de los potenciales de conducción de algunos semiconductores y las medidas de potenciales de reducción termodinámicos de varios compuestos medidos a pH 7. 80	
Figura 45. Esquema detallado de un dispositivo de resonancia de plasmones superficiales. ...	85
Figura 46. Representación gráfica de un plasmón. La variación de densidad de carga superficial en un metal.....	86
Figura 47. Variación de la longitud de onda absorbida de acuerdo a la forma de las nanopartículas.....	87
Figura 48. Diagrama de flujo para la síntesis de la sílice mesoporosa SBA-15.....	91
Figura 49. Fotografía de los catalizadores impregnados con sales metálicas en el paso de secado.....	92
Figura 50. Esquema de las dimensiones del reactor utilizado para la fotorreducción de CO ₂ . ..	93
Figura 51. Sistema de reacción para la fotorreducción de CO ₂	93
Figura 52. Fotografía del sistema de reacción empleado para la reacción de fotorreducción de CO ₂ . ..	94
Figura 53. Análisis termogravimétrico de una muestra de TiO ₂ calcinado.	95
Figura 54. Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ y distribución de tamaño de poro del TiO ₂ calcinado.....	96
Figura 55. Patrón de difracción del material TiO ₂ calcinado.....	97
Figura 56. Espectrograma Raman del TiO ₂ calcinado.....	98
Figura 57. Espectrograma de reflectancia difusa en UV-Vis del material TiO ₂ calcinado.....	99
Figura 58. Micrografía del TiO ₂ calcinado.....	100
Figura 59. Análisis de distribución elemental por Energía Dispersiva de Rayos X del material TiO ₂	100

Figura 60. Actividad catalítica y producción acumulada de H₂ de los materiales monometálicos 101

Figura 61. Actividad catalítica y producción acumulada de CO de los materiales monometálicos. 102

Figura 62. Actividad catalítica y producción acumulada de CH₄ de los materiales monometálicos. 103

Figura 63. Actividad catalítica y producción acumulada de CH₃OH de los materiales monometálicos..... 103

Figura 64. Selectividades de los principales productos de la reacción obtenidos con los materiales con co-catalizadores monometálicos en fase óxido. 104

Figura 65. Actividad catalítica y producción acumulada de H₂ de los materiales bimetalicos. . 106

Figura 66. Actividad catalítica y producción acumulada de CO de los materiales bimetalicos. 106

Figura 67. Actividad catalítica y producción acumulada de CH₄ de los materiales bimetalicos. 107

Figura 68. Actividad catalítica y producción acumulada de CH₃OH de los materiales bimetalicos. 108

Figura 69. Selectividades de los principales productos de la reacción obtenidos con los materiales con co-catalizadores bimetalicos en fase óxido. 109

Nomenclatura

ΔH	Cambio de entalpía
ΔH°_r	Entalpía de reacción a condiciones NTP, en fase gaseosa
Al_2O_3	Trióxido de aluminio, alúmina
ARENA	<i>Australian Renewable Energy Agency</i> . Agencia de Energía Renovable de Australia
ASTRI	<i>Australian Solar Thermal Research Institute</i> . Instituto Australiano de Investigación Solar Térmica
ATR	<i>Autothermal reforming</i> . Reformado autotérmico
BC	Banda de conducción
BV	Banda de valencia
C-C	Enlace carbono-carbono
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Etanol
C_2H_6	Etano
C_3H_8	Propano
C_4H_{10}	Butano
CaO	Monóxido de calcio
CeO_2	Dióxido de cerio
CEM	Controlador evaporador mezclador
CFC	Clorofluorocarbono
CFM	Controlador de flujo másico
CH_3OH	Metanol/alcohol metílico
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	Ácido acético/ácido etanoico
CH_4	Metano
Co	Cobalto
CO	Monóxido de carbono
CO_2	Dióxido de carbono
EBP	Energía de Banda Prohibida
EDX	Energía Dispersiva de Rayos X
ESR	<i>Ethanol steam reforming</i> . Reformado con vapor de agua
FAT	<i>Fixed analyzer transmission</i> . Transmisión del analizador fijo
FCH JU	<i>The Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking</i> . Empresa de pilas de combustible e hidrógeno

Fe	Hierro
FID	<i>Flame ionization detector</i> . Detector de ionización de flama
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i> . Anchura a media altura
GEI	Gases de Efecto Invernadero
GEILV	Gases de Efecto Invernadero de Larga Vida
Gt	Gigatoneladas
GWh	Gigawatts·hora
H ₂	Hidrógeno
H ₂ O	Agua
ha	Hectárea
HCHO	Formaldehído/metanal
HCl	Ácido clorhídrico
HCOOH	Ácido fórmico/ácido metanoico
<i>i</i> -PrOH	Isopropanol/Alcohol isopropílico
INEM	Instituto Nacional de Emisiones de México
Ir	Iridio
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i> . Panel intergubernamental sobre Cambio Climático
JCAP	<i>Joint Center for Artificial Photosynthesis</i> . Centro de Fotosíntesis Artificial
La ₂ O ₃	Trióxido de lantano
MgO	Monóxido de magnesio
Mo	Molibdeno
MSR	<i>Methane steam reforming</i> . Reformado de metano con vapor de agua
Mt	Megatoneladas
Mtep	Toneladas equivalentes de petróleo
MW	Megawatts
N ₂ O	Óxido nitroso
Ni	Níquel
nm	Nanómetro, 1 nm = 1 x10 ⁻⁹ m
O ₃	Ozono
OH	Hidroxilo
P123	PLURONIC 123
PDF	<i>Powder Diffraction File</i> . Archivo de Difracción de Polvo
POX	<i>Partial oxidation</i> . Oxidación parcial de alcoholes

Pd	Paladio
PEMFC	<i>Proton-exchange membrane fuel cells</i> . Celda de combustible de membrana de intercambio de protones
ppm	Partes por millón
ppmv	Partes por millón volumen
Pt	Platino
REDOX	Reacciones de oxidación-reducción
Rh	Rodio
Ru	Rutenio
S/C	<i>Steam/carbon</i> . Relación vapor/carbono en la mezcla de entrada de un reactor
SBA-15	Santa Barbara Amorphous 15
SPR	<i>Superficial Plasmon Resonance</i> . Resonancia de Plasmones Superficiales
STCH	<i>Solar Thermochemical Hydrogen Production</i> . Producción de hidrógeno termoquímica solar
TAS	<i>Transition absorption spectroscopy</i> . Espectroscopia de absorción transitoria
TCD	<i>Thermal conductivity detector</i> . Detector de conductividad térmica
TCMA	Tasa de crecimiento media anual
TEOS	Tetraetilortosilicato
TiO ₂	Dióxido de titanio
TTiP	Tetraisopropóxido de titanio
TWh	Terawatts-hora
UPS	<i>Ultraviolet photoemission spectroscopy</i> . Espectroscopia de fotoemisión ultravioleta
UV	Ultravioleta
VLR	<i>Visible light responsive</i> . Luz visible sensible
WGS	<i>Water-gas shift reaction</i> . Reacción de desplazamiento agua-gas
WHSV	<i>Weight hourly space velocity</i> . Velocidad espacial en peso por hora. Peso de la alimentación que fluye por unidad de peso del catalizador por hora
XANES	<i>X-ray absorption near edge spectroscopy</i> . Espectroscopia de absorción de rayos X cercana al borde
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> . Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X
ZnO	Óxido de zinc

SÍNTESIS DE SEMICONDUCTORES INORGÁNICOS MODIFICADOS CON NANOPARTÍCULAS METÁLICAS PARA LA PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLES SOLARES

TESIS PRESENTADA POR:
M.C.I.A. NIDIA LIBIA TORRES GARCÍA

Resumen

Debido a leyes ambientales más estrictas y a la reducción de las reservas de combustibles fósiles, los recursos energéticos deberán ser reemplazados por sistemas renovables, sostenibles, económicamente eficientes y seguros. A causa de esta situación, el interés por combustibles alternativos y renovables para la producción de energía ha aumentado rápidamente alrededor del mundo, siendo los combustibles solares una alternativa muy prometedora, ya que permiten ser utilizados como materia prima en diversos procesos químicos industriales. Entre las reacciones utilizadas para la producción de combustibles solares destacan el reformado de etanol con vapor de agua, que permite utilizar etanol obtenido de algún proceso de origen renovable y la fotorreducción de CO_2 o fotosíntesis artificial la cual podría ser una alternativa tecnológica para ayudar a consumir las emisiones totales de CO_2 y ser aprovechado.

En la presente tesis doctoral, se han estudiado ambas reacciones. Para la reacción de reformado de etanol con vapor de agua, se estudiaron materiales semiconductores basados en TiO_2 incorporando en dos diferentes síntesis, impregnación y síntesis directa, a la sílice mesoporosa SBA-15 y añadiendo nanopartículas metálicas de Pt como co-catalizador, mientras que para la reacción de fotorreducción de CO_2 se añadieron nanopartículas en fase óxido de RuO_2 , MoO_3 , NiO y Fe_2O_3 de forma simple (monometálicos) o combinada (bimetálicos). Se han podido analizar las propiedades fisicoquímicas de todos los fotocatalizadores mediante diversas técnicas de caracterización que permiten determinar la interacción entre la fase activa, la nanopartícula metálica y el soporte catalítico. Para la reacción de reformado de etanol se pudo determinar que el método de síntesis y la fase cristalina presente en el TiO_2 influyen notablemente en la producción de H_2 , mientras que para la reacción de fotorreducción de CO_2 se puede concluir que los materiales tienen mejores resultados cuando se tienen nanopartículas de un solo metal que cuando se tienen de forma combinada.

Palabras clave: combustibles solares, SBA-15, hidrógeno, TiO_2 , nanopartículas metálicas

SYNTHESIS OF INORGANIC SEMICONDUCTORS MODIFIED WITH METAL NANOPARTICLES FOR THE PRODUCTION OF SOLAR FUELS

THESIS PRESENTED BY:
M.Sc. NIDIA LIBIA TORRES GARCÍA

Abstract

Due to stricter environmental laws and the reduction of fossil fuel reserves, energy resources will have to be replaced by renewable, sustainable, economically efficient and safe systems. Due to this situation, interest in alternative and renewable fuels for energy production has increased quickly around the world, being solar fuels a very promising alternative, since they can be used as raw material in various industrial chemical processes. Among the reactions used for the production of solar fuels, the ethanol steam reforming sticks out, which allows the use of ethanol obtained from a process of renewable origin and the photoreduction of CO₂ or artificial photosynthesis, which could be a technological alternative to help to consume the total CO₂ emissions and be valorized.

In the present doctoral thesis, both reactions have been studied. For the ethanol steam reforming reaction, semiconductor materials based on TiO₂ were studied, incorporating in two different synthesis, impregnation and direct synthesis, the mesoporous silica SBA-15 and adding metallic nanoparticles of Pt as co-catalyst, while for the CO₂ photoreduction reaction, nanoparticles in the oxide phase of RuO₂, MoO₃, NiO and Fe₂O₃ were added in a simple (monometallic) or combined (bimetallic) form. The physicochemical properties of all the photocatalysts have been analyzed using various characterization techniques that allow determining the interaction between the active phase, the metallic nanoparticle and the catalytic support. For the ethanol steam reforming reaction, it could be determined that the synthesis method and the crystalline phase present in the TiO₂ markedly influence the H₂ production, while for the CO₂ photoreduction reaction it can be concluded that the materials have better results when there are nanoparticles of a single metal than when they are combined.

Keywords: *solar fuels, SBA-15, hydrogen, TiO₂, metallic nanoparticles.*

1. Introducción

1.1 Generalidades

Año tras año, las energías renovables tienen un desarrollo relevante a nivel mundial y el en 2017 no fue la excepción, ya que la demanda de la población hace que escale nuevos retos, posicionándose en un lugar importante dentro de la matriz de generación energética. Factores como un incremento en la capacidad instalada de generación eléctrica con energías renovables, reducción del uso de carbón y las mejoras en eficiencia energética, en todos los sectores a nivel mundial, han contribuido de manera trascendente a las reducciones de emisiones de gases de efecto invernadero (GEI).

La acción para reducir el impacto del cambio climático es crítica. El Acuerdo de París establece un objetivo para limitar el aumento de la temperatura media global muy por debajo de 2° C por encima de los niveles preindustriales e intentar limitar el aumento a 1.5° C. De acuerdo a estos objetivos, está la necesidad de una transición a un sector de energía con bajas emisiones de carbono, que representa dos tercios de las emisiones globales. La transición energética es un camino hacia la transformación del sector energético global de fósil a cero carbono en la segunda mitad de este siglo. La descarbonización del sector de la energía requiere una acción urgente a escala global y mientras se esté llevando a cabo una transición energética global, se necesitan medidas adicionales para reducir las emisiones de carbono y mitigar los efectos del cambio climático. Las medidas de energía renovable y eficiencia energética pueden potencialmente alcanzar el 90% de las reducciones de carbono requeridas.

Alrededor de tres cuartas partes del uso de energía renovable en el mundo involucra bioenergía y más de la mitad de eso consiste en el uso tradicional de biomasa. La bioenergía representó aproximadamente el 10% del consumo total de energía final y el 1.4% de la generación de energía mundial en 2015. La biomasa tiene un gran potencial para impulsar el suministro de energía en las naciones populosas con una demanda creciente, como Brasil, India y China. Puede quemarse directamente para calefacción o generación de energía, o puede convertirse en sustitutos de petróleo o gas. Los biocombustibles líquidos, un conveniente sustituto renovable de la gasolina, se utilizan principalmente en el sector del transporte.

El principal problema que plantea la valorización de CO₂ y que la convierte en un reto tecnológico, es la estabilidad de esta molécula, que hace necesario un gran aporte de energía para convertirla en productos útiles desde el punto de vista químico. Por lo tanto, una de las claves para la promoción de las tecnologías de transformación de CO₂ es su acoplamiento con **fuentes de energía sostenibles**. Teniendo en cuenta el enorme potencial de la energía solar,

especialmente en países del denominado “cinturón solar” como México y España, uno de los procesos de valorización de mayor interés es el denominado **fotosíntesis artificial**, que supondría no sólo un camino para la reducción y reutilización de las emisiones de CO₂, sino también una forma de almacenamiento de la energía solar, mediante la obtención de los llamados “**combustibles solares**”. Como su nombre lo indica, este proceso pretende imitar la fijación fotoquímica del CO₂ en las plantas verdes, aunque produciendo, en lugar de azúcares, moléculas más sencillas como el metanol o el metano.

El hidrógeno se puede producir a partir de biomasa, una fuente de energía renovable y neutra en lo que a la producción de CO₂ se refiere, ya que la biomasa consume CO₂ durante su crecimiento. El hidrógeno ha sido ampliamente aceptado como un elemento portador de energía limpia, segura y sostenible. El hidrógeno tiene el potencial de proporcionar energía descentralizada a los sectores de transportación, industria, construcción y puede complementar la red de distribución eléctrica actual. Es tanta su importancia que se ha incubado el término de economía del hidrógeno, la cual es una visión a largo plazo que surge como alternativa a la economía basada en el petróleo, esta visión considera sistemas eficientes y competitivos para la producción, almacenamiento, transporte y conversión, que contribuyan en reducir una fracción mínima de emisiones en un escenario que considera una población mayor y una economía más grande.

El reformado de productos derivados de la biomasa como bioetanol, es un área de gran interés en lo que a la producción de hidrógeno se refiere. Además, en comparación con otros combustibles, el bioetanol presenta importantes ventajas (fácil de manipular, almacenar, transportar, no es tóxico, ni excesivamente volátil), favorece el rendimiento a hidrógeno y disminuye la formación de depósitos de carbono y subproductos no deseados como metano o monóxido de carbono.

En los últimos años, el desarrollo de sistemas nanoestructurados y su uso en catálisis ha sido un gran avance en el estudio de reacciones de interés energético y medioambiental. Recientemente, los materiales mesoporosos han sido ampliamente utilizados por sus características: una alta área superficial y un diámetro de poro uniforme y han sido ampliamente usados en la catálisis heterogénea como soportes catalíticos, en especial en la producción de biocombustibles o la valorización de gases de efecto invernadero, principalmente metano y dióxido de carbono, para la obtención de productos de valor agregado así como para la producción de hidrógeno.

El aumento de la concentración de CO₂ en la atmósfera, originada por la quema de combustibles fósiles en fuentes primarias y móviles, se conoce como el “Efecto Invernadero

Antropogénico” y constituye una preocupación ambiental importante. La comunidad científica está muy preocupada por la mejora resultante de la temperatura atmosférica media, por lo que se ha aplicado una gran diversidad de métodos. Se han realizado procesos termoquímicos, electroquímicos, fotocatalíticos, fotoelectroquímicos, así como una combinación de procesos de generación de energía solar y división del agua para reducir los niveles de CO₂ a nivel atmosférico. Los métodos fotocatalíticos son amigables con el medio ambiente y logran reducir la concentración de CO₂ en la atmósfera y producir combustibles y/o compuestos orgánicos útiles al mismo tiempo. Los fotocatalizadores más comunes para la reducción de CO₂ son los inorgánicos, los semiconductores basados en carbono y los híbridos basados en semiconductores, que combinan estabilidad, bajo costo y estructura apropiada para lograr reacciones REDOX.

Una de las mejores soluciones para reducir la cantidad de CO₂ en fuentes valiosas como H₂, CH₄, CH₃OH, CO, C₂H₆, C₂H₅OH al preparar materiales semiconductores de óxido de metal con el uso de impurificaciones de metal y acoplamiento con otros óxidos metálicos. El óxido de metal (TiO₂) se ha utilizado para la reducción fotocatalítica del CO₂ debido a su no toxicidad, bajo costo y es respetuoso con el medio ambiente. La modificación de TiO₂ ha suscitado muchos intereses debido a la máxima absorción de luz, disminuye la velocidad de recombinación, aumenta la relación de superficie a volumen, aumenta la capacidad de adsorción de CO₂ y aumenta la actividad de TiO₂ para la conversión en fuentes valiosas.

Con la finalidad de tratar de entender mejor este proyecto, se ha dividido de la siguiente manera: Parte 1 para la reacción de Reformado de Etanol con Vapor de Agua, en donde fueron empleados los materiales soportados en SBA-15 y Parte 2 para la reacción de Foto-reducción de CO₂, en donde se utilizaron los materiales másicos. En ambas partes se detallarán los antecedentes, metodologías, caracterización así como la actividad catalítica, conclusiones, recomendaciones y sugerencias.

1.2 Justificación de la investigación

Debido al crecimiento económico, el aumento de la población mundial y el desarrollo tecnológico, la demanda mundial de energía aumentará en casi un 60% entre 2002 y 2030, pudiendo alcanzar las 16500 MTep. Actualmente, más del 80% de esta demanda se abastece con combustibles fósiles, que cuentan con inconvenientes, tales como sus reservas limitadas, cuya localización se encuentra en zonas geográficas de elevada inestabilidad política, y los problemas de contaminación ambiental asociados a su combustión. Por ello, las políticas energéticas de los países desarrollados están orientadas a lograr la seguridad en el abastecimiento energético y la reducción de las emisiones de los gases de efecto invernadero.

En este sentido, la utilización de hidrógeno como vector energético supone una alternativa interesante para conseguir estos objetivos. Por un lado, el producto resultante de la utilización de hidrógeno para obtener energía es agua, por lo que no existen emisiones de sustancias contaminantes. Por otro lado, de hacerse realidad, la denominada “Economía del Hidrógeno” supondría la combinación de las fuentes renovables para producir energía limpia y la utilización de ésta (no acumulable) para producir hidrógeno, que pueda ser almacenado en grandes cantidades y transportado a largas distancias. Entre los diversos procesos de producción de hidrógeno, el reformado de etanol con vapor de agua es una opción a tener en cuenta por su elevada conversión y sus bajos costes de inversión, junto con la posibilidad de usar bioetanol, de modo que las emisiones globales de dióxido de carbono pueden considerarse nulas.

La obtención de combustibles solares por medio de fotosíntesis artificial supone un reto tecnológico debido a la complejidad del proceso. Los avances científicos abren nuevas vías para desarrollar este proceso de manera eficiente, pero sigue siendo necesario desarrollar nuevos sistemas catalíticos con mayor actividad. Por otra parte, siguen faltando respuestas a aspectos fundamentales para la valorización de CO₂ por esta vía.

1.3 Planteamiento del problema

En este proyecto se plantea una estrategia integral y novedosa, para superar los problemas inherentes a los sistemas clásicos para la reducción fotocatalítica de CO₂. Para ello se propone el uso de sistemas fotocatalíticos multifuncionales híbridos órgano-inorgánicos que mejoren los rendimientos actuales de la fotosíntesis artificial, contribuyendo al mismo tiempo al entendimiento de los aspectos fundamentales del proceso.

1.4 Hipótesis

Mediante la síntesis de fotocatalizadores másicos y soportados en SBA-15 a base de TiO_2 , se pretende producir combustibles de valor agregado (H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , CH_3OH , etc.) mediante luz UV. Se espera que con la adición de nanopartículas metálicas de Pt, Ni, Ru, Mo y Fe, las cuales presentan efecto SPR, como co-catalizadores permitirá ampliar el intervalo de absorción de luz y mejorar la eficiencia de los procesos de separación y transferencia de cargas, para ello se analizará las propiedades morfológicas, estructurales, texturales, optoelectrónicas, fisicoquímicas y composición superficial sobre el comportamiento fotocatalítico.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo general

Desarrollo de catalizadores más activos y estables que permitan mejorar la producción de combustibles solares utilizando diferentes reacciones químicas, mediante una nueva generación de fotocatalizadores híbridos multifuncionales másicos y soportados en SBA-15 empleando TiO_2 como semiconductor.

1.5.2 Objetivos particulares

- Estudiar el efecto del uso de un soporte catalítico mesoporoso como el SBA-15 para favorecer la dispersión de la fase activa.
- Evaluar el efecto de la incorporación de nanopartículas metálicas con efecto de resonancia de plasmones superficiales (SPR) tales como: Pt, Ru, Ni, Co, Mo y Fe.
- Evaluar el desempeño y la selectividad de los materiales obtenidos y seleccionar los catalizadores más eficientes en la reacción de reformado de etanol con vapor de agua y fotorreducción de CO_2 (fotosíntesis artificial).
- Establecer una relación entre el comportamiento catalítico y sus propiedades fisicoquímicas en la optimización de la producción de los combustibles solares.

PARTE 2:
REFORMADO DE ETANOL CON VAPOR DE AGUA

2.1 Marco Teórico

Hoy en día, el hidrógeno se obtiene principalmente de los procesos de reforma de combustibles fósiles como los derivados del petróleo y gas natural, y es principalmente utilizado para la producción de amoníaco y procesos en refinerías, asociándose a su uso un total de emisiones anuales de aproximadamente 500 megatoneladas (Mt) de CO₂ (Holladay et al., 2009; Navarro et al., 2007). Es por ello que si se comienza a contemplar el uso de hidrógeno como portador de energía, se deben prever otros procesos para su producción debido a los problemas medioambientales derivados del uso de materias primas fósiles. La producción de hidrógeno mediante fotodescomposición o electrólisis del agua puede ser propuesta como una solución a largo plazo, pero el uso de la biomasa podría constituir una oportunidad para producir hidrógeno de fuentes renovables en un mediano plazo (Piscina & Homs, 2008).

2.1.1 Bioenergía

El uso de la bioenergía se divide en dos categorías principales: "tradicional" y "moderno". El uso tradicional se refiere a la combustión de biomasa en formas tales como madera, desechos animales y carbón tradicional, mientras que las tecnologías modernas de bioenergía incluyen biocombustibles líquidos producidos a partir de bagazo y otros residuos agroindustriales, biorefinerías, biogás producido a través de la digestión anaeróbica de residuos, sistemas de calefacción de pellets de madera y otras tecnologías.

Alrededor de tres cuartas partes del uso de energía renovable en el mundo involucran bioenergía, y más de la mitad de eso consiste en el uso tradicional de biomasa. La bioenergía representó aproximadamente el 10% del consumo total de energía final y el 1.4% de la generación de energía mundial en 2015.

La biomasa tiene un gran potencial para impulsar el suministro de energía en las naciones populosas con una demanda creciente, como Brasil, India y China. Puede quemarse directamente para calefacción o generación de energía, o puede convertirse en sustitutos de petróleo o gas. Los biocombustibles líquidos, sustitutos renovables de la gasolina y el diésel, se utilizan principalmente en el sector del transporte.

Brasil es el líder en biocombustibles líquidos y tiene la mayor flota de vehículos de combustible flexible, que puede funcionar con bioetanol, un alcohol hecho principalmente por la fermentación de carbohidratos en los cultivos de azúcar o almidón, como el maíz, la caña de azúcar o el sorgo dulce (*Bioenergy*, s/f).

En México los residuos orgánicos y en general la biomasa tienen un importante potencial de generación de biogás para la producción de energía eléctrica, para uso vehicular o para su

inyección a una red de gas natural como biometano, situación que se estima similar para la biomasa forestal y la elaboración de pellets para la generación de calor o energía eléctrica. En 2016, la capacidad instalada de biocombustibles fue del 1.2% del total, equivalentes a 881.5 MW, de los cuales 798.3 MW corresponden a bagazo de caña y 83.1 MW para biogás; con un 1.09% y 0.11% respectivamente de capacidad instalada. La participación de Bioenergía en la matriz de generación eléctrica fue del 0.46% en 2016, equivalente a 1,471 GWh, de los cuales 1,276.4 GWh corresponden a bagazo de caña y 194.8 GWh a biogás (*Secretaría de Energía | Gobierno | gob.mx, s/f*).

2.1.2 Prospectivo de las energías renovables

En 2019, la generación de energía renovable a nivel mundial fue de 2805.5 TWh, lo que representó un incremento de 13.7% con respecto al año anterior; de esta producción 1429.6 TWh corresponden a la producción eólica, 724.1 TWh a energía solar y 651.8 TWh a otras fuentes de energía renovable, además de 4222.2 TWh producidos de energía hidroeléctrica. En México, al cierre del 2019, las energías renovables aumentaron 62.4% con respecto a la producción del año inmediato anterior. El 17.9% de la energía eléctrica en México fue generado con energías renovables, donde las tecnologías que mostraron mayor crecimiento fueron la solar y la eólica. Se espera que entre 2020 y 2030 crezcan una tasa media anual de 7.4%.

Cabe destacar que la energía solar fotovoltaica tendrá una mayor participación dentro de la producción energética e incrementará 2,180.7% (equivalente a 12,140.4 GWh), y ubicarse así en 12,697.1 GWh al final del 2030 (*Prospectiva de Energías Renovables 2016-2030, s/f*).

2.1.3 Hidrógeno

Este elemento, que posee el peso molecular más bajo, es un gas incoloro, sin olor, compuesto de moléculas H_2 , no reacciona con el agua pero arde en presencia de oxígeno. Aunque la configuración del hidrógeno es semejante a la de los metales alcalinos, sus propiedades físicas y químicas son muy diferentes.

Primer elemento de la tabla periódica. En condiciones normales es un gas incoloro, inodoro e insípido, compuesto de moléculas diatómicas, H_2 . El átomo de hidrógeno, símbolo H, consta de un núcleo de unidad de carga positiva y un solo electrón. Tiene número atómico 1 y peso atómico de 1.00797. Es uno de los constituyentes principales del agua y de toda la materia orgánica, y está distribuido de manera amplia no sólo en la Tierra sino en todo el universo. Existen 3 isótopos del hidrógeno: el protio, de masa 1, que se encuentra en más del 99.98% del elemento natural; el deuterio, de masa 2, que se encuentra en la naturaleza aproximadamente en un 0.02%, y el

tritio, de masa 3, que aparece en pequeñas cantidades en la naturaleza, pero que puede producirse artificialmente por medio de varias reacciones nucleares.

2.1.3.1 Usos

El empleo más importante del hidrógeno es en la síntesis del amoníaco. La utilización del hidrógeno está aumentando con rapidez en las operaciones de refinación del petróleo, como el rompimiento por hidrógeno (*hydrocracking*), y en el tratamiento con hidrógeno para eliminar azufre. Se consumen grandes cantidades de hidrógeno en la hidrogenación catalítica de aceites vegetales líquidos insaturados para obtener grasas sólidas. La hidrogenación se utiliza en la manufactura de productos químicos orgánicos. Grandes cantidades de hidrógeno se emplean como combustible de cohetes, en combinación con oxígeno o flúor, y como un propulsor de cohetes impulsados por energía nuclear.

2.1.3.2 Compuestos principales

El hidrógeno es constituyente de un número muy grande de compuestos que contienen uno o más de otros elementos. Esos compuestos incluyen el agua, los ácidos, las bases, la mayor parte de los compuestos orgánicos y muchos minerales. Los compuestos en los cuales el hidrógeno se combina sólo con otro elemento se denominan generalmente hidruros.

2.1.3.3 Preparación

Se pueden aplicar muy diversos métodos para preparar hidrógeno gaseoso. La elección del método depende de factores como la cantidad de hidrógeno deseada, la pureza requerida y la disponibilidad y costo de la materia prima. Entre los procesos que más se emplean están las reacciones de metales con agua o con ácidos, la electrólisis del agua, la reacción de vapor con hidrocarburos u otros materiales orgánicos, y la descomposición térmica de hidrocarburos. La principal materia prima para la producción de hidrógeno son los hidrocarburos, como el gas natural, gas de aceite refinado, gasolina, aceite combustible y petróleo crudo.

2.1.4 Producción de hidrógeno

Existen diferentes procesos, que usan diferentes materias primas, para la producción de hidrógeno, dado que en la naturaleza éste siempre está en forma combinada. Las tecnologías disponibles incluyen procesos químicos, biológicos, electrolíticos, fotocatalíticos y termoquímicos. Cada tecnología se encuentra en una etapa de desarrollo diferente, y su aplicación depende principalmente de la disponibilidad local de materias primas, la madurez de la tecnología, las

aplicaciones y la demanda del mercado y las políticas existentes (*Hydrogen_Gaps_and_Priorities.pdf*, s/f).

Actualmente, casi el 96% de todo el hidrógeno se obtiene a partir de combustibles fósiles, siendo el reformado con vapor de agua de gas natural el más usado (49%), junto con el reformado con vapor de agua o la oxidación parcial de las fracciones del petróleo (29%) y la gasificación del carbón (18%). Todos ellos procesos bien desarrollados, pero con una huella de carbono asociada. Sólo el 4% es producido mediante la electrólisis del agua (*Hydrogen - Chemical Economics Handbook (CEH) | IHS Markit*, s/f).

2.1.4.1 Procesos de producción de hidrógeno

Electrólisis del agua. Consiste en la ruptura de la molécula de agua a partir de la aplicación de una corriente eléctrica. Este proceso no produce CO₂, sin embargo, la electricidad necesaria puede llevar asociada una huella de carbono importante. Por ello, la hidrólisis para la producción de H₂ se dirige principalmente al uso del exceso de producción en plantas eléctricas renovables. El H₂ también se puede producir en las plantas nucleares (o solares) por ciclos termoquímicos, pero habrá que tener en cuenta los problemas de disposición final asociados con la energía nuclear. Por otro lado, la producción biológica y fotocatalisis se encuentran todavía en una fase experimental (Bartels et al., 2010).

Gasificación del carbón. Se trata de un proceso de combustión incompleta para obtención de gas de síntesis (CO y H₂). En el caso de carbón, éste se trata con vapor de agua previamente. La reacción resultante es muy endotérmica ($\Delta H = 119 \text{ kJ/mol}$), por lo que también se añade una pequeña cantidad de O₂ para lograr una oxidación parcial y en consecuencia un aporte de energía. Este proceso se realiza entre 800 y 1 500 °C, por lo que requiere una entrada energética, no tan alta como en la electrólisis. Sin embargo, hay un aporte importante de CO₂ al ambiente.

Oxidación parcial. Consiste en una reacción catalítica exotérmica en la que un combustible reacciona con una cantidad de O₂ inferior a la requerida para producir la combustión completa, obteniendo así H₂ y CO. El CO es convertido en CO₂ mediante la reacción de desplazamiento agua-gas (ver 2x $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ $\Delta H^\circ_r = -41 \text{ kJ/mol}$)

R. 3). La tecnología está ampliamente desarrollada, pero el proceso emite CO₂, ya que las materias primas son normalmente combustibles fósiles. Por ser exotérmica, la instalación es mucho más compacta. La presencia de oxígeno disminuye la formación de residuos carbonosos en la superficie del catalizador, manteniendo así la actividad catalítica durante más tiempo.

Reformado con vapor de agua. Básicamente el combustible reacciona con el agua y forma idealmente CO_2 y H_2 . Se trata de una reacción endotérmica, que se produce a temperaturas superiores a 400°C y presiones entre 3 a 25 bars. Así como la oxidación parcial, esta tecnología está muy desarrollada, pero tiene ventajas sobre ésta: coste menor y una relación de conversión más elevada. Su contribución al efecto invernadero dependerá del combustible utilizado.

Reformado autotérmico. Combina los dos últimos procedimientos mencionados, utilizando el calor liberado por la reacción de oxidación parcial para mantener la reacción de reformado con vapor. La entrada al reactor consiste en una mezcla de agua, combustible y oxígeno cuyas concentraciones deben ajustarse correctamente para asegurar que la entalpía neta de la reacción esté cerca de la neutralidad térmica. La necesidad de depurar los gases de salida aumenta considerablemente los costes de instalación y reduce el rendimiento total.

La estrategia basada en la biomasa para producir H_2 (obtenida a partir de productos agrícolas, forestales o residuos municipales, algas y/o cultivos que no compite con los alimentos) se presenta como un proceso prometedor: se puede gasificar (despolimerización de la molécula para formar metano, que posteriormente será reformarlo con vapor de agua, ver Reacción 2) o puede fermentarse para obtener biocombustibles, de los que el H_2 se extrae posteriormente por reacciones de reformado (Holladay et al., 2009).

Se ha demostrado que a partir del reformado de bioetanol con vapor de agua, se puede extraer H_2 de forma rápida y eficiente (Llorca et al., 2013), Aún más, este método permite la producción de H_2 en el momento de uso, evitando los problemas de almacenamiento. Los alcoholes han demostrado un buen rendimiento en la producción de H_2 a partir del reformado. Entre ellos, el etanol resulta particularmente atractivo ya que:

- tiene alto contenido de H_2
- está disponible a bajo coste de producción
- es fácil y seguro de manipular, transportar, almacenar, etc.
- es posible su distribución a través de una red logística, como las gasolineras convencionales, y
- puede ser producido a partir de biomasa.

El reformado con vapor de agua es la opción más viable a corto plazo, por su eficiencia y los bajos costos de inversión. Sin embargo, la opinión más generalizada, para un nuevo modelo energético basado en el hidrógeno a largo plazo, es que éste debe ser producido principalmente a partir de la electrólisis del agua, utilizando fuentes de energía renovables, y evitando así las emisiones de GEI. Esto significaría almacenar el exceso de las energías renovables intermitentes

tales como el viento o el sol en forma de hidrógeno. Hoy en día, esto no es posible debido a que el almacenamiento de electricidad todavía no es un problema resuelto (Divins, 2015).

Tal como se ha descrito, el hidrógeno puede producirse a partir de una variedad de fuentes de energía y, en consecuencia, cada país podría explotar sus recursos renovables de forma más rentable. Esto implica la posibilidad de producción de energía descentralizada.

2.1.5 Bioetanol

Hoy en día, el bioetanol toma mayor relevancia en la producción de biocombustibles en todo el mundo. En realidad, el etanol (alcohol etílico) puede producirse de dos formas: la mayor parte de la producción mundial se obtiene del procesamiento de materia de origen renovable, lo que es conocido como bioetanol; pero también puede obtenerse etanol mediante la hidratación del etileno, un hidrocarburo derivado del petróleo, en presencia de un catalizador (ácido sulfúrico). A este tipo de etanol se le conoce como etanol sintético. El bioetanol tiene las mismas características y composición química que el etanol, ya que se trata del mismo compuesto; la diferencia radica en su proceso de producción. Hablando especialmente del bioetanol, éste se obtiene tradicionalmente de la fermentación de polisacáridos, que se obtiene de la transformación de determinados productos agrícolas. Las materias primas se pueden separar en tres sectores principales:

- Los cultivos sacáridos y frutas, que contienen azúcares directamente fermentables: remolacha, caña de azúcar, uva, manzana, etc.
- Cultivos con almidón, cuyo almidón se hidroliza en glucosa, un azúcar fermentable: cereales (trigo, maíz...), papa, yuca, etc.
- Materiales lignocelulósicos, plantas cuya celulosa puede ser degradada en azúcares fermentables: madera, residuos de jardinería, miscanthus y otros cultivos energéticos, paja, etc.

Hoy en día la producción es casi exclusivamente a partir de caña de azúcar, el maíz y en menor medida de la remolacha azucarera; todas ellas materias primas vegetales que se prestan fácilmente al proceso de fermentación (tecnología de primera generación). Los mayores productores de los primeros dos cultivos son, respectivamente, Brasil y EE.UU.

El bioetanol se puede utilizar directamente como combustible o mezclado con gasolina, presentando varias ventajas sobre ésta:

- contiene 35% de oxígeno (reduciendo emisiones de partículas y NO_x de la combustión)
- tiene un número mayor octanaje (108),
- mayor límite de inflamabilidad,

- mayor velocidad de llama y calor de vaporización.

Sin embargo, tiene menor densidad energética que la gasolina, por lo que la eficiencia de un motor de combustión es relativamente baja y sólo el 20-25% de la energía en el combustible se convierte en energía útil (Joensen & Rostrup-Nielsen, 2002); además de mayor corrosividad, baja luminosidad de la llama, baja presión de vapor, y es miscible con el agua por lo que presenta riesgo mayor de toxicidad para los ecosistemas (Reyes Rodríguez, 2016).

El bioetanol es un combustible renovable, lo que contribuye a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero en comparación con la gasolina y otros combustibles. Cuando bioetanol se quema, devuelve a la atmósfera el CO₂ que había sido capturado previamente por la biomasa durante su crecimiento. Por el contrario la quema de combustibles fósiles tradicionales libera CO₂ a la atmósfera a partir del carbono que se ha almacenado en la corteza terrestre durante un período significativamente más largo.

Algunos de los productos que se encuentran en los biocombustibles destacan:

- **Alcohol bruto:** resultante de la primera destilación de los azúcares fermentados y contiene entre 70 y 95% de alcohol, 0.2-1% de impurezas (ácidos orgánicos, ésteres y alcoholes superiores, que son propios a la materia prima original) y agua. Estas impurezas se conocen como no-alcohólicas, a pesar de que algunas de ellas pueden pertenecer a la familia de los alcoholes (como el propanol); pueden tener aromas y sabores indeseables para ciertos usos.
- **Alcohol deshidratado:** alcohol al que se le extrae el agua para elevar el grado alcohólico. Uno de los métodos más usuales para la deshidratación son los tamices moleculares.
- **Bioetanol:** alcohol sin rectificación deshidratado, no siempre puede ser usado como combustible para automóviles.
- **Alcohol rectificado extra-neutro:** se trata de un alcohol con una fuerza alcohólica mayor a 96.4%. Fabricado directamente a partir de mosto fermentado. La rectificación, o destilación fraccionada, consiste en la separación de las impurezas por una nueva serie de destilaciones sucesivas que se llevan a cabo en columnas de rectificación. Cada columna tiene una función específica y el alcohol sigue un circuito adaptado a la calidad deseada. El fermentado se procesa primero en una columna de purificación que elimina las impurezas volátiles (ésteres, aldehídos) y luego atraviesa una segunda columna llamada destilador-rectificadora.
- **Alcohol "surfin":** también llamado alcohol de buen gusto, el producto ha sido previamente macerado o tratado de manera especial, para que mediante un mayor dominio de las

impurezas en las etapas de producción de alcohol bruto y la purificación posterior, se alcancen cualidades organolépticas superiores.

- **Alcohol desnaturalizado:** alcoholes para uso industrial a los cuales se le agregan ciertas sustancias contaminantes de igual punto de ebullición, como el metanol o el alcohol metílico, para hacerlos no aptos para el consumo humano pero útiles en diferentes procesos industriales.

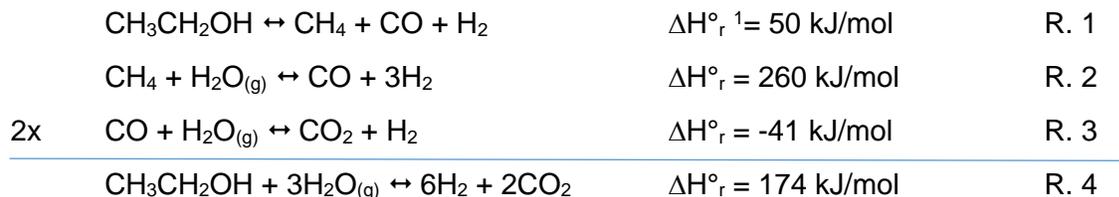
2.1.6 Reformado de etanol con vapor de agua

La conversión catalítica del bioetanol y otros alcoholes a hidrógeno es posible mediante tres vías diferentes: la oxidación parcial (POX), reformado autotérmico (ATR, por sus siglas en inglés) y mediante el reformado con vapor de agua (ESR, por sus siglas en inglés) (Llorca et al., 2013; Ni, Leung, & Leung, 2007). Este último produce más moles de H₂ por mol de etanol de entrada, sin embargo es una reacción endotérmica que consume calor. Aun así, el ESR es mecanismo más barato y eficiente para producir hidrógeno a partir de biomasa, ya que ambos reactantes (agua y etanol) incluyen átomos de hidrógeno que contribuyen al rendimiento total. La eficiencia térmica obtenida es considerablemente buena (> 85%) (Arteaga et al., 2008).

De forma general, el etanol_(g) en contacto con el vapor de agua se convierte principalmente en hidrógeno, metano y óxidos de carbono, de acuerdo a las reacciones (3) – (5):

- descomposición del etanol
- reformado con vapor de agua de metano (*methane steam reforming* – MSR)
- reacción de desplazamiento agua-gas (*water-gas shift reaction* – WGS).

La reacción (4) representa el proceso general de ESR.



2.1.7 Consideraciones cinéticas y termodinámicas

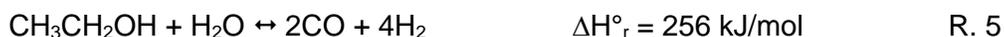
Teóricamente, el proceso de ESR se puede realizar a temperaturas superiores a 300° C, obteniendo hidrógeno, óxidos de carbono y metano como productos principales. Desde un punto de vista termodinámico las mejores condiciones de operación para el reformado con vapor del

¹ Valores de entalpía de reactantes en fase gaseosa

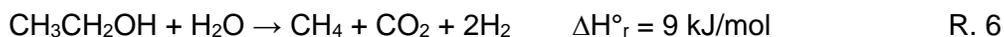
bioetanol son: $T = 700^{\circ} \text{C}$, presiones bajas y relación molar etanol/agua entre 1:3 y 1:6 (Hernández & Kafarov, 2009).

Esta reacción tiene un alto valor de la constante de equilibrio por encima de 300°C (Piscina & Homs, 2008), pero aun así puede ser posible la formación de otros productos. De hecho, la reacción involucra un equilibrio complejo entre varias reacciones con las que se produce el hidrógeno, así como numerosos subproductos tales como óxidos de carbono, metano, etileno, acetaldehído, acetona y coque. Dependiendo del catalizador y las condiciones de operación del ESR (temperatura y presión) las reacciones secundarias para el etanol durante el reformado pueden ser (Benito et al., 2005; Fatsikostas, 2004; Mas et al., 2008; Palma et al., 2014).

Formación de gas de síntesis (ESR con suministro insuficiente de vapor de agua):



Descomposición de etanol para formar metano:



Hidrogenación del etanol para formar metano:



Deshidrogenación de etanol a acetaldehído:



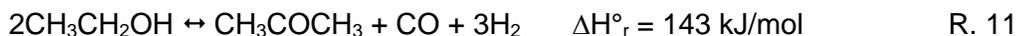
Deshidrogenación de etanol a etileno:



Descomposición del etanol a metano:



Descomposición del etanol a acetona:



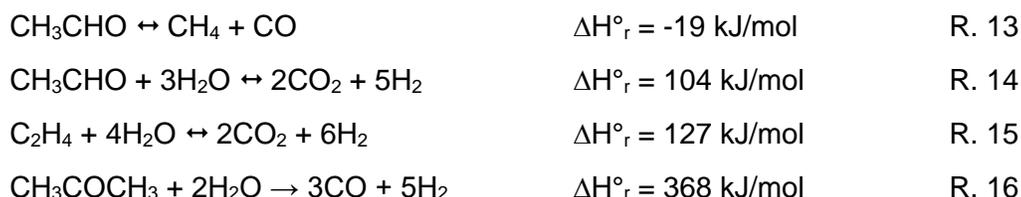
Hidrogenación del etileno a etano:



La eficiencia de la producción de hidrógeno a partir del ESR depende de la capacidad de controlar la formación de estos productos. Por lo tanto, es esencial un catalizador diseñado adecuadamente para el reformado con el fin de lograr una alta eficiencia y selectividad para la producción de hidrógeno.

El acetaldehído, el etileno y en menor medida la acetona, son los productos intermedios más comunes. Se forman especialmente durante las pruebas a baja temperatura y alta velocidad espacial (WHSV), es decir a baja conversión. La reacción de deshidratación de etanol se produce

principalmente en los sitios ácidos del soporte, donde la formación de etileno provoca una desactivación del catalizador al ser éste un precursor de coque. La deshidrogenación a aldehído depende no sólo de la basicidad del soporte sino también de la actividad de los metales soportados (Le Valant et al., 2008). Sin embargo, en condiciones de funcionamiento apropiadas, algunos de estos productos intermedios pueden ser completamente convertidos en otros productos termodinámicamente estables, a través de la descomposición del acetaldehído y el reformado con vapor tanto del aldehído, etileno y la acetona (García et al., 2009; Le Valant et al., 2011; Morgenstern & Fornango, 2005):



2.1.8 Efecto del vapor de agua sobre la reacción de ESR

De acuerdo con las relaciones expresadas anteriormente, a medida que la fracción de vapor de agua respecto al etanol es mayor, se potencia la conversión del alcohol, alcanzando rendimientos de hidrógeno más altos, ya que se ve favorecida la conversión de CO (por WGS) y CH_4 (por MSR) a H_2 . Aun así, al experimentar con mezclas con S/C mayores a 3 en la entrada del reactor da como resultado una alta dilución del hidrógeno producido (Comas et al., 2004; Fatsikostas, 2004). Además, al aumentar la porción de agua en la alimentación se crea una exigencia energética mayor para vaporizar toda el agua que entra al reformador. Esta energía extra puede recuperarse parcialmente en las corrientes de salida, pero los intercambios de calor se traducen en diferencias ínfimas de temperatura, por lo que la eficiencia global del sistema disminuye (Palma et al., 2014).

Adicionalmente, desde el punto de vista catalítico, el agua juega un papel fundamental en el proceso de gasificación del coque, ayudando a la reducción de su acumulación en la superficie del catalizador, especialmente a temperaturas de reacción elevadas (Mattos et al., 2012) (ver $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ $\Delta H_0 = 131.4 \text{ kJ/mol}$ R. 19). Entonces, mezclas de entrada con una relación S/C por debajo del valor estequiométrico ($\text{S/C} < 1.5$) no son recomendables para evitar la formación de coque.

2.1.9 Actividad catalítica en el proceso de reformado

Durante el proceso general de ESR tienen lugar una serie de reacciones secundarias (desde $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$ $\Delta H_r^\circ = 256 \text{ kJ/mol}$ R. 5 a $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CO} + 5\text{H}_2$ $\Delta H_r^\circ = 368 \text{ kJ/mol}$ R. 16) que producen subproductos que compiten por los átomos de hidrógeno y causan la reducción del rendimiento a nivel global (Arteaga et al., 2008). El proceso de ESR y la intervención del catalizador se presentan de forma esquemática en la Figura 1: de forma general, el etanol puede ser activado sobre la partícula de metal o en sitios ácidos o básicos del soporte, originando productos intermedios (1). El acetaldehído se puede producir tanto en el soporte (sitios básicos) y sobre el metal. El etileno se produce solamente sobre el soporte, con un papel esencial de los sitios ácidos en la formación de olefinas (alquenos). El agua es activada en el soporte, formando grupos hidroxilo (2). El soporte promueve la migración de estos grupos OH hacia la partícula de metal (3) donde se produce el paso final de formación de productos de la reacción (4).

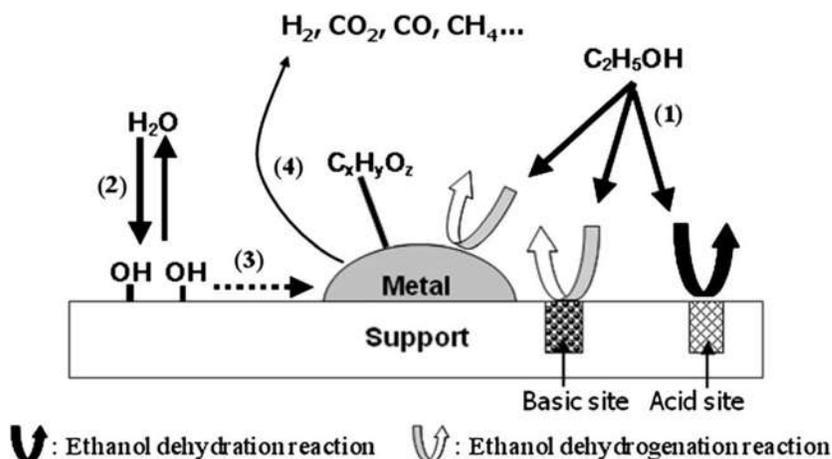


Figura 1. Mecanismo del reformado con vapor de agua de etanol. Fuente: (Le Valant et al., 2011).

Se han venido utilizando diversas fases activas metálicas para el reformado catalítico con vapor de agua del etanol; principalmente metales nobles (Rh, Pt, Pd, Ru, Ir, Au, Ag) (Francesco Frusteri & Freni, 2007; Grashinsky et al., 2010; Ni, Leung, & Leung, 2007; Vaidya & Rodrigues, 2006) y no nobles (Ni, Co, Cu) (Comas et al., 2004; Llorca et al., 2002; J. Sun et al., 2005), soportados sobre diversos óxidos (Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , La_2O_3 , MgO , entre otros). Los metales nobles tienen la ventaja de presentar alta actividad catalítica y estabilidad, pero tienen un alto costo de producción y deben funcionar a temperaturas elevadas ($> 600^\circ \text{C}$). Los catalizadores a base de Pt, Ni o Co son muy activos para las reacciones de reformado, su principal inconveniente es su desactivación relativamente rápida debido al depósito de carbono. Todos estos metales son capaces de producir la ruptura C-C, que es una función indispensable para esta reacción

(Ramírez de la Piscina & Homs, 2006). En el estudio de (Le Valant et al., 2008) se ha demostrado que en ausencia de catalizador el etanol no reacciona con el agua para reformarse, sino que se descompone formando CH_4 , H_2 y CO (cracking, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{H}_2$

$$\Delta H_r^\circ = 50 \text{ kJ/mol}$$

R. 1). Esta sería la tendencia que seguiría los resultados del ESR si el catalizador se encontrara completamente desactivado. Además de la fase activa, el material de soporte del catalizador también puede interactuar con el etanol y producir su transformación, influyendo así en la selectividad de la reacción.

2.1.10 Desactivación del catalizador: depósito de coque

El mayor problema en la práctica de los procesos de reformado es la formación de coque, que causa la desactivación de los catalizadores. Tiene lugar como consecuencia de la formación de compuestos intermedios (tales como CO , CH_4 , C_2H_4 , oxigenados) que pueden reaccionar a través de diversas vías para formar depósitos carbonosos. Entre los procesos que conducen a su depósito, sin duda el más rápido es la deshidratación de etanol que conduce a etileno ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\Delta H_r^\circ = 46 \text{ kJ/mol}$ R. 9). Este alqueno puede entonces polimerizarse lo que conduce a la formación de carbono amorfo (Rossetti et al., 2015a).



Se sabe que no sólo la deshidratación de etanol, pero prácticamente todas las etapas de la secuencia anterior son catalizadas por soportes ácidos. Por esta razón, entre las soluciones más simples para inhibir el depósito de coque, se ha explorado en gran medida el uso de promotores alcalinos (Nichele et al., 2014; Vaidya & Rodrigues, 2006). Algunos otros investigadores sugieren operar el ESR en dos reactores en serie, el primero opera con un catalizador para la deshidrogenación de etanol a acetaldehído, y el segundo para el reformado con vapor de este último, que tiene una menor propensión a formar coque (Díaz Alvarado & Gracia, 2010; Morgenstern & Fornango, 2005). El proceso de purificación de CO del reformado también puede llevarse a cabo mediante la purificación catalítica, introduciendo en el sistema uno o varios reactores intermedios en serie para promover la reacción de WGS en condiciones apropiadas, seguido de un reactor de oxidación preferencial (PROX) o, alternativamente, de metanización selectiva (Rossetti et al., 2015b).

Otras reacciones que afectan a la formación de carbono son la reacción de Boudouard ($\text{CO}_2 + \text{C} \leftrightarrow 2\text{CO}$ $\Delta H_0 = 172.5 \text{ kJ/mol}$ R. 18), la gasificación del

carbono ($C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$ $\Delta H_0 = 131.4$ kJ/mol R. 19 y $C + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 2H_2$ $\Delta H_0 = 90.0$ kJ/mol R. 20) y la descomposición de CH_4 (pirólisis del metano, $CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2$ $\Delta H_0 = 74.9$ kJ/mol R. 21):

$CO_2 + C \leftrightarrow 2CO$	$\Delta H_0 = 172.5$ kJ/mol	R. 18
$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	$\Delta H_0 = 131.4$ kJ/mol	R. 19
$C + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 2H_2$	$\Delta H_0 = 90.0$ kJ/mol	R. 20
$CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2$	$\Delta H_0 = 74.9$ kJ/mol	R. 21

Todas estas son reacciones reversibles y están escritas en el sentido en que se ven favorecidas por el aumento de la temperatura. Por lo tanto, las tres primeras son responsables del depósito de coque a baja temperatura, y por el contrario, la cuarta podría ser precursora de formación de coque a temperaturas superiores a 400° C (Piscina & Homs, 2008). Asimismo, la formación de coque disminuye con el aumento de la relación $H_2O/Etanol$, por lo que valores por debajo de la relación estequiométrica ($S/C=1.5$; ver $CH_3CH_2OH + 3H_2O_{(g)} \leftrightarrow 6H_2 + 2CO_2$ $\Delta H^{\circ}_r = 174$ kJ/mol R. 4) no son recomendables (Comas et al., 2004; Fatsikostas, 2004).

A altas temperaturas la velocidad de formación de coque es al menos un orden de magnitud menor que a bajas temperaturas, pero la naturaleza de coque formado es generalmente de tipo encapsular, por lo que presenta un alto grado de desactivación del catalizador. A baja temperatura, el coque formado es principalmente de naturaleza filamentosa, por lo que la actividad catalítica apenas se ve afectada en primer momento (la fase activa queda expuesta); aunque con el tiempo se acumula (F Frusteri et al., 2006).

2.2 Antecedentes

El fotocatalizador más investigado para esta reacción (al igual que para el resto de las aplicaciones de la fotocatálisis heterogénea) es el dióxido de titanio (TiO_2), cuya banda prohibida (*band gap*) de 3.2 eV. Precisamente este valor supone la principal desventaja del TiO_2 como fotocatalizador, puesto que lo hace activo únicamente bajo luz ultravioleta, que representa sólo el 4% de la radiación solar que alcanza la superficie terrestre. Por otra parte, el relativamente alto grado de recombinación electrón-hueco y el bajo rendimiento cuántico en la oxidación de H_2O a O_2 limitan también la eficiencia del TiO_2 en la obtención de combustibles solares (Hernández-Alonso et al., 2009; Kudo & Miseki, 2009).

La elección del soporte es un factor clave para la buena estabilidad del catalizador, teniendo un efecto muy fuerte sobre la actividad y la selectividad del metal. El soporte juega un papel crucial en el ESR (Le Valant et al., 2008):

- puede favorecer la disociación del agua en grupos OH y promover la migración de estas especies reactivas hacia las partículas de metal, en donde ocurre el paso final de formación del CO_x y el hidrógeno;
- puede catalizar la $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CHO}_{(l)} + \text{H}_2$ $\Delta H^\circ_r = 69 \text{ kJ/mol}$
R. 8 y/o $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\Delta H^\circ_r = 46 \text{ kJ/mol}$
R. 9 y afectar a la selectividad en los productos finales; y
- Puede finalmente contribuir a la estabilización de las partículas de metal a alta temperatura. Un buen ejemplo es el papel que juega el óxido de cerio (CeO_2) sobre la presencia de oxígeno y la movilidad de OH sobre el soporte (Diagne et al., 2002; Hernández-Alonso et al., 2009).

Este tipo de soporte ha sido reconocido por su capacidad de actuar como almacenamiento de oxígeno para las reacciones de oxidación, dispersar la fase activa de metales nobles inhibiendo su sinterización y por promover la reacción de WGS facilitando la gasificación del coque.

Otro punto importante sobre la elección del soporte es su naturaleza ácida o básica. Se ha demostrado que los sitios ácidos del soporte producen la deshidratación del etanol a etileno ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\Delta H^\circ_r = 46 \text{ kJ/mol}$ R. 9), un precursor de los depósitos de coque sobre el catalizador; y por lo tanto de su desactivación (Auprêtre et al., 2002; Vaidya & Rodrigues, 2006). Éste es el caso del soporte de alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). La adición de aditivos alcalinos que neutralizan los sitios ácidos ha demostrado ser eficaz en la disminución de la selectividad a etileno para estos catalizadores.

Por otro lado, los óxidos que tienen sitios básicos pueden conducir a la formación de acetaldehído mediante la deshidrogenación del etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$

$$\Delta H^\circ_r = 46 \text{ kJ/mol}$$

R. 9), que puede evolucionar a través de una reacción de

condensación aldólica hacia mayor producción oxigenados. En este contexto, la formación de acetona ha demostrado ser favorecida sobre ZnO a temperaturas bajas y altos tiempos de contacto ($2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{CO} + 3\text{H}_2$ $\Delta H^\circ_r = 143 \text{ kJ/mol}$ R. 11).

La reacción de deshidrogenación, no sólo depende de la basicidad del soporte, sino también de la actividad de los metales soportados.

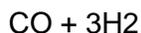
Referente a la fase activa, ésta influye activamente en la selectividad final de los productos así como en la formación de productos intermedios. A modo de explicar la influencia de la fase activa, se hará una breve reseña de los catalizadores usualmente utilizados en el proceso de ESR, sus principales ventajas y desventajas.

2.2.1 Catalizadores basados en níquel

El proceso de ESR se ha estudiado ampliamente sobre catalizadores que contienen níquel como fase activa, ya que éstos se utilizan ampliamente en la industria para la reforma de hidrocarburos. Se sabe que el Ni es capaz de romper el enlace C-C con eficacia, promover la reacción WGS para la conversión de CO en CO_2 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}_{(g)} \leftrightarrow 6\text{H}_2 + 2\text{CO}_2$

$$\Delta H^\circ_r = 174 \text{ kJ/mol}$$

R. 4) y participar en el reformado de CH_4 ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \leftrightarrow$



$$\Delta H^\circ_r = 260 \text{ kJ/mol}$$

R. 2 y $n\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{coque} + 2n\text{H}_2$

R. 17).

Para inhibir la formación de depósitos de carbono, que es la principal causa de la desactivación de los catalizadores a base de níquel, se han venido usando una serie de enfoques:

- la adición de pequeñas cantidades de metal noble, resultando en catalizadores bimetalicos que presentan estabilidad y selectividad mejoradas para la formación de H_2 (Nichele et al., 2014); y
- la modificación del soporte mediante la adición de otros óxidos (CaO, MgO, CeO_2 , La_2O_3 , etc.) (Dal Santo et al., 2012; Melchor-Hernández et al., 2013; Sanchez Sanchez et al., 2007).

El reformado de etanol y otros alcoholes superiores sobre catalizadores de níquel se lleva a cabo a temperaturas moderadas ($500^\circ \text{C} - 700^\circ \text{C}$). Sin embargo, y en contraste con los metales nobles, las partículas de níquel tienden a sinterizar a condiciones de reacción (Bussi et al., 2013; F Frusteri et al., 2006).

2.2.2 Catalizadores basados en cobalto

Los catalizadores basados en cobalto en el ESR, han sido como alternativa a la utilización de catalizadores a base de níquel debido a su baja temperatura de trabajo, típicamente entre 400° C y 500° C (Ramírez de la Piscina & Homs, 2006). Estos catalizadores son menos activos, pero son muy selectivos a H₂ y CO₂, ya que al permitir temperaturas de reformado significativamente menores, la reacción WGS ocurre simultáneamente con el reformado con vapor y, consecuentemente, la concentración de CO se mantiene baja. Adicionalmente, el metano no aparece como producto intermedio del proceso de reforma y, en consecuencia, resulta más sencillo lograr altos rendimientos de hidrógeno (Bichon et al., 2008; Cavallaro et al., 2001; Llorca et al., 2002).

Sobre catalizadores a base de cobalto, el etanol se deshidrogena en una mezcla de hidrógeno y acetaldehído ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CHO}_{(l)} + \text{H}_2$ $\Delta H^\circ_r = 69 \text{ kJ/mol}$

R. 8), luego este último puede:

- a) reformarse para producir principalmente H₂ y CO ($\text{CH}_3\text{CHO} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{CO}_2 + 5\text{H}_2$

$\Delta H^\circ_r = 104 \text{ kJ/mol}$ R. 14), que participan en la reacción WGS (2x

$\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ $\Delta H^\circ_r = -41 \text{ kJ/mol}$ R. 3) o,

- b) descomponerse en monóxido de carbono y metano ($\text{CH}_3\text{CHO} \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$

$\Delta H^\circ_r = -19 \text{ kJ/mol}$ R. 13) que, a su vez, se reforma con vapor de agua

($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ $\Delta H^\circ_r = 260 \text{ kJ/mol}$ R. 2).

Los catalizadores de cobalto sufren desactivación severa durante ESR debido al extenso depósito de carbono, ya que en condiciones de reacción se forman fácilmente partículas metálicas de Co, que se desprenden del soporte y se originan nanotubos de carbono, nanofibras y plaquetas. Aun cuando el depósito de coque es un problema típico de este tipo de catalizadores, algunos estudios han demostrado que ciertas configuraciones de catalizador pueden ayudar a reducirlo, como quedó evidenciado con la adición de promotores de Na⁺ (Llorca et al., 2003), así como en las investigaciones abordadas por el grupo Ozkan hacia los sistemas de Co/CeO₂ y Co/ZrO₂, debido a la gran capacidad de almacenamiento de oxígeno y la alta movilidad de éste, por lo que son capaces de oxidar el residuo de carbono (Llorca, 2004; H Song & Ozkan, 2009; Hua Song et al., 2010).

Además de la influencia general del soporte mencionada anteriormente, que depende de sus propiedades ácidas-básicas y redox, la interacción de la fase activa de cobalto con el soporte determina la reductibilidad de las especies de cobalto y, por lo tanto, su rendimiento en el proceso (Ramírez de la Piscina & Homs, 2006). En este contexto, esta interacción puede depender del método de preparación del catalizador utilizado: por ejemplo, estudios han demostrado que en la

preparación de catalizadores de Co/CeO₂, el precursor Co₃O₄/CeO₂ preparado mediante impregnación resulta ser menos activo para el ESR que el mismo preparado mediante coprecipitación (Hua Song et al., 2011).

2.2.3 Catalizadores basados en metales nobles

Los catalizadores basados en rodio (Rh), platino (Pt), rutenio (Ru), paladio (Pd) e iridio (Ir) han sido ampliamente estudiados para las reacciones ESR. Ya que estos tipos de catalizadores se caracterizan por contenido mínimo de la fase activa, las propiedades del soporte han demostrado ser de gran importancia, principalmente las relacionadas con su carácter ácido-base y la interacción con el metal noble soportado. Se han estudiado mayoritariamente los soportes de Al₂O₃ y CeO₂ (Piscina & Homs, 2008).

Los catalizadores basados en metales nobles han demostrado rendimientos catalíticos superiores en términos de producción de hidrógeno y robustez (Llorca et al., 2013; H. Wang et al., 2007). Además, suprime casi por completo la formación de especies químicas no deseadas, ya que el etanol se convierte principalmente en una mezcla de hidrógeno, metano y óxidos de carbono, tal como se muestra en la $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{H}_2$ $\Delta H^\circ_r = 50 \text{ kJ/mol}$

R. 1.

Entre los metales nobles, los catalizadores a base de Rh han sido los más estudiados debido a su mejor desempeño en el proceso (Cavallaro et al., 2003; Le Valant et al., 2008, 2011; López et al., 2012; Ni, Leung, & Leung, 2007). Pero tan importante como la fase activa, lo es el soporte del catalizador y su interacción: la elección del soporte es un factor clave para una buena estabilidad del catalizador ya que tiene un fuerte efecto sobre su actividad y selectividad. Por ejemplo, se ha demostrado que el catalizador Rh/MgAl₂O₃ es muy activo y estable para el reformado de bioetanol a altas temperaturas (Le Valant et al., 2011). También se ha propuesto el uso de catalizadores de Rh/Al₂O₃ para el ESR a altas temperaturas y un exceso de agua para disminuir el depósito de coque.

Al usar catalizadores de metales nobles a 650° C, el etileno producido por la deshidratación de etanol sobre el soporte ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\Delta H^\circ_r = 46 \text{ kJ/mol}$ R. 9) se reforma rápidamente, y el acetaldehído, que se produce por deshidrogenación de etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CHO}_{(l)} + \text{H}_2$ $\Delta H^\circ_r = 69 \text{ kJ/mol}$

R. 8), se descompone en CO y CH₄ ($\text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$

$\Delta H^\circ_r = 127 \text{ kJ/mol}$ R. 15), que es posteriormente reformado ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ $\Delta H^\circ_r = 260 \text{ kJ/mol}$ R. 2) (Ni, Leung, & Leung, 2007).

Recientemente, otro grupo de investigación (Zhang et al., 2014) ha analizado el efecto de la pureza del bioetanol, probando experimentalmente dos soluciones diferentes, con concentración de etanol de 50%v y 90%v respectivamente (correspondientes a diferentes etapas de purificación) suministradas por Biochemtex (grupo Mossi Ghisolfi); y comparándolas con el ESR de una solución de etanol absoluto (Aldrich, 99.9% en volumen). Se utilizó un reactor multitubular relleno con catalizador 10%p Ni/ZrO₂ + 9%p CaO, seguido de varios reactores en serie para el reformado y la purificación del hidrógeno, conectado finalmente a una celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC). Las pruebas se llevaron a cabo a presión atmosférica y temperatura variable (300° C a 750° C), con relación agua:etanol de 3:1 mol/mol.

A 600° C el comportamiento catalítico fue siempre satisfactorio: conversión completa del etanol y bioetanol, con H₂, CO y CO₂ como únicos productos, y un rendimiento sobre 1.30 mol H₂/min/kg_{cat} a 500° C se ha conseguido una conversión completa de todas las muestras con un catalizador activo y estable: rendimiento de 1.13 mol H₂/min/kg_{cat} para la mezcla con etanol al 90%, 1.08 para el de 50% y 1.11 para la mezcla con etanol puro y agua. A 400° C la conversión del etanol se mantiene aunque el rendimiento disminuye debido al aumento de la concentración de metano no reformado. A 300° C la conversión de etanol fue muy baja (de 22 a 34%) por lo que el producto principal fue acetaldehído. Se podría decir que es posible usar bioetanol a diferentes grados de pureza para producir H₂ a partir del ESR sin afectar significativamente el rendimiento catalítico del proceso, sobre un catalizador seleccionado adecuadamente y a una temperatura superior 600° C, e incluso a 500° C (con una menor productividad de hidrógeno debido a la reforma incompleta de metano).

2.2.4 Sílice mesoporosa SBA-15 (*Santa Barbara Amorphus*)

Los materiales mesoporosos de silicato han recibido interés generalizado debido a sus aplicaciones potenciales como soportes para catálisis, separación, adsorción selectiva, materiales funcionales novedosos y uso como huéspedes para confinar moléculas, debido a sus áreas de superficie extremadamente altas combinadas con tamaños de mesoporos uniformes. Con el tiempo, la demanda constante de poros más grandes con estructuras de poro bien definidas se ha desarrollado. Los materiales de silicato, con tamaños de poros bien definidos de aproximadamente 2.0 a 10 nm, superan la restricción de tamaño de poro (<2.0 nm) de las zeolitas microporosas. También poseen áreas superficiales específicas extremadamente altas (mayores de 700 m² g⁻¹) y distribuciones estrechas del tamaño de poros. En lugar de utilizar pequeñas moléculas orgánicas como compuestos de plantilla, como en el caso de las zeolitas, se emplean

moléculas de tensoactivos de cadena larga como agentes directores de estructura durante la síntesis de estos materiales altamente ordenados. La estructura, composición y tamaño de poro de estos materiales se pueden adaptar durante la síntesis mediante la variación de la estequiometría del reactivo, la naturaleza de la molécula del tensoactivo, los productos químicos auxiliares, las condiciones de reacción o mediante técnicas de funcionalización post-síntesis (ALothman, 2012). Durante la etapa de madurado adquiere sus características finales, donde la temperatura juega un papel importante en las propiedades de este material.

La síntesis, caracterización y aplicación de nuevos materiales porosos se ha fomentado fuertemente debido a su amplia gama de aplicaciones en adsorción, separación, catálisis y sensores. Sin embargo, el diseño, la síntesis y la modificación de materiales porosos son en algunos aspectos más desafiantes que la síntesis de materiales densos. Por lo tanto, se están desarrollando continuamente nuevas estrategias y técnicas para la síntesis y adaptación de la estructura de materiales mesoporosos (Karakassides et al., 2000; Kresge et al., 1992; Monnier et al., 1993; Naik et al., 2003; Parida & Dash, 2009; Trewyn et al., 2007); las paredes de los canales se constituyen de SiO₂ amorfo, la porosidad puede llegar al 80% de su volumen total (Beck et al., 1992; Karakassides et al., 2000; Monnier et al., 1993). Estos materiales se pueden sintetizar usando tensoactivos aniónicos, catiónicos o neutros o rutas de molde no tensoactivo. El diámetro de los canales (poros) se puede controlar cambiando la longitud de la molécula plantilla. Además, cambiar las fuentes de sílice (por ejemplo, sílice fundida, sílice coloidal, tetraetilortosilicato (TEOS)), tensoactivos (por ejemplo, hexadecilamina (HDA) y bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB)), compuestos auxiliares (como 1,3,5-trimetilbenceno (TMB)), o las condiciones de reacción (disolvente, temperatura, tiempo de envejecimiento, relación molar del reactivo y pH del medio) conducen a la producción de nuevos sistemas mesoporosos. Al mismo tiempo, estos cambios también afectan estabilidad térmica, hidrotérmica y mecánica de los materiales (Beck et al., 1992; Karakassides et al., 2000; Kresge et al., 1992).

En 1998, un grupo destacado de investigadores desarrolló una matriz hexagonal de poros, llamada *Santa Barbara Amorphous* No. 15 (SBA-15). El SBA-15 mostró un tamaño de poro mayor de 4.6 a 30 nm y el descubrimiento de este tipo de material fue una táctica de investigación en el campo del desarrollo de materiales mesoporosos (Dongyuan Zhao et al., 1998). Este material mesoporoso SBA-15 no solo ha demostrado poros más grandes, sino también propiedades de resistencia térmica, mecánica y química y eso lo convierte en una opción preferible para su uso como catalizador. La formación de SBA-15 hexagonal ordenada con poros uniformes de hasta 30 nm se sintetizó utilizando copolímeros tribloque anfifílicos en medios ácidos fuertes, de

acuerdo a lo reportado en la literatura (Colilla et al., 2007; Puputti et al., 2009; Dongyuan Zhao et al., 2000).

2.2.4.1 Definición y clasificación de materiales porosos

Los materiales porosos creados por la naturaleza o por diseño sintético han encontrado una gran utilidad en todos los aspectos de las actividades humanas. Su estructura de poros se suele formar en las etapas de cristalización o por tratamiento posterior y consta de poros aislados o interconectados que pueden tener formas y tamaños similares o diferentes. Los materiales porosos con pequeño diámetros de poro (0.3 nm a 10 μm) se están estudiando por sus propiedades de tamizado molecular. La forma de los poros se puede aproximar mediante cualquiera de las siguientes tres modelos básicos de poros: A) cilíndricos, b) en botella de tinta y c) poros en forma de hendidura (Broekhoff, 1979; Lowell et al., 2004; Sing, 1985).

Dependiendo de los tamaños de poros predominantes, los materiales sólidos porosos están clasificados por IUPAC: materiales microporosos, (1) que tienen diámetros de poro de hasta 2.0 nm; (2) tener tamaño de poro intermedios entre 2.0 y 50 nm; y (3) materiales macroporosos, con tamaños de poro superiores a 50.0 nm, como puede observarse en la Figura 2 (X. S. Zhao et al., 1996).

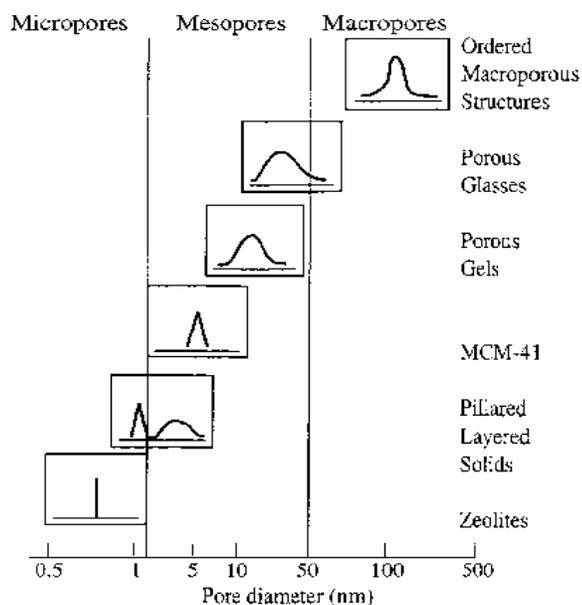


Figura 2. Esquema de distribución de los tamaños de los poros de algunos materiales porosos. Fuente: (X. S. Zhao et al., 1996).

Como ya se mencionó, el tamaño de poro se especifica generalmente como ancho de poro, que se define como la distancia entre las dos paredes opuestas. Obviamente, el tamaño de los poros tiene significado preciso solo cuando la forma geométrica está bien definida. La

porosidad de un material se define generalmente como la relación entre el volumen de poroso y huecos y el volumen ocupado por el sólido (Broekhoff, 1979; Lowell et al., 2004; Sing, 1985; X. S. Zhao et al., 1996).

Los materiales porosos también se definen en términos de sus propiedades de adsorción. El término adsorción originalmente denotaba la condensación de gas sobre una superficie libre en oposición a su entrada a la masa, como en la absorción. Sin embargo, esta distinción con frecuencia no se observa, y la absorción de un gas por los materiales porosos a menudo se denomina adsorción o simplemente sorción, independientemente del mecanismo físico involucrado. La adsorción de un gas por un material poroso se describe cuantitativamente mediante isothermas de adsorción-desorción, la cantidad de gas adsorbido por el material a una temperatura fija en función de la presión. Los materiales porosos se caracterizan con mayor frecuencia en términos de tamaños de poros derivados de datos de sorción de gas, y se han propuesto convenciones de la IUPAC para clasificar los tamaños de poros y las isothermas de sorción de gas que reflejan la relación entre porosidad y sorción. La clasificación IUPAC de isothermas de adsorción se ilustra en la Figura 3. Los seis tipos de isothermas (clasificación IUPAC) son características de los adsorbentes que son microporosos (tipo I), no porosos o macroporosos (tipos II, III y VI) o mesoporosos (tipo IV y V) (Broekhoff, 1979; Lowell et al., 2004; Sing, 1985).

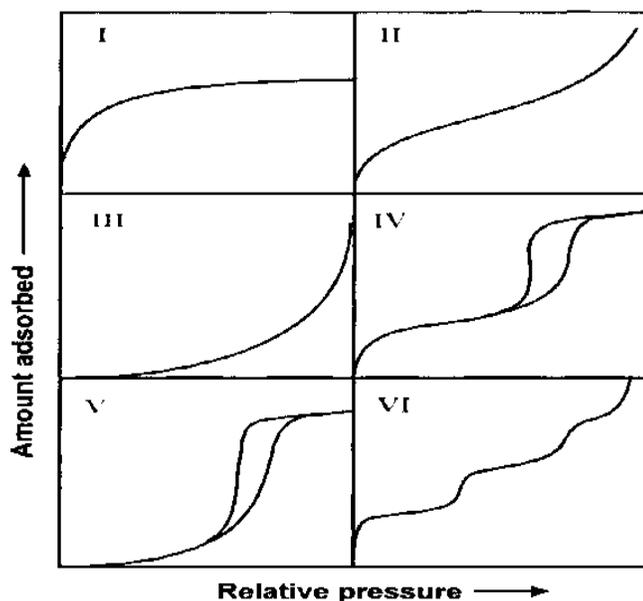


Figura 3. Clasificación IUPAC de isothermas de adsorción mostrando adsorción y desorción.

Las histéresis de adsorción en la Figura 3 (IV y V) están clasificadas y se acepta ampliamente que existe correlación entre la forma del bucle de histéresis y la textura (por ejemplo,

distribución del tamaño de los poros, geometría de los poros y conectividad) de un material mesoporoso. La IUPAC proporcionó una clasificación empírica de los bucles de histéresis, que se basa en una clasificación anterior de histéresis de De Boer (Broekhoff, 1979; Sing, 1985).

La Figura 4 muestra la clasificación de la IUPAC y, según la IUPAC, el tipo H1 a menudo se asocia con materiales porosos que consisten en canales de poros de tipo cilíndrico bien definidos o aglomerados de esferas aproximadamente uniformes. El tipo H2 atribuye materiales que a menudo están desordenados donde la distribución del tamaño y la forma de los poros no están bien definidas y también es indicativo de constricciones de cuello de botella. Los materiales que dan lugar a la histéresis de H3 tienen poros en forma de rendija (las isothermas que revelan el tipo H3 no muestran ninguna adsorción limitante a un P/P_0 alto, que se observa con agregados no rígidos de partículas en forma de placa). La curva de desorción de la histéresis de H3 contiene una pendiente asociada con una fuerza en el circuito de histéresis, debido al llamado efecto de resistencia a la tracción (este fenómeno ocurre quizás para el nitrógeno a 77 K en el intervalo de presión relativa de 0.4 a 0.45). Por otro lado, la histéresis de tipo H4 también se asocia a menudo con poros de hendidura estrechos (Lowell et al., 2004).

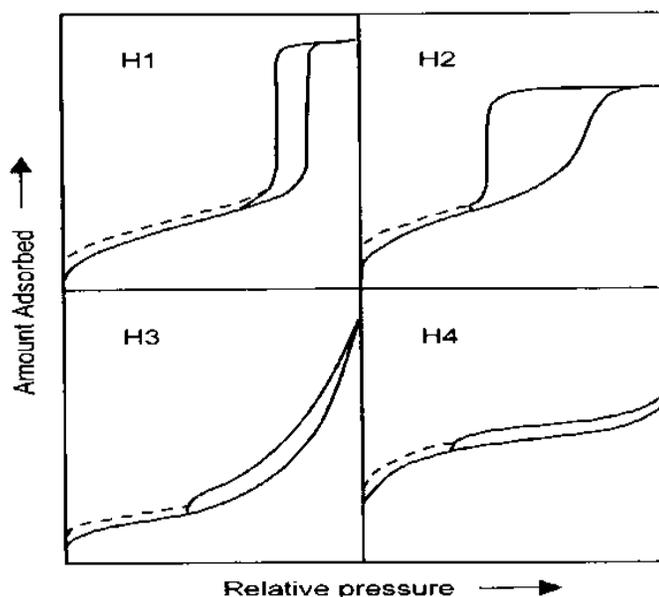


Figura 4. Relación entre la forma de los poros y las isothermas de adsorción-desorción.

Las curvas punteadas en los bucles de histéresis que se muestran en la Figura 4 reflejan la histéresis de baja presión, que puede estar asociada con el cambio en el volumen del adsorbente, por ejemplo, el hinchamiento de poros no rígidos o la absorción irreversible de moléculas en poros de aproximadamente el mismo ancho que el de la molécula de adsorción (Lowell et al., 2004). Los materiales porosos pueden ser estructuralmente amorfos,

paracristalinos o cristalinos. Los materiales amorfos, como el gel de sílice o el gel de alúmina, no poseen un orden de intervalo largo, mientras que los sólidos paracristalinos, como γ -o η - Al_2O_3 , están casi ordenados como lo demuestran los picos anchos en sus patrones de difracción de rayos X. Ambas clases de materiales exhiben amplias distribuciones de poros, predominantemente en el intervalo mesoporoso. Esta amplia distribución del tamaño de los poros limita la selectividad de la forma y la eficacia de los adsorbentes, intercambiadores de iones y catalizadores preparados a partir de sólidos amorfos y paracristalinos. Las únicas clases de materiales porosos que poseen distribuciones de tamaño de poro estrechas o tamaños de poro uniformes comprenden zeolitas cristalinas y tamices moleculares relacionados (Bergna, 1994; Wefers & Misra, 1987).

2.3 Metodología: impregnación y síntesis directa

Para esta reacción, se siguieron dos diferentes metodologías, unos materiales denominados “impregnados” que se sintetizaron mediante el método de impregnación y otros materiales denominados “síntesis directa” los cuales fueron sintetizados a la par del soporte catalítico SBA-15. Primeramente, se muestran la metodología de los materiales impregnados y, a continuación, los de síntesis directa.

2.3.1 Síntesis de catalizadores: método impregnación

Para llevar a cabo la síntesis de estos materiales, primeramente se preparó el soporte catalítico SBA-15, posteriormente, mediante el método de impregnación, se incorporó la fase activa TiO_2 a diferentes %peso para que, finalmente, se agregara el co-catalizador metálico Pt.

2.3.1.1 Síntesis del soporte catalítico mesoporoso SBA-15

El soporte mesoporoso SBA-15 fue sintetizado de acuerdo al método reportado por (D. Zhao et al., 1998) y (Jun et al., 2000). En una preparación típica, 4.0 g de surfactante PLURONIC 123 (P123), como agente orgánico director de estructura, fueron disueltos en 150 ml de una disolución de HCl 2M con agitación constante a 35° C hasta su total disolución. Posteriormente, 8.4 g de tetraetilortosilicato (TEOS), como fuente de sílice, fueron agregados en esa solución gota a gota con agitación constante a 35° C por 24 h. La mezcla fue madurada a 90° C por 24 h con rampa de 5° C/min sin agitación. El producto sólido fue filtrado, lavado con suficiente agua desionizada y secado a 110°C toda la noche. La calcinación se llevó a cabo a 550° C por 6 h con una rampa de 1° C/min. Se trituró y se almacenó.



Figura 5. Preparación de sílice mesoporosa SBA-15 antes del proceso de calcinación.

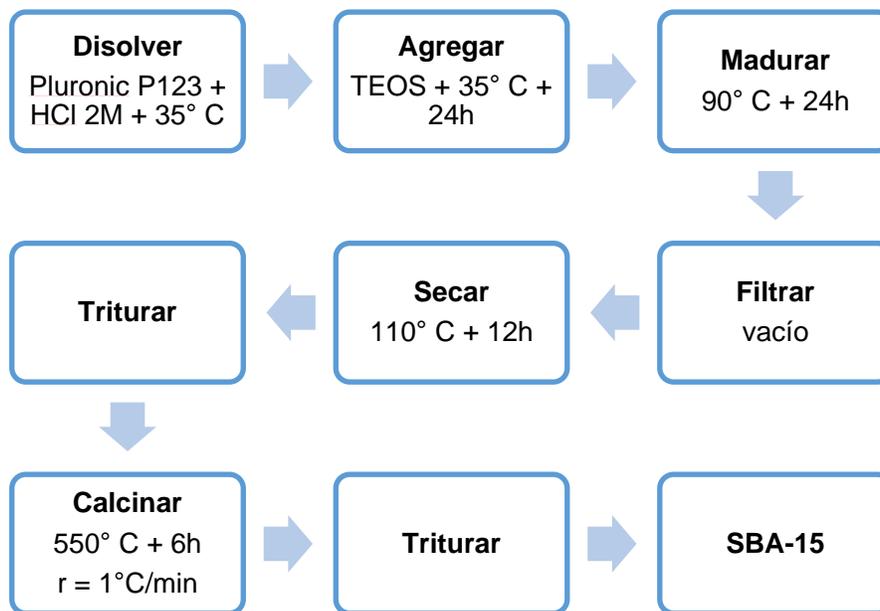


Figura 6. Diagrama de flujo para la síntesis de la sílice mesoporosa SBA-15.

2.3.1.2 Síntesis de $TiO_2/SBA-15$

Para obtener los materiales soportados $TiO_2/SBA-15$ fueron sintetizados por el método hidrotérmal descrito por van Grieken et al., (2002), donde una solución con cierta cantidad requerida de tetraisopropóxido de titanio (TTiP) en isopropanol (*i*-PrOH) con una relación en peso 1:8 (TTiP:*i*-PrOH) para obtener 10%p, 20%p, 40%p, 60%p y 80%p de TiO_2 el cual fue incorporado a cada soporte catalítico. Después de agitar la mezcla durante 45 min a temperatura ambiente, se añadió agua hasta que se alcanzó la relación molar de 160 H_2O :TTiP. Luego se continuó la agitación durante otros 45 min. La mezcla se centrifugó y el sólido recuperado se secó a 110° C durante toda la noche y se calcinó a 400° C para su cristalización. A lo largo de la discusión posterior, las muestras se nombrarán indicando el en primer lugar el contenido de titanía y luego se indicará el soporte: # T/S, por ejemplo, 60 T/S. Como referencia, se preparó un material de TiO_2 al 100% siguiendo el procedimiento descrito anteriormente sin adición de ningún soporte de sílice.

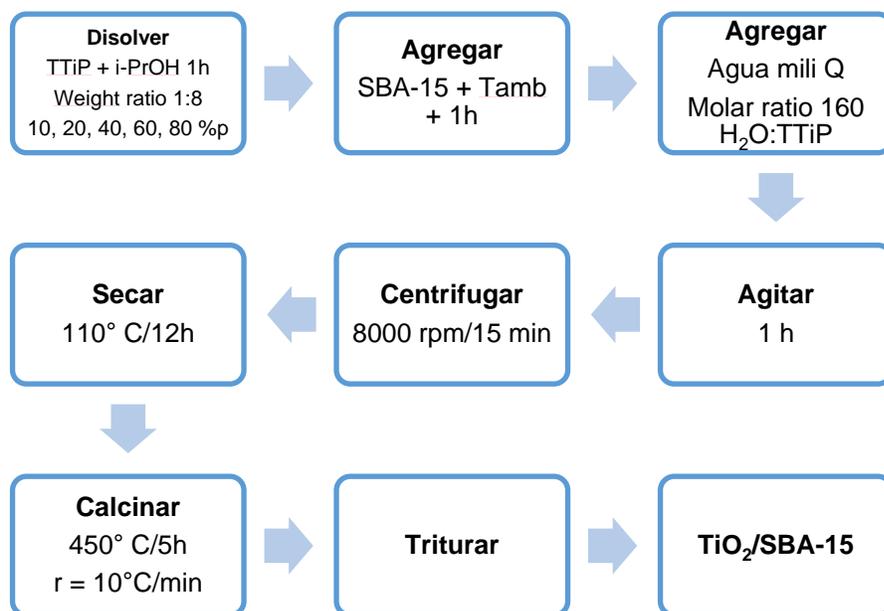


Figura 7. Diagrama de flujo de la preparación de los catalizadores del método de impregnación

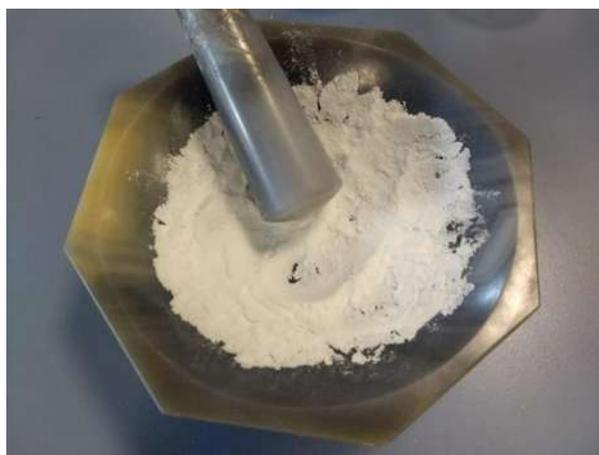


Figura 8. Trituración de materiales TiO₂ soportados en SBA-15 en un mortero de ágata.

2.3.2 Síntesis de catalizadores: síntesis directa

Los catalizadores nombrados como Ti-SBA-15 se prepararon siguiendo la síntesis informada por (D. Zhao et al., 1998), con una variante reportada por (Lachheb et al., 2011), mediante síntesis directa por procedimiento hidrotérmal utilizando tetraetilortosilicato (TEOS) e isopropóxido de titanio (TTiP) como fuentes de sílice y titanio respectivamente. Por lo tanto, 2 g de PLURONIC 123, copolímero de bloque que actúa como agente director de estructura, fueron disueltos en 75 ml de una solución HCl 2M a 35° C hasta su total disolución. Luego, 4.5 ml de TEOS y cierta cantidad de TTiP (Si/Ti relación molar: 1.0, 1.5, 2.0 y 4.0) fueron disueltos por 45

min a temperatura ambiente. Después, fueron agregados gota a gota a la solución de P123 y HCl. Después de 45 min de agitación, se añadió agua (relación molar $160\text{H}_2\text{O}:\text{TTiP}$) y, posteriormente, se dejó con agitación vigorosa a 35°C por 24 h. La mezcla resultante se maduró a 90°C por 24 h. La mezcla fue centrifugada y el sólido recuperado, lavado con abundante agua milli Q y fue secado a 110°C toda la noche y calcinado a 450°C por 6 h con rampa de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Para la discusión subsecuente, las muestras serán nombradas indicando con un número la relación molar correspondiente seguida de T-S, ejemplo: 4 T-S.

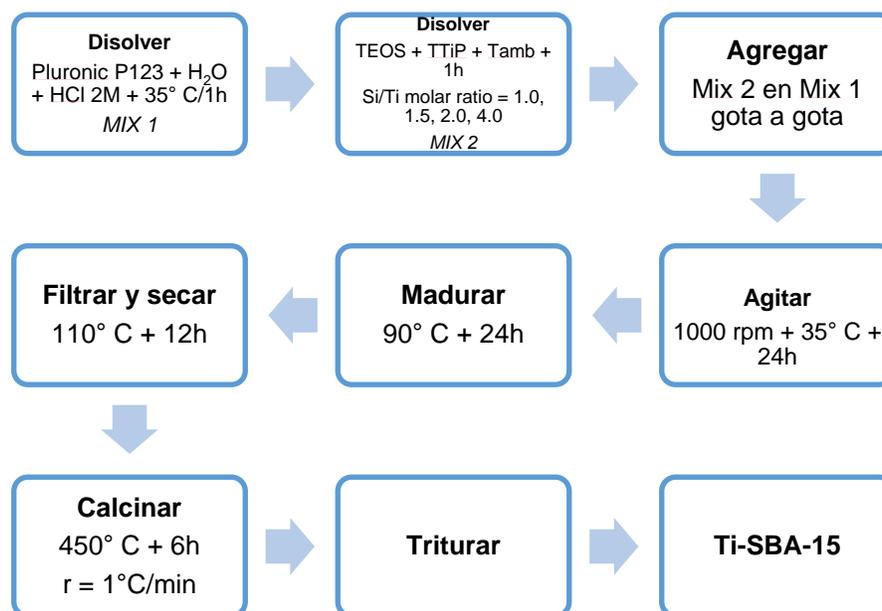


Figura 9. Diagrama de flujo de los catalizadores preparados con la síntesis directa.

2.3.3 Síntesis de nanopartículas metálicas de Pt mediante el método de fotodepositación

Para este procedimiento, se siguió el procedimiento descrito previamente por (Serrano et al., 2014). En un reactor Pyrex con un sistema de irradiación interno que consiste en una lámpara de mercurio de 150W de presión media UV, se colocaron 1 L de solución acuosa de metanol al 10 %v/v que contiene 0.1 g de catalizador y cierta cantidad de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ correspondiente a una carga de 0.5%p de Pt metálico a temperatura ambiente y se mantuvieron con agitación constante. El sistema se evacuó continuamente con flujo de argón de 50 ml/min. La evolución de H_2 se midió en un cromatógrafo de gases en línea Micro GC Varian conectado a un detector de conductividad térmica (TCD). La reacción se detuvo tan pronto como se detectó la producción de hidrógeno. Posteriormente, el sólido se filtró y se secó en un horno a 100°C durante toda la noche. Bajo este procedimiento, fueron incorporadas las nanopartículas metálicas de Pt para las dos metodologías.

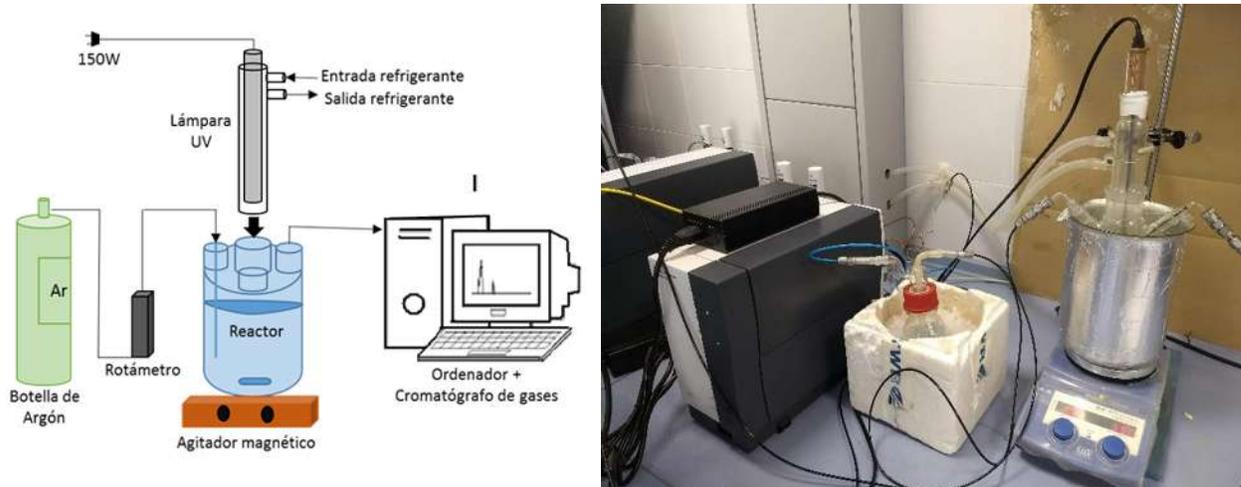


Figura 10. Esquema y fotografía del sistema de reacción utilizado para la fotodeposición de nanopartículas metálicas de Pt.

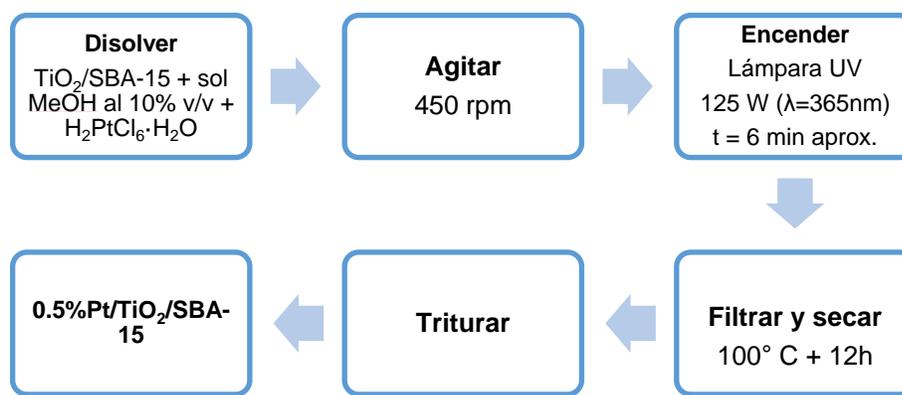


Figura 11. Diagrama de flujo de la fotodeposición de nanopartículas metálicas de Pt

2.3.4 Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización son herramientas muy útiles y versátiles ampliamente disponibles que permiten analizar las estructuras, composición elemental o molecular de diversos compuestos, cuyo principal objetivo es estudiar y analizar las propiedades estructurales, texturales, físicas, químicas, morfológicas y optoelectrónicas de dichos materiales ya que nos permiten obtener información a partir de la respuesta del material al ser perturbado por una señal. Algunas de ellas son complementarias entre sí lo cual permite conocer o predecir las propiedades del material y así valorar su utilidad en diversas aplicaciones. A continuación, se detallan

brevemente los equipos y las condiciones de trabajo utilizadas en las diferentes técnicas utilizadas para este trabajo.

2.3.4.1 Análisis Termogravimétrico

Este análisis se usa para caracterizar las propiedades físicas y químicas de los materiales, en función de la temperatura en atmósfera controlada y definida. Se usa principalmente para la caracterización de materiales para poder definir su composición ya que permite medir los eventos térmicos que provocan un cambio de masa como la fusión, la transición vítrea u algún otro tipo de transiciones de fase sólido-sólido. Se representa en un termograma el cual da información tanto cualitativa como cuantitativa.

Para llevar a cabo este análisis, el tratamiento térmico se realizó en crisoles de alúmina utilizando una termobalanza TA Instruments modelo SDT Q-600 acoplada a un espectrofotómetro de masas Omnistar Pfeiffer Vacuum para el análisis de los productos desorbidos o producidos durante el ensayo. Las muestras fueron calentadas gradualmente desde temperatura ambiente hasta 1 000° C con una rampa de calentamiento de 10° C/min en atmósfera de aire.

2.3.4.2 Fisisorción de N₂

Esta técnica se utiliza para poder determinar un análisis textural de la muestra, nos permite determinar el área superficial así como el tamaño y volumen de los poros tanto de materiales mesoporosos como microporosos. El área superficial de un material es una propiedad que permite cuantificar la velocidad de la interacción química entre sólidos y gases o líquidos, permite conocer qué tan rápido se disuelve un polvo en un solvente, o cómo un catalizador promueve una reacción química o qué tan eficiente es para eliminar un contaminante. Generalmente, se utiliza un gas no polar como nitrógeno, en contacto con un sólido previamente desgasificado. La relación de las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante produce una isoterma de adsorción, la cual informa el volumen adsorbido en un intervalo de presión determinado y con lo cual permite determinar el área superficial del sólido, el tamaño de poros y su distribución.

Para ello, se utilizó un equipo QUADRASORB de Quantachrome Instruments. Las muestras fueron previamente desgasificadas a 200° C por 8 h. Para los cálculos de área superficial se utilizó el método Brunauer-Emmett-Teller (BET). Las distribuciones de tamaño de poro fueron calculadas con el software DFT Plus (Micromeritics), aplicando el modelo de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) con una geometría de poro cilíndrica.

2.3.4.3 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es un fenómeno físico que se produce al interactuar un haz de rayos X de cierta longitud de onda, con la sustancia cristalina. Se basa principalmente en la interacción del haz de rayos X y los electrones de la materia que atraviesa dando lugar a una dispersión en determinadas direcciones del espacio. Al dar origen a la dispersión, hay interferencias entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los puntos de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. Como resultado, se obtiene la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse de acuerdo a la ubicación de los átomos en el cristal, usando la Ley de Bragg la cual indica que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos donde nuevamente una fracción es dispersada y así sucesivamente con cada capa. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz. La difracción de rayos X permite determinar la identificación de fases cristalinas, ya que todos los sólidos cristalinos poseen un difractograma característico, tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Esto debido a los patrones de intensidades que pueden interpretarse como la ubicación de los átomos en el cristal.

Para poder analizar la muestra, primeramente se muele hasta obtener un polvo fino y homogéneo. De esta manera los numerosos cristales están orientados en todas las direcciones posibles y, cuando un haz de rayos X atraviese el material, se puede esperar un número significativo de partículas estén orientadas de tal manera que se cumpla con la condición de Bragg de la reflexión para todos los espacios interplanares posibles. Los análisis se llevaron a cabo en un difractómetro de Rayos X de polvo Phillips X'PERT MPD utilizando una radiación $K\alpha$ del Cu ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$), usando tamaño de paso de 0.02° y velocidad de barrido de 2 s^{-1} a ángulos amplios ($10^\circ - 90^\circ$). Para la identificación de las fases cristalinas se utilizó el software Xpoder12 y los ángulos de difracción se compararon con los archivos de difracción de polvo del Centro Internacional de Difracción (PDF, siglas en inglés).

El tamaño de cristal se determinó utilizando la Ecuación de Scherrer (Figura 12. Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material

$$D_p = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

E. 1), empleando el valor calculado del ancho a media altura (FWHM, siglas en inglés) del pico de mayor intensidad del difractograma.

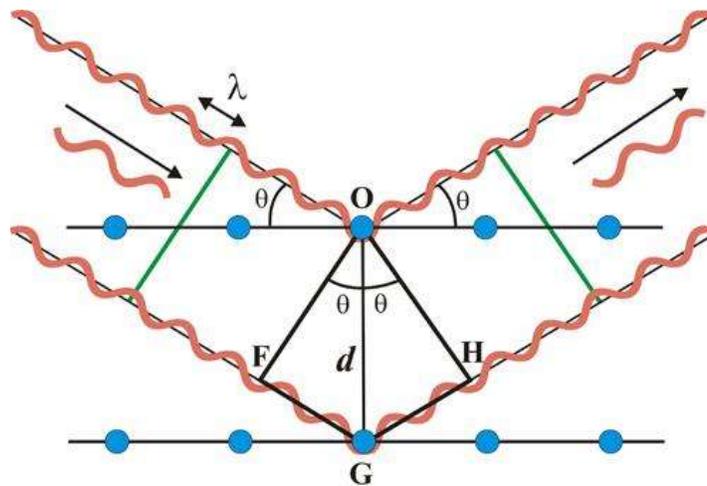


Figura 12. Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material

$$D_p = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{E. 1}$$

Aquí D_p es el tamaño de cristal calculado, K es un factor adimensional cuyo valor es 0.94 para partículas esféricas, λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X; β corresponde al valor de FWHM calculado en el difractograma y θ es el ángulo de Bragg de la incidencia del haz de rayos X.

2.3.4.4 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información química y estructural de casi cualquier material o compuesto permitiendo su identificación. El análisis se basa en el estudio de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña parte de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Esta técnica de análisis se realiza sobre el material sin ningún pretratamiento o preparación especial y que además no provoca alteración alguna de la superficie sobre la que se realiza el análisis, por lo que es no destructiva.

Para el análisis Raman de estas muestras, se realizó con un espectrómetro Laser Raman NRS-5100 de la marca Jasco. Los espectros se obtuvieron a temperatura ambiente con una fuente de excitación de 532 nm, utilizando un láser verde de argón (1800 líneas/mm) con tiempo de exposición de 10 s, 10 acumulaciones y potencia de 5.3 mW.

2.3.4.5 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis

Esta técnica de caracterización se basa en la absorción electrónica de la radiación electromagnética cuando ésta interacciona con la materia en el intervalo de longitudes de onda entre 190 nm y 800 nm. La reflectancia difusa se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas las direcciones por la muestra. El espectro resultante se suele obtener como porcentaje de reflectancia frente a la longitud de onda, fijando como 100% de reflectancia la obtenida para una muestra de referencia que no absorba luz en el intervalo de longitudes de onda utilizado; generalmente se usa BaSO₄. El espectro obtenido tiene una serie de bandas cuya intensidad no tiene una relación directa con la concentración, esto sucede por las distorsiones espectrales, ya que la longitud de onda efectiva va cambiando constantemente durante la medición. La intensidad depende de la absorción de la muestra a alguna longitud de onda concreta. Por lo que, en estos casos, con distorsiones espectrales se puede aplicar la corrección Kubelka-Munk para transformar los datos a unidades de absorción respecto de los valores de longitud de onda.

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

E. 2

La

Para

2.3.4.6

El

Para

2.3.4.7

La

En

La

El

Los

2.4 Procedimiento de reacción catalítica del reformado de etanol con vapor de agua

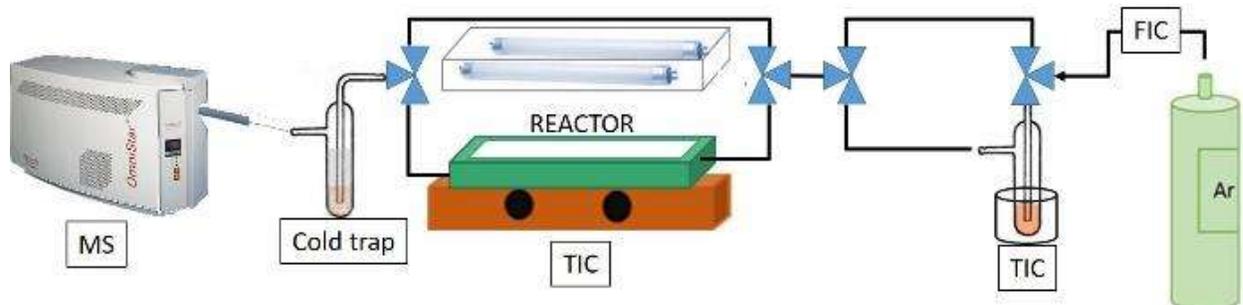


Figura 13. Esquema del sistema utilizado en la reacción de reformado de etanol con vapor de agua

Todos

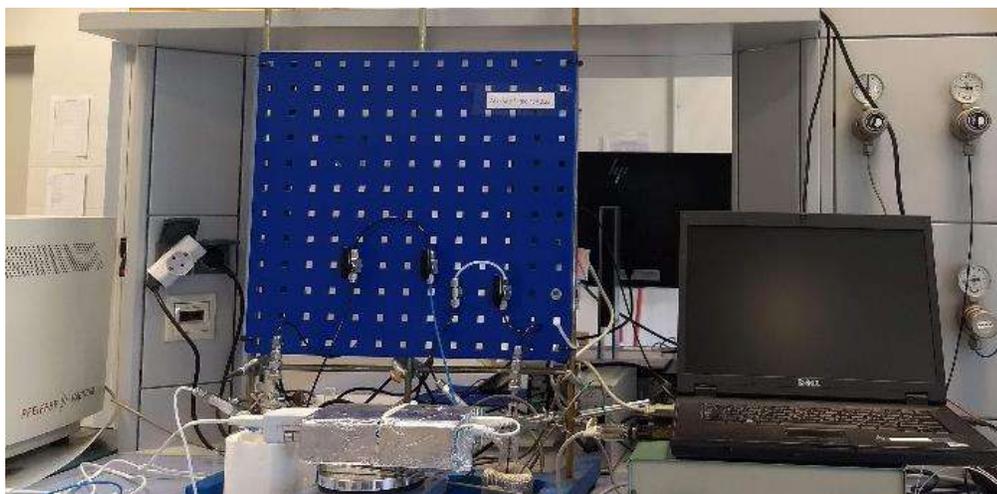


Figura 14. Fotografía del equipo utilizado en la reacción de reformado de etanol con vapor de agua.

2.4

En

2.4.1

2.4.1.1

En esta prueba se observó la pérdida de peso por aumento en la energía térmica de la muestra mostrada en la siguiente Figura 15. La curva gravimétrica térmica muestra que a 550° C, que es la temperatura a la que se llevó el paso de calcinación, logra una pérdida menor al 10%p, lo cual indica la eliminación del surfactante, de la humedad presente así como de la estabilidad térmica del SBA-15 ya que se mantiene estable a temperaturas elevadas. La gráfica también muestra que no hay más pérdida de masa por lo que se podría decir que no contiene restos del material en la estructura.

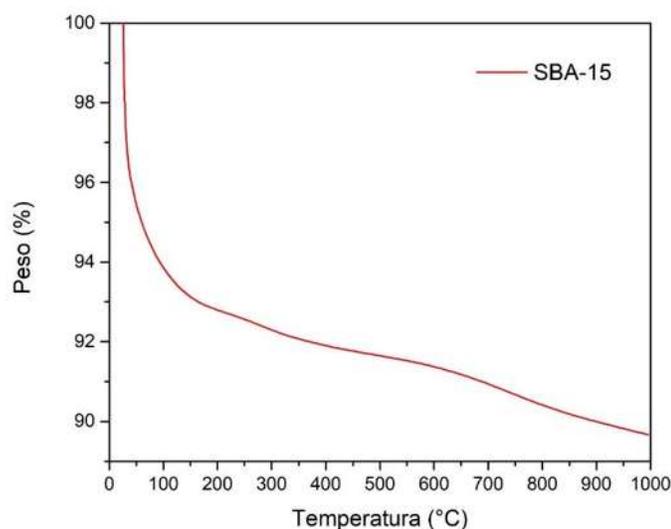


Figura 15. Análisis TGA de una muestra de SBA-15 calcinada.

2.4.1.2

En la Figura 16 se muestran las isotermas de adsorción de los catalizadores sintetizados calcinados variando la cantidad de TiO_2 y, con fines comparativos, se muestran los del SBA-15 y del TiO_2 puros. Todos los materiales muestran isotermas de adsorción tipo IV irreversibles y ciclos de histéresis de tipo H2 y, de acuerdo a la nomenclatura de la IUPAC, correspondiente a materiales mesoporosos. El cambio de pendiente debido a la condensación capilar es indicativo de un llenado de poros a partir del cual se puede estimar el diámetro de los mismos. Lo anterior

se atribuye a materiales que a menudo están desordenados y la distribución del tamaño y la forma de los poros no está bien definida y también es indicativo de constricciones de cuello de botella.

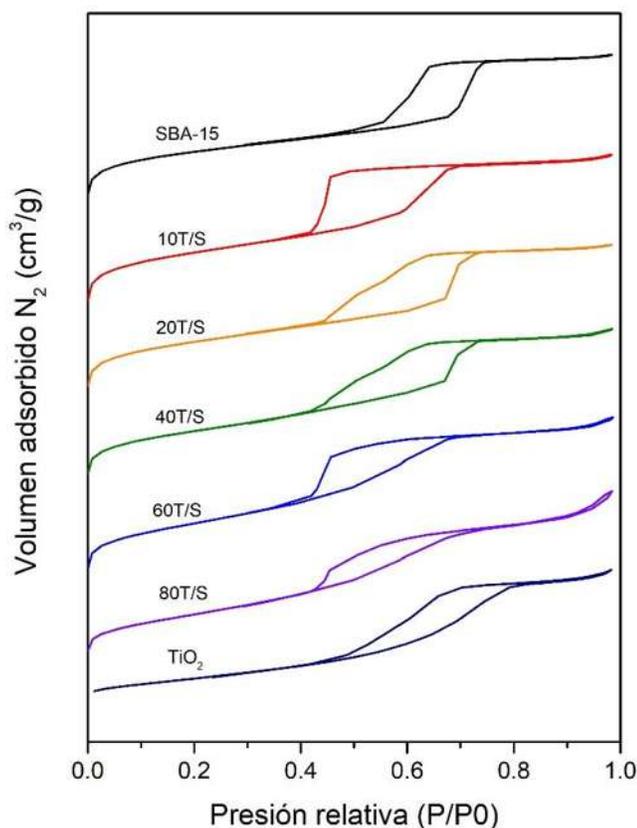


Figura 16. Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores sintetizados con el método de impregnación.

Mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) se determinaron el área superficial específica y los tamaños de los poros con el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) para análisis de materiales mesoporosos los cuales son mostrados en la Tabla 1, donde se pueden observar las propiedades de los catalizadores. Los tamaños de los poros están entre 5 nm - 8 nm dependiendo de la cantidad de TiO_2 , los cuales son ligeramente más bajos a los reportados por D. Zhao et al., (1998) y puede deberse a posibles cuellos de botella en los poros (AlOthman, 2012).

Como

Tabla 1. Caracterización fisicoquímica de los fotocatalizadores sintetizados por método de impregnación.

Catalizador	S_{BET} (m^2/g) ^a	V (cm^3/g) ^a	Diámetro	Tamaño	Band (eV) ^c
-------------	--	--	----------	--------	---------------------------

SBA-	895	0.8	8.0	-	-
10	716	0.5	7.8	<2.0	3.26
20	606	0.4	6.7	4.0	3.21
40	399	0.3	6.7	6.1	3.15
60T/S	305	0.2	5.1	7.2	3.13
80T/S	183	0.2	5.1	8.2	3.00
TiO ₂	73	0.1	7.6	11.8	3.26

a

b

c

Por

2.4.1.3

En la Figura 17a se muestran los patrones de difracción de rayos X a ángulos bajos, donde se pueden observar los tres picos característicos a los planos de simetría (100), (110) y (200) del sistema hexagonal del material mesoestructurado de la SBA-15 (morfología p6mm) y se observa que van disminuyendo conforme disminuye la cantidad de SBA-15 presente en la muestra.

En la Figura 17. Patrones de difracción a ángulos bajos y altos de los materiales sintetizados por método de impregnación. Se incluyen SBA-15 y TiO₂ puros con fines comparativos. b se muestran los patrones de difracción a ángulos altos, donde se pueden observar claramente los patrones de difracción correspondientes al TiO₂ en sistema cristalino tetragonal. De acuerdo a las cartas cristalográficas de las fases anatasa, rutilo y brookita correspondientes al TiO₂, se puede determinar que se presenta una mayor cantidad de la fase anatasa y en menor cantidad la fase brookita, ya que se empiezan a formar las fases rutilo y brookita a partir de los 400° C. El difractograma muestra señales típicas de la fase cristalina anatasa del TiO₂ (PDF: No. 98-000-9852, grupo espacial I4₁/amd), la cual mostró picos de difracción con mayor intensidad en 25.4° (101), 37.9° (004), 48.2° (020), 54° (015) y 55° (121). En el caso del material TiO₂ se detectó un pico en 30.88° (121) el cual corresponde a la fase brookita de TiO₂ (PDF: No. 98-001-5409, grupo espacial Pbca), el cual se ha observado como fase secundaria en síntesis formadas anteriormente (Kandiel et al., 2013).

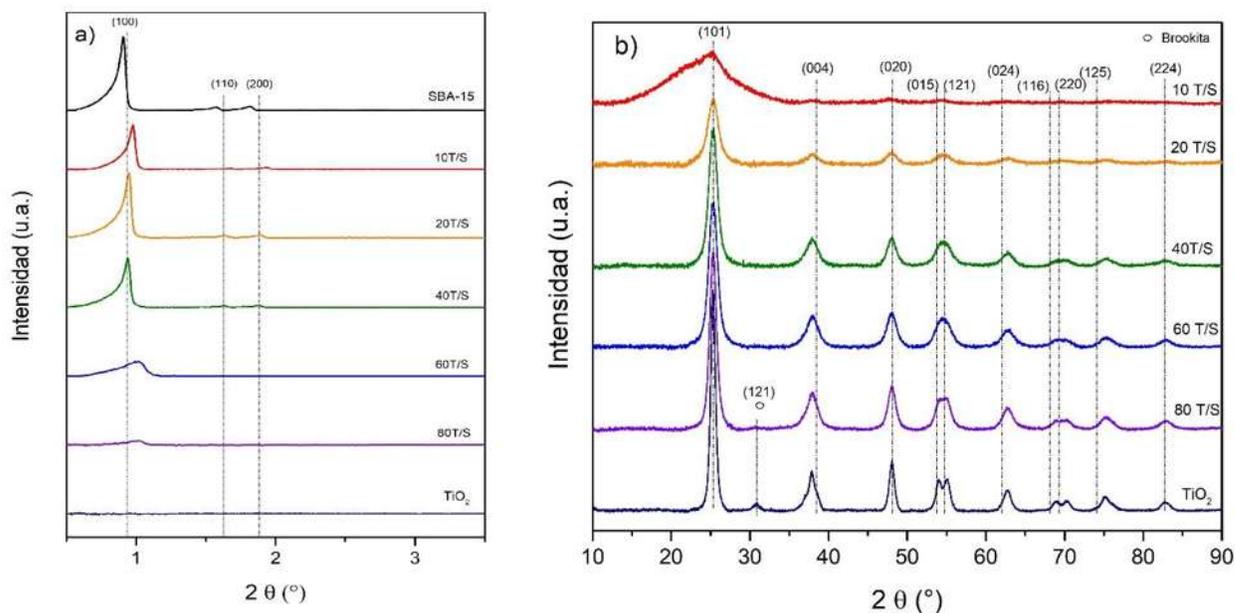


Figura 17. Patrones de difracción a ángulos bajos y altos de los materiales sintetizados por método de impregnación. Se incluyen SBA-15 y TiO_2 puros con fines comparativos.

También se observa una disminución en la cristalinidad para cantidades más bajas de TiO_2 , con un alto porcentaje de una fase amorfa, como es en el caso de la muestra 10T/S. Este efecto también se corrobora con la disminución del tamaño del cristal, estimado con la Ecuación de Scherrer, con la cantidad de TiO_2 (Tabla 1. Caracterización fisicoquímica de los fotocatalizadores sintetizados por método de impregnación.

2.4.1.4

El espectro Raman mostrado en la Figura 18. Espectrograma Raman de los catalizadores sintetizados por el método de impregnación revela los picos correspondientes a las vibraciones de la red anatasa en aproximadamente 143 cm^{-1} (E_g), 194 cm^{-1} (E_g), 398 cm^{-1} (B_{1g}), 517 cm^{-1} ($A_{1g} + B_{1g}$) y 637 cm^{-1} (E_g ; medio), están presentes en todos los casos a excepción de las muestras con TiO_2 más bajo, la cual parece amorfa. Esto es altamente probable por una cantidad mayoritaria de la sílice mesoporosa SBA-15. También se observa el pequeño pico en la vibración Raman 195 cm^{-1} el cual también va disminuyendo conforme disminuye la cantidad de TiO_2 presente en los materiales.

Tabla 2. Modos de vibración activa Raman del TiO_2 en fase anatasa y rutilo.

Anatasa		Rutilo	
Asignación	Dato (cm ⁻¹)	Asignación	Dato (cm ⁻¹)
E _g	153 ^a ,	B _{1g}	143 ^a ,
E _g	201 ^a ,	-	245 ^a ,
B _{1g}	402 ^a ,	E _g	443 ^a ,
A _{1g} ,	522 ^a ,	A _{1g}	612 ^{a,b,c}
E _g	643 ^a ,	B _{2g}	833 ^a ,

Nota:

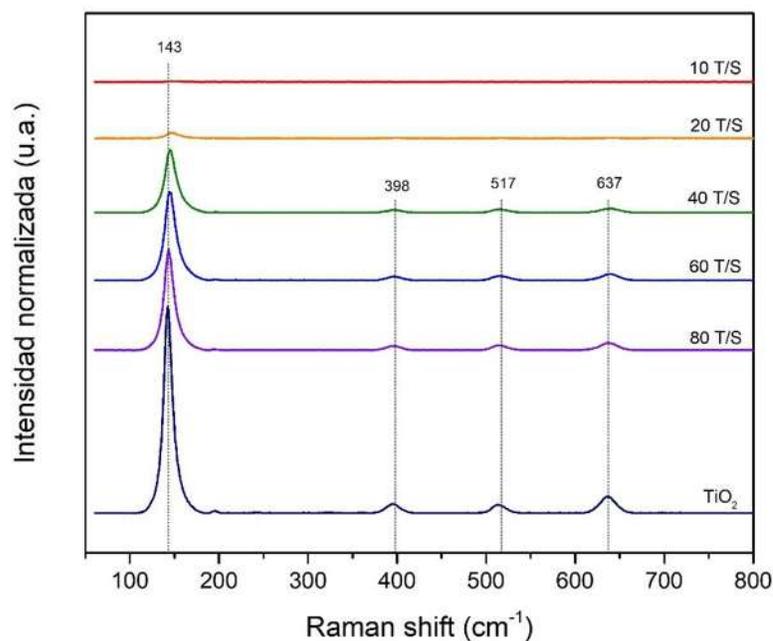


Figura 18. Espectrograma Raman de los catalizadores sintetizados por el método de impregnación

Las frecuencias de los modos activos de Raman, su asignación y los datos de referencia de polvo y del cristal para las fases anatasa y rutilo se encuentran resumidos en la Tabla 2. Modos de vibración activa Raman del TiO₂ en fase anatasa y rutilo.. Está establecido que la posición del modo Raman E_g para la fase anatasa del TiO₂ entre 143 y 147 cm⁻¹ depende de la relación estequiométrica O/Ti. De acuerdo a los datos reportados por (Balachandran & Eror, 1982; Gotic et al., 1997; Porto et al., 1967) y al espectrograma obtenido se podría definir que se tiene amplia presencia de la fase anatasa, sin que se observe la presencia de la fase rutilo.

2.4.1.5

Con

En la Figura 19 se presentan los espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los materiales sintetizados mediante el método de impregnación. Se observa una caída en la pendiente en todos los materiales en la región UV del espectro cercana a los 400 nm ya que se asocia a la excitación de los electrones del TiO_2 de la banda de valencia a la banda de conducción, originando una absorción de fotones UV. Se puede apreciar un desplazamiento hacia el azul de las bandas de los materiales con mayor contenido de TiO_2 en la sílice mesoporosa SBA-15 (Ding et al., 2000), lo que deriva en un tamaño de cristal pequeño, el cual se puede corroborar en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, y/o a la presencia de especies de óxido de Ti altamente insaturadas que tienen coordinación tetraédrica (Anpo et al., 1997). Todos muestran un pequeño decaimiento alrededor de 317 nm aunado a la fase anatasa presente en las muestras.

Por

La Figura 20. Diagrama de Tauc que permitió calcular el E_g mediante la intersección de la tangente con el eje X. a) Materiales sintetizados por método de impregnación, b) Cálculo gráfico para la determinación de la anchura de banda prohibida (band gap) con el material 20%pTiO2/SBA-15. es un gráfico de Tauc con el que se estimaron los valores del ancho de la banda de energía prohibida o *band gap* (E_g). Se considera que el valor teórico de E_g para la fase anatasa es de 3.2 eV y para la fase rutilo corresponde a 3.0 eV (Jose et al., 2013). En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se pueden ver, de manera resumida, los valores obtenidos gráficamente; se espera que pudiera haber una sola fase ya que se presentan valores superiores de E_g al reportado teóricamente.

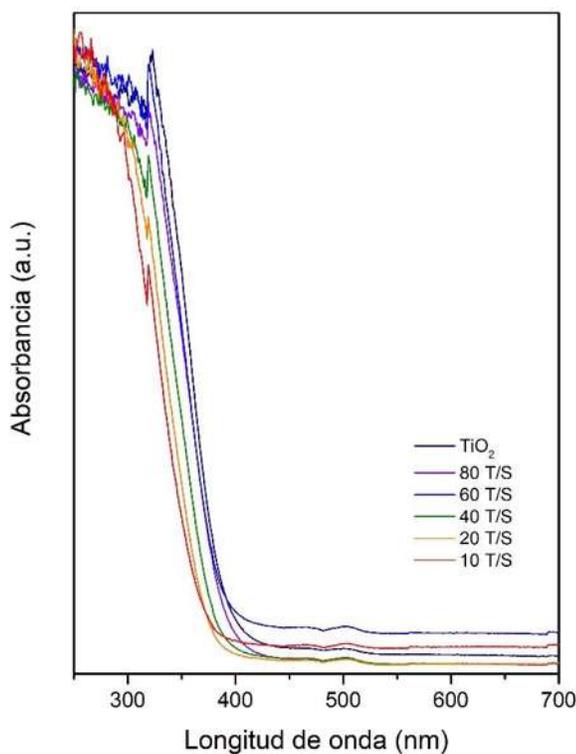


Figura 19. Espectrograma de reflectancia difusa en UV-Vis de los materiales $x\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$.

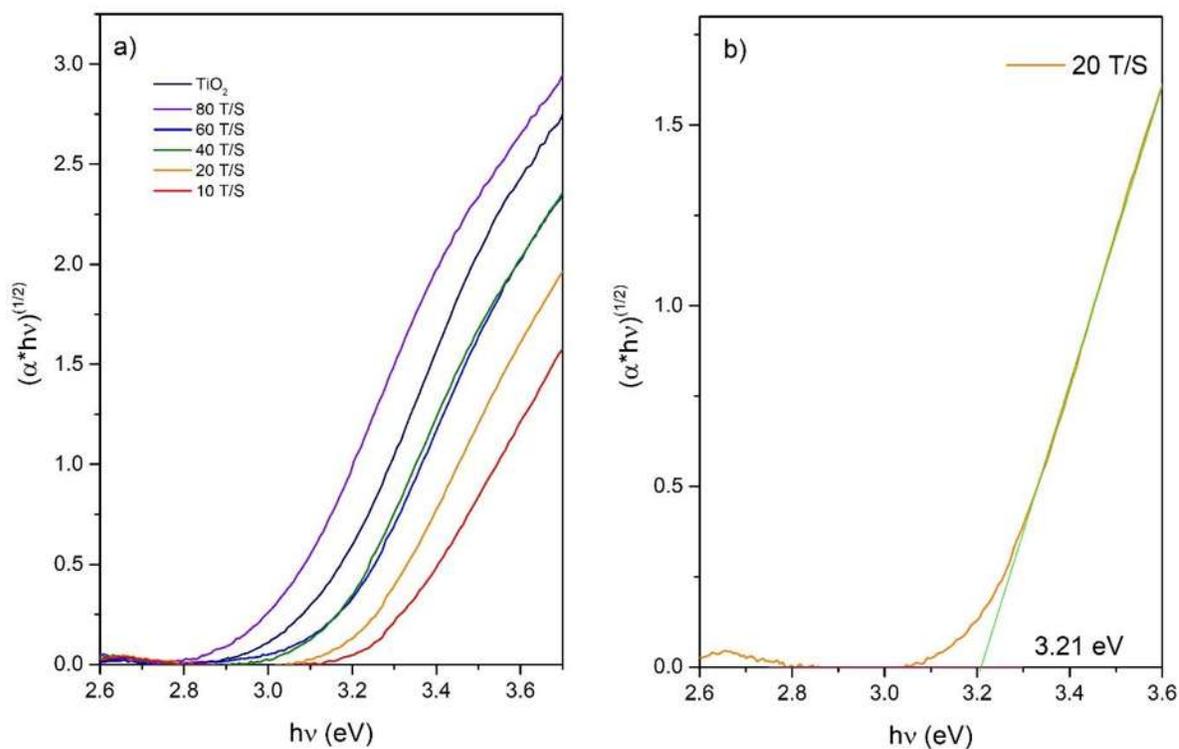


Figura 20. Diagrama de Tauc que permitió calcular el E_g mediante la intersección de la tangente con el eje X. a) Materiales sintetizados por método de impregnación, b) Cálculo gráfico para la determinación de la anchura de banda prohibida (band gap) con el material 20% $\text{pTiO}_2/\text{SBA-15}$.

2.4.1.6

Un

Figura 21. La muestra a) presenta la morfología típica de la SBA-15 así como la muestra f) exhibe la morfología típica del TiO_2 . En las muestras de los incisos b), c), d) y e) se observa la presencia de SBA-15, así como un incremento en la presencia de TiO_2 conforme se aumenta la cantidad del mismo.

En la Figura 22. Análisis de distribución de elementos por EDX (Energía Dispersiva de Rayos X) del material 20%pTiO₂/SBA-15. se muestra el análisis de dispersión de elementos por energía dispersiva de rayos X (EDX) del material que contiene 20% en peso de TiO_2 soportado en sílice mesoporosa SBA-15. A todos los materiales se les realizó dicho análisis el cual detalla la presencia de los elementos Si y Ti así como su relación aproximada. No se detectó la presencia de algún otro elemento relevante.

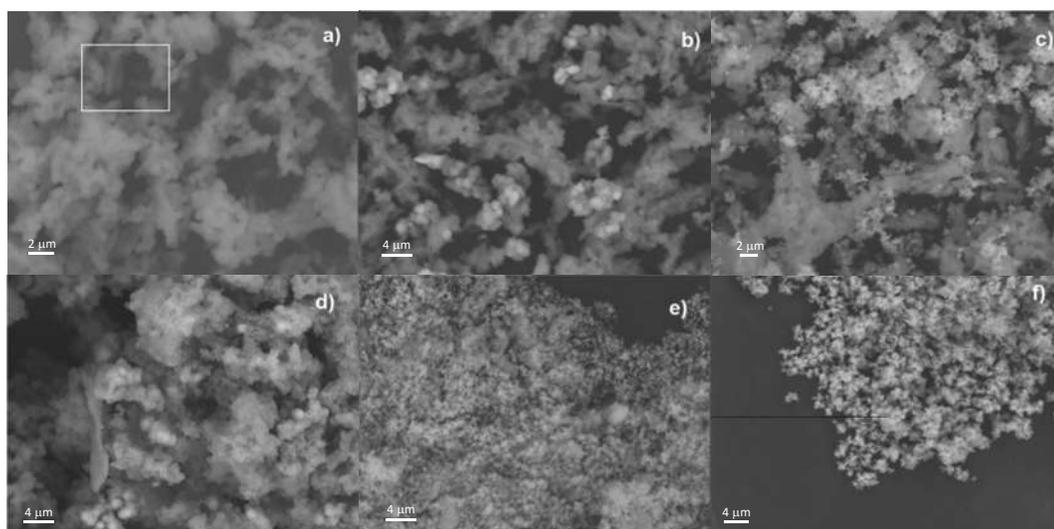


Figura 21. Conjunto de micrografías de los materiales $x\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$.

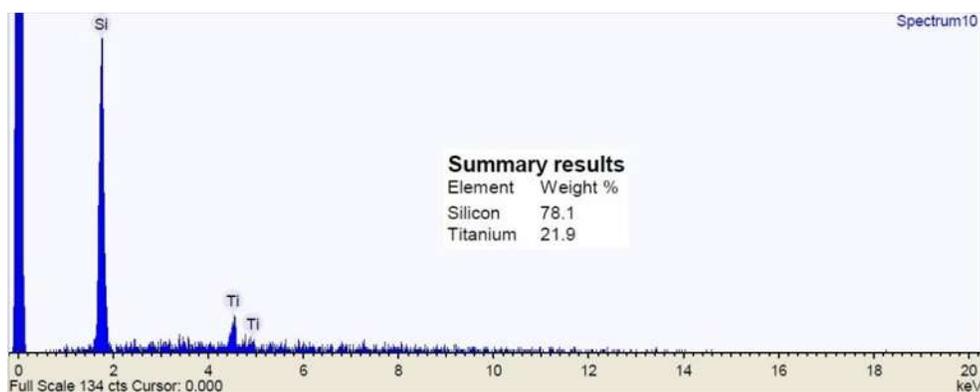


Figura 22. Análisis de distribución de elementos por EDX (Energía Dispersiva de Rayos X) del material 20%pTiO₂/SBA-15.

2.4.1.7

Para esta técnica, se hizo el análisis en la muestra 0.5%pPt-10%pTiO₂/SBA-15 para poder determinar el grado de oxidación en la superficie con respecto al Pt fotodepositado el cual se muestra en la Figura 23. Espectros XPS del material 0.5%pPt-10%pTiO₂/SBA-15 en la región Pt 4f., mostrando el Pt en la región Pt 4f. El fondo del espectro se distorsiona debido a los picos de Pt 4f debido a la superposición con pérdida característica del pico Ti 3s. Esta característica podría ser considerada insignificante debido a la baja cantidad de Pt en la muestra, sin embargo, se ha considerado en el ajuste del pico de la región. La región se equipó con un par de componentes asimétricos (Pt 4f_{7/2} y Pt 4f_{5/2}) asociados al Pt metálico y un componente para la mejora de fondo (componente en rojo). La baja concentración de Pt dificulta estimar si el Pt superficial presenta oxidación parcial, pero, si hay alguna, es evidente que sería una contribución menor.

Tabla 3. Relación atómica de los elementos químicos presentes en los catalizadores x-TiO₂/SBA-15 y 0.5%pPt-10%pTiO₂/SBA-15

Muestra	Relación	Relación
	Si/Ti	Pt/Ti
0.5Pt-	1.78	0.05
10TiO ₂ /SBA-	1.03	-
20TiO ₂ /SBA-	0.93	-
40TiO ₂ /SBA-	0.74	-
60TiO ₂ /SBA-	0.43	-
80TiO ₂ /SBA-	0.11	-

También se realizó el análisis químico de superficie basado en las áreas de los picos de los fotoelectrones y los factores de sensibilidad correspondientes; la Tabla 3. Relación atómica de los elementos químicos presentes en los catalizadores x-TiO₂/SBA-15 y 0.5%pPt-10%pTiO₂/SBA-15 muestra las relaciones atómicas relevantes. Como se esperaba, la relación Si/Ti disminuye conforme aumenta la carga de TiO₂. Sin embargo, no se observa una cobertura completa de TiO₂ para ninguna de las muestras estudiadas.

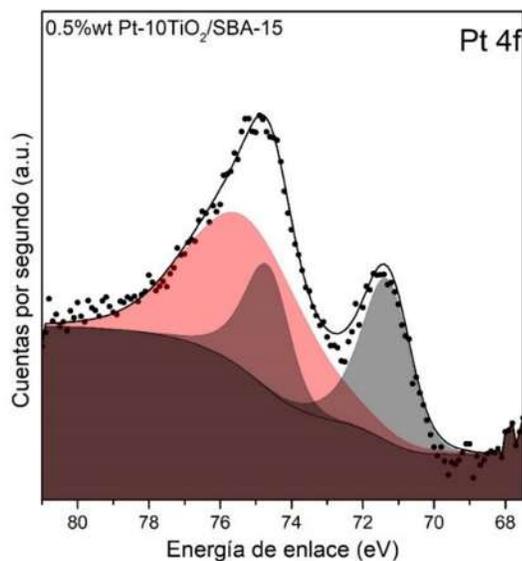


Figura 23. Espectros XPS del material 0.5%pPt-10%pTiO₂/SBA-15 en la región Pt 4f.

2.4.1.8

En

En la Figura 24 se representan las evoluciones de H₂ reportadas por el espectrómetro de masas durante los tres ciclos de encendido y apagado del conjunto de lámparas de luz ultravioleta. También se hizo la reacción con un material TiO₂ (con y sin Pt) libre de sílice mesoporosa SBA-15 con fines comparativos sintetizado con el mismo método hidrotérmal. Primeramente, se realizaron las pruebas con los materiales que contenían una cierta cantidad de TiO₂ soportados en la sílice mesoporosa SBA-15 sin las nanopartículas metálicas de Pt, con la finalidad de comparar los resultados y analizar el efecto de incorporar las nanopartículas. Los resultados se pueden apreciar en la siguiente Figura 24a. Se puede ver que destaca el material que contiene 20%p de TiO₂, esto puede deberse a que este material haya absorbido de mejor manera la luz UV. En algunos materiales como el 20T/S y el 40 T/S se observa un decaimiento en el primer ciclo de encendido. En el 3er ciclo de encendido, se puede apreciar una inestabilidad en la producción de H₂ en todos los materiales, ocasionada por la desactivación del material por depósitos de carbono y a la baja cantidad de fase activa. Es muy probable que un 4to ciclo de encendido ya no genere una buena producción de H₂ ni que tampoco sea de manera constante durante el ciclo de encendido. También se observa que el material con el 10%p de fase activa presenta mucha inestabilidad en la producción de H₂, esto aunado, principalmente, por la baja cantidad de la fase activa.

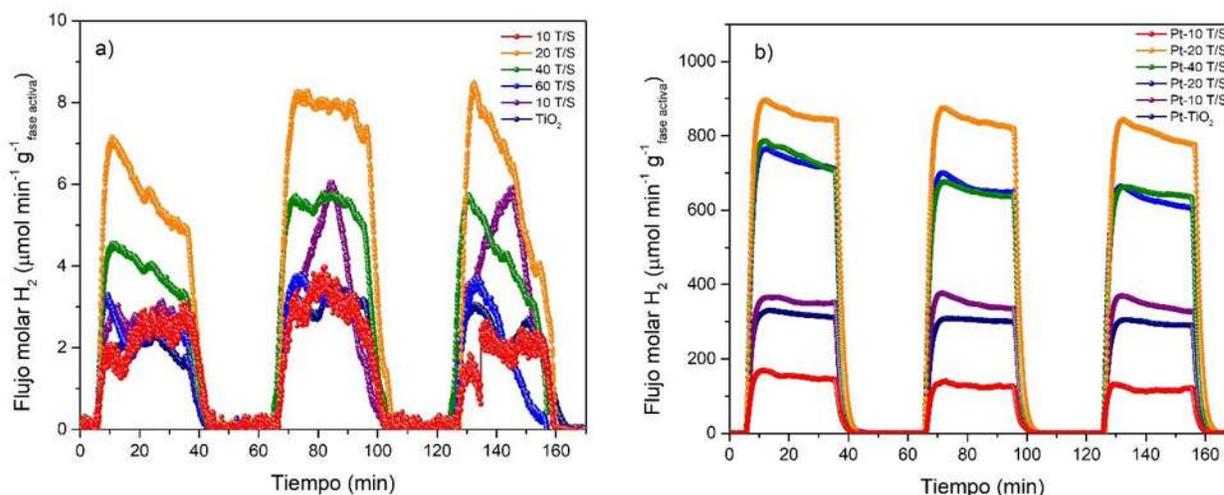


Figura 24. Actividad catalítica para la reacción de reformado de etanol bajo luz UV de los materiales sintetizados con el método de impregnación. a) sin carga nominal, b) con carga nominal de 0.5%p de nanopartículas metálicas de Pt.

En la Figura 24b se representa la evolución de H_2 de los materiales que contienen nanopartículas metálicas de Pt. Se puede apreciar que la producción de hidrógeno inicia en el momento en que se enciende la luz en las tres ocasiones que se repitió el experimento. Se observa un decaimiento en las zonas donde se mantiene encendidas las lámparas esto ocasionado por la propia desactivación de la fase activa. Todos los materiales, a excepción del de menor cantidad de fase activa, muestran un incremento en la producción de hidrógeno superior al material que no contiene sílice mesoporosa SBA-15, esto puede deberse a que la fase activa se encuentre más dispersa en la estructura del soporte catalítico. Es claro que la muestra con 0.5%pPt-20p%TiO₂/SBA-15 obtuvo la mejor producción de hidrógeno ($895.9 \mu\text{molH}_2/\text{cm}\cdot\text{g}_{(\text{fase activa})}$) por lo que no se requiere de una gran cantidad de fase activa para que se pueda llevar a cabo la producción de hidrógeno en esta reacción. Sin embargo, la muestra con el menor contenido de fase activa no presentó una buena producción, esto puede deberse a que la fase activa no está bien dispersa o a que la interacción de la nanopartícula metálica de Pt y el material semiconductor TiO₂ sea la mínima que no permite una recombinación apropiada de par e^-/h^+ .

En la Figura 25 se observan las producciones acumuladas de estos catalizadores en el primer ciclo de encendido (50 min), se observa en la Figura 25a que todos los catalizadores que contienen SBA-15 tienen una mejor cantidad acumulada de H_2 con respecto al material que no tiene soporte catalítico (TiO₂). Se observa, nuevamente, que el material con mejor evolución de H_2 es el material que contiene 20%p de TiO₂. En cambio, en la Figura 25b se observa claramente que los materiales que contienen nanopartículas metálicas de Pt tienen un incremento considerable en la acumulación de H_2 desde el primer ciclo. El material con 20%p de TiO₂ empezó

a tener una mejor evolución de H_2 desde el primer ciclo de encendido, sin embargo, el material con 10%p de fase activa no logró obtener un resultado favorable, ocasionado probablemente a la muy baja cantidad de fase activa. Todos los materiales mostraron cantidades superiores que el material que no contiene sílice mesoporosa SBA-15.

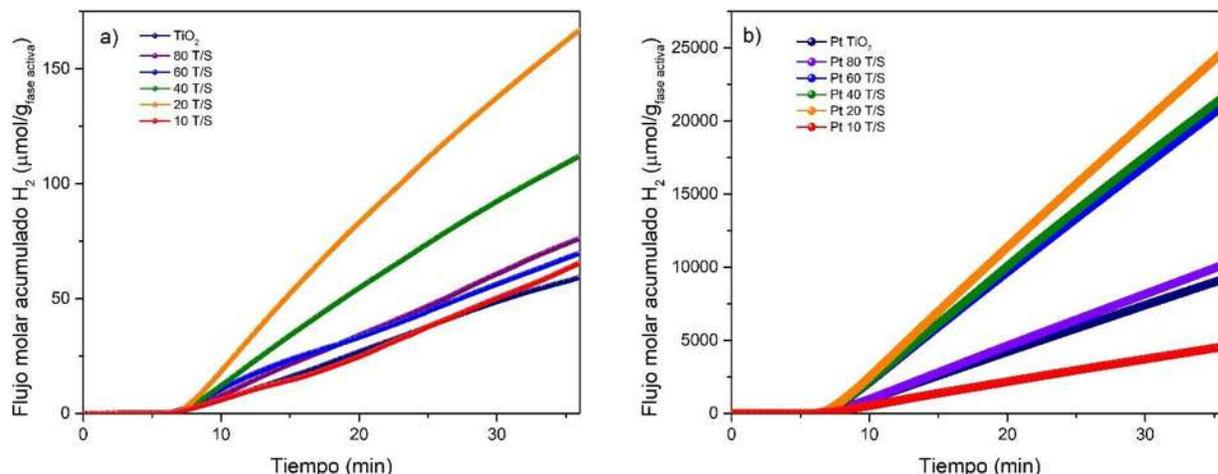


Figura 25. Producción de H_2 acumulada de los materiales $xTiO_2/SBA-15$ con (b) y sin (a) nanopartículas metálicas de Pt en el primer ciclo de encendido y apagado de la luz UV.

Con la finalidad de comparar la relación de producción de H_2 acumulada con respecto a la concentración de fase activa en los materiales, se muestra la Figura 26. Se puede ver con mejor claridad que el material con 20wt% de TiO_2 tiene un mejor desempeño que el resto de los catalizadores. Sin embargo, aunque el material con 10wt% de TiO_2 es el material con la menor cantidad de fase activa, presenta mejor producción de H_2 que el material que no tiene soporte catalítico, por lo que el soporte ayuda a mejorar la dispersión de la fase activa y, a su vez, a mejorar la producción de H_2 en esta reacción.

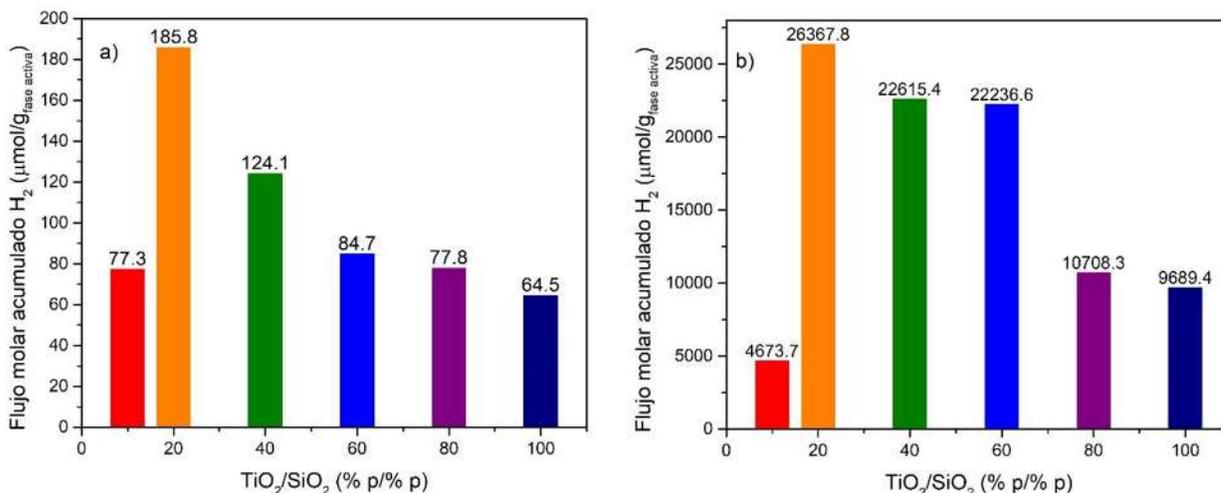


Figura 26. Relación entre la concentración de fase activa *versus* producción acumulada de H₂ de los materiales sin y con nanopartículas metálicas de Pt en el primer ciclo de encendido y apagado de la luz UV.

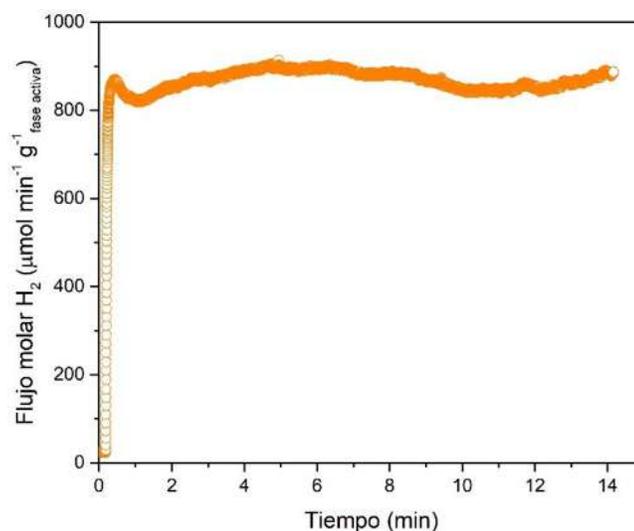


Figura 27. Prueba de estabilidad del 0.5%pPt-20%pTiO₂/SBA-15 en reformado de etanol con vapor de agua manteniendo la luz ultravioleta encendida.

La Figura 27 muestra la producción de hidrógeno realizada por el material que mostró mejores resultados en la gráfica anterior (0.5%pPt-20%pTiO₂/SBA-15), sin embargo, se dejó encendido el conjunto de lámparas ultravioleta durante 850 min (14 h, 10 min) con la finalidad de analizar su estabilidad. Se observa, nuevamente, que la producción de hidrógeno inicia de manera inmediata en cuanto se enciende el conjunto de lámparas ultravioleta. Posteriormente, se observa un decaimiento durante la primera hora de producción de hidrógeno el cual está asociado a la estabilidad de la producción. A partir de los 100 min, la producción de hidrógeno se mantiene de manera estable durante todo el tiempo que se mantuvo encendido el conjunto de

lámparas, manteniendo una producción promedio de $872 \mu\text{molH}_2/\text{cm}\cdot\text{g}_{(\text{fase activa})}$ durante toda la reacción.

2.4.2

2.4.2.1

Los isothermas de adsorción de los catalizadores sintetizados con este método son mostrado en la Figura 28 y se incorporó con fines comparativos, los isothermas correspondientes a la sílice mesoporosa SBA-15 así como del TiO_2 puros. Todos los materiales sintetizados con este método muestran isothermas de adsorción tipo IV y ciclos de histéresis de tipo H2, asociados a materiales mesoporosos, lo cual corresponde a que contienen una mayor cantidad de SBA-15, sin embargo, podrían tener alguna constricción tipo cuello de botella; la presencia de este tipo de constricciones en la entrada de los poros dificultan el acceso de los iones compatibles con el tamaño de los poros, ya que no pueden ser detectadas por la clásica adsorción gaseosa de pequeñas moléculas.

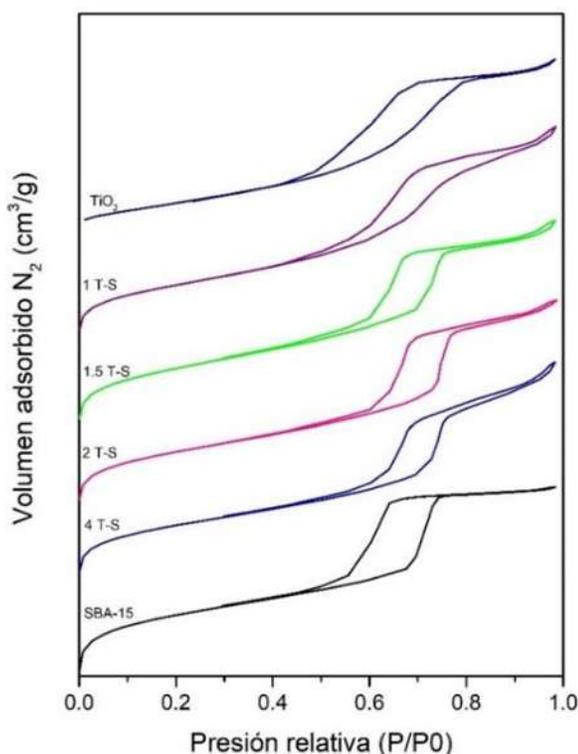


Figura 28. Isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores sintetizados con la síntesis directa

Tabla 4. Caracterización fisicoquímica de los fotocatalizadores preparados mediante síntesis directa y el SBA-15 y TiO₂ puros.

Catalizador	S _{BET} (m ² /g) ^a	V (cm ³ /g) ^a	Diámetro poro	Tamaño	Band (eV) ^c
TiO ₂	73	0.13	7.2	11.8	3.07
1	549	0.70	7.4	11.6	2.95
1.5	598	0.62	8.0	11.8	2.98
2	634	0.7	8.3	12.3	2.93
4	843	0.91	8.3	12.3	3.25
SBA-	895	0.96	4.3	-	-

a

b

c

Las propiedades texturales de estos materiales como el área superficial fueron calculadas mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) así como el volumen y tamaño de los poros mediante el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH), las cuales son resumidas en la Tabla 4. Como se observa, los materiales presentan áreas superficiales específicas elevadas debido a la formación de la micela del surfactante en la estructura así como diámetros de poro elevados; por lo que se puede considerar que la nanopartícula de TiO₂ ha entrado a la estructura y ocupa mayor espacio en el poro.

2.4.2.2

Los patrones de difracción de rayos X a ángulos bajos son mostrados en la Figura 29a donde nuevamente se muestran los tres picos característicos de la sílice mesoporosa SBA-15 [planos simétricos: (100), (110) y (200)] y se observa una clara disminución de los picos conforme se aumenta la carga de Ti. En la Figura 29b se muestra el difractograma a ángulos altos de estos materiales y donde se puede apreciar las tres fases alotrópicas típicas del TiO₂, anatasa, rutilo y brokita, esto debido a las condiciones en las que se llevó a cabo e paso de calcinación. Conforme la cantidad de contenido de Ti disminuye, la reflexión (1 1 0) correspondiente a la fase anatasa, se ve disminuida, por lo que predomina la fase rutilo en todos los materiales. Se puede apreciar también, que a mayor contenido de Ti, mayor cantidad de la fase anatasa y mayor cristalinidad. La estabilidad térmica de la fase cristalina anatasa se debe probablemente a un efecto estabilizador de la sílice sobre la transición anatasa-rutilo a temperaturas más altas (Jung & Park, 1999; van Grieken et al., 2002). En el difractograma se observan señales típicas de las fases cristalinas anatasa (PDF: No. 98-000-9852, grupo espacial I4₁/amd) en los picos 25.4° (101), 37.9° (004), 48.2° (020), 55° (121), 62.6° (024), 68.9° (116) y 70.2° (220). Se detectaron los picos

en 27.4° (110), 36.2° (011), 41.3° (111), 56.7° (220) y 68.9° (116) del material TiO_2 el cual corresponde a la fase rutilo (PDF No. 98-001-6636) y un pico en 54.3° (023) el cual corresponde a la fase brookita, lo cual puede deberse a sinergia en el proceso de calcinación. Mientras que en la Tabla 4 se muestran los tamaños de cristal calculados mediante la ecuación de Scherrer

$$(D_p = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}) \quad \text{E. 1).}$$

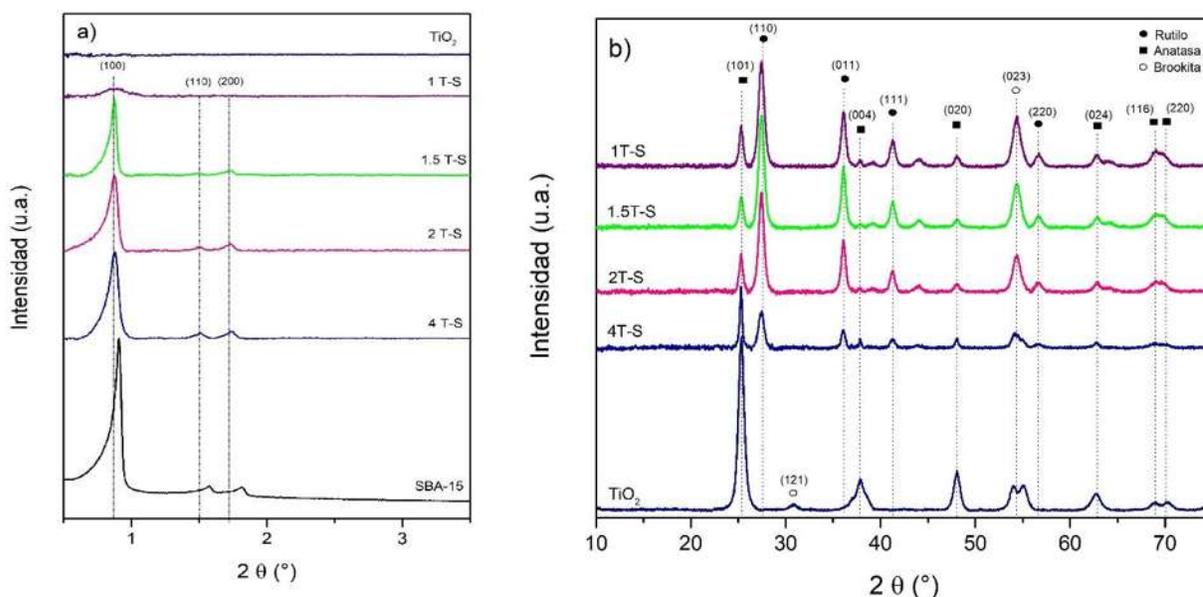


Figura 29. Patrones de difracción a ángulos bajos y altos de los materiales sintetizados por el método de síntesis directa, se incluyen SBA-15 y TiO_2 como comparación.

2.4.2.3 Espectroscopía Raman

En la Figura 30 se muestra el espectrograma de estos catalizadores y se observan los picos correspondientes a la fase rutilo que, de acuerdo a lo mostrado en la Tabla 2, son aproximadamente en 143 cm^{-1} (B_{1g}), 238 cm^{-1} (E_g ; medio), 446 cm^{-1} (E_g) y 610 cm^{-1} (A_{1g}) los cuales están presentes en tres de los cuatro materiales sintetizados bajo este método, el cuarto material (4 T-S) presentó picos correspondientes a la fase anatasa anteriormente analizados en la sección 2.4.1.4 y en conjunto de la Tabla 2.

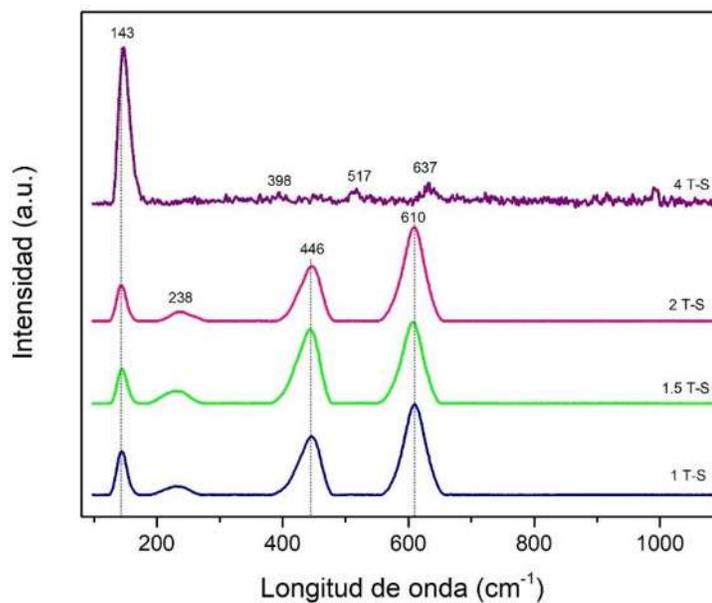


Figura 30. Espectrograma Raman de los catalizadores xTi-SBA-15.

De acuerdo a la literatura (Balachandran & Eror, 1982; Gotic et al., 1997; Porto et al., 1967), la transformación de la fase anatasa a rutilo debería de ocurrir entre los 750 y 1 040° C, sin embargo, en estos materiales sintetizados con la síntesis directa y calcinados a una temperatura de 450° C, temperatura muy inferior a lo reportado, no ocurre así y se deduce que podría deberse al medio ácido (HCl 2M) con la que se llevó a cabo la síntesis.

2.4.2.4 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis

La energía de la banda prohibida se estimó a través de los espectros de reflectancia difusa a partir de un gráfico de Kubelka-Munk [$F(R)$] frente a la energía de los fotones (Figura 31). La intersección de la tangente a la gráfica directa da una buena aproximación de la energía de la banda prohibida para materiales de banda prohibida indirecta como el TiO_2 . Para las muestras con una baja cantidad de Ti, la banda máxima de absorción se ve desplazada hacia los 290 nm, sin embargo, para la muestra con una mayor cantidad de Ti (1 T-S) la banda máxima se desplaza a 300 nm, por lo que la intensidad aumenta al aumentar el contenido de titanio. La banda prohibida más grande de estos catalizadores es el material 4T-S, que puede atribuirse al efecto del tamaño cuántico (Kormann et al., 1988; Lachheb et al., 2011; Rahman et al., 1999). Esto se debe a que las nanopartículas de TiO_2 preparadas tienen un tamaño de cristal más grande que los canales nanométricos de SBA-15 (Gao et al., 2002), lo cual se puede corroborar con las técnicas anteriores. Los pequeños hombros o saltos que se muestran en los espectros, se atribuye a oligómeros de Ti (IV) que se han encontrado previamente en la literatura a condiciones de pH

bajas (Kormann et al., 1988). En la Tabla 4 se puede comparar la banda prohibida obtenida por el método descrito anteriormente.

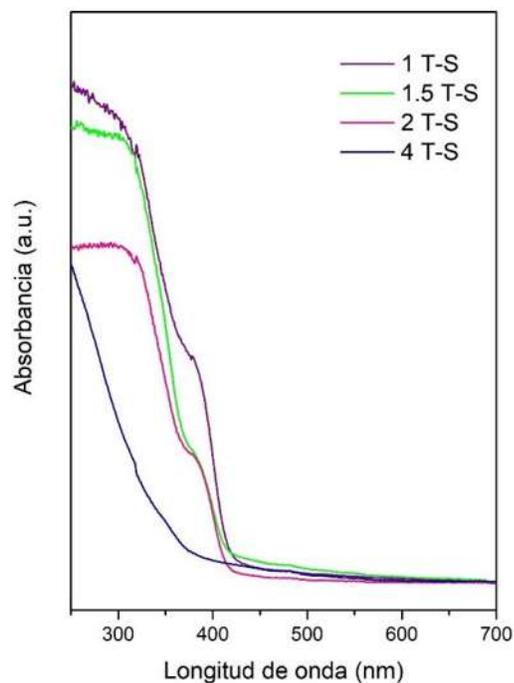


Figura 31. Espectrograma de reflectancia difusa en UV-Vis de los materiales preparados con la síntesis directa.

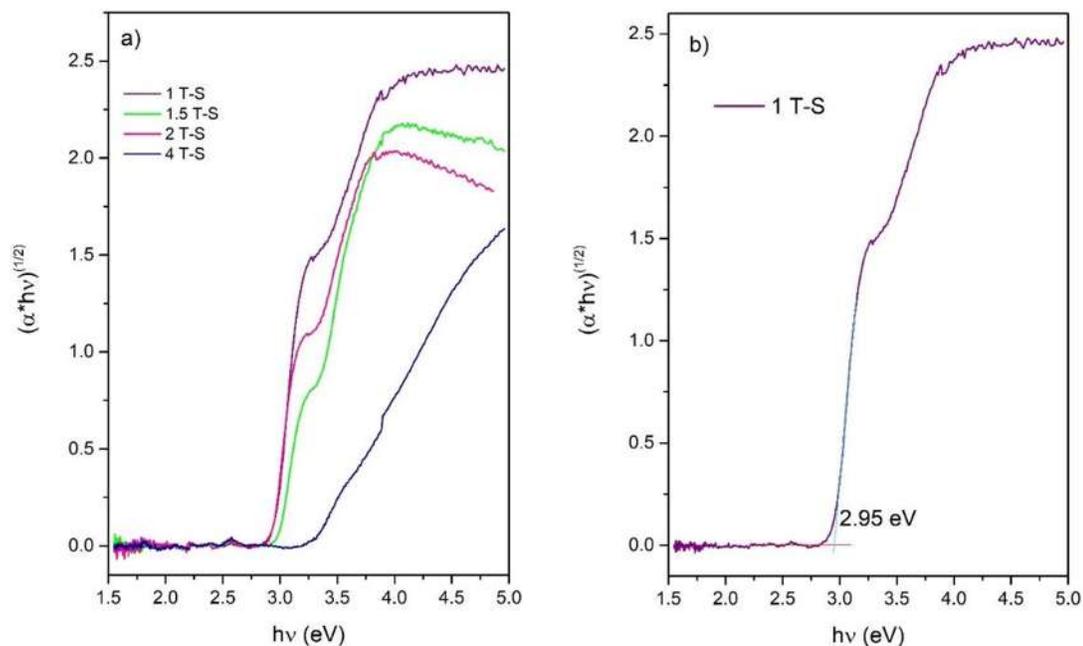


Figura 32. Diagrama de Tauc que permitió calcular el E_g mediante la intersección de la tangente con el eje X. a) Materiales preparados por la síntesis directa, b) Cálculo gráfico para la determinación del ancho de banda de energía prohibida (*band gap*) con el material 1Ti-SBA-15.

2.4.2.5 Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 33 se puede ver un conjunto de microscopías de los materiales preparados con la síntesis directa. Se aprecia claramente el contenido de Ti colocado en la estructura de la sílice mesoporosa SBA-15, que corresponden a las nanoesferas más luminosas, ampliamente dispersas, además de que se aprecia un incremento en la cantidad de esferas luminosas conforme se aumenta la cantidad de Ti.

El análisis de dispersión de elementos por energía dispersiva de rayos X se muestra en la Figura 34, poniendo como ejemplo a la muestra 1-Ti-SBA-15. A todos los materiales se les realizó dicho análisis, el cual detalla la presencia de los elementos Si y Ti así como su relación aproximada. No se detectó la presencia de algún otro elemento relevante.

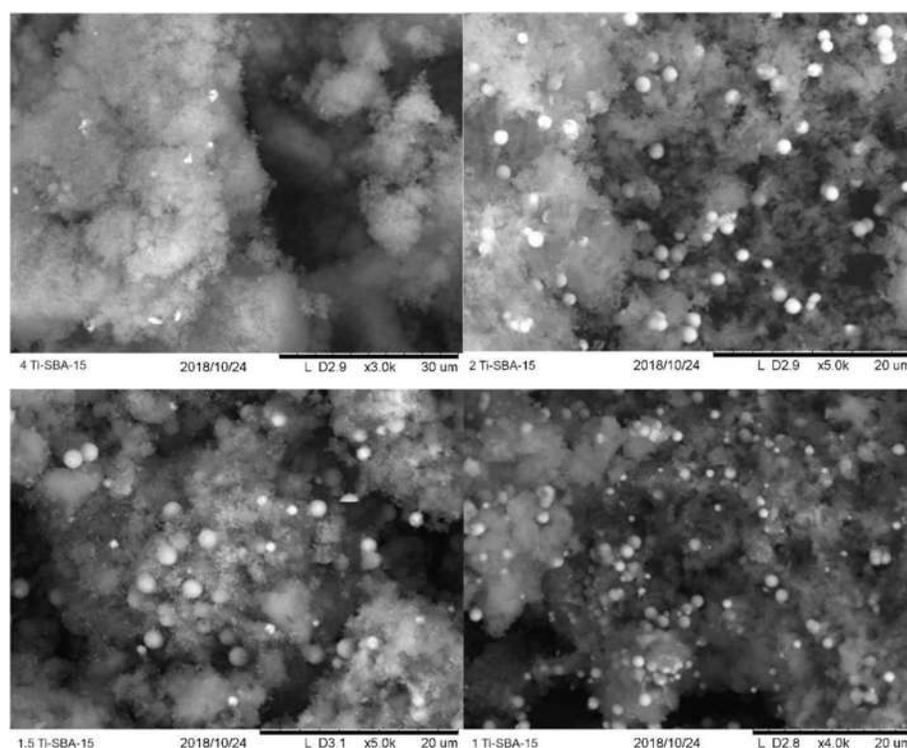


Figura 33. Conjunto de micrografías de los materiales xTi-SBA-15.

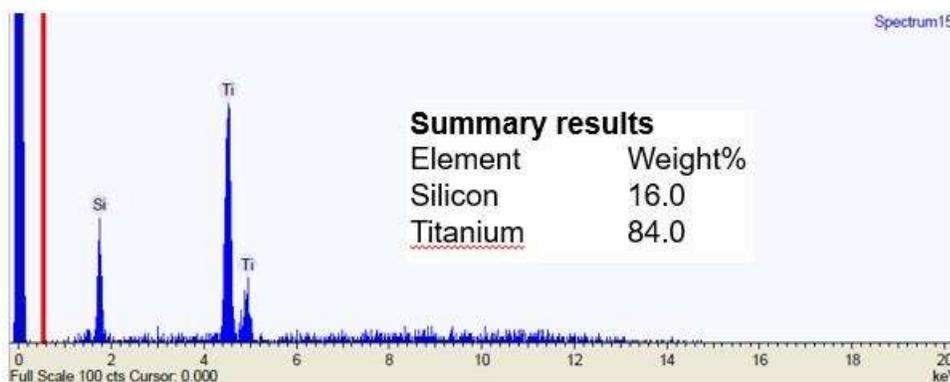


Figura 34. Análisis de distribución de elementos por EDX (Energía Dispersiva de Rayos X) del material 2Ti-SBA-15.

2.4.2.6 Reacción catalítica del reformado de etanol con vapor de agua

En este apartado, se recopilan los resultados de la evaluación catalítica para estos materiales preparados con la síntesis directa para la reacción de reformado de etanol con vapor de agua. Para poder realizar la reacción, primeramente se siguieron los pasos previos anteriormente descritos en la sección 2.1.4.8. En la Figura 35 se representa la producción de H₂ reportada por el espectrómetro de masas manteniendo 3 ciclos de encendido y apagado del conjunto de lámparas ultravioleta. También se agregó la reacción del material 0.5%pPt-TiO₂ con fines comparativos. Se observa que la producción de hidrógeno comienza al encenderse el conjunto de lámparas ultravioleta. Se aprecia un decaimiento en la producción de hidrógeno, lento y paulatino, en las zonas donde se mantiene encendido el conjunto de lámparas, esto ocasionado por la desactivación de los materiales. Todos los materiales no presentan una mejor producción de hidrógeno con respecto al material usado como referencia. Se aprecia que la muestra con 0.5%pPt con relación molar Si/Ti = 1.5 mostró mejor producción de hidrógeno. Sin embargo, al comparar los resultados obtenidos por el método de impregnación (sección 2.4.1.8), la producción de hidrógeno con este método de síntesis no es mejor, esto originado por las fases cristalinas del TiO₂ presentes en los materiales como se pudo constatar en las anteriores técnicas de caracterización.

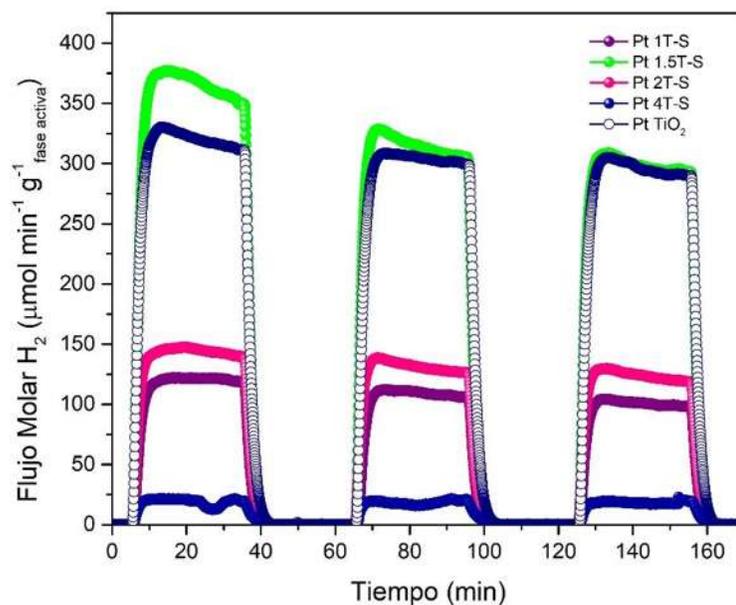


Figura 35. Actividad catalítica para la reacción de reformado de etanol de los fotocatalizadores preparados mediante síntesis directa, con carga nominal de 0.5%p de Pt y el 0.5%pPt-TiO₂ como comparativo.

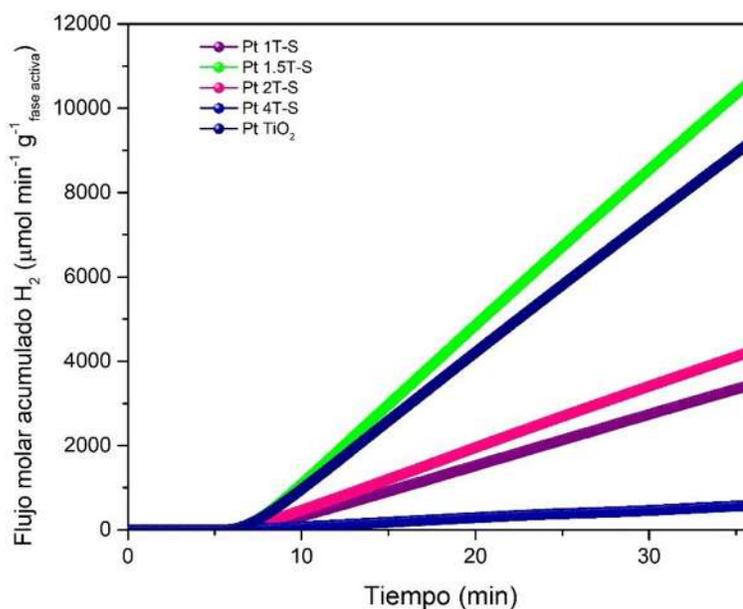


Figura 36. Producción de H₂ acumulada de los materiales preparados mediante síntesis directa con nanopartículas metálicas de Pt en el primer ciclo de encendido y apagado de la luz UV.

Para poder observar las producciones acumuladas de estos materiales durante el primer ciclo de encendido (35 min), se muestra la Figura 36. Se observa que solo el material 0.5%pPt-1.5Ti-SBA-15 ha tenido ligera ventaja con respecto al material de referencia (0.5wt%Pt-TiO₂). Se observa, además, que el resto de los materiales no presentan una buena producción de hidrógeno desde el primer ciclo de encendido.

En la Figura 37 se detalla una relación entre la producción de H₂ acumulada con respecto a la concentración de fase activa de estos materiales. Se observa a más detalle, que el material 0.5%pPt-1.5Ti-SBA-15 obtiene mejor producción de H₂, sin embargo, como se puede observar en la Figura 35, su pronta desactivación ocasiona que su producción no sea mejor que el material de referencia.

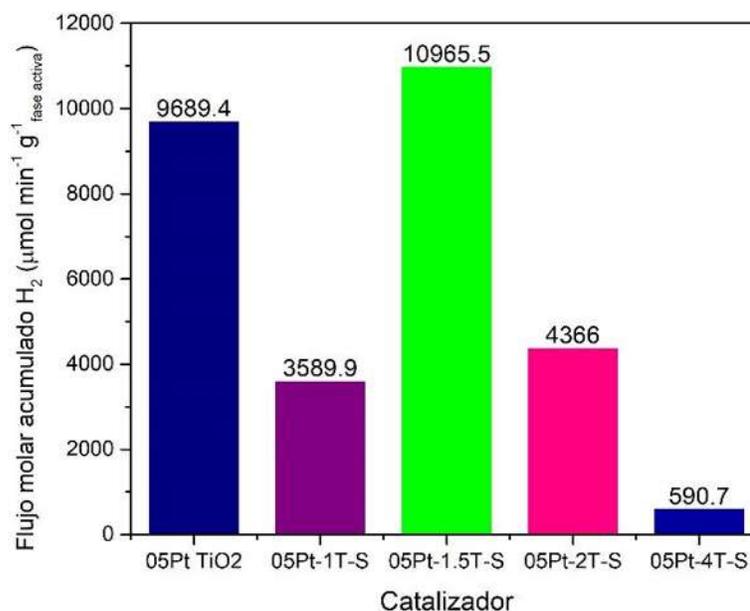


Figura 37. Relación entre la concentración de fase activa *versus* producción acumulada de H₂ de los materiales preparados mediante síntesis directa y con nanopartículas metálicas de Pt durante el primer ciclo de encendido y apagado de la luz UV.

2.5 Conclusiones

Se prepararon dos series de materiales basados en el soporte catalítico de sílice mesoporosa SBA-15, ya que cuenta con un área superficial elevada y un material semiconductor como el TiO_2 con características concretas como fotocatalizador. El TiO_2 es el material fotocatalítico más estudiado por su alta actividad y su estabilidad a la degradación de diferentes compuestos orgánicos volátiles y la incorporación de nanopartículas metálicas de Pt como co-catalizador con la finalidad de capturar los electrones generados en el TiO_2 y mejorar los procesos de transferencia de carga, disminuir la recombinación de las mismas y aumentar el intervalo de absorción de luz.

Se diseñaron catalizadores con baja toxicidad, bajo costo, buena estabilidad térmica y área superficial específica elevada, lo cual ayudó a que la fase activa se dispersara. Los catalizadores preparados con el método de impregnación demostraron tener la fase alotrópica anatasa del TiO_2 , lo cual se puede corroborar con las técnicas de caracterización (XRD, Raman), mientras que la síntesis directa favoreció el desarrollo de las tres fases cristalinas, siendo la fase mayoritaria el rutilo.

Se observó que el método de síntesis influye notablemente en la conversión de etanol y, a su vez, en la producción de H_2 , ya que mediante el método de impregnación se obtuvo una mayor dispersión de la fase activa, esto origina a que los sitios activos estén mayormente expuestos así como un incremento en el tiempo de recombinación de los pares e^-/h^+ , mientras que la síntesis directa es posible que genere aglomeraciones que no permitan la interacción de la nanopartículas de Pt con el TiO_2 de manera adecuada, lo cual se puede comparar con las figuras de las actividades catalíticas mostradas en las secciones 2.4.1.8 y 2.4.2.6.

A través de las técnicas de caracterización y, observando los resultados de la actividad catalítica, se puede determinar que con la fase cristalina anatasa se obtiene mejor producción, sin embargo, a pesar de que se presenta la fase rutilo en los catalizadores de la síntesis directa, también se observan las otras dos fases cristalinas (brookita y anatasa) lo que pudiera presentar aglomeraciones entre ellas impidiendo la interacción del Pt con el TiO_2 y, por consecuencia, una disminución en la producción de H_2 .

Al comparar las gráficas con y sin nanopartículas metálicas para los materiales preparados por el método de impregnación, se tiene un incremento en la producción de hidrógeno superior al 310%, por lo que no se necesita gran cantidad de carga metálica como co-catalizador para obtener resultados satisfactorios. Por otro lado, los materiales preparados mediante síntesis directa no mostraron mejores resultados que el material de referencia (%pPt- TiO_2), debido a su

pronta desactivación, rápida y activa desde el primer ciclo de encendido y apagado del conjunto de lámparas de luz UV.

Se realizó una prueba de larga duración con el material que obtuvo mejores resultados en la reacción de reformado de etanol con vapor de agua (Figura 27), y se observó que hubo una producción estable y continua durante todo el tiempo en que se llevó a cabo la reacción sin mostrar signos de desactivación. Por lo que puede considerarse que estos materiales son altamente efectivos para la producción de hidrógeno mediante esta reacción fotoquímica.

2.6 Recomendaciones

Para extender en el estudio y comprensión de la interacción del co-catalizador Pt con el semiconductor TiO_2 , se sugiere ampliar la caracterización de los materiales a técnicas más específicas como la espectroscopia de absorción transitoria (TAS), la cual podría ampliar en el estudio de los procesos electrónicos que ocurren en la región UV.

También se recomienda en el uso de alguna tenga de caracterización *in-situ*, como la espectroscopia de fotoemisión ultravioleta (UPS, siglas en inglés), o la espectroscopia de absorción de rayos X cerca del borde (XANES, siglas en inglés), con la que se podría obtener información acerca de los procesos de reacción y la transferencia de cargas en la región ultravioleta. Del mismo modo, se sugiere una prueba de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, siglas en inglés) a las mismas condiciones ambientales en las que se llevó a cabo este experimento, con la finalidad de analizar y comprender más a detalle los fenómenos superficiales que ocurren durante la reacción.

Asimismo, y en vista de los resultados obtenidos con el material 0.5%pPt-20%pTiO₂/SBA-15, se propone alguna prueba de esta reacción química utilizando bioetanol de origen renovable, con la finalidad de buscar alguna alternativa ecológica y viable en la reducción de emisiones contaminantes orgánicas que ocasionan impacto negativo al ambiente.

PARTE 3:
FOTORREDUCCIÓN DE CO₂

3.1 Marco teórico

Las emisiones antropogénicas de CO₂ alcanzaron en 2018 la cifra récord de 34.2 Gt, sin considerar los efectos indirectos de la deforestación. Las emisiones de carbono derivadas del uso de energía crecieron un 0.5%, menos de la mitad del crecimiento promedio de 10 años del 1.1% anual, revirtiendo parcialmente parte del aumento inusualmente fuerte de 2018 (2.1%) (*bp-stats-review-2020-full-report.pdf*, s/f). El Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático (IPCC, por sus siglas en inglés) ha concluido que si la influencia humana total sobre la atmósfera alcanza el equivalente a 550 ppm de CO₂ en medio siglo provocaría el aumento de la temperatura media global de 3° C. Si, a través de los esfuerzos mitigando las emisiones, se lograra no sobrepasar los 450 ppm, el aumento sería de 2° C y, por lo tanto, habría graves consecuencias climatológicas; graves sequías, huracanes fuera de temporada e inundaciones. Debido a que la situación empeora cada vez más rápido de lo esperado, el IPCC ha determinado que el límite máximo seguro de CO₂ sea de 350 ppm, mientras que la concentración promedio actual es de 392 ppm, sin embargo, avanza a una velocidad superior a 5 puntos anuales.

Para alcanzar el objetivo de estabilizar la concentración de CO₂ en la atmósfera en 350 ppm, sería necesario lograr reducir las emisiones en 50%-60% antes de 2050. Una de las estrategias para alcanzar dicho objetivo, de gran alcance tecnológico aunque quizá no mayoritaria en términos de masa, es la valorización de CO₂. Sin embargo, en la actualidad únicamente alrededor de 110 Mt CO₂/año se convierten en productos químicos, mientras que 18 Mt/año son utilizadas, sin conversión previa, con fines tecnológicos. Estos consumos representan en cualquier caso menos del 1 % de las emisiones totales (De La Peña O'Shea et al., 2012; Plasseraud, 2010). En este marco, el desarrollo de procesos de valorización de CO₂ se ha convertido en un objetivo primordial en la investigación en energía y ambiente.

El principal problema que plantea la valorización de CO₂, y que la convierte en un reto tecnológico, es la estabilidad de esta molécula, que hace necesario un gran aporte de energía para convertirla en productos útiles desde el punto de vista químico. Por lo tanto, una de las claves para la promoción de las tecnologías de transformación de CO₂ es su acoplamiento con fuentes de energía sostenibles. Teniendo en cuenta el enorme potencial de la energía solar (especialmente en países del denominado cinturón solar, como México y España), uno de los procesos de valorización de mayor interés es el denominado "fotosíntesis artificial", que supondría no sólo un paso para la reducción y reutilización de las emisiones de CO₂, sino también una forma de almacenamiento de la energía solar, mediante la síntesis de moléculas de hidrocarburos o alcoholes ligeros. Como su nombre indica, este proceso pretende imitar la fijación fotoquímica del

CO₂ en las plantas verdes, aunque produciendo, en lugar de azúcares, moléculas más sencillas como el metano o el metanol.

En condiciones estándar de iluminación y fijando parámetros realistas, se pueden predecir eficiencias de conversión energética de hasta un 26.8% para una reacción fotoquímica. Este valor es inferior, por ejemplo, al límite ideal de una celda fotovoltaica de unión sencilla (Fingerhut et al., 2010), pero lo suficientemente alto como considerar la fotosíntesis artificial como una forma viable de valorización de CO₂. Por otra parte, a la eficiencia habría que añadir la capacidad mencionada anteriormente de almacenamiento de la energía solar que este proceso representa. Por lo que se refiere a emisiones, la transformación de CO₂ en metanol supondría una reducción potencial de las emisiones entre 20 y 200 t/ha·año, considerando irradiación solar anual media de 2000 h, 70% de utilización del suelo y 70% de selectividad; dependiendo del rendimiento solar. En cualquier caso, incluso para una utilización de la luz solar (rendimiento cuántico) del 1%, la conversión de CO₂ sería mayor, por ejemplo, que en el caso de la obtención de bioetanol a partir de cultivos de maíz (Sanderson, 2006).

La parte esencial del proceso de fotosíntesis artificial es la sustancia capaz de absorber luz, generar pares electrón-hueco y transferir estos portadores de carga a las especies a reducir (CO₂ en este caso) y a oxidar (idealmente agua). La parte química de este proceso implica varias etapas multielectrónicas que transcurren a velocidades diferentes, lo que lo hace difícil de controlar. Los productos obtenidos son generalmente moléculas C₁, con diferente grado de reducción entre CO y CH₄, y pequeñas proporciones de compuestos con 2 o más átomos de carbono.

Las emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero (GEI) totales han continuado en aumento de 1970 a 2010 y los mayores aumentos decenales absolutos se han producido al final de ese periodo (*IPCC — Intergovernmental Panel on Climate Change, 2020*). A pesar de que cada vez es mayor el número de políticas de mitigación del cambio climático, las emisiones de GEI anuales aumentaron en promedio 1.0 Gt de dióxido de carbono equivalente (GtCO₂eq²), aproximadamente 2.2% por año entre 2000 y 2010, cifra que contrasta con las 0.4 GtCO₂eq (1.3%) por año entre 1970 y 2000. Las emisiones antropogénicas de GEI totales entre 2000 y 2010 fueron las más altas en la historia de la humanidad y llegaron a 49(±4.5) GtCO₂eq/año en 2010. La crisis económica mundial de 2007-2008 solo consiguió que las emisiones se redujeran temporalmente.

² El potencial de calentamiento global establece a cuántos gramos de dióxido de carbono equivale un gramo de otro compuesto. El CO₂eq permite comparar las emisiones de GEI de distintas fuentes.

En 2015, en México se emitieron 683 millones de toneladas de dióxido de carbono equivalente (MtCO₂eq) de gases efecto invernadero (GEI). El gas más relevante que emite nuestro país es el dióxido de carbono con 71% de las emisiones, seguido del metano con 21%. Del total de las emisiones, 64% correspondieron al consumo de combustibles fósiles; 10% se originaron por los sistemas de producción pecuaria; 8% provinieron de los procesos industriales; 7% se emitieron por el manejo de residuos; 6% por las emisiones fugitivas por extracción de petróleo, gas y minerías y 5% se generaron por actividades agrícolas. En 1990, las emisiones de GEI en México fueron 445 MtCO₂eq, es decir, entre 1990 y el 2015 las emisiones de México aumentaron un 54% con una tasa de crecimiento anual (TCMA) de 1.7%. No obstante, la TCMA del 2010 al 2015 disminuyó a 0.8%, debido al auge de las energías renovables (Climático, s/f).

Nótese también que México produjo 37.8 TW-h en 2019 de energía por fuentes renovables, de las cuales, 12.4 TW-h fueron mediante energía solar; se espera un crecimiento del 291.2% en los próximos años (*bp-stats-review-2020-full-report.pdf*, s/f). A nivel mundial, el crecimiento económico y el crecimiento demográfico continúan siendo los motores más importantes de los aumentos en las emisiones de CO₂ derivadas de la quema de combustibles fósiles. Mientras no se realicen esfuerzos adicionales para reducir las emisiones de GEI se prevé que persistirá el crecimiento de las emisiones impulsando por el crecimiento de la población mundial y las actividades económicas.

3.1.1 Gases de efecto invernadero (GEI)

La vida en la Tierra depende de la energía que recibe del Sol, cerca de la mitad de la luz que llega a la atmósfera terrestre pasa a través del aire y las nubes para llegar a la superficie donde se absorbe y luego es irradiado nuevamente en forma de calor (ondas infrarrojas). De este calor el 90% es absorbido por los Gases de Efecto Invernadero y devuelta hacia la superficie que la ayuda a incrementar la temperatura promedio hasta 15° C perfecto para la vida, es conocido como el Efecto Invernadero (*Cambio Climático, Calentamiento Global y Efecto Invernadero*, 2020).

Los gases de efecto invernadero principales son:

- Vapor de agua (H₂O), el más abundante y funciona como un gas que actúa en retroalimentación con el clima, a mayor temperatura de la atmósfera, más vapor, más nubes y más precipitaciones.
- Dióxido de Carbono (CO₂), un componente menor, pero muy importante de la atmósfera. Se libera en procesos naturales como la respiración y en erupciones volcánicas y a través de actividades humanas como la deforestación, cambio en el uso de suelos y la quema

de combustibles fósiles. Desde el inicio de la Revolución Industrial (aproximada 1760) y hasta 2013, la concentración de CO₂ ha aumentado en 43%.

- Metano (CH₄), un gas hidrocarburo que tiene origen natural y resultado de actividades humanas, que incluyen la descomposición de rellenos sanitarios, la agricultura (en especial el cultivo de arroz), la digestión de rumiantes y el manejo de desechos de ganado y animales de producción. Es un gas más activo que el dióxido de carbono, aunque menos abundante.
- Óxido nitroso (N₂O), gas invernadero muy poderoso que se produce principalmente a través del uso de fertilizantes comerciales y orgánicos, la quema de combustibles fósiles, la producción de ácido nítrico y la quema de biomasa.
- Clorofluorocarbonos (CFCs), son compuestos sintéticos de origen industrial que fueron utilizados en varias aplicaciones, ahora ampliamente regulados en su producción y liberación a la atmósfera para evitar la destrucción de la capa de ozono.



Figura 38. Esquema ilustrativo del efecto invernadero.

Los gases de efecto invernadero de larga vida (GEILV), por ejemplo, el CO₂, el metano (CH₄) y el óxido nitroso (N₂O), son químicamente estables y persisten en la atmósfera durante escalas de tiempo desde décadas hasta siglos o más, de modo que sus emisiones ejercen su influencia en el clima a largo plazo. Debido a su larga vida, estos gases se mezclan bien en la atmósfera, mucho más rápido de lo que se elimina, y los datos de sus concentraciones mundiales se pueden calcular con exactitud en pocas localidades. El dióxido de carbono no tiene un periodo específico de vida porque está en ciclo continuo con la atmósfera, los océanos y la biósfera

terrestre y su eliminación neta de la atmósfera involucra una gama de procesos con escalas de tiempo diferentes.

Tabla 5. Tabla comparativa de los gases de efecto invernadero

Gas de invernadero	Concentración 1750	Concentración 2018	Fuerza irradiativa (W/m ²)
CO ₂	277 ppm	407.8 ppm	1.85
CH ₄	722 ppb	1 869 ppb	0.51
Óxido nitroso (N ₂ O)	269 ppt	331.1 ppt	0.18
CFC-11	0	238 ppt	0.06
CFC-12	0	531 ppt	0.17
HCFC-22	0	226 ppt	0.041
O ₃ troposférico	25 ppb	34 ppb	0.35

Los gases de corta vida (por ejemplo, el dióxido de azufre y el monóxido de carbono) son químicamente reactivos y se eliminan por el general mediante procesos naturales de oxidación en la atmósfera, eliminándolos en la superficie o gracias a las precipitaciones. Por eso sus concentraciones son muy variables. El ozono es un gas de efecto invernadero importante que se forma y destruye por reacciones químicas que implican a otras especies en la atmósfera. En la tropósfera, el ser humano influye sobre el ozono principalmente mediante cambios en los gases precursores que conducen a su formación, mientras que en la estratósfera, el ser humano influye principalmente a través de cambios en las tasas de eliminación del ozono causados por los clorofluorocarbonos (CFC) y otras sustancias que eliminan el ozono.

3.1.2 CO₂ en la atmósfera

El dióxido de carbono (CO₂) es el más importante de los gases menores, involucrado en un complejo ciclo global. Se libera desde el interior de la Tierra a través de fenómenos tectónicos, vulcanismo y a través de la respiración, procesos de suelos, combustión de compuestos con carbono y la evaporación oceánica. Por otro lado, es disuelto en los océanos y consumido en procesos fotosintéticos. En la actualidad, su concentración está próxima a las 400 ppmv (partes por millón volumen) y el máximo histórico sigue subiendo año tras año. Algunas causas de su producción se deben a la acción antropogénica:

- quema de combustibles fósiles y materia orgánica en general y procesos industriales como fabricación de cemento.
- Fuentes naturales: respiración descomposición de materia orgánica, incendios forestales naturales.

- Fuentes antrópicas: quema de combustibles fósiles, cambios en uso de suelos (principalmente deforestación), quema de biomasa, manufactura de cemento.
- Sumidero: absorción por las aguas oceánicas y organismos marinos y terrestres, especialmente bosques, fitoplancton y arrecifes de coral.
- Tiempo de residencia en la atmósfera: entre 50 y 200 años.

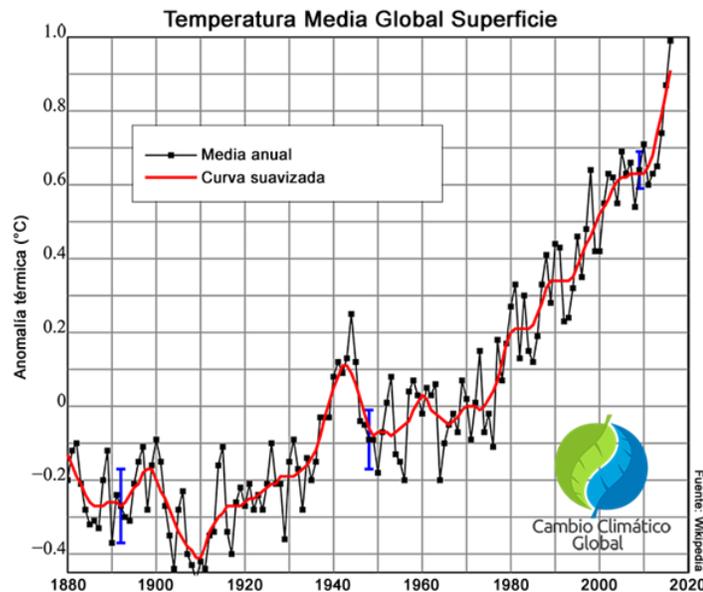


Figura 39. Concentración anual de dióxido de carbono (CO₂) atmosférico

Se comenta que es probable que el nivel de dióxido de carbono de la atmósfera no ha llegado a niveles tan altos en más de 3 millones de años de historia terrestre y sirve para recordar que no se ha solucionado el problema y que todavía puede haber consecuencias graves.

Antes de la Revolución Industrial, en el siglo XVIII, y durante los 10 000 años anteriores, la concentración de CO₂ en la Tierra era de 280 ppm aproximadamente, mientras que actualmente es de 392 ppm, aproximadamente. La única explicación para esta diferencia tan grande en un periodo tan corto de tiempo es la emisión de CO₂ procedente de la actividad industrial, uso de combustibles fósiles y la deforestación ocurrida desde que se inició la Revolución Industrial.

Quienes niegan el cambio climático aluden a otros factores además del CO₂ emitido que provocan el cambio climático. El sistema climático tiene su propio latido que viene marcado por la órbita que la Tierra describe alrededor del Sol y que determina en gran medida la cantidad de calor de nuestro planeta. Una de las razones por lo que las temperaturas medias varían a lo largo de la Historia es que la órbita de la Tierra es elíptica y la distancia entre la Tierra y el Sol varía y

afecta la cantidad de radiación solar que recibimos; estos cambios obedecen a unos ciclos de 100 000 años aproximadamente.

Otro factor es la inclinación del eje de la Tierra y que provoca las estaciones; si no hubiera inclinación Murcia España, por ejemplo, se encontraría en la misma estación todo el año, porque su latitud recibiría la misma cantidad de radiación solar. Cada 40 000 años aproximadamente la inclinación de la Tierra cambia poco a poco en un grado o dos a lo mucho, lo que provoca que aumente o disminuya la cantidad de radiación solar que incide. El tercer factor tiene que ver con cambios sutiles en el plano de la órbita terrestre en relación al Sol, y que ocurre cada 21 000 años, produciendo ligeros aumentos o disminuciones de la radiación que llega a la Tierra.

Si se continúa quemando combustibles fósiles de la misma forma, se añadirán 100 ppm de CO₂ o más a la atmósfera en los próximos 50 años. Se sabe que este CO₂ procede de los combustibles fósiles porque se puede fechar y también sabemos que en los últimos 100 años la distancia de la Tierra con el Sol no ha cambiado significativamente, mientras que la cantidad neta de CO₂ se ha disparado.

Basándose en los conocimientos científicos actuales, el IPCC llegó a la conclusión de que si la influencia humana total sobre la atmósfera alcanza el equivalente a 550 ppm de CO₂, en medio siglo provocaría el aumento de la temperatura media global de 3° C. Si, a través de nuestros esfuerzos mitigando las emisiones, se lograra no sobrepasar los 450 ppm, el aumento sería de 2° C.

3.3.3 Emisión nacional de contaminantes

En México se han publicado diferentes inventarios de emisiones; el primero en 1988 como parte del Sistema Nacional del Inventario de Emisiones de Fuentes Fijas y, el más reciente, el Inventario Nacional de Emisiones de México (INEM) publicado en 2013 con datos del 2008. Según este último, en ese año se emitieron alrededor de 58.99 millones de toneladas de contaminantes atmosféricos, de los cuales 21% provinieron de fuentes naturales³ y 79% de fuentes antropogénicas. El impacto de las emisiones antropogénicas sobre las poblaciones recibe mayor atención debido a que, aunque las emisiones de fuentes naturales son significativas, se distribuyen en todo el territorio nacional, en contraste con las antropogénicas que se generan en o cerca de ciudades o poblados por lo que se incrementa el número de personas expuestas a los efectos nocivos de los contaminantes (Climático, s/f).

³ Fuentes naturales: incluyen fuentes biogénicas como la vegetación y la actividad microbiana del suelo. En 2005 no se reportaron emisiones por actividad volcánica, ya que ésta no fue significativa.

En el caso de las fuentes antropogénicas, el mayor volumen emitido provino de las fuentes móviles carreteras⁴ (58% del total); le siguieron las fuentes de área⁵ (13%); las fuentes fijas⁶ (7%) y finalmente las fuentes móviles no carreteras⁷ (1%).

Considerando sólo a las fuentes antropogénicas, en 2017 los contaminantes en mayor proporción se muestran en la Figura 40. Las fuentes móviles fueron las principales emisoras del CO (89.6% del total emitido) y NO_x (62.5%).

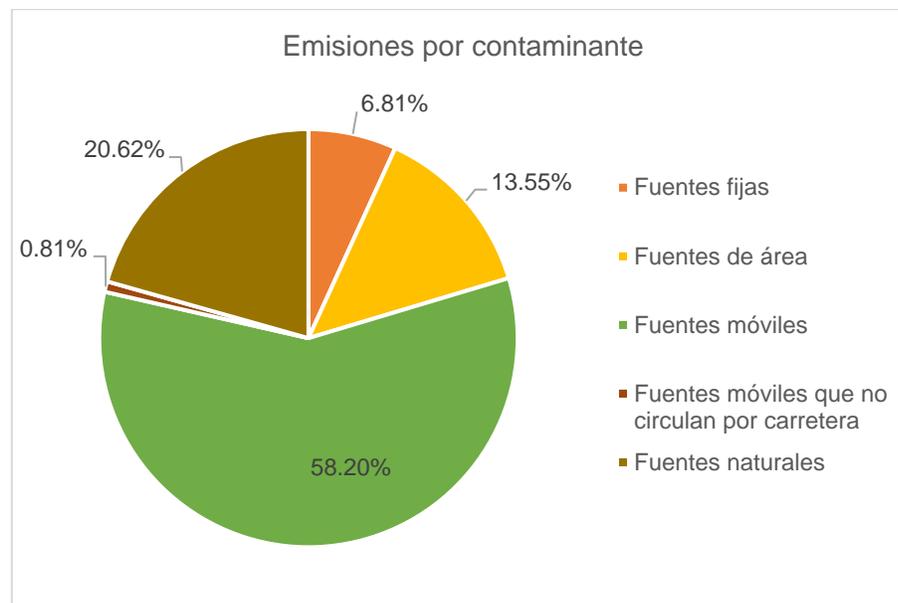


Figura 40. Emisión nacional de contaminantes por fuente, 2008.

⁴ Fuentes móviles carreteras: incluyen autos particulares (todos los tipos), camionetas pick-up, vehículos privados y comerciales, autobuses de transporte urbano, tractocamiones, taxis, camionetas de transporte público de pasajeros y motocicletas.

⁵ Fuentes de área: incluyen combustión agrícola y doméstica, artes gráficas, asfaltado, lavado en seco, pintado automotriz, pintura para señalización vial, recubrimiento de superficies, uso doméstico de solventes, limpieza de superficies industriales, manejo y distribución de gas licuado de petróleo, gasolinas y diésel, actividades de construcción, asados al carbón, panificación, aplicación de fertilizantes y plaguicidas, corrales de engorda, ganaderas de amoníaco, labranza, aguas residuales, incendios de construcciones, incendios forestales, emisiones domésticas de amoníaco, esterilización de material hospitalario, cruces fronterizos, terminales de autobuses y quemas agrícolas.

⁶ Fuentes fijas: se refiere a las fuentes que tienen como objetivo desarrollar operaciones o procesos industriales, comerciales o de servicios y cuyas actividades generan emisiones a la atmósfera. Estas fuentes son reguladas por la autoridad federal, estatal o municipal correspondiente.

⁷ Fuentes móviles no carreteras: incluyen aviación, equipo básico en aeropuertos, embarcaciones marinas, locomotoras de arrastre, locomotoras de patio, maquinaria de uso agropecuario y de construcción.

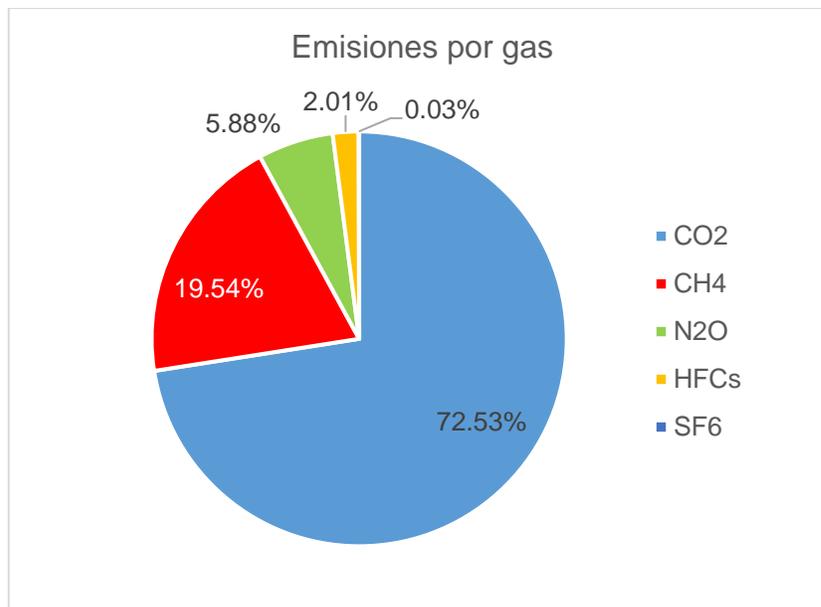


Figura 41. Emisión nacional de contaminantes por GEI, 2017.

3.3.4 “Combustibles solares”

Las formas más inmediatas de aprovechar la radiación solar son la producción de electricidad y la calefacción, sin embargo, hay otras formas de uso de la radiación solar más innovadoras como son los combustibles producidos directamente a través de la luz del sol.

En la actualidad, la mayoría de los combustibles para el transporte, la generación de electricidad, y otras materias primas para la industria se producen a partir de carbón, petróleo o gas natural. Pero una ruta alternativa para la producción de combustibles líquidos y gaseosos podría ser el uso de tecnologías que aprovechen la luz solar.

La energía solar puede ser capturada y almacenada directamente en los enlaces químicos de un material, o “combustible”, y luego ser usada cuando sea necesario. Estos combustibles químicos se denominan “combustibles solares”.

El término “combustible” se utiliza en un sentido amplio: se refiere no sólo a los combustibles para el transporte y la generación de electricidad, sino también a materias primas utilizadas en la industria. Este concepto de producir combustibles utilizando la radiación solar no es nuevo, dado que es la base de la fotosíntesis, en donde se utiliza la luz solar para convertir el agua y el dióxido de carbono en oxígeno y azúcares u otros materiales que pueden considerarse como combustibles para las plantas.

Durante más de medio siglo, los científicos han buscado la posibilidad de producir estos combustibles solares en el laboratorio, encontrando tres vías posibles:

- La fotosíntesis artificial, en el que los sistemas hechos por seres humanos imitan al proceso natural.
- Fotosíntesis natural.
- Procesos termoquímicos.

En los últimos diez años la producción de combustibles solares a gran escala ha sido un área de intensa actividad de investigación, y actualmente está atrayendo interés comercial. Se han hecho progresos significativos en la producción de dos tipos muy importantes de combustibles: por un lado, el hidrógeno, que puede ser producido por disociación del agua usando radiación solar y que se puede utilizar como combustible para el transporte y como materia prima para la industria. Y por el otro, los combustibles a base de carbono, como el metano o el monóxido de carbono que pueden ser obtenidos por reducción de CO₂ utilizando la radiación solar como fuente de energía. Estos productos son materias primas clave para la fabricación de una amplia gama de productos industriales, incluyendo fertilizantes, productos farmacéuticos, plásticos y combustibles líquidos sintéticos.

A nivel internacional, hay una tendencia creciente a grandes programas dedicados a la investigación e innovación en producción de combustibles solares, algunos de ellos como JCAP (*Joint Center for Artificial Photosynthesis*, siglas en inglés), dedicados a la producción de combustibles por fotosíntesis artificial están alcanzando gran renombre. El objetivo final de este centro de innovación es desarrollar y en última instancia, permitir el despliegue en escala de una tecnología de la fotosíntesis artificial que producirá directamente combustibles a partir de luz solar.

La Unión Europea a través del FCH JU (*The Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking*, siglas en inglés) (www.fch.europa.eu, 2020), asociación público-privada de apoyo a la investigación, está estableciendo estrategias para potenciar la investigación y el desarrollo en este campo de gran importancia futura. Cabe destacar, el papel de Suiza (*Production of Solar Fuels*, 2020), que lidera la investigación en esta área, con programas diversos para la producción de combustibles solares.

Estados Unidos, a través del programa STCH (*Solar Thermochemical Hydrogen Production*, siglas en inglés) financiado por el DOE (*Department of Energy*, siglas en inglés) un programa con el objetivo de desarrollar tecnologías para producir bajo costo (-3 USD/kg) a partir de energía solar cuyo objetivo principal estaba dirigido al desarrollo de ciclos termoquímicos por su eficiencia potencial. En este programa participan centros como SNL (*Sandia National Laboratories*, siglas en inglés), University of Colorado, University of Minnesota, California Institute

of Technology (Caltech), Argonne National Laboratory y General Atomics. A principios de 2007, el programa de STCH cambió su enfoque y comenzó por nuevas vías de investigación para producir combustibles de hidrocarburos líquidos en lugar de H_2 a través del programa S2P (*Sunshine to Petrol*, siglas en inglés) (Perishable, s/f). También, Australia a través de la iniciativa gubernamental ASTRI (Solar Thermal Research Initiative) (*Australian Solar Thermal Research Institute*, s/f), a través de la Agencia de Energía Renovable de Australia (ARENA), y en estrecha colaboración con varios centros de investigación de otros países, tiene por objetivo demostrar la producción de combustibles líquidos y disminuir los gases de efecto invernadero en Australia.

En México, actualmente existe una red especializada en combustibles solares compuesta por el CINEVESTAV-IPN, el Centro de Investigaciones en Óptica (CIO), el Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) y las universidades autónomas de Nuevo León (UANL), San Luis Potosí (UASLP) y Metropolitana (UAM).

3.3.5 Fotorreducción de CO_2 o fotosíntesis artificial

La fotosíntesis artificial se define como el uso de la nanotecnología, para capturar luz, transportar electrones, romper la molécula de H_2O y capturar CO_2 con el fin de generar combustibles (Sovacool & Gross, 2015). A modo de ejemplo, en la Figura 42 se comparan los procesos de fotosíntesis natural y artificial.

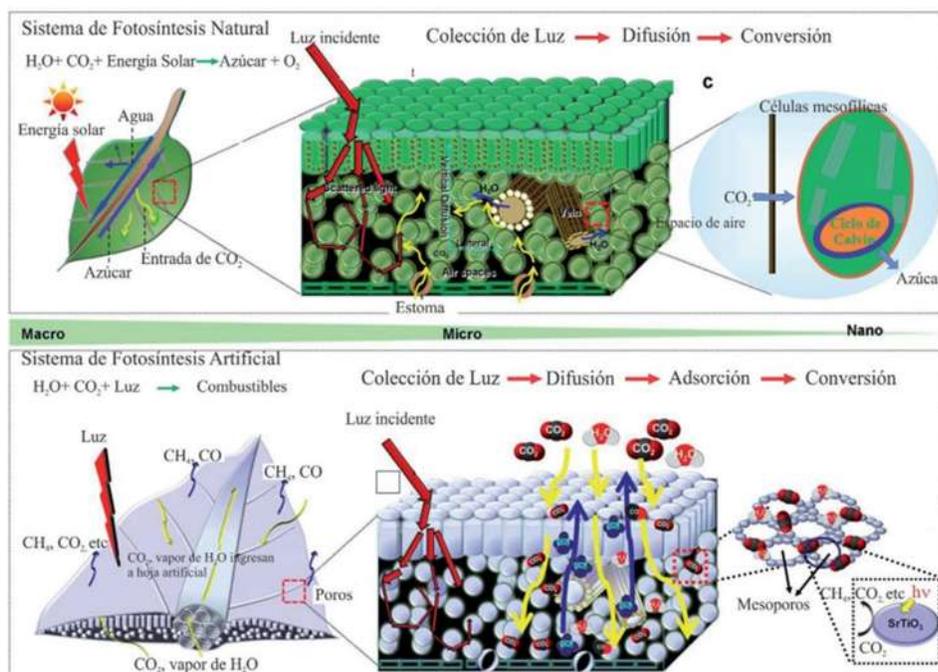


Figura 42. Esquema comparativo entre los procesos de fotosíntesis natural y artificial. Fuente: *Barrios et al.*, (2016)

El CO_2 se encuentra naturalmente presente en la atmósfera a concentración actual de 392 ppm (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 ha mencionado anteriormente, se ha producido un aumento en la concentración de este gas, producto de la quema de combustibles fósiles, ocasionando cambios negativos en el 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 implican que la energía adsorbida se convierta en energía química, mediante un flujo de energía con alta eficiencia, 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 fotosíntesis heterogénea, la cual satisface los requerimientos necesarios para llevar a cabo la fotosíntesis artificial.

De manera simplificada, como se puede apreciar en la Figura 42, el proceso de fotosíntesis artificial por fotosíntesis heterogénea implica las siguientes etapas similares a las de la catálisis heterogénea convencional:

- transferencia de los reactivos desde el fluido a la superficie del semiconductor.
- adsorción de al menos uno de los reactivos.
- reacción química sobre la superficie catalítica.
- desorción del/de los producto/s.
- 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 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 alguna longitud de onda adecuada, produce simultáneamente ambas especies portadoras de carga –electrones (e^-) y huecos (h^+)– capaces de realizar reacciones de reducción (e^-) y/u oxidación (h^+). En la Figura 43, se muestra el proceso de ruptura de la molécula de H_2O , sobre un fotocatalizador de TiO_2 .

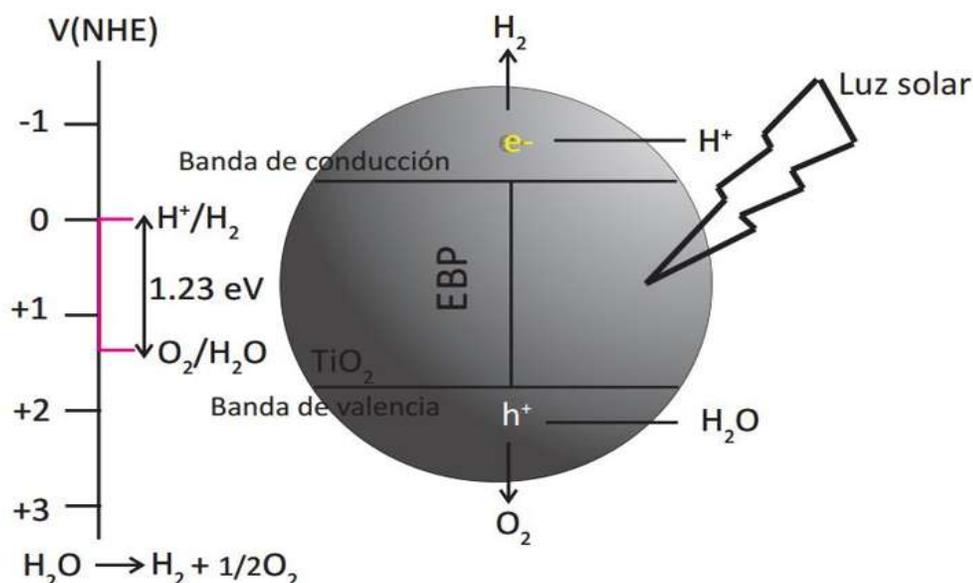


Figura 43. Representación gráfica del mecanismo convencional de la ruptura fotocatalítica de H_2O .

Fuente: *Barrios et al., (2016)*

Sin embargo, los electrones excitados pueden participar en múltiples reacciones y, además pueden combinarse con un hueco (h^+), y pueden sufrir desactivación liberando la energía absorbida. Este proceso de desactivación se conoce como recombinación de cargas, y es uno de los factores principalmente responsables de las bajas eficiencias observadas en reacciones fotocatalíticas. En resumen, la eficiencia de los procesos fotocatalíticos depende fundamentalmente de cuatro variables (Y. Yang et al., 2011):

- la absorción de la luz.
- la separación de cargas.

- la migración de las cargas a la superficie.
- la recombinación de las cargas mismas.

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

3.3.5.1 Reducción fotocatalítica de CO_2

La reducción de CO_2 con H_2O mediante fotocatalisis es vital en el desarrollo del ciclo del carbono basado en la energía solar (Yamashita et al., 1995). El espectro solar es la fuente de energía más abundante, permanente y confiable por valor de 100 000 TW; muy por encima de las necesidades y consumos de los seres vivos (Kezzim et al., 2011; Schiermeier et al., 2008). Los combustibles solares incluyen hidrógeno (H_2), monóxido de carbono (CO), metano (CH_4) y metanol (CH_3OH). Además, la conversión de CO_2 en hidrocarburos bajo irradiación solar es un proceso económicamente viable con efectos ambientales insignificantes.

La reducción de CO_2 fotocatalítico con H_2O a varios productos químicos se ha explorado por más de cuatro décadas. En este contexto, Halmann (1978) informó del trabajo pionero sobre la reducción fotoelectroquímica de CO_2 utilizando una celda electroquímica. Posteriormente,

Inoue et al., (1979) informaron de la reducción de CO_2 con H_2O a metanol (CH_3OH), ácido fórmico (HCOOH) y formaldehído (HCHO) bajo irradiaciones de lámparas de xenón (Xe) y/o mercurio (Hg). Los semiconductores utilizados fueron óxidos de titanio (TiO_2), tungsteno (WO_3), zinc (ZnO), también fosfuro de galio (GaP), sulfuro de cadmio (CdS) y carburo de silicio (SiC). Posteriormente, otros investigadores informaron sobre la obtención de CH_3OH , CO , H_2 , HCHO , CH_4 y C_2H_6 sobre varios fotocatalizadores, tales como, dióxido de titanio (TiO_2) (Anpo et al., 1995, 1997; Mizuno et al., 1996), óxido de circonio (ZrO_2) (Lo et al., 2007), sulfuro de cadmio (CdS) (B.-J. Liu et al., 1998), óxido de magnesio (MgO) (Teramura et al., 2004), y sulfuro de zinc (ZnS) (Yoneyama, 1997).

Los fotocatalizadores selectivos y de alta eficiencia que pueden funcionar bajo la luz solar son de suma importancia para la producción de hidrocarburos por fotorreducción de CO_2 . Entre los diferentes materiales semiconductores, el TiO_2 como fotocatalizador exhibe numerosas ventajas. Algunas de éstas incluyen poderosas propiedades de oxidación, buenos potenciales de transferencia de carga, bajo costo y resistencia a la corrosión (Kho et al., 2010; Kitano et al., 2007; Varghese et al., 2009). Sin embargo, el TiO_2 muestra actividad sólo cuando se irradia con luz ultravioleta (longitud de onda inferior a 380 nm) debido a su alto valor de su banda de energía prohibida (3.20 eV para anatasa) (L. Yang & Liu, 2007). Por lo tanto, para superar la fuerte limitación de la respuesta UV, se han empleado varias técnicas de modificación en los últimos años. Las estrategias más comunes incluyen la impurificación con metales y no metales (Guan et al., 2003; S. Liu et al., 2012); sensibilización utilizando tintes, nanocarbonos (Xia et al., 2007), grafeno (Ai et al., 2011), enzimas (Woolerton et al., 2011) y nuevos sensibilizadores (Ettedgui et al., 2011).

Además de los fotocatalizadores sensibles a la luz visible (*VLR*, siglas en inglés), también son eminentes los diseños eficientes de fotorreactores. Los fotorreactores más utilizados que se están investigando son los fotorreactores de lecho fijo, de lecho fijo y de revestimiento superficial. En general, los reactores fotocatalíticos deberían proporcionar una superficie de interacción más alta para asegurar una recolección y distribución efectivas de la irradiación solar para maximizar las tasas de conversión y rendimiento (Du et al., 2008; Tahir & Amin, 2013a; T. Wang et al., 2013).

Los electrones y huecos generados participan en varios procesos de oxidación y reducción para producir diversos productos. Sin embargo, si los electrones no encuentran alguna especie atrapada, como el CO_2 , en la superficie del semiconductor o su anchura de banda prohibida es demasiado pequeña, entonces se recombinan inmediatamente y liberan energía improductiva en forma de calor (Kabra et al., 2004). De hecho, la fotoactividad de un material semiconductor depende de:

- la composición del medio de reacción;
- la adsorción de los reactivos (CO_2 y H_2O) en la superficie del semiconductor;
- el tipo de semiconductor y sus propiedades cristalográficas/morfológicas; y
- la capacidad del semiconductor para absorber la luz UV o visible (Arakawa et al., 2001; de Lasa et al., 2005)

3.3.6 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:

- la oxidación de dos moléculas de H_2O en O_2 y H^+ ;
- 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 se puede realizar utilizando semiconductores con EBP mayores a este valor. Sin embargo, existen otros requerimientos termodinámicos que se tienen que satisfacer, por ejemplo que la diferencia de energía entre la BC y BV se encuentre en el intervalo 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 solar, tales como semiconductores del tipo $\text{M}_x\text{N}_y\text{O}_z$ (con $\text{M}=\text{Na}, \text{K}$ y $\text{N}=\text{Nb}, \text{Sr}, \text{La}, \text{In}$) (Iwase et al., 2013; Lin & Chang, 2010) o Fe_2O_3 (Thimsen et al., 2011), ZnS (Meng et al., 2012) o bien fotocatalizadores de TiO_2/WO_3 (Riboni et al., 2013), que 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 (Carlos Durán-Álvarez et al., 2014; Gärtner et al., 2012).

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 S^{2-}/SO_3^{2-} , Fe^{3+} , Ce^{4+} , I^3- (Chen et al., 2010).

3.3.7 Reducción de la molécula de CO_2 para generar hidrocarburos ligeros

La conversión fotocatalítica de CO_2 para la formación de hidrocarburos simples como metano por reducción con H_2O ($CO_2 + 2H_2O \rightarrow CH_4 + 2O_2$) 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 & Garcia, 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 et al., 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 et al., 2013). Así, cualquier mecanismo que inhiba la recombinación de los pares electrón-hueco podría aumentar la eficiencia y mejorar las velocidades de foto-reducción de CO_2 . Asimismo, la cinética de esta reacción depende de muchos factores (intensidad de luz, fracción absorbida por el fotocatalizador, área superficial específica, etc.), por lo que la homogenización de criterios con base en la comparación de trabajos publicados resulta compleja.

En algunas aplicaciones fotocatalíticas de reducción de CO_2 , el CH_3OH es el producto deseado, ya que se puede utilizar directamente como combustible líquido. Además, para evaluar la posibilidad de producción de CH_3OH u otros hidrocarburos durante el proceso de reducción de CO_2 , es importante considerar los procesos básicos o fundamentales que podrían ocurrir sobre el semiconductor. Las reacciones más probables que podrían ocurrir durante la reducción de CO_2 con H_2O , en términos de potenciales de reducción termodinámica contra electrodo estándar de hidrógeno, se explican por las R.22 – R.36 y se resumen en la Tabla 6 (Yahaya et al., 2004; C. Zhao et al., 2012; Zhou et al., 2011).

Tabla 6. Resumen de los potenciales de reducción de las reacciones que podrían ocurrir en la reducción de CO₂ medidos en solución acuosa pH =7

Reacción química	Potencial redox (V versus HE)	Número de reacción
$\text{CO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2^-$	-2.0	R.22
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	-0.41	R.23
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0.61	R.24
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.52	R.25
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.48	R.26
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0.38	R.27
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-0.24	R.28
$\text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}$	-0.166	R.29
$\text{H}_2\text{CO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.050	R.30
$\text{H}_2\text{CO}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.044	R.31
$2\text{CO}_3^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.478	R.32
$2\text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.311	R.33
$2\text{CO}_3^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.209	R.34
$2\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{HCOO}^-$	+0.145	R.35
$\text{HCOO}^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.157	R.36

Los procesos multielectrónicos en la Tabla 6 (R.23 – R.28) parecen ser más favorables ya que estos procesos requieren menos energía por transferencia de electrones en comparación con el proceso monoelectrónico (R.22). En las R.23 – R.28, cada paso requiere una transferencia de dos electrones adicionales. Por lo tanto, para estudiar la viabilidad de las reacciones que podrían ocurrir en el proceso fotocatalítico, la posición de los bordes de la banda de conducción y de valencia se puede utilizar como una herramienta simple. Además, los electrones fotoexcitados se pueden utilizar de manera eficiente si el potencial de reducción de la reacción es menor que la banda de conductancia del semiconductor (X. Yang et al., 2011). Comparando la banda de conducción del TiO₂ (0.50 eV) con los potenciales termodinámicos en las R.22 – R.28 se podría inferir que las reacciones en las R.27 y R.28 son más favorables para producir CH₃OH y CH₄. En el proceso de reducción de CO₂ utilizando H₂O líquido, otro aspecto que se debe considerar es el pH de la solución. Por lo general, la reducción fotocatalítica de CO₂ se lleva a cabo a valores de pH básicos para mejorar la solubilidad del CO₂ en H₂O, mientras que existe la posibilidad de que se produzcan carbonatos y bicarbonatos. Pero estas especies son más difíciles de reducir que el propio CO₂.

Por otro lado, los carbonatos y bicarbonatos son buenos amortiguadores de huecos y ayudan a preceder la reacción de oxidación en lugar de la reducción. La mayor concentración de protones podría producir H_2 más rápido que la reducción de CO_2 , favoreciendo así el proceso de partición del agua. Sin embargo, pHs más bajos podrían cambiar el borde de reacción de la banda de conducción hacia un lado más positivo y, por lo tanto, se puede reducir el CO_2 a CH_3OH (R.27). Además, los iones H_2CO_3 y carbonato presentes en la mezcla de reacción también podrían conducir a diferentes productos como se ilustra en las R.29 – R.34. Especies moleculares y aniones producidos durante diferentes reacciones también pueden sufrir diferentes reacciones (R. 35 y R. 36) para la producción de CH_3OH .

La posibilidad de que los semiconductores experimenten alguna transferencia de electrones fotoinducida para adsorberse en otras especies, depende de la posición de la banda de energía del semiconductor y de los potenciales redox del adsorbato (en este caso, CO_2 y H_2O). Los espacios de banda de los semiconductores en términos de sus potenciales energéticos para reducir el H_2O y el CO_2 se muestran en la Figura 44. En general, se requiere, termodinámicamente, que el nivel de potencial relativo del aceptor sea menor (más positivo) que la banda de conducción del adsorbente (semiconductor). Por ejemplo, Aliwi & Al-Jubori, (1989) utilizaron CdS para la reducción fotocatalítica de CO_2 a pH 6 e informaron que los principales productos eran HCHO y HCOOH. Se sabe que la banda de conducción de CdS es 1.0 eV, que está más cerca de los valores reportados en las R.24 y R.25 y, por tanto, el CdS favorece la producción de HCHO y HCOOH.

Inoue et al., (1995) lograron producir HCOOH y CO mediante las R. 25 y R. 26 usando compuestos ZnS-CdS, sin embargo, previamente Inoue et al., (1979) habían reducido el CO_2 a CH_4 , CH_3OH , HCHO y HCOOH usando TiO_2 , WO_3 , ZnS y CdS y sugirieron que la reducción de CO_2 a CH_4 es un proceso de múltiples pasos. Propusieron, además, que el tipo de semiconductor, el pH de la solución y los potenciales de reducción termodinámica de las reacciones son los principales factores que podrían influir en la selectividad hacia el producto.

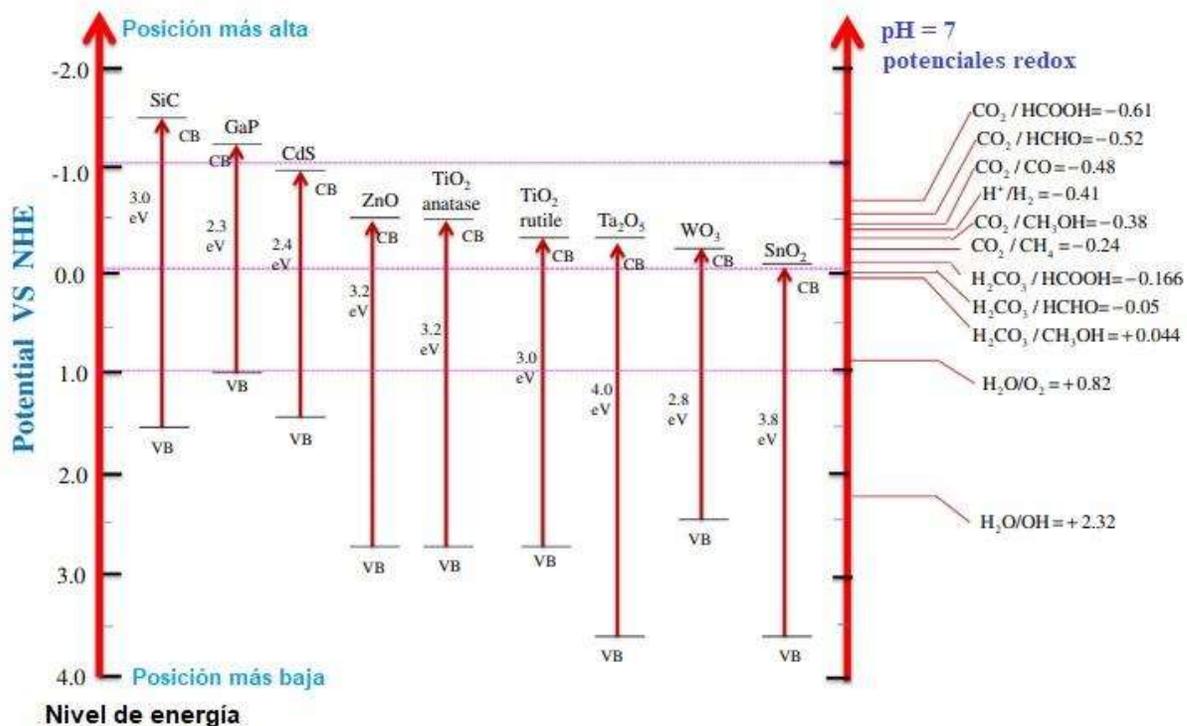


Figura 44. Representación de los potenciales de conducción de algunos semiconductores y las medidas de potenciales de reducción termodinámicos de varios compuestos medidos a pH 7. Fuente: *Adaptado de Tahir & Amin, (2013)*

Además de algunos óxidos metálicos, se han estudiado distintos sulfuros, nitruros y fosfuros de los metales antes mencionados. Al igual que el TiO₂, estos semiconductores no son tan efectivos en la reducción fotocatalítica de CO₂, por lo que normalmente se requiere de algún co-catalizador adicional depositado en la superficie del semiconductor (Corma & Garcia, 2013). Entre los co-catalizadores más comunes se encuentran metales nobles como el Pt, Cu, Ag, Sn y Au. En particular, el Pt generalmente favorece la formación de CH₄ 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 alta selectividad hacia formiato (Kim et al., 2015).

3.3.8 Estrategias para mejorar la eficiencia de los semiconductores usados en la fotorreducción de CO₂

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 (Fan et al., 2013; Maeda & Domen, 2010; Ni, Leung, & Leung, 2007). Se ha visto que en el TiO₂ impurificado los electrones fotoexcitados se transfieren desde la banda de conducción del TiO₂ a las partículas metálicas,

mientras que los huecos permanecen en su superficie (Ni, Leung, Leung, et al., 2007). Se han probado varios metales como Ag, Au, Rh, Pt, Cu, Sn y Ni para mejorar la selectividad y la actividad fotocatalítica del TiO₂. Entre los metales nobles, el Pt impurificado en TiO₂ puede reducir el titanio Ti⁴⁺ a Ti³⁺ transfiriendo electrones de TiO₂ a Pt aunque también puede ayudar a sustituir los iones de Pt en la red de TiO₂ para habilitar la VLR. En el TiO₂ impurificado sintetizado por Yang et al., (2011), se observó que el ancho de la banda de energía prohibida cambió a 3.15 eV y 2.98 eV mediante la incorporación de Pt y Cu, respectivamente. Asimismo, Adachi et al., (1994) informaron de la eficacia del TiO₂ impurificado con Cu bajo irradiaciones de luz visible. Además el TiO₂ impurificado con Ag exhibe excelentes propiedades fotocatalíticas que también pueden reducir el ancho de la banda prohibida del TiO₂. En el TiO₂ impurificado con Ag sintetizado por Kočí et al., (2010) se encontró que el cambio en el ancho de la banda de energía prohibida de UV a la región visible estaba dominado por la cantidad de Ag incorporada. Del mismo modo, Krejčíková et al., (2012) detallaron que el TiO₂ enriquecido con Ag a varias cargas (0%p – 5.2%p) había desplazado el ancho de la banda de energía prohibida hacia la región visible.

Entre los metales, el cobre (Cu) se ha utilizado más ampliamente para mejorar la actividad y selectividad del TiO₂ en la reacción fotocatalítica de CO₂. Los fotocatalizadores de TiO₂ impurificados con Cu son muy eficientes para convertir CO₂ y H₂O en CH₃OH. Tseng et al., (2002) utilizaron un catalizador de Cu-TiO₂ obteniendo eficiencias dos veces mayor que Cu-P25 para la reducción de CO₂ a CH₃OH. En este estudio, HCOOH, CH₄ y otros productos no se produjeron sobre TiO₂ con cierta cantidad de Cu. En el proceso de tipo discontinuo, existe la posibilidad de que el CH₃OH de la mezcla de productos reaccione de forma reversible durante el proceso de reducción de CO₂, por lo que la eliminación continua de CH₃OH del sistema sería de interés para maximizar la productividad.

Además del Cu, en muchos estudios también se exploraron otros metales con el propósito específico de reducir el CO₂ con H₂O. Ishitani et al., (1993) impurificaron el TiO₂ con Pd, Rh, Pt, Au, Cu, Ru e investigaron sus efectos para la reducción de CO₂ a CH₄ y CH₃CO₂H. Se observó que todos los metales favorecen la producción de CH₄ y son menos selectivos para producir ácido acético. Sin embargo, Pd y Rh mejoraron el rendimiento de CH₄ mientras que Rh y Cu produjeron más ácido acético.

También se ha recurrido al uso de óxidos metálicos mixtos, que consisten en dos o más tipos de metales y oxígeno, los cuales se han utilizado ampliamente como fotocatalizadores para la reducción de CO₂. Poseen propiedades semiconductoras, y las suspensiones acuosas irradiadas por luz visible han sido ampliamente estudiadas. En la mayoría de los casos, el agua desempeña el papel de agente reductor y se oxida a iones O₂ y H⁺. Estos últimos, reaccionan

directamente con moléculas de CO_2 y electrones fotogenerados o con radicales de CO_2 para producir productos deseados, a través de rutas químicas diferentes, dependiendo de los valores del potencial de reducción de los óxidos de metales mixtos.

Un proceso alternativo para extender la sensibilidad hacia la región visible del espectro consiste en el uso de sustancias coloridas y/o sensibilizadores (Kudo & Miseki, 2009), por ejemplo las porfirinas empleadas como captadores de luz involucradas en la transferencia directa de los electrones fotogenerados a la BC del semiconductor (Y. Yang et al., 2011), evitando la recombinación de cargas. Aunque la impurificación con aniones es menos frecuente, se cree que implica una reducción de EBP debido a la mezcla de los estados p de la impurificación (generalmente, N o C) con estados $O 2p$ en la banda de valencia de, por ejemplo, el TiO_2 (Chen et al., 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 et al., 2010).

Asimismo, se han empleado estrategias vinculadas con aumentar el área superficial específica del material y modificar su arquitectura (por ejemplo, semiconductores laminares). Varghese et al., (2009) generaron nanotubos de TiO_2 impurificados 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 eficiencia cuántica de 0.74%. La alta velocidad de la conversión de CO_2 se atribuyó a la alta área superficial específica y al espesor de pared a escala nanométrica. Así, se infiere que las razones por las que algún material resulta activo en reacciones fotocatalíticas están interconectadas por lo que la incidencia de uno o más factores ha de establecerse por 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 fotorreducción de CO_2 .

3.3.9 Desafíos de la fotorreducción de CO_2

Para el empleo del proceso fotocatalítico de reducción de CO_2 con H_2O como alternativa a otras técnicas de síntesis, 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 (CO_2 y H_2O), cuyas conversiones alcanzadas hasta el momento son menores al 1% y con velocidades de reacción muy bajas. Se espera desarrollar

catalizadores que obtengan alta 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 et al., 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). 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 & Garcia, 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 diversos compuestos $\text{C}_1\text{-C}_3$, cuyos mecanismos de reacción aún no han sido establecidos. La fotorreducción de CO_2 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 a los productos obtenidos sea un aspecto difícil de controlar (Jeyalakshmi et al., 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 como del soporte, los co-catalizadores, la incorporación de iones o la absorción de luz que deben tomarse en cuenta en el diseño de los fotocatalizadores 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 trabajos vinculados principalmente con la producción de hidrógeno (Macías-Sánchez et al., 2012; Ruiz-Gómez et al., 2013; Valencia-Sanchez et al., 2015), quedando el estudio del proceso de fotosíntesis artificial como desafío pendiente a desarrollar en los próximos años.

3.3.10 Resonancia de plasmones superficiales

Los metales, además de reflejar la luz, tienen una propiedad óptica menos conocida: bajo ciertas condiciones la luz puede viajar por las superficies metálicas sin alejarse de ellas. Esta es una propiedad muy particular, ya que a condiciones normales la luz viaja por las tres dimensiones del espacio y no se la confina con facilidad. En realidad, esta “luz superficial” es una onda más complicada que la luz normal, ya que no consiste sólo en un campo electromagnético, sino que involucra también los electrones libres presentes en los metales. Rufus Haynes Ritchie (1924 – 2017) descubrió estas ondas o “plasmones superficiales” a mediados del siglo XX.

La presencia de electrones libres en la banda de conducción de la superficie de las nano partículas metálicas que reciben un haz de luz incidente, induce una excitación colectiva de estos electrones libres; como consecuencia de la fuerte interacción con la luz incidente se produce una oscilación coherente deslocalizada de los electrones confinados en la superficie de las nano partículas metálicas, en la interfaz metal-dieléctrico o metal-semiconductor. La excitación electromagnética se llama polaritón del plasmón de superficie; el polaritón es una casi-partícula híbrida resultante del fuerte acoplamiento entre la luz y los electrones libres en la superficie de una nano partícula.

En la Figura 45 se observa que la superficie del metal expuesta al aire se circula un fluido compuesto por moléculas desconocidas. Al incidir luz sobre la superficie del metal, genera un plasmón superficial. Las propiedades del plasmón superficial dependerán del tipo de moléculas adsorbidas por el metal en la superficie. Analizando la intensidad de la luz reflejada con respecto al ángulo de incidencia y la longitud de onda utilizada, se puede determinar el tipo de moléculas que fluyen sobre el metal.

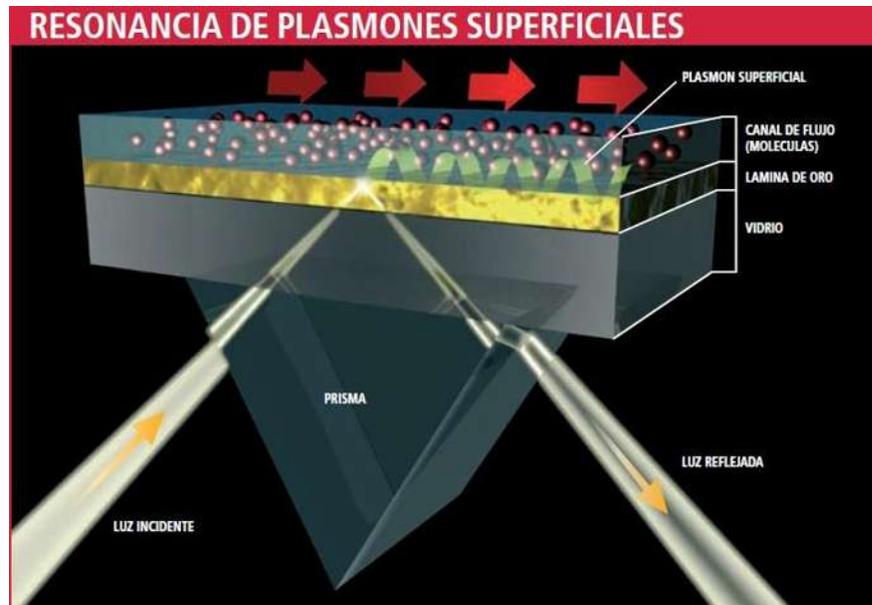


Figura 45. Esquema detallado de un dispositivo de resonancia de plasmones superficiales.

Para determinadas frecuencias de la energía incidente, se produce un acoplamiento entre las frecuencias de la onda incidente y de la oscilación del polaritón; este fenómeno se llama resonancia del plasmón de superficie y tiene la capacidad de absorber determinadas frecuencias de la luz incidente y de transmitir las frecuencias no absorbidas que se asocian a un determinado color. Por ejemplo, en el caso de una capa fina metálica, al aplicar luz se generaría una oscilación en la densidad de carga siempre y cuando la energía de la luz emitida coincida con la frecuencia de plasma; este hecho se puede estudiar a través de la teoría de Maxwell. El campo electromagnético genera oscilaciones siendo su comportamiento muy parecido a una línea de transmisión electromagnética (Figura 46); el campo eléctrico generará una fuerza sobre los electrones de conducción (electrones libre que formarán el plasma). Al desplazar la nube electrónica aparece una fuerza, debida a la red cristalina, para intentar recuperar la situación de equilibrio perdida. Este sistema acabará comportándose como un oscilador armónico, donde cada quanta de oscilación será un plasmón.

De esta manera cuando la frecuencia de la luz incidente coincide con la frecuencia de plasma, en su espectro de reflexión o emisión se verá una disminución de la energía reflejada/transmitida (absorción resonante). Es por este motivo que los plasmones tienen un rol muy importante en las propiedades ópticas de los metales. A frecuencias bajas los electrones de un material conductor son capaces de apantallar los campos electromagnéticos. En cambio cuando la frecuencia de la onda es mayor que la frecuencia de plasma, el metal no es capaz de reflejar toda la luz siendo la luz transmitida.

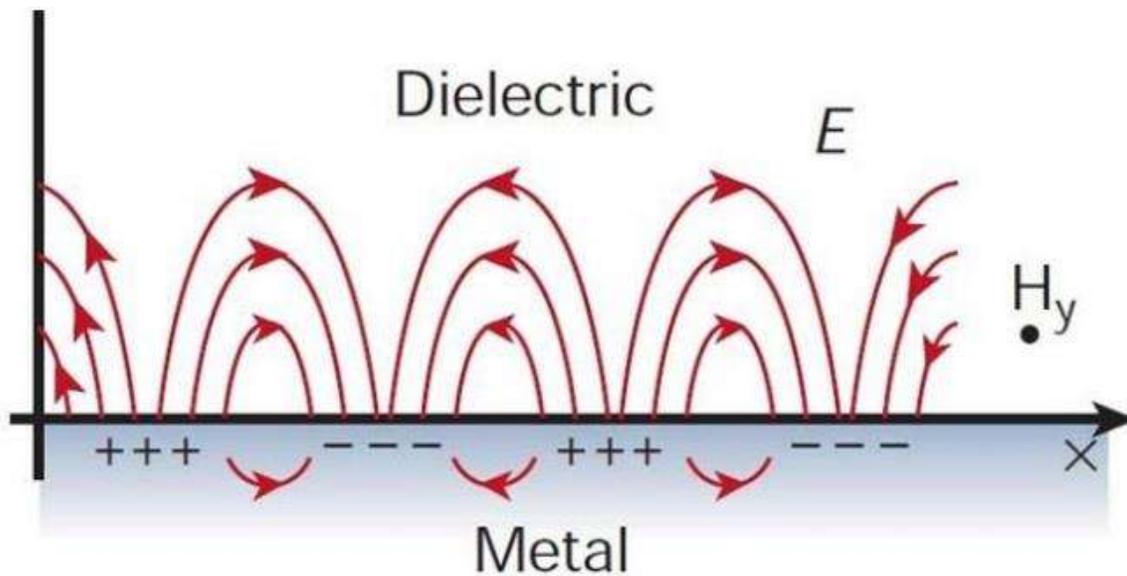


Figura 46. Representación gráfica de un plasmón. La variación de densidad de carga superficial en un metal.

En las nanopartículas de los metales nobles como el oro y la plata, la resonancia es máxima y su frecuencia se produce en el campo visible del espectro electromagnético; esta resonancia se origina cuando el tamaño de las nano partículas es mucho menor que la longitud de onda de la radiación incidente, $d \ll \lambda$. En estas circunstancias, se producen excitaciones dipolares fuertes de los electrones libres en la superficie de la partícula; con la resonancia del plasmón se produce un fuerte acoplamiento de los electrones libres con el haz de luz incidente como consecuencia de los fotones absorbidos.

La frecuencia de resonancia y la anchura de banda de absorción del plasmón, dependen del tamaño y de la forma de las nanopartículas. Esta dependencia permite seleccionar frecuencias de luz reflejada a las que van asociadas distintas energías y colores, desde la luz ultravioleta hasta las proximidades del campo infrarrojo. La posibilidad de modificar las frecuencias de resonancia es el origen de las importantes propiedades óptico-electrónicas (optoelectrónicas) de las nanopartículas de oro y de plata principalmente. La energía del plasmón de una nanopartícula metálica depende de su tamaño, su forma y su índice de esbeltez (relación de aspecto).

La respuesta óptica, lineal o no lineal, de las nanopartículas metálicas está relacionada con la oscilación de los electrones libres de la superficie dentro de un potencial de Coulomb, formado por el núcleo iónico de la nanopartícula cargado positivamente (Surface Plasmon

Resonance). La resonancia del plasmón de la superficie (RPS) depende también fuertemente de otros factores como: de la concentración de las nanopartículas, de su distribución espacial y de las propiedades de la matriz que rodea a las nanopartículas metálicas.

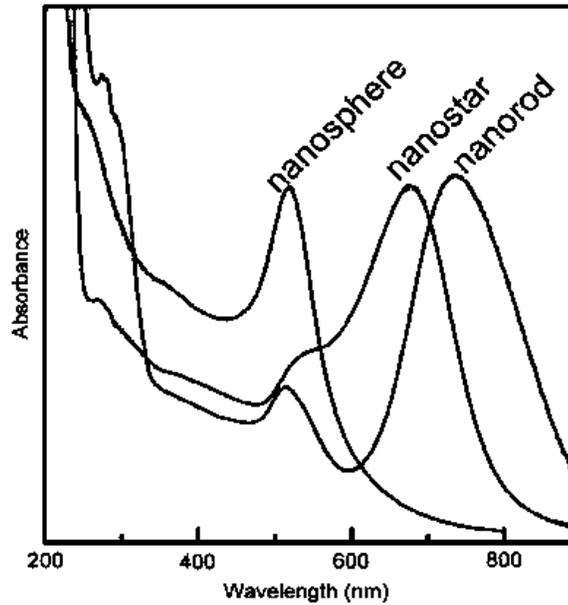


Figura 47. Variación de la longitud de onda absorbida de acuerdo a la forma de las nanopartículas.

La energía de la resonancia del plasmón de superficie depende de la densidad del plasma de electrones libres y de la constante dieléctrica del medio que rodea a la nanopartícula; esta energía aumenta con la frecuencia de resonancia a medida que disminuye el diámetro de la nanopartícula y cuando se cumple la condición $d \ll \lambda$, siendo λ la longitud de onda incidente.

3.2 Antecedentes

Desde el trabajo pionero de Inoue et al., (1979) se han propuesto gran número de sistemas fotocatalíticos para la reducción de CO₂, pero aún no se ha desarrollado un catalizador o sistema catalítico lo suficientemente eficiente como para convertir la fotosíntesis artificial en un proceso viable y competitivo (Fresno et al., 2014). Aunque un número considerable de óxidos, sulfuros y otros semiconductores presentan las características electrónicas adecuadas para la reducción de CO₂ utilizando el agua como especie captora de huecos, el fotocatalizador más investigado para esta reacción (al igual que para el resto de las aplicaciones de la fotocatálisis heterogénea) es el TiO₂, cuya banda prohibida (band gap) es de 3.2 eV. Precisamente este valor supone la principal desventaja del TiO₂ como fotocatalizador, puesto que lo hace activo únicamente en el ultravioleta, que representa sólo el 4% de la radiación solar que alcanza la superficie terrestre. Por otra parte, el relativamente alto grado de recombinación electrón-hueco y el bajo rendimiento cuántico en la oxidación de H₂O a O₂ limitan también la eficiencia del TiO₂ en la obtención de combustibles solares (Hernández-Alonso et al., 2009; Kudo & Miseki, 2009). Este catalizador produce mayoritariamente CO, y las conversiones de CO₂, dependiendo del medio de reacción, la especie reductora y la fuente de irradiación, varían entre 0.5 μmol·g⁻¹h⁻¹ y 20 μmol·g⁻¹h⁻¹; bajo irradiación solar, la conversión de CO₂ en CO no es superior a 3 μmol·g⁻¹h⁻¹ (Izumi, 2013). Teniendo en cuenta estos factores, es evidente en la comunidad científica la necesidad de desarrollar sistemas catalíticos más eficientes y que aprovechen la mayor proporción posible del espectro solar.

Otros óxidos como el ZnO o el SrTiO₃ son también activos para la reducción fotocatalítica del CO₂, aunque su eficiencia es baja en comparación con el TiO₂, y presentan la misma limitación en cuanto a su anchura de banda. Por otra parte, otros con capacidad de absorción en el visible, como el BiVO₄ o el WO₃, han sido estudiados para diferentes aplicaciones de la fotocatálisis, pero, o bien no son capaces de reducir al CO₂, o bien la movilidad de electrones y huecos es limitada (Fresno, 2013c; García-Rodríguez, 2013). Algunos calcogenuros (ZnS, ZnSe, CdS) han sido también considerados como alternativa. Sin embargo, estos materiales son poco estables en condiciones de reacción y necesitan del concurso de agentes sacrificiales (generalmente mezclas de sulfuro y sulfito) para evitar su auto-oxidación (Fresno, 2013a). Un tipo de catalizadores interesante en este sentido es el formado por óxidos ternarios con estructura perovskita, como los niobatos y tantalatos de metales alcalinos, que, por una parte, presentan una banda de conducción con suficiente energía para activar el CO₂ y, por otra, contienen sitios activos separados para las reacciones de reducción y oxidación, lo que minimiza las reacciones inversas (Hernández-Alonso et al., 2009; Kudo & Miseki, 2009). La inclusión en estas estructuras de cationes con niveles electrónicos ocupados en su última capa (Bi³⁺, Ag⁺, In³⁺) puede dotar al

sistema de absorción en el visible manteniendo al mismo tiempo la capacidad reductora de los electrones en la banda de conducción (Hernández-Alonso et al., 2009).

Por otra parte, la modificación de las características electrónicas de los semiconductores mediante inclusión (impurificación) de elementos metálicos (Fe, Cu...) o no metálicos (N, C...) puede mejorar sus propiedades fotocatalíticas mediante la disminución de la recombinación electrón-hueco y el desplazamiento de la absorción hacia el visible (Hernández-Alonso et al., 2009; Kudo & Miseki, 2009). Por ejemplo, uno de los mejores resultados que se han obtenido con TiO_2 en la reducción de CO_2 bajo luz visible ha sido mediante la co-impurificación con Cu y N de nanotubos de dióxido de titanio, con una conversión de CO_2 de $4.4 \mu\text{mol g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ con CH_4 como producto principal. Con respecto a otro grupo de óxidos de los citados anteriormente, la impurificación de NaTaO_3 con cationes de tierras raras ha dado lugar a resultados positivos en la obtención fotocatalítica de hidrógeno a partir de agua (Jana et al., 2014).

Además del catalizador propiamente dicho, las reacciones fotocatalíticas de interés energético (descomposición del agua y reducción del CO_2) requieren generalmente del concurso de uno o varios co-catalizadores (óxidos o metales), que facilitan la transferencia electrónica a los reactivos y contribuyen a la separación de cargas (de la Peña O'Shea, 2013; Kudo & Miseki, 2009), mejorando la actividad del sistema e incluso la selectividad hacia determinados productos, generalmente hacia moléculas más reducidas como hidrocarburos o alcoholes frente al CO. Por ejemplo, en el caso del Cu se ha obtenido una alta selectividad hacia el metanol (Núñez et al., 2013), mientras que el oro y la plata conducen a mayores proporciones de hidrocarburos (Collado et al., 2013). Por otra parte, la incorporación de nanopartículas metálicas en la superficie del catalizador puede contribuir a desplazar el espectro de actividad hacia el visible. En este sentido, las nanopartículas de algunos metales (Cu, Ag, Au...) están atrayendo un gran interés en los últimos años debido al efecto de resonancia de plasmones superficiales, con interesantes aplicaciones no sólo en fotocatálisis sino también en energía fotovoltaica y dispositivos LED (Zeng et al., 2014). Este efecto puede concentrar y atrapar luz de determinada longitud de onda (dependiendo del metal, el tamaño de las partículas y su forma) sobre la superficie del semiconductor, aumentando la absorción a esa longitud de onda y por tanto la actividad fotocatalítica, en un proceso similar a la fotosensibilización inorgánica de semiconductores de banda ancha (Longo et al., 2014; Pei & Luan, 2012).

Los metales de transición también se investigan excesivamente para mejorar la fotoactividad y selectividad del TiO_2 bajo luz visible (Guan et al., 2003). Los metales de transición/iones metálicos más utilizados incluyen: Co^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Mo^{5+} , V^{4+} y Fe^{3+} . Los fotocatalizadores Fe- TiO_2 con diferentes concentraciones de impurificaciones fueron sintetizados

por Sun et al., (2012) donde observaron un aumento de la anchura de la banda de luz visible del TiO_2 . Del mismo modo, Pan et al., (2010) investigaron los efectos de diferentes metales sobre el VLR y la fotoactividad del TiO_2 . Cuando se impurificaron V, Fe, Ce, Cu y Cr en TiO_2 , se observó que V y Fe se colocaron en los sitios de sustitución de TiO_2 , los iones de Ce se dispersaron en los sitios intersticiales, mientras que Cr y Cu se agregaron en la superficie. El orden de actividad fue el siguiente: $\text{Fe-TiO}_2 > \text{V-TiO}_2 > \text{Cr-TiO}_2 > \text{Ce-TiO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{Cu-TiO}_2$.

Como se ha mencionado anteriormente, uno de los puntos clave en la actividad fotocatalítica es la vida útil de los portadores de carga generados en el semiconductor tras su foto-excitación, que suele ser muy inferior a los tiempos necesarios para la transferencia electrónica en la superficie, lo que reduce considerablemente el rendimiento cuántico. Una posible estrategia para mejorar este aspecto es la separación física de electrones y huecos mediante la combinación de dos semiconductores, de manera que las cargas se desplacen hacia uno u otro de los componentes del sistema, en función de las posiciones relativas de sus bandas de valencia y de conducción.

Esta posibilidad se ha abordado en multitud de trabajos mediante la combinación de dos semiconductores inorgánicos como TiO_2 (anatasa)/ TiO_2 (rutilo), TiO_2/ZnO y $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$, entre otros (Carp, 2004; Fresno, 2013b), obteniéndose efectivamente en algunos casos actividades superiores a las alcanzadas con un solo semiconductor. Uno de los problemas que plantea esta estrategia, sin embargo, es la necesidad del contacto adecuado entre las distintas fases, lo que complica la obtención de sistemas realmente eficientes. Recientemente, se han descrito dispositivos fotovoltaicos que utilizan materiales orgánicos para este fin (Kim et al., 2015; Lipomi & Bao, 2011), que no sólo presentan alta conductividad para el transporte de huecos, sino que además ofrecen la posibilidad de anclar químicamente el componente orgánico al semiconductor inorgánico permitiendo transferencia electrónica más eficiente que en el caso de los sistemas inorgánico/inorgánico. Estas dos características son altamente deseables a la hora de extender la aplicación de estos sistemas a procesos fotocatalíticos, puesto que permitirían superar las limitaciones mencionadas anteriormente respecto al acoplamiento de semiconductores inorgánicos. Sin embargo, este tipo de materiales no ha sido hasta la fecha extensamente explorado para la reducción fotocatalítica de CO_2 . Otra característica interesante de estos sistemas es su flexibilidad, lo que mejoraría la escalabilidad con respecto a los sistemas puramente inorgánicos y permitiría la configuración del sistema fotocatalítico en forma de membrana.

3.3 Metodología: metálicos y bimetálicos en fase óxido

Para esta reacción, se siguió el siguiente procedimiento: primeramente fue preparado el TiO_2 mediante método hidrotermal, posteriormente, se siguieron dos rutas, la primera sintetizando materiales con 1% de carga metálica, llamados monometálicos y la segunda, con doble carga metálica de diferentes metales al 1% cada uno, llamados bimetálicos, ambas rutas en fase óxido.

3.3.1 Síntesis de TiO_2

Para la preparación del dióxido de titanio nanocrystalino (TiO_2), utilizado como base para estos materiales, se siguió la metodología descrita en la sección 2.3.1.2 sin la incorporación de algún soporte catalítico.

3.3.2 Síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos: RuO_2 , NiO , Fe_2O_3 , MoO_3

Para la preparación experimental de los materiales con la incorporación de nanopartículas metálicas oxidadas al 1% (Figura 48) se utilizó el TiO_2 previamente preparado.

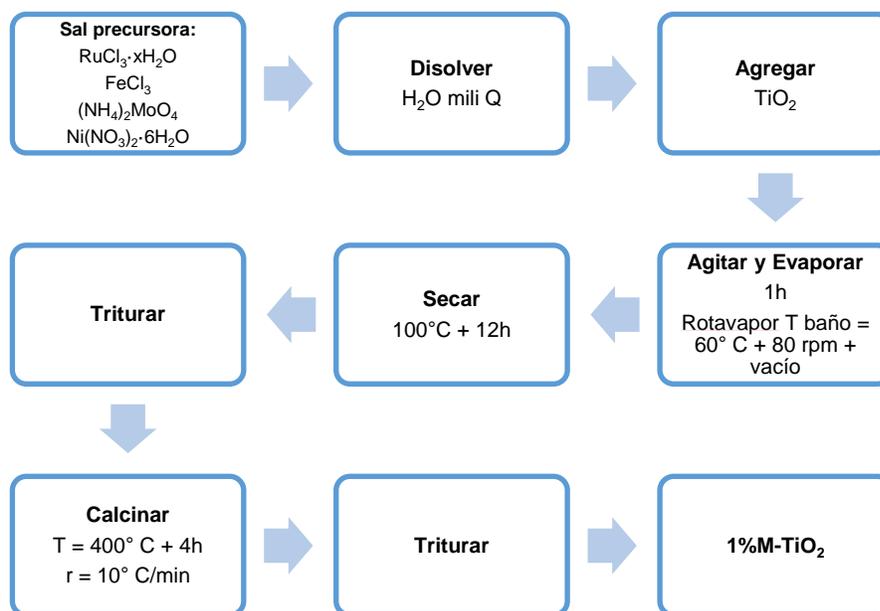


Figura 48. Diagrama de flujo para la síntesis de la sílice mesoporosa SBA-15

Se prepararon soluciones con las cantidades idóneas de cada sal ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$) correspondientes a carga metálica de 1%. Posteriormente, fueron incorporadas al TiO_2 y, mediante el uso de rotavapor (T baño: 60° C, 80 rpm, P vacío), el material se pudo impregnar de manera uniforme al material. A continuación fueron secados a 100° C durante toda la noche (Figura 49). Luego de ser triturados, fueron calcinados a 400° C por

4 h con una rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. El material que contenía RuO_2 no fue calcinado con la finalidad de evitar la sinterización del mismo.



Figura 49. Fotografía de los catalizadores impregnados con sales metálicas en el paso de secado

3.3.3 Técnicas de caracterización

Se realizaron las mismas pruebas de caracterización con los mismos equipos y mismas condiciones descritas en el apartado 2.3.4, a excepción de la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

3.3.4. Evaluación catalítica: fotorreducción de CO_2

El sistema de reacción consta de un reactor circular de 280 mL construido en acero inoxidable, cuyas medidas se describen en la Figura 50. Es cubierto por una ventana de vidrio templado con una superficie expuesta de 122.5 cm^2 . El reactor se encuentra sellado herméticamente a vacío. El catalizador es diluido en aproximadamente 10 mL de agua milli-Q y depositado sobre un filtro de microfibra de vidrio con ayuda de un pincel para, posteriormente, ser secado en una estufa a 100°C por 4 h y, finalmente, es colocado dentro del reactor.

En la alimentación, los gases de entrada (Ar , CO_2 y H_2O) fueron mezclados utilizando un conjunto de controladores de flujo másico (CFM), un Controlador Evaporador Mezclador (CEM) y controladores de presión. En el interior del reactor, el gas es homogeneizado mediante agitación magnética a temperatura controlada de 50°C . Todas las líneas de conducción del sistema de reacción están calefactadas a 55°C , con la finalidad de evitar condensaciones de agua o de

algún producto de la reacción. En la Figura 51 se muestra un esquema del diagrama de flujo del sistema instalado para llevar a cabo esta reacción.

Los tres parámetros generales fundamentales que se utilizaron para definir la actividad fotocatalítica de los sistemas sintetizados fueron: producción de H₂, selectividad a diferentes productos y rendimiento.

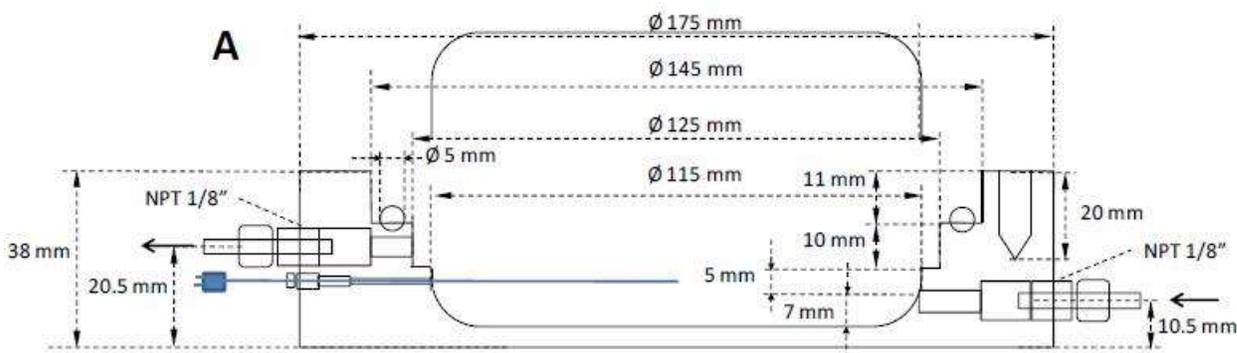


Figura 50. Esquema de las dimensiones del reactor utilizado para la fotorreducción de CO₂. Fuente: adaptado de Collado Brunete, (2015).

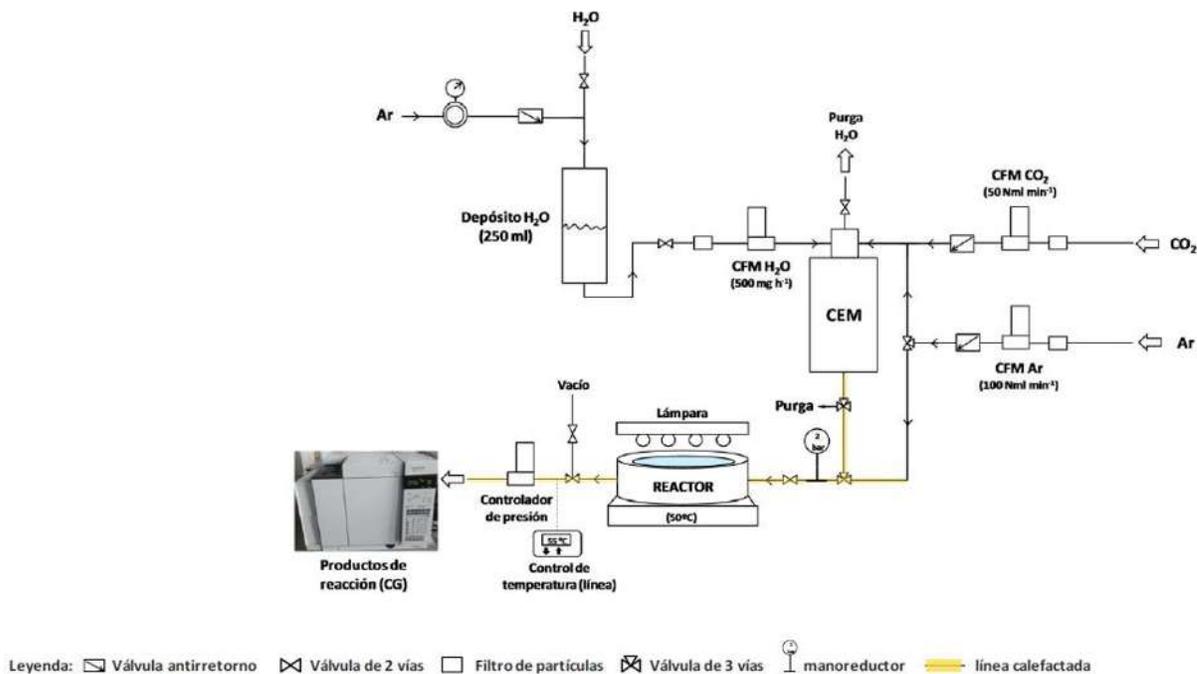


Figura 51. Sistema de reacción para la fotorreducción de CO₂. Fuente: Collado Brunete, (2015).

Los productos de la reacción fueron analizados en un cromatógrafo de gases equipado con dos columnas semicapilares, un detector de conductividad térmica (*TCD*, siglas en inglés) y un detector de ionización de flama (*FID*, siglas en inglés). En todos los ensayos, se utilizó como

fuelle de radiación UV un conjunto de 4 tubos fluorescentes que emiten a longitud de onda máxima de 365 nm, el cual simula las condiciones de reacción con radiación UV. A su vez, como pretratamiento a los ensayos fotocatalíticos, se realizó la limpieza de la superficie de los catalizadores a vacío seguido de un tratamiento en atmósfera inerte (Ar), con la finalidad de eliminar cualquier compuesto adsorbido en la superficie del catalizador. Posteriormente, una corriente de 30 mL/min de CO₂ puro y una corriente de H₂O de 200 mg/h se dejan pasar por el CEM donde son mezclados y calentados a la temperatura de reacción (50° C) e incorporados al reactor durante 1 h con la finalidad de obtener mejor balance de adsorción y desorción de los gases a la temperatura de reacción. A continuación, el reactor es presurizado a 2 bar mediante un controlador de presión colocado a la salida del reactor, y se reducen los flujos de los gases a 13.3 mg/h de agua y 2 mL/min de CO₂ y se mantienen estas condiciones por otra hora más. Después de procedimiento anterior, el reactor es iluminado con el conjunto de lámparas de luz UV durante 20 h.

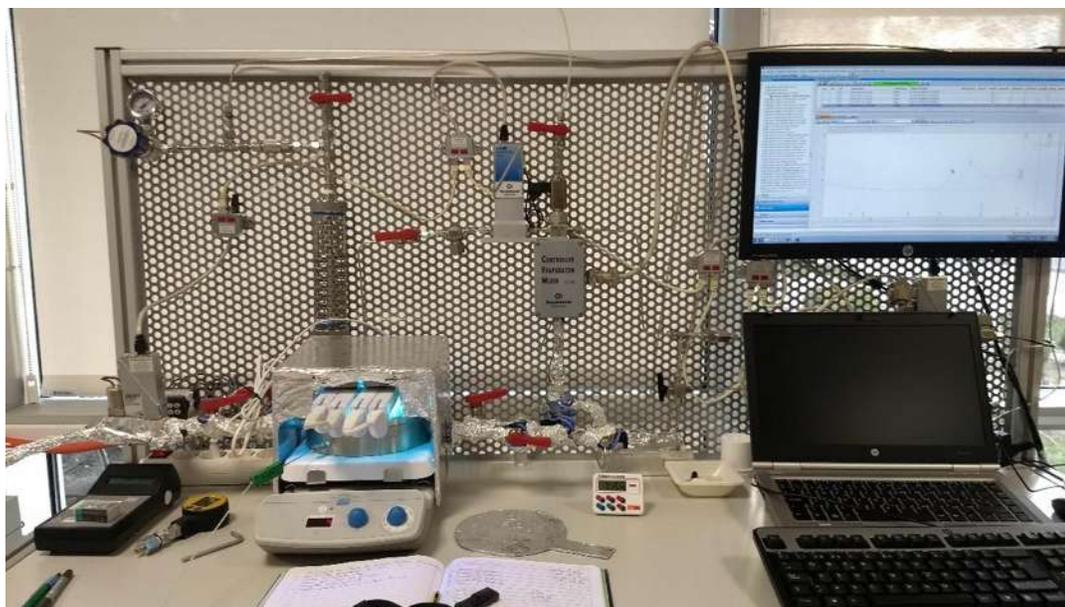


Figura 52. Fotografía del sistema de reacción empleado para la reacción de fotorreducción de CO₂.

3.4 Resultados

En este apartado, se recopilan los resultados de las técnicas de caracterización realizadas al material TiO_2 y, más adelante, se muestran los resultados de la actividad catalítica para la reacción de fotorreducción de CO_2 de los materiales monometálicos (una sal metálica en TiO_2) y de los materiales bimetalicos (dos sales metálicas en TiO_2).

3.4.1 Dióxido de titanio: TiO_2

3.4.1.1 Análisis termogravimétrico

La curva del análisis termogravimétrico registrada bajo el aire (Figura 53) indica la pérdida de peso en función de la temperatura. Se observan claramente dos etapas importantes:

- La primera parte, cercana a los 400°C , con pérdida de peso de aproximadamente 3.5%.
- La segunda parte se encuentra en el intervalo $750^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$, con un leve aumento de peso de 0.5%.

La pérdida de peso en la primera parte se atribuye a la degradación de vestigios orgánicos y al agua adsorbida que pueden ser eliminados durante esta etapa (Zhong et al., 2006), mientras que en la segunda parte es posible que se deba a un reordenamiento de la estructura de TiO_2 , lo que lleva a una cierta inclusión de oxígeno del aire, lo que justifica el aumento de peso y, que a su vez, podría originar en las fases cristalinas rutilo y brookita.

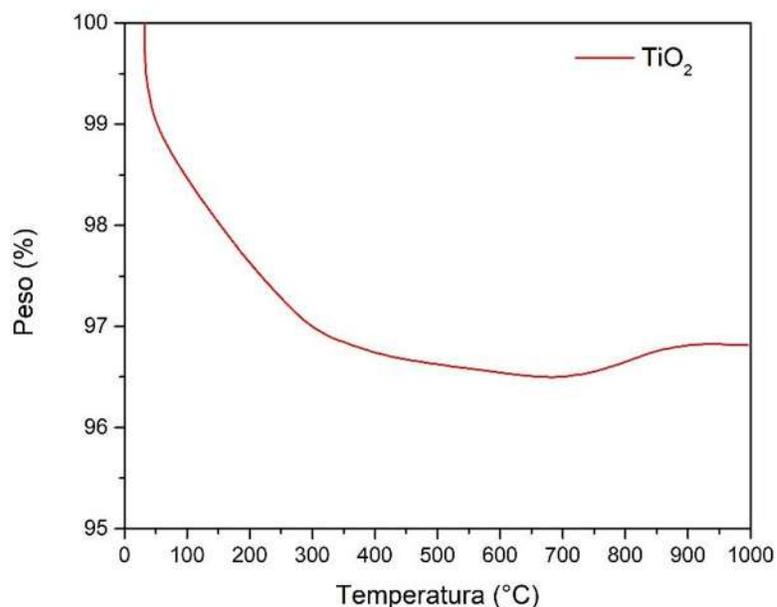


Figura 53. Análisis termogravimétrico de una muestra de TiO_2 calcinado.

3.4.1.2 Fisisorción de N_2

Las isotermas de adsorción-desorción para el TiO_2 se muestra en la Figura 54a. Se observa una isoterma de tipo IV con una histéresis de tipo H2; esto indica que la muestra posee mesoporos resultantes de la síntesis hidrotérmal del TiO_2 . La distribución de tamaño de poro del modelo BJH para este material sintetizado se obtuvo a partir de los valores de la rama de adsorción de la isoterma. La distribución de tamaño de poro de BJH de la muestra TiO_2 se muestra en la Figura 54b. Se observó que la distribución de diámetros de poro es amplia, esto probablemente ocasionado a que existen espacios vacíos entre las partículas más grandes. El resumen de las propiedades de textura del TiO_2 pueden observarse en la Tabla 1.

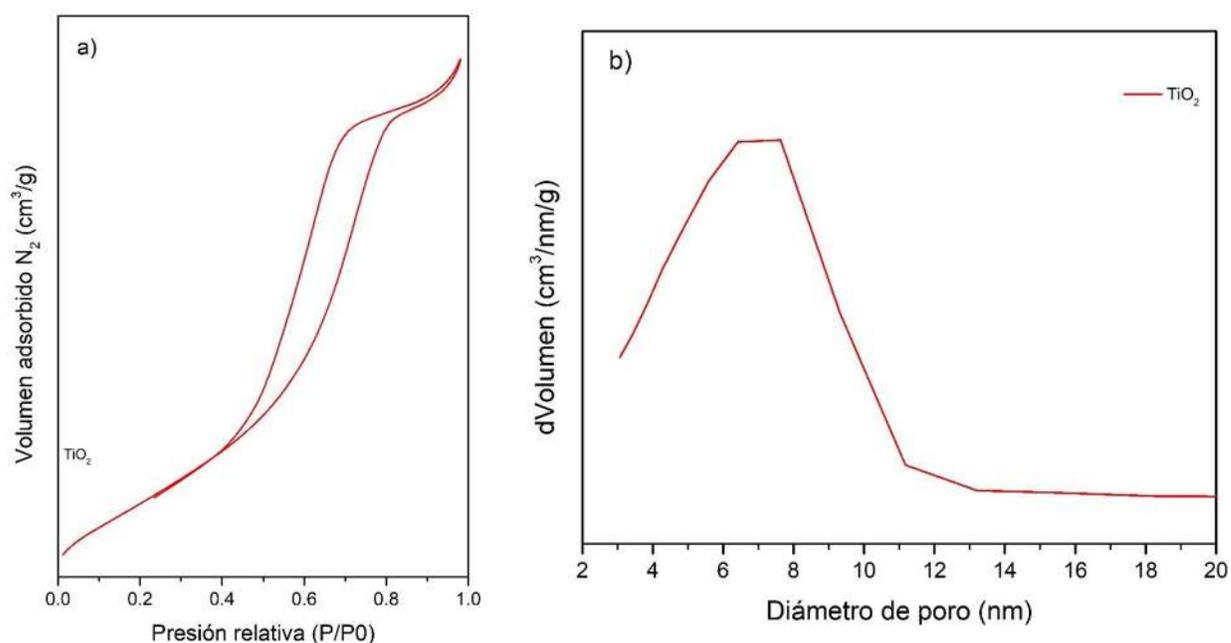


Figura 54. Isotherma de adsorción-desorción de N_2 y distribución de tamaño de poro del TiO_2 calcinado

3.4.1.3 Difracción de Rayos X

El patrón de difracción a ángulos altos de la muestra de TiO_2 calcinado se muestra en la Figura 55. Se puede determinar de acuerdo a las cartas cristalográficas de las fases alotrópicas del TiO_2 anatasa, rutilo y brookita que la muestra contiene una mayor cantidad de la fase anatasa, la cual se puede apreciar por el pico de mayor intensidad observado a 25.4° (101) así como el resto de los picos los cuales también corresponden a esta fase alotrópica, esto debido a la calcinación realizada a $400^\circ C$. El tamaño de cristal fue obtenido mediante la Ecuación de Scherrer (Figura 12. Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material

$$D_p = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

E. 1) cuyo resultado puede observarse en **¡Error! No**

se encuentra el origen de la referencia..

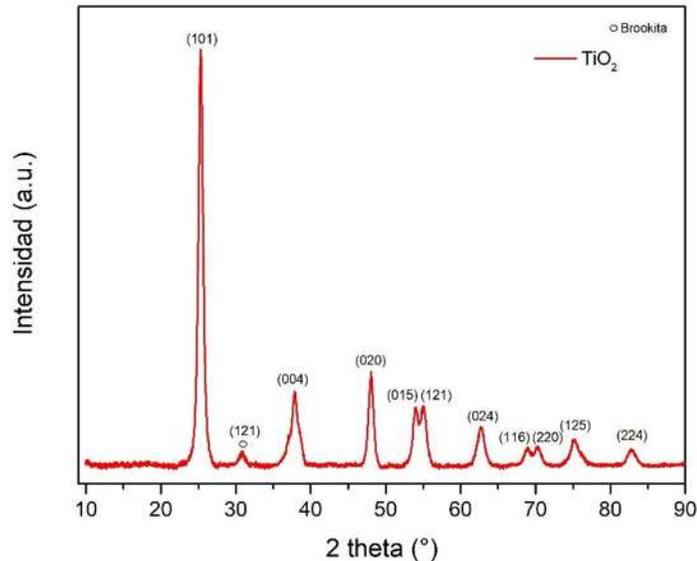


Figura 55. Patrón de difracción del material TiO_2 calcinado

3.4.1.4 Espectroscopia Raman

La Figura 56 muestra el espectro Raman de la muestra TiO_2 calcinada a 400°C , la cual revela los picos correspondientes a la estructura cristalina anatasa, de acuerdo a lo reportado en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..** Se observa una banda muy intensa en el intervalo $141\text{-}146\text{ cm}^{-1}$, la cual es una banda muy característica debido a la presencia de la fase anatasa. Se observa un diminuto pico en 196 cm^{-1} el cual corresponde a un modo vibracional E_g el cual pertenece a la fase anatasa, lo cual puede ser corroborado con el difractograma de rayos X (Figura 55).

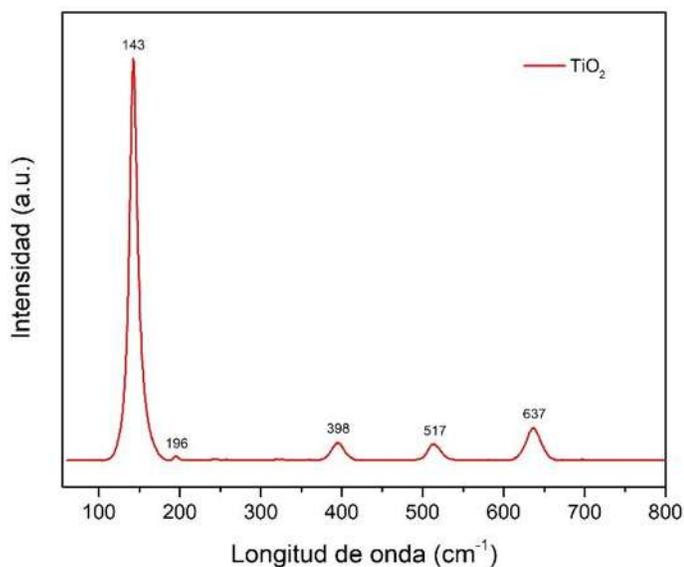


Figura 56. Espectrograma Raman del TiO₂ calcinado

3.4.1.5 Espectroscopía de Reflectancia difusa UV-Vis

A continuación, en la Figura 57 se representa el espectro de reflectancia difusa UV-Vis de material TiO₂ sintetizado mediante el método hidrotérmico. En la Figura 57a se presenta la pendiente descendente correspondiente a la banda de absorción cercana en la región UV ($\lambda < 400$ nm) ocasionada por la excitación de los electrones presentes en la banda de valencia a la banda de conducción del TiO₂; esto está asociado con el ancho de banda prohibida del material semiconductor estudiado. Por otro lado, la Figura 57b se muestra un gráfico de Tauc para este material, el cual permite estimar el valor del ancho de la banda prohibida o *band gap* (E_g), el cual es aproximadamente de 3.07 eV.

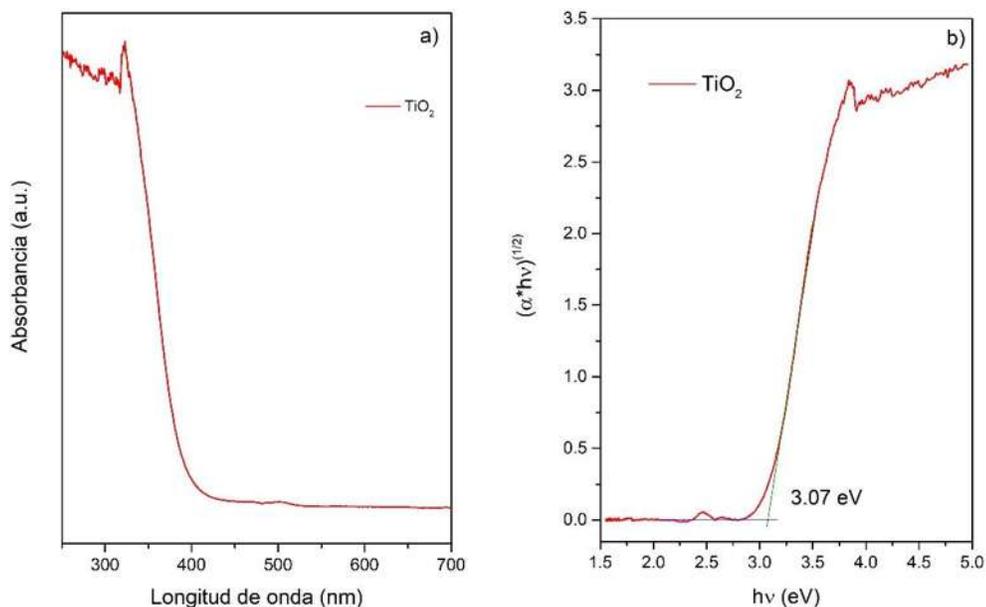


Figura 57. Espectrograma de reflectancia difusa en UV-Vis del material TiO_2 calcinado

3.4.1.6 Microscopía electrónica de barrido

Una imagen de microscopía electrónica de barrido del TiO_2 sintetizado por el método hidrotérmico se muestra en la Figura 58. Se observa que las partículas muestran forma ligeramente esférica, además de mostrar aglomeraciones entre las partículas debido a la temperatura de calcinación (400°C). Por otro lado, en la Figura 58. Micrografía del TiO_2 calcinado

se presenta un análisis de dispersión elemental de energía dispersiva de rayos X (EDX) en el cual solo se aprecia la presencia del elemento Ti, sin apreciarse la presencia de algún otro elemento considerado como impureza de la muestra.

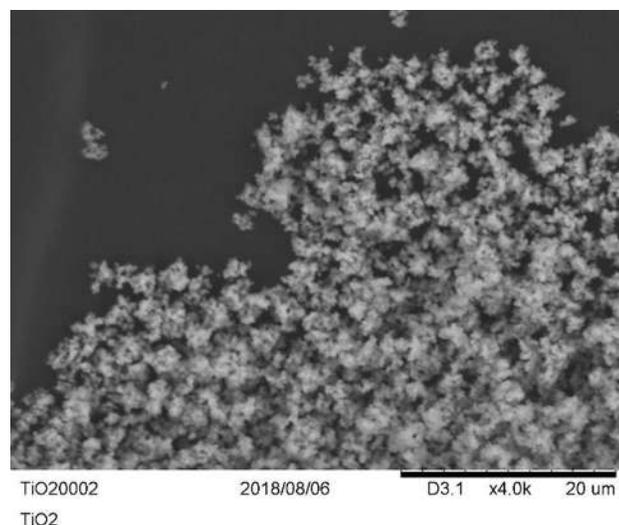


Figura 58. Micrografía del TiO_2 calcinado

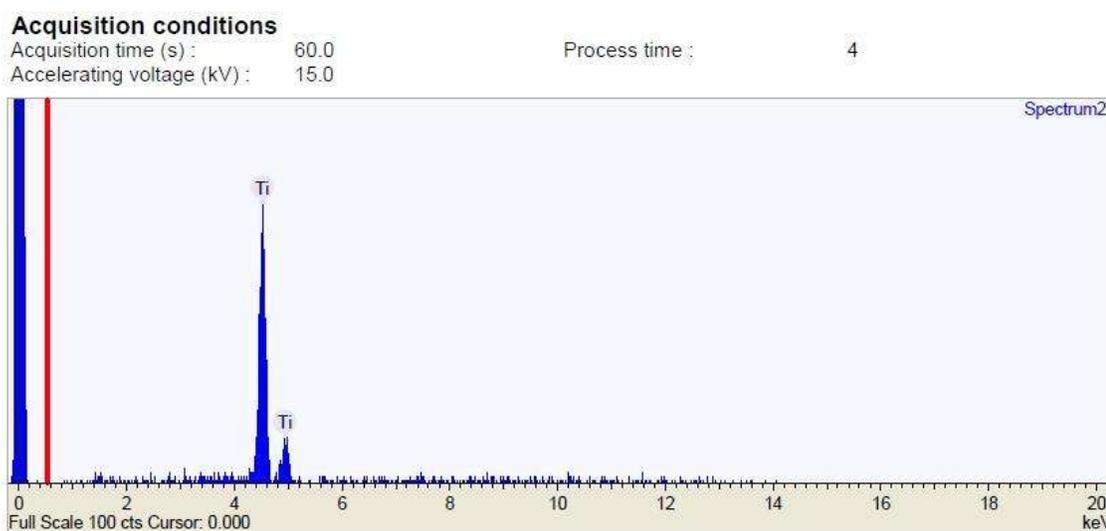


Figura 59. Análisis de distribución elemental por Energía Dispersiva de Rayos X del material TiO_2 .

3.4.2 Actividad catalítica en la fotorreducción de CO_2

En este apartado se recopilan los resultados obtenidos en la evaluación catalítica de los materiales preparados incorporando una fase óxido de un metal como co-catalizador mediante el método de impregnación sobre el material semiconductor TiO_2 . Primeramente se muestran los resultados de los materiales que contengan un solo metal como co-catalizador, llamados monometálicos y, posteriormente, se exponen los resultados de los materiales que contengan dos metales diferentes como co-catalizadores, llamados bimetálicos.

3.4.2.1 Co-catalizadores monometálicos en TiO_2

Los principales productos de esta reacción son el H_2 , CO , CH_4 y CH_3OH , los cuales son analizados y comparados entre los cuatro co-catalizadores empleados en esta reacción (RuO_2 , MoO_3 , NiO , Fe_2O_3) mediante flujo molar, producción acumulada y selectividad.

3.4.2.1.1 Producción de H_2

En la Figura 60 se representan las producciones de H_2 de los materiales con un solo co-catalizador metálico en fase óxido incorporado en el material semiconductor TiO_2 . Como se puede observar en la Figura 60a se aprecia una producción de H_2 de los materiales $1\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ y de $1\text{NiO}/\text{TiO}_2$ inmediatamente de que se ha comenzado con la iluminación del conjunto de lámparas. Se observa, además, que el material $1\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ tiene un pico de producción de H_2 aproximadamente a las 4 h 40 min de haber iniciado la reacción con un flujo molar máximo de $6.73 \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$, mientras que el material $1\text{NiO}/\text{TiO}_2$ presenta su punto máximo a las 3 h 20min y un flujo molar máximo de $3.98 \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$. Ambos materiales comienzan un descenso paulatino y progresivo hasta el final de la reacción. Sin embargo, los otros dos co-catalizadores ($1\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ y $1\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) presentan una mínima producción o es casi nula.

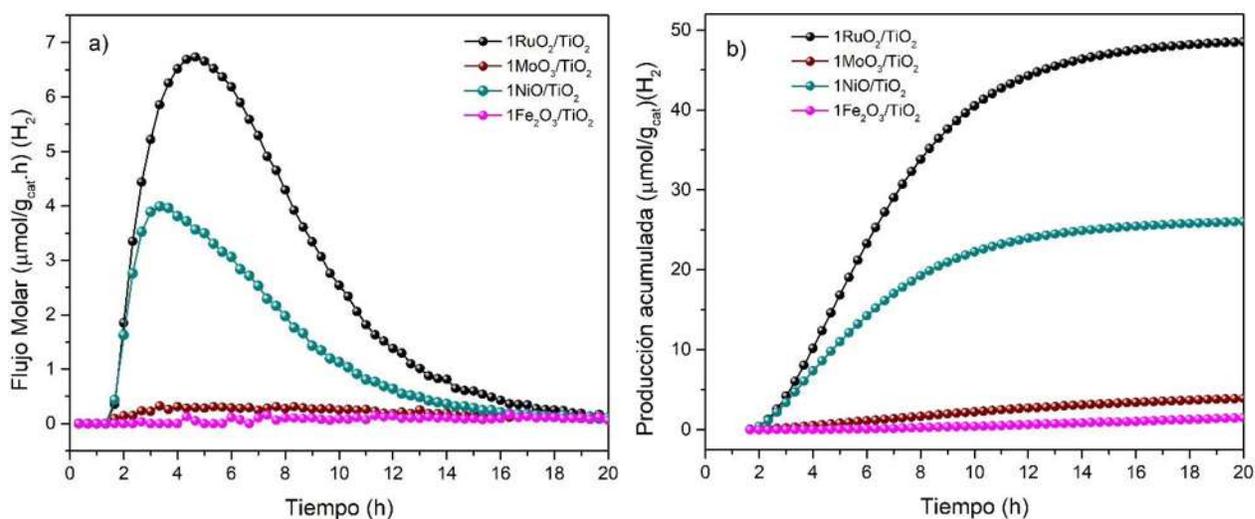


Figura 60. Actividad catalítica y producción acumulada de H_2 de los materiales monometálicos

3.4.2.1.2 Producción de CO

A continuación se presenta la Figura 61 que corresponde a la producción de monóxido de carbono (CO). Como se puede apreciar en la Figura 61a, la producción de CO en todos los co-catalizadores no es muy elevada, sin embargo, el material $1\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ mostró mejor desempeño, lo cual puede corroborarse con la gráfica de producción acumulada (Figura 61b). Se puede

también observar que el material $1\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ no obtuvo ningún valor en la producción de CO, sin embargo, el material $1\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ obtuvo niveles bajos pero más constantes durante todo el tiempo en que se realizó la reacción, de la misma manera el material $1\text{NiO}/\text{TiO}_2$ obtuvo valores acumulados parecidos al $1\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.

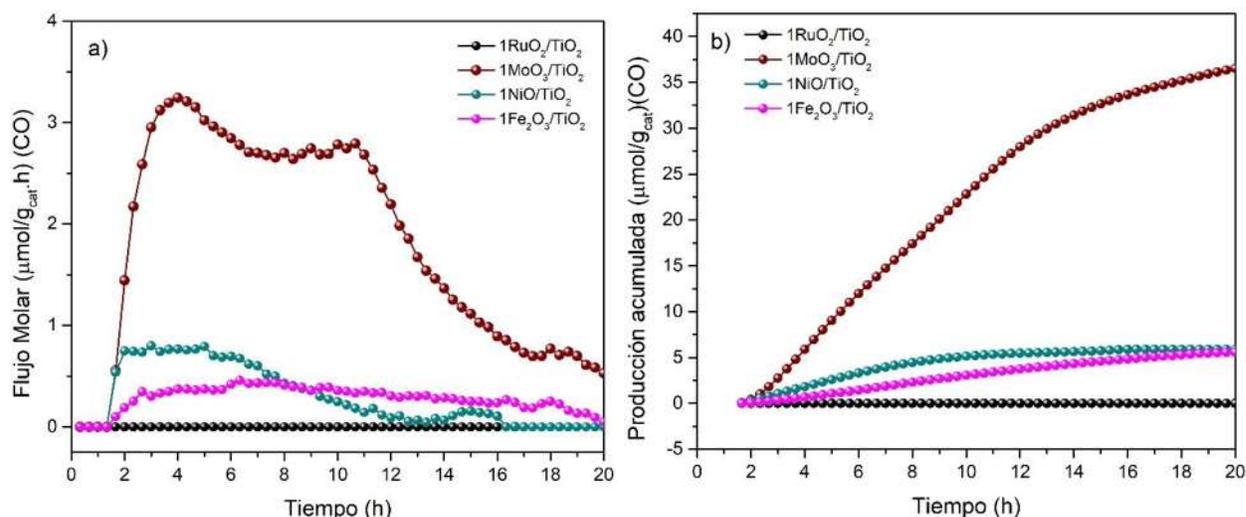


Figura 61. Actividad catalítica y producción acumulada de CO de los materiales monometálicos.

3.4.2.1.3 Producción de CH_4

La actividad catalítica y la producción de metano (CH_4) pueden apreciarse en la Figura 62. Se puede observar que aunque la producción de CH_4 del material $1\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ no es muy alta, se mantiene durante mayor tiempo, va disminuyendo progresiva y lentamente durante toda la reacción. Los materiales $1\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ y $1\text{NiO}/\text{TiO}_2$ muestran también ligera producción de CH_4 , disminuyendo, a su vez, a lo largo de la reacción, alcanzando ambos valores acumulados similares (Figura 62b). El material $1\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ obtuvo la mínima producción y es casi nula en algunos lapsos de tiempo.

3.4.2.1.4 Producción de CH_3OH

En la Figura 62. Actividad catalítica y producción acumulada de CH_4 de los materiales monometálicos.

a se observa un comportamiento similar del $1\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ observado para la producción de metano (CH_4) (Figura 62a), en cual se observa producción de etanol no muy alta pero de manera constante y con pendiente descendiente muy lenta y paulatina. Sin embargo, también destaca la producción obtenida por el catalizador $1\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ que obtuvo mejores valores con el pico

máximo de $1.134 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ a las 6 h y 40 min de reacción, el cual también corresponde con el pico de máxima producción de H_2 del $1\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ (Figura 60a). Con los materiales $1\text{NiO}_2/\text{TiO}_2$ y $1\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ se obtuvieron cantidades muy bajas de etanol, lo cual también se puede observar en la Figura 62. Actividad catalítica y producción acumulada de CH_4 de los materiales monometálicos.

b.

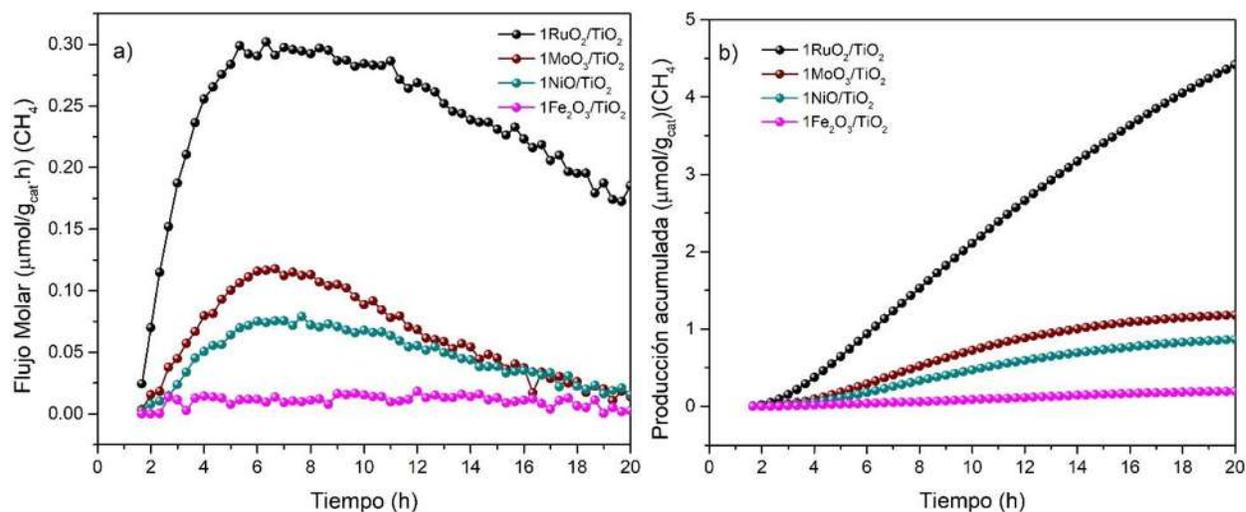


Figura 62. Actividad catalítica y producción acumulada de CH_4 de los materiales monometálicos.

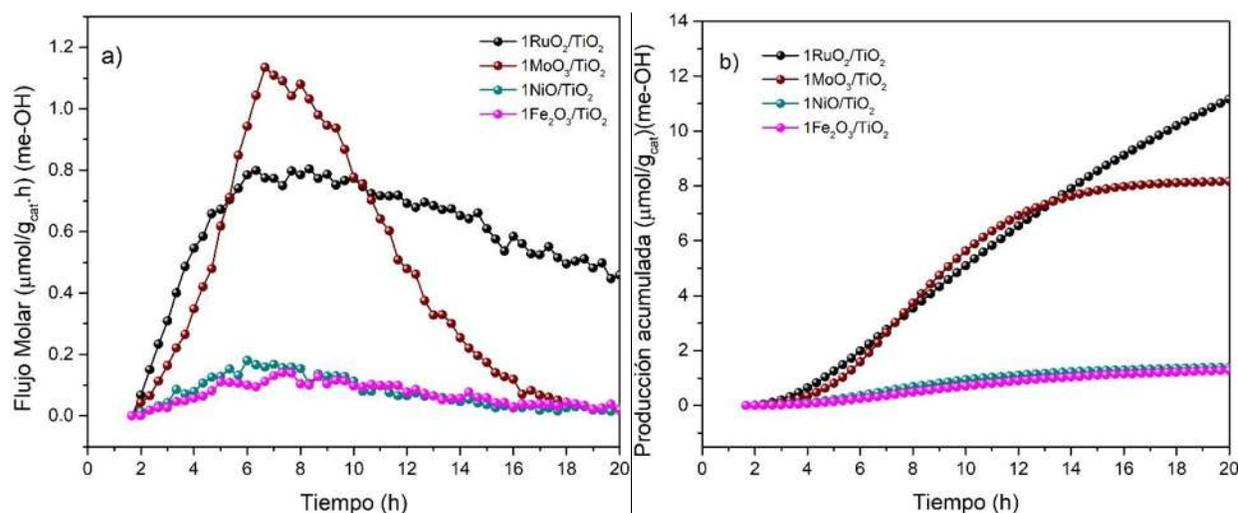


Figura 63. Actividad catalítica y producción acumulada de CH_3OH de los materiales monometálicos.

En la Tabla 7 se recopilan los valores de la producción acumulada ($\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$) calculados después de 20 horas de reacción. Además de los cuatro productos principales anteriormente

analizados, también se detectaron algunas trazas de propano (C_3H_8), butano (C_4H_{10}), etano (C_2H_6) y etanol (C_2H_5OH).

Tabla 7. Producción acumulada ($\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$) de los materiales con co-catalizadores monometálicos en fase óxido.

Material	H_2	CO	CH_4	CH_3OH	C_3H_8	C_4H_{10}	C_2H_6	C_2H_5OH
1RuO ₂ /TiO ₂	48.9	0	5.0	12.8	0.01	3.1	0.2	0.7
1MoO ₃ /TiO ₂	4.2	38.1	1.2	8.2	0.03	2.1	0.1	0.9
1NiO/TiO ₂	26.2	5.9	0.9	1.4	0.05	1.1	0	0.2
1Fe ₂ O ₃ /TiO ₂	1.9	5.9	0.2	1.3	0	0.9	0	0.6

3.4.2.1.5 Selectividad

Para determinar la selectividad, o la tendencia de los materiales hacia la formación de ciertos productos, se utilizó la producción acumulada de cada compuesto al final de la reacción (20 h), al usar los diferentes materiales preparados, usando la ecuación (E.3). La comparación de la selectividad para cada uno de estos materiales se resume en la Figura 64.

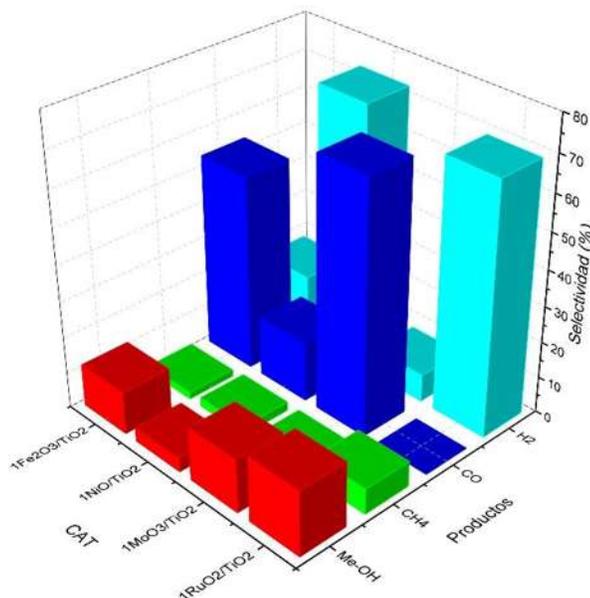


Figura 64. Selectividades de los principales productos de la reacción obtenidos con los materiales con co-catalizadores monometálicos en fase óxido.

$$S (\%) = \frac{\mu\text{moles producto}}{\mu\text{moles totales}} \times 100$$

E. 3

Se aprecia con claridad que la tendencia del material $1\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ es hacia la formación de H_2 y CH_3OH . Por otra parte, el material $1\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ favorece los productos CO y CH_3OH , mientras que para el $1\text{NiO}/\text{TiO}_2$ tiende a formar H_2 y CO . Finalmente, el $1\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ forma CO y H_2 principalmente. Esto podría ayudar a evaluar que productos se requieren y, además, podría mejorarse la producción si se hacen interactuar con otros metales que pueden favorecer la producción de estos hidrocarburos.

3.4.2.2 Co-catalizadores bimetálicos en TiO_2

De acuerdo a los resultados obtenidos en la sección anterior (3.4.2.1), se pudo observar que el material que contiene $1\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ obtuvo resultados indeseados en todos los productos principales, por lo que se decidió no seguir usándolo en esta parte experimental. Estos materiales fueron preparados con dos sales metálicas en fase óxido incorporadas en TiO_2 con la finalidad de observar su comportamiento catalítico y su producción de hidrocarburos ligeros. Debido a que ya no se utilizó el Fe_2O_3 , solo han quedado tres posibles combinaciones bimetálicas: RuMo , RuNi y NiMo , las cuales fueron incorporadas al 1% de cada metal en fase óxido en TiO_2 .

3.4.2.2.1 Producción de H_2

La actividad catalítica así como la producción acumulada de estos materiales se muestra en la Figura 65. Se percibe que el material $1\text{NiMo}/\text{TiO}_2$ tiene el pico máximo a las 4 h 40 min, mientras que los otros dos materiales ($1\text{RuMo}/\text{TiO}_2$ y $1\text{RuNi}/\text{TiO}_2$) presentan comportamientos muy similares, ya que la producción de H_2 inicia lentamente hasta alcanzar el pico máximo a las 18 h de reacción, para después observarse un descenso lento. Sin embargo, hay algo destacable: no hay mejora en la producción de H_2 con respecto a lo mostrado en la Figura 60 con los co-catalizadores monometálicos, ya que se podría esperar un incremento sobre todo en el material $1\text{RuNi}/\text{TiO}_2$ ya que en este material interactúan los dos co-catalizadores que tuvieron mejor producción (Tabla 7) y mejor selectividad (Figura 64), sin embargo, no ocurre así. Esto podría deberse a la competencia electrónica de ambos átomos al tratar de completar su nivel energético.

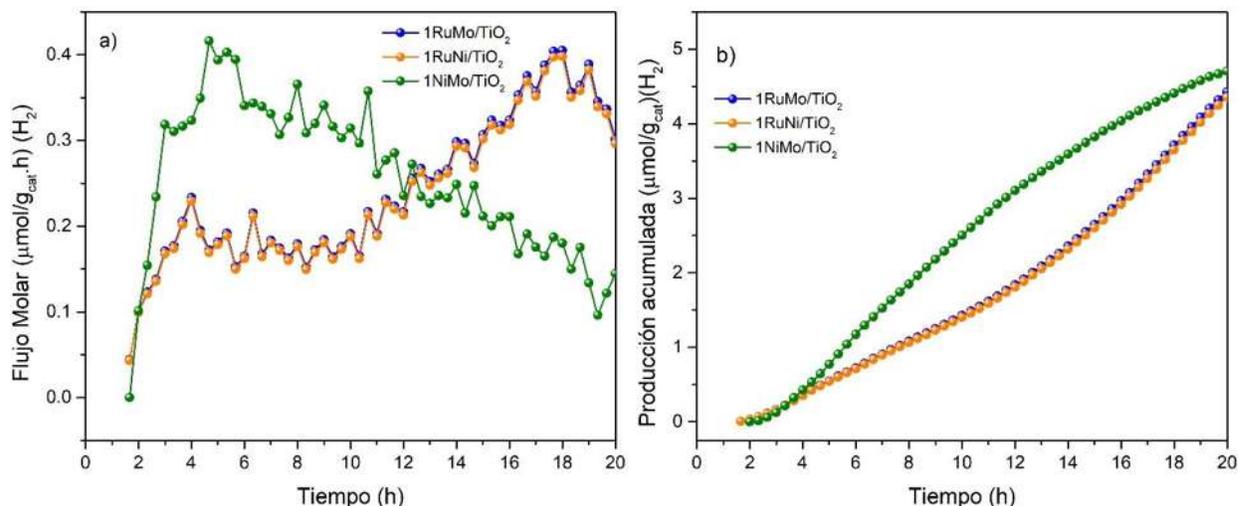


Figura 65. Actividad catalítica y producción acumulada de H₂ de los materiales bimetalicos.

3.1.2.2.2 Producción de CO

En la Figura 66, destaca que los tres materiales estudiados en este apartado exhiben comportamientos similares, con picos máximos a las 8 h y 39 min, con ascensos y descensos lentos y paulatinos (Figura 66a). La misma situación ocurre en la producción acumulada de CO (Figura 66b), donde se observan curvas muy cercanas entre sí. Sin embargo, se observa un leve incremento en la producción acumulada en los materiales que contienen níquel y comparándolos con el co-catalizador monometálico que contiene níquel de la sección 3.4.2.1.2, el cual se observa a detalle en la Tabla 8.

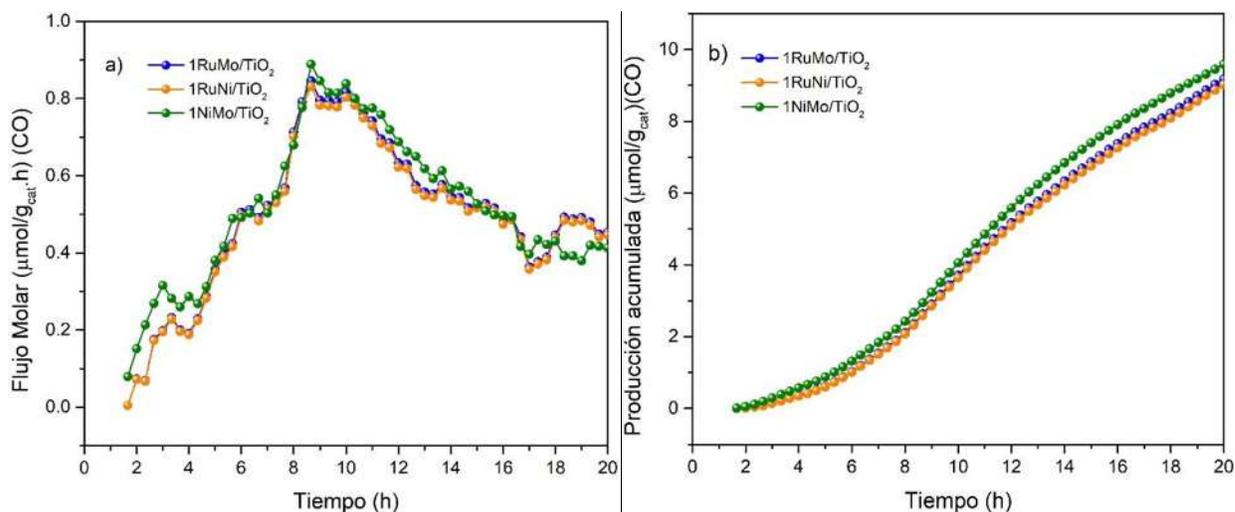


Figura 66. Actividad catalítica y producción acumulada de CO de los materiales bimetalicos.

3.4.2.2.3 Producción de CH₄

A continuación, en la Figura 67a se puede apreciar un comportamiento similar a la Figura 65a para los materiales 1RuMo/TiO₂ y 1RuNi/TiO₂, destacando que la producción de CH₄ inició de manera súbita y espontánea en cuanto se inició la iluminación con el conjunto de lámparas, mientras que el material 1NiMo/TiO₂ prácticamente presentó el mismo comportamiento que el monometálico de níquel para la producción de CH₄, poca producción y desactivación lenta y prolongada (sección 3.4.2.1.3 Figura 62a). En el caso de las producciones acumuladas, nuevamente se observa comportamiento parecido entre los materiales que contienen Ru, aun así, no presentan mejora en la producción de este hidrocarburo.

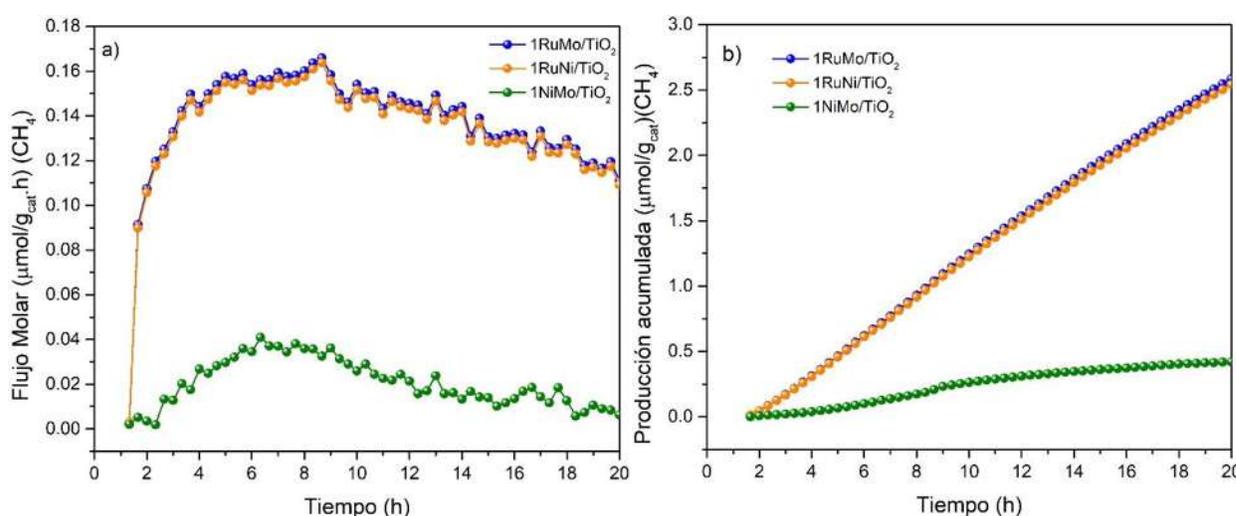


Figura 67. Actividad catalítica y producción acumulada de CH₄ de los materiales bimetalicos.

3.4.2.2.4 Producción de CH₃OH

Como puede verse en la Figura 68a, se notan comportamientos muy similares a los representados en la Figura 63a. Si se observa el flujo molar correspondiente al 1RuO₂/TiO₂ es muy parecido al representado por los materiales bimetalicos 1RuMo/TiO₂ y 1RuNi/TiO₂, por lo que es probable a que contengan mayor proporción de Ru con respecto al otro metal presente como co-catalizador. El mismo comportamiento se observa con el material 1MoO₃/TiO₂ mostrado en la Figura 63a con respecto al material bimetalico 1NiMo/TiO₂, aunque en el material bimetalico se observa que la pendiente descendiente es menor, por lo que se deduce que el material bimetalico presenta mayor cantidad de Mo con respecto al Ni. Sin embargo, nuevamente, ninguno mejora los resultados obtenidos con los co-catalizadores monometálicos.

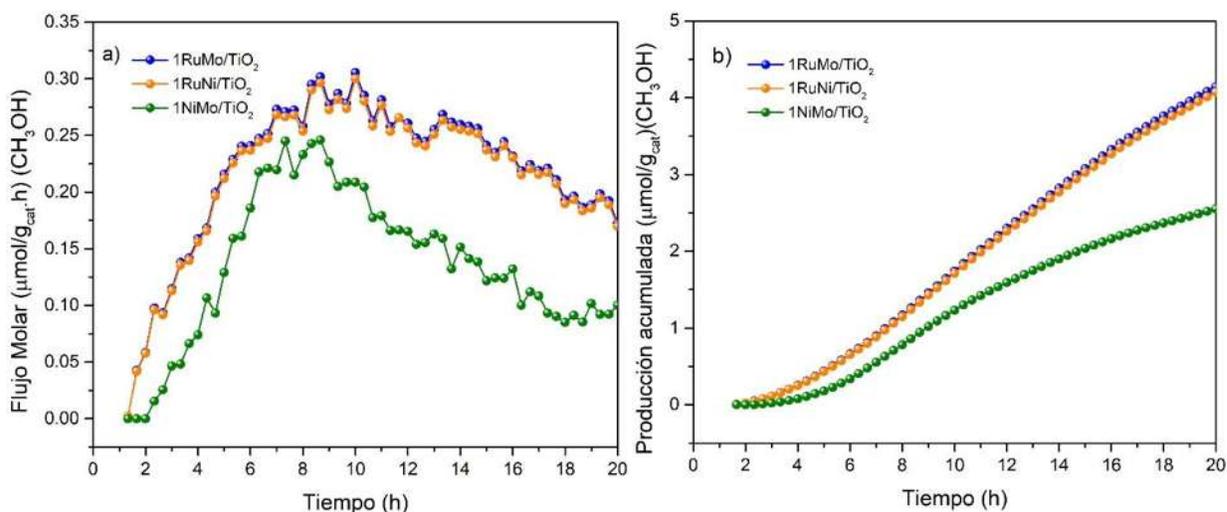


Figura 68. Actividad catalítica y producción acumulada de CH_3OH de los materiales bimetalicos.

En la Tabla 8 se recopilan los valores de la producción acumulada ($\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$) determinada después de 20 horas de reacción. Se agregan, además, los otros hidrocarburos considerados trazas con la finalidad de comparar con la Tabla 7. Ahora se observa una mayor cantidad en la producción de CO con respecto a los materiales monometálicos, contengan o no Mo, el cual fue el co-catalizador monometálico que más producción acumulada presentó ($38.1 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$). El resto de los hidrocarburos no presenta alguna mejora en sus producciones acumuladas con respecto a utilizar un co-catalizador monometálico en la estructura del semiconductor TiO_2 .

Tabla 8. Producción acumulada ($\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$) de los materiales con co-catalizadores bimetalicos en fase óxido

Material	H_2	CO	CH_4	CH_3OH	C_3H_8	C_4H_{10}	C_2H_6	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
1RuMo/ TiO_2	4.9	9.8	2.7	4.4	0	2.6	0.03	0.4
1RuNi/ TiO_2	4.8	9.7	2.7	4.3	0	2.5	0.02	0.4
1NiMo/ TiO_2	4.9	10.0	0.4	2.7	0	4.3	0.02	0.8

3.4.2.2.5 Selectividad

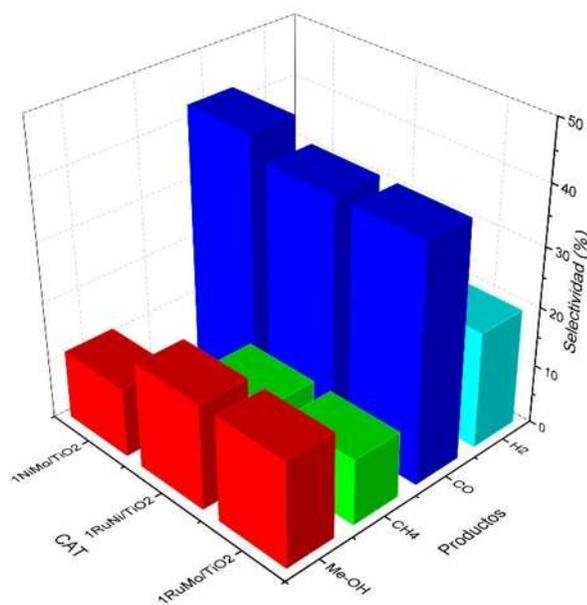


Figura 69. Selectividades de los principales productos de la reacción obtenidos con los materiales con co-catalizadores bimetalicos en fase óxido.

La selectividad fue calculada mediante la E.3, utilizando los valores de los productos principales de la Tabla 8, la cual se muestra de manera gráfica mediante la Figura 69. Puede observarse que los tres materiales bimetalicos tienden a producir CO, seguido de H₂, CH₃OH y CH₄. Sin embargo, al comparar con la gráfica de las selectividades de los materiales monometalicos (Figura 64), las selectividades de los materiales bimetalicos no son del todo superiores o mejores, a excepción de los niveles de producción de CO.

3.5 Conclusiones

Se han preparado dos series de materiales utilizando como co-catalizadores óxidos de Ru, Ni, Mo y Fe incorporados mediante el método de impregnación a un material semiconductor como el TiO_2 como propiedades específicas como fotocatalizador, además de su fácil accesibilidad y preparación.

Mediante diversas técnicas de caracterización, se pudo determinar que la fase cristalina principal obtenida por el método hidrotérmal fue la fase anatasa, lo cual se pudo observar en la parte 2 de esta tesis. Esto podría contribuir a mejorar la producción de hidrocarburos ligeros producidos en la reacción de fotorreducción de CO_2 .

La finalidad de esta reacción, es producir productos de valor agregado, utilizando luz UV de forma ambientalmente amigable. Esta reacción química es un proceso muy complejo que conlleva múltiples semirreacciones que pueden ocurrir al mismo tiempo, de forma escalonada o a la par, por lo que se deben de tomar en cuenta las diferentes transferencias de electrones que podrían ocurrir, lo cual puede originar en los productos deseados así como en residuos orgánicos indeseables que podrían ocasionar la desactivación de los catalizadores.

En el caso de los materiales con un solo co-catalizador llamados monometálicos, presentaron una tendencia a producir H_2 y CO principalmente, mientras que los materiales con dos co-catalizadores denominados bimetálicos presentaron una marcada tendencia a la producción de CO sin mostrar resultados destacables con respecto a los materiales con un co-catalizador, lo anterior puede deberse a la afinidad entre los metales usados.

3.6 Recomendaciones

Para entender un poco más acerca de la producción de hidrocarburos ligeros en esta reacción, utilizando uno y/o dos co-catalizadores metálicos en fase óxido, es necesario ampliar las técnicas de caracterización, sobre todo en aquellas que implican un análisis superficial más específico así como en los procesos fotoelectrónicos que ocurren bajo la irradiación ultravioleta.

Tampoco se tiene la certeza total de que la cantidad de 1%p sea la cantidad correcta a utilizar para cada metal en estos materiales, además, tampoco se tiene la evidencia de que se tiene la misma proporción metálica en el caso de los materiales bimetálicos, ya que se observó un comportamiento similar cuando se utiliza un solo co-catalizador, por lo que pudiera pensarse que no hay una proporción adecuada entre metales, por lo que se recomienda realizar estudios más específicos, como un ICP-OES que pueda ayudar a determinar si las cantidades adicionadas al semiconductor son las correctas.

Para obtener un mejor entendimiento acerca de los procesos catalíticos que ocurren durante la reacción, se sugiere realizar algunas técnicas de caracterización que se puedan realizar de manera *in-situ*, las cuales puedan permitir evaluar la transferencia de carga entre los metales y el semiconductor, sobre todo a nivel superficial.

Se propone, además, realizar pruebas fotocatalíticas con ambas series de materiales en fase metálica, lo cual podría mejorar la interacción entre las cargas y, a su vez, mejorar las evoluciones de los productos principales de esta reacción.

4. Bibliografía

- Adachi, K., Ohta, K., & Mizuno, T. (1994). Photocatalytic reduction of carbon dioxide to hydrocarbon using copper-loaded titanium dioxide. *Solar Energy*, 53(2), 187–190. [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(94\)90480-4](https://doi.org/10.1016/0038-092X(94)90480-4)
- Ai, Z., Ho, W., & Lee, S. (2011). Efficient Visible Light Photocatalytic Removal of NO with BiOBr-Graphene Nanocomposites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(51), 25330–25337. <https://doi.org/10.1021/jp206808g>
- Aliwi, S. M., & Al-Jubori, K. F. (1989). Photoreduction of CO₂ by metal sulphide semiconductors in presence of H₂S. *Solar Energy Materials*, 18(3–4), 223–229. [https://doi.org/10.1016/0165-1633\(89\)90056-7](https://doi.org/10.1016/0165-1633(89)90056-7)
- ALothman, Z. (2012). A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials*, 5(12), 2874–2902. <https://doi.org/10.3390/ma5122874>
- Anpo, M., Yamashita, H., Ichihashi, Y., & Ehara, S. (1995). Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on various titanium oxide catalysts. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 396(1–2), 21–26. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)04141-A](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)04141-A)
- Anpo, M., Yamashita, H., Ichihashi, Y., Fujii, Y., & Honda, M. (1997). Photocatalytic Reduction of CO₂ with H₂O on Titanium Oxides Anchored within Micropores of Zeolites: Effects of the Structure of the Active Sites and the Addition of Pt. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(14), 2632–2636. <https://doi.org/10.1021/jp962696h>
- Arakawa, H., Aresta, M., Armor, J. N., Barteau, M. A., Beckman, E. J., Bell, A. T., Bercaw, J. E., Creutz, C., Dinjus, E., Dixon, D. A., Domen, K., DuBois, D. L., Eckert, J., Fujita, E., Gibson, D. H., Goddard, W. A., Goodman, D. W., Keller, J., Kubas, G. J., Tumas, W. (2001). Catalysis Research of Relevance to Carbon Management: Progress, Challenges, and Opportunities. *Chemical Reviews*, 101(4), 953–996. <https://doi.org/10.1021/cr000018s>
- Arteaga, L. E., Peralta, L. M., Kafarov, V., Casas, Y., & Gonzales, E. (2008). Bioethanol steam reforming for ecological syngas and electricity production using a fuel cell SOFC system. *Chemical Engineering Journal*, 136(2–3), 256–266. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.03.047>
- Auprêtre, F., Descorme, C., & Duprez, D. (2002). Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts. *Catalysis Communications*, 3(6), 263–267. [https://doi.org/10.1016/S1566-7367\(02\)00118-8](https://doi.org/10.1016/S1566-7367(02)00118-8)
- Australian Solar Thermal Research Institute. (s/f). Recuperado el 21 de agosto de 2020, de <https://www.astri.org.au/>

- Balachandran, U., & Eror, N. G. (1982). Raman spectra of titanium dioxide. *Journal of Solid State Chemistry*, 42(3), 276–282. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(82\)90006-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(82)90006-8)
- Barrios, C. E., Albitzer, E., & Zanella, R. (2016). La fotosíntesis artificial, una alternativa para la producción de combustibles. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, 8(15), 6–21. <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2015.15.53813>
- Bartels, J. R., Pate, M. B., & Olson, N. K. (2010). An economic survey of hydrogen production from conventional and alternative energy sources. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(16), 8371–8384. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.04.035>
- Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T. W., Olson, D. H., Sheppard, E. W., McCullen, S. B., Higgins, J. B., & Schlenker, J. L. (1992). A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society*, 114(27), 10834–10843. <https://doi.org/10.1021/ja00053a020>
- Benito, M., Sanz, J. L., Isabel, R., Padilla, R., Arjona, R., & Daza, L. (2005). Bio-ethanol steam reforming: Insights on the mechanism for hydrogen production. *Journal of Power Sources*, 151, 11–17. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.02.046>
- Bergna, H. E. (1994). Colloid Chemistry of Silica: An Overview. En H. E. Bergna (Ed.), *The Colloid Chemistry of Silica* (Vol. 234, pp. 1–47). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/ba-1994-0234.ch001>
- Bichon, P., Haugom, G., Venvik, H. J., Holmen, A., & Blekkan, E. A. (2008). Steam Reforming of Ethanol Over Supported Co and Ni Catalysts. *Topics in Catalysis*, 49(1–2), 38–45. <https://doi.org/10.1007/s11244-008-9061-8>
- Bioenergy. (s/f). /Bioenergy. Recuperado el 1 de septiembre de 2020, de /bioenergy
- Bp-stats-review-2020-full-report.pdf. (s/f). Recuperado el 17 de agosto de 2020, de <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf>
- Broekhoff, J. C. P. (1979). Mesopore Determination from Nitrogen Sorption Isotherms: Fundamentals, Scope, Limitations. En *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 3, pp. 663–684). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(09\)60243-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)60243-3)
- Bussi, J., Musso, M., Veiga, S., Bepalko, N., Faccio, R., & Roger, A.-C. (2013). Ethanol steam reforming over NiLaZr and NiCuLaZr mixed metal oxide catalysts. *Catalysis Today*, 213, 42–49. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.04.013>
- Cambio Climático, Calentamiento Global y Efecto Invernadero. (2020). Cambio Climático Global. <https://cambioclimaticoglobal.com/>

- Carlos Durán-Álvarez, J., Zanella, R., & Oros-Ruíz, S. (2014). CHAPTER 7. Superficial Modification of Semiconductors with Gold Nanoparticles for Photocatalytic Applications. En Z. Ma & S. Dai (Eds.), *Catalysis Series* (pp. 155–228). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/9781782621645-00155>
- Carp, O. (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>
- Cavallaro, S., Chiodo, V., Freni, S., Mondello, N., & Frusteri, F. (2003). Performance of Rh/Al₂O₃ catalyst in the steam reforming of ethanol: H₂ production for MCFC. *Applied Catalysis A: General*, 249(1), 119–128. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00189-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00189-3)
- Cavallaro, S., Mondello, N., & Freni, S. (2001). Hydrogen produced from ethanol for internal reforming molten carbonate fuel cell. *Journal of Power Sources*, 102(1–2), 198–204. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00800-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00800-X)
- Chen, X., Shen, S., Guo, L., & Mao, S. S. (2010). Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation. *Chemical Reviews*, 110(11), 6503–6570. <https://doi.org/10.1021/cr1001645>
- Climático, I. N. de E. y C. (s/f). *Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero*. gob.mx. Recuperado el 17 de agosto de 2020, de <http://www.gob.mx/inecc/acciones-y-programas/inventario-nacional-de-emisiones-de-gases-y-compuestos-de-efecto-invernadero>
- Colilla, M., Balas, F., Manzano, M., & Vallet-Regí, M. (2007). Novel Method To Enlarge the Surface Area of SBA-15. *Chemistry of Materials*, 19(13), 3099–3101. <https://doi.org/10.1021/cm071032p>
- Collado Brunete, L. (2015). *Fotosíntesis Artificial: Influencia de la química superficial y los procesos optoelectrónicos en la reducción fotocatalítica de CO₂*. Universidad Rey Juan Carlos.
- Collado, L., Jana, P., Sierra, B., Coronado, J. M., Pizarro, P., Serrano, D. P., & de la Peña O’Shea, V. A. (2013). Enhancement of hydrocarbon production via artificial photosynthesis due to synergetic effect of Ag supported on TiO₂ and ZnO semiconductors. *Chemical Engineering Journal*, 224, 128–135. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.053>
- Comas, J., Mariño, F., Laborde, M., & Amadeo, N. (2004). Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 98(1–2), 61–68. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(03\)00186-4](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(03)00186-4)
- Corma, A., & Garcia, H. (2013). Photocatalytic reduction of CO₂ for fuel production: Possibilities and challenges. *Journal of Catalysis*, 308, 168–175. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.06.008>

- Dal Santo, V., Gallo, A., Naldoni, A., Guidotti, M., & Psaro, R. (2012). Bimetallic heterogeneous catalysts for hydrogen production. *Catalysis Today*, 197(1), 190–205. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.07.037>
- de la Peña O'Shea, V. A. (2013). The Role of Co-catalysts: Interaction and Synergies with Semiconductors. En J. M. Coronado, F. Fresno, M. D. Hernández-Alonso, & R. Portela (Eds.), *Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications* (pp. 195–216). Springer London. https://doi.org/10.1007/978-1-4471-5061-9_10
- De La Peña O'Shea, V. A., Coronado Carneiro, J. M., & Serrano Granados, D. M. (2012). VALORIZACION DE CO₂. ¿RESIDUO O MATERIA PRIMA? *DYNA INGENIERIA E INDUSTRIA*, 87(1), 145–148. <https://doi.org/10.6036/4701>
- de Lasa, H., Serrano, B., & Salaices, M. (2005). *Photocatalytic Reaction Engineering*. Springer US. <https://doi.org/10.1007/0-387-27591-6>
- Diagne, C., Idriss, H., & Kiennemann, A. (2002). Hydrogen production by ethanol reforming over Rh/CeO₂–ZrO₂ catalysts. *Catalysis Communications*, 3(12), 565–571. [https://doi.org/10.1016/S1566-7367\(02\)00226-1](https://doi.org/10.1016/S1566-7367(02)00226-1)
- Díaz Alvarado, F., & Gracia, F. (2010). Steam reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic analysis including different carbon deposits representation. *Chemical Engineering Journal*, 165(2), 649–657. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.09.051>
- Ding, Z., Lu, G. Q., & Greenfield, P. F. (2000). Role of the Crystallite Phase of TiO₂ in Heterogeneous Photocatalysis for Phenol Oxidation in Water. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(19), 4815–4820. <https://doi.org/10.1021/jp993819b>
- Divins, N. (2015). *Catalytic hydrogen production over RhPd/CeO₂ catalysts and CO purification over Au/TiO₂ catalysts*. Institut de Tècniques Energètiques, Universitat Politècnica de Catalunya.
- Du, P., Carneiro, J. T., Moulijn, J. A., & Mul, G. (2008). A novel photocatalytic monolith reactor for multiphase heterogeneous photocatalysis. *Applied Catalysis A: General*, 334(1–2), 119–128. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.09.045>
- Ettedgui, J., Diskin-Posner, Y., Weiner, L., & Neumann, R. (2011). Photoreduction of Carbon Dioxide to Carbon Monoxide with Hydrogen Catalyzed by a Rhenium(I) Phenanthroline–Polyoxometalate Hybrid Complex. *Journal of the American Chemical Society*, 133(2), 188–190. <https://doi.org/10.1021/ja1078199>

- Fan, W., Zhang, Q., & Wang, Y. (2013). Semiconductor-based nanocomposites for photocatalytic H₂ production and CO₂ conversion. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(8), 2632. <https://doi.org/10.1039/c2cp43524a>
- Fatsikostas, A. (2004). Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts. *Journal of Catalysis*, 225(2), 439–452. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.04.034>
- Fingerhut, B. P., Zinth, W., & de Vivie-Riedle, R. (2010). The detailed balance limit of photochemical energy conversion. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12(2), 422–432. <https://doi.org/10.1039/B914552D>
- Fresno, F. (2013a). Chalcogenides and Other Non-oxidic Semiconductors. En J. M. Coronado, F. Fresno, M. D. Hernández-Alonso, & R. Portela (Eds.), *Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications* (pp. 157–169). Springer London. https://doi.org/10.1007/978-1-4471-5061-9_8
- Fresno, F. (2013b). Heterojunctions: Joining Different Semiconductors. En J. M. Coronado, F. Fresno, M. D. Hernández-Alonso, & R. Portela (Eds.), *Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications* (pp. 311–327). Springer London. https://doi.org/10.1007/978-1-4471-5061-9_15
- Fresno, F. (2013c). The New Promising Semiconductors: Metallates and Other Mixed Compounds. En J. M. Coronado, F. Fresno, M. D. Hernández-Alonso, & R. Portela (Eds.), *Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications* (pp. 123–156). Springer London. https://doi.org/10.1007/978-1-4471-5061-9_7
- Fresno, F., Portela, R., Suárez, S., & Coronado, J. M. (2014). Photocatalytic materials: Recent achievements and near future trends. *J. Mater. Chem. A*, 2(9), 2863–2884. <https://doi.org/10.1039/C3TA13793G>
- Frusteri, F., Freni, S., Chiodo, V., Donato, S., Bonura, G., & Cavallaro, S. (2006). Steam and auto-thermal reforming of bio-ethanol over MgO and CeO₂ Ni supported catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(15), 2193–2199. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.02.024>
- Frusteri, Francesco, & Freni, S. (2007). Bio-ethanol, a suitable fuel to produce hydrogen for a molten carbonate fuel cell. *Journal of Power Sources*, 173(1), 200–209. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.04.065>
- Gao, F., Lu, Q., & Zhao, D. (2002). In situ adsorption method for synthesis of binary semiconductor CdS nanocrystals inside mesoporous SBA-15. *Chemical Physics Letters*, 360(5–6), 585–591. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)00897-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)00897-7)

- García, V. M., López, E., Serra, M., & Llorca, J. (2009). Dynamic modeling of a three-stage low-temperature ethanol reformer for fuel cell application. *Journal of Power Sources*, 192(1), 208–215. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.12.055>
- García-Rodríguez, S. (2013). Alternative Metal Oxide Photocatalysts. En J. M. Coronado, F. Fresno, M. D. Hernández-Alonso, & R. Portela (Eds.), *Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications* (pp. 103–122). Springer London. https://doi.org/10.1007/978-1-4471-5061-9_6
- Gärtner, F., Losse, S., Boddien, A., Pohl, M.-M., Denurra, S., Junge, H., & Beller, M. (2012). Hydrogen Evolution from Water/Alcohol Mixtures: Effective In Situ Generation of an Active Au/TiO₂ catalyst. *ChemSusChem*, 5(3), 530–533. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100281>
- Gotic, M., Ivanda, M., Popovic, S., Music, S., Sekulic, A., Turkovic, A., & Furic, K. (1997). Raman investigation of nanosized TiO₂. *J. Raman Spectrosc.*, 28, 4.
- Graschinsky, C., Laborde, M., Amadeo, N., Le Valant, A., Bion, N., Epron, F., & Duprez, D. (2010). Ethanol Steam Reforming over Rh(1%)MgAl₂O₄/Al₂O₃: A Kinetic Study. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(24), 12383–12389. <https://doi.org/10.1021/ie101284k>
- Guan, G., Kida, T., & Yoshida, A. (2003). Reduction of carbon dioxide with water under concentrated sunlight using photocatalyst combined with Fe-based catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 41(4), 387–396. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00174-1](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00174-1)
- Halmann, M. (1978). Photoelectrochemical reduction of aqueous carbon dioxide on p-type gallium phosphide in liquid junction solar cells. *Nature*, 275(5676), 115–116. <https://doi.org/10.1038/275115a0>
- Hernández, L., & Kafarov, V. (2009). Use of bioethanol for sustainable electrical energy production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(16), 7041–7050. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.07.089>
- Hernández-Alonso, M. D., Fresno, F., Suárez, S., & Coronado, J. M. (2009). Development of alternative photocatalysts to TiO₂: Challenges and opportunities. *Energy & Environmental Science*, 2(12), 1231. <https://doi.org/10.1039/b907933e>
- Holladay, J. D., Hu, J., King, D. L., & Wang, Y. (2009). An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, 139(4), 244–260. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.08.039>

- Hydrogen—Chemical Economics Handbook (CEH) | IHS Markit.* (s/f). Recuperado el 2 de septiembre de 2020, de <https://ihsmarkit.com/products/hydrogen-chemical-economics-handbook.html>
- Hydrogen_Gaps_and_Priorities.pdf.* (s/f). Recuperado el 2 de septiembre de 2020, de http://ieahydrogen.org/pdfs/Special-Reports/Hydrogen_Gaps_and_Priorities.aspx
- Indrakanti, V. P., Kubicki, J. D., & 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(7), 745. <https://doi.org/10.1039/b822176f>
- Inoue, H., Moriwaki, H., Maeda, K., & Yoneyama, H. (1995). Photoreduction of carbon dioxide using chalcogenide semiconductor microcrystals. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 86(1–3), 191–196. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(94\)03936-O](https://doi.org/10.1016/1010-6030(94)03936-O)
- Inoue, T., Fujishima, A., Konishi, S., & Honda, K. (1979). Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders. *Nature*, 277(5698), 637–638. <https://doi.org/10.1038/277637a0>
- IPCC — *Intergovernmental Panel on Climate Change.* (2020). <https://www.ipcc.ch/>
- Ishitani, O., Inoue, C., Suzuki, Y., & Ibusuki, T. (1993). Photocatalytic reduction of carbon dioxide to methane and acetic acid by an aqueous suspension of metal-deposited TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 72(3), 269–271. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(93\)80023-3](https://doi.org/10.1016/1010-6030(93)80023-3)
- Iwase, A., Kato, H., & 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. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.02.006>
- Izumi, Y. (2013). Recent advances in the photocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels with water and/or hydrogen using solar energy and beyond. *Coordination Chemistry Reviews*, 257(1), 171–186. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.04.018>
- Jana, P., Mata Montero, C., Pizarro, P., Coronado, J. M., Serrano, D. P., & de la Peña O’Shea, V. A. (2014). Photocatalytic hydrogen production in the water/methanol system using Pt/RE:NaTaO₃ (RE = Y, La, Ce, Yb) catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(10), 5283–5290. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.182>
- Jeyalakshmi, V., Rajalakshmi, K., Mahalakshmy, R., Krishnamurthy, K. R., & Viswanathan, B. (2013). Application of photo catalysis for mitigation of carbon dioxide. *Research on Chemical Intermediates*, 39(6), 2565–2602. <https://doi.org/10.1007/s11164-012-0783-7>

- Ji, P., Takeuchi, M., Cuong, T.-M., Zhang, J., Matsuoka, M., & Anpo, M. (2010). Recent advances in visible light-responsive titanium oxide-based photocatalysts. *Research on Chemical Intermediates*, 36(4), 327–347. <https://doi.org/10.1007/s11164-010-0142-5>
- Joensen, F., & Rostrup-Nielsen, J. R. (2002). Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells. *Journal of Power Sources*, 105(2), 195–201. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00939-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00939-9)
- Jose, D., Sorensen, C. M., Rayalu, S. S., Shrestha, K. M., & Klabunde, K. J. (2013). Au-TiO₂ Nanocomposites and Efficient Photocatalytic Hydrogen Production under UV-Visible and Visible Light Illuminations: A Comparison of Different Crystalline Forms of TiO₂. *International Journal of Photoenergy*, 2013, 1–10. <https://doi.org/10.1155/2013/685614>
- Jun, S., Joo, S. H., Ryoo, R., Kruk, M., Jaroniec, M., Liu, Z., Ohsuna, T., & Terasaki, O. (2000). Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesoporous Structure. *Journal of the American Chemical Society*, 122(43), 10712–10713. <https://doi.org/10.1021/ja002261e>
- Jung, K. Y., & Park, S. B. (1999). Anatase-phase titania: Preparation by embedding silica and photocatalytic activity for the decomposition of trichloroethylene. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 127(1–3), 117–122. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(99\)00132-X](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(99)00132-X)
- Kabra, K., Chaudhary, R., & Sawhney, R. L. (2004). Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds through Aqueous-Phase Photocatalysis: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(24), 7683–7696. <https://doi.org/10.1021/ie0498551>
- Kandiel, T. A., Robben, L., Alkaim, A., & Bahnemann, D. (2013). Brookite versus anatase TiO₂ photocatalysts: Phase transformations and photocatalytic activities. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 12(4), 602–609. <https://doi.org/10.1039/C2PP25217A>
- Karakassides, M. A., Bourlinos, A., Petridis, D., Coche-Guerente, L., & Labbè, P. (2000). Synthesis and characterization of copper containing mesoporous silicas. *Journal of Materials Chemistry*, 10(2), 403–408. <https://doi.org/10.1039/a904545g>
- Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L., & Schatz, G. C. (2003). The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(3), 668–677. <https://doi.org/10.1021/jp026731y>
- Kezzim, A., Nasrallah, N., Abdi, A., & Trari, M. (2011). Visible light induced hydrogen on the novel hetero-system CuFe₂O₄/TiO₂. *Energy Conversion and Management*, 52(8–9), 2800–2806. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2011.02.014>

- Kho, Y. K., Iwase, A., Teoh, W. Y., Mädler, L., Kudo, A., & Amal, R. (2010). Photocatalytic H₂ Evolution over TiO₂ Nanoparticles. The Synergistic Effect of Anatase and Rutile. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(6), 2821–2829. <https://doi.org/10.1021/jp910810r>
- Kim, D., Sakimoto, K. K., Hong, D., & Yang, P. (2015). Artificial Photosynthesis for Sustainable Fuel and Chemical Production. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(11), 3259–3266. <https://doi.org/10.1002/anie.201409116>
- Kitano, M., Matsuoka, M., Ueshima, M., & Anpo, M. (2007). Recent developments in titanium oxide-based photocatalysts. *Applied Catalysis A: General*, 325(1), 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.03.013>
- Kočí, K., Matějů, K., Obalová, L., Krejčíková, S., Lacný, Z., Plachá, D., Čapek, L., Hospodková, A., & Šolcová, O. (2010). Effect of silver doping on the TiO₂ for photocatalytic reduction of CO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 96(3–4), 239–244. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.02.030>
- Kormann, C., Bahnemann, D. W., & Hoffmann, M. R. (1988). Preparation and characterization of quantum-size titanium dioxide. *The Journal of Physical Chemistry*, 92(18), 5196–5201. <https://doi.org/10.1021/j100329a027>
- Krejčíková, S., Matějová, L., Kočí, K., Obalová, L., Matěj, Z., Čapek, L., & Šolcová, O. (2012). Preparation and characterization of Ag-doped crystalline titania for photocatalysis applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 111–112, 119–125. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.09.024>
- Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., & Beck, J. S. (1992). Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 359(6397), 710–712. <https://doi.org/10.1038/359710a0>
- Kudo, A., & Miseki, Y. (2009). Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem. Soc. Rev.*, 38(1), 253–278. <https://doi.org/10.1039/B800489G>
- Lachheb, H., Ahmed, O., Houas, A., & Nogier, J. P. (2011). Photocatalytic activity of TiO₂-SBA-15 under UV and visible light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 226(1), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2011.09.017>
- Le Valant, A., Garron, A., Bion, N., Duprez, D., & Epron, F. (2011). Effect of higher alcohols on the performances of a 1%Rh/MgAl₂O₄/Al₂O₃ catalyst for hydrogen production by crude bioethanol steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(1), 311–318. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.09.039>

- Le Valant, A., Garron, A., Bion, N., Epron, F., & Duprez, D. (2008). Hydrogen production from raw bioethanol over Rh/MgAl₂O₄ catalyst. *Catalysis Today*, 138(3–4), 169–174. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.06.013>
- Lin, H.-Y., & Chang, Y.-S. (2010). Photocatalytic water splitting for hydrogen production on Au/KTiNbO₅. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(16), 8463–8471. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.006>
- Lipomi, D. J., & Bao, Z. (2011). Stretchable, elastic materials and devices for solar energy conversion. *Energy & Environmental Science*, 4(9), 3314. <https://doi.org/10.1039/c1ee01881g>
- Liu, B.-J., Torimoto, T., & Yoneyama, H. (1998). Photocatalytic reduction of CO₂ using surface-modified CdS photocatalysts in organic solvents. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 113(1), 93–97. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00318-3](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00318-3)
- Liu, S., Guo, E., & Yin, L. (2012). Tailored visible-light driven anatase TiO₂ photocatalysts based on controllable metal ion doping and ordered mesoporous structure. *Journal of Materials Chemistry*, 22(11), 5031. <https://doi.org/10.1039/c2jm15965a>
- Llorca, J. (2004). Effect of sodium addition on the performance of Co–ZnO-based catalysts for hydrogen production from bioethanol. *Journal of Catalysis*, 222(2), 470–480. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.12.008>
- Llorca, J., Corberán, V. C., Divins, N. J., Fraile, R. O., & Taboada, E. (2013). *Hydrogen from bioethanol*.
- Llorca, J., de la Piscina, P. R., Dalmon, J.-A., Sales, J., & Homs, N. (2003). CO-free hydrogen from steam-reforming of bioethanol over ZnO-supported cobalt catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 43(4), 355–369. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00326-0](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00326-0)
- Llorca, J., Homs, N., Sales, J., & de la Piscina, P. R. (2002). Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming. *Journal of Catalysis*, 209(2), 306–317. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3643>
- Lo, C.-C., Hung, C.-H., Yuan, C.-S., & Wu, J.-F. (2007). Photoreduction of carbon dioxide with H₂ and H₂O over TiO₂ and ZrO₂ in a circulated photocatalytic reactor. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(19), 1765–1774. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.06.003>
- Longo, G., Fresno, F., Gross, S., & Štangar, U. L. (2014). Synthesis of BiVO₄/TiO₂ composites and evaluation of their photocatalytic activity under indoor illumination. *Environmental*

- Science and Pollution Research*, 21(19), 11189–11197. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2624-2>
- López, E., Divins, N. J., & Llorca, J. (2012). Hydrogen production from ethanol over Pd–Rh/CeO₂ with a metallic membrane reactor. *Catalysis Today*, 193(1), 145–150. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.06.030>
- Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A., & Thommes, M. (2004). *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density* (Vol. 16). Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2303-3>
- 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., & 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. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.03.090>
- Maeda, K., & Domen, K. (2010). Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(18), 2655–2661. <https://doi.org/10.1021/jz1007966>
- Mahmoud, H. A., Narasimharao, K., Ali, T. T., & Khalil, K. M. S. (2018). Acidic Peptizing Agent Effect on Anatase-Rutile Ratio and Photocatalytic Performance of TiO₂ Nanoparticles. *Nanoscale Research Letters*, 13(1), 48. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2465-x>
- Mas, V., Bergamini, M. L., Baronetti, G., Amadeo, N., & Laborde, M. (2008). A Kinetic Study of Ethanol Steam Reforming Using a Nickel Based Catalyst. *Topics in Catalysis*, 51(1–4), 39–48. <https://doi.org/10.1007/s11244-008-9123-y>
- Mattos, L. V., Jacobs, G., Davis, B. H., & Noronha, F. B. (2012). Production of Hydrogen from Ethanol: Review of Reaction Mechanism and Catalyst Deactivation. *Chemical Reviews*, 112(7), 4094–4123. <https://doi.org/10.1021/cr2000114>
- Melchor-Hernández, C., Gómez-Cortés, A., & Díaz, G. (2013). Hydrogen production by steam reforming of ethanol over nickel supported on La-modified alumina catalysts prepared by sol–gel. *Fuel*, 107, 828–835. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.01.047>
- Meng, F., Hong, Z., Arndt, J., Li, M., Zhi, M., Yang, F., & Wu, N. (2012). Visible light photocatalytic activity of nitrogen-doped La₂Ti₂O₇ nanosheets originating from band gap narrowing. *Nano Research*, 5(3), 213–221. <https://doi.org/10.1007/s12274-012-0201-x>
- Mizuno, T., Adachi, K., Ohta, K., & Saji, A. (1996). Effect of CO₂ pressure on photocatalytic reduction of CO₂ using TiO₂ in aqueous solutions. *Journal of Photochemistry and*

- Photobiology A: Chemistry*, 98(1–2), 87–90. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(96\)04334-1](https://doi.org/10.1016/1010-6030(96)04334-1)
- Monnier, A., Schuth, F., Huo, Q., Kumar, D., Margolese, D., Maxwell, R. S., Stucky, G. D., Krishnamurty, M., Petroff, P., Firouzi, A., Janicke, M., & Chmelka, B. F. (1993). Cooperative Formation of Inorganic-Organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesostructures. *Science*, 261(5126), 1299–1303. <https://doi.org/10.1126/science.261.5126.1299>
- Morgenstern, D. A., & Fornango, J. P. (2005). Low-Temperature Reforming of Ethanol over Copper-Plated Raney Nickel: A New Route to Sustainable Hydrogen for Transportation. *Energy & Fuels*, 19(4), 1708–1716. <https://doi.org/10.1021/ef049692t>
- Naik, S. P., Chiang, A. S. T., & Thompson, R. W. (2003). Synthesis of Zeolitic Mesoporous Materials by Dry Gel Conversion under Controlled Humidity. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(29), 7006–7014. <https://doi.org/10.1021/jp034425u>
- Navarro, R. M., Peña, M. A., & Fierro, J. L. G. (2007). Hydrogen Production Reactions from Carbon Feedstocks: Fossil Fuels and Biomass. *Chemical Reviews*, 107(10), 3952–3991. <https://doi.org/10.1021/cr0501994>
- Nelson, N. (2011). Photosystems and global effects of oxygenic photosynthesis. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*, 1807(8), 856–863. <https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2010.10.011>
- Ni, M., Leung, D. Y. C., & Leung, M. K. H. (2007). A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(15), 3238–3247. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.04.038>
- Ni, M., Leung, M. K. H., Leung, D. Y. C., & Sumathy, K. (2007). A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(3), 401–425. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2005.01.009>
- Nichele, V., Signoreto, M., Pinna, F., Menegazzo, F., Rossetti, I., Cruciani, G., Cerrato, G., & Di Michele, A. (2014). Ni/ZrO₂ catalysts in ethanol steam reforming: Inhibition of coke formation by CaO-doping. *Applied Catalysis B: Environmental*, 150–151, 12–20. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.11.037>
- Núñez, J., de la Peña O'Shea, V. A., Jana, P., Coronado, J. M., & Serrano, D. P. (2013). Effect of copper on the performance of ZnO and ZnO_{1-x}N_x oxides as CO₂ photoreduction catalysts. *Catalysis Today*, 209, 21–27. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.12.022>

- Palma, V., Ricca, A., Martino, M., Barba, D., & Ciambelli, P. (2014). Alcohols and Bio-alcohols and Bio-alcohols Derived Hydrogen in Fuel Cells. En *Alcohols and Bioalcohols: Characteristics, Production and Uses* (p. 34).
- Pan, L., Zou, J.-J., Zhang, X., & Wang, L. (2010). Photoisomerization of Norbornadiene to Quadricyclane Using Transition Metal Doped TiO₂. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(18), 8526–8531. <https://doi.org/10.1021/ie100841w>
- Parida, K. M., & Dash, S. S. (2009). Manganese containing MCM-41: Synthesis, characterization and catalytic activity in the oxidation of ethylbenzene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 306(1–2), 54–61. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.02.022>
- Pei, D., & Luan, J. (2012). Development of Visible Light-Responsive Sensitized Photocatalysts. *International Journal of Photoenergy*, 2012, 1–13. <https://doi.org/10.1155/2012/262831>
- Perishable. (s/f). Sunshine to Petrol. *Sandia Energy*. Recuperado el 21 de agosto de 2020, de <https://energy.sandia.gov/programs/renewable-energy/solar-energy/sunshine-to-petrol/>
- Piscina, P. R. de la, & Homs, N. (2008). Use of biofuels to produce hydrogen (reformation processes). *Chemical Society Reviews*, 37(11), 2459. <https://doi.org/10.1039/b712181b>
- Plasseraud, L. (2010). Carbon dioxide as chemical feedstock. Edited by Michele Aresta. *ChemSusChem*, 3, 631–632. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000097>
- Porto, S. P. S., Fleury, P. A., & Damen, T. C. (1967). Raman Spectra of Ti O₂, Mg F₂, Zn F₂, Fe F₂, and Mn F₂. *Physical Review*, 154(2), 522–526. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.154.522>
- Production of Solar Fuels*. (2020). /research/solar-fuels/solarfuels.html
- Prospectiva de Energías Renovables 2016-2030*. (s/f). 132.
- Puputti, J., Jin, H., Rosenholm, J., Jiang, H., & Lindén, M. (2009). The use of an impure inorganic precursor for the synthesis of highly siliceous mesoporous materials under acidic conditions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 126(3), 272–275. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.06.017>
- Rahman, M. M., Krishna, K. M., Soga, T., Jimbo, T., & Umeno, M. (1999). Optical properties and X-ray photoelectron spectroscopic study of pure and Pb-doped TiO₂ thin films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 60(2), 201–210. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(98\)00264-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(98)00264-9)
- Ramírez de la Piscina, P., & Homs, N. (2006). Chapter 13: Ethanol Reformation to hydrogen. En *Alcoholic Fuels* (1st edition, p. 16). Taylor & Francis Group. DOI: 10.1201/9781420020700
- Reyes Rodríguez, M. (2016). *Producción de Hidrógeno a partir del reformado de bioetanol en un reactor catalítico de membrana*. Instituto de Técnicas Energéticas,UPC BarcelonaTECH.

- Riboni, F., Bettini, L. G., Bahnemann, D. W., & Selli, E. (2013). WO₃-TiO₂ vs. TiO₂ photocatalysts: Effect of the W precursor and amount on the photocatalytic activity of mixed oxides. *Catalysis Today*, 209, 28–34. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.01.008>
- Rossetti, I., Compagnoni, M., & Torli, M. (2015a). Process simulation and optimisation of H₂ production from ethanol steam reforming and its use in fuel cells. 1. Thermodynamic and kinetic analysis. *Chemical Engineering Journal*, 281, 1024–1035. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.025>
- Rossetti, I., Compagnoni, M., & Torli, M. (2015b). Process simulation and optimization of H₂ production from ethanol steam reforming and its use in fuel cells. 2. Process analysis and optimization. *Chemical Engineering Journal*, 281, 1036–1044. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.045>
- Ruiz-Gómez, M. A., Torres-Martínez, L. M., Figueroa-Torres, M. Z., Moctezuma, E., & Juárez-Ramírez, I. (2013). Hydrogen evolution from pure water over a new advanced photocatalyst Sm₂GaTaO₇. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(28), 12554–12561. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.11.131>
- Sanchez Sanchez, M., Navarro, R., & Fierro, J. (2007). Ethanol steam reforming over Ni/MxOyNi/MxOy-Al₂O₃Al₂O₃ (M=Ce, La, Zr and Mg) catalysts: Influence of support on the hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(10–11), 1462–1471. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.10.025>
- Sanderson, K. (2006). A field in ferment. *Nature*, 444(7120), 673–676. <https://doi.org/10.1038/444673a>
- Schiermeier, Q., Tollefson, J., Scully, T., Witze, A., & Morton, O. (2008). Energy alternatives: Electricity without carbon. *Nature*, 454(7206), 816–823. <https://doi.org/10.1038/454816a>
- Secretaría de Energía | Gobierno | gob.mx. (s/f). Recuperado el 1 de septiembre de 2020, de <https://www.gob.mx/sener>
- Serrano, D. P., Calleja, G., Pizarro, P., & Gálvez, P. (2014). Enhanced photocatalytic hydrogen production by improving the Pt dispersion over mesostructured TiO₂. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(10), 4812–4819. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.067>
- Sing, K. S. W. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603–619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
- Song, H., & Ozkan, U. (2009). Ethanol steam reforming over Co-based catalysts: Role of oxygen mobility. *Journal of Catalysis*, 261(1), 66–74. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.11.006>

- Song, Hua, Bao, X., Hadad, C. M., & Ozkan, U. S. (2011). Adsorption/Desorption Behavior of Ethanol Steam Reforming Reactants and Intermediates over Supported Cobalt Catalysts. *Catalysis Letters*, 141(1), 43–54. <https://doi.org/10.1007/s10562-010-0476-z>
- Song, Hua, Zhang, L., & Ozkan, U. S. (2010). Investigation of the Reaction Network in Ethanol Steam Reforming over Supported Cobalt Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(19), 8984–8989. <https://doi.org/10.1021/ie100006z>
- Sovacool, B. K., & Gross, A. (2015). The social acceptance of artificial photosynthesis: Towards a conceptual framework. *Interface Focus*, 5(3), 20140089. <https://doi.org/10.1098/rsfs.2014.0089>
- Sun, J., Qiu, X., Wu, F., & Zhu, W. (2005). From steam reforming of ethanol at low temperature over , and catalysts for fuel-cell application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(4), 437–445. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.11.005>
- Sun, S., Ding, J., Bao, J., Gao, C., Qi, Z., Yang, X., He, B., & Li, C. (2012). Photocatalytic degradation of gaseous toluene on Fe-TiO₂ under visible light irradiation: A study on the structure, activity and deactivation mechanism. *Applied Surface Science*, 258(12), 5031–5037. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.01.075>
- Tahir, M., & Amin, N. S. (2013a). Photocatalytic CO₂ reduction with H₂O vapors using montmorillonite/TiO₂ supported microchannel monolith photoreactor. *Chemical Engineering Journal*, 230, 314–327. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.055>
- Tahir, M., & Amin, N. S. (2013b). 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>
- Teramura, K., Tanaka, T., Ishikawa, H., Kohno, Y., & Funabiki, T. (2004). Photocatalytic Reduction of CO₂ to CO in the Presence of H₂ or CH₄ as a Reductant over MgO. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(1), 346–354. <https://doi.org/10.1021/jp0362943>
- Thimsen, E., Le Formal, F., Grätzel, M., & Warren, S. C. (2011). Influence of Plasmonic Au Nanoparticles on the Photoactivity of Fe₂O₃ Electrodes for Water Splitting. *Nano Letters*, 11(1), 35–43. <https://doi.org/10.1021/nl1022354>
- Trewyn, B. G., Slowing, I. I., Giri, S., Chen, H.-T., & Lin, V. S.-Y. (2007). Synthesis and Functionalization of a Mesoporous Silica Nanoparticle Based on the Sol–Gel Process and Applications in Controlled Release. *Accounts of Chemical Research*, 40(9), 846–853. <https://doi.org/10.1021/ar600032u>

- Tseng, I.-H., Chang, W.-C., & Wu, J. C. S. (2002). Photoreduction of CO₂ using sol–gel derived titania and titania-supported copper catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 37(1), 37–48. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(01\)00322-8](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00322-8)
- Vaidya, P. D., & Rodrigues, A. E. (2006). Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells. *Chemical Engineering Journal*, 117(1), 39–49. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2005.12.008>
- Valencia-Sanchez, H., Pfeiffer, H., Acosta, D., Negrón-Mendoza, A., & Tavizon, G. (2015). Synthesis and characterisation of $K_2 [LnTa_3 O_{10}] \cdot n H_2 O$ (Ln = La, Pr, Nd): Cation-deficient layered perovskite tantalates for water photolysis. *Canadian Journal of Chemistry*, 93(5), 550–557. <https://doi.org/10.1139/cjc-2014-0355>
- van Grieken, R., Aguado, J., López-Muñoz, M. J., & Marugán, J. (2002). Synthesis of size-controlled silica-supported TiO₂ photocatalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 148(1–3), 315–322. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00058-8](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00058-8)
- Varghese, O. K., Paulose, M., LaTempa, T. J., & Grimes, C. A. (2009). High-Rate Solar Photocatalytic Conversion of CO₂ and Water Vapor to Hydrocarbon Fuels. *Nano Letters*, 9(2), 731–737. <https://doi.org/10.1021/nl803258p>
- Wang, H., Ye, J., Liu, Y., Li, Y., & Qin, Y. (2007). Steam reforming of ethanol over Co₃O₄/CeO₂ catalysts prepared by different methods. *Catalysis Today*, 129(3–4), 305–312. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.10.012>
- Wang, T., Yang, L., Du, X., & Yang, Y. (2013). Numerical investigation on CO₂ photocatalytic reduction in optical fiber monolith reactor. *Energy Conversion and Management*, 65, 299–307. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.08.021>
- Wefers, K., & Misra, C. (1987). *Oxides and Hydroxides of Aluminum* (Vol. 19). Alcoa.
- Woolerton, T. W., Sheard, S., Pierce, E., Ragsdale, S. W., & Armstrong, F. A. (2011). CO₂ photoreduction at enzyme-modified metal oxide nanoparticles. *Energy & Environmental Science*, 4(7), 2393. <https://doi.org/10.1039/c0ee00780c>
- Www.fch.europa.eu*. (2020). <https://www.fch.europa.eu/>
- Xia, X.-H., Jia, Z.-J., Yu, Y., Liang, Y., Wang, Z., & Ma, L.-L. (2007). Preparation of multi-walled carbon nanotube supported TiO₂ and its photocatalytic activity in the reduction of CO₂ with H₂O. *Carbon*, 45(4), 717–721. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.11.028>
- Yahaya, A. H., Gondal, M. A., & Hameed, A. (2004). Selective laser enhanced photocatalytic conversion of CO₂ into methanol. *Chemical Physics Letters*, 400(1–3), 206–212. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.10.109>

- Yamashita, H., Shiga, A., Kawasaki, S., Ichihashi, Y., Ehara, S., & Anpo, M. (1995). Photocatalytic synthesis of CH₄ and CH₃OH from CO₂ and H₂O on highly dispersed active titanium oxide catalysts. *Energy Conversion and Management*, 36(6–9), 617–620. [https://doi.org/10.1016/0196-8904\(95\)00081-N](https://doi.org/10.1016/0196-8904(95)00081-N)
- Yang, L., & Liu, Z. (2007). Study on light intensity in the process of photocatalytic degradation of indoor gaseous formaldehyde for saving energy. *Energy Conversion and Management*, 48(3), 882–889. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2006.08.023>
- Yang, X., Xiao, T., & Edwards, P. P. (2011). The use of products from CO₂ photoreduction for improvement of hydrogen evolution in water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(11), 6546–6552. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.02.116>
- Yang, Y., Zhong, H., & Tian, C. (2011). Photocatalytic mechanisms of modified titania under visible light. *Research on Chemical Intermediates*, 37(1), 91–102. <https://doi.org/10.1007/s11164-010-0232-4>
- Yoneyama, H. (1997). Photoreduction of carbon dioxide on quantized semiconductor nanoparticles in solution. *Catalysis Today*, 39(3), 169–175. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(97\)00098-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(97)00098-9)
- Zeng, S., Baillargeat, D., Ho, H.-P., & Yong, K.-T. (2014). Nanomaterials enhanced surface plasmon resonance for biological and chemical sensing applications. *Chemical Society Reviews*, 43(10), 3426. <https://doi.org/10.1039/c3cs60479a>
- Zhang, J., Zhong, Z., Cao, X.-M., Hu, P., Sullivan, M. B., & Chen, L. (2014). Ethanol Steam Reforming on Rh Catalysts: Theoretical and Experimental Understanding. *ACS Catalysis*, 4(2), 448–456. <https://doi.org/10.1021/cs400725k>
- Zhao, C., Krall, A., Zhao, H., Zhang, Q., & Li, Y. (2012). Ultrasonic spray pyrolysis synthesis of Ag/TiO₂ nanocomposite photocatalysts for simultaneous H₂ production and CO₂ reduction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(13), 9967–9976. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.04.003>
- Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F., & Stucky, G. D. (1998). Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science*, 279(5350), 548–552. <https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>
- Zhao, Dongyuan, Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B. F., & Stucky, G. D. (1998). Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *Journal of the American Chemical Society*, 120(24), 6024–6036. <https://doi.org/10.1021/ja974025i>

- Zhao, Dongyuan, Sun, J., Li, Q., & Stucky, G. D. (2000). Morphological Control of Highly Ordered Mesoporous Silica SBA-15. *Chemistry of Materials*, 12(2), 275–279. <https://doi.org/10.1021/cm9911363>
- Zhao, X. S., Lu, G. Q. (Max), & Millar, G. J. (1996). Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35(7), 2075–2090. <https://doi.org/10.1021/ie950702a>
- Zhong, Z., Chen, F., Ang, T.-P., Han, Y., Lim, W., & Gedanken, A. (2006). Impact of Growth Kinetics on Morphology and Pore Structure of TiO₂ One-Pot Synthesis of Macroporous TiO₂ Microspheres. *Inorganic Chemistry*, 45(12), 4619–4625. <https://doi.org/10.1021/ic052080j>
- Zhou, Y., Tian, Z., Zhao, Z., Liu, Q., Kou, J., Chen, X., Gao, J., Yan, S., & Zou, Z. (2011). High-Yield Synthesis of Ultrathin and Uniform Bi₂WO₆ Square Nanoplates Benefitting from Photocatalytic Reduction of CO₂ into Renewable Hydrocarbon Fuel under Visible Light. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3(9), 3594–3601. <https://doi.org/10.1021/am2008147>