

REAL ACADEMIA DE CIENCIAS
EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

QUIMICA CON LUZ. CONVERSION DE LUZ SOLAR EN COMBUSTIBLES
RENOVABLES

DISCURSO LEÍDO EN EL ACTO DE SU RECEPCIÓN COMO
ACADÉMICO DE NÚMERO POR EL

EXCMO. SR D. HERMENEGILDO GARCÍA GÓMEZ

Y CONTESTACIÓN DEL

EXCMO. SR D. AVELINO CORMA CANÓS

EL DÍA 26 DE FEBRERO DEL 2025



MADRID

Domicilio De La Academia

Valverde, 22

ÍNDICE

PREFACIO	7
1. NATURALEZA DE LA LUZ Y FOTOQUÍMICA.	15
1.1 La luz desde la perspectiva química	15
1.2 Interacción de la luz con la materia	18
1.3 Fotoquímica de complejos metálicos	20
1.4 Fotoquímica del complejo tris(2,2'-bipiridil)rutenio (II)	21
2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES PARA EL ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE REACCIONES FOTOQUÍMICAS.	28
2.1 Espectroscopía de emisión	28
2.2 Técnicas de destello láser	21
3. CONVERSIÓN DE LUZ EN ENERGÍA QUÍMICA.	38
3.1 Combustibles fósiles y cambio climático	3
3.2 Electricidad verde para la producción de combustibles renovables.	43
3.3 El papel de la fotosíntesis natural recargando la batería del planeta.	46
3.4 Efecto invernadero del CO ₂ produciendo el calentamiento global.	49
4. COMBUSTIBLES SOLARES.	55
4.1 El Sol como fuente de energía para la producción de combustibles.	56
4.2 La biomasa como fuente de combustibles sostenibles.	56
4.3 El Hidrógeno verde como vector de energía.	58
5. SEMICONDUCTORES EN FOTOQUÍMICA.	63
5.1 Óxidos semiconductores y sus limitaciones.	63

5.2 Fotoquímica en el interior de zeolitas.	66
6. MATERIALES RETICULARES ORGANICOS PARA LA PRODUCCIÓN FOTOQUÍMICA DE COMBUSTIBLES SOLARES.	72
6.1 Materiales reticulares metal-orgánicos.	72
6.2 Estado de separación de cargas fotoinducido en MOFs.	75
6.3 Oportunidades de los MOFs para la conversión de luz solar.	77
6.4 Optimización de la actividad fotoquímica por control del ligando.	81
6.5 Optimización de la actividad fotoquímica mediante control del metal.	86
6.6 Optimización de la actividad fotoquímica mediante co-catalizadores.	88
6.7 Materiales eficientes para la ruptura fotoquímica del agua y la generación de hidrógeno solar.	90
7. VIABILIDAD DE LA RUPTURA DEL AGUA CON LUZ SOLAR.	97
7.1 Análisis tecno-económico de la ruptura fotoquímica del agua.	97
7.2 Consideraciones generales sobre la ruptura fotoquímica del agua.	99
7.3 Inspirándose en la Naturaleza.	106
8. OTROS COMBUSTIBLES SOLARES.	111
8.1 Combustibles solares provenientes de la reducción del CO ₂	111
8.2 Reducción fotoquímica de N ₂ a amoníaco.	119
9. CONCLUSIONES.	118
10. REFERENCIAS.	130
AGRADECIMIENTOS.	138
DISCURSO DE CONTESTACIÓN DEL EXMO SR. D. AVELINO CORMA CANOS	140

“La ciencia es orgullosa por lo mucho que ha descubierto; la sabiduría es humilde porque no sabe más.”

William Cowper

“Daría todo lo que sé por la mitad de lo que ignoro.”

Rene Descartes

Excelentísimo Sr. Presidente de la Real Academia de Ciencias Exactas,
Físicas y Naturales

Excelentísimos Sras. y Sres. Académicos,

Familiares, amigos, colegas, compañeros, señoras y señores:

Cuando analizo por qué estoy aquí en este momento, ante ustedes, no puedo dejar de pensar la aventura maravillosa y repleta de experiencias bellas y enriquecedoras que ha supuesto vivir. La mayor parte del mérito, si se le puede llamar así, de lo que he vivido ha sido de otras personas que, dando más que recibiendo, han influido poderosamente en mí y han conformado lo que he llegado a ser. En este momento quiero mencionar a mi primera familia, a mis padres que pusieron todo su empeño en la educación de sus hijos y tenían como principal motivación que llegaran a ser personas con valores, honestas y formadas que pudieran contribuir al bienestar de los más próximos y de esta manera a la sociedad en general. De ellos recibí lo que nunca les podré devolver en la medida que merecen. Eran tiempos en el que estudiar no era siquiera común y en los que no había colegio en mi pueblo, por lo que tuve que ingresar con ocho años en un internado en Onteniente.

De esos años, los recuerdos que tengo son muchos y buenos. Allí descubrí el estudio y me maravillaba de que yo pudiera ser capaz de aprender y comprender fenómenos que había costado años de grandes genios en ser entendidos y explicados. Las Matemáticas, la Física, la Química, la Filosofía era disciplinas que producían en mí asombro y estupefacción. Me sorprendía con admiración como estableciendo una relación entre presión y volumen se podía llegar a proponer que los gases estaban formados por moléculas y que un número de ellas sea cual fuese su naturaleza siempre ocupaba el mismo volumen a una presión y temperatura. Y así, la Mecánica Newtoniana con las fuerzas y sus efectos, pasando por la Geografía y la Historia eran conocimientos que adquiría con gran agrado. Muchas de las habilidades, actitudes e idiosincrasia los desarrollé en esa época de cambio de la niñez a la adolescencia.

Tras el periodo del internado en Onteniente, el ingreso en el Colegio Mayor San Juan de Ribera supuso un cambio radical, de plena libertad y espíritu crítico, pero sin abandonar la emoción por el estudio y el amor por el trabajo. Allí comprendí la importancia de la cultura y el intercambio libre de ideas para el desarrollo integral de la personalidad y descubrí junto a los *Beatles*, los *Rolling Stones*, *Pink Floyd* y otros grupos de rock, la belleza de la música clásica que desde entonces me ha acompañado constantemente durante las horas de estudio y en mi trabajo. En el Colegio Mayor en las horas del café jugando al dominó se formaron mis mejores amigos, cuya amistad ha perdurado a través de las vicisitudes de la vida. Tengo un recuerdo especial hacia Jaime Prats que siendo un amigo fiel que conocía mis sentimientos más íntimos nos dejó durante la pandemia del COVID19. Los primeros años en la Facultad de Químicas de Valencia supusieron un gran choque hasta conseguir encontrar el sitio y definir los objetivos que quería conseguir tras la licenciatura y en la carrera científica.

Decisivo en mi carrera científica, y en todo mi devenir fue el encontrar a mi amigo y maestro, el Profesor Miguel Angel Miranda Alonso, también colegial del Colegio Mayor San Juan de Ribera, que habiendo realizado su Tesis doctoral en el Consejo Superior de Investigaciones Científicas bajo la dirección del Prof. Roberto Martínez Utrilla sobre la fotoquímica de esteres y lactonas aplicada a la síntesis de heterociclos, volvía ese año de una estancia postdoctoral en Saarbrücken con el Prof. Heinz Dürr donde estudio sistemas fotocrómicos. Tras su incorporación al departamento de Química Orgánica y Farmacéutica de la recién creada Facultad de Farmacia de Valencia, Miguel Angel confió en mí y fue valiente como para acogerme bajo su dirección a pesar de recomendaciones no siempre muy favorables. Él fue el director de mi tesis doctoral que versó sobre la fotoquímica de ésteres de enol y su aplicación a la síntesis de cromonas que defendí en 1983. Pero además, el Prof. Miranda me introdujo en la "*Honduras Gang*" como los definió el Prof. Waldemar Adam, a la sazón director del Institute für Organische Chemie de la Universidad de Würzburg. La *Honduras Gang* estaba constituido por un grupo de investigadores, jóvenes en el aquel momento, que siendo valencianos o habiendo estudiado en la Universidad de Valencia en la misma promoción o en promociones consecutivas, coincidieron en el

Consejo Superior de Investigaciones Científicas como doctorandos entre los años 1974-1979. Entre estos miembros del *Honduras Gang* estaba el Prof. Jaime Primo Millo que habiendo también realizado una estancia postdoctoral en Heidelberg había vuelto a Valencia para dirigir el Departamento de Química Orgánica en la Escuela Superior de Ingenieros Industriales que iniciaba su andadura en aquel entonces. El Prof. Primo fue el que me contrató recién acabado el doctorado en la Universidad Politécnica de Valencia que ha sido la institución donde he podido realizar mi actividad profesional. El resto de componentes del *Honduras Gang* los introduciré más adelante, para centrarme ahora en “mi tío” como lo llaman algunos, el Prof. Primo Millo, quien, por cierto, fue el Catedrático más joven de España en una Escuela Superior de Ingeniería con tan solo 27 años y que, con una visión de la investigación excepcional y gran generosidad personal, supo crear en la Universidad, primero un departamento de química y después un Instituto de Tecnología Química (ITQ) que se convirtió en referencia mundial en el campo de la catálisis. Junto con Miguel Angel Miranda y Jaime Primo, el Profesor Vicente Fornés en el ITQ me ha ayudado en toda mi carrera, enseñando que es posible compatibilizar una exigente actividad profesional con el disfrute y la *belle vie*. La puntualidad en la comida en la Flor y la sobremesa en esas comidas serán recordados siempre como los momentos mejores del día.

Finalmente, el miembro que completa la *Honduras Gang* es mi gran maestro, el Excelentísimo Sr. Profesor D. Avelino Corma Canós. Del Profesor Avelino Corma he aprendido muchísimo y a él le debo los reconocimientos que he recibido. Debo mencionar también a Brisa Gómez, la mujer de Avelino y su lado más humano, a la que he de agradecer siempre su consideración y apoyo. Él ha sido junto con los Profesores D. Arturo Romero Salvador y D. Manuel Aguilar Benítez de Lugo los valedores en la Academia de mi candidatura y a los que debo el honor de estar hoy aquí. Quiero agradecer al Profesor Arturo Romero gran experto en ingeniería química con el que comparto el interés por la aplicación de la catálisis a la recuperación del medio ambiente, en particular, el tratamiento de suelos contaminados que haya tenido a bien presentar mi candidatura a la Academia. Del Profesor Aguilar Benítez de Lugo destaca su extensísimo curriculum enfocado al avance

del conocimiento de la Física de altas energías, sobresaliendo entre otras muchas contribuciones el haber participado en la construcción del detector CMS para el acelerador LHC del CERN que ha permitido detectar en el 2012 el bosón de Higgs. Comparto con el Profesor Aguilar el interés por el estudio de la interacción de la energía con la materia, aunque en mi caso me he centrado en procesos de baja energía como es la conversión de la energía solar en energía química. Le agradezco igualmente el haber presentado mi candidatura a la real Academia de Ciencias Matemáticas, Físicas y Naturales.

Siguiendo la tradición en el discurso de ingreso en la Real Academia de Ciencias, haré una breve reseña de los logros de mi predecesor en la medalla número 16, el Excelentísimo Sr. D. Antonio Hernando Grande que ingresó en la Academia como miembro numerario el 25 de enero del 2000 y que pasó a ser miembro supernumerario en noviembre del 2022. Aunque no he llegado a conocerlo personalmente, queda patente que los estudios del Profesor Hernando Grande han contribuido significativamente al conocimiento de las propiedades magnéticas de los materiales y sus aplicaciones.

El Profesor Hernando Grande fue nombrado en 1980 Catedrático de Magnetismo de la Materia en la Universidad Complutense de Madrid y fue fundador del Instituto de Magnetismo Aplicado de la misma Universidad. El título del Instituto revela el interés continuado del Profesor Hernando Grande en hacer compatible la investigación básica con la aplicación de estos conocimientos. De esta manera, en su vida profesional, junto con la dirección de proyectos de investigación, el Profesor Hernando Grande ha destacado por el gran número de contratos, más de una treintena, que ha desarrollado para empresas, mostrando que un gran investigador no desdeña abordar problemas reales del sector productivo y que la transferencia de conocimientos e innovación desde los investigadores a empresas es una actividad importante en la creación de riqueza en un país avanzado y es la forma en que la Universidad puede devolver a la sociedad los recursos que ésta ha puesto en sus manos. Su discurso de ingreso en la Academia titulado "Imanes: su misterioso atractivo y su utilidad" es una buena prueba de la forma de abordar los dos aspectos, fundamentales y aplicados, del fenómeno del magnetismo.

El Profesor Hernando Grande ha tenido una muy destacada actividad investigadora que se puede cuantificar en más de cuatrocientos artículos en revistas científicas de gran prestigio como *Physical Reviews* y *Physical Reviews Letters* y el haber participado en más de cien conferencias. La labor del Profesor Hernando Grande ha sido reconocida, además de por la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, con la cátedra BBVA en la Universidad de Cambridge en 1993 y con varios premios y distinciones como la medalla de oro al Fomento de la Invención de la Fundación García-Cabrerizo, Premio TALGO a la Innovación Tecnológica 2001 y la membresía de Honor de la Sociedad Española de Materiales, 2002. Además, el Profesor Hernando Grande fue honrado con un Doctorado Honoris Causa por la Universidad del País Vasco en 2002. Su labor formativa se demuestra con las más de veinte Tesis doctorales dirigidas y la extensa escuela que creó en su Departamento e Instituto de Investigación.

Recibo con honor esta Medalla 16 de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales y espero poder contribuir al engrandecimiento de dicha Academia como lo hizo mi predecesor y aprender de él la compatibilización de estudios fundamentales con la aplicación de estos conocimientos a la búsqueda de soluciones a problemas reales de interés.

Dijo Dios: «Haya luz», y hubo luz. Vio Dios que la luz estaba bien, y apartó Dios la luz de la oscuridad; y llamó Dios a la luz «día», y a la oscuridad la llamó «noche». Y atardeció y amaneció: día primero.

Gen. 1, 3-5

1. NATURALEZA DE LA LUZ Y FOTOQUIMICA.

1.1 La luz desde la perspectiva química.

En el primer libro de la Biblia, en el primer capítulo del Génesis referido a la Creación se habla de que la primera energía creada fue la luz. *“Hágase la luz y la luz se hizo. Se separó el día de la noche”* (Gen. 1, 3-4). La luz a través de la fotosíntesis natural es la energía de la vida en el planeta y la interacción de la luz con la materia es el fenómeno fisicoquímico que transforma esa energía electromagnética en energía química y promueve la síntesis de biomoléculas para sustento de los seres que la habitan.¹

Sin embargo, a pesar de los enormes avances de la Ciencia en los últimos 150 años, la luz sigue planteando incógnitas y preguntas fundamentales que aún están por resolver.² Postulados como el primer principio de la relatividad donde la velocidad de la luz se considera una constante universal y cuyo valor no se puede alcanzar ni superar por ningún cuerpo con masa,³ o como el principio de *de Broglie* sobre la dualidad corpúsculo-onda que aplica a la luz,⁴ siguen representando retos para el profesor que explica la naturaleza de la luz y para los alumnos que intentan comprenderla. Preguntas como ¿por qué no puede haber una velocidad superior a la de la luz? o ¿por qué el mismo fenómeno físico se considera en situaciones diferentes bien un corpúsculo (*fotón*) o bien una fluctuación electromagnética (onda)? no tienen respuesta o explicación lógica, pero al asumirse como principios físicos permiten explicar otros fenómenos y procesos.

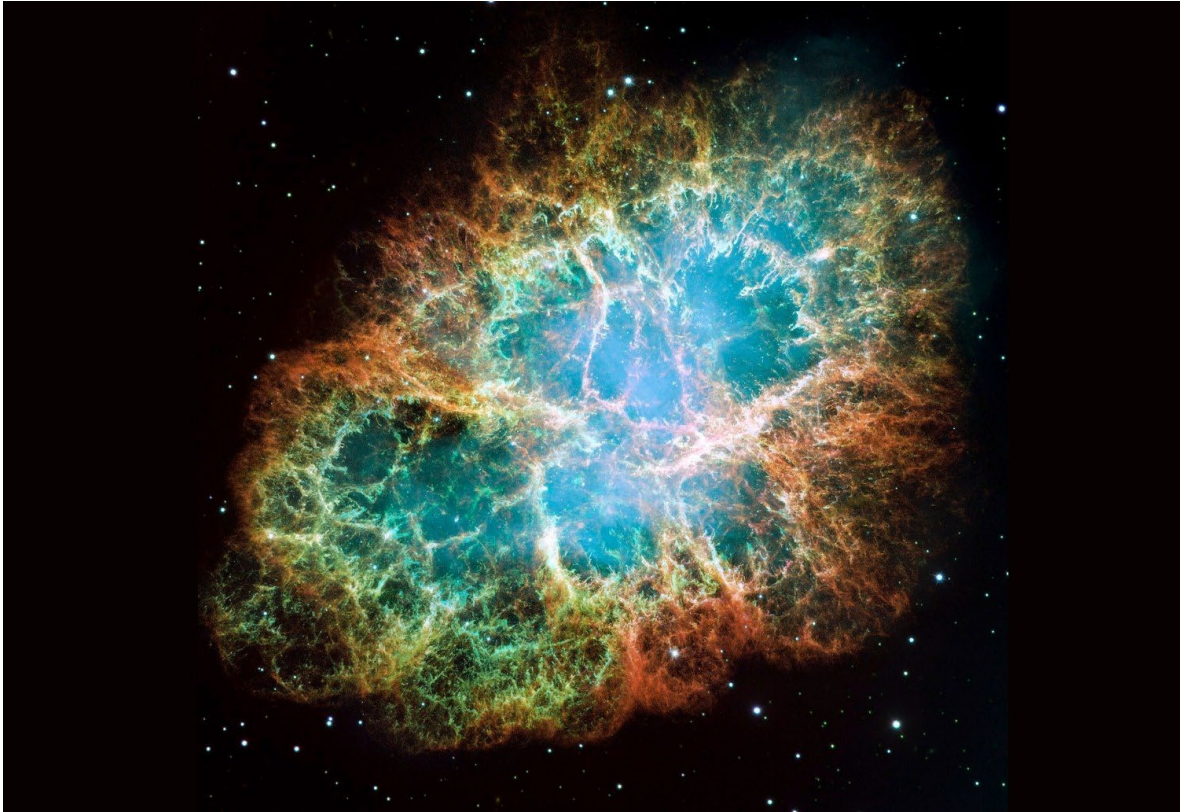


Figura 1. Imagen de la Nebulosa de Cáncer situada a 6300 años luz de la Tierra tomada por el telescopio Hubble

(http://hubblesite.org/gallery/album/nebula/supernova_remnant/pr2005037a/).

Así una de las propiedades de la luz es su capacidad de interaccionar con cualquier forma de materia, bien sean átomos, moléculas o materiales. Dependiendo de la zona de frecuencias de las ondas electromagnéticas, el efecto que producen en la materia varía desde la ionización de cualquier electrón en la entidad química en el caso de rayos γ , al calentamiento mediante el aumento de las frecuencias de rotación y vibración de enlaces en la radiación microondas.⁵ La **Figura 2** muestra el espectro de radiaciones electromagnéticas y los efectos que esta produce en la materia.

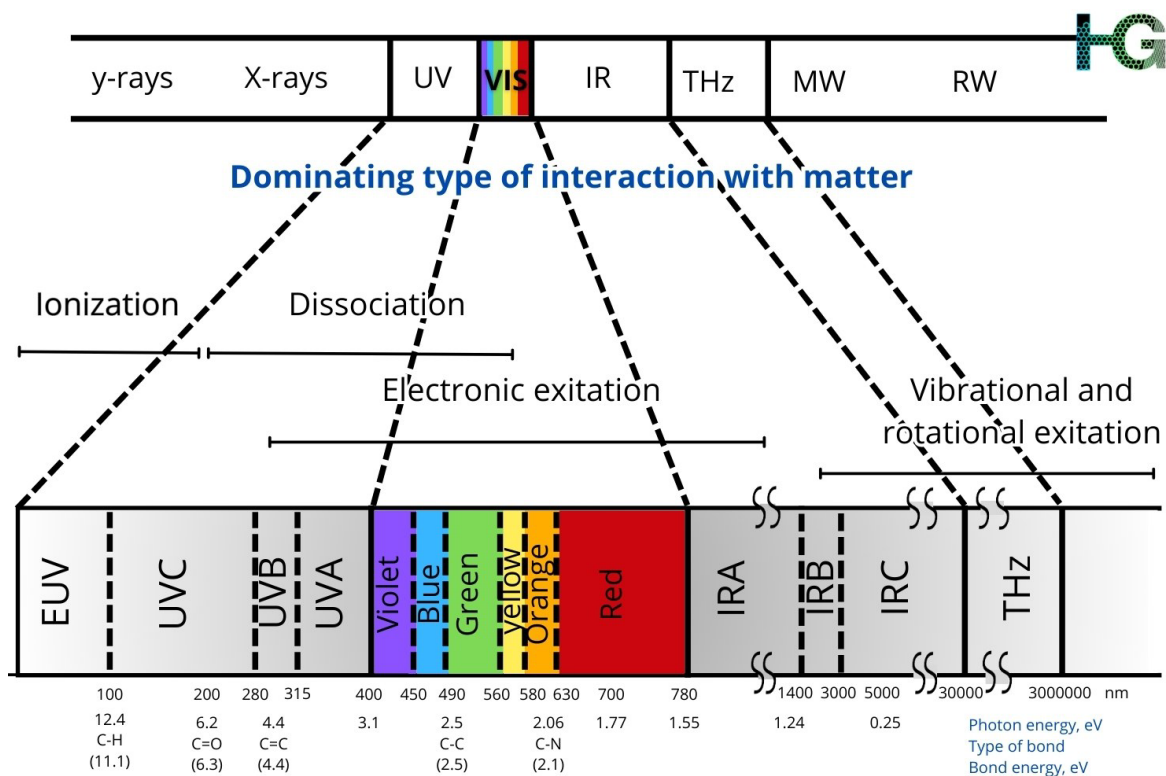


Figura 2. Espectro electromagnético y los efectos que produce en la materia. La figura muestra una expansión de la región que es capaz de producir saltos electrónicos en las moléculas y en la materia.

Como químico interesado en la estructura de la materia y su reactividad, la luz de longitudes de onda en la zona del ultravioleta, visible e infrarrojo cercano tiene la importancia de promover cambios (“*excitación*”) en los niveles electrónicos de las capas de valencia, lo que inevitablemente lleva a la alteración de los enlaces de la materia excitada que están formados por estos electrones. Para el químico es, por tanto, la luz una forma de energía que puede llevar a cabo reacciones. Comparada con otras formas de energía, como el calor, el potencial electroquímico, ultrasonidos, etc, la luz se caracteriza por su control espectral, espacial y temporal. Ello significa que la luz puede producir efectos diferentes dependiendo de su longitud de onda y energía (“*control espectral*”), puede promover cambios en las zonas irradiadas, sin afectar a las zonas oscuras (“*control espacial*”) y puede producir el cambio durante el tiempo que dura la iluminación (“*control temporal*”). Todas esas propiedades hacen de la radiación electromagnética un tipo de

energía con propiedades únicas en comparación a otras energías sin variación espectral, adireccionales (calentamiento por difusión) y que no se pueden administrar de forma tan rápida como la luz que puede generarse en destellos o pulsos de muy corta duración.

1.2 Interacción de la luz con la materia

Para la presente exposición es de especial importancia la radiación natural que llega a la superficie terrestre procedente del Sol y que corresponde a las regiones del espectro electromagnético del ultravioleta cercano, visible e infrarrojo cercano (**Figura 2**). Estas regiones del espectro electromagnético producen el mismo efecto cuando interaccionan con la materia, que consiste en la excitación de los electrones más externos y de mayor energía en la molécula o material. Este salto es el fenómeno físico más rápido conocido para la materia y su comprensión se basa en los principios de la Química Cuántica que explica cómo es la interacción de la luz con la materia.

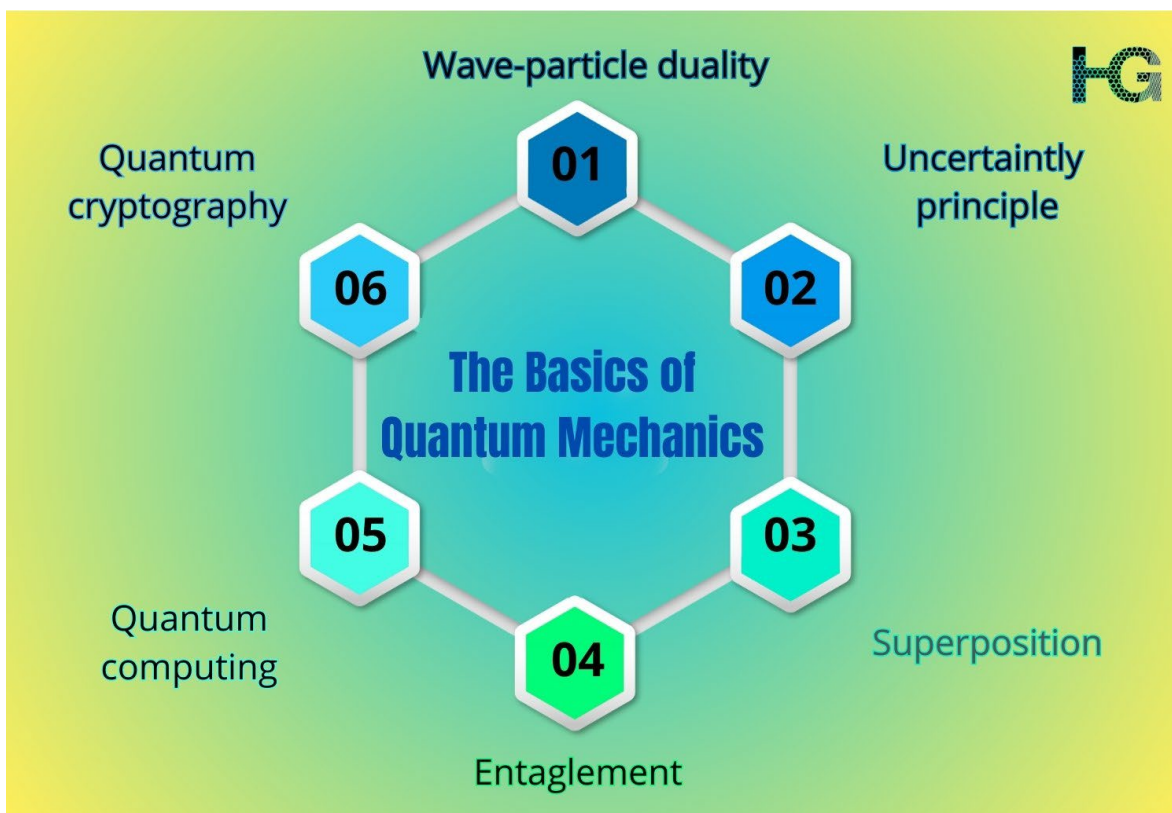


Figura 3. Ilustración indicando los principios en los que se basa la Mecánica Cuántica

Los principios de la Química Cuántica (**Figura 3**) indican que los electrones en un compuesto o material se encuentran ocupando diferentes estados caracterizados por una distribución espacial de densidad electrónica y por una energía. La absorción de un fotón en la región ultravioleta, visible o infrarrojo cercano produce el salto de un electrón desde el nivel más alto en energía (capa de valencia) a un estado electrónico posible desocupado de energía superior. Este estado electrónico excitado tiende a decaer y relajarse de vuelta al estado fundamental, pero estos procesos, que implican la pérdida progresiva de la energía del fotón, tienen lugar en una escala de tiempos considerablemente más larga que el proceso de absorción de un fotón que ocurre en unos pocos femtosegundos (10^{-15} s). Así la desactivación tras absorción de energía tiene lugar en la escala de tiempos que abarca desde los pico- (10^{-12} s) hasta los milisegundos (10^{-3} s), siendo más común la desactivación en microsegundos (10^{-6} s). Entre los micro y los milisegundos, los procesos fotofísicos de

decaimiento de los estados excitados se solapan con los procesos químicos más rápidos posibles y que frecuentemente implican ruptura de un enlace, transposición de átomos y transferencia de electrónica, entre otros procesos.

1.3 Fotoquímica de complejos metálicos

Los principios de la fotoquímica como ciencia, desarrollados a mediados de los años 60 y 70, se basaron en el estudio del comportamiento de las moléculas orgánicas y de complejos de coordinación en disolución.⁶ En estos primeros estudios se pretendía que el medio fuera lo más isotrópico y uniforme posible, siendo las moléculas en disolución un sujeto adecuado para la comprensión de los principios básicos de la fotoquímica. Entre las conclusiones a que dieron lugar esos estudios iniciales para el caso de complejos metálicos se encuentra el que la excitación fotoquímica en ligandos orgánicos aromáticos o en las bandas de absorción nuevas características del solapamiento de orbitales metal-ligando da lugar a estados electrónicos excitados que en una gran parte de los casos se describen apropiadamente como la transferencia interna de electrones del ligando orgánico rico en densidad electrónica al catión metálico pobre en ellos. De esa manera, la absorción de un fotón en los complejos metálicos de coordinación da lugar a estados excitados que corresponden en muchos casos a una transferencia de densidad electrónica del ligando al metal (**Figura 4**).

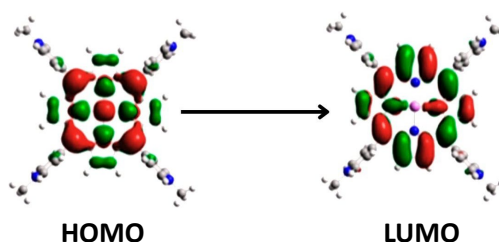


Figura 4. Densidad electrónica del HOMO y LUMO en un complejo metálico de porfirina. La flecha indica la transición electrónica que puede ocurrir por absorción de un fotón, promocionando un electrón desde el HOMO al LUMO.

Una consideración complementaria para entender la excitación fotoquímica de los complejos metálicos de coordinación es considerar que el orbital ocupado de mayor energía (HOMO) del complejo está constituido por el ligando y que el orbital desocupado de menor energía (LUMO) del complejo son los orbitales vacíos del catión metálico y que la absorción de un fotón de mayor energía que la diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO produce el salto de un electrón desde el HOMO en el ligando al LUMO del metal.

1.4 Fotoquímica del complejo tris(2,2'-bipiridil)rutenio (II)

Un ejemplo paradigmático de este comportamiento fotoquímico es el del complejo de tris(2,2'-bipiridil)rutenio (II) que constituye un complejo de referencia en muchos estudios.⁷ Las investigaciones con este complejo de rutenio concluyeron que la transferencia de carga ligando (bipiridilo) al metal (ión rutenio dipositivo) es muy eficiente, superior a un rendimiento cuántico del 25 %, y en ciertas condiciones próximo al 100 %. Además, el tiempo de vida de este estado excitado de transferencia de carga, como consecuencia de su multiplicidad triplete, es también muy largo, del orden de decenas de microsegundos y en determinadas condiciones cientos de microsegundos.⁸ Esta escala de tiempos es inusualmente larga para estados electrónicos excitados, los cuales cuando presentan una multiplicidad de espín de singlete suelen sufrir desactivación en unos pocos nanosegundos, es decir, en torno a diez mil veces más rápidamente que el estado excitado de este complejo metálico de coordinación. Estas propiedades fotofísicas del $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ se resumen en el diagrama de Jablonski que se indica en la **Figura 5**.

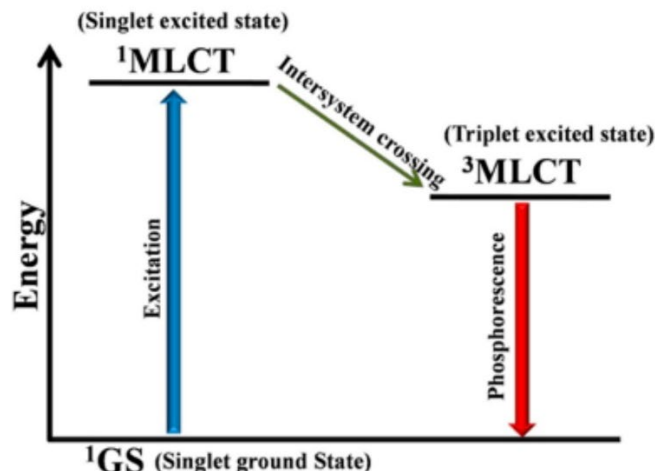


Figura 5. Diagrama de Jablonski para el $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ indicando como la absorción de un fotón por parte del complejo lleva inicialmente al estado excitado singlete que decae al estado excitado triplete y puede llegar a emitir un fotón de fosforescencia a partir de este estado para alcanzar, finalmente, el estado fundamental.

Las reacciones (foto)químicas requieren de fenómenos de difusión de moléculas y de choque entre ellas. Estos fenómenos de difusión de moléculas en disolventes ocurren en la escala de tiempo de microsegundos. De esta manera, el estado excitado triplete del $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, generado por absorción de un fotón de longitud de onda igual o menor a los 500 nm, alcanza los tiempos requeridos para que ocurran reacciones químicas de sustratos presentes en el medio con estos estados electrónicos excitados tripletes de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$.

En particular, cuando en la disolución acuosa, junto con el $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ se encuentra una amina como dador de electrones o una especie aceptor de electrones como el metilviológico, se produce una reacción de transferencia electrónica entre el $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ triplete y los sustratos en el estado fundamental, generándose iones radicales de ambas especies. Ese fenómeno es justo la esencia de la fotoquímica, producir transformaciones con la luz, produciendo especies reactivas en sustratos que han colisionado con estados excitados del sensibilizador. Así, los iones radicales de los sustratos originados por reacción con el $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ en su estado excitado son especies reactivas, que una vez formadas continúan evolucionando, generalmente separando el ión y el radical, siendo una reacción habitual la eliminación de un protón y la generación de un radical orgánico. La **Figura 6**

ilustra estos procesos fotoquímicos que, a diferencia de los fenómenos fotofísicos, dan lugar a la ruptura y formación de enlaces con la transformación de un sustrato en un producto diferente.

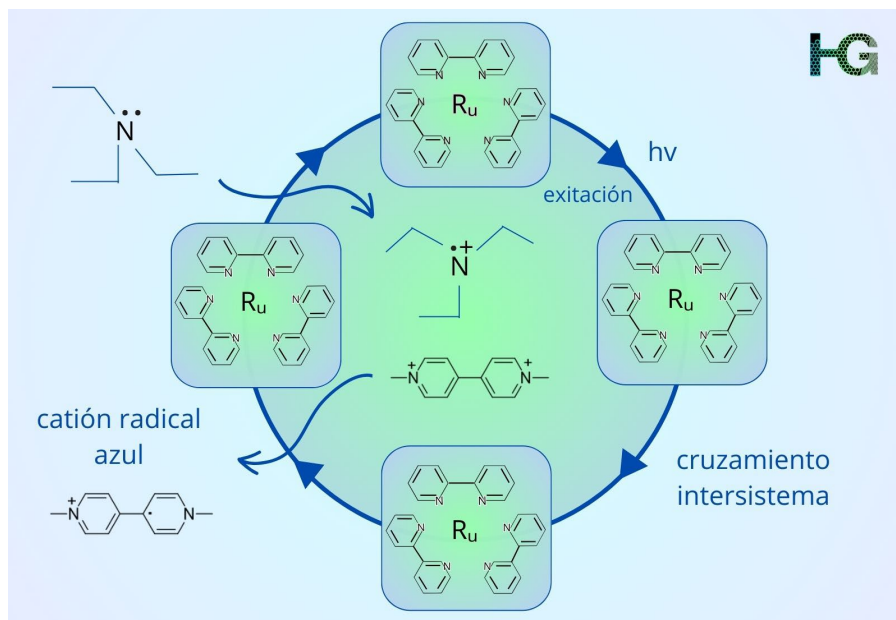


Figura 6. Mecanismo de una reacción de transferencia electrónica fotoinducida donde el complejo de rutenio (II) trisbipiridilo forma el catión radical del metil viológeno, pasando a un complejo de rutenio (III), el cual revierte al complejo inicial en presencia de la trietilamina como agente donador de electrones.

En esos primeros estudios de fotoquímica, el objetivo principal era el conocimiento básico y la comprensión de los fenómenos y procesos que tienen lugar y se derivan de la absorción de un fotón. De hecho, la fotofísica y la fotoquímica se desarrollaron como consecuencia de la mecánica cuántica y la comprensión de que los estados electrónicos permitidos en átomos y moléculas están cuantizados, con una energía y una distribución de densidad electrónica precisas. Los estados electrónicos excitados generados en el proceso de absorción de un fotón son de tiempo de vida corta, sufriendo desactivación por diferentes mecanismos. Entre los posibles procesos de desactivación se encuentra la emisión de fotones, la desactivación no radiativa mediante relajación vibracional, pero también mediante reacciones químicas, implicando ruptura y formación de enlaces. Este

último camino de desactivación es que el ahora, en el siglo XXI, se quiere dominar porque debe poder permitir la conversión de la luz solar natural en energía química.

Aunque no es el único proceso fotoquímico, la transferencia electrónica fotoinducida entre una especie excitada, el $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ en este caso, y un sustrato que acepta o da electrones, es un proceso general que también ocurre en otros muchos casos, incluyendo moléculas orgánicas, colorantes, otros complejos metálicos y, también, en materiales no solubles como, por ejemplo, los materiales metal-orgánicos que se comentan en el Capítulo 6. De hecho, las consideraciones que se han hecho sobre el comportamiento del $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ sirven para comprender el comportamiento fotoquímico de los materiales metal-orgánicos que presenta analogías importantes con estos complejos moleculares.

“Though human ingenuity may make various inventions which, by the help of various machines answering the same end, it will never devise any inventions more beautiful, nor simpler, nor more to the purpose than Nature does; because in her inventions nothing is wanting, and nothing is superfluous.”

Leonardo da Vinci

when you can measure what you are speaking about, and express it in numbers, you know something about it. But when you cannot express it in numbers, your knowledge is of a meager and unsatisfactory kind.

Lord Kelvin

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES PARA EL ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE REACCIONES FOTOQUÍMICAS.

Como se ha comentado anteriormente, la comprensión de los fenómenos fotofísicos y fotoquímicos que ocurren cuando un fotón es absorbido por una molécula o un material se basa en los principios de la mecánica cuántica y en la existencia de estados electrónicos transitorios caracterizados por una distribución de densidad electrónica espacial y una energía. Junto a la teoría cuántica de la materia, la fotoquímica realizó un avance sustancial con el desarrollo de técnicas experimentales que permiten detectar y estudiar el comportamiento de los estados electrónicos excitados y de las especies químicas que derivan de ellos como intermedios de reacción.

2.1 Espectroscopía de emisión

De entre estas técnicas, la espectroscopía de emisión aplicada a moléculas en disolución permite detectar estados electrónicos excitados, fundamentalmente el primer estado excitado singlete y, a veces, el primer estado electrónico triplete. La **Figura 5**, mostró un diagrama de Jablonski para el caso del complejo de rutenio trisbipiridilo. El nombre de estos diagramas se debe al físico ucraniano, nacionalizado polaco y luego suizo, Aleksander Jablonski (**Figura 7**). Estos diagramas proporcionan una explicación al fenómeno de la fluorescencia molecular, y la relación entre las longitudes de onda de excitación y de emisión.



Alexander Jablonski
(1898-1980)

Figura 7. Fotografía del fotofísico suizo Alexander Jablonski y un mapa de la región de Ucrania donde nació (Jarkov) que entonces correspondía a la Rusia Imperial.

Según esta propuesta, la absorción por parte de una molécula en estado fundamental singlete de un fotón de energía mayor a la necesaria para alcanzar el primer estado excitado singlete produce una transición electrónica en la molécula o material a un estado electrónico de mayor energía. Este estado inicial sufre una desactivación rápida en la escala de tiempos de picosegundos al primer estado excitado electrónico singlete. Los procesos de excitación y desactivación hasta el primer estado excitado son tan rápidos que se mantiene la multiplicidad de espín de la molécula inicial. De hecho, el fenómeno físico de absorción de un fotón, conversión de la energía de una onda electromagnética en energía electrónica en una molécula o material, es el proceso físico más rápido conocido y tiene lugar en unos pocos femtosegundos. A partir de ahí, la molécula excitada sufre una relajación en picosegundos, experimentando una rápida relajación debido al solapamiento

de energía y distribución electrónica en los estados electrónicos superiores. Pero la diferencia de energía entre el estado fundamental y el primer estado excitado es la más grande, comparativamente mucho mayor a la diferencia de energía en los procesos anteriores y su relajación por pérdida de energía es más difícil, haciendo que el primer estado excitado tenga un tiempo de vida del orden de unos pocos nanosegundos.

Como indica el diagrama de Jablonski, este salto entre el primer nivel excitado y el estado fundamental inicial puede ocurrir emitiendo un fotón de energía menor que el que fue absorbido. Pues bien, estos fotones emitidos pueden ser detectados mediante un tubo fotomultiplicador, por lo que es posible realizar su espectro de emisión. El instrumento es generalmente denominado espectrofluorímetro (**Figura 8**) porque la emisión de un fotón entre estados de la misma multiplicidad de espín es conocida como *fluorescencia*.

Estos equipos de fluorescencia poseen dos monocromadores y permiten registrar tanto los espectros de fluorescencia que presentan la variación del número de fotones emitidos en función de su longitud de onda, como los espectros de excitación que indican como de eficiente son los fotones que se absorben para producir la fluorescencia.

Junto a los espectrofluorímetros, otro equipo que lo complementa es el de tiempos de vida de emisión que permite determinar el perfil temporal de la intensidad de la emisión de fotones, del cual se deducen los tiempos de vida del primer estado excitado.

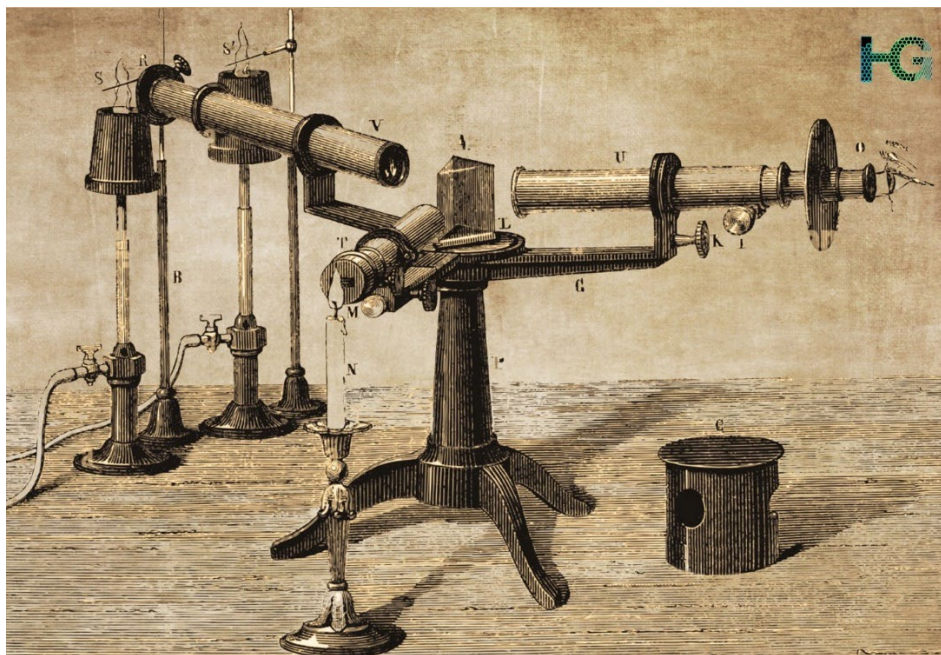


Figura 8. Uno de los primeros espectrofluorímetros que fueron empleados para detectar la emisión de compuestos en disolución.

La sensibilidad de los equipos de emisión es tan elevada que son capaces de medir la emisión de un único fotón y de esta manera, al igual que la emisión entre estados excitados singletes, se puede medir la emisión desde un estado excitado triplete a un singlete. Este último fenómeno se denomina *fosforescencia* y puede ocurrir porque el tiempo de vida de nanosegundos del primer estado excitado singlete es lo suficientemente largo como para que algunas moléculas decaigan en energía convirtiendo su estado singlete en un estado triplete, el cual de acuerdo con la regla de Hund tiene una energía menor.⁹ Este proceso denominado *cruzamiento intersistema* es más improbable y está prohibido por la regla de selección, pero el número de fotones y moléculas es tan elevado que, aunque con una probabilidad baja, puede llegar a ocurrir.

El cruce de espines da lugar al primer estado triplete que es siempre un estado electrónico excitado cuando el estado fundamental es singlete con pares de electrones apareados que es la configuración habitual. Pues bien, el decaimiento del estado excitado triplete al singlete puede ocurrir también de forma emisiva, generándose un fotón que se denomina de fosforescencia. La intensidad de la fosforescencia es generalmente muy baja,

puesto que requiere que se viole el *principio de la conservación de espín*. Además, como debe producirse en la emisión otro cruzamiento de espines, de triplete a singlete, el tiempo de vida del triplete es mucho mayor que el de singlete, alcanzando típicamente los microsegundos. La sensibilidad tan alta de las técnicas de emisión permite también la medida de los espectros de fosforescencia y los correspondientes tiempos de vida de los tripletes.

2.2 Técnicas de destello láser.

Las técnicas de emisión permiten detectar los primeros estados electrónicos excitados, bien sean singlete o triplete, en los casos en que estos estados son emisivos, lo cual es general para singletes y más particular para estados tripletes. Estas técnicas de emisión han sido muy válidas y permiten establecer cuál es el comportamiento de estos estados electrónicos en diferentes medios y condiciones. Así, la longitud de onda del máximo de emisión y las vidas medias de los primeros estados excitados varían dependiendo de la polaridad del disolvente y de la presencia de agentes inhibidores con los que estos estados excitados interaccionan transfiriendo energía o electrones.

Sin embargo, a partir de estos estados emisivos pueden derivar otros intermedios no emisivos. Por ello las técnicas de emisión, aunque fueron las primeras en implementarse, no sirven para detectar un gran número de especies que aparecen en los procesos fotoquímicos. Una de las técnicas que más información proporciona son las espectroscopías de absorción con resolución temporal. En el desarrollo de estas técnicas fueron decisivos los estudios de los premios Nobel de Química en 1967 Ronald George Wreyford Norrish, Manfred Eigen y Sir George Porter quienes desarrollaron la técnica de destello en el que una lámpara emitía un destello intenso de unos milisegundos de duración que producía una elevada concentración de estados excitados que eran detectados por sus espectros de absorción UV-Vis utilizando monocromadores.

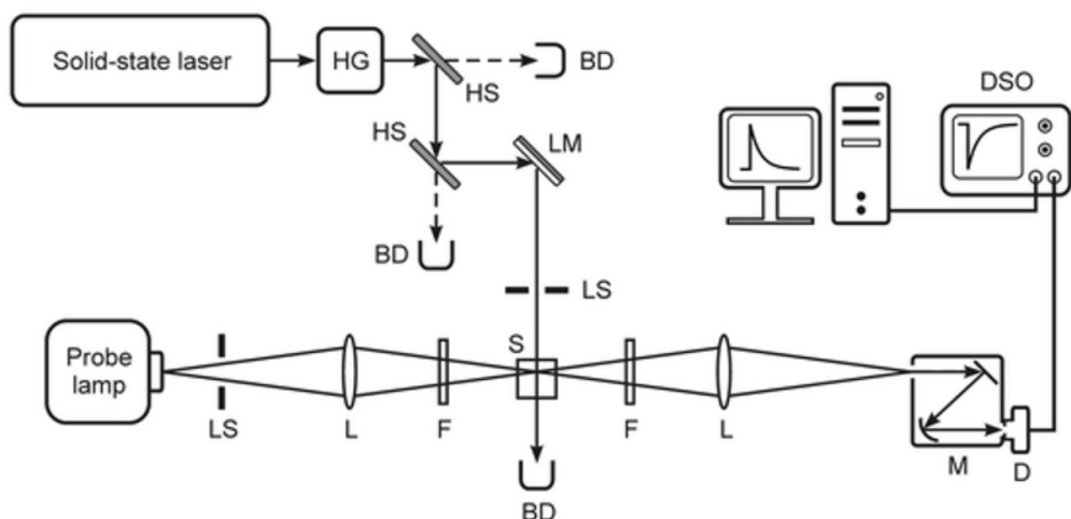


Figura 9. Esquema de un equipo de destello laser, en el que la muestra (S) es excitada por un pulso de laser de corta duración (LS), mientras que una lámpara (LS) y un fotomultiplicador (D) capturan los cambios temporales de la señal que ocurre en la muestra como consecuencia de la aparición de estados electrónicos excitados y especies transitorias.

La técnica de destello se mejoró notablemente con el desarrollo de los láseres de ultravioleta en los años 70, siendo los estudios del Prof. J. C. Scaiano, por aquel entonces en el National Radiation Laboratory de Notre Dame, decisivos para la implantación de esta técnica (**Figura 9**).¹⁰ Mediante un láser, el pulso del destello tenía una duración de nanosegundos, por lo que ya permitía la detección de la mayoría de estados excitados tripletes, radicales, cationes, carbenos y otros intermedios de reacción generados en el proceso fotoquímico. Además del tiempo del pulso que, respecto a destellos de lámparas, tenía una duración entre diez mil y un millón de veces más corta, la intensidad del pulso de láser es tal que permite la generación de concentraciones micromolares de especies

fotoquímicas, más que suficiente para poder ser detectables por espectroscopía de absorción UV-Vis.

De esta manera, las técnicas de destello láser permiten la generación de concentraciones elevadas de estados electrónicos excitados y se va observando su transformación secuencial en otros intermedios de reacción que derivan de la rotura homolítica (radicales) o heterolítica (cationes o aniones) de los estados electrónicos excitados. Además, permite el seguimiento y cuantificación de la eficiencia de procesos de transferencia de energía y electrónica entre estos estados excitados y moléculas que colisionan con ellas. Estos procesos de transferencia electrónica fotoinducida son claves en la conversión de la energía solar, puesto que son los que hacen posible la generación de hidrógeno, la reducción del CO_2 y la de otras especies, cuando los potenciales de reducción de los estados excitados implicados en el proceso son suficientes.

El límite en las técnicas de destello laser se consiguió con el empleo de láseres ultrarrápidos de femtosegundo, que fueron desarrollados en Berkeley por el premio Nobel de química en 1999, el Profesor Ahmed H Zewail.¹¹ La absorción del fotón por una molécula ocurre en unos pocos femtosegundos, por ello, el empleo de estos láseres permiten, definitivamente el estudio de todas las especies fotoquímicas, incluidos los estados electrónicos excitados singletes.

De esta manera, con las técnicas instrumentales fotofísicas de las que disponemos actualmente somos capaces de seguir los procesos fotoquímicos, desde el inicio de los mismos con la absorción del fotón en los femtosegundos, la generación y desaparición de los estados excitados singletes en la escala de los picosegundos, la formación de estados excitados tripletes en los nanosegundos y la aparición de especies químicas intermedias en la escala de microsegundos. La formación y ruptura de enlaces químicos, así como la transferencia de electrones son procesos que ocurren entre los micro- y los milisegundos tras el inicio de la reacción.

On them roofs arid lands there will spring up industrial colonies without smoke and without smokestacks; forests of glass tubes will extend over the plains and glass buildings will rise everywhere; inside of these will take place the photochemical processes that hitherto have been the guarded secret of the plants, but that will have been mastered by human industry which will know how to make them bear even more abundant fruit than nature, for nature is not in a hurry and mankind is. And if in a distant future the supply of coal becomes completely exhausted, civilization will not be checked by that, for life and civilization will continue as long as the sun shines!

Giacomo Ciamician

3. CONVERSIÓN DE LUZ EN ENERGÍA QUÍMICA

Con posterioridad a haber atraído la atención general para el tratamiento del medio ambiente, y, principalmente desde el principio del siglo XXI, la investigación sobre la fotoquímica en sólidos se ha ido dirigiendo con mayor intensidad hacia la conversión de la energía solar en energía química.¹² Esta tendencia se ha ido acentuado con las sucesivas cumbres climáticas organizados por las Naciones Unidas y, muy especialmente, la cumbre de París en diciembre del 2015 donde los compromisos de reducción de emisiones atmosféricas de CO₂ fueron asumidos sin reservas por más de 200 países y entre ellos el conjunto de la Unión Europea. La Unión Europea ve en la transición energética de los combustibles fósiles petróleo, gas natural y carbón a energías renovables una necesidad urgente para remediar el cambio climático, a la vez que una oportunidad única para desarrollar un cambio revolucionario basado en nuevo conocimiento científico. Este cambio podría servir para relanzar la actividad económica y reducir la dependencia de la Unión Europea de materias primas procedentes de otros países. De esta manera desde sectores públicos se ha fomentado líneas de investigación encaminadas al desarrollo de fuentes de energía renovables. En este contexto, la luz solar constituye, sin duda, una de las fuentes primarias de energía más limpia y abundante.

3.1 Combustibles fósiles y cambio climático

Datos correspondientes al año 2020 proporcionados por la Agencia Internacional de la Energía indicaron que el consumo global de energía en todo el mundo fue de 210 EJ (EJ corresponde a 10^{18} J), a los cuales contribuyó el petróleo en un 34.5 %, el gas natural en un 30.6 % y el carbón en un 13.2 %. De esta forma el consumo de combustibles fósiles representó en el 2020 el 77.8 % de la energía producida. En comparación, la energía proveniente de biocombustibles y desechos, a pesar de su alza continuada en las últimas décadas, representó el 6.6 % y la energía hidráulica tan sólo el 2.6 %.

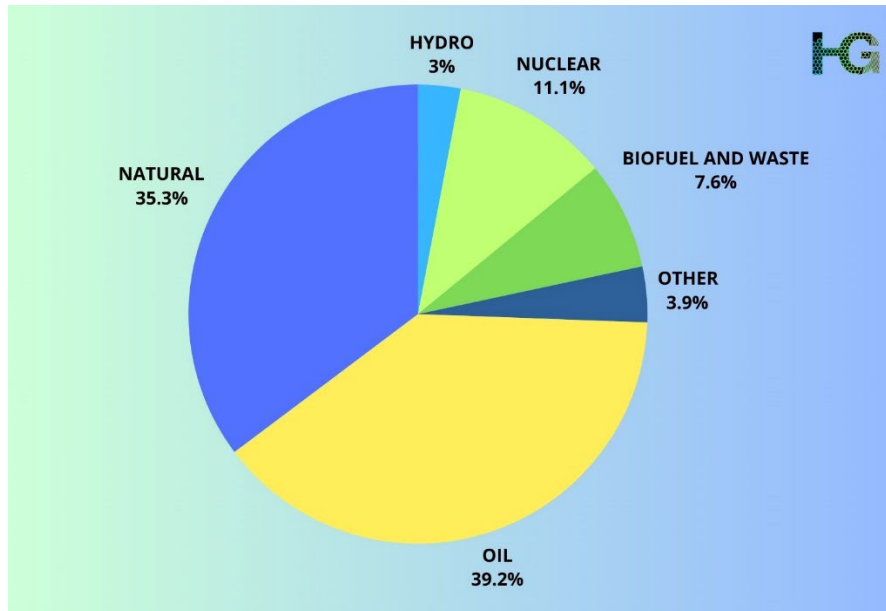


Figura 10. Contribución de fuentes de energía al consumo global de energía en el año 2020 según la agencia internacional de la energía.

Este consumo masivo de combustibles fósiles ha originado un aumento creciente de la concentración atmosférica de CO₂ que se estima se mantuvo estable en 250 ppm desde el año 1000 hasta el 1750 de nuestra era y que ha experimentado un aumento exponencial desde la segunda mitad del siglo XX, llegando a superar en los últimos registros una concentración de 450 ppm.

Datos basados en estratos geológicos sobre la concentración de CO₂ atmosférico durante periodos de miles de años han establecido fluctuaciones naturales en la concentración de CO₂ atmosférico entre valores mínimos y máximos de 200 y 250 ppm, respectivamente. El contenido de CO₂ atmosférico se determina en estratos vírgenes con una datación precisa determinada por análisis isotópico de ¹⁴C que atraparon y mantuvieron aire de épocas geológicas remotas. Entre esos estudios destacan los llevados a cabo en la Antártida, donde la masa polar está formada por capas de hielos perennes donde se encuentran atrapadas microburbujas de aire que contienen CO₂. Estos estudios han permitido correlacionar periodos de elevada concentración de CO₂ con periodos

climáticos extremadamente cálidos que corresponden a estratos de hielo antártico delgados o a plantas fósiles de gran tamaño por las condiciones meteorológicas tan favorables para el crecimiento de masas vegetales. De esta manera periodos de glaciación con estratos antárticos de gran grosor corresponden a periodos de baja concentración de CO_2 .



Figura 11. Fotografía mostrando la extracción de un cilindro de hielo perpetuo en la Antártica donde se analiza el contenido de CO_2 a diferentes niveles desde la superficie.

Las fluctuaciones en la concentración de CO_2 han ocurrido de modo natural por causas diferentes entre las que se encuentran, como más importantes, fenómenos geológicos en la corteza terrestre, emisiones volcánicas, y fluctuaciones solares entre otros. Ello ha hecho variar la concentración de CO_2 atmosférico en el rango indicado de 200 a 250 ppms en periodos de miles de años. Frente a estos datos, la actividad humana, especialmente la relacionada con la combustión masiva de combustibles fósiles, ha conseguido que en un periodo de tiempo extremadamente corto se emitan a la atmósfera cantidades de CO_2 estimadas en los últimos años en torno a 30 GT anuales. Estos valores desorbitados representan un porcentaje no despreciable de las 2000 GT totales de CO_2 que se estima contiene la atmósfera terrestre en la actualidad. Además del aumento constante de las emisiones atmosféricas de CO_2 hay que tener en cuenta que la deforestación masiva

de grandes superficies de bosques tropicales del planeta, que ha venido ocurriendo en el siglo XX, determina que la capacidad de las plantas de absorber CO₂ se haya ido reduciendo en torno a un 25 % a lo largo del último siglo, debido a la desaparición en una proporción correspondiente de masa forestal.

Medidas más exactas y detalladas llevadas a cabo en los últimos 60 años por la Agencia Nacional Norteamericana de Océanos y la Atmósfera (NOAA, de sus siglas en inglés) ha establecido, con total certeza, el creciente aumento de la concentración de CO₂ atmosférico desde los 317 ppms a los 418 ppms en este periodo de tiempo tan corto. Este laboratorio americano está localizado en Hawái en medio del Océano Pacífico y muy alejado geográficamente de cualquier zona habitada del planeta por lo que sus lecturas de concentración de CO₂ atmosférico y marino son consideradas como las que corresponden más aproximadamente a los valores promedio de este gas en la atmósfera. Puesto que el archipiélago de Hawái se encuentra en el hemisferio Norte a unos 20° de latitud Norte, las fluctuaciones entre invierno (mayor concentración de CO₂) y verano (menor concentración de CO₂) observadas en las medidas de CO₂, en torno a unos 10 ppm, se consideran debidas a la mayor intensidad de la actividad fotosintética del hemisferio Norte tropical en las estaciones de primavera y verano en comparación con las de otoño e invierno. En cualquier caso, estos datos demuestran el aumento creciente en lugares remotos de la cantidad de CO₂ en el aire.

Atmospheric Carbon Dioxide

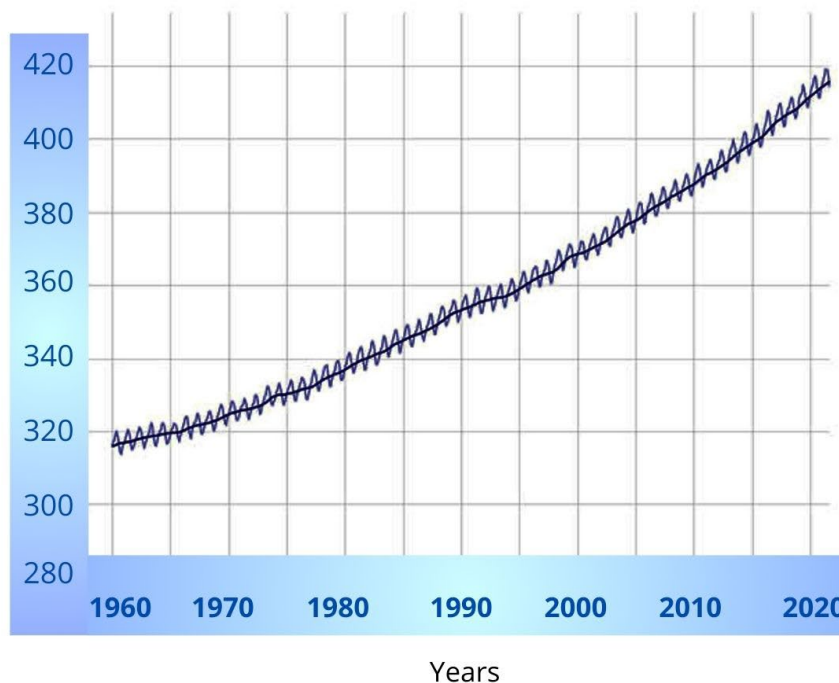


Figura 12. Fluctuación de la cantidad de CO₂ atmosférico medida por la agencia norteamericana de la atmósfera y de los océanos con sede en Hawái.

Por otra parte, el análisis del contenido isotópico de ¹³C del CO₂ atmosférico proporciona evidencia de que el aumento de su concentración tiene su origen en los combustibles fósiles. En efecto, debido al proceso geológico de transformación y al largo periodo de formación, los hidrocarburos fósiles se caracterizan por presentar un contenido en el isótopo ¹³C menor en comparación con la proporción en la que este isótopo se encuentra presente en los compuestos orgánicos actuales. Ello es debido a la tendencia general a aumentar la complejidad isotópica con el paso del tiempo en la escala de millones de años, pero como los combustibles fósiles quedaron aislados su complejidad isotópica quedó invariable.

Así, medidas de esa distribución de ¹³C en el CO₂ atmosférico revelan que la proporción de ese isótopo disminuye con el aumento de su concentración, lo que estaría de acuerdo con que las fuentes responsables de este aumento deben tener una proporción

de isótopo ^{13}C menor que los valores en los compuestos orgánicos actuales. Ese tendría que ser el caso cuando el origen del aumento del CO_2 atmosférico fuese el petróleo, gas natural y carbón.

Un efecto colateral del aumento de la concentración atmosférica del CO_2 del que todavía no se tienen suficientes datos científicos es la carbonatación de las aguas oceánicas y marinas. Esta mayor concentración de CO_2 del agua puede influir disminuyendo el pH promedio del agua desde valores actuales ligeramente básicos hacia valores ácidos en ecosistemas marinos y costeros.

3.2 Electricidad verde para la producción de combustibles renovables.

El compromiso de la Unión Europea con la reducción de emisiones atmosféricas de CO_2 se plasmó en los programas y acciones conocidos como el “*Green Deal*”, donde el impulso para fomentar el desarrollo de nuevas fuentes de energía renovable y sin huella de carbono y con la sostenibilidad implicó un esfuerzo económico nunca visto anteriormente en ningún programa de investigación y desarrollo.

En este contexto de implementación de nuevas fuentes de energía, la energía fotovoltaica solar y las turbinas eólicas de generación de electricidad, junto con la energía hidráulica, constituyen tecnologías maduras que están listas para ser aplicadas masivamente y pueden contribuir en un porcentaje creciente a satisfacer las necesidades actuales de energía. Por ello, la energía eléctrica renovable y descarbonizada es la energía que se considera más adecuada para reemplazar los combustibles fósiles a corto y medio plazo.¹³

Una de las características de las fuentes de energía renovable es la de que mientras que la producción de energía eléctrica hidráulica es controlable a voluntad dentro de la capacidad de volumen de agua embalsado, la generación de energía eléctrica mediante aerogeneradores y paneles fotovoltaicos se caracteriza por su grado elevado de aleatoriedad y la falta de adecuación entre la potencia producida y la demanda de energía

eléctrica requerida para el consumo en cada instante. Por ello, en el despliegue de energía eléctrica renovable es necesario implementar sistemas de almacenamiento del posible exceso de producción de electricidad para su consumo cuando la demanda supere la producción, haciendo posible la adecuación en cada instante de la producción y el consumo.

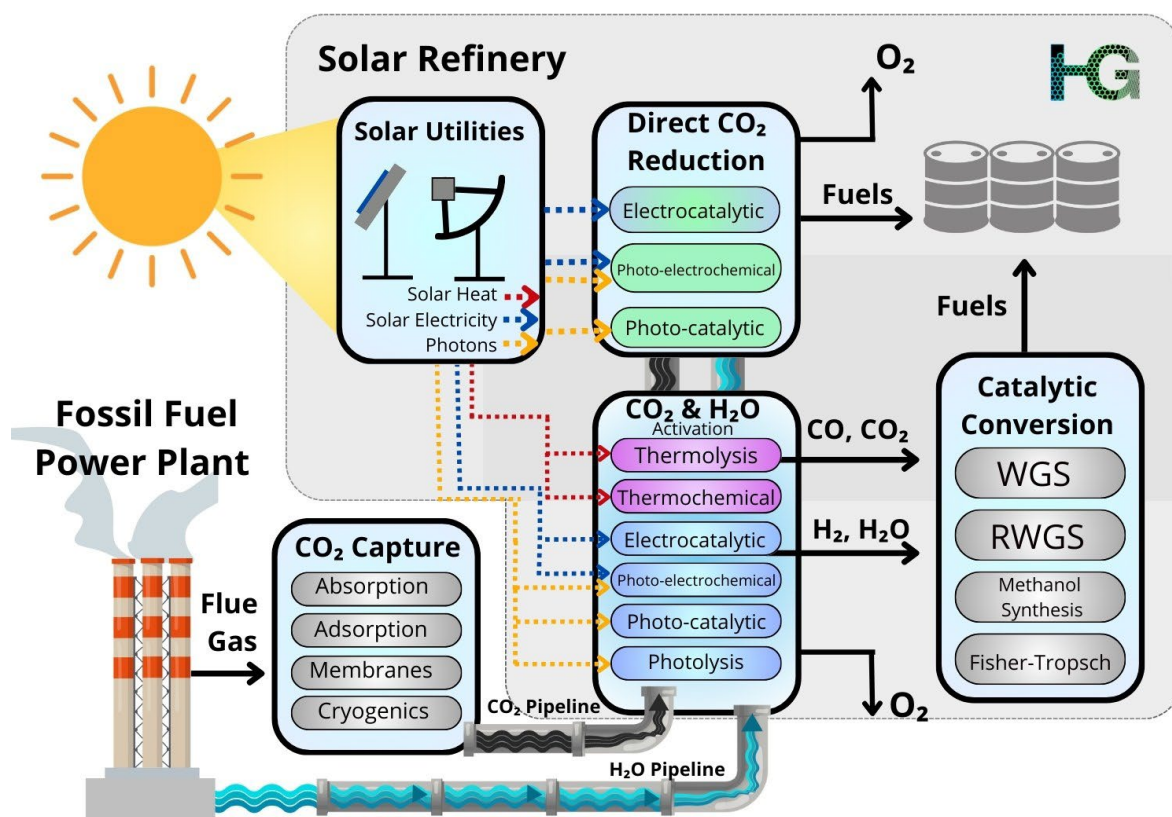


Figura 13. Concepto de refinería solar donde las energía renovables provenientes del sol en combinación con H₂O y CO₂ forman combustibles renovables.

Estas formas de almacenamiento de energía eléctrica renovable incluyen el empleo de dispositivos eléctricos tales como baterías o condensadores de gran capacidad, pero también la transformación de la energía eléctrica en otros tipos de energía, tales como energía hidráulica o energía química (**Figura 13**). Esta última posibilidad es de gran interés considerando que hasta el inicio de la transición energética verde un gran porcentaje de la energía consumida provenía de combustibles químicos, que poseen una alta capacidad de

almacenamiento de energía en enlaces químicos reactivos, los cuales pueden ser estables con el tiempo, permitiendo su almacenamiento, pudiéndose liberar a voluntad de forma rápida esa energía en procesos de combustión.^{14, 15} La nueva condición de estos combustibles sintéticos producidos como forma de almacenamiento de energía eléctrica renovable es la de no generar huella neta de carbono.

El uso de energía eléctrica en la formación de compuestos químicos se lleva a cabo mediante procesos electroquímicos. Entre los varios procesos posibles, el que ha atraído un mayor interés es el de la ruptura electrolítica del agua para la generación de hidrógeno y oxígeno.¹⁶ El proceso electrolítico de generación de hidrógeno para ser eficaz requiere que las reacciones transcurran con alto rendimiento en la conversión de energía eléctrica en energía química. Ello se consigue mediante el empleo de electrodos de naturaleza y composición específicos para el ánodo y el cátodo que operan con sobrepotenciales bajos y a altas densidades de corriente.¹⁷ El grado de madurez de esta tecnología es suficiente como para su uso industrial, aunque existen todavía limitaciones importantes a superar. Entre ellas se encuentran el elevado coste de los equipos de electrolisis, su duración, el requerimiento de agua de alta pureza y una mejora del rendimiento del proceso entre otros puntos.

Además de la generación de hidrógeno a partir del agua, otros procesos electroquímicos que se están considerando para convertir la energía eléctrica renovable en energía química incluyen la reducción del CO₂ en compuestos orgánicos líquidos ¹⁸ y la fijación del nitrógeno en amoníaco (**Figura 13**).¹⁹ Estas alternativas se encuentran menos desarrolladas que la generación electroquímica de hidrógeno a partir del agua, pero presentan un gran potencial para su implementación futura, considerando que los combustibles que pueden resultar en estos casos son compuestos líquidos en condiciones de temperatura y presión ambientes. Entre esos combustibles líquidos se encuentra el ácido fórmico, el metanol o etanol. Otros pueden ser fácilmente licuables a temperatura ambiente con presión como es el caso del amoníaco.

3.3 El papel de la fotosíntesis natural recargando la batería del planeta.

En este contexto de obtener compuestos químicos sintéticos que puedan ser usados a voluntad como combustibles, una alternativa a considerar sería la conversión directa de la luz en energía química mediante el empleo de reacciones fotoquímicas. Esta estrategia sería complementaria a la que se acaba de comentar de almacenamiento de energía eléctrica renovable en energía química, pero podría presentar la ventaja de no requerir dispositivos electrolíticos que son de coste muy elevado debido a la necesidad de contactos eléctricos entre celdas apiladas y la necesidad de electrocatalizadores, basados en metales preciosos, y membranas separadoras para conseguir una elevada eficiencia.

El empleo directo de luz solar para conseguir energía es el proceso que la Naturaleza ha ido desarrollando con la fotosíntesis natural que es el sustento para la vida en la Tierra. He comentado anteriormente como la influencia de la actividad fotosintética se refleja experimentalmente en los valores de CO₂ medidos por la NOAA. El papel clave de la fotosíntesis en el mantenimiento de la vida en el planeta proporcionando energía y biomoléculas para su sostenimiento es bien conocido.

Una aproximación original y nueva desde el punto de vista termodinámico al papel de la fotosíntesis natural, que ha sido propuesta por John Schramski, es considerar que la fotosíntesis ha recargado y mantenido cargada una batería que sería el planeta Tierra. El proceso consiste en a partir del CO₂ atmosférico obtener compuestos orgánicos reducidos, utilizando para ello electrones y protones provenientes del agua, la cual se convierte en oxígeno.²⁰ En los aproximadamente 2 500 millones de años en los que la fotosíntesis ha operado en el planeta, la fotosíntesis ha ido produciendo un exceso de oxígeno y de compuestos orgánicos reducidos que constituye la energía química acumulada en el planeta.

Los procesos inversos a la fotosíntesis, consistentes en la combinación, termodinámicamente exoergónica, del oxígeno atmosférico con los compuestos orgánicos formados o derivados de la fotosíntesis proporcionarían la energía química necesaria para el planeta, incluyendo no sólo el sostenimiento de la vida, sino en los tiempos modernos

del Antropoceno también la energía para las actividades industriales humanas. Estas actividades antropogénicas, cuyo consumo de energía se ha visto acelerado en los últimos siglos, estarían descargando rápidamente la energía química del planeta de una forma no sostenible y tan rápida que llevará inevitablemente a su agotamiento en menos de 500 años. Las consecuencias del agotamiento de la batería terrestre serían el cambio irreversible del medio ambiente, de ecosistemas y, finalmente, a la desaparición de la vida.

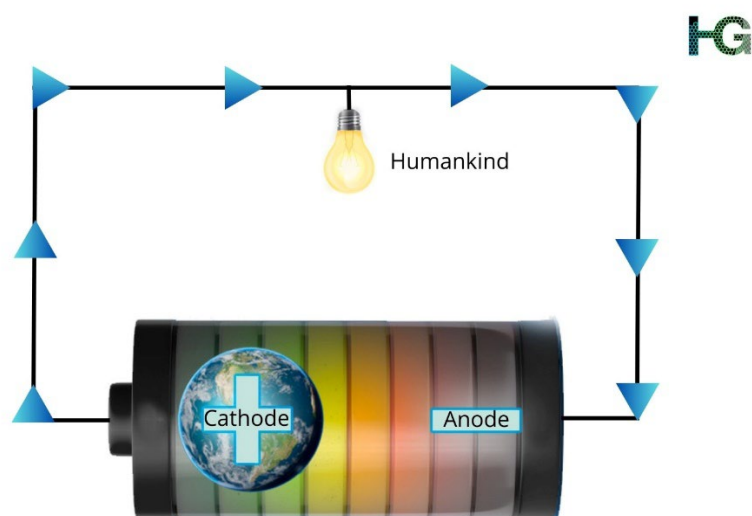


Figura 14. La Fotosíntesis natural actúa recargando el potencial químico del planeta Tierra y generando oxígeno molecular.

De hecho, una comparación de la atmósfera de la Tierra con la que presentan los planetas vecinos del sistema solar, muestra que la fotosíntesis, consistente en la utilización de la luz solar para la obtención de compuestos orgánicos a partir del CO_2 y del agua, ha llevado a la Tierra a una situación alejada del equilibrio, donde el compuesto del carbono termodinámicamente más estable, el CO_2 y el oxígeno altamente reactivo se encuentran, respectivamente, casi ausente y presente en una altísima concentración (**Figura 15**). Lo termodinámicamente esperable es la presencia de una concentración muy elevada de CO_2 en la atmósfera y que en ella no exista oxígeno libre.

Así, en claro contraste con el planeta Tierra, Venus posee una atmósfera densa con un contenido en CO_2 superior al 96 % y no posee O_2 . Una situación similar, es decir, el

elemento carbono en su forma oxidada de CO_2 se encuentra en el planeta Marte, donde debido a la temperatura promedio de -50°C , el CO_2 se encuentra condensado sobre la superficie y la atmósfera marciana es mucho más delgada.

Es, por tanto, evidente que el planeta Tierra posee una atmósfera única debido a la acción de la fotosíntesis que ha acumulado un potencial químico en forma de carbono reducido y de oxígeno atmosférico. Mediante la fotosíntesis, la energía de la luz solar se ha utilizado de forma natural para apartar la composición de la atmósfera de la situación de mayor estabilidad termodinámica que sí se presenta en los planetas vecinos.



Figura 15. Comparación de la atmósfera terrestre con la de los planetas vecinos haciendo hincapié en que el estado de la atmósfera conteniendo O_2 y no CO_2 no corresponde al estado de equilibrio termodinámico.

Sin embargo, el abuso de la actividad humana desproporcionada sobre esa batería ha sobrepasado con mucho la capacidad de la fotosíntesis y de forma crecientemente acelerada está descargando ese potencial químico para cubrir sus necesidades tanto

domésticas, como de transporte e industriales. Esa descarga acabaría dando lugar en el caso extremo a una atmósfera de CO₂ y sin oxígeno elemental.

3.4. Efecto invernadero del CO₂ atmosférico produciendo el calentamiento global.

Durante las horas diurnas de insolación, un porcentaje elevado de la energía solar calienta la litosfera e hidrosfera a través de la atmósfera. En las horas nocturnas, la superficie terrestre que ha sufrido el calentamiento sufre enfriamiento emitiendo radiación de longitud de onda en la región del infrarrojo. Esta radiación atraviesa en gran parte la atmósfera y se disipa en el espacio exterior. Alguno de los componentes de la atmósfera, y principalmente el agua en fase de vapor, absorbe parte de esta radiación infrarroja, evitando que escape e influyendo en la temperatura de la zona cubierta por nubes que no llega a ser tan fría como cuando el cielo está despejado.

Otra molécula que absorbe en la región del infrarrojo y que actúa de forma similar al H₂O es el CO₂ con la diferencia de que al tratarse de un gas no condensa en nubes. El aumento de su concentración atmosférica incrementa la absorción de radiación infrarroja que es emitida por la superficie terrestre, con lo que la disipación de calor del planeta a la exosfera es menor cuando este gas está en altas concentraciones. Tras la absorción de radiación infrarroja por parte del H₂O y del CO₂, esta energía es reemitida en todas direcciones, volviendo a la Tierra en un gran porcentaje. Este efecto de absorción de radiación infrarroja emitida por la superficie terrestre por parte de gases en la atmósfera devolviéndola sobre ella, es conocido como efecto invernadero.

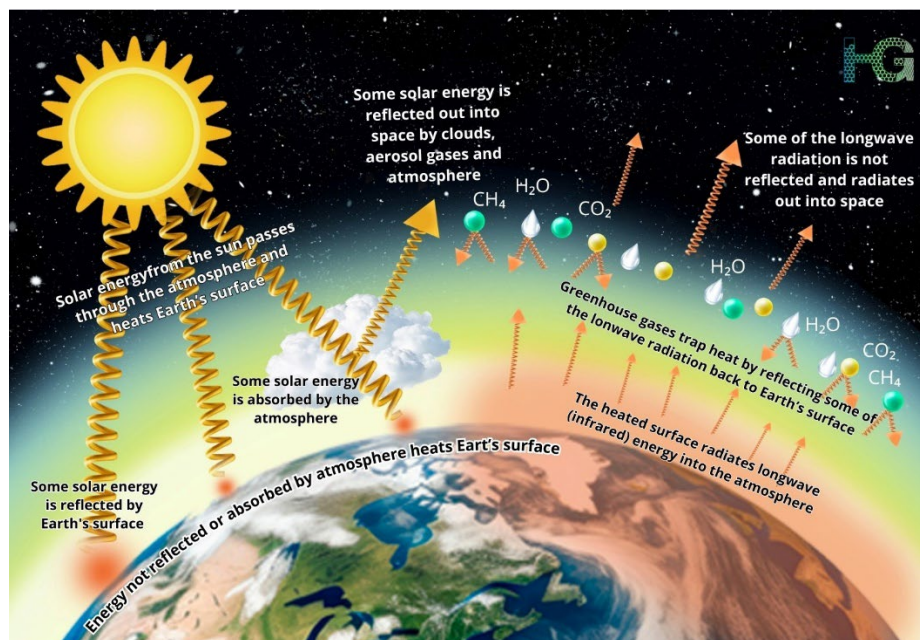


Figure 16. Ilustración del efecto invernadero causado por el enfriamiento de la superficie de la Tierra en las horas nocturnas y la captura de la radiación infrarroja por ciertos gases atmosféricos.

Según los modelos, la consecuencia directa de una menor disipación de calor en horas nocturnas sería el calentamiento global de la Tierra. Ese calentamiento global, según los modelos climáticos, llevaría a un aumento de la temperatura promedio del planeta. Los cálculos que correlacionan la concentración promedio de CO_2 atmosférico con el aumento de temperatura promedio indican que, al nivel de emisiones actual, alrededor de 30 GT por año, la temperatura media del planeta debería aumentar entre 2.5 y 3 °C, lo que provocaría el deshielo de grandes zonas terrestres con el consiguiente aumento del nivel de los océanos y mares. De cumplirse esos modelos, extensas zonas litorales, algunas de ellas densamente pobladas, quedarían anegadas por las aguas.

Además del aumento del nivel del agua del mar, otras consecuencias del aumento de la temperatura global sería el cambio de los regímenes imperantes de vientos oceánicos y corrientes marinas. Los cálculos predicen cambios entre las zonas húmedas y secas, con una mayor fuerza e intensidad de los fenómenos meteorológicos y periodos de extrema sequía. Ello pondría a prueba la resiliencia de infraestructuras, abastecimientos de aguas,

poniendo en riesgo los ecosistemas, ya de por sí enormemente debilitados por la acción humana.

El convencimiento de la posibilidad real de un cambio climático de consecuencias devastadoras a final de siglo XXI ha llevado a la ONU a través de su comité de expertos en cambio climático (*International Climate Change Panel*) y organismos gubernamentales a plantear en cumbres monográficas sobre el clima, empezando por la cumbre de Kioto,²¹ pero la más ambiciosa de París en diciembre del 2015²² y posteriormente en Marrakech y Dubái, contra medidas inmediatas y drásticas, con plazos precisos para la descarbonización. Se plantea un hito en el 2030 para conseguir reducir las emisiones de CO₂ al nivel de 1970 e impuestos sobre las emisiones y otro en el 2050 con la descarbonización total de la energía. Estos acuerdos internacionales obligan al abandono de combustibles fósiles y a su reemplazo por otras fuentes de energía renovables, abundantes y sin huella de carbono.

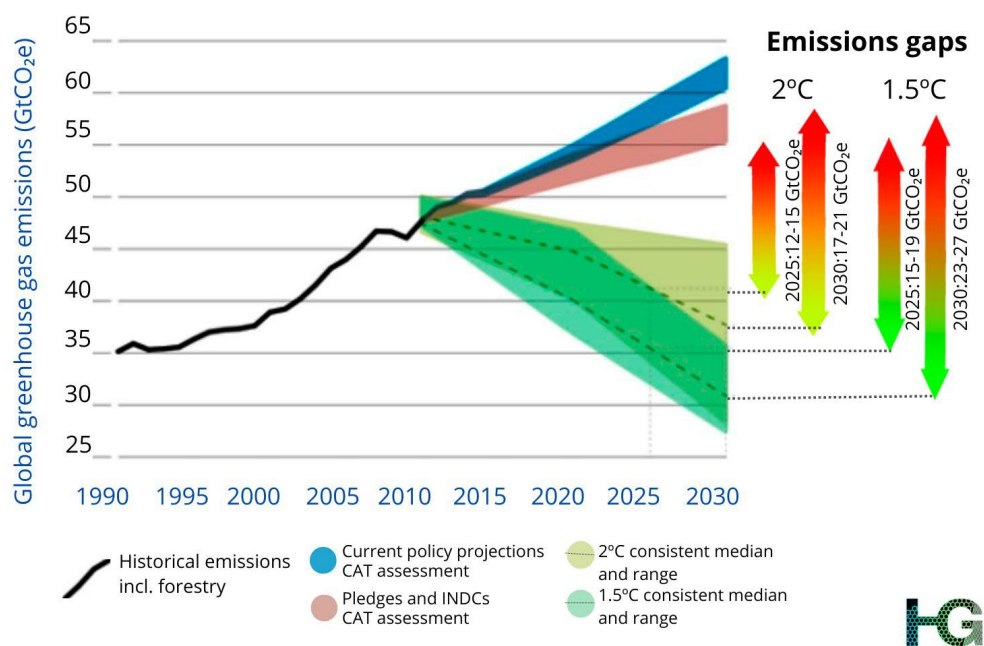


Figura 17. Gráfico de las emisiones atmosféricas de CO₂ y las proyecciones futuras junto con el aumento de temperatura promedio en el planeta que estas emisiones se estima que conllevarían. La gráfica muestra los acuerdos alcanzados en la cumbre del clima de París a fin de reducir esos aumentos de temperatura media.

The stars shall fade away,
the sun himself grow dim with age,
and nature sink in years,
But thou shalt flourish in immortal youth,
Unhurt amidst the wars of elements,
The wrecks of matter, and the crush of worlds.

Joseph Addison

4. COMBUSTIBLES SOLARES

4.1 El Sol como fuente primaria de energía para la producción de combustibles.

Aunque la producción fotoquímica de combustibles mediante el empleo de luz solar tiene un grado de madurez tecnológica bajo, ésta presentaría la ventaja de que podría proporcionar de una forma directa los mismos combustibles que resultan de forma indirecta en la conversión de luz solar en energía eléctrica que estaría acoplada a un proceso electrolítico posterior. A principio de los años 90, en unos trabajos que fueron pioneros en el área Devens Gust, Thomas y Ana Moore acuñaron el término de *combustibles solares* para describir aquellos compuestos químicos que podrían formarse mediante un proceso fotoquímico de conversión de la energía de la luz solar en combustibles (**Figura 18**).²³ Tal y como se ha comentado al describir los procesos electroquímicos (**Figura 13**), también sería posible preparar estos mismos compuestos por vía fotoquímica.

Según estimaciones de la Agencia Norteamericana del Espacio, la Tierra recibe del Sol energía por insolación del orden de 172 500 TW de los cuales entran en la atmósfera terrestre un valor de 122 500 TW. De esta cantidad ingente, la fotosíntesis natural en tierra firme consume 78 TW para la síntesis de NAD(P)H y ATP que son las dos biomoléculas que a través de la evolución han sido seleccionadas para proporcionar energía química a cualquier proceso biológico. La vida se sostiene y desarrolla mediante la transformación de un porcentaje pequeño de energía solar en compuestos químicos de alto contenido en energía que se libera en procesos de oxidación (NADH convirtiéndose en NAD⁺) o de hidrólisis de enlaces fosfato (ATP convirtiéndose en ADP y fosfato).²⁴ Se considera que 10 TW serían suficientes para proveer a la Humanidad de la energía requerida para sus actividades.²⁵

Estos valores indican que la luz del Sol puede proporcionar energía suficiente, no sólo para la sostener la vida en el planeta, sino además para proporcionar energía limpia, segura y abundante para las actividades humanas. Después de todo, el Sol es un reactor termonuclear de dimensiones gigantescas donde se fusionan 620 millones de toneladas

métricas de H en He por segundo y que, por la enorme distancia a la que se encuentra de la Tierra, del orden de 150 millones de kilómetros, y debido a la presencia de la atmósfera terrestre que actúa como una barrera protectora de 150 km de espesor estructurada en varias capas, es lo suficientemente seguro como para causar el mínimo daño. De alguna manera, el empleo de la radiación solar como fuente primaria de energía tiene ciertas similitudes con los intentos llevados a cabo en el proyecto internacional ITER para desarrollar un reactor termonuclear de fusión de deuterio y tritio,²⁶ pero sin los inconvenientes de generar desechos radioactivos en la Tierra.

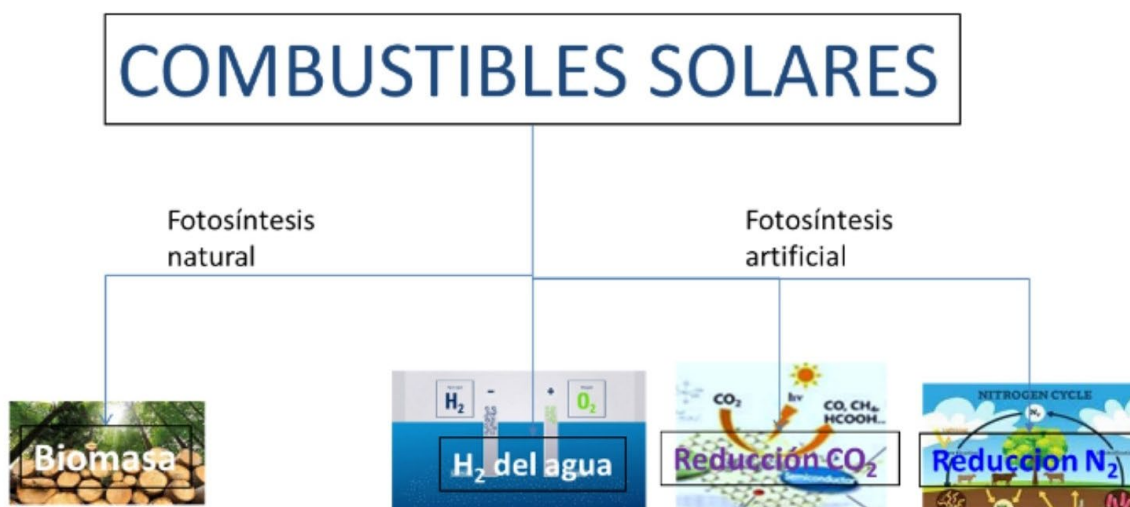


Figura 18. Esquema mostrando los combustibles solares más importantes y su relación con la fotosíntesis.

4.2 La biomasa como fuente de combustibles sostenibles.

El concepto de combustibles solares incluye el empleo de biomasa como fuente de energía.^{27, 28} Puesto que la biomasa se forma por captación del CO₂ atmosférico que es reducido mediante los electrones provenientes del agua con el único aporte de energía de la radiación solar que llega a la corteza terrestre que es aprovechada mediante la

fotosíntesis natural, se puede considerar que la energía del Sol es la fuente primaria en la formación de este recurso.

A pesar de la gran ventaja de su origen natural, compatible con el respeto al medio ambiente, para su empleo como combustible la biomasa presenta inconvenientes importantes como son el crecimiento lento, su dependencia de las condiciones meteorológicas, la necesidad de evitar plagas mediante tratamientos fitosanitarios y el requerir de suelo y agua para su crecimiento.

Para su uso como combustible en el sector del transporte, la biomasa presenta el problema de un alto contenido en oxígeno, por lo que hace falta reacciones que transformen los componentes de la biomasa en combustibles adecuados para su empleo en motores de explosión actuales. La tendencia en este campo es el evitar la competencia entre el empleo de la biomasa en alimentación y como fuente renovable de energía. Por ello, los procesos más recientes para la transformación de la biomasa en combustible van encaminados al aprovechamiento de residuos agrícolas y de lignocelulosa que no tienen interés para alimentación. El proceso más común para transformar la biomasa en combustible es la pirólisis que en condiciones óptimas produce los mayores rendimientos en mezclas de gases, compuestos orgánicos líquidos solubles en fase acuosa y compuestos lipofílicos.^{29, 30} De esta mezcla compleja, la fracción más valiosa cuya producción se optimiza con las condiciones de pirólisis es la de compuestos líquidos, que se indica generalmente con el nombre de bioaceite. Tras la pirólisis y obtención de la fracción de bioaceite, es aún necesario otros procesos para su mejora que fundamentalmente va dirigida a reducir el contenido en oxígeno de la mezcla, mediante reacciones de hidrodeoxygenación.^{31, 32}

Como alternativa a la necesidad de tierra de cultivo y agua dulce para la irrigación, también se ha ensayado el cultivo algas con un elevado contenido en grasas, las cuales son más fácilmente transformables en combustibles.^{33, 34} Sin embargo, a pesar de todos los esfuerzos llevados a cabo, la situación actual es que la eficiencia energética de los procesos

basados en la biomasa es baja, requiriéndose un aporte considerable de energía para su cultivo, cosechado y tratamiento.

Una alternativa a la biomasa basada en la fotosíntesis natural y que va a ser objeto de una discusión más detallada en el presente discurso es la fotosíntesis artificial. Mediante la fotosíntesis artificial, la luz solar que es de baja potencia y sometida a ciclos circadianos y estacionales se acumula en compuestos químicos de un alto contenido energético que, junto con la biomasa, también serían combustibles solares. Entre estos combustibles solares basados en la fotosíntesis artificial, los más importantes son el H_2 que se obtendría a partir del H_2O , los productos derivados de la reducción del CO_2 y la fijación fotoquímica de N_2 en amoníaco. El proceso fotoquímico para generación de combustibles ya fue anticipado en 1912 por el gran químico y fundador de la fotoquímica Giacomo Ciamician quien escribió que *... el empleo de materiales adecuados haría posible transformar la mezcla de agua y dióxido de carbono en oxígeno y metano o promover otros procesos endoenergéticos ... como lo hacen las plantas verdes.*

4.3 El Hidrógeno verde como vector de energía.

De entre los compuestos químicos que se pueden obtener por fotosíntesis artificial, aquel en el que el rendimiento de la reacción fotoquímica es el más elevado es la generación de H_2 a partir del H_2O .³⁵ El hidrógeno, obtenido sin generación de CO_2 , es considerado como un vector de energía ideal, debido a su alto valor energético por unidad de masa de $33.6 \text{ kWh kg}_{H_2}^{-1}$ que es aproximadamente unas tres veces superior al de la gasolina o a la del metanol que son inferiores a los 10 kWh kg^{-1} y, por tanto, el H_2 cumpliría los requerimientos básicos para su uso en transporte. El H_2 es obtenido actualmente en cantidades elevadas por reformado al vapor de CH_4 e hidrocarburos,³⁶ sin embargo, este proceso genera cantidades equivalentes de CO_2 por lo que es urgente su sustitución por otros procesos con una huella neutra de carbono, como sería su obtención a partir del H_2O mediante el empleo de energía solar.

En este contexto, la generación fotoquímica del H_2 debe poder competir con la obtención electroquímica del H_2 que es un proceso tecnológicamente ya maduro y que puede llevarse a cabo de forma industrial con un rendimiento de conversión de energía eléctrica en energía química elevado, superior al 60 %. Así, un electrolizador de 1 kW de potencia operando a una eficiencia del 60 % produciría $15 \text{ g}_{H_2} \text{ h}^{-1}$, lo que resultaría en una producción en 24 h de $362 \text{ g}_{H_2} \text{ día}^{-1}$.

En comparación, el proceso fotoquímico de formación de H_2 está mucho menos desarrollado y encuentra problemas fundamentales que será necesario superar para llegar a un proceso industrialmente viable, tal como se comentará más adelante. Pero unos cálculos comparativos simples asumiendo una potencia solar de referencia de 1 kW m^{-2} y una eficiencia del 1 % produciría $0.25 \text{ g día}^{-1} \text{ m}^{-2}$, que equivaldría a $250 \text{ kg}_{H_2} \text{ día}^{-1} \text{ km}^{-2}$. Estos números muestran que la producción fotoquímica de H_2 va a requerir elevadas superficies, como también se requieren en otras tecnologías solares tales como la fotovoltaica o incluso aerogeneradores de electricidad.

The thing that doesn't fit is the thing that's the most interesting: the part that doesn't go according to what you expected.

Richard Feynman

5. SEMICONDUCTORES EN FOTOQUÍMICA

5.1 Óxidos semiconductores y sus limitaciones.

Cuando la absorción de luz tiene lugar en un material semiconductor, es decir, un material que posee estados electrónicos ocupados de mayor energía y estados electrónicos desocupados de menor energía separados por una energía inferior a los 4 eV, y más generalmente inferior a los 3 eV, y donde la carga presenta movilidad, entonces la absorción de un fotón produce un estado de separación de cargas. Este estado de separación de cargas consiste en la promoción de un electrón desde la capa de valencia a la capa de conducción, con la consecuente generación simultánea de un hueco positivo en la capa de valencia. Mientras que la recombinación del electrón con su hueco, denominada recombinación entre gemelos, es un proceso muy probable, la difusión de alguno de los dos portadores de carga (electrón o hueco) fuera del lugar donde se ha producido el evento de absorción del fotón da lugar a estado de separación de cargas de vida más larga que puede alcanzar los microsegundos.

Esta migración de electrones y huecos en el material puede llevar los portadores de carga a la superficie de la partícula semiconductor y ahí pueden tener lugar reacciones químicas con las moléculas que se encuentren adsorbidas en ella (**Figura 19**). En el caso más general, las reacciones que tienen lugar con los adsorbatos son reacciones de oxidación por los huecos en la banda de valencia y reacción de reducción por los electrones de la banda de conducción. Para que estas reacciones tengan lugar, los potenciales termodinámicos que poseen los huecos para oxidar y los electrones para reducir deben ser superiores a los necesarios para oxidar o reducir los adsorbatos. Generalmente estos procesos redox van acompañados de forma concertada por transferencias de protones que compensan las cargas generadas en los sustratos.

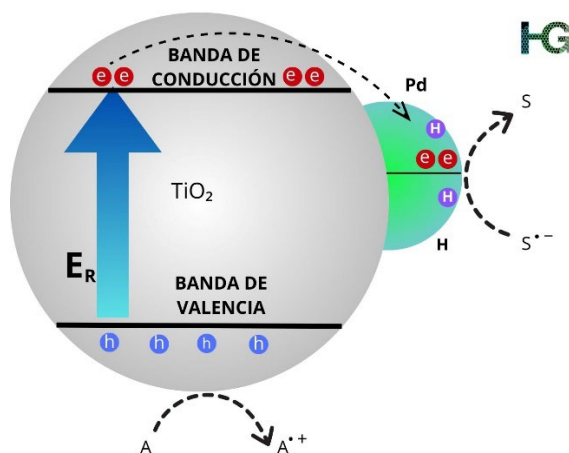


Figura 19. Esquema de los procesos elementales que ocurren en la fotoquímica del dióxido de titanio en cuya superficie se encuentra depositadas pequeñas nanopartículas de Pd que actúan como co-catalizadores.

El proceso que se acaba de describir corresponde a uno de los mecanismos más generales de la fotoquímica en medios sólidos en los que un material absorbe la energía de la luz y la transforma en energía química, promoviendo una reacción en compuestos químicos en contacto con el material. La fotoquímica en medios sólidos para promover reacciones en sustratos que están en contacto se inició a mitad de los años 70 del siglo pasado con el descubrimiento por Fujishima y Honda que electrodos de dióxido de titanio al ser irradiados con luz ultravioleta promueven la generación de hidrógeno.³⁷ Tras este descubrimiento inicial, estudios posteriores demostraron la actividad general del dióxido de titanio para llevar a cabo reacciones foto(electro)químicas^{38, 39} y permitieron la comprensión de los fenómenos que ocurren y los procesos elementales que llevan a la formación de productos.⁴⁰⁻⁴² De entre ellas, los estudios en los años 80 se centraron en reacciones fotoquímicas del dióxido de titanio expuesto a la atmósfera donde se generan especies reactivas del oxígeno, tales como el superóxido, radicales hidroxilo e hidroperoxilo, peróxido de hidrógeno y oxígeno singlete, entre otras. Desde sus inicios en los años 80 y durante los 90, la fotoquímica de óxidos semiconductores ha ido encaminada a la degradación de contaminantes por la acción de la luz, promoviendo la generación de estas especies reactivas de oxígeno que se han mencionado y buscando la

descontaminación de agentes químicos o biológicos que se pudiesen encontrar en la atmósfera, recursos hídricos e incluso en suelos o superficies.^{43, 44} Estudios de Michael Grätzel en Lausanne,⁴⁵ Jean Marie Herrmann en Lyon,⁴⁶ Ezio Pelizzetti en Torino,⁴⁷ Detlef Bahneman en Bremen,⁴⁸ Masakazu Anpo en Osaka,⁴⁸ Marye Ann Fox en Texas ⁴⁹ y Nick Serpone en Montreal,⁵⁰ entre muchos otros, fueron claves en la comprensión de estos procesos.

En algunos de esos estudios, se empleaba luz solar o ambiente, pero en la mayoría de los casos la mineralización de los compuestos, generalmente orgánicos, requerían el empleo de luz artificial que contuviera luz ultravioleta capaz de promover la excitación electrónica desde la capa de valencia a la capa de conducción del material que actúa como catalizador. Estos estudios, además de proporcionar una comprensión más profunda del fenómeno fotofísico y fotoquímico, sirvieron para establecer cuáles eran los procesos limitantes que dificultan la conversión de la energía luminosa en energía química. Entre ellos se encuentra una incompleta absorción de la radiación solar que se limitaba en los primeros estudios a la región ultravioleta de la radiación solar que alcanza la superficie terrestre. La absorción de radiación en un semiconductor depende de la diferencia de energía entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción del semiconductor y en los casos de óxidos semiconductores requiere radiación de longitudes de onda más corta que 400 nm.

Además de una baja absorción de luz visible, que se corresponde con el color blanco del TiO₂ y otros óxidos semiconductores, otra de las limitaciones más severas para una conversión eficiente de la luz en energía química es el elevado porcentaje de recombinación electrón/hueco que ocurre debido a la atracción electrostática entre ambos y que se conoce como energía de enlace del excitón. De esta manera, sólo una fracción muy baja de fotones absorbidos dan lugar a reacción química, la cual requiere la separación del par electrón/hueco a largas distancias, su migración a la superficie externa de la partícula del semiconductor y la transferencia de estas cargas a sustratos que estén adsorbidos sobre los centros donde preferentemente se colocan estos electrones y hueco.

5.2 Fotoquímica en el interior de zeolitas.

Un material estrechamente relacionado con el $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ en disolución comentada en la sección 1.4 y que ilustra las diferencias que ocurren cuando se cambia de medios isotrópicos en disolución a medios anisotrópicos sólidos es el caso de la zeolita Y incorporando en sus microporos el complejo $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos que se caracterizan por que su estructura posee poros de dimensiones moleculares en el rango de 1 o pocos nanómetros y que permiten el acceso de moléculas desde el exterior al interior de las partículas del material, siempre que su tamaño sea inferior a las dimensiones de los poros.

Una de las estructuras más conocidas de zeolitas que fue la primera en sintetizarse en el laboratorio por Robert Milton trabajando para la compañía Union Carbide en los años 50 y que se caracteriza por tener cavidades de 1.3 nm de diámetro conectadas entre sí por cuatro ventanas de 0.74 nm de diámetro dispuestas tetraédricamente es la zeolita Y.²⁶ La red de las zeolitas posee carga negativa como consecuencia de la presencia de Al^{3+} sustituyendo el Si^{4+} . Ello determina que la estructura contenga cationes de compensación de carga en un número adecuado para asegurar la electroneutralidad del material. El catión de compensación que se introduce en la síntesis de la zeolita Y es el Na^+ , pero es posible intercambiar parcial o totalmente ese catión alcalino por otros, sin alterar la estructura cristalina de la zeolita. Así sería posible la incorporación por intercambio de Na^+ por un complejo de Ru que posea carga positiva.

La estructura del $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (1.2 nm) es de dimensiones superiores a la de las ventanas de las cavidades de la zeolita Y (0.74 nm), por lo que no puede difundir o adsorberse en el interior de la zeolita a través de los poros. Pero esas dimensiones son inferiores al diámetro de la cavidad de la zeolita Y (1.3 nm), por lo que si su síntesis se produce a partir de precursores pequeños en el interior de la cavidad, este complejo permanecería permanentemente inmovilizado en el interior de la cavidad de la zeolita Y.

Dutta en los años 80 diseñó una síntesis adecuada por reacción de una zeolita Y conteniendo Ru^{3+} , introducido por intercambio del Na^+ , con el ligando 2,2'-bipiridina.⁵² La **Figura 20** ilustra el proceso de síntesis y presenta un modelo de este complejo de Ru trisbipiridilo en el interior de la cavidad de la zeolita.

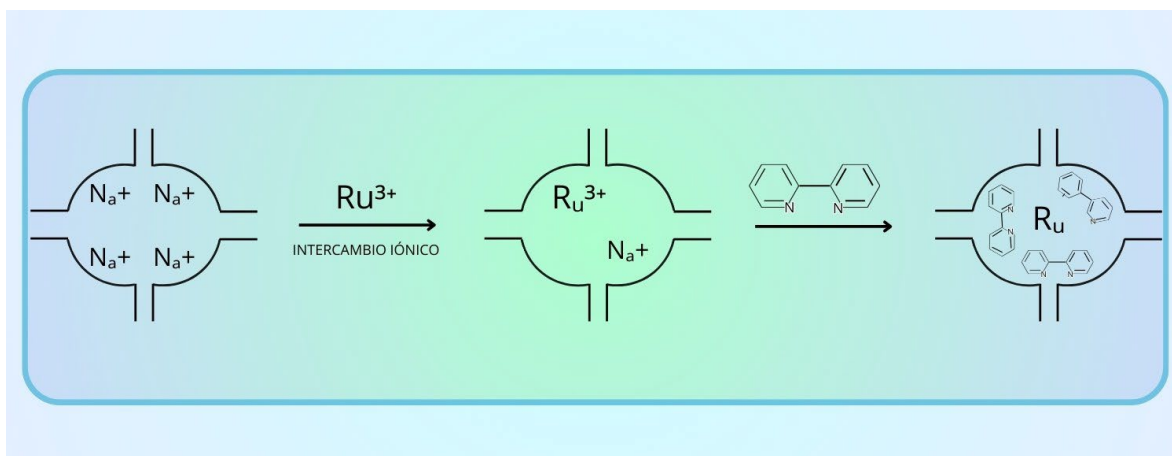


Figura 20. Síntesis del Ru trisbipiridilo en el interior de las cavidades de la zeolita Y por intercambio de iones Na^+ por Ru^{3+} y posterior formación del complejo por reacción con el ligando 2,2'-bipiridina.

Este tipo de encapsulación de moléculas que no pueden difundir desde el exterior, pero que sí se pueden acomodar en el interior de las cavidades de zeolitas con topología de poros tridireccional fue denotado por Günter Schulz-Ekloff y Dieter Wöhrle como *ship-in-a-bottle synthesis*⁵³ a final de los años 80 y fue intensamente desarrollada en los años 90 por varios grupos de investigación como los de Kenneth Balkus,⁵⁴ Thomas Bein,⁵⁵ Venkatarama Ramamurthy,⁵⁶ Nicholas Turro,⁵⁷ Prabir Dutta,⁵⁸ Juan Scaiano⁵⁹ y nosotros,⁶⁰ entre otros, con el objeto de determinar las nuevas propiedades que se producen por la incorporación de la molécula huésped en el interior de zeolitas.

El estudio de las propiedades fotofísicas de este complejo $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ en el interior de zeolitas revela cambios con respecto al comportamiento en disolución que, en general, consisten en un mayor tiempo de vida de los estados electrónicos excitados debido a la inmovilización en una matriz rígida y una mayor eficiencia en los procesos de transferencia de energía y electrónicos de estos estados excitados.

Especialmente los procesos de transferencia electrónica resultan favorecidos en el interior de zeolitas como consecuencia de los elevados campos eléctricos que las moléculas huésped encuentran en el interior de los microporos y de la polaridad que experimenta la molécula. En cierto sentido, el interior de la zeolita es como un disolvente muy polar a temperatura baja. Los estudios teóricos de transferencia electrónica en los años 80 del premio Nobel de química de 1992 Rudolph Marcus sirvieron para proporcionar una comprensión profunda de estos fenómenos y en ellos la polaridad del medio juega un papel importante al estabilizar las especies iones radicales que se generan en el proceso.⁶¹

Aunque la encapsulación en zeolitas contribuyó al avance de la fotoquímica en medios heterogéneos y sirvió para establecer, partiendo de las propiedades en disolución, que era posible ganar un cierto control en el comportamiento de los estados electrónicos excitados y sobre la eficiencia de los procesos fotoquímicos mediante la inmovilización de los cromóforos y unidades que absorben luz en un medio sólido, estos sistemas no llegaron a tener aplicación práctica. Ello fue debido, entre otros motivos, a la baja cantidad de cromóforo que puede incorporarse en una zeolita, que generalmente es inferior al 5 %, siendo el 95 % restante un componente no fotoactivo que juega un papel pasivo en el proceso.

Modern science passed through a long period of uncertainty and inconclusive experiment, but as the instrumental aids to research improved, and the results of observation accumulated, phantoms of the imagination were exorcised, idols of the cave were shattered, trustworthy materials were obtained for logical treatment, and hypotheses by long and careful trial were converted into theories.

Thomas George Bonney

6 MATERIALES RETICULARES ORGANICOS PARA LA PRODUCCIÓN FOTOQUÍMICA DE COMBUSTIBLES SOLARES

6.1 Materiales reticulares metal-orgánicos

Una gran parte de mi labor investigadora ha ido encaminada a sintetizar y estudiar una serie de materiales que fuesen capaces de convertir la energía solar en energía química con el convencimiento de que las palabras premonitorias de Ciamician están ahora más cerca que nunca y han pasado a constituir una de las prioridades de la investigación en el contexto actual. Entre estos materiales se encuentran los denominados materiales reticulares metal-orgánico o *metal-organic frameworks*, MOFs de sus siglas en inglés. Estos materiales cristalinos, altamente porosos y cuya área superficial sobrepasa en algunos casos los $5\,000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ fueron descritos por primera vez por Omar Yaghi en 1992⁶² y desde entonces la síntesis de nuevos materiales MOFs, el estudio de sus propiedades y sus aplicaciones ha constituido uno de los frentes de investigación más activos en la química de finales del siglo XX hasta el presente. Otros investigadores que también se consideran pioneros en la preparación de materiales reticulares metal-orgánico son el francés Gerard Férey fallecido en el 2017⁶³ y el japonés Susumu Kitagawa.⁶⁴

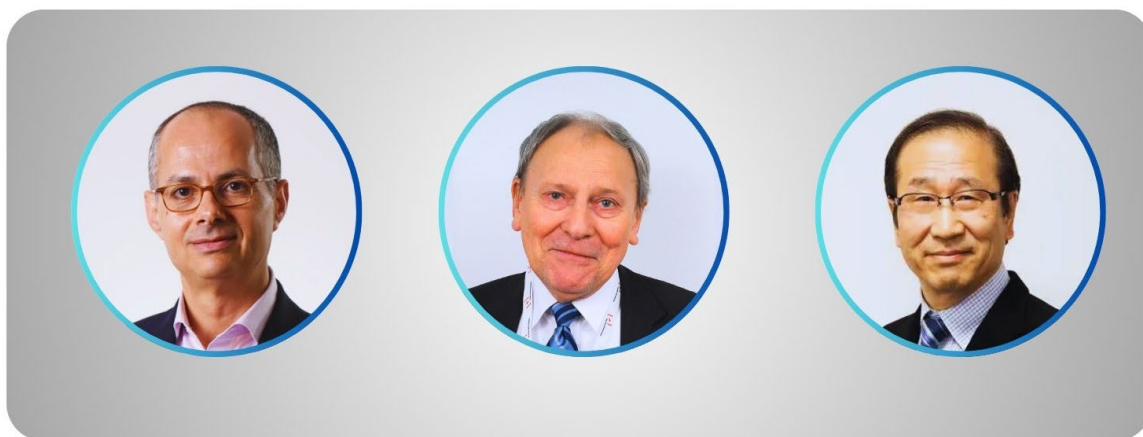


Figura 21. Fotografías de Omar M. Yaghi (izquierda), Gérard Fèrey (centro) y Susumu Kitawaga (derecha) considerados los pioneros en el estudio de los MOFs.

Este gran interés es debido a que estos materiales reticulares son, en cierta medida, una evolución de los complejos metálicos de coordinación que fueron estudiados por el químico alemán, nacionalizado suizo, Alfred Werner quien recibió por ello el premio Nobel en 1913 y cuyo estudios en la estructura de los complejos de cobalto con amoníaco y cloruro en la primera mitad del siglo XX abrieron el camino a la comprensión de los complejos moleculares, donde existe un enlace de coordinación entre un catión metálico y un ligando donador de pares de electrones.⁶⁵

En particular en el caso de los MOFs, estos complejos metálicos están constituidos por ligandos bi- o multipodales de naturaleza orgánica, con la gran diversidad estructural que ello permite. Estos ligandos orgánicos son moléculas generalmente rígidas con una direccionalidad definida y que se unen a los nodos metálicos mediante enlaces de coordinación que también poseen una direccionalidad determinada. Estos nodos metálicos pueden estar constituidos por un único catión di- o con más cargas positivas, tales como Mg^{2+} , Al^{3+} , V^{3+} o Cr^{3+} , o pueden estar constituido por un agregado de iones metálicos, generalmente enlazados por oxígenos como $Zn_3-\mu_3-O^{4+}$, $Fe_3-\mu_3-O^{7+}$ ó $Zr_6(OH)_4O_4^{12+}$, entre otros muchos (**Figura 22**).

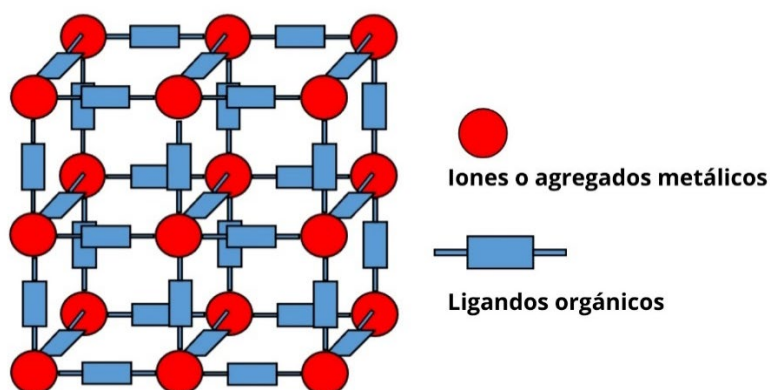


Figura 22. Ilustración representando la estructura de los materiales reticulares metal-orgánicos y sus componentes constitutivos.

La gran novedad de los MOFs respecto a los complejos metálicos moleculares es que los primeros son materiales sólidos poliméricos donde los complejos individuales están en una estructura rígida y ordenada, siendo accesibles a través de los micro-/nanoporos de las partículas de MOFs. De hecho, un término para estos materiales que fue acuñado por Susumu Kitagawa, pero que no ha sido tan ampliamente adoptado como el de Omar Yaghi, fue el de polímeros de coordinación porosos.⁶⁶

Estos materiales MOFs poseen unas características estructurales que los hacen únicos entre todos los materiales conocidos y entre las que destaca la gran diversidad de materiales que pueden ser preparados, siendo conocidos ya más de 150 000 MOFs diferentes. Otra propiedad importante es la posibilidad de predecir la estructura y su porosidad basándose en la geometría de coordinación de los nodos metálicos y en las direcciones de coordinación del ligando. Ello permite obtener materiales isorreticulares de mayor área cuando el ligando orgánico presenta las mismas direcciones de coordinación, pero mayor longitud molecular. Un ejemplo son los materiales reticulares que resultan de sustituir el ligando tereftalato por el 4,4'-bifenildicarboxilato o por 4,4''-terfenildicarboxilato.

Los MOFs son actualmente los materiales con una menor densidad de red, lo que significa que son los materiales en cuya celda unidad hay una menor masa atómica por unidad de volumen. Pero una de las propiedades fundamentales de los MOFs que deriva de su naturaleza híbrida orgánica-inorgánica es la funcionalidad, a veces, multifuncionalidad. Es precisamente esta funcionalidad la que permite la aplicación de los materiales reticulares metal-orgánicos como fotosensibilizadores, captando fotones y convirtiéndolos en energía química.

Las consideraciones anteriores sobre la fotoquímica en materiales sólidos, el interés por la inmovilización de las unidades fotoactivas y el aumento del porcentaje de estas unidades ayudan a entender la importancia que los materiales metal-orgánicos pueden tener como materiales fotoquímicamente activos. En estos materiales MOFs no existe una matriz de aluminosilicato ópticamente inerte, como en el caso de las zeolitas,

sino que toda la estructura puede considerarse como una multitud de complejos metálicos dispuestos en una red cristalina donde se encuentran inmovilizados, pero accesibles a través de los poros del material.

6.2 Estado de separación de cargas fotoinducido en MOFs.

Nuestro grupo fue entre los primeros en considerar que las propiedades fotofísicas y fotoquímicas de los MOFs presentan analogías con el comportamiento de los complejos de coordinación, de los cuáles ya he comentado en detalle el caso del $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. Así, en el año 2010 propusimos que la irradiación sobre el ligando tereftalato del MOF-5 produce, además de procesos de fluorescencia emitida por este ligando en su estado excitado, la transferencia mono electrónica desde el tereftalato electrónicamente excitado al catión Zn^{2+} del nodo $(\text{Zn}_3-\mu_3\text{O})^{4+}$ del material con el que se encuentra formando un enlace de coordinación además de con una atracción Coulómbica.⁶⁷ Propusimos que esta transferencia fotoinducida era muy eficiente como consecuencia de que, ya en el estado fundamental, el tereftalato donaba densidad de carga al catión Zn^{2+} que por su carga positiva atrae electrones. Además de la eficiencia, los tiempos de vida de este estado de transitorio de separación se encuentran en la escala de cientos de microsegundos lo que permite que ocurran reacciones químicas.⁶⁷ La **Figura 23** ilustra el proceso.

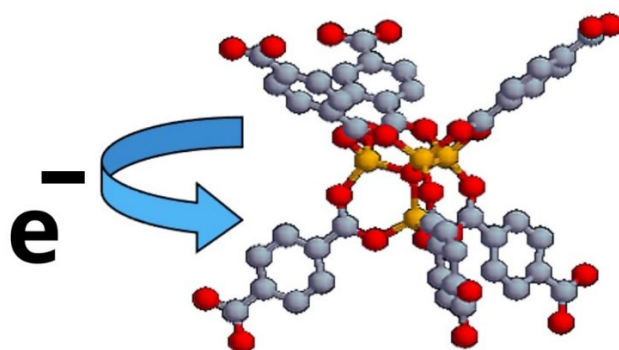


Figura 23. Ilustración del proceso fotoquímico más destacado en el MOF-5 que corresponde a la transferencia de un electrón desde el ligando tereftalato al nodo de $Zn_4-\mu_4O$.

El fenómeno de separación de cargas fotoinducido lo demostramos de una forma visual irradiando una suspensión del MOF-5 en disolución acuosa conteniendo metil viológeno, el cual siendo incoloro se convierte en una especie de color azul intenso cuando se reduce al correspondiente catión radical que es estable en medio acuoso en ausencia de oxígeno.⁶⁷ Por ello, la irradiación de MOF-5 en una suspensión metanol/agua en proporción 1/4 conteniendo metil viológeno se colorea de azul, aumentando la intensidad del color con el tiempo de exposición. El espectro UV-Vis en esa irradiación revela la aparición de una banda fina e intensa con hombro en la región azul a 390 nm y una banda ancha con estructura fina vibracional que se extiende desde 450 hasta 650 nm, siendo este espectro característico del catión radical del metil viológeno. Por tanto, la aparición de color azul en la suspensión indica que por irradiación el MOF-5 es capaz de inyectar electrones al metil viológeno.⁶⁷

Un experimento análogo pero reemplazando el metil viológeno, que es un heterociclo aceptor de electrones, por la N,N'-tetrametil-*p*-fenilendiamina e irradiando en agua en presencia de oxígeno da lugar a la aparición de un color verde en la suspensión, indicativo de la generación del catión radical de la *p*-fenilendiamina correspondiente.⁶⁷ Por tanto, el color verde indica que el MOF-5 por irradiación es capaz de aceptar un electrón de un compuesto dador, generando el catión radical de la tetrametil-*p*-fenilendiamina. De esta manera, la combinación de los dos ensayos, es decir metil viológeno por un lado y N,N'-tetrametil-*p*-fenilendiamina por otro, demuestra la capacidad del MOF-5 al ser iluminado de dar y aceptar electrones frente a especies químicas que posean los potenciales redox adecuados de acuerdo con valores de energía de las bandas LUMO y HOMO de este MOF.

La comprensión de este fenómeno de separación de cargas fotoinducido dio lugar a la predicción por nuestro grupo de que estos materiales reticulares deberían ser

adecuados para promover reacciones fotoquímicas. Entre ellas, nosotros fuimos los primeros en demostrar que la irradiación de otro MOF, considerablemente más estable que el MOF-5 denominado UiO-66, es capaz al ser irradiado de generar hidrógeno del agua cuando se introduce un agente químico de sacrificio donador de electrones como es el metanol.⁶⁸ Más aún, la porosidad del UiO-66 permite la deposición en los espacios interiores de nanopartículas de Pt de tamaño de 3 nm y la presencia de estas nanopartículas favorece aún más la evolución de hidrógeno.⁶⁸

Ambas publicaciones sobre el comportamiento del MOF-5 y UiO-66 abrieron un frente de investigación muy activo en fotoquímica de acuerdo con la base de datos Essential Science Indicators, frente que ha ido encaminado a explotar toda la funcionalidad de los MOFs, su flexibilidad de diseño y su porosidad para su uso en la generación fotoquímica de combustibles solares. De estos desarrollos enfocados a la producción de combustibles solares voy a hablar a continuación.

6.3 Oportunidades de los materiales reticulares metal-orgánicos para la conversión de luz solar en combustibles.

Como acabo de indicar, los materiales reticulares presentan una gran versatilidad y flexibilidad en su composición y estructura que permite su adaptación a aplicaciones específicas que, en el caso que nos ocupa, es la generación de combustibles solares. La **Figura 24** resume estos parámetros cuyo ajuste debería permitir el aumento de la eficiencia en la conversión de luz en compuestos químicos reducidos que actuarían como combustibles.

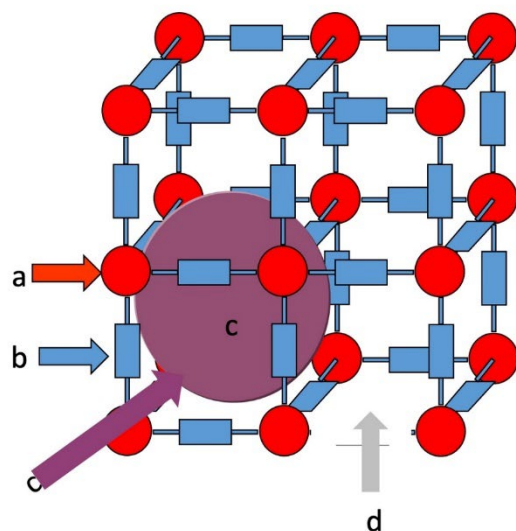


Figura 24. Ilustración de la estructura de un material reticular indicando posibles estrategias para aumentar su actividad fotoquímica. a: variación del nodo metálicos, b: variación del ligando, c: incorporación de co-catalizadores y d: generación de defectos.

Entre ellos los dos primeros en ser identificados como factores clave para obtener materiales con respuesta fotoquímica son la estructura del ligando y la naturaleza del nodo metálico. Puesto que el proceso fotoquímico más general implica la absorción del fotón en el ligando orgánico y puesto que los primeros ligandos eran compuestos bencénicos policarboxílicos que introducen rigidez en la estructura, la excitación fotoquímica de los mismos requería radiación UV de longitud de onda inferior a 350 nm.

El desarrollo de combustibles solares se basa en el empleo de luz solar natural como fuente de energía. El espectro de la luz solar en la superficie terrestre contiene radiación visible e infrarroja en un 42 % y 54 % de proporción en energía, respectivamente. El porcentaje de radiación ultravioleta en el espectro solar varía dependiendo de la estación meteorológica, la altura y la proximidad al mar, pero es bajo, estando generalmente en torno al 4 % en el espectro solar de referencia. Además, las radiaciones de longitud de onda inferior a 380 nm son absorbidas por la atmósfera, fundamentalmente a nivel de la capa de ozono, y afortunadamente están prácticamente ausentes en el espectro de irradiación solar sobre la superficie terrestre. Por tanto, es necesario adaptar los ligandos en la

estructura de los MOFs, para absorción de luz visible superior a los 400 nm y cuanto mayor sea la longitud de onda mayor es el porcentaje de luz solar que podrá aprovecharse. Respecto al metal, éste debe ser un buen aceptor de electrones, pero además por motivos de eficiencia debe tener orbitales vacíos que solapen bien con los orbitales del ligando y con una energía adecuada para la transferencia.

Como indica la **Figura 24** otros factores importantes son la presencia de **co-catalizadores** de naturaleza, localización y tamaño de partícula adecuado y los defectos estructurales. Así, los espacios intracristalinos de los MOFs pueden alojar huéspedes de tamaño inferior a las dimensiones de los poros. Entre estos huéspedes, unos que pueden jugar un papel decisivo en la actividad fotoquímica son los denominados co-catalizadores. Los co-catalizadores tiene varias funciones entre las que se encuentran el aceptar electrones o huecos positivos generados en el proceso fotoquímico, actuando como depósito de los mismos y acumulándolos.

Además, los co-catalizadores deben transferir esos portadores de carga a los sustratos y favorecer la evolución de estos sustratos tras recibir la carga hacia los productos correspondientes. Estos co-catalizadores se diferencian entre los que reciben electrones, que fundamentalmente son nanopartículas metálicas tales como Pt, Au, Cu, Pd y Ni, y los que almacenan cargas positivas, que generalmente son iones metálicos y más preferentemente sus óxidos como el CoOx, MnOx y el RuOx, entre otros.

Para ser eficiente, estos co-catalizadores deben estar dispuestos en gran proximidad a los puntos de la estructura donde se generan, bien los huecos positivos o bien donde se localizan los electrones. El concepto de co-catalizador fue introducido por Can Li para aumentar la eficiencia de semiconductores,⁶⁹ como el TiO₂,⁷⁰ donde puede llegar a jugar un papel decisivo, haciendo que procesos que no ocurren tengan lugar cuando el material semiconductor se modifica con unos porcentajes muy bajos de uno o dos co-catalizadores.

Otro factor cuya importancia ha sido reconocida más recientemente es el de los **defectos estructurales**. En el proceso fotoquímico de separación de carga, los electrones y

huecos pueden migrar desde el punto donde se han generado hacia otros lugares de la estructura donde son más estables. Estos lugares se denominan trampas y pueden producir una estabilización ligera (*shallow traps*) o profunda (*deep traps*) de los portadores de carga. Los defectos estructurales donde un metal se encuentra sin la coordinación adecuada o donde hay ligandos que no están completamente coordinados son puntos estructurales que actúan como trampas de los portadores de carga. Incluso las estructuras más cristalinas tienen una cierta densidad de defectos en la estructura. Pero tras los estudios de Pascal van der Voort y otros, se ha demostrado que es posible incrementar la eficiencia de los procesos fotoquímicos introduciendo a propósito de forma controlada defectos estructurales.⁷¹

Por último, otro factor que influye en la eficiencia de los procesos fotoquímicos es la **unión de dos componentes fotoactivos**. Cuando se combinan dos componentes, dependiendo de la energía de su nivel de Fermi, uno de ellos tiene preferencia a recibir densidad electrónica, mientras que el otro actúa como dador. En esa situación, tras la excitación fotoquímica se produce una transferencia de electrones o huecos a través de la interfase entre ambos materiales y favoreciéndose la separación de cargas con respecto a la situación en la que cualquiera de los dos componentes actúa independientemente.

El Profesor Jiaguo Yu ha desarrollado el concepto de heterounión tipo S⁷² para racionalizar y entender los motivos de esa transferencia de electrones entre dos materiales fotoactivos al ser iluminados, que él atribuye a la aparición de un campo electrostático en la interfase que dirige el movimiento de electrones y a la deformación que sufre el perfil de la energía de las bandas de conducción y valencia en zona de contacto de ambos materiales tal como indica la **Figura 25**.

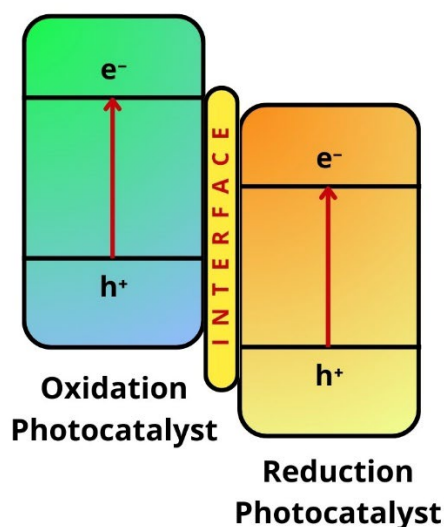


Figura 25. Ilustración de la heterounión entre dos materiales fotoquímicos que intercambian portadores de carga a través de una interfase entre ellos.

A continuación, describiré con más detalle las estrategias que se han llevado a cabo basadas en la optimización de los parámetros anteriores para mejorar la eficiencia fotoquímica de los materiales reticulares metal-orgánicos en la producción de combustibles solares. El objetivo es describir el estado del arte actual y cuán lejos, o cerca, nos encontramos de implementar un proceso comercial a gran escala donde se convierta la luz solar natural en combustibles empleando la fotoquímica.

6.4 Optimización de la actividad fotoquímica en MOFs mediante el control del ligando.

Una de las grandes ventajas de la presencia de ligandos orgánicos en los materiales reticulares es que estas moléculas se pueden diseñar aplicando los principios de la Química Orgánica y se pueden preparar empleando métodos bien establecidos de síntesis orgánica. Así, se ha indicado anteriormente que el ligando tereftalato se emplea en la construcción de metales reticulares tales como el MOF-5, UiO-66, MIL-53, MIL-101 y otros. En los compuestos aromáticos, es conocido que la presencia de sustituyentes puede alterar

enormemente sus propiedades físicas y químicas debido al efecto inductivo y de resonancia que pueden ejercer estos sustituyentes. Unas de esas propiedades que puede sufrir alteración debido a la sustitución es la absorción de luz y la distribución de los niveles electrónicos.

Así, los sustituyentes se pueden clasificar en hipsocrómicos o batocromicos según desplacen el máximo de la banda de absorción de luz hacia el azul o hacia el rojo, respectivamente. Entre estos sustituyentes y en el contexto que se está comentando sobre la posición inadecuada del máximo de absorción del tereftalato en el ultravioleta, interesan grupos batocrómicos que desplacen la absorción del anillo aromático hacia longitudes de onda más largas en el visible. Entre estos sustituyentes, el grupo amino y derivados es uno de los que ejerce una mayor influencia batocrómica.

Resulta que es posible preparar un material reticular análogo al UiO-66, con el mismo nodo metálico de $Zr_6(OH)_4O_4^{12+}$, pero donde el ligando no es el tereftalato sino un derivado del mismo, por ejemplo, el 2-aminotereftalato. Estos dos materiales denominados UiO-66 y UiO-66-NH₂ poseen la misma estructura cristalina, pero se diferencian visualmente en que mientras el UiO-66 es un sólido blanco con un ligero amarilleamiento, el derivado UiO-66-NH₂ es un sólido amarillo intenso. Estas diferencias visuales derivan de las diferencias en sus espectros de absorción UV-Vis, donde se aprecia la aparición de una nueva banda de absorción en el derivado UiO-66-NH₂ debido a la presencia del sustituyente -NH₂. La **Figura 26** presenta esas diferencias espectrales, mientras que los modelos de difracción de rayos X al ser idénticos indican que ambos materiales son isoestructurales. Como se ha comentado anteriormente, esa es una de las grandes ventajas de usar MOFs para promover reacciones fotoquímicas donde se pueden emplear para la misma estructura ligandos orgánicos que posean la misma direccionalidad en sus enlaces de coordinación, pero diferentes sustituyentes en el anillo o, incluso, ligandos de diferentes dimensiones.

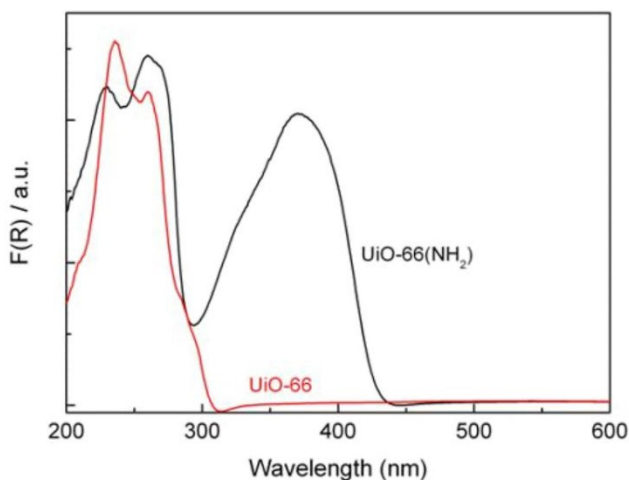


Figura 26. Espectro de UV-Vis correspondiente a los materiales UiO-66 y UiO-66(NH₂) donde se observa la aparición de una banda de absorción centrada a 370 nm debida a la presencia de los grupos amino.

Las consecuencias de la presencia del grupo -NH₂ y de la aparición de una nueva banda de absorción en el visible es una mayor eficiencia en la generación fotoquímica de hidrógeno del material UiO-66-NH₂ en comparación con el UiO-66 que posee el ligando tereftalato, tal y como demuestra el gráfico de producción de este gas en función del tiempo de irradiación.⁶⁸

Otra peculiaridad de los materiales reticulares es que su estructura no tiene por qué contener un único ligando y puede estar basada en más de un ligando. Esta estrategia es particularmente adecuada cuando ambos ligandos tienen la misma direccionalidad de enlace de coordinación y las mismas dimensiones. Estos ligandos pueden introducirse a la vez durante la síntesis del material reticular.

Alternativamente, otra estrategia para la preparación de materiales reticulares con dos o más ligandos es el intercambio de ligandos tras la síntesis de la estructura con un solo ligando. Esta posibilidad se basa en una de las características de los enlaces de coordinación metal-ligando que es su reversibilidad. En complejos moleculares solubles, cuando se forma un complejo metálico con un ligando particular es posible reemplazarlo por otro poniendo

en la disolución un exceso del nuevo ligando a introducir. Se establece un equilibrio entre ambos ligandos cuya posición está controlada por la constante de equilibrio que depende de la fuerza de los enlaces y de las concentraciones relativas. Cuando los ligandos son muy similares, esa constante de equilibrio es aproximadamente la unidad, por lo que un exceso del ligando a introducir en disolución, produce un intercambio de ligandos.

Este mismo proceso de intercambio de ligandos basado en la reversibilidad de los enlaces de coordinación se ha demostrado que ocurre en los materiales reticulares, a pesar de ser sólidos insolubles. Esta estrategia de intercambio de ligandos ha sido aprovechada para la preparación de materiales reticulares con una actividad fotoquímica aumentada para la generación de hidrógeno. Así, el material UiO-68 está constituido por los nodos de Zr_6 octaédricos y por el ligando terfenil-4,4''-dicarboxilato, resultando ser un sólido blanco. Este ligando terfenilo es estructuralmente similar al 3,6-bis(4-benzoato)tetrazina que posee también una direccionalidad lineal en su coordinación y las mismas dimensiones. Cuando se pone en contacto el material UiO-68 con una disolución de la bis-benzoato tetrazina en dimetilformamida como disolvente a 80 °C se produce un intercambio gradual del terfenilo, que migra en parte a la disolución, con la tetrazina que se incorpora en una pequeña proporción en la estructura del material reticular. La **Figura 27** muestra la estructura de este material reticular, así como la de los ligandos del UiO-68 precursor y de la tetrazina dibenzoato que reemplaza al ligando inicial. La **Figura 27** también muestra imágenes de microscopía óptica donde se aprecia la geometría octaédrica de los cristales de UiO-6 de algo más de 1 micra de tamaño. Como también muestra la **Figura 27**, estos cambios pueden seguirse visualmente, porque el sólido UiO-68 cambia gradualmente de color de blanco al color rosa que es la coloración característica de la tetrazina dibenzoato.

Un análisis del sólido y de la disolución permite determinar en cualquier momento el grado de intercambio entre el ligando terfenilo y el ligando tetrazina, cuya incorporación progresiva aumenta con el tiempo de tratamiento y con la concentración inicial de este ligando en disolución. Un hecho interesante del proceso de intercambio es que éste ocurre en primer lugar en la superficie externa y de ahí va progresando gradualmente hacia el interior de los cristales de UiO-68. Esta localización espacial del intercambio del ligando se

puede seguir mediante microscopía óptica de fluorescencia, donde, al igual que en la absorción de luz, existe una emisión diferenciada para los ligandos terfenilo que emiten en el azul y los ligandos tetrazina que emiten en el rojo. Así, las imágenes de microscopía de fluorescencia muestran como la superficie externa emite en rojo, mientras que el color de la emisión del interior del cristal octaédrico es azul, indicando de esta manera la localización de la tetrazina.

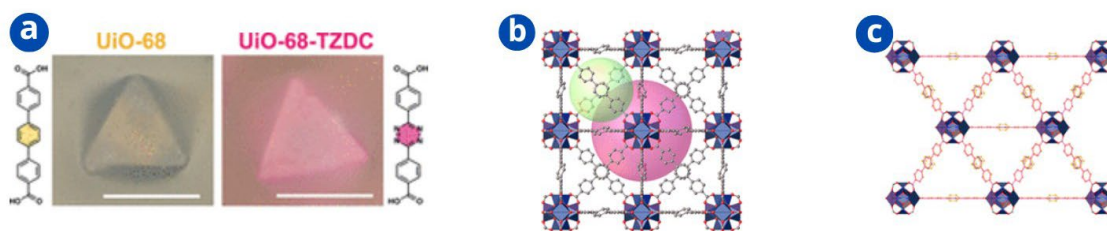


Figura 27. a) Estructura del ácido terfenil.4,4''-dicarboxílico y del ácido tetrazino-3,6-dibenzoico, junto con imágenes de microscopía óptica de los cristales de UiO-68; b) estructura cristalina cúbica centrada en las caras del material UiO-68 donde se indican en rosa y verde las dos cavidades internas que delimita la red cristalina; c) vista de la estructura a lo largo de uno de los ejes cristalográficos que muestra las cavidades tetraédricas en verde en la parte b.

Se ha comprobado que existe un porcentaje óptimo de intercambio entre el terfenilo y la tetrazina para conseguir la máxima evolución fotoquímica de hidrógeno. Porcentajes de intercambio menores o mayores al valor óptimo producen una evolución de hidrógeno inferior. La existencia de un valor óptimo es muy conocido en fotoquímica y deriva del hecho de que existe un compromiso entre dos factores contrapuestos que varían simultáneamente al aumentar un parámetro. En el presente caso, un grado de intercambio alto favorece la absorción de fotones de longitud de onda larga debido al espectro de la tetrazina en comparación del terfenilo. Por otro lado, un grado de intercambio muy elevado es desfavorable debido a la proximidad entre electrones y huecos fotogenerados que al estar vecinos en gran proximidad producen el efecto indeseado opuesto de una

recombinación de pares electrón/hueco producidos, no en el mismo evento (pares geminales), sino producidos en centros vecinos, pero suficientemente próximos como para anularse.

El efecto de la naturaleza del ligando más notable lo constituye el caso de porfirinas libres o metálicas como ligandos. Las porfirinas son macrociclos constituidos por cuatro anillos de pirrol conectados por puentes metinos y formando un anillo aromático de 18 electrones, que, consiguientemente, cumple la regla de aromaticidad de Hückel. Las porfirinas son los colorantes presentes en los centros fotosintéticos naturales y, por tanto, son el tipo de cromóforo que la selección natural ha desarrollado para la absorción de luz solar en la superficie terrestre. Hong-Cai Zhou preparó materiales reticulares con porfirinas metálicas como ligandos, demostrando que estos sólidos poseen una elevada eficiencia en la generación de hidrógeno.⁷³

6.5 Optimización de la actividad fotoquímica en MOFs mediante el control del metal.

El campo de la fotoquímica promovida por materiales reticulares ha atraído un gran número de investigadores teóricos tratando de racionalizar y proporcionar entendimiento sobre como modificar la estructura para conseguir la máxima eficiencia. Entre los grupos que han llevado a cabo estos cálculos, destaca el grupo de Donald Thrular en la Universidad de Minnesota, quien estudió cómo el tipo de metal influye en la actividad fotoquímica de los materiales reticulares. Este grupo propuso que la actividad del material original UiO-66 a base de Zr era baja debido al poco solapamiento orbital entre el HOMO y el LUMO, lo que dificulta el salto electrónico entre el ligando tereftalato y el nodo metálico con seis iones de Zr^{4+} .⁷⁴ Ese tipo de cálculos a nivel de teoría de la densidad de funcional (DFT de sus siglas en inglés) indica que otros cationes y, particularmente el Ce^{4+} , deben ser más adecuados para las aplicaciones fotoquímicas de estos materiales. Ello es debido al mayor solapamiento de los orbitales tipo *f* del Ce^{4+} con la nube de densidad electrónica del

tereftalato en su estado excitado, lo que facilita la transferencia electrónica del tereftalato al catión del nodo en el fenómeno de excitación fotoquímica por absorción de luz.

Estas predicciones basadas en cálculos teóricos no habían sido confirmadas experimentalmente. Esta confirmación requería de la síntesis de los materiales reticulares y de la evaluación fotoquímica de sus propiedades, cosa que fue llevada a cabo por nuestro grupo.⁷⁴ En primer lugar se siguió una estrategia similar a la que se ha comentado para el caso de la introducción en la estructura reticular de la tetrazina dibenzoato reemplazando el terfenil dicarboxilato, que está basada en la reversibilidad de los enlaces de coordinación y consistente, en este caso, en el intercambio del catión Zr^{4+} por Ce^{4+} en una disolución de dimetilformamida. Siguiendo este intercambio parcial, se preparó una serie consistente de materiales UiO-66 donde el Zr^{4+} se sustituye parcialmente por Ti^{4+} . Además, se sintetizó el material UiO-66 de Ce^{4+} y se preparó otro multimetálico conteniendo una combinación de Ti^{4+} y Ce^{4+} . De entre ellos, el material que posee Ce^{4+} y especialmente el material trimetálico de Zr^{4+} , Ti^{4+} y Ce^{4+} fueron los que resultaron más activos para la evolución de hidrógeno por ruptura fotoquímica del H_2O .⁷⁴

Mencionar que, en los ejemplos anteriores, la evolución de H_2 no iba acompañada de la generación de O_2 , sino que se introduce en la disolución un agente de sacrificio para que done electrones a los huecos positivos y permita la electroneutralidad del proceso en el que deben de consumirse cantidades equivalentes de electrones y huecos. Agentes sacrificiales habituales son aminas o alcoholes, pero los últimos son más adecuados en disolución acuosa, pues no alteran el pH del medio, mientras que las aminas producen un medio básico que puede causar la hidrólisis parcial del material reticular. Sin embargo, en el caso de los materiales UiO-66 di- o trimetálicos, la reacción fotoquímica se lleva a cabo en ausencia de agente de sacrificio. En este caso se genera simultáneamente H_2 y O_2 en proporciones 2 a 1, aunque la ruptura de H_2O ocurre a velocidades notablemente inferiores, a veces más de un orden de magnitud inferior, que cuando hay presente un agente de sacrificio, como el metanol. Ello es debido a que la generación de O_2 a partir del agua es un proceso termodinámico y cinéticamente más demandante que la evolución de H_2 .

Por lo tanto, los resultados obtenidos por nuestro grupo confirmaron las predicciones teóricas y muestran la importancia de los cálculos teóricos, no sólo para explicar los resultados experimentales, sino para proponer estrategias exitosas para mejorar la eficiencia fotoquímica de los materiales reticulares. Es de esperar que esta capacidad de los cálculos teóricos bien realizados sea reconocida y aceptada. De esta manera se podría superar la estrategia más común en la ciencia de materiales, incluyendo la fotoquímica, de prueba y error para avanzar en una aplicación.

Cuando el material UiO-66 contiene exclusivamente Ce, entonces la actividad fotoquímica para la generación de H_2 por ruptura del H_2O es incluso mayor.⁷⁵ Sin embargo, debido a la reducción masiva del Ce^{4+} a Ce^{3+} y la dificultad de recuperar el estado inicial de oxidación 4+, estos materiales colapsan rápidamente y son notablemente inestables en condiciones de irradiación. Por ello la presencia de un catión con un papel estructural (Zr^{4+}) y otro con una actividad fotoquímica elevada, es una combinación más adecuada, particularmente teniendo en cuenta que no hace falta que simultáneamente todos los centros metálicos en la estructura participen a la vez en la reacción fotoquímica.

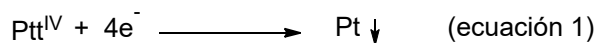
6.6 Optimización de la actividad fotoquímica en MOFs mediante la presencia de co-catalizadores.

Como se ha comentado anteriormente, los materiales reticulares ofrecen diversas posibilidades para mejorar su eficiencia fotoquímica. Entre ellas se ha indicado que la porosidad de estos materiales permite la incorporación como huéspedes en el interior de los poros de nanopartículas que potencien el proceso fotoquímico. Estas nanopartículas acumulan portadores de carga, bien electrones o huecos, y deben estar localizadas en sitios apropiados del material. En el caso de materiales reticulares metal-orgánicos y dado que la separación de cargas tiene lugar en los puntos ligando-nodo que son accesibles desde los poros, la localización más eficiente de estos co-catalizadores es en el interior de los poros.

Existen dos tipos de co-catalizadores, según estos favorezcan el proceso de reducción por los electrones generados fotoquímicamente y que suelen ser metales o los

procesos de oxidación por los huecos positivos y que generalmente son óxidos metálicos. Estudios en la literatura comparando la eficiencia de nanopartículas de platino para la evolución de hidrógeno en el material UiO-66, según estas nanopartículas estén localizadas en la superficie externa o bien en los poros, establecieron la mayor eficiencia de este co-catalizador cuando se encuentra presente en el interior de los poros, hecho que se atribuyó a que estas nanopartículas en el interior de los cristales del material reticular están más próximos a los nodos metálicos donde se encuentran inicialmente los electrones.⁷⁶ De hecho, una de las formas más adecuadas de formar estos co-catalizadores es mediante el proceso de fotodeposición.⁷⁷ En este método, se irradia el material reticular en una disolución conteniendo un precursor del co-catalizador y un agente de sacrificio que permita la formación del co-catalizador. Un ejemplo de nuestro grupo es la fotodeposición de nanopartículas de platino en el material MIL-125-NH₂ irradiando una disolución micromolar de Na₂PtCl₆ en una mezcla de agua-metanol.⁷⁸ La separación de cargas en el material MIL-125-NH₂ determina que los electrones fotogenerados reduzcan la sal soluble de Pt^{IV} a Pt⁰ insoluble que precipita en forma de nanopartículas en las proximidades de donde se encuentran esos electrones. Los huecos son neutralizados por el metanol presente en el medio. De esta manera se pueden generar partículas muy pequeñas de 2-3 nm de Pt en el interior de ese material MIL-125-NH₂.

Los co-catalizadores de oxidación también se pueden obtener por fotodeposición. Este caso, el agente sacrificial que neutraliza los electrones fotogenerados suele ser el oxígeno atmosférico, mientras que los huecos fotogenerados promueven la oxidación de un catión metálico soluble en agua a un estado de oxidación superior que resulta insoluble en el mismo medio. Un ejemplo es la preparación de RuO₂ al irradiar una sal de RuCl₂ disuelta en agua estando el oxígeno presente.⁷⁸ En estas condiciones el catión Ru²⁺ sufre oxidación por los huecos a Ru^{IV} que en el medio acuoso precipita como óxido. Las ecuaciones 1 y 2 resumen los procesos de fotodeposición para la formación de co-catalizadores en el interior de los materiales reticulares metal-orgánico.



La deposición sistemática de co-catalizadores en el material reticular MIL-125-NH₂ permite obtener una serie de sólidos en los que determinar cuál es la influencia de éstos en la actividad fotoquímica para diferentes reacciones y, en particular, para la ruptura fotoquímica del H₂O. Estos estudios demostraron que la co-incorporación simultánea de nanopartículas de Pt y de RuOx produce un aumento en la eficiencia del proceso fotoquímico de generación de H₂ y O₂.⁷⁸ Esta mejora en la eficiencia del proceso es el resultado de un mayor grado de separación de cargas, al migrar éstas desde los centros donde se generan al co-catalizador donde se almacenan, pero también de la capacidad de los co-catalizadores de promover pasos elementales de los intermedios generados, algunos de los cuales poseen una elevada energía de activación, como en el caso de rupturas de enlaces químicos.

6.7 Materiales eficientes para la ruptura fotoquímica del agua y la generación de hidrógeno solar.

En los ejemplos anteriores se ha ido mostrando como la variación de la composición química o de parámetros estructurales tiene una influencia en la eficiencia del material reticular metal-orgánico para la reacción fotoquímica de evolución de hidrógeno a partir del agua, pero el avance que se ha conseguido hacia el objetivo final de implementar un proceso fotoquímico en la conversión de energía solar está aún lejos de alcanzar aplicación comercial. A continuación describiré uno de los materiales en los que se ha conseguido una mayor actividad para este proceso.

El material se denomina IEF-11 (IEF corresponde a las siglas de Imdea Energía Framework) y posee la fórmula Ti₂O₃(C₄O₄), donde C₄O₄²⁻ corresponde al anión escuarato que es un ciclo de cuatro carbonos con hibridación atómica sp² y dos electrones π y que,

por tanto, cumple con la regla de Hückel de aromaticidad, lo que determina su estabilidad. La estructura del material IEF-11 se muestra en la **Figura 28**.

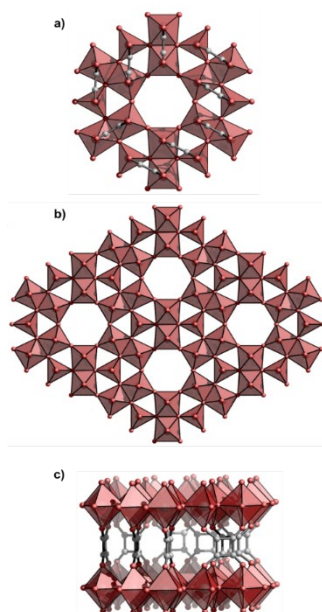


Figura 28. Estructura del material reticular híbrido IEF-11, mostrando la unidad básica de 18 Ti (a) y dos vistas (b y c) de las láminas de TiO_6 y los ligandos orgánicos.

El tamaño de partícula de este material IEF-11, en torno a 30 nm, es demasiado pequeño como para que se haya podido resolver su estructura por la técnica convencional de difracción de rayos X de monocristal. Por ese motivo, la estructura tuvo que ser resuelta mediante difracción de electrones en nanopartículas de IEF-11 de tamaño de partícula de alrededor de 100 nm.⁷⁹ Esta técnica avanzada de determinación estructural revela que el material IEF-11 está constituido por una lámina bidimensional de TiO_x en la que hay presente tres tipos de átomos de Ti. Dos de ellos ocupan el centro de octaedros TiO_6 compartiendo aristas y el tercer átomo de Ti ocupa el centro de una bipirámide trigonal que comparte los tres vértices en el mismo plano con octaedros de TiO_6 . Los planos de TiO_x están separados por los ligandos escuaratos que están colocados perpendicularmente a esos planos. Dado que los escuaratos son de color naranja, el material IEF-11 presenta visualmente esa coloración, lo que implica que absorbe luz en la región visible.

En cierta manera, la estructura del material IEF-11 es como la de un óxido de titanio bidimensional con un colorante bien dispuesto para promover la excitación de esas láminas por transferencia electrónica. Michael Gratzel desarrolló intensamente en los años 90 celdas fotovoltaicas de colorante en las que una capa de TiO_2 porosa se impregnaba con un colorante para conseguir respuesta con luz solar.⁸⁰ De esta forma Grätzel consiguió desarrollar celdas solares a base de TiO_2 con colorante que alcanzan eficiencias de conversión solar en corriente eléctrica en torno al 10 %. Puede considerarse que el material IEF-11 presenta una cierta analogía con este modelo con la diferencia que el óxido de Ti es bidimensional y las moléculas de colorante están perfectamente ordenadas.

El ancho de banda entre el nivel de valencia y el de conducción del material IEF-11 es de 2.47 eV, que es notablemente inferior al de la mayoría de los materiales reticulares que han sido empleados como fotocatalizadores, lo que permite su excitación por un rango mayor del espectro solar. Además, la determinación de las energías de las bandas de valencia y conducción indican que éstas tienen potenciales adecuados para llevar a cabo tanto la oxidación del agua a O_2 como su reducción a H_2 . Por tanto, por un lado, la anchura de banda permite la absorción por parte del material de fotones con longitud de onda superior a 500 nm y, por otro, junto con una mayor capacidad de absorción de fotones, los estados de separación de carga que se alcanzan poseen los valores termodinámicos para producir la generación de H_2 y O_2 .

De acuerdo con estos datos de energía de los niveles de valencia y conducción, el material IEF-11 produce en agua pura la evolución de H_2 y O_2 al ser iluminado con una lámpara de Xe o con luz solar simulada.⁷⁹ La diferencia entre ambas fuentes de luz es la presencia en el caso de la lámpara de Xe de fotones en el rango de 300 a 380 nm, mientras que la luz solar simulada está libre de fotones en esta región del UV y además la contribución de los fotones en la zona entre 380 y 400 nm en la energía total de la irradiación del Sol corresponde tan sólo al 4 %. De hecho, y de acuerdo con su ancho de banda, el material IEF-11 es capaz de generar también H_2 y O_2 al ser irradiado con luz visible de longitud de onda superior a los 455 nm. La gráfica de la **Figura 29** muestra los resultados

obtenidos, donde se observa la evolución cuasi estequiométrica de H_2 y O_2 y que los valores de evolución de H_2 medidos a las 24 h de irradiación es de unos $500 \mu\text{mol g}_{\text{fotocatalizador}}^{-1}$.

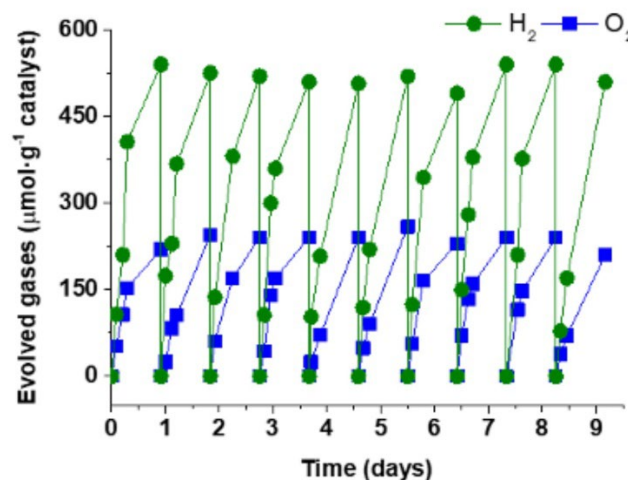


Figura 29. Perfiles temporales de producción de H_2 y O_2 en nueve usos consecutivos de la misma muestra de IEF-11 al ser irradiada con luz solar simulada.

Además, el material IEF-11 es estable en las condiciones de irradiación con luz solar simulada como se deduce de la comparación de los perfiles temporales de evolución de gases en nueve usos consecutivos, correspondientes al uso continuado del material durante nueve días y de la comparación de los difractogramas de rayos X del material IEF-11 fresco y tras ser empleado durante nueve días como fotocatalizador. Estos valores de producción de H_2 a partir del H_2O con luz solar se encuentran entre los más altos conseguidos hasta el momento para un fotocatalizador para la ruptura del agua pura empleando condiciones de irradiación solar.

Money is just a consequence. I always say to my team, 'Don't worry too much about profitability. If you do your job well, the profitability will come.'

Bernard Arnault

7 VIABILIDAD DE LA RUPTURA DEL AGUA CON LUZ SOLAR

7.1 Análisis tecno-económico de la ruptura fotoquímica del agua.

Los resultados que se han comentado sobre la generación fotoquímica de hidrógeno a partir de agua empleando luz solar y un material fotoactivo se han llevado a cabo a escala de laboratorio, con cantidades pequeñas de material reticular y, generalmente, empleando luz solar simulada proveniente de una lámpara. Sin embargo, como se viene comentando a lo largo de este discurso, la ambición de la fotoquímica solar es desarrollar un proceso industrial que sirva para generar hidrógeno a gran escala.

En este contexto, un ejercicio importante antes de progresar en la escala de madurez tecnológica es la evaluación de la viabilidad económica del proceso. Este análisis debe partir de unos supuestos respecto a rendimientos y durabilidad que deben ser alcanzados por la tecnología a implementar y un estudio de los costes, tanto de capital como de operación, que implicaría el proceso. Estos datos deben servir para determinar el precio mínimo de venta para el producto.

Para el cálculo del coste de operación (Opex) de la generación fotoquímica de hidrógeno a partir del agua, se considera que el objetivo a conseguir por la tecnología sería de un 5 % en conversión de energía solar en energía química. Este valor de conversión de energía solar en energía química es considerado razonable en un futuro, fundamentalmente porque la fotosíntesis natural que tiene lugar en las plantas verdes alcanza una eficiencia del 4 o del 6 %, según sea el ciclo fotosintético C_3 o C_4 que sigue. Puesto que en la fotosíntesis natural la reacción es mucho más compleja, produciéndose la reducción del CO_2 a glucosa junto con la ruptura del agua liberando oxígeno molecular, es razonable pensar que la generación de H_2 debería poder llevarse a cabo con un valor de eficiencia similar o aún mayor. Sin embargo, a pesar de este razonamiento, hay que indicar que los valores de eficiencia en la conversión de energía solar en energía química descritos actualmente son muy inferiores al 1 % y, frecuentemente, en el entorno del 0.1 %, por lo que aún es necesario encontrar un material más eficiente.

Asumiendo que se alcance un valor de eficiencia del 5 %, y teniendo en cuenta 10 h de insolación promedio con una potencia solar aceptable, se debería poder producir $12,5 \text{ Ton}_{\text{H}_2} \text{ día}^{-1} \text{ km}^{-2}$. Este valor sale de tener en cuenta que la energía para producir una mol de H_2 es según la termodinámica de 256.5 kJ y, que por tanto la producción de 1 kg de H_2 requiere 500 veces ese valor.

Junto con la eficiencia de conversión solar, otro parámetro que influye en el Opex es el coste del material fotoactivo a emplear y su durabilidad. Se estima que 50 € kg^{-1} del material sería un coste aceptable. Con ese coste, el material debe estar libre de metales preciosos y es conveniente, además, que se eviten metales críticos cuya disponibilidad puede estar sujeta a conflictos geopolíticos.

A fin de utilizar lo mejor posible el material fotoactivo, sería conveniente la deposición del mismo en forma de una película de capa delgada de unas micras de espesor. Medidas de absorción de luz empleando un espectrofotómetro, depositando una película del material sobre un vidrio de color, sirven de una forma simple para determinar cuál es el espesor máximo que la luz puede penetrar en un material, según se sea capaz o no de detectar el color del vidrio al depositar la película del material. Valores típicos de penetración de luz visible en un material blanco nanoparticulado, tal como el TiO_2 , se sitúa en la escala de micrómetros. Por lo tanto, espesores de películas mayores que el límite de penetración de la luz resultaría en que parte del material supuestamente fotoactivo no reciba radiación, suponiendo una utilización ineficaz de parte de este material.

Con un coste de 50 € kg^{-1} y una durabilidad de un año durante el cual la pérdida de actividad fuese tan sólo del 20 %, los cálculos indican que el coste del kg de H_2 sería competitivo y se situaría en torno a los 5 € $\text{kg}_{\text{H}_2}^{-1}$.

En este análisis de coste no se incluye la separación H_2 y O_2 que se produce conjuntamente y que podría llevarse a cabo mediante membranas de permeación selectivas de poliimida, ni los gastos de personal y mantenimiento. Tampoco están incluidos los gastos de capital (Capex). Respecto al Capex, un análisis comparativo con otras tecnologías solares implantadas comercialmente, indica un menor coste en equipos puesto

que los fotorreactores son de construcción simple y los costes relacionados con la adquisición del terreno necesario y su acondicionamiento son similares en todas las tecnologías solares.

7.2 Consideraciones generales sobre la ruptura fotoquímica del agua.

La ruptura fotoquímica del agua ha atraído un inmenso interés y ha sido objeto de una intensísima investigación en las últimas dos décadas. Sin embargo, a pesar de ese enorme esfuerzo, los logros alcanzados en las últimas dos décadas son claramente insatisfactorios. Como se ha venido indicando, la eficiencia de conversión de energía solar en energía química no alcanza en el mejor de los casos el 1 % y el rendimiento cuántico aparente en la región del visible es inferior al 5 % en ninguno de los materiales conocidos.

Eso determina que en los sistemas más eficientes descritos después de veinte años de investigación, los niveles de producción de hidrógeno no superan los 10 micromoles por gramo de material y por hora en las puntas de insolación máxima, es decir, unos 5 microgramos de H_2 por hora y por gramo de material.

Esta situación contrasta con el estado del arte y la tecnología de celdas solares, varias de las cuales ya entraron en fase comercial hace años y de las que ha habido ya varias generaciones que se han aplicado, empezando por las celdas solares de silicio cristalino, de silicio amorfos, pasando por la de películas delgadas de dispositivos CIGS (sulfuros de cobre, indio, galio), e incluso celdas orgánicas.⁸¹

Sin embargo, a pesar de la diferencia enorme en los grados de madurez entre la tecnología de paneles fotovoltaicos solares y la ruptura fotoquímica del agua, ambos procesos comparten muchas etapas que son comunes, tales como la absorción de luz solar, la separación de cargas con los electrones en la banda de conducción y los huecos positivos en la banda de valencia y la necesidad de que se transfieran esos portadores de carga desde el material fotoactivo al circuito eléctrico o al entorno (**Figura 30**).

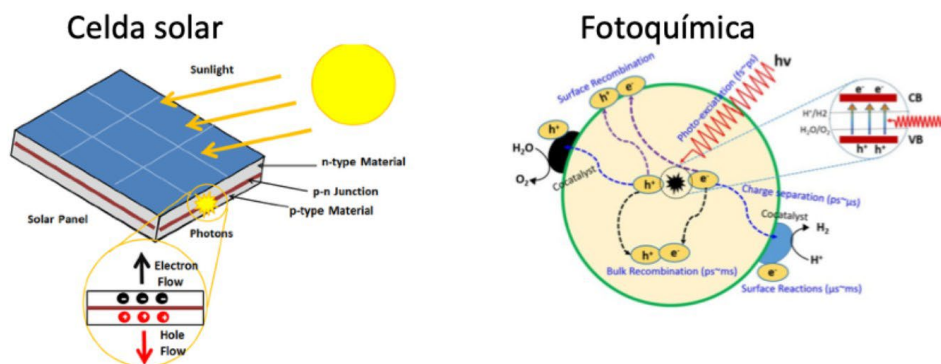


Figura 30. Las celdas solares y la fotoquímica en materiales fotoactivos comparten fenómenos elementales tales como absorción de luz, generación de estados de separación de carga y migración de las cargas al exterior de las partículas. Sin embargo, se diferencian radicalmente en los rendimientos que se alcanzan actualmente para ambos dispositivos.

Cabe, pues, preguntarse a qué se debe la diferencia en la madurez entre ambas tecnologías y qué está limitando el conseguir los objetivos propuestos, cuya consecución es más urgente y deseada que nunca. Efectivamente, el proceso de descarbonización es una necesidad imperiosa y recibiría un impulso decisivo si se consiguiera la conversión de la luz solar en energía química, y en hidrógeno en particular. Claramente, existe una barrera que los investigadores no han sabido definir adecuadamente y que es necesario superar. Creo que la comparación con los sistemas fotovoltaicos que transcurren por mecanismos análogos constituye una información de vital importancia para determinar la barrera a derribar y proporcionar el empuje necesario para el progreso en las reacciones fotoquímicas hacia su implementación, tal y como ya soñó Ciamician a principios del siglo XX.

Hasta ahora el progreso de la ruptura fotoquímica del agua para la generación de hidrógeno se ha basado en la búsqueda de los materiales ideales, que aún no han sido conseguidos. Así, desde los trabajos iniciales de Fujishima y Honda con TiO_2 , se ha estudiado la actividad de otros óxidos semiconductores, incluidos los de ZnO , Cu_2O , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , WO_3 , CeO_2 , In_2O_3 y otros.⁸²

La anchura de banda excesiva de la mayoría de estos óxidos o los tiempos de vida tan extremadamente cortos de otros, hizo buscar otros semiconductores a base de sulfuros,

entre los que cabe destacar el CdS, pero también sulfuros de menor toxicidad como los de ZnS, MoS₂, WS₂ y otros mixtos, como el CuInS₂.⁸³ Es cierto que algunos de estos sulfuros presentan mayor actividad en la reacción fotoquímica de evolución de hidrógeno, pero generalmente no son capaces de promover la oxidación del agua a oxígeno. Además, frecuentemente estos sulfuros muestran una notable falta de estabilidad, sufriendo autooxidación. Ello se debe a que es más fácil de oxidar el sulfuro del propio material a azufre que el átomo oxígeno del agua a oxígeno molecular. Una situación similar pasa con otros materiales inorgánicos como los fosfuros metálicos ⁸⁴ y los MXenos.⁸⁵ Otros compuestos inorgánicos, particularmente oxo sales como el BiVO₄ ⁸⁶ y polioxometalatos ⁸⁷ han sido igualmente objeto de estudio, pero no presentan una actividad elevada.

Tampoco los materiales libres de metales como los nitruros de carbono en sus varias formas tales como grafítico,⁸⁸ politriazina imida o poliheptazina imida,⁸⁹ así como los grafenos defectuosos en sus varias formas y con diferentes heteroátomos ⁹⁰ han mostrado una eficiencia elevada en la separación de cargas y una capacidad de evolución de hidrógeno insuficiente. Así pues, aunque la búsqueda de materiales continua, es hora de considerar que el espacio químico explorado es lo suficientemente vasto como para pensar que es sorprendente que ninguno de ellos haya supuesto un avance sustancial respecto al estado del arte.

Además de nuevos materiales, otra dirección en la investigación ha sido el ajustar el ancho de banda adecuado para la conseguir la absorción completa de la luz solar (sólidos negros) con anchos de banda 1.7 eV y que posean el posicionamiento adecuado de las energías de los electrones y los huecos para tener el potencial adecuado para llevar a cabo la reducción del agua a pH neutro considerando el potencial termodinámico y un sobrepotencial para que la reacción tenga lugar a velocidad suficiente ($E_{\text{banda de conducción}} -0.6$ V vs. NHE) y $E_{\text{banda de valencia}} +1.1$ V vs. NHE). La medida de las energías de los electrones y huecos en cada material ha sido, por tanto, una actividad importante en el área, habiéndose conseguido ajustes importantes mediante la modificación de la composición y estructura de los materiales. Sin embargo, tampoco mediante esos ajustes que implican cambios en la morfología y estado cristalino del material fotoactivo o la incorporación de agentes

dopantes que introducen estados electrónicos intermedios en el espacio entre bandas se han conseguido avances sustanciales en la producción fotoquímica de hidrógeno a partir del agua.

Otra línea de investigación ha ido encaminada a favorecer la separación de cargas que puede resultar de la absorción de un fotón. Para ello se han diseñado materiales que contienen co-catalizadores y heterouniones entre un componente que actúa como material de oxidación fotoquímica y otro que lleva a cabo la reducción fotoquímica. El fundamento de las heterouniones se ha mostrado anteriormente en la **Figura 25** donde se indica que el contacto íntimo entre dos semiconductores con niveles de Fermi diferentes provoca que en la interfase se establezca la igualación de estos niveles. Así, la generación espontánea de un campo eléctrico en la superficie de los semiconductores determina que ocurre al producirse la separación de cargas tras la anihilación del fotón, las cargas se separen por efecto de ese campo generado en la heterounión.

La generación del campo eléctrico en la interfase de heterouniones ha sido predicha y determinada experimentalmente mediante medidas de XPS y de microscopía de fotovoltaje. En el primer caso, la operación del campo eléctrico provoca desplazamientos notables en los valores de energías de enlace de los elementos presentes en la superficie de hasta 0.5 eV y cuando las medidas se llevan a cabo bajo iluminación estos desplazamientos en las energías de enlace de los elementos implicados pueden igualmente medirse, estando en el entorno de 0.2 eV.

En el caso de la microscopia de fotovoltaje, es posible construir un mapa de los voltajes que genera la luz en la superficie de la heterounión tal como se muestra en la **Figura 31**. Sin embargo, al igual que en las demás estrategias estudiadas, los resultados de la operación de la heterounión, aunque bien establecidos a efectos de aumentar la eficiencia del proceso fotoquímico, no han llevado a un sistema lo suficientemente eficiente como para que esté próximo a su implementación.

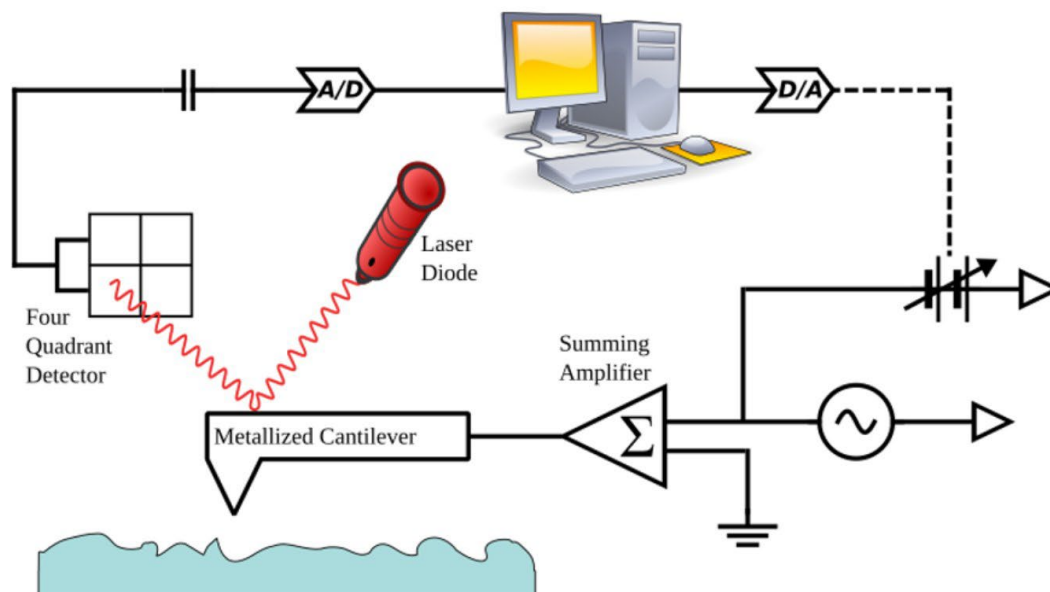


Figura 31. Esquema de un microscopio de fotovoltaje (*Kelvin probe microscope*) donde una sonda conductora se pasa sobre la superficie de un material iluminado a una altura constante y proporciona un mapa de la acumulación de cargas en ciertas partes del material.

Otras estrategias empleadas en el campo de la fotoquímica, como la creación de defectos y vacantes atómicas que puedan actuar como centros de atrapamiento de portadores de carga o como centros de adsorción y catálisis, han demostrado ser positivas desde el punto de vista de la respuesta fotoquímica, pero no han llevado aún a conseguir la eficiencia necesaria para sobrepasar el 1 % de conversión de energía solar en energía química.

Por tanto, el resumen del estado del arte es que hace falta todavía un conocimiento nuevo y una aproximación original que sea disruptivos rompiendo paradigmas y que haga evolucionar el campo fuera de la zona de confort donde se mueve. Una mirada al campo de las celdas solares puede servir para abrir nuevos horizontes.

El Prof. Jiaguo Yu ⁹¹ y otros ^{92, 93} han reflexionado sobre esta situación, llegando a una conclusión descorazonadora al afirmar que nunca será posible conseguir una ruptura fotoquímica del agua eficiente por la combinación de varios motivos, incluyendo motivos termodinámicos y cinéticos.

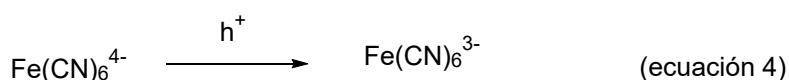
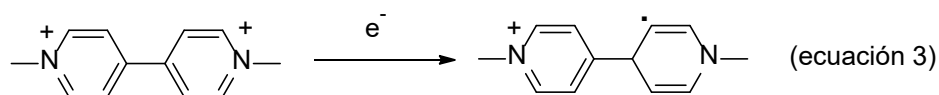
Entre los primeros se encuentra el que la energía requerida para la ruptura del agua ($-237.2 \text{ kJ mol}^{-1}$) es extremadamente elevada, al tiempo que la formación simultánea de hidrógeno y oxígeno determina que, llegado el caso, pueda ocurrir la reacción contraria de formación del agua a partir de sus componentes. En este sentido hay que indicar que la solubilidad del oxígeno en el agua, del orden de 1 milimolar, unas cinco veces superior a la del hidrógeno, es demasiado grande para no atrapar los electrones generados fotoquímicamente e inhibir de esa manera con su presencia la reacción de los electrones formando hidrógeno.

A estos problemas termodinámicos se suma el hecho de que la evolución de oxígeno es un proceso complejo que requiere cuatro huecos y un elevado potencial y que es lento debido a que el intermedio debe formar un enlace O-O que es desfavorable o muy débil.

En mi opinión, gran parte de esos problemas se pueden evitar si la conversión de luz solar en energía química se centrara en otras reacciones químicas donde el potencial termodinámico que se requiriese fuese muy inferior y los procesos sólo implicaran una transferencia de un electrón o de un hueco. De esta manera tanto la termodinámica como la cinética serían favorables y se podría utilizar materiales de ancho de banda estrecho.

De esta manera aprovecho este discurso y la reflexión que deriva del resumen del estado del arte para plantear una nueva dirección en el campo donde el objetivo no sea ya la producción de hidrógeno a partir del agua, sino la acumulación de energía química mediante el uso de la luz solar. Posteriormente, esa energía química almacenada podría emplearse para proporcionar energía eléctrica mediante la construcción de una pila o un dispositivo similar.

En esta nueva aproximación, la luz solar efectuaría la carga de la batería y la descarga de la misma liberaría la energía química acumulada por la luz. Entre las reacciones fotoquímicas que podría llevarse a cabo siguiendo este concepto propongo la reducción fotoquímica del metil viológeno al correspondiente catión radical y la oxidación del complejo de hexacianohierro (II) en hexacianohierro (III). Las ecuaciones 3 y 4 ilustran la propuesta.



De esta manera, tras la carga de energía química mediante el empleo de reacciones fotoquímicas de separación de cargas a potenciales bajos, se obtendrían especies químicas de mayor energía que al ponerse en contacto actuarían como una pila electroquímica y devolverían la energía acumulada.

Otra posibilidad sería que el metil viológeno radical fuera usado para generar hidrógeno a partir del agua, un proceso que es energéticamente favorable y que ya ha sido descrito en la literatura.⁹⁴ La diferencia es que en el ánodo se habría formado por oxidación el hexacianohierro (III), el cual no podría generar oxígeno a partir del agua, pero que sin embargo podría servir para otros procesos de oxidación que tuvieran interés económico. De hecho, una de las consideraciones sobre la ruptura fotoquímica del agua es el escaso o nulo valor del O₂ generado, que, sin embargo, limita y dificulta el proceso fotoquímico global.⁹⁵

La propuesta anterior intenta resolver los problemas termodinámicos que plantea la ruptura del agua, sustituyendo esta reacción por otras que permitan la acumulación de potencial químico. Los problemas cinéticos son, en parte, aliviados al emplear reacciones de transferencia de un único electrón. Sin embargo, aún queda por atacar el problema clave de la fotoquímica que es la baja eficiencia de la separación de cargas electrón/hueco. Este problema deriva de que la absorción del fotón ocurre en la escala de tiempo de

femtosegundo y a partir de ahí tienen lugar una serie de procesos fotofísicos rápidos que se extienden por escalas de tiempo de los pico- y nanosegundos y que tienen que alcanzar tiempos de vida de micro- y milisegundos si es que tienen que ocurrir reacciones químicas. Para entender de forma simple el proceso, si un femtosegundo se extendiera hasta un milisegundo sería equivalente a que un segundo se extendiera hasta un billón de segundos, es decir, a 31 700 años lo que nos trasladaría al Paleolítico medio. Por tanto, tras la absorción del fotón esta energía debe preservarse durante un periodo extremadamente largo.

7.3 Inspirándose en la Naturaleza.

En la Naturaleza existen proteínas que actúan como sensores de la luz que adaptan su conformación y la estructura de la proteína en función de la señal de un grupo sensor. Al igual que en el caso de los materiales fotoactivos que estamos comentando, en estos sistemas optoelectrónicos naturales, los procesos que ocurren en femtosegundos van originando una concatenación de procesos, cada vez más lentos hasta que producen el resultado biológico con una alta eficiencia.

Un ejemplo de un sistema foto sensor es el centro alostérico de la proteína sensora LOV de la *Avena Sativa*.⁹⁶ En este centro, la absorción de un fotón por parte del grupo flavin mono nucleótido (FMN) genera diferentes estados excitados singletes que acaban en el estado electrónico triplete que ya alcanza un tiempo de vida de decenas de microsegundos y que es la especie que provoca el cambio del entorno proteico en el que se encuentra embebido, debido a los cambios en la coordinación de los puentes de hidrógeno. De ese sistema queda claro que la estructuración de la proteína en torno al centro fotoactivo y la colocación de cuatro aminoácidos interaccionando por puentes de hidrógeno con el centro fotoactivo es la clave que permite capturar con una eficiencia casi total los cambios de estado fotofísico que tienen lugar en el centro fotoactivo. De esta manera, tras millones de años de evolución, la Naturaleza ha conseguido optimizar el diseño de un centro en el que acomodar el cromóforo fotoactivo y rodearlo de los grupos con los que interaccionar por

punto de hidrógeno y cuya alteración dará lugar a los cambios conformacionales en la hélice de la cadena proteica.

Esta estructuración y complejidad tiene lugar también en el centro fotosintético natural donde las unidades están inmovilizadas en la membrana tilacoidal y dispuestas en orden de energía decreciente para favorecer el traspaso del electrón del sistema fotosintético II al sistema fotosintético I. Por consiguiente, estructuración y organización son las características comunes en los sistemas naturales relacionados con los procesos fotoquímicos y es el aspecto en el que se ha avanzado muy poco en los sistemas fotoquímicos desarrollados hasta el momento.

when you think you're at the end of something,
you're at the beginning of something else."

Fred Rogers

We are living on this planet as if we had
another one to go to."

– **Terry Swearingen**

8 OTROS COMBUSTIBLES SOLARES

8.1 Combustibles solares provenientes de la reducción del CO₂.

Además de la generación de hidrógeno, la fotoquímica solar puede servir también para la reducción de CO₂ a compuestos que puedan ser empleados como combustibles o como compuestos para la industria química orgánica. Como indica acertadamente mi mentor el Prof. Avelino Corma en un futuro se continuarán necesitando compuestos orgánicos y estos requieren del elemento carbono. Materias primas que contengan este elemento y que sean renovables son la biomasa y el CO₂, de modo que el CO₂ debe considerarse como una posible materia prima para la obtención de compuestos orgánicos, además de para la preparación de combustibles orgánicos.

Existen varias diferencias fundamentales entre la generación fotoquímica de hidrógeno a partir del agua y la reducción fotoquímica de CO₂. Una de ellas, es que en el caso del CO₂ son muchos los productos posibles, incluyendo varios compuestos de un átomo de carbono y compuestos de dos o más carbonos. Entre los primeros se incluye el monóxido de carbono, el metano, el ácido fórmico y el metanol. De todos ellos, los que han sido descritos más veces como productos derivados de la reacción fotoquímica de CO₂ han sido el CO y el CH₄. Los productos de dos o más carbonos y los alcoholes, principalmente el metanol, han sido observados sólo ocasionalmente, generalmente en proporciones menores acompañando al CO o CH₄.

Es interesante indicar que en comparación con la ruptura fotoquímica del agua que genera H₂ y O₂ y donde el H₂O se oxida y se reduce, no se ha descrito hasta el momento una reacción similar de ruptura del CO₂ en CO y O₂ salvo en la reacción que implica la fotólisis directa del CO₂ con radiación UV profunda de longitudes inferiores a los 200 nm y que sólo podría tener lugar en la exoesfera o en el espacio interplanetario.⁹⁷ De esta manera, la reducción fotoquímica de CO₂ siempre requiere, además de un material fotoactivo, de un agente reductor. En la fotosíntesis natural este agente reductor es el H₂O que proporciona los electrones y los protones necesarios para formar los enlaces C-H.

La reacción fotoquímica del CO_2 con el H_2O promovida por un material fotoactivo se viene denominando “*fotosíntesis artificial*” porque implica los mismos reactivos de partida, pero los productos que se obtienen y el sistema fotoquímico son diferentes a los de la fotosíntesis natural. Sin embargo, la fotosíntesis artificial se ha descrito que transcurre con eficiencias muy inferiores a las de la ruptura fotoquímica del H_2O . Mientras que en la ruptura fotoquímica del agua promovida por luz solar a una potencia de referencia de un sol se obtienen milimoles de H_2 , en el caso de la reducción fotoquímica de CO_2 los productos formados en condiciones similares resultan en micromoles. La razón fundamental es que, mientras que en el caso de la ruptura fotoquímica de agua la semi reacción rápida era la liberación de H_2 y la lenta y determinante de la eficiencia global del proceso la generación de O_2 que requiere de cuatro huecos positivos y la eliminación de cuatro H^+ , en el caso de la reducción fotoquímica de CO_2 se reemplaza la generación de H_2 , que era un proceso más rápido, por la semi reacción de reducción de CO_2 que puede implicar hasta 8 electrones y 8 H^+ para el caso de la formación de metano. De esta manera, en la fotosíntesis artificial las dos semi reacciones, tanto la oxidación como la reducción, son lentas e implican múltiples transferencias de huecos y electrones. Por consiguiente, la eficiencia de la fotosíntesis artificial es, a modo general de resumen, unas mil veces menos eficiente que la ruptura fotoquímica del agua.

A fin de favorecer el proceso de reducción fotoquímica del CO_2 , al igual que en el caso de la evolución fotoquímica del hidrógeno, una estrategia que ha sido ampliamente empleada en esta reacción es utilizar un agente sacrificial que sea más fácil de reducir que el agua y que done electrones a los huecos que se generan en el proceso fotoquímico. Con esta estrategia, la semi reacción que vuelve a limitar la velocidad del proceso fotoquímico es exclusivamente la reducción del CO_2 , al haberse aumentado la velocidad de la semi reacción de oxidación. Los agentes de sacrificio más comúnmente empleados vuelven a ser las aminas alifáticas terciarias, como la trietanolamina, y los alcoholes. Como estos compuestos contienen átomos de carbono y pueden sufrir oxidación, es necesario diferenciar los productos que provienen del CO_2 utilizando como reactivo el $^{13}\text{CO}_2$ y analizar

los productos respecto a su contenido en ^{13}C . En el caso ideal, los productos derivados del CO_2 deben tener todos sus carbonos marcados isotópicamente como ^{13}C .

En este campo de la conversión fotoquímica del CO_2 , los complejos metálicos solubles han mostrado ser eficientes en cuanto a la absorción de luz visible, pero han mostrado una estabilidad limitada, al sufrir degradación. Por ello, el número de ciclos que pueden llevar a cabo antes de descomponer son unos pocos, a veces unas decenas y, en general, menos de 100. Un ejemplo de estos complejos metálicos solubles capaces de reducir el CO_2 en presencia de aminas es el complejo de rutenio trisbipiridilo en uno de cuyos ligandos se une una unidad de tricarbonil renio.⁹⁸ En este caso el producto de la reacción es el monóxido de carbono.

Al igual que en el ejemplo ya comentado anteriormente del complejo trisbipiridilrutenio(II) encapsulado en el interior de zeolitas,⁶⁰ la construcción de un material reticular metal orgánico conteniendo en su estructura ambas unidades de rutenio y de renio resulta en un material fotoactivo capaz de llevar a cabo ventajosamente la reducción del CO_2 a CO respecto a su análogo en fase homogénea. La preparación de este material se lleva a cabo partiendo de la estructura MOF-253 que posee como ligando el ácido 2,2'-bipiridil-5,5'-dicarboxílico.⁹⁹ Este ligando tiene la peculiaridad de poder formar complejos con el Ru y de Re debido a la unidad bipiridilo. En efecto, el material MOF-253 es capaz de anclar en posiciones satélites el Ru o ambos Ru y Re en las proporciones que se deseen. La **Figura 32** ilustra la estructura del material reticular conteniendo unidades análogas al rutenio trisbipiridilo y al tricarbonil renio y resume su actividad en comparación del complejo homogéneo.

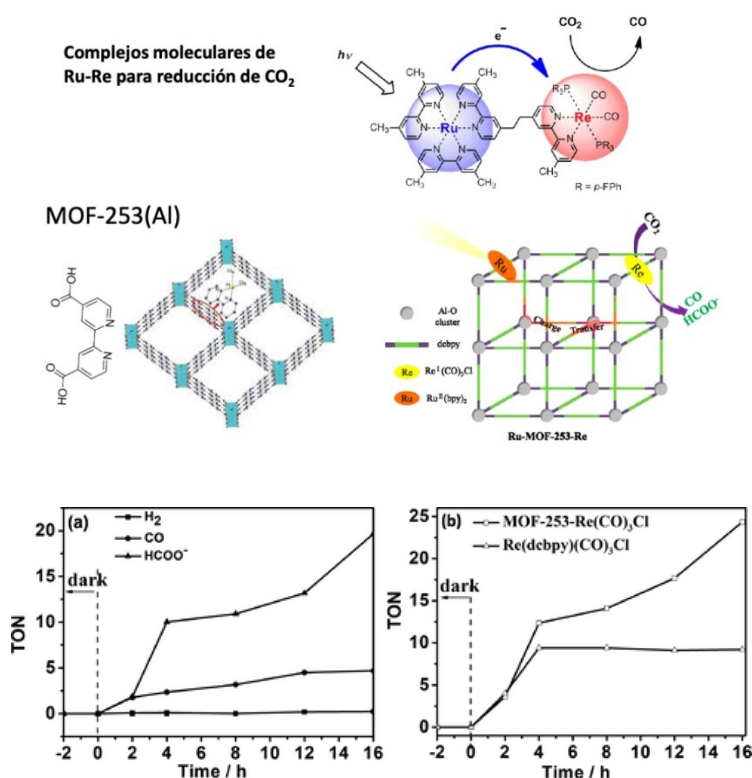


Figura 32. Material reticular MOF-235(Al) que contiene ligandos 2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxílicos donde se anclan en posiciones satélites los complejos de rutenio y renio que actúan en la reducción fotoquímica de CO₂ utilizando trietilamina como agente de sacrificio donadoe de electrones. Evolución temporal de H₂, CO y ácido fórmico y una comparación de la actividad del complejo anclado en el MOF-253 con el análogo en disolución.

Así, el resultado de la modificación del MOF-235(Al) es un material activo a la irradiación con luz visible que es capaz de reducir el CO₂ a ácido fórmico y CO en presencia de trietilamina, pero que es más estable y eficiente que su análogo soluble (ver **Figura 32**). Este aumento de estabilidad es consecuencia de la inmovilización en la estructura de los componentes y del confinamiento de ambas unidades en los poros del material. La inmovilización y el confinamiento evita la descomposición que frecuentemente ocurre por la colisión entre dos de estos complejos, uno de los cuales está en un estado electrónico excitado y provoca una reacción lateral indeseada en el otro complejo. Estas colisiones se evitan con la inmovilización, mientras que la elevada porosidad de la estructura MOF-253(Al) aún permite la difusión del CO₂ y del agente de sacrificio hasta los centros activos.

Para conseguir velocidades y eficiencias más elevadas en la reducción fotoquímica del CO_2 , nuestro grupo fue entre los primeros en emplear como agente reductor el H_2 en sustitución del H_2O .¹⁰⁰ La hidrogenación catalítica del CO_2 con H_2 para dar CH_4 fue descrita por el químico francés Paul Sabatier en 1905,¹⁰¹ lo que le valió el premio Nobel de química, junto con su compatriota Victor Grignard en 1912. Como en el caso de las reacciones fotoquímicas comentada anteriormente, la hidrogenación del CO_2 puede dar lugar, además del metano, a los productos que se han comentado anteriormente. De entre ellos, uno de los que tiene mayor valor añadido es el metanol, tanto desde el punto de vista de su empleo como combustible, como para su transformación en otros compuestos orgánicos.¹⁰² El estado líquido en condiciones ambientales del metanol hace posible su almacenamiento fácil y un manejo simple. Además, la miscibilidad del metanol con el agua, permite una limpieza conveniente de depósitos o vertidos.

Una característica de las reacciones de hidrogenación del CO_2 es que, excepto la formación de CO , para el resto de productos la entalpía de la reacción es negativa.¹⁰³ De esta manera, a diferencia de la ruptura fotoquímica del agua, las reacciones de hidrogenación de CO_2 pueden ser termodinámicamente favorables y exotérmicas. Sin embargo, la cinética del proceso es tan lenta debido a la fortaleza de los enlaces $\text{C}=\text{O}$ del CO_2 que se requieren temperaturas superiores a $300\text{ }^\circ\text{C}$ y generalmente del orden de $500\text{ }^\circ\text{C}$, para que tengan lugar en presencia de catalizadores eficientes.¹⁰⁴

Pues bien, a fin de competir con el proceso catalítico, se ha estudiado la reacción fotoquímica de hidrogenación de CO_2 donde el agente reductor y fuente de protones es el H_2 .¹⁰⁵ Se ha encontrado que los materiales que promueven la reacción fotoquímica de hidrogenación también pueden llegar a promover la reacción puramente térmica, con la diferencia general de que las reacciones asistidas por la luz tienen lugar a temperaturas inferiores a las puramente térmicas. En este tipo de procesos, empleando hidrógeno como agente reductor, la acción de la luz requiere la cooperación de una cierta activación térmica. En muchos casos, el mecanismo de ambas reacciones térmica o fotoquímica es idéntico y la reacción transcurre a través de los mismos intermedios. En estos procesos fototérmicos la

energía del fotón sufre termalización en el centro en el que se ha absorbido, provocando un aumento local de la temperatura en el centro donde ocurre la reacción.

En este mecanismo fototérmico, que a fin de cuentas consiste en una forma selectiva y muy eficiente de calentar el centro reactivo sin gastar energía en calentar el cuerpo del reactor y otras partes del sistema, las nanopartículas metálicas o de óxidos metálicos tienen la función de promover la reacción, pero el soporte en el que estas nanopartículas se encuentran depositadas o incorporadas desempeña también otras misiones de gran importancia para el éxito de la reacción. Entre ellas, una de las primordiales es estabilizar el tamaño pequeño de las nanopartículas y evitar su crecimiento.

El estudio de la actividad catalítica de las nanopartículas constituyó uno de los campos de investigación más activos a finales del siglo pasado y principio de éste en el que el Prof. Avelino Corma ¹⁰⁶ junto con los profesores Masatake Haruta ¹⁰⁷ y Graham Hutchings,¹⁰⁸ hicieron contribuciones muy notables, demostrando, entre otros hallazgos importantes, que el oro considerado un elemento sin actividad desde el punto de vista de la catálisis, particularmente en comparación del Ir, Pt, Ag y otros vecinos del grupo de metales del platino, exhibe una actividad catalítica muy importante cuando se reduce el tamaño de partícula por debajo de 10 nm.

Esta actividad de las nanopartículas de oro de tamaño nanométrico y subnanométrico deriva del elevado porcentaje de átomos externos en comparación con el número total de átomos, que puede llegar a ser del 30 % cuando el tamaño es de 1 nm. Estos átomos externos se encuentran con un número de coordinación inferior al normal, por lo que son especialmente reactivos, particularmente los que se encuentran en aristas y vértices y aquellos en los que la superficie expuesta presenta valores de coordinación menores que los de caras y planos más estables.

Pues bien, una de las contribuciones del soporte es estabilizar las nanopartículas metálicas, evitando su crecimiento en tamaño, que llevaría a una pérdida de actividad. Mediante el establecimiento de una interacción entre la superficie del soporte y las

nanopartículas se consigue que éstas se mantengan en las condiciones de reacción sin que se produzca su sinterización y agregación.

Además de una interacción fuerte con la superficie, el confinamiento en un espacio geométrico restringido, como son los poros de un material reticular, disminuye efectivamente la tendencia natural al crecimiento. Por tanto, era de interés el establecer si las reacciones fototérmicas podían tener lugar de una forma eficiente para nanopartículas embebidas en el interior de los poros de material reticular híbrido metal-orgánico.

Otra de las funciones del soporte es el aislamiento térmico de las nanopartículas incorporadas, evitando que estas disipen el calor mediante conducción térmica, siendo aspectos positivos el poseer una elevada área superficial que haga posible una carga alta de nanopartículas activas en el material compuesto y una elevada capacidad de adsorber reactivos y sustratos, junto coeficientes de difusión de sustratos y productos altos. Todas estas características las cumplen los materiales reticulares, con el posible inconveniente de una baja estabilidad estructural frente a temperaturas altas.

De hecho, la estabilidad térmica es uno de los factores a considerar en el uso de los materiales reticulares metal-orgánico como soporte de catalizadores en reacciones químicas, y fototérmicas en particular.¹⁰⁹ Aunque hay muchos materiales de este tipo que presentan una estabilidad térmica limitada, existen otros que son notablemente estables, pudiéndose someter a temperaturas de hasta 450 °C sin que se deteriore la estructura.

Entre los materiales reticulares híbridos más termoestables se encuentran los de cationes tetrapositivos, generalmente formando oxo agregados. Entre ellos, destacan los materiales reticulares del Ti^{IV} . Nuestro grupo utilizó uno de ellos, en particular el material MIP-208 (MIP: *Materiaux de l'Institut de Materiaux Poreux*) que está constituido por cadenas de octaedros de TiO_6^{8-} compartiendo vértices y con configuración en zig-zag coordinadas con el ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico. La **Figura 33** presenta vistas de la estructura de los nodos, unidades estructurales y de la red de este material a lo largo de ejes diferentes.

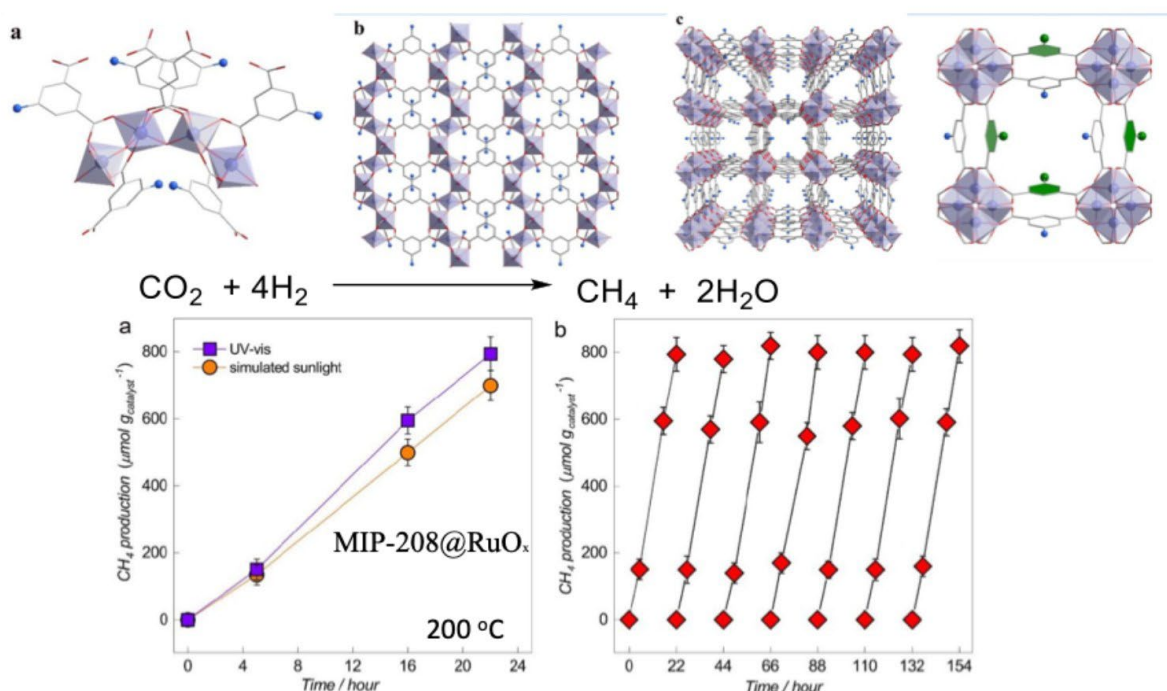


Figura 33. Parte superior: Estructura del material reticular MIP-208 donde se indican en púrpura los octaedros de TiO₆ y se muestran vistas a lo largo de los planos xz y xy de la estructura, así como la posibilidad de introducir sustituyentes en el anillo de ácido isoftálico (indicados en verde en la ilustración de la parte superior derecha). Las gráficas a y b muestran la evolución temporal de CH₄ según la ecuación indicada arriba de esas gráficas a dos temperaturas y con el reuso, al iluminar el material conteniendo nanopartículas de óxido de rutenio encapsuladas en su interior.

En el interior de estos canales del material MIP-209 se incorporan las partículas de óxido de rutenio de tamaño inferior de 3 nm. La iluminación de este material con luz solar simulada a la potencia de un sol promueve la hidrogenación del CO₂ a CH₄ calentando el sistema a una temperatura de 200 °C. Se observa que la radiación ultravioleta, casi ausente en la radiación solar que alcanza la superficie terrestre, casi no presenta actividad, la cual deriva principalmente de los fotones correspondientes a la zona visible e infrarroja que es la que activa a las nanopartículas de RuOx.

El material es estable y puede reusarse sin que se observe desactivación y reproduciendo los valores de velocidad inicial y los perfiles temporales de evolución de productos, datos que avalan la estabilidad del sistema fotoactivo.

8.2 Reducción fotoquímica de N_2 a amoníaco.

Las reacciones de conversión de CO_2 requieren de fuentes abundantes de este gas. Actualmente estas fuentes consisten en los gases de escape de las plantas de combustión de gas natural y de combustibles fósiles como fuel-oil y carbón. Se podría pensar que, en un futuro, con la electrificación masiva de la industria y con el cambio de combustibles fósiles a combustible renovables, principalmente el hidrógeno, dejarán de estar disponibles esas fuentes estacionarias de CO_2 . En un escenario con emisiones decrecientes de CO_2 , se puede anticipar que las reacciones fotoquímicas de reducción de CO_2 irán perdiendo importancia gradualmente en un horizonte de veinte y treinta años.

Una alternativa en ese escenario sería la captura directa del CO_2 del aire, pero ese proceso es energéticamente muy costoso considerando que la concentración del CO_2 en el aire, aunque ha ido creciendo abruptamente en las últimas décadas, está en torno a los 400 ppms y que sería necesario desarrollar adsorbentes muy eficientes de CO_2 en presencia de altos valores de humedad relativa para estas bajas concentraciones. El gasto principal es la energía necesaria para filtrar todo el aire suficiente para conseguir toneladas de CO_2 , lo que actualmente hace el proceso inviable económicamente con costes estimados para la captura directa superior a los 500 € la tonelada, cuando se estima que el coste de la tonelada de CO_2 no debería superar los 50 € para que los productos derivados de él fuesen económicamente viables.

En vista de las consideraciones anteriores, una alternativa que se ha considerado mucho más favorable es la fijación del N_2 atmosférico para formar NH_3 . Este proceso tiene la ventaja de que el N_2 es el componente más abundante del aire. La fijación del N_2 ya se lleva a cabo actualmente a escala masiva y tiene una tecnología muy madura y probada, al igual que los procesos que derivan del NH_3 , tales como la formación de urea o la oxidación

al ácido nítrico. Sin embargo, la hidrogenación del N_2 a NH_3 implica un elevado consumo de energía y el proceso actual emplea la combustión de hidrocarburos para alcanzar las condiciones de temperaturas y presiones del proceso, además de obtener el H_2 necesario como reactivo a partir del reformado del metano. Por tanto, incluso la estrategia de fijar el N_2 atmosférico por hidrogenación necesita del desarrollo de procesos nuevos para adaptarse a los requerimientos de descarbonización.

La reacción de formación del NH_3 es exotérmica y el equilibrio está favorecido por temperaturas bajas y presiones elevadas. Sin embargo, la cinética de la reacción es extremadamente lenta debido a que el estado activado requiere debilitar el triple enlace $N\equiv N$ que es extremadamente fuerte. Por estos motivos cinéticos, la reacción de fijación de N_2 se lleva a cabo a temperaturas entre 200 y 300 °C, pero a presiones superiores a los 100 bares. Llevar a cabo la reacción a presión ambiente o a presiones muy inferiores a las del proceso actual supondría una gran ventaja competitiva.

Una de las posibilidades, en línea con lo que se ha venido comentando sobre la hidrogenación fotoquímica del CO_2 sería la fijación fototérmica del N_2 con hidrógeno. En esta estrategia, los materiales fotoactivos a ensayar en primer lugar serían aquellos que han mostrado una elevada eficiencia en la hidrogenación fotoquímica de CO_2 , intentando mitigar las condiciones de presión tan elevadas que se requieren en el proceso de hidrogenación del N_2 .

Nuestro equipo llevo a cabo la reacción fototérmica de fijación de N_2 con un material derivado del material reticular metal-orgánico conteniendo nanopartículas de óxido de rutenio.¹¹⁰ En este caso, el material de partida fue UiO-66(Zr), constituido por nodos de $Zr_6(OH)_4O_4^{12-}$ que se enlazan con el ligando tereftalato para formar una red tridimensional con poros de 3 nm de diámetro. Es en estos poros donde se introducen las partículas de rutenio por impregnación del material UiO-66(Zr) deshidratado con la sal de $RuCl_3$ como precursor. Posteriormente, el material se calcina al aire a una temperatura en torno a 500 °C a fin de conseguir la combustión completa del ligando y la transformación del UiO-66(Zr) en ZrO_2 .

Esta metodología de emplear el material reticular para obtener otro material derivado ha sido desarrollada en la literatura para la preparación de óxidos, sulfuros y fosfuros metálicos, así como para la preparación de materiales híbridos de carbono y nanopartículas metálicas.¹¹¹ Esos estudios han demostrado que, en la transformación del material reticular, el sólido derivado hereda ciertas propiedades del precursor que hace de estos materiales derivados muy especiales. Entre las propiedades que se pueden llegar a transmitir en la transformación a partir del material reticular se encuentra la morfología de la partícula, aunque ésta sufre en general una cierta disminución en tamaño, la porosidad interna y la elevada área superficial, aunque estos valores también disminuyen en el proceso de transformación con respecto al precursor.

Otra propiedad importante en el material derivado es que los metales que forman parte del nodo sufren un proceso de aglomeración limitado dependiendo de las condiciones en las que se lleve a cabo la transformación. Así, en el caso presente que nos ocupa, la microscopía electrónica de alta resolución determina que el tamaño de las nanopartículas de óxido de circonio que deriva de la oxidación del material UiO-66(Zr) son de tamaño subnanométrico que serían difíciles de preparar de cualquier otra manera. Aún más, el rutenio que se ha impregnado en los poros a partir de RuCl₃ también sufre un proceso de aglomeración limitado y da lugar a nanopartículas muy pequeñas que, como se ha indicado anteriormente, son las que exhiben mayor actividad catalítica.

El material resultante de la transformación del RuCl₃-UiO-66(Zr) en sus óxidos correspondientes exhibe actividad en la hidrogenación del N₂ a NH₃ a 200 °C y presión atmosférica. Se observó que esa actividad aumenta significativamente cuando se impregna al derivado de la calcinación constituido por nanopartículas de RuO_x sobre nanopartículas de ZrO₂ con una sal de carbonato de cesio. La influencia de la presencia de metales alcalinos como promotores de catalizadores es conocida en el estado del arte,¹¹² aunque las razones de esta promoción son oscuras y poco entendidas. En el presente caso, la incorporación al sistema de cantidades de Cs aumentó significativamente la eficiencia del proceso fototérmico, aumentando la formación de NH₃ en torno a un orden de magnitud. Se

observó un valor óptimo en la cantidad de Cs_2CO_3 añadido al derivado que resulta ser en torno Ru/Cs 1/3.

Afortunadamente, en el presente caso la microscopía electrónica de alta resolución ayudó a entender las razones del aumento de actividad al demostrar la presencia de cloro en la muestra de RuOx-ZrO_2 en forma de cloruro. Este dato era inesperado, puesto que el tratamiento reductivo del Ru implica la formación de nanopartículas metálicas de Ru, en las que el estado de oxidación debería ser 0. Parece, por tanto, que el cloro permanece en forma de cloruro fuertemente anclado al rutenio, por lo menos en la superficie de las nanopartículas. Además, la microscopía de alta resolución y el mapa de la distribución de elementos a escala de nanómetros muestra que el Cs, que es un elemento de elevado peso atómico y que por tanto exhibe una buena señal en microscopía, se dispone en la periferia alrededor de las nanopartículas de Ru. Más aún, la difracción de rayos X cuando se añaden cantidades suficientes de Cs muestra la aparición en el difractograma de los picos correspondientes al CsCl.

A la vista de estos datos, se pudo concluir que el aumento de eficiencia en el proceso fotoquímico de fijación de nitrógeno se debe a la liberación del cloruro de la esfera de coordinación del rutenio, proceso que no tiene lugar completamente con el mero tratamiento térmico con hidrógeno. En este sentido un papel importante del Cs sería el coordinarse con el cloruro para formar el CsCl, liberando al Ru. Esta formación resultaría óptima cuando la relación molar entre Ru y Cs fuese de 1 a 3, como de hecho se observa experimentalmente. En esta proporción habría suficiente Cs como para liberar de cloruro todo el rutenio. A partir de ese punto, cantidades adicionales de Cs jugarían un papel negativo, disminuyendo la actividad de las nanopartículas de Ru soportado sobre las nanopartículas de ZrO_2 . La **Figura 34** muestra una imagen seleccionada de microscopía electrónica de transmisión donde se puede ver el espaciado interlaminar correspondiente al rutenio metálico y también los resultados de actividad fotoquímica en la fijación de nitrógeno.

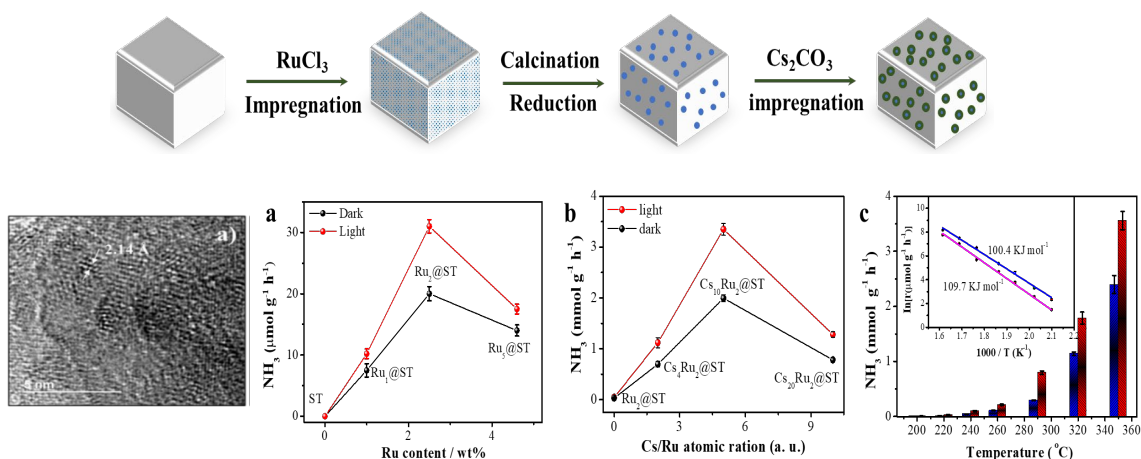
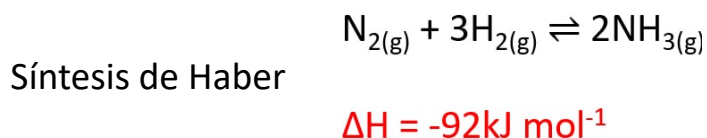


Figura 34. Proceso de hidrogenación fototérmica del N_2 catalizado por un material derivado del UiO-66(Zr) que ha sido impregnado con RuCl_3 y modificado por Cs_2CO_3 . La imagen de microscopía muestra el espaciado de la partícula de Ru. Las imágenes centrales presentan las velocidades de producción de NH_3 antes y tras impregnar con Cs_2CO_3 . La gráfica inferior derecha muestra la influencia de la temperatura en las velocidades de formación de NH_3 .

Como puede verse en la **Figura 34**, tanto la reacción exclusivamente térmica como asistida por luz muestran el mismo perfil de actividad en función del contenido de Ru y el contenido de Cs. Este comportamiento estaría de acuerdo con que el mecanismo de ambas reacciones sería idéntico. Una información adicional que apoya esta hipótesis se obtiene con los datos de energía de activación aparente, medida tanto para la reacción exclusivamente térmica como para la fotoquímica. Resulta que en ambos casos la energía de activación es muy similar en torno a los 110 kJ mol^{-1} , por lo que parece razonable proponer que los mecanismos implican los mismos estados de transición. De acuerdo con esta propuesta, el papel de la luz sería exclusivamente el calentamiento selectivo de las nanopartículas de rutenio, por lo que la temperatura macroscópica medida con un

termopar no reflejaría la temperatura real de las nanopartículas de RuOx y aparentemente el proceso asistido por luz tendría lugar a temperaturas macroscópicas inferiores.

En cualquier caso, los resultados comentados muestran que también es posible utilizar la energía del solar para llevar a cabo la obtención de amoníaco a presión atmosférica empleando hidrógeno como agente reductor y donde el material fotoactivo sería un derivado de materiales reticulares que aún preserva ciertas características de su precursor, particularmente, el pequeño tamaño de los oxo agregados de circonio y la porosidad del sólido.

*¿Qué importa errar lo menos quien
ha acertado lo más?*

Calderón de la Barca

9 CONCLUSIONES.

Llega el momento de resumir el mensaje del presente discurso que ha pretendido mostrar la oportunidad de la investigación relacionada con la conversión de la energía solar en energía química en el presente contexto de descarbonización de la energía y el abandono de combustibles fósiles. He intentado demostrar que el bajo nivel de madurez industrial de las tecnologías fotoquímicas representa un reto científico y una oportunidad para desarrollar procesos innovadores y respetuosos con el medio ambiente.

Centrándome en los materiales reticulares metal-orgánicos como caso de estudio, he indicado que para el proceso que ocurre con una mayor eficiencia como es la generación fotoquímica de hidrógeno a partir del agua existen unos indicadores cuantificables a alcanzar para conseguir desarrollar un proceso comercial. Entre ellos, los más importantes son una eficiencia de conversión de energía solar en energía química superior al 5 %, junto con un coste de material razonable y una durabilidad mínima. He indicado, no obstante, que existen dudas de que esos objetivos sean alcanzables debido, entre otros motivos, a la existencia de barreras termodinámicas y cinéticas.

Otros procesos fotoquímicos y, en particular, la reducción de CO₂ se encuentra a un nivel de desarrollo aún inferior dado que las reacciones son, incluso, termodinámicamente más desfavorables. En este caso, he comentado que la hidrogenación fotoquímica transcurre con rendimientos y conversiones mucho mayores y que se encuentra en disposición de competir con el proceso puramente térmico con el que comparte mecanismo de reacción. Para este proceso, un objetivo a conseguir es la obtención selectiva de productos de mayor valor que el metano y el monóxido de carbono y, en particular, de metanol y de compuestos de dos o más carbonos, a ser posible con insaturación o en forma de alcohol.

El tercer proceso fotoquímico que se ha presentado es la reducción de nitrógeno molecular a presión ambiente y temperatura moderada con hidrógeno, indicando la disponibilidad del N₂ como el producto de partida más asequible e ilimitado del que se

pueda disponer. También el empleo de materiales reticulares metal-orgánico hace posible la reacción de hidrogenación a temperaturas moderadas, inferior a la que se requiere en la reacción catalítica, y a presión ambiente, lo que representa una enorme ventaja competitiva del proceso fotoquímico.

En definitiva, se está más cerca que nunca de cumplir la visión premonitoria del científico italiano de principios del siglo XX, adelantado a su tiempo, quién ya describió que en el futuro se usaría el sol para hacer reacciones químicas en las terrazas de las casas. Debido a la necesidad acuciante de salvar el planeta y los ecosistemas, se está más cerca que nunca de realizar ese sueño.

10 REFERENCIAS.

- (1) Stirbet, A.; Lazár, D.; Guo, Y.; Govindjee, G. Photosynthesis: basics, history and modelling. *Annals of botany* **2020**, 126 (4), 511-537.
- (2) Roychoudhuri, C.; Kracklauer, A. F.; Creath, K. *The nature of light: what is a photon?*; CRC Press, 2017.
- (3) Pauli, W. *Theory of relativity*; Courier Corporation, 2013.
- (4) Dimitrova, T. L.; Weis, A. The wave-particle duality of light: A demonstration experiment. *American Journal of Physics* **2008**, 76 (2), 137-142.
- (5) Nikjoo, H.; Uehara, S.; Emfietzoglou, D. *Interaction of radiation with matter*; CRC press, 2012.
- (6) Turro, N. J.; Ramamurthy, V.; Scaiano, J. C. *Modern molecular photochemistry of organic molecules*; University Science Books Sausalito, CA, 2010.
- (7) Kalyanasundaram, K. Photophysics, photochemistry and solar energy conversion with tris (bipyridyl) ruthenium (II) and its analogues. *Coordination Chemistry Reviews* **1982**, 46, 159-244.
- (8) Van Houten, J.; Watts, R. J. Temperature dependence of the photophysical and photochemical properties of the tris (2, 2'-bipyridyl) ruthenium (II) ion in aqueous solution. *Journal of the American Chemical Society* **1976**, 98 (16), 4853-4858.
- (9) Katriel, J.; Pauncz, R. Theoretical interpretation of Hund's rule. In *Advances in quantum chemistry*, Vol. 10; Elsevier, 1977; pp 143-185.
- (10) Scaiano, J. Nanosecond laser flash photolysis: a tool for physical organic chemistry. *Reactive Intermediate Chemistry* **2004**, 847-871.
- (11) Zewail, A. H. Femtochemistry: atomic-scale dynamics of the chemical bond using ultrafast lasers (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, 39 (15), 2586-2631.
- (12) Schultz, D. M.; Yoon, T. P. Solar synthesis: prospects in visible light photocatalysis. *Science* **2014**, 343 (6174), 1239176.
- (13) Al-Shetwi, A. Q.; Hannan, M.; Jern, K. P.; Mansur, M.; Mahlia, T. M. I. Grid-connected renewable energy sources: Review of the recent integration requirements and control methods. *Journal of Cleaner Production* **2020**, 253, 119831.
- (14) Rego de Vasconcelos, B.; Lavoie, J.-M. Recent advances in power-to-X technology for the production of fuels and chemicals. *Frontiers in chemistry* **2019**, 7, 454241.
- (15) Schemme, S.; Samsun, R. C.; Peters, R.; Stolten, D. Power-to-fuel as a key to sustainable transport systems—An analysis of diesel fuels produced from CO₂ and renewable electricity. *Fuel* **2017**, 205, 198-221.
- (16) Shih, A. J.; Monteiro, M. C.; Dattila, F.; Pavesi, D.; Philips, M.; da Silva, A. H.; Vos, R. E.; Ojha, K.; Park, S.; van der Heijden, O. Water electrolysis. *Nature Reviews Methods Primers* **2022**, 2 (1), 84.
- (17) Wang, S.; Lu, A.; Zhong, C.-J. Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts. *Nano Convergence* **2021**, 8 (1), 4.
- (18) Lee, M.-Y.; Park, K. T.; Lee, W.; Lim, H.; Kwon, Y.; Kang, S. Current achievements and the future direction of electrochemical CO₂ reduction: A short review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **2020**, 50 (8), 769-815.
- (19) Chanda, D.; Xing, R.; Xu, T.; Liu, Q.; Luo, Y.; Liu, S.; Tufa, R. A.; Dolla, T. H.; Montini, T.; Sun, X. Electrochemical nitrogen reduction: recent progress and prospects. *Chemical Communications* **2021**, 57 (60), 7335-7349.
- (20) Schramski, J. R.; Gattie, D. K.; Brown, J. H. Human domination of the biosphere: Rapid discharge of the earth-space battery foretells the future of humankind. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2015**, 112 (31), 9511-9517.
- (21) Anderson, J. W. The Kyoto protocol on climate change. *Background, Unresolved Issues and Next* **1998**.

- (22) Robbins, A. How to understand the results of the climate change summit: Conference of Parties21 (COP21) Paris 2015. *Journal of public health policy* **2016**, 37 (2), 129-132.
- (23) Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L. Mimicking photosynthetic solar energy transduction. *Accounts of Chemical Research* **2001**, 34 (1), 40-48.
- (24) Gerst, U.; Schönknecht, G.; Heber, U. ATP and NADPH as the driving force of carbon reduction in leaves in relation to thylakoid energization by light. *Planta* **1994**, 193 (3), 421-429.
- (25) Nakicenovic, N.; Jefferson, M. Global energy perspectives to 2050 and beyond. **1995**.
- (26) Holtkamp, N.; Team, I. P. An overview of the ITER project. *Fusion Engineering and Design* **2007**, 82 (5-14), 427-434.
- (27) McKendry, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource technology* **2002**, 83 (1), 37-46.
- (28) McKendry, P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresource technology* **2002**, 83 (1), 47-54.
- (29) Wang, G.; Dai, Y.; Yang, H.; Xiong, Q.; Wang, K.; Zhou, J.; Li, Y.; Wang, S. A review of recent advances in biomass pyrolysis. *Energy & fuels* **2020**, 34 (12), 15557-15578.
- (30) Babu, B. Biomass pyrolysis: a state-of-the-art review. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining: Innovation for a sustainable economy* **2008**, 2 (5), 393-414.
- (31) Xiu, S.; Shahbazi, A. Bio-oil production and upgrading research: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, 16 (7), 4406-4414.
- (32) Mortensen, P. M.; Grunwaldt, J.-D.; Jensen, P. A.; Knudsen, K.; Jensen, A. D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Applied Catalysis A: General* **2011**, 407 (1-2), 1-19.
- (33) Milledge, J. J.; Heaven, S. A review of the harvesting of micro-algae for biofuel production. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* **2013**, 12, 165-178.
- (34) Demirbas, A. Use of algae as biofuel sources. *Energy conversion and management* **2010**, 51 (12), 2738-2749.
- (35) Abdin, Z.; Zafaranloo, A.; Rafiee, A.; Mérida, W.; Lipiński, W.; Khalilpour, K. R. Hydrogen as an energy vector. *Renewable and sustainable energy reviews* **2020**, 120, 109620.
- (36) Chen, L.; Qi, Z.; Zhang, S.; Su, J.; Somorjai, G. A. Catalytic hydrogen production from methane: A review on recent progress and prospect. *Catalysts* **2020**, 10 (8), 858.
- (37) Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *nature* **1972**, 238 (5358), 37-38.
- (38) Luo, C.; Ren, X.; Dai, Z.; Zhang, Y.; Qi, X.; Pan, C. Present perspectives of advanced characterization techniques in TiO₂-based photocatalysts. *ACS applied materials & interfaces* **2017**, 9 (28), 23265-23286.
- (39) Mills, A.; Le Hunte, S. An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry* **1997**, 108 (1), 1-35.
- (40) Wang, L.; Zhao, J.; Liu, H.; Huang, J. Design, modification and application of semiconductor photocatalysts. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2018**, 93, 590-602.
- (41) Zhang, F.; Wang, X.; Liu, H.; Liu, C.; Wan, Y.; Long, Y.; Cai, Z. Recent advances and applications of semiconductor photocatalytic technology. *Applied Sciences* **2019**, 9 (12), 2489.
- (42) Khan, M. M.; Adil, S. F.; Al-Mayouf, A. Metal oxides as photocatalysts. Elsevier: 2015; Vol. 19, pp 462-464.
- (43) Wang, H.; Li, X.; Zhao, X.; Li, C.; Song, X.; Zhang, P.; Huo, P. A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies. *Chinese Journal of Catalysis* **2022**, 43 (2), 178-214.
- (44) Fox, M. A.; Dulay, M. T. Heterogeneous photocatalysis. *Chemical reviews* **1993**, 93 (1), 341-357.
- (45) Hagfeldt, A.; Graetzel, M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. *Chemical reviews* **1995**, 95 (1), 49-68.

- (46) Herrmann, J.-M. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Applied catalysis B: environmental* **2010**, 99 (3-4), 461-468.
- (47) Pelizzetti, E.; Minero, C. Mechanism of the photo-oxidative degradation of organic pollutants over TiO₂ particles. *Electrochimica acta* **1993**, 38 (1), 47-55.
- (48) Schneider, J.; Matsuoka, M.; Takeuchi, M.; Zhang, J.; Horiuchi, Y.; Anpo, M.; Bahnemann, D. W. Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials. *Chemical reviews* **2014**, 114 (19), 9919-9986.
- (49) Fox, M. A. Photodetoxification Via Photoelectrochemical Oxidation on Irradiated TiO₂ Particles. In *Electroorganic Synthesis*, Routledge, 2023; pp 181-186.
- (50) Pelizzetti, E.; Serpone, N. *Homogeneous and heterogeneous photocatalysis*; Springer Science & Business Media, 2012.
- (51) Newsam, J. The zeolite cage structure. *Science* **1986**, 231 (4742), 1093-1099.
- (52) Incavo, J. A.; Dutta, P. K. Zeolite host-guest interactions: optical spectroscopic properties of tris (bipyridine) ruthenium (II) in zeolite Y cages. *Journal of Physical Chemistry* **1990**, 94 (7), 3075-3081.
- (53) Schulz-Ekloff, G.; Wöhrle, D.; van Duffel, B.; Schoonheydt, R. A. Chromophores in porous silicas and minerals: preparation and optical properties. *Microporous and mesoporous materials* **2002**, 51 (2), 91-138.
- (54) Balkus Jr, K. J.; Gabrielov, A. G. Zeolite encapsulated metal complexes. *Journal of inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry* **1995**, 21 (1), 159-184.
- (55) Ogunwumi, S. B.; Bein, T. Intrazeolite assembly of a chiral manganese salen epoxidation catalyst. *Chemical Communications* **1997**, (9), 901-902.
- (56) Ramamurthy, V. Controlling photochemical reactions via confinement: zeolites. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2000**, 1 (2), 145-166.
- (57) Ramamurthy, V.; Turro, N. J. Photochemistry of organic molecules within zeolites: role of cations. *Journal of inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry* **1995**, 21 (1), 239-282.
- (58) Castagnola, N. B.; Dutta, P. K. Nanometer-sized zeolite X crystals: Use as photochemical hosts. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, 102 (10), 1696-1702.
- (59) Scaiano, J.; Garcia, H. Intrazeolite photochemistry: toward supramolecular control of molecular photochemistry. *Accounts of chemical research* **1999**, 32 (9), 783-793.
- (60) Corma, A.; Garcia, H. Supramolecular host-guest systems in zeolites prepared by ship-in-a-bottle synthesis. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2004**, 2004 (6), 1143-1164.
- (61) Marcus, R. A. Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment. In *Protein electron transfer*, Garland Science, 2020; pp 249-272.
- (62) Yaghi, O. M.; Li, H. Hydrothermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117 (41), 10401-10402.
- (63) Serre, C.; Millange, F.; Thouvenot, C.; Noguès, M.; Marsolier, G.; Louër, D.; Férey, G. Very large breathing effect in the first nanoporous chromium (III)-Based solids: MIL-53 or CrIII (OH)⊙{O₂C-C₆H₄-CO₂}⊙{HO₂C-C₆H₄-CO₂H} x⊙ H₂O y. *Journal of the American chemical society* **2002**, 124 (45), 13519-13526.
- (64) Kondo, M.; Yoshitomi, T.; Matsuzaka, H.; Kitagawa, S.; Seki, K. Three-Dimensional Framework with Channeling Cavities for Small Molecules: {[M₂ (4, 4'-bpy) ₃ (NO₃) ₄]· xH₂O} n (M = Co, Ni, Zn). *Angewandte Chemie International Edition in English* **1997**, 36 (16), 1725-1727.
- (65) Pfeiffer, P. Alfred Werner. *Journal of Chemical Education* **1928**, 5 (9), 1090.
- (66) Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. i. Functional porous coordination polymers. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, 43 (18), 2334-2375.
- (67) Alvaro, M.; Carbonell, E.; Ferrer, B.; Llabrés i Xamena, F. X.; Garcia, H. Semiconductor behavior of a metal-organic framework (MOF). *Chemistry—A European Journal* **2007**, 13 (18), 5106-5112.

- (68) Gomes Silva, C.; Luz, I.; Llabres i Xamena, F. X.; Corma, A.; García, H. Water stable Zr–benzenedicarboxylate metal–organic frameworks as photocatalysts for hydrogen generation. *Chemistry–A European Journal* **2010**, *16* (36), 11133–11138.
- (69) Yang, J.; Yan, H.; Zong, X.; Wen, F.; Liu, M.; Li, C. Roles of cocatalysts in semiconductor-based photocatalytic hydrogen production. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2013**, *371* (1996), 20110430.
- (70) Ma, Y.; Wang, X.; Jia, Y.; Chen, X.; Han, H.; Li, C. Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations. *Chemical reviews* **2014**, *114* (19), 9987–10043.
- (71) De Vos, A.; Hendrickx, K.; Van Der Voort, P.; Van Speybroeck, V.; Lejaeghere, K. Missing linkers: an alternative pathway to UiO-66 electronic structure engineering. *Chemistry of Materials* **2017**, *29* (7), 3006–3019.
- (72) Xu, Q.; Zhang, L.; Cheng, B.; Fan, J.; Yu, J. S-scheme heterojunction photocatalyst. *Chem* **2020**, *6* (7), 1543–1559.
- (73) Feng, D.; Gu, Z.-Y.; Chen, Y.-P.; Park, J.; Wei, Z.; Sun, Y.; Bosch, M.; Yuan, S.; Zhou, H.-C. A highly stable porphyrinic zirconium metal–organic framework with shp-a topology. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (51), 17714–17717.
- (74) Melillo, A.; Cabrero-Antonino, M.; Navalón, S.; Álvaro, M.; Ferrer, B.; Garcia, H. Enhancing visible-light photocatalytic activity for overall water splitting in UiO-66 by controlling metal node composition. *Applied Catalysis B: Environmental* **2020**, *278*, 119345.
- (75) Dai, S.; Montero-Lanzuela, E.; Tissot, A.; Baldoví, H. G.; García, H.; Navalón, S.; Serre, C. Room temperature design of Ce (IV)-MOFs: from photocatalytic HER and OER to overall water splitting under simulated sunlight irradiation. *Chemical Science* **2023**, *14* (13), 3451–3461.
- (76) Xiao, J. D.; Shang, Q.; Xiong, Y.; Zhang, Q.; Luo, Y.; Yu, S. H.; Jiang, H. L. Boosting photocatalytic hydrogen production of a metal–organic framework decorated with platinum nanoparticles: the platinum location matters. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55* (32), 9389–9393.
- (77) Wenderich, K.; Mul, G. Methods, mechanism, and applications of photodeposition in photocatalysis: a review. *Chemical reviews* **2016**, *116* (23), 14587–14619.
- (78) Remiro-Buenamanana, S.; Cabrero-Antonino, M.; Martinez-Guanter, M.; Alvaro, M.; Navalón, S.; Garcia, H. Influence of co-catalysts on the photocatalytic activity of MIL-125 (Ti)-NH₂ in the overall water splitting. *Applied Catalysis B: Environmental* **2019**, *254*, 677–684.
- (79) Salcedo-Abraira, P.; Babaryk, A. A.; Montero-Lanzuela, E.; Contreras-Almengor, O. R.; Cabrero-Antonino, M.; Grape, E. S.; Willhammar, T.; Navalón, S.; Elkäim, E.; García, H. A novel porous Ti-squarate as efficient photocatalyst in the overall water splitting reaction under simulated Sunlight irradiation. *Advanced Materials* **2021**, *33* (52), 2106627.
- (80) Grätzel, M. Solar cells to dye for. *Nature* **2003**, *421* (6923), 586–587.
- (81) Benda, V.; Černá, L. PV cells and modules–State of the art, limits and trends. *Heliyon* **2020**, *6* (12).
- (82) Nuraje, N.; Asmatulu, R.; Kudaibergenov, S. Metal oxide-based functional materials for solar energy conversion: a review. *Current Inorganic Chemistry (Discontinued)* **2012**, *2* (2), 124–146.
- (83) Jia, L.; Tan, X.; Yu, T.; Ye, J. Mixed metal sulfides for the application of photocatalytic energy conversion. *Energy & Fuels* **2022**, *36* (19), 11308–11322.
- (84) Yang, Y.; Zhou, C.; Wang, W.; Xiong, W.; Zeng, G.; Huang, D.; Zhang, C.; Song, B.; Xue, W.; Li, X. Recent advances in application of transition metal phosphides for photocatalytic hydrogen production. *Chemical Engineering Journal* **2021**, *405*, 126547.
- (85) Zhu, Y.; Wu, Z.; Xie, X.; Zhang, N. A retrospective on MXene-based composites for solar fuel production. *Pure and Applied Chemistry* **2020**, *92* (12), 1953–1969.
- (86) Suarez, C. M.; Hernández, S.; Russo, N. BiVO₄ as photocatalyst for solar fuels production through water splitting: a short review. *Applied Catalysis A: General* **2015**, *504*, 158–170.

- (87) Zhang, Y.; Liu, J.; Li, S.-L.; Su, Z.-M.; Lan, Y.-Q. Polyoxometalate-based materials for sustainable and clean energy conversion and storage. *EnergyChem* **2019**, *1* (3), 100021.
- (88) Rahman, M. Z.; Mullins, C. B. Understanding charge transport in carbon nitride for enhanced photocatalytic solar fuel production. *Accounts of chemical research* **2018**, *52* (1), 248-257.
- (89) Banerjee, T.; Podjaski, F.; Kröger, J.; Biswal, B. P.; Lotsch, B. V. Polymer photocatalysts for solar-to-chemical energy conversion. *Nature Reviews Materials* **2021**, *6* (2), 168-190.
- (90) Xiang, Q.; Cheng, B.; Yu, J. Graphene-based photocatalysts for solar-fuel generation. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54* (39), 11350-11366.
- (91) Bie, C.; Wang, L.; Yu, J. Challenges for photocatalytic overall water splitting. *Chem* **2022**, *8* (6), 1567-1574.
- (92) Ng, K. H.; Lai, S. Y.; Cheng, C. K.; Cheng, Y. W.; Chong, C. C. Photocatalytic water splitting for solving energy crisis: Myth, Fact or Busted? *Chemical Engineering Journal* **2021**, *417*, 128847.
- (93) Rahman, M.; Tian, H.; Edvinsson, T. Revisiting the limiting factors for overall water-splitting on organic photocatalysts. *Angewandte Chemie* **2020**, *132* (38), 16418-16433.
- (94) Kotani, H.; Ohkubo, K.; Takai, Y.; Fukuzumi, S. Viologen-modified platinum clusters acting as an efficient catalyst in photocatalytic hydrogen evolution. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (47), 24047-24053.
- (95) Qi, M.-Y.; Conte, M.; Anpo, M.; Tang, Z.-R.; Xu, Y.-J. Cooperative coupling of oxidative organic synthesis and hydrogen production over semiconductor-based photocatalysts. *Chemical Reviews* **2021**, *121* (21), 13051-13085.
- (96) Peter, E.; Dick, B.; Baeurle, S. A. Mechanism of signal transduction of the LOV2-Jα photosensor from *Avena sativa*. *Nature communications* **2010**, *1* (1), 122.
- (97) Sastre, F.; Fornés, V.; Corma, A.; García, H. Selective, room-temperature transformation of methane to C1 oxygenates by deep UV photolysis over zeolites. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (43), 17257-17261.
- (98) Gholamkhass, B.; Mametsuka, H.; Koike, K.; Tanabe, T.; Furue, M.; Ishitani, O. Architecture of supramolecular metal complexes for photocatalytic CO₂ reduction: ruthenium–rhenium Bi- and tetranuclear complexes. *Inorganic chemistry* **2005**, *44* (7), 2326-2336.
- (99) Deng, X.; Alberio, J.; Xu, L.; Garcia, H.; Li, Z. Construction of a stable Ru–Re hybrid system based on multifunctional MOF-253 for efficient photocatalytic CO₂ reduction. *Inorganic Chemistry* **2018**, *57* (14), 8276-8286.
- (100) Sastre, F.; Puga, A. V.; Liu, L.; Corma, A.; Garcia, H. Complete photocatalytic reduction of CO₂ to methane by H₂ under solar light irradiation. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (19), 6798-6801.
- (101) Sabatier, P. How I have been led to the direct hydrogenation method by metallic Catalysts1. *Industrial & Engineering Chemistry* **1926**, *18* (10), 1005-1008.
- (102) Olah, G. A.; Goepfert, A.; Prakash, G. S. *Beyond oil and gas: the methanol economy*; John Wiley & Sons, 2011.
- (103) Ye, R.-P.; Ding, J.; Gong, W.; Argyle, M. D.; Zhong, Q.; Wang, Y.; Russell, C. K.; Xu, Z.; Russell, A. G.; Li, Q. CO₂ hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis. *Nature communications* **2019**, *10* (1), 5698.
- (104) Fan, W. K.; Tahir, M. Recent trends in developments of active metals and heterogeneous materials for catalytic CO₂ hydrogenation to renewable methane: A review. *Journal of environmental chemical engineering* **2021**, *9* (4), 105460.
- (105) Shinde, G. Y.; Mote, A. S.; Gawande, M. B. Recent advances of photocatalytic hydrogenation of CO₂ to methanol. *Catalysts* **2022**, *12* (1), 94.
- (106) Corma, A.; Garcia, H. Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions. *Chemical Society Reviews* **2008**, *37* (9), 2096-2126.

- (107) Haruta, M. Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides. *Cattech* **2002**, 6 (3), 102-115.
- (108) Sankar, M.; He, Q.; Engel, R. V.; Sainna, M. A.; Logsdail, A. J.; Roldan, A.; Willock, D. J.; Agarwal, N.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J. Role of the support in gold-containing nanoparticles as heterogeneous catalysts. *Chemical reviews* **2020**, 120 (8), 3890-3938.
- (109) Healy, C.; Patil, K. M.; Wilson, B. H.; Hermanspahn, L.; Harvey-Reid, N. C.; Howard, B. I.; Kleinjan, C.; Kolien, J.; Payet, F.; Telfer, S. G. The thermal stability of metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews* **2020**, 419, 213388.
- (110) Peng, Y.; Melillo, A.; Shi, R.; Forneli, A.; Franconetti, A.; Albero, J.; García, H. Light-assistance in nitrogen fixation to ammonia by highly dispersed Cs-promoted Ru clusters supported on ZrO₂. *Applied Catalysis B: Environmental* **2023**, 339, 123143.
- (111) Sanati, S.; Abazari, R.; Albero, J.; Morsali, A.; García, H.; Liang, Z.; Zou, R. Metal-organic framework derived bimetallic materials for electrochemical energy storage. *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, 60 (20), 11048-11067.
- (112) Connor, G. P.; Holland, P. L. Coordination chemistry insights into the role of alkali metal promoters in dinitrogen reduction. *Catalysis today* **2017**, 286, 21-40.

*Entre los pecados mayores que los
hombres cometen, aunque algunos
dicen que es la soberbia, yo digo
que es el desagradecimiento*

Cervantes en el Quijote

AGRADECIMIENTOS.

Llega el momento de reconocer, como dice Cervantes, “todo el bien que nos han hecho y la suerte de haber recibido tantos dones”. Sin duda, en mi caso han sido muchos y de forma gratuita por amor que es a lo más grande a lo que una persona puede aspirar. Quiero empezar por mi mujer Ana Primo que me lo ha dado todo, sin reservar nada para ella, y entre otras muchas cosas su tiempo. Su tiempo para que yo haya podido tener el mío libre para dedicarme a mi pasión que ha sido el trabajo. Pero Ana me ha dado también su tiempo para acompañarme cuando me ha hecho falta y para cuidar mi familia. Sólo sé decir que me he sentido siempre muy querido y con la obligación de devolver, siquiera un reflejo, de lo que he recibido de ella.

Quiero agradecer a mis hijos el haber estado conmigo, a pesar de los momentos difíciles que les he hecho pasar y del poco tiempo que les he podido dedicar. Gracias por vuestra paciencia. Sois el mayor tesoro que tengo y que sepáis que estoy super orgulloso de vosotros. María siempre tan independiente queriendo vivir su vida a su manera, Herme un ejemplo de fidelidad y de cariño que he sentido tan cerca con su apoyo constante, Alberto que ha sufrido la dureza de la vida y ahora le toca también disfrutar las dulzuras y bondades de la misma y Nicolás que ya demuestra lo que va a ser dentro de poco y del que espero mucho. También Alvaro que me ha aguantado con cariño y que está ahora en una etapa decisiva de su vida.

En el prefacio he comentado sobre mis maestros y colegas. Pero ahora es de mera justicia mencionar de manera especial en los agradecimientos a Mercedes. Siempre a mi lado desde los 23 años durante toda mi carrera y a la que debo en una gran medida los logros, si es que los ha habido. He contado con ella en todo momento, ayudándome, apoyándome en los momentos difíciles, nunca desaminada. Mercedes es el ejemplo de una luchadora que se ha ganado todo en la vida con esfuerzo y sacrificio, pero a la que es de justicia reconocer su mérito, valía y la ayuda incondicional siempre. Ha sido realmente una suerte el haber contado contigo y sin ti no hubiera llegado donde estoy. Quiero mencionar también a Fernando, el marido de Mercedes, por su paciencia, comprensión y ayuda.

En mi dilatada carrera he tenido muchos colaboradores en mi grupo, investigadores postdoctorales, doctorandos, profesores visitantes, técnicos (Amparo y Esther). He sido consciente que una de las misiones más importantes a desempeñar es el ayudar y promocionar a los

investigadores jóvenes en las etapas iniciales de su carrera. Dirigirles, orientarles y animarles ha sido una de las obligaciones que con más gusto y orgullo he llevado a cabo. He dirigido cincuenta y cuatro Tesis Doctorales y otras seis están en marcha. Es un orgullo para mí el que muchos de mis doctorandos de antaño tengan ahora puestos de responsabilidad y sean profesores en Universidades extranjeras y nacionales. Una mención especial a los que se han mantenido a mi lado y han conformado el grupo como es ahora. A todos ellos quiero agradecerles su trabajo, esfuerzo y dedicación y que sepan disculpar los malos momentos y disgustos que les haya podido causar.

Quiero, finalmente, mencionar a mi Universidad, la Universidad Politécnica de Valencia, que me ha permitido desarrollarme como científico y también como persona. Toda mi vida laboral la he llevado a cabo en esta Universidad, mi *alma mater*. En ella he recibido la ayuda de muchas personas, en bastantes ocasiones sin que ni siquiera yo lo supiera.

Como dice el poeta, no ha habido camino, lo he recorrido paso a paso al andar junto a los que he mencionado y con otros muchos. Vicente Aleixandre ya describió la dulzura del camino y lo breve que resulta. Por todo ello, siguiendo la recomendación de Quevedo a los hombres de bien, animándolos a ser agradecidos como una actitud esencial, solo me cabe decir GRACIAS A TODOS por vuestra ayuda y cariño

He dicho.

*“Que toda la vida es sueño,
y los sueños, sueños son”;
pero en ese soñar, se forjan las
grandes empresas, las experiencias
compartidas y los aprendizajes que
nos elevan.*

Adaptado de Calderón de la Barca

DISCURSO DE CONTESTACIÓN

DEL

EXCMO. SR. D. AVELINO CORMA CANÓS

Es para mí un honor recibir en nombre de esta real academia de ciencias al profesor don Hermenegildo García Gómez. Candidatura inicialmente presentada por los académicos: Arturo Romero Salvador, Manuel Aguilar Benítez de Lugo y yo mismo, y que fue recibida con entusiasmo por el pleno. El profesor García recibe la medalla número 16 de su predecesor el académico Don Antonio Hernando Grande, hoy miembro supernumerario de esta academia y al que quiero mostrar mi admiración y respeto por la labor realizada en esta academia, así como por su labor investigadora, docente y de divulgación científica sobre el magnetismo y sus aplicaciones tecnológicas. Su impulso fue vital para la creación en 1989 del Instituto de Magnetismo Aplicado, siendo este el primer Instituto universitario que se creó siguiendo la ley de Reforma universitaria (LRU).

Para mí es un privilegio dar la bienvenida en nombre de la Real Academia de Ciencias, a un extraordinario investigador y profesor de química, como es el Dr. Hermenegildo García Gómez. En su persona combina curiosidad, creatividad y talento, definido como la capacidad y la facilidad de una persona para aprender o ejecutar una determinada tarea, que combinadas con una extraordinaria capacidad de trabajo (siempre el esfuerzo) hacen que el profesor Hermenegildo García sea un científico ampliamente reconocido por sus pares en el campo de la fotoquímica.

Hermenegildo García nació en Canals (Valencia) el año 1957, siendo el primero de su familia en acceder a estudios secundarios. Después de realizar los estudios de bachillerato en Ontinyent (Valencia) obtuvo una plaza en el Colegio Mayor San Juan de Ribera para estudiar ciencias químicas en la Universidad de Valencia. Este colegio mayor es, desde su fundación en 1916, una institución humanista que beca a estudiantes universitarios fomentando la excelencia académica. Los

candidatos son seleccionados mediante exámenes rigurosísimos de sus conocimientos y capacidades, conducidos por los estudiantes senior de dicho colegio. A cada estudiante admitido se le asigna un estudiante veterano de su disciplina como tutor. El reducido número de estudiantes y el ambiente del colegio favorecen las discusiones técnicas y humanistas dentro de un ambiente liberal. No es pues sorprendente que de este caldo de cultivo hayan surgido personalidades relevantes de nuestra sociedad entre los que se encuentran académicos de las Reales Academias de Ciencias, de Medicina de la RAE, así como ministros y destacados profesionales. En el año 1979 Hermenegildo García, se graduó en Ciencias Químicas por la Universidad de Valencia, doctorándose en esta misma universidad en el año 1983. Fue su director de tesis, el eminente químico profesor Miguel Ángel Miranda Alonso, uno de los iniciadores de la fotoquímica en España. El entonces doctor Hermenegildo García realizó estancias postdoctorales en la Universidad de Redding (profesor A. Gilbert), 1987, y en la universidad de Ottawa (profesor J. Scaiano (1993 y 2000). En 1984 obtuvo un contrato como Profesor Ayudante en el departamento de Química de la Universidad Politécnica de Valencia, cuyo director era el profesor Jaime Primo Millo, siendo nombrado Catedrático de química orgánica de ésta misma universidad en el año 1994. Fue al regreso de la estancia postdoctoral en Inglaterra cuando conocí a Hermenegildo. Yo me encontraba trabajando desde hacía cinco años en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC, en Madrid, utilizando zeolitas, que son silicoaluminatos cristalinos y mesoporosos, como catalizadores.

En mis investigaciones intentaba ir más allá de la catálisis convencional, llevando a cabo las reacciones en los espacios confinados de las zeolitas, con el fin de aumentar la actividad catalítica, disminuyendo la entalpía de activación de la reacción a través de la estabilización de los estados de transición, por medio de las fuerzas de dispersión en el interior de las cavidades. Debería pues ser posible modificar la selectividad de la reacción, modificando los parámetros geométricos relacionados con la dimensión y el tamaño de dichas cavidades. Con el fin de extender las reacciones

estudiadas desde el campo de la petroquímica a la química orgánica, el profesor Jaime Primo y yo comenzamos a investigar en la utilización de las Zeolitas en reacciones de química orgánica, incorporando en 1988, a su regreso de la estancia posdoctoral en Inglaterra, a un joven Hermenegildo García. Desde el primer momento me llamó la atención la velocidad a la que funcionaba su cerebro. Cuando yo comenzaba mis razonamientos y explicaciones, Hermenegildo era capaz de anticipar las hipótesis y plantear los experimentos. Su enorme capacidad de trabajo y rapidez, hicieron posible que en tan solo un año publicásemos nuestro primer trabajo conjunto. Pronto resultó evidente que una persona con sus capacidades necesitaba más y mayores desafíos. Con este fin juntamos sus conocimientos de fotoquímica con el conocimiento para diseñar y adaptar los materiales microporosos, arrancando una nueva línea de investigación sobre reacciones fotoquímicas en los espacios confinados de las zeolitas, y que Hermenegildo empezó pronto a liderar. La idea original era ir más allá de la localización de centros activos clásicos, como los centros, ácidos, básicos, metálicos y óxidos en zeolitas e introducir fotocatalizadores en los poros que podrían, a su vez, ser estabilizados por confinamiento. Más aún, pensábamos que debería ser posible preparar catalizadores multifuncionales en los que una de las funciones sería fotocatalítica. Los objetivos a alcanzar en este proyecto eran: a) conseguir, introducir y estabilizar centros fotocatalíticamente activos en los poros y cavidades de las zeolitas; b) hacer uso de la selectividad de forma de los materiales microporosos y c) preparar catalizadores multifuncionales en los que una de las funciones fuese fotocatalítica, para llevar a cabo reacciones en cascada. Este diseño es lo que que hoy en día, utilizando el concepto de sostenibilidad, se denominaría intensificación de procesos. Era un proyecto tremendamente ambicioso, para la época en la que lo planteamos, hace más de 30 años. Resulta evidente que un proyecto de esta envergadura necesitaba un campeón para ejecutarlo y este fue sin duda Hermenegildo García.

En primer lugar, encapsuló, en la faujasita, un potente fotosensibilizador electroaceptor como es el catión 2,4,6-trifenilpirilio (TP⁺). Este catión pirilio, contrariamente a lo que sucedía en fase acuosa, debería ser estable en la cavidad de una zeolita en la que la carga positiva del catión TP⁺ estaría compensada por una carga negativa, generada en la red del sílicoaluminato. El profesor García encapsuló el TP⁺ sintetizando la molécula dentro de la cavidad, mediante la técnica, que se utiliza para construir los barcos dentro de una botella y que en inglés se denomina “Ship in a Bottle” (figura 1). Con la encapsulación del TP⁺ se consiguió un aumento extraordinario de la estabilidad térmica y fotoquímica del TP⁺ que era ya capaz de producir de manera fotoquímica concentraciones 10⁻²-10⁻³ molar de H₂O₂ en medio acuoso, con la que llevar a cabo la oxidación fotocatalítica. A continuación, e introduciendo el TP⁺ en los poros de una zeolita beta que sintetizamos por primera vez con Ti en la red, fuimos capaces de preparar un catalizador bifuncional en el que el centro fotocatalítico generaba H₂O₂ en medio acuoso y los centros aislados de Ti tetra coordinados de la red, llevaban a cabo la epoxidación de olefinas con el H₂O₂ producido.

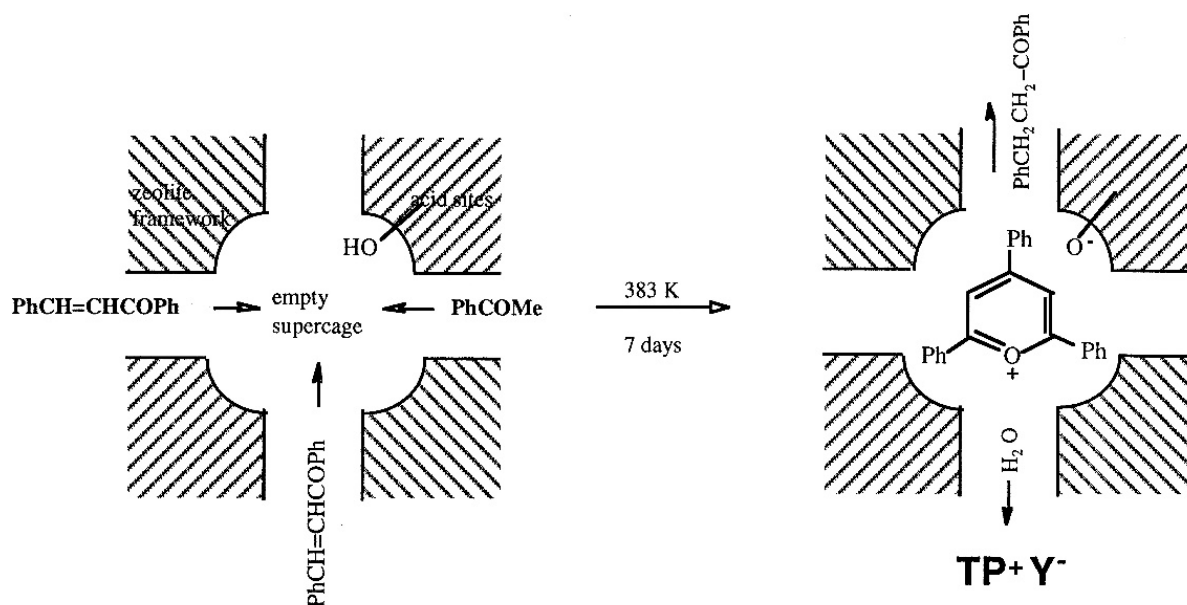


Figura 1. Síntesis barco-en-botella del catión TP⁺ encapsulado en el interior de las cavidades de una zeolita a partir de dos moléculas de chalcona y otra de acetofenona que son suficientemente

pequeñas como para difundir por los poros de la zeolita, mientras que el catión TP^+ es rígido y de mayor tamaño y permanece atrapado en el interior de los poros.

En este punto, Hermenegildo abrió una línea de investigación sobre la aplicación del TP^+ encapsulado en zeolitas para la eliminación fotoquímica de pesticidas en agua. Obtuvo resultados que sobrepasaban a los obtenidos hasta ese momento en la literatura científica y de patentes, utilizando catalizadores clásicos, como, por ejemplo, P-25 TiO_2 . Además, introdujo una nueva generación de catalizadores más activos que el TP^+ y que están basados en el 2,4,6-trifeniltiapirolo ($TPTP^+$).

Si he descrito sus comienzos y primeros trabajos ha sido con el fin de mostrar la lógica evolutiva en su trabajo de investigación y cómo ha conducido hasta su más potente línea de trabajo actual, de la que es uno de los líderes a nivel mundial: la fotofísica y fotoquímica en sólidos micro porosos del tipo MOF ("Metal, Organic, Frameworks") y su desarrollo para la producción fotoquímica de combustibles solares.

En su presentación, el profesor Hermenegildo García ha disertado ampliamente sobre las características de los MOF y como los adapta para generar H_2 , a partir del H_2O o para activar y reaccionar el CO_2 y el N_2 con H_2 y así obtener metano y amoníaco, respectivamente. En primer lugar, diré que el tema de investigación no solamente es interesante, sino extraordinariamente relevante, considerándose la vía fotocatalítica y fotoelectrocatalítica entre las líneas prioritarias de ataque del problema.

En el caso de los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos tipo MOF, su mayor atractivo reside en la posibilidad de combinar una gran variedad de átomos y clúster formados por metales y óxidos, con diferentes ligandos orgánicos, formando una red tridimensional que da lugar a sólidos

cristalinos microporosos. En este campo, el profesor García y su grupo han generado MOFs que actúan como fotosensibilizadores, siendo pioneros en mostrar la transferencia electrónica desde el ligando orgánico al metal cuando se irradia. Han demostrado que la transferencia fotoinducida es muy eficiente, siendo los tiempos de vida del estado transitorio de separación suficientemente largos para poder llevar a cabo reacciones químicas. De esta manera, los MOFs pueden ser fotocatalizadores activos para el desarrollo de combustibles solares. En este caso, la función catalítica es una función con dependencia multiparamétrica en la que intervienen, como variables no solamente la naturaleza del catión o cationes situados en los nodos de la red y el o los ligandos orgánicos que conforman la red, sino que, además, se deberá considerar como una variable adicional, la introducción de co-catalizadores metálicos u óxidos, capaces de aceptar electrones o huecos, respectivamente. Todos estos parámetros deberán ser optimizados para cada reacción.

De nuevo, el profesor Hermenegildo García se enfrenta a un desafío colosal. Sin embargo, la capacidad intelectual y de trabajo del profesor García garantizan nuevos avances en el campo de la síntesis de combustibles solares en un futuro próximo.

Quiero finalizar señalando que el Profesor Hermengildo García es una autoridad mundial en el campo de la fotoquímica y fotocatálisis, habiendo publicado más de 800 trabajos en las mejores revistas de química. Sus trabajos son ampliamente citados con un índice h de 135 (Google Scholar). Ha recibido numerosos premios nacionales e internacionales entre los que se encuentran, por ejemplo, el Premio Rey Jaime I de Nuevas tecnologías, el Premio Nacional de Investigación Enrique Moles y el Premio Rylander de la Organic Reactions Catalysis Society.

Hoy le damos la bienvenida a la Real Academia de Ciencias Exactas Físicas y Naturales de España, con la seguridad de que con su capacidad y conocimiento será capaz de contribuir en las tareas de nuestra academia.

He dicho.

