



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Facultad de Ciencias Experimentales

Trabajo Fin de Grado

Uso de complejos metálicos de Re(I) en la conversión del CO₂

Alumna: María José Hurtado Baena

Julio, 2023



UNIVERSIDAD DE JAÉN



Trabajo Fin de Grado

Uso de complejos metálicos de Re(I) en la conversión del CO₂

Firmado digitalmente por
HURTADO BAENA MARIA JOSE -
26502178Z
Fecha: 2023.07.04 18:52

Alumna: María José Hurtado Baena

Jaén, Julio 2023

ÍNDICE

RESUMEN	6
1. INTRODUCCIÓN	8
1.1. Panorama actual y futuro	11
2. OBJETIVOS.....	17
3. METODOLOGÍA DE BÚSQUEDA.....	18
4. USOS DE COMPLEJOS DE Re(I) PARA LA CONVERSIÓN DEL CO ₂	23
4.1. Conversión Catalítica del CO ₂	23
4.2. Reducción Electroquímica	25
4.3. Reducción Térmica.....	26
4.4. Uso de Catalizadores en la Conversión del CO ₂	27
4.4.1. Catalizadores Homogéneos	28
4.4.2. Catalizadores Heterogéneos	29
4.5. Catalizadores de Re(I)	30
5. CONCLUSIÓN	38
6. BIBLIOGRAFÍA	40

RESUMEN

Es de sobra conocido que, el dióxido de carbono es el gas de efecto invernadero de origen antropogénico que más contribuye al cambio climático. Son numerosos los esfuerzos que se están haciendo en los últimos años por encontrar una solución al aumento de las emisiones de este gas a la atmósfera. Sin embargo, también es necesario buscar soluciones a la eliminación del mismo, pudiendo ser una de ellas su utilización como materia prima para otros procesos industriales como la síntesis de productos químicos de alto valor añadido.

El propósito de este trabajo es conocer qué estrategias se están investigando para permitir la captura del CO₂ y su almacenamiento y los últimos avances en el diseño de materiales que faciliten la absorción y/o transformación del dióxido de carbono.

Para ello se ha llevado a cabo una búsqueda bibliográfica utilizando tres de las bases de datos más consultadas a nivel químico con el fin de conocer cómo se han desarrollado estas investigaciones en los últimos 23 años. Se ha realizado una selección de los artículos y revisiones bibliográficas relacionadas con los métodos de conversión de CO₂ y finalmente, nos hemos centrado en buscar qué compuestos metálicos de Re(I) son los más estudiados para actuar como catalizadores en estos procesos.

ABSTRACT

It is well known that carbon dioxide is the greenhouse gas of anthropogenic origin that contributes the most to climate change. Numerous efforts have been made in recent years to find a solution to the increase in emissions of this gas into the atmosphere. However, it is also necessary to find solutions to eliminate it, one of which may be its use as a raw material for other industrial processes such as the synthesis of high value-added chemical products such as methanol.

The purpose of this work is to know what strategies are being investigated to allow the capture of CO₂ and its storage and the latest advances in the design of materials that facilitate the absorption and/or transformation of carbon dioxide.

For this, a bibliographic search has been carried out using three of the most consulted databases at a chemical level in order to know how these investigations

have developed in the last 23 years. Subsequently, a selection of articles and bibliographical reviews related to CO₂ conversion methods has been carried out and finally, we have focused on finding which Re(I) metal compounds are the most studied to act as catalysts in these processes.

1. INTRODUCCIÓN

Durante millones de años la Tierra ha sufrido variaciones en su clima debido a los diferentes fenómenos naturales que suceden en la atmósfera, los océanos y la superficie terrestre, lo que afecta produciendo cambios en el nivel de los océanos, la acidificación de estos o las alteraciones de la temperatura terrestre. Esto es denominado cambio climático natural (El País, 2019; ElMekawy *et al.*, 2016)

Uno de los fenómenos que provoca estos cambios es el efecto invernadero, un proceso en el que la radiación térmica emitida por la superficie terrestre es absorbida por los gases de efecto invernadero (GEI) y posteriormente, devuelta hacia la superficie, lo que hace que se produzca un incremento en la temperatura del planeta. Estos gases son, principalmente, el dióxido de carbono, el óxido de nitrógeno y el metano. Todos se emiten a la atmósfera de manera natural, a través de la fotosíntesis o la degradación de organismos. Desde el desarrollo industrial se está produciendo un aumento de su emisión de manera antropogénica, por la utilización en medios de transporte y en procesos industriales (Hurtado *et al.*, 2016).

El dióxido de carbono (CO₂) es el gas de efecto invernadero emitido en más cantidad a la atmósfera, llegando a ser un 63% del total (ElMekawy *et al.*, 2016). Químicamente, el CO₂ es una molécula lineal formada por un doble enlace entre el carbono y el oxígeno (O=C=O), con una estabilidad y una inercia química especial (Tabla 1.1) (Hurtado *et al.*, 2016), que hace que sea un gas de larga vida, ya que no reacciona fácilmente con otros elementos de alrededor, lo que provoca que no sea un gas de efecto inmediato, sino que su concentración en la atmósfera puede durar hasta cien años.

Tabla 1.1. Propiedades fisicoquímicas del dióxido de carbono (Hurtado *et al.*, 2016)

Dióxido de carbono	
General	
Fórmula molecular	CO ₂
Peso molecular	44,01 g/mol
Propiedades físicas y químicas	
Punto de fusión	-57 °C
Punto de ebullición	-78 °C
Solubilidad	88 ml de CO ₂ /100ml de H ₂ O a 20 °C
Presión de vapor	5720 kPa a 20 °C
Acidez	6,4 y 10,3 pKa

Las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera empezaron a aumentar a partir de la Revolución Industrial, cuando la necesidad de energía por parte de la sociedad empezó a crecer, pero no se consideró un problema hasta que, a partir del año 1950, debido a la utilización de más cantidad de combustibles fósiles y materias primas no renovables, se superó por primera vez la concentración de 300 partes por millón, llegando hasta una concentración de 420 partes por millón. Se estima que hasta el año 2050, no habrá una bajada considerable de los niveles de concentración de dióxido de carbono en la atmósfera (Ganesh, 2016). Esto ha provocado también un cambio en el ciclo natural del compuesto debido a que se emite más cantidad de la que se consume por medio de los diferentes medios naturales (Figura 1.1).

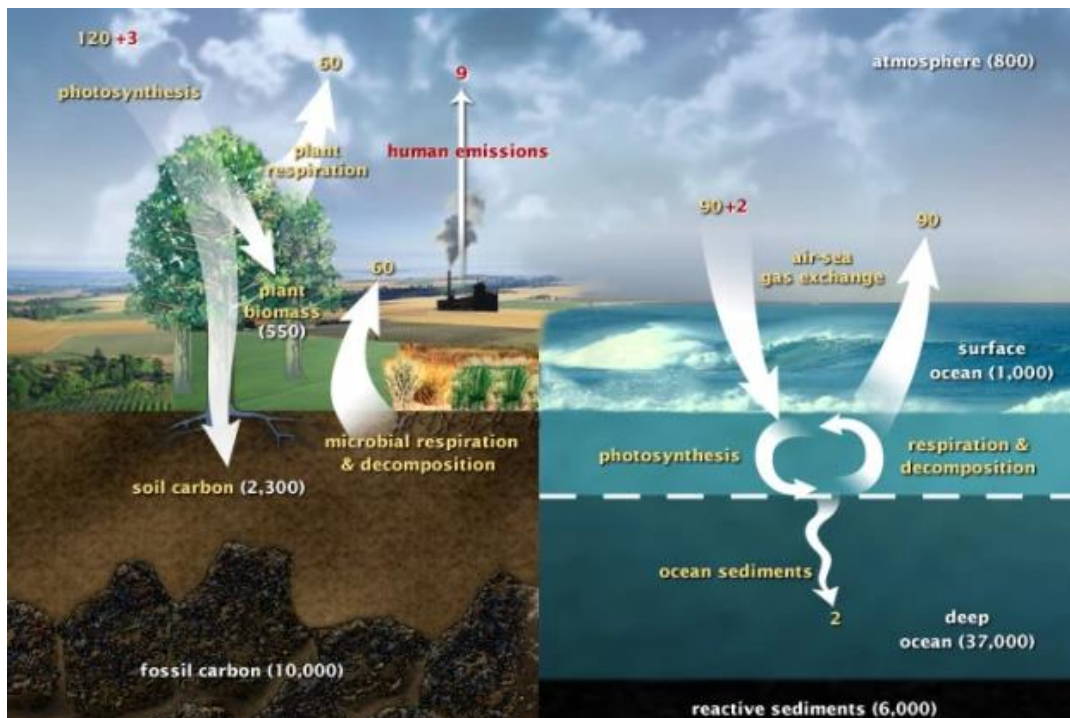


Figura 1.1. Ciclo natural del Carbono (Universo, s.f.).

En la Figura 1.2 se muestra la evolución del nivel de dióxido de carbono en la atmósfera a lo largo de los años y se puede ver cómo, desde 1984 hasta la actualidad, el nivel de concentración en partes por millón ha aumentado considerablemente.

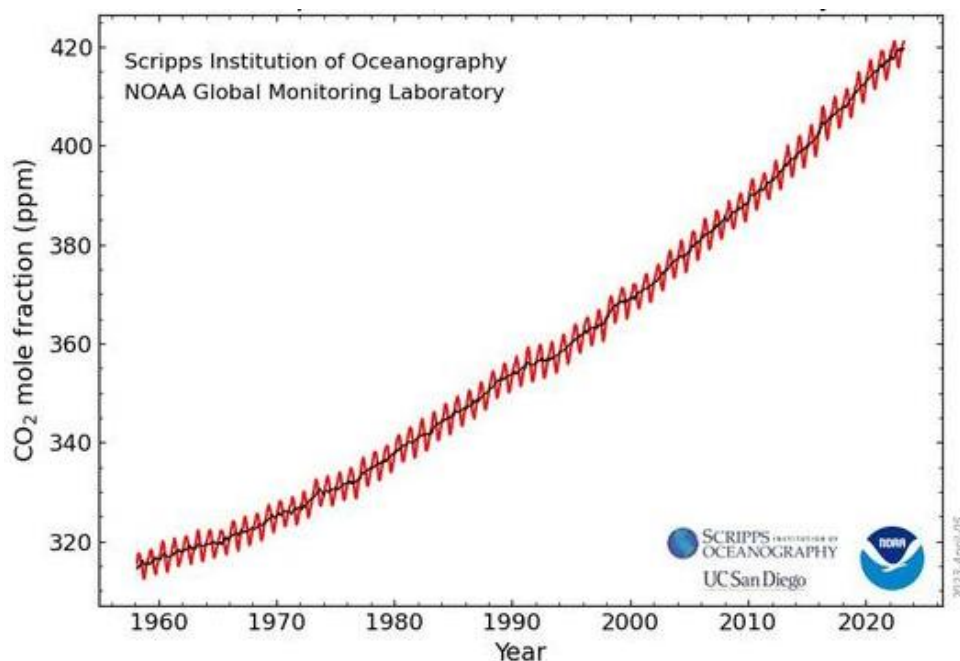


Figura 1.2. Nivel mundial de CO_2 en la atmósfera durante los últimos 40 años. (Interior, 2020)

En 1994, se reconoció que había un problema con las emisiones de dióxido de carbono y con ellas, un problema con el cambio climático, por lo que se convocó la Convención de Marco de Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (UCCCMN), en

la que se estableció un plan de ejecución entre diferentes países en desarrollo, como España, Reino Unido, Estados Unidos, Japón, etc (El Mekawy *et al.*, 2016). En dicho plan, cada país debía presentar unas estrategias en base al desarrollo, diseño, educación y divulgación de diferentes planificaciones para la reducción de emisiones de CO₂.

El Protocolo de Kioto, de 1997, en el que solo pudieron participar los países que ya estuvieran en la Convención de Marco, se basó en complementar y reforzar los postulados ya propuestos, añadiendo nuevas medidas correctivas frente a los efectos negativos del cambio climático, la ejecución de mecanismos nuevos de actuación, y la reducción al mínimo del impacto de emisiones en países en desarrollo, entre otros.

En 2015, se aprobó por primera vez el Acuerdo de París, en el que se obliga a los países firmantes a reducir sus emisiones de gases invernadero a la atmósfera, revisando cada cinco años si se cumplen los compromisos y ofreciendo a los países en desarrollo financiación para mitigar las emisiones de dióxido de carbono y el cambio climático. Este acuerdo fue firmado por la Unión Europea y 192 países más entre los que se encuentran Australia, Bélgica, Guinea, Japón, etc.

En noviembre de 2021, se celebró en Glasgow la Cumbre del Clima para revisar todos los planteamientos producidos en el Acuerdo de París, en la que participaron países como Estados Unidos, China e India. En ella, se ha visto que, sigue siendo preocupante, ya que se prevé que para el año 2100 la temperatura del planeta se habrá incrementado en 2,5 grados, lo que es bastante pesimista.

En noviembre de 2022 se celebró en Egipto la última Cumbre del Clima, en la que se buscó revisar los postulados del Acuerdo de París de 2015 para ajustarlos a la situación actual, además de intensificar los esfuerzos para adaptarse al cambio climático y lograr una financiación suficiente para minimizar las emisiones de CO₂ (COP27), habiendo llegado al acuerdo de que el 99,9% de la problemática tiene origen antropogénico.

1.1. Panorama actual y futuro.

Actualmente, se siguen buscando formas de disminuir la cantidad de CO₂ en la atmósfera, siendo algunas de estas soluciones la fotocátalisis para producir combustibles a partir de energía solar, o la biofijación de CO₂, la producción de

biomasa a partir de gas natural (Khoobkar *et al.*, 2022), la fotosíntesis artificial y la reducción electroquímica de CO₂ (Wang *et al.*, 2018).

Otro enfoque para solucionar la reducción de dióxido de carbono en la atmósfera sería el cambio al uso de energía sostenible, la captura y uso del CO₂ a través de su conversión en productos químicos (Takashima *et al.*, 2017) para aliviar la dependencia de los combustibles fósiles (Merino-Garcia *et al.*, 2016) o la utilización de sistemas artificiales que produzcan energía imitando la fotosíntesis natural (House *et al.*, 2015; McConnell *et al.*, 2010)

Una de las tecnologías más prometedoras de la actualidad es la tecnología DAC (Figura 1.3), que está basada en la captura directa del aire y consiste en separar el dióxido de carbono de la atmósfera por medio de contactores (filtros), en los que los sorbentes son capaces de separar este gas del resto de componentes del aire como pueden ser nitrógeno u oxígeno. Aún así, esta forma de capturar el aire y limpiarlo está en proceso de implantación, ya que es una tecnología muy costosa tanto energética como económicamente (Martin, s.f.).

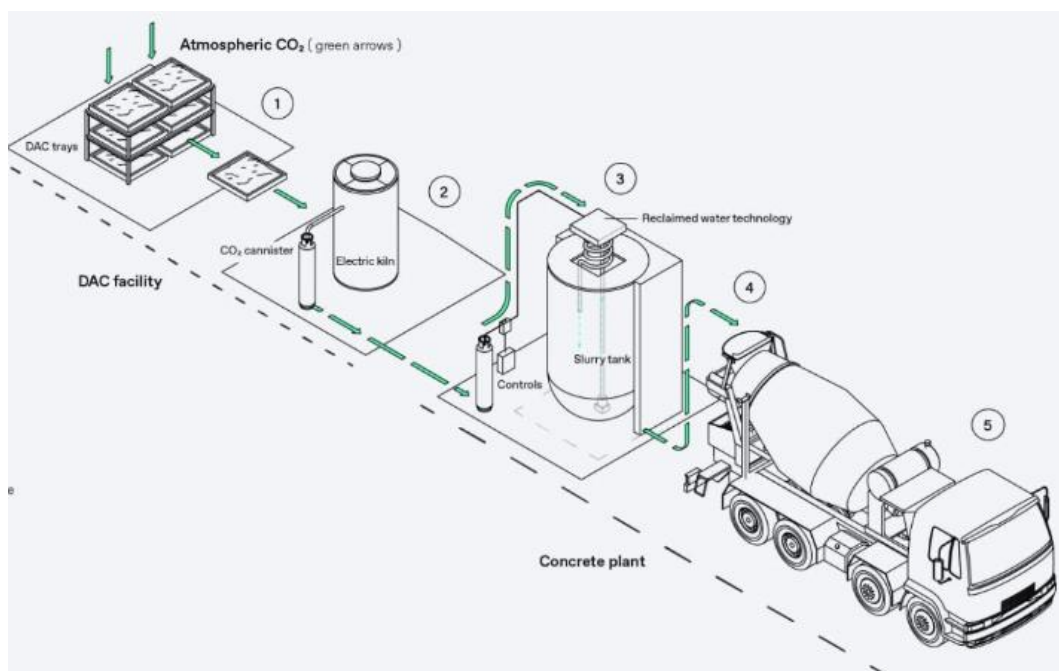


Figura 1.3. Captura directa de aire (DAC) almacenado permanentemente en hormigón.
(EcoInventos, 2023)

Otra posible solución para capturar el CO₂ después de su generación es el almacenamiento geológico (Figura 1.4), aunque se ha visto que tiene efectos secundarios a largo plazo que se deben a la posibilidad de fugas (Wang *et al.*, 2018).

Además, conlleva un gran coste asociado al transporte, almacenaje y consumo de energía para la posterior activación del dióxido de carbono que se utilizará en las reacciones de conversión (Ganesh, 2016). Aún así, es una de las principales tecnologías emergentes, junto con la conversión del gas (Wang *et al.*, 2018).

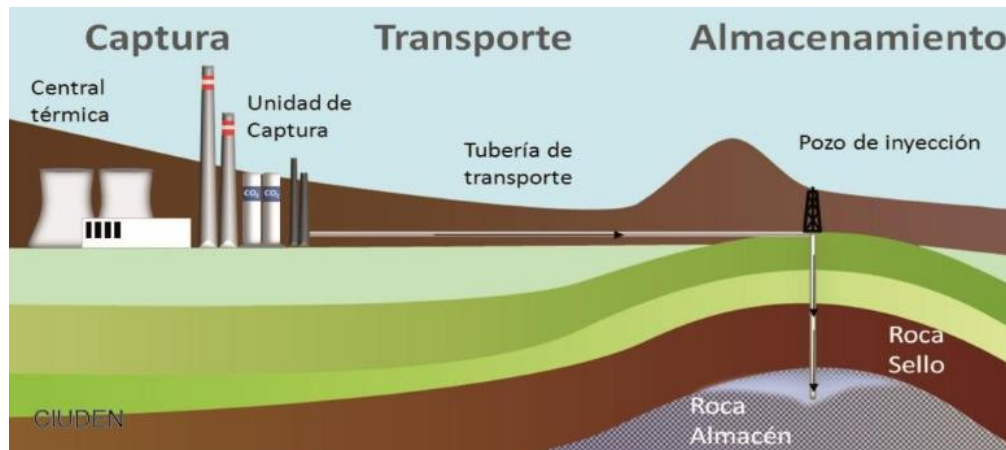


Figura 1.4. Almacenamiento geológico de CO₂. (Benito, 2021)

La conversión del dióxido de carbono en compuestos de valor añadido es un proceso en el que el compuesto se utiliza como materia prima en diversas reacciones, utilizando gran variedad de catalizadores y diferentes métodos en cada una de las reacciones a nivel de laboratorio, para generar productos químicos como son el metano, el metanol, el ácido fórmico, la urea y los carbonatos orgánicos, entre otros (Figura 1.5).

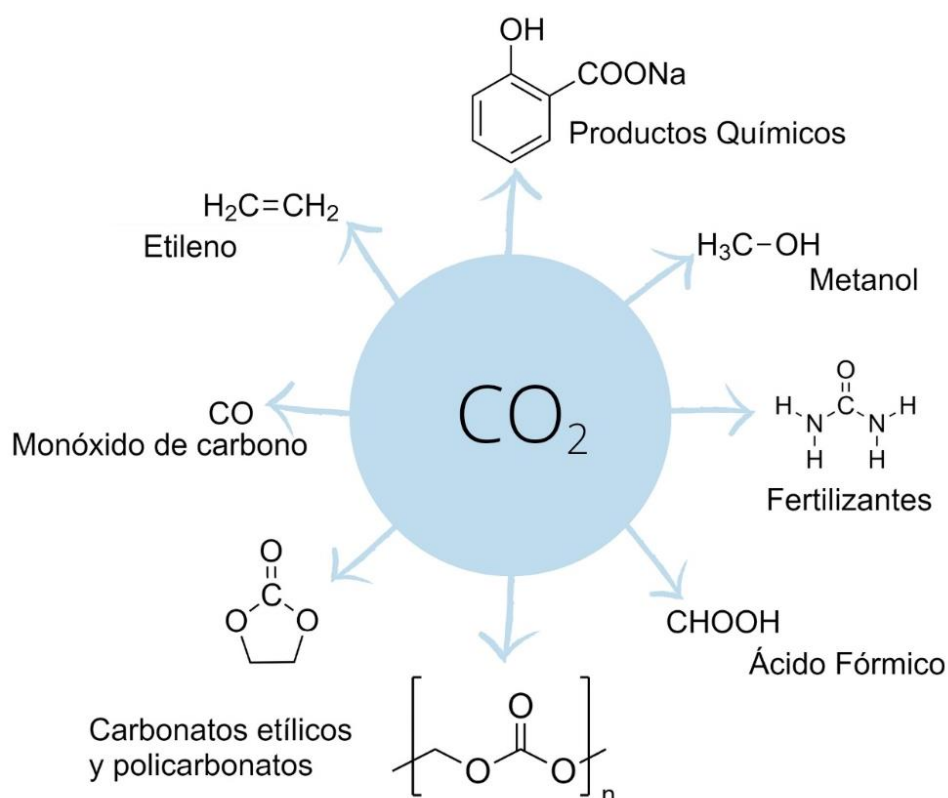


Figura 1.5. Reducción de CO₂ a compuestos químicos de valor añadido (Creación propia).

Otras síntesis en las que se consume o utiliza el CO₂ serían el método Solvay para la producción de carbonato de sodio, la reacción de Kolbe-Schmitt en la síntesis del ácido salicílico, la co-oligomerización de hidrocarburos insaturados, o la catálisis homogénea en la reacción de alquinos con CO₂ para formar enlaces de carbono-carbono con la inserción del gas (Ganesh, 2016), por lo que todas ellas serían un buen recurso para reducir el dióxido de carbono de la atmósfera (Figura 1.6).

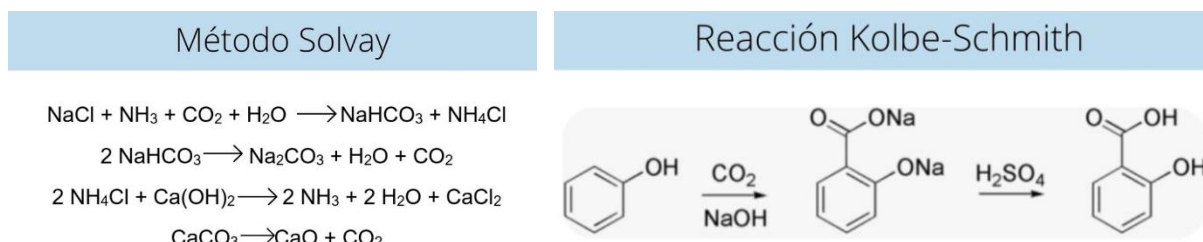


Figura 1.6. Síntesis en las que se consume o utiliza el CO₂ (Creación Propia).

A pesar de todas las posibilidades en las que se produce la conversión del CO₂, actualmente, se siguen buscando procesos alternativos debido a su gran costo, entre las que destaca la síntesis de combustibles que contienen carbono a partir de energías renovables, agua y CO₂ (Ganesh, 2016).

Diferentes aplicaciones del dióxido de carbono son, además de las ya comentadas, la utilización como medio inerte en reacciones, como refrigerante en la preservación de alimentos o en bebidas como agente carbonatado. Sin embargo, no es suficiente ya que la cantidad necesaria para ello es mínima y no se contribuye a disminuir la cantidad de CO₂ atmosférico (Hurtado *et al.*, 2016).

La fotosíntesis artificial es una réplica del proceso natural en el que se intenta utilizar la energía solar para obtener, a partir de dióxido de carbono y agua, productos químicos de alta densidad energética y gran valor (Wang *et al.*, 2018; Najafpour *et al.*, 2015), además de la creación de fuentes de energía renovables (Figura 1.7) (Ganesh, 2014).



Figura 1.7. Fotosíntesis artificial.

Dentro de este proceso, se pueden encontrar diferentes tipos de reacciones, como son las reacciones estequiométricas, termoquímicas, bioquímicas, fotoelectroquímicas, fotocatalíticas y electroquímicas (Ganesh, 2016), de las que destacan estas dos últimas, ya que los métodos más convencionales tienen altos costes (Merino-Garcia *et al.*, 2016)

Además de todas las aplicaciones y usos que se le pueden dar al CO₂, hay varias líneas de investigación abiertas para la reducción del compuesto en la atmósfera, y que se esperan concluir en un futuro, como son el uso de catalizadores bimetalicos de renio y cobalto para la síntesis de Fischer-Tropsch o para su utilización en la valoración de biomasa, o la producción de alcanos con CO₂ como materia prima (Gothe *et al.*, 2021). Otro punto de investigación abierto es la utilización del H₂ en la conversión del CO₂ debido a que actualmente, el hidrógeno se obtiene a partir de fuentes no renovables, por lo que se debe buscar la forma de obtenerlo a partir de reacciones fotocatalíticas o electrocatalíticas a partir del agua, pudiendo realizarse con

ayuda de catalizadores de renio que no necesiten ir acompañados de un metal noble, como es el óxido de renio (Gothe *et al.*, 2021).

Por este motivo, los catalizadores de renio son un proceso de investigación abierto y muy prometedor, pero se debe llegar a comprender bien el mecanismo de reacción y el proceso catalítico, a partir de técnicas como Raman, EXAFS y XPS, para poder obtener un catalizador que desempeñe perfectamente la función deseada (Gothe *et al.*, 2021).

2. OBJETIVOS

Debido al exceso de concentración del dióxido de carbono en la atmósfera, principal causante del efecto invernadero, el estudio de procesos referentes a la disminución, eliminación o almacenamiento del mismo está siendo uno de los objetivos fundamentales de los gobiernos de los países desarrollados.

De esta manera, el objetivo de este trabajo es realizar una búsqueda bibliográfica centrada en los procesos que se están estudiando, en los últimos 23 años, enfocándonos en el uso de catalizadores de Re(I) para la conversión catalítica de CO₂.

Como objetivos se han propuesto:

- i) Estudio bibliográfico en tres bases de datos de índole química buscando las palabras clave “CO₂ conversion”, “CO₂ utilization”, “artificial photosynthesis”, centrándose posteriormente en “CO₂ conversion” y “Re(I)” entre los años 2000 y 2023.
- ii) Estudio de revisiones bibliográficas de los últimos 13 años, centradas en la búsqueda de la conversión de CO₂ mediante la utilización de catalizadores de Re(I) a través de su utilización para mitigar la problemática del cambio climático.

Como objetivos personales se han alcanzado de los que se recogen tanto, en la memoria de grado como, en la guía docente de esta memoria, los siguientes:

- i) Capacidad para estructurar la defensa sólida de los puntos de vista personales apoyándose en conocimientos científicos bien fundados.
- ii) Destreza en la elaboración de informes científicos complejos, bien estructurados y bien redactados.

3. METODOLOGÍA DE BÚSQUEDA

Para obtener la información necesaria para la elaboración del presente trabajo se han utilizado tres bases de datos que se usan de manera habitual en Química como son Science Direct, SciFinder y Web Of Science (WOS). La búsqueda se ha centrado en artículos y revisiones bibliográficas comprendidas entre los años 2000 y 2023.

Se inició la búsqueda sobre el dióxido de carbono a nivel general, introduciendo como palabra clave “carbon dioxide”, obteniéndose 635484, 249350 y 466924 resultados para Science direct, SciFinder y WOS respectivamente. Si limitamos, dentro de esta búsqueda, a revisiones bibliográficas, se encuentran 33241 resultados en Science Direct, 17905 en SciFinder y 12153 en WOS (Figura 3.1).

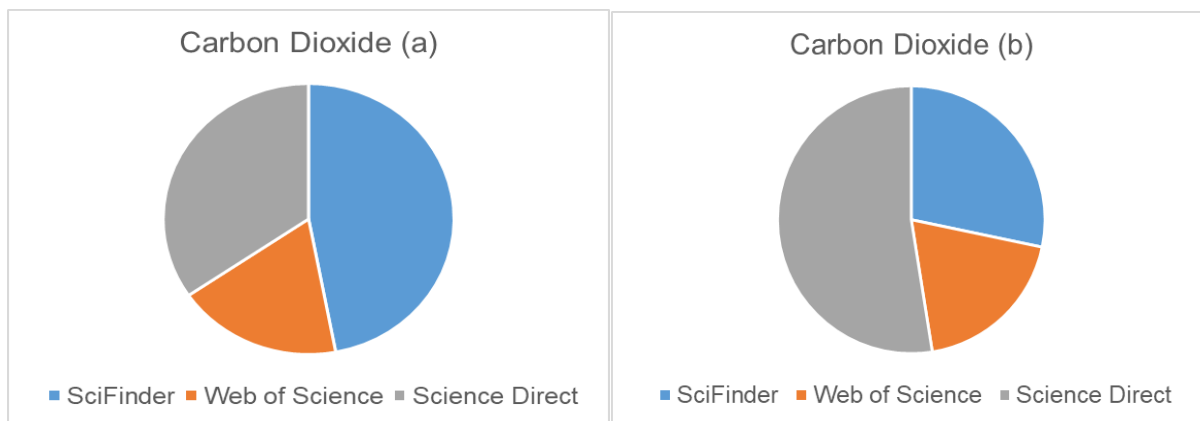


Figura 3.1. Resultados obtenidos a partir de la búsqueda de la palabra clave “carbon dioxide” (a) y centrándose en revisiones bibliográficas (b).

Posteriormente, se ha centrado la búsqueda en diferentes palabras clave como “CO₂ conversion”, “CO₂ utilization” y “CO₂ photosynthesis”, obteniendo 92201, 109734 y 9 resultados, respectivamente, en la base de datos Science Direct; 6655879, 575534 y 49757 en SciFinder; y 286866, 1745 y 1013 en WOS (Figura 3.2).

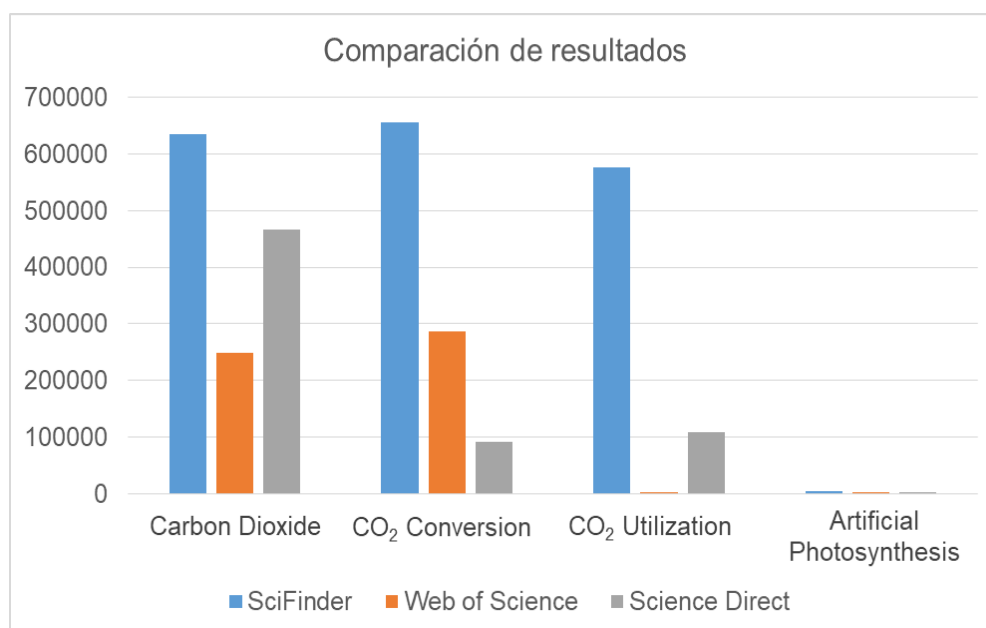


Figura 3.2. Resultados obtenidos a partir de la búsqueda de las cuatro palabras clave en las diferentes bases de datos.

A continuación, se han centrado las búsquedas anteriores en revisiones bibliográficas entre los años 2000 y 2023, obteniendo 3395, 4167 y 1 resultado en la base de datos de Science Direct; 25091, 21532 y 1010 resultados en SciFinder; y 15776, 1709 y 979 en WOS (Figura 3.3).

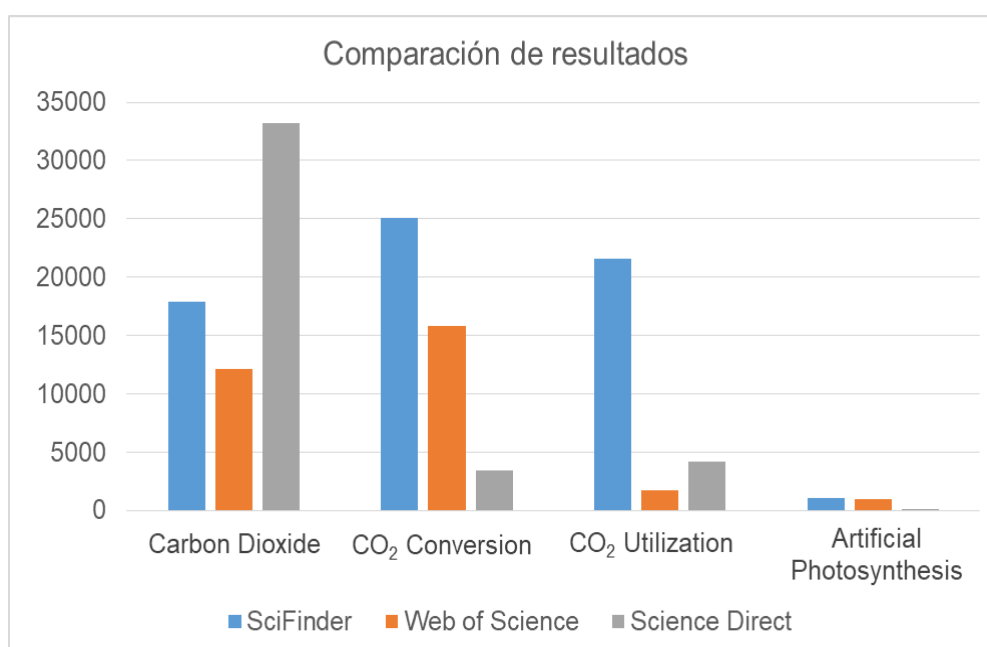


Figura 3.3. Resultados obtenidos a partir de la búsqueda de las cuatro palabras clave, centrando en revisiones bibliográficas.

Al representar gráficamente los resultados obtenidos a lo largo de los años en las diferentes bases de datos (Figura 3.4.a; Figura 3.4.b; Figura 3.4.c) se ve claramente que la investigación y publicación de artículos basados en la conversión del CO₂ ha ido aumentando a lo largo de los años notablemente ya que la problemática ha ido creciendo.

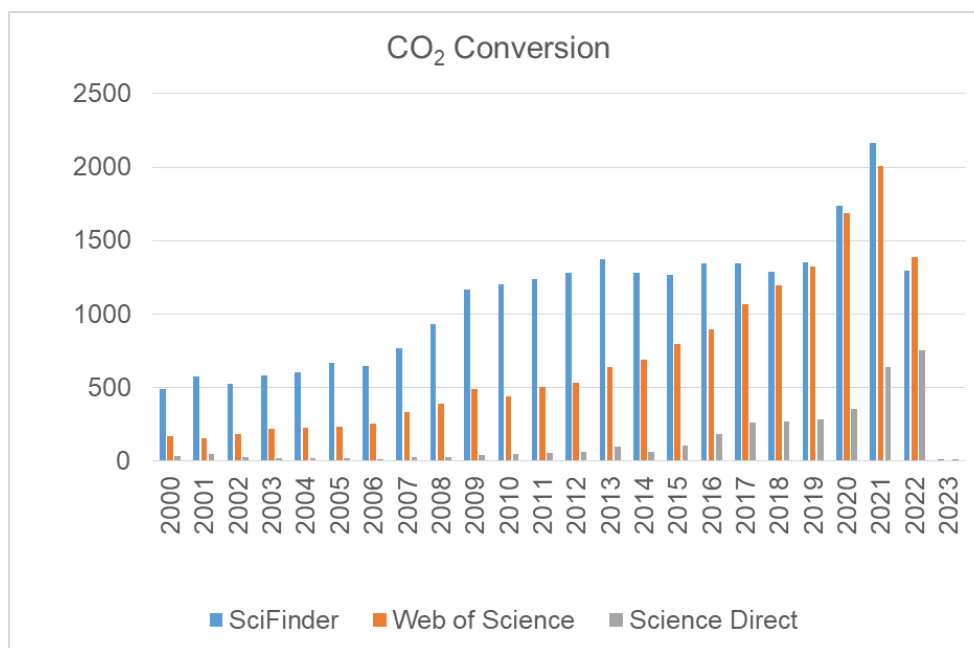


Figura 3.4.a. Resultados obtenidos tras la búsqueda de la palabra clave “CO₂ conversion” a lo largo de los diferentes años.

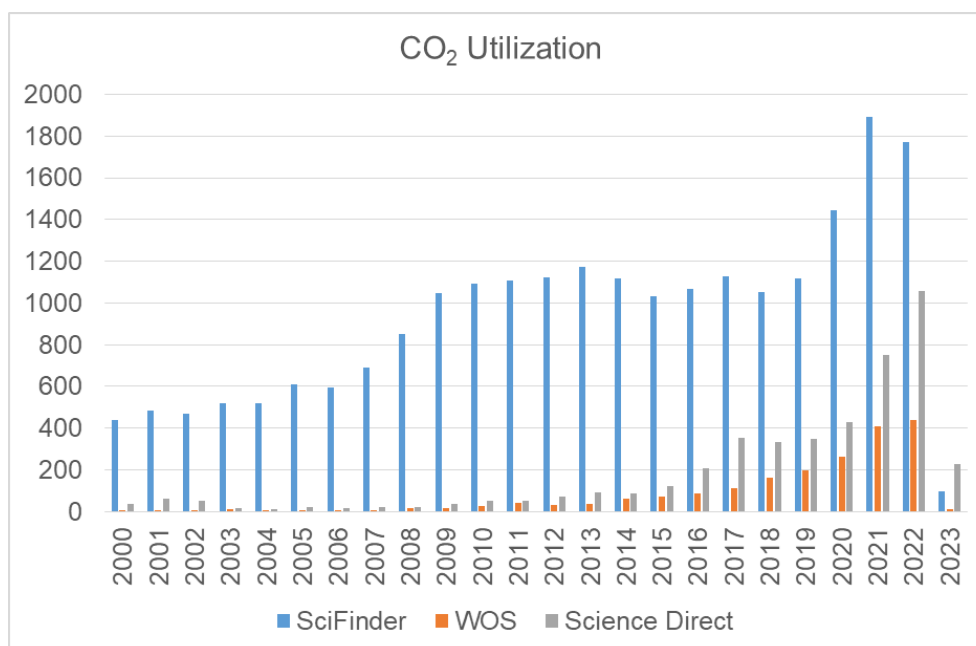


Figura 3.4.b. Resultados obtenidos para la búsqueda de la palabra clave “CO₂ utilization” en las bases de datos a lo largo de los años.

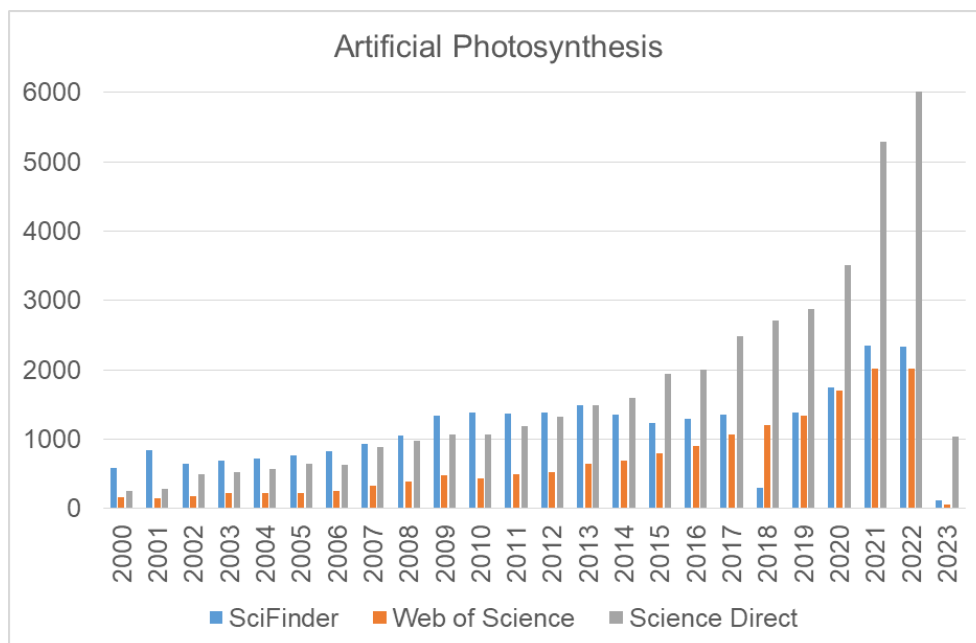


Figura 3.4.c. Resultados obtenidos para la búsqueda clave “artificial photosynthesis” en las bases de datos a lo largo de los años.

El objetivo final de este trabajo es conocer cómo y qué complejos de Re(I) se usan para la conversión del dióxido de carbono, para mitigar el problema del cambio climático, y a la vista de las gráficas anteriores hemos centrado la búsqueda usando las palabras clave “CO₂ conversion” y “Re(I)”, centrándonos en los años 2010 y 2023, obteniendo 1150 resultados en Science Direct, 4644 en SciFinder y 28 resultados en WOS (Figura 3.5).

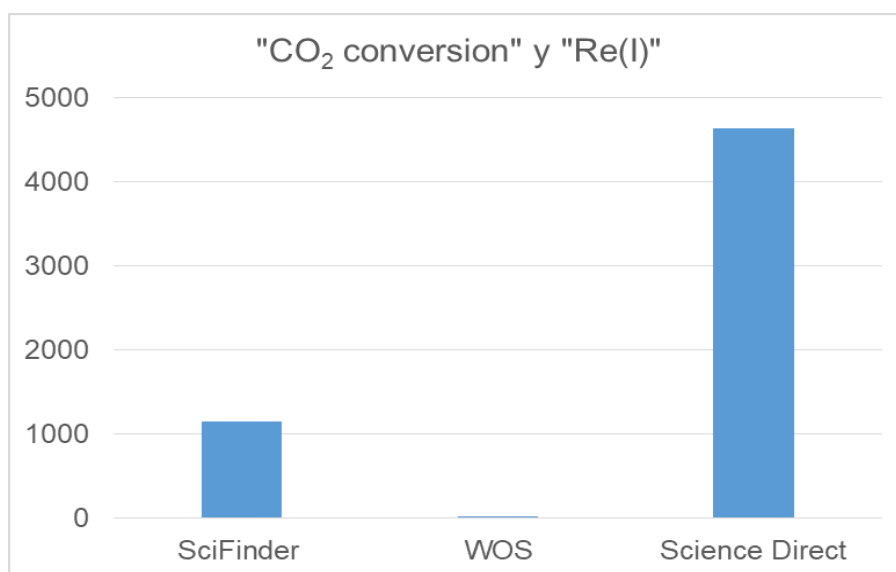


Figura 3.5. Resultados obtenidos tras la búsqueda de las palabras clave “CO₂ conversion” y “Re(I)” en las diferentes bases de datos.

Por último, se ha hecho una lectura crítica de los artículos y revisiones bibliográficas que más destacan en la conversión del CO₂ utilizando aquellos más interesantes.

4. USOS DE COMPLEJOS DE Re(I) PARA LA CONVERSIÓN DEL CO₂

Una vez analizados los resultados de la búsqueda de bibliografía relativa al tema del presente trabajo y revisadas las publicaciones de los últimos ocho años, podemos concluir que, las reacciones más estudiadas para la conversión del CO₂ han sido la fotoquímica, la termoquímica, la electroquímica y la fotoelectroquímica, entre otras.

La revisión realizada en este trabajo está estructurada de la siguiente manera: después de ver cuál es la problemática de las emisiones de CO₂ en el planeta y sus posibles soluciones (Introducción), nos centraremos en la utilización de los complejos para la conversión de CO₂, viendo cómo se realiza la conversión catalítica de este (apartado 4.1), los tipos de reducciones que se pueden llevar a cabo (apartado 4.2 y 4.3), y por último el uso de los catalizadores y sus tipos en este tipo de reacciones (apartado 4.4), enfocándose, por último, en el uso de los catalizadores de renio para poder reducir el CO₂ (apartado 4.5).

4.1. Conversión catalítica del CO₂.

En la conversión catalítica del CO₂ se han encontrado diversos desafíos, ya que la molécula tiene una particular inercia química, que proviene del estado de oxidación más alto del CO₂, provocando que sus transformaciones químicas sean termodinámicamente desfavorables, por lo que su utilización como materia prima única es complicada, ya que, hay que tener en cuenta la estabilidad relativa de los productos formados (De *et al.*, 2020).

Las semirreacciones electroquímicas termodinámicas para la reducción del CO₂ con un potencial estándar son varias, entre las que destacan las enumeradas en la Figura 4.1.

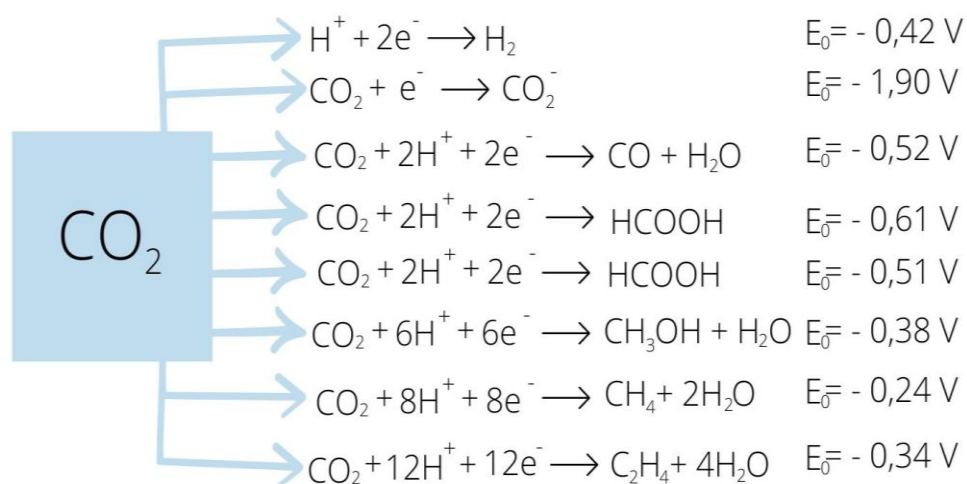


Figura 4.1. Reacciones electroquímicas para la reducción del CO_2 (Liang *et al.*, 2020) (Creación propia).

A partir de estas reacciones, se puede llegar a la conclusión de que la formación del CO_2 necesita un valor negativo alto de potencial estándar. Además, la reacción de desprendimiento de hidrógeno (HER) (reacción 1 en la Figura) tiene un potencial estándar relativamente positivo comparándolo con otros productos que tengan en su estructura un carbono, lo que hace que esta reacción se convierta en la más competitiva con respecto a la reducción catalítica del CO_2 , disminuyendo, por tanto, la selectividad de los productos.

Si tenemos en cuenta las propiedades cinéticas de la molécula de CO_2 , encontramos más inconvenientes, ya que, al ser una molécula muy estable, la reacción de reducción será un proceso cinéticamente lento, incluso a altos potenciales de reacción, por lo que se requiere un sobrepotencial para que se pueda superar la barrera energética.

4.2. Reducción electroquímica.

Uno de los procedimientos más prometedores es la transformación de CO_2 a combustibles químicos por medio de la reducción electroquímica del compuesto (Figura 4.2.) debido a que es un proceso respetuoso con el medioambiente. La reducción electroquímica del CO_2 se realiza a temperatura y presión ambiente, controlándose todo el proceso mediante el potencial de reducción y la temperatura de la reacción, y utilizándose fuentes de energía renovable, como la solar, eólica o geotérmica, para el aporte de electricidad necesario a la reacción redox, sin la

necesidad de utilizar agentes externos para se produzca la transferencia de electrones en la superficie del electrodo. El CO_2 se eliminaría del proceso, sin ser un nuevo producto de reacción, por lo que es un proceso ecológico y sin contaminantes.

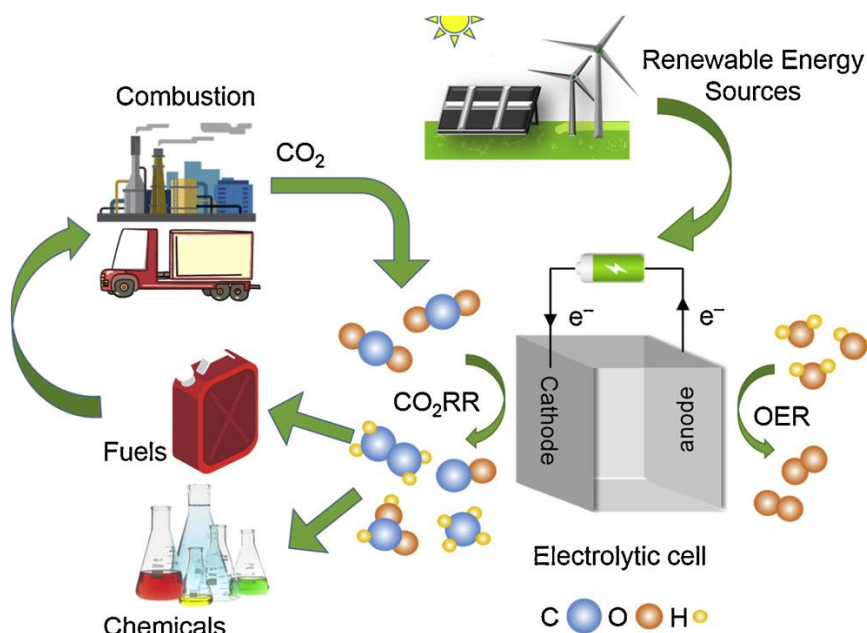


Figura 4.2. Esquema de la reducción electroquímica del CO_2 a combustibles químicos mediante fuentes de energía renovables (Liang *et al.*, 2020).

La reducción electroquímica del CO_2 se ha investigado, principalmente, por los motivos siguientes:

- i) Es una reacción que permite reducir las emisiones de CO_2 a la atmósfera, lo que produce una disminución del efecto invernadero.
- ii) Se puede utilizar para generar combustibles a partir de CO_2 .
- iii) Se generan productos químicos de valor añadido a partir de la transformación de dicho compuesto (Francke *et al.*, 2018).

Aun así, los resultados obtenidos tras la evaluación de la eficiencia energética y de los aspectos económicos en los tres casos de investigación anteriores no son favorables ya que:

- i) Usar la electroquímica para la reducción del efecto invernadero no es práctico debido a la concentración de CO_2 en la atmósfera y a los problemas que genera el balance de energía de la reacción.
- ii) Se necesitaría una mejora energética para que la formación de combustibles a partir de CO_2 fuese un proceso ecológico, además, la

conversión del CO₂ en otros combustibles tiene una baja eficiencia en los sistemas de última generación, aunque puede ser una alternativa a la utilización del H₂ en las celdas de combustible, ya que facilita el transporte de este y su manejo.

- iii) La conversión de CO₂ en productos de valor añadido es la opción más prometedora ya que son reacciones que se producen a pequeña escala y el balance de energía de la reacción no sería un problema, si la corriente del gas se encuentra disponible en el sitio de la reacción, por lo que el compuesto se convierte en una fuente abundante y barata de materia prima (Francke *et al.*, 2018).

El inconveniente principal de la reducción electroquímica es que su producción está limitada a pequeña escala, debido a que tiene una menor eficiencia de Faraday con respecto a la evolución de la reacción de desprendimiento de hidrógeno (HER) (De *et al.*, 2020). Tiene un mecanismo de reacción en el que se implican varios pasos de transferencia de electrones acoplados a protones, lo que provoca que sea una reacción bastante competitiva y genera además una pérdida de energía (Sun *et al.*, 2020).

4.3. Reducción térmica.

La reducción térmica es un proceso en el que se aplica calor, con ayuda de un agente reductor (catalizador), para que se reduzca un compuesto. Este procedimiento se utiliza prácticamente en las industrias para reducir los metales, aunque también tiene diferentes aplicaciones en diversas áreas.

Su utilización se realiza a partir del empleo de semiconductores como catalizadores que utilizan radiación ultravioleta para producir la reducción del CO₂, aunque en la actualidad han mejorado los catalizadores para que puedan absorber también luz visible. Uno de los inconvenientes principales de esta catálisis es que la cinética de la reacción es bastante lenta, lo que hace que su aplicación a gran escala sea difícil (Xu *et al.*, 2023).

Se ha demostrado que la cantidad de luz absorbida por el semiconductor podría afectar tanto a la utilización como a la eficiencia de los catalizadores, lo que conlleva que tenga un gran potencial para su utilización en todo el espectro de emisión solar,

siendo uno de los catalizadores más estudiados por su banda de absorción prohibida el óxido de titanio (TiO_2) (Xu *et al.*, 2023).

La ventaja que más destaca al comparar la reducción electroquímica y la térmica, es que en el primer caso se utiliza H_2 que proviene del agua, mientras que en la segunda se necesita el H_2 presurizado, por lo que es menos beneficioso. Los productos más prometedores obtenidos en la conversión catalítica del CO_2 son el gas de síntesis, los alcoholes y los hidrocarburos (De *et al.*, 2020). Además, los productos más comunes obtenidos en la reducción del CO_2 son moléculas con un carbono (CO , CH_4 , CH_3OH , etc) o con dos carbonos (C_2H_4 , C_2H_6 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (Sun *et al.*, 2020).

4.4. Uso de catalizadores en la conversión del CO_2 .

La reacción de conversión del CO_2 tiene una alta barrera de activación debido al doble enlace que hay en el compuesto, lo que provoca que sea necesario la utilización de catalizadores para poder superarla (De *et al.*, 2020).

Para llevar a cabo la investigación de esta conversión se han utilizado catalizadores de todo tipo, desde catalizadores homogéneos, catalizadores heterogéneos sólidos, metales o aleaciones de estos, como catalizadores de un solo átomo y catalizadores no metálicos (Sun *et al.*, 2020).

Los electrocatalizadores permiten que se produzca el mecanismo de esfera interna a partir del cual se realiza la transferencia de protones, formando los enlaces con el dióxido de carbono antes de la reducción, lo que permite que se reduzca la barrera de activación y afecte así a la selectividad de la reacción (Francke *et al.*, 2018).

Cada catalizador debe ser utilizado con cuidado, ya que cada uno de ellos tiene unos parámetros determinados (disolvente utilizado, estructura de la superficie, temperatura, etcétera) de los que va a depender el resultado y la selectividad, por lo que no se debe generalizar.

Se han estudiado una gran variedad de materiales diferentes para poder utilizarlos como catalizadores, descubriendo que la energía que se produce en los enlaces entre estos y los intermedios de reacción, es un factor principal que determina la actividad del electrocatalizador (Francke *et al.*, 2018).

Por consiguiente, uno de los objetivos principales ha sido encontrar catalizadores que participen en la reacción y que sean tanto activos, como selectivos y estables para conseguir la conversión del CO₂ (De *et al.*, 2020; Sun *et al.*, 2020).

4.4.1. Catalizadores homogéneos.

Los catalizadores homogéneos se introducen entre el electrodo y el CO₂, produciendo una transferencia directa de los electrones, por lo que la reacción se realiza al potencial del catalizador y no al potencial del CO₂. Además, si el catalizador tiene un par redox reversible y se obtiene una cinética química favorable, las condiciones de reacción previas se cumplirán y se producirá un proceso catalíticamente homogéneo (Francke *et al.*, 2018).

Cabe destacar que los principales compuestos utilizados como catalizadores homogéneos son los compuestos organometálicos, ya que pueden ajustarse a las condiciones de potencial deseadas, cambiando el metal al que se unan (Francke *et al.*, 2018).

Estos catalizadores a pesar de ser buenos para la activación del CO₂, actualmente, no hay industrias capacitadas con la infraestructura suficiente para producir grandes volúmenes de combustibles y productos químicos, debido a que, además del alto coste de producción (De *et al.*, 2020), se han encontrado varias desventajas como son:

- i) El tipo de disolvente en el que son solubles ya que algunos catalizadores solo lo son en disolventes orgánicos como el acetonitrilo, y genera un problema económico y medioambiental;
- ii) La distancia entre el electrodo y las moléculas de la capa de difusión es bastante grande, lo que genera que la reacción de transferencia de electrones entre ellos sea más lenta;
- iii) Los catalizadores se pueden desactivar durante la reacción ya que se forman dímeros en los intermedios o moléculas producidas;
- iv) Sólo las moléculas cercanas al electrodo son capaces de reaccionar, lo que hace que no participen todas las moléculas y por lo tanto se reduce su utilización;

- v) el reciclaje de los catalizadores después de la reacción es bastante complicado ya que cuesta separarlos de los productos (Gothe *et al.*, 2021; Sun *et al.*, 2020).

4.4.2. Catalizadores heterogéneos.

El problema en el caso de los catalizadores homogéneos es que no satisfacen la demanda mundial al utilizarlos en las reacciones para la producción de productos renovables. Por lo tanto, la investigación se ha centrado en el uso de catalizadores heterogéneos que puedan cumplir con el objetivo del límite de producción y que ofrezca una mejor economía del proceso (De *et al.*, 2020).

Este tipo de catalizadores serán más eficientes ya que consiguen que se recicle el flujo de corriente en la celda electroquímica y que se puedan separar los productos. Por el contrario, tienen una baja selectividad ya que, al tener una gran variedad de sitios activos, se dificulta su utilización para la obtención de determinados productos.

La vida útil de los catalizadores heterogéneos suele estar por debajo de las 100 horas ya que los electrodos se inutilizan debido a la acumulación de los intermedios, subproductos e impurezas producidas en las reducciones, por lo que la investigación se centra principalmente en esto (Francke *et al.*, 2018).

Los catalizadores metálicos, se pueden agrupar dependiendo de los productos que se obtienen después de la reducción electrocatalítica del CO₂ (Figura 4.3). Para la obtención de CO se han utilizado catalizadores de níquel y oro, así como para obtener hidrógeno se utilizan, por ejemplo, los de renio, cobalto, hierro o aluminio (Ganesh, 2014).

El primer complejo metálico aislado a partir de la reducción del CO₂ fue un complejo con níquel como centro metálico, y se pudo comprobar que además de coordinarse con el CO₂, son capaces de transferir electrones, evitando así la formación del intermedio de alta energía (Nganga *et al.*, 2021). Los siguientes compuestos estudiados fueron algunas porfirinas, ya que sus ligandos actúan como reserva de electrones en las reacciones.

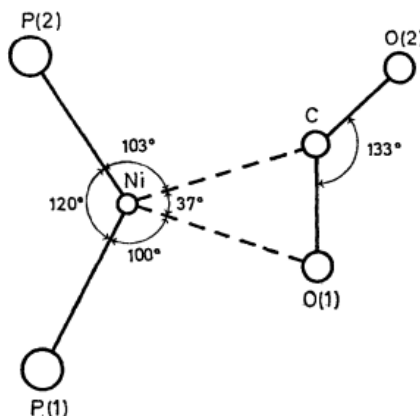


Figura 4.4. Primer complejo de níquel con formula molecular $[\text{Ni}(\text{CO}_2)(\text{PCy}_3)_2]$, siendo Cy=Ciclohexanil (Nganga *et al.*, 2021)

Los diferentes ligandos que se unen al centro metálico se sitúan en posición ecuatorial, permitiendo que las posiciones axiales sean ocupadas por grupos funcionales que permitirán la transferencia de los electrones. Esto hace que al ser ocupada la quinta posición del complejo metálico la estructura pase de ser plano-cuadrada a pirámide de base cuadrada, permitiendo que así se produzca una mejora en la actividad y en el rendimiento del complejo (Sun *et al.*, 2020).

En las últimas dos décadas, se han estudiado numerosos complejos metálicos de renio que actúan como fotocatalizadores y electrocatalizadores homogéneos para formar parte de la activación del CO₂ (Nganga *et al.*, 2021). Se ha centrado la búsqueda en catalizadores de renio debido a que este elemento presenta gran variedad de números de oxidación, siendo más estable el más alto (+7) a diferencia de otros metales del mismo grupo (Gothe *et al.*, 2021).

Además, sus óxidos anhidros tienen propiedades especiales como por ejemplo una alta solubilidad en agua y en disolventes oxigenados. Estos catalizadores reaccionan de forma similar a los catalizadores metálicos debido a que su forma

oxidada (ReO_3) presenta propiedades metálicas. También se ha comprobado que tienen una alta selectividad y actividad en la conversión de los ácidos carboxílicos, así como una menor desactivación en los intermedios de reacción (Gothé *et al.*, 2021).

Los primeros catalizadores de renio, descubiertos en 1970, tienen fórmula general $[\text{ReL}(\text{CO})_3(\text{NN})]$, siendo NN = diimina y L = ligando auxiliar (Figura 4.6). Son complejos con propiedades fotoquímicas y fotofísicas que dependen de los ligandos que se le incorporen, teniendo, por ejemplo aplicaciones como sensores, dispositivos emisores de luz, fotointerruptores o biomarcadores, interesando en este trabajo su aplicación como catalizadores descubierta por primera vez con el complejo $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$, (bpy = 2,2-bipiridina) (Figura 4.5) (Souza *et al.*, 2020).

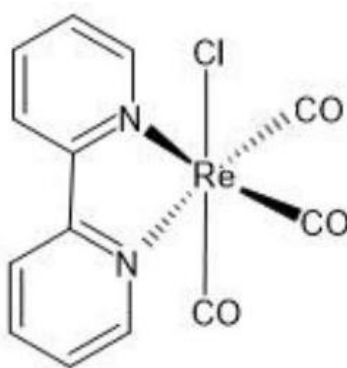


Figura 4.5. Complejo de $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$ (Creación propia).

Las propiedades fotofísicas de estos compuestos provienen de su estado excitado, ya que se produce una transferencia de carga de larga duración desde el triplete del metal al ligando (Merillas *et al.*, 2020).

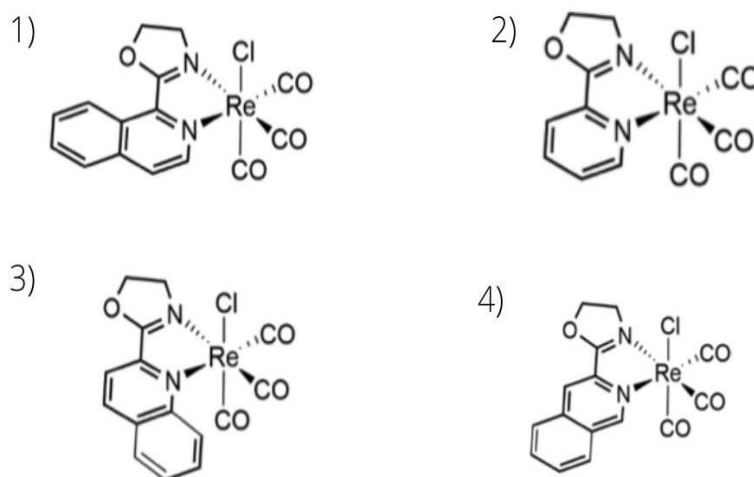


Figura 4.6. Complejos de Re(I) con ligandos diimina (Souza *et al.*, 2020) (Creación propia).

Se han descubierto varios ligandos que forman complejos de renio (Figura 4.7) y que poseen las propiedades fotofísicas y fotoquímicas, como el ácido carboxílico, la diimina con sustituyente fenólico o los grupos imidazol (Merillas *et al.*, 2020).

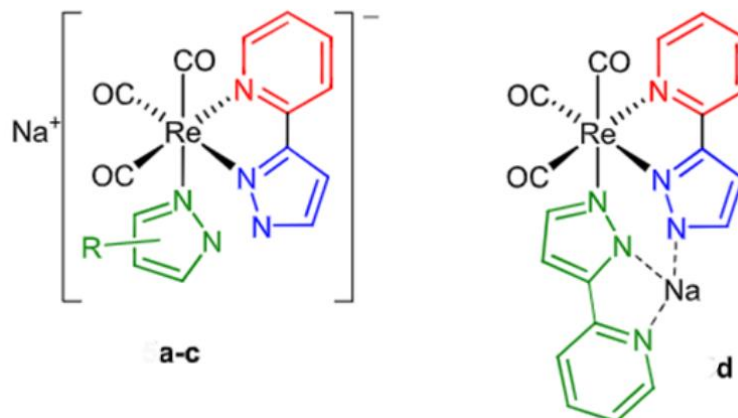


Figura 4.7. Complejos de $\text{Na}[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{pz}^*)(\text{pypz})]$, siendo $\text{pz}^* = \text{pz}$ (pirazol) (a); dmpz (3-5-diimetilpirazol) (b); indz (indazol) (c); y pypz (2-piridil-3-pirazol) (d).

Un mecanismo de reacción en el que la mayoría de los estudios coinciden, consta de varios pasos, empezando por la disociación del ligando axial, quedando por tanto un intermedio que tendrá el electrón desapareado situado en el ligando bipyridina, lo que permite la coordinación del CO_2 en posición axial. En este mecanismo también cabe la posibilidad de que se formen dimerizaciones, ácidos carboxílicos o que ocurra una transferencia de electrones al exterior de la esfera de coordinación (Agarwal *et al.*, 2012).

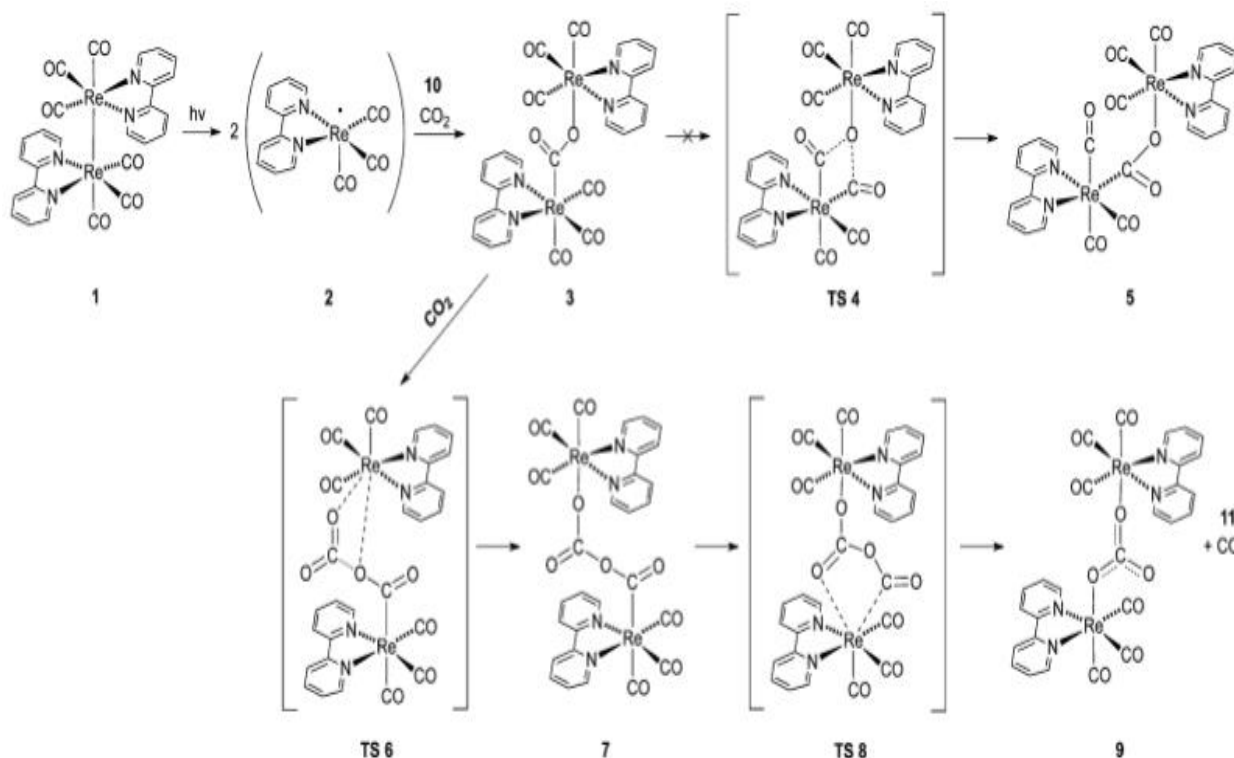


Figura 4.8 Mecanismo de reducción del CO₂ a partir del complejo [ReCl(CO)₃(bpy)] (Agarwal *et al.*, 2012).

En la Figura 4.8 se muestra el mecanismo de reducción del CO₂ a partir de la formación de un dímero y la inserción del dióxido de carbono en el enlace del renio con el oxígeno, para así producir CO. La reacción se realiza en una disolución de dimetilformamida (DMF) con tietanolamina (TEOA), aplicándole irradiación de luz visible (Gothe *et al.*, 2021).

El complejo mononuclear de renio es un catalizador que ha inspirado muchas investigaciones, ya que tiene una débil absorción de la luz visible. La transferencia de carga del metal al ligando ocurre casi por completo en la región ultravioleta. El uso del ligando diimina reduce el poder de reducción del catalizador, lo que provoca que deba buscarse un ligando que mantenga este valor. La solución ha sido sustituir los ligandos carbonilo por ligandos auxiliares, lo que permite reducir la energía de transición y, por lo tanto, el catalizador sigue teniendo el poder de reducción adecuado para la reacción (Gothe *et al.*, 2021).

Para que el mecanismo de reducción del CO₂ funcione correctamente, el complejo [ReCl(CO)₃(bpy)] debe interaccionar con dos complejos, uno que actúe de

fotosensibilizador y otro como catalizador, por lo que requiere que en la disolución se encuentre una mayor concentración de catalizador (Gothe *et al.*, 2021).

Este problema puede evitarse con los complejos de renio binucleares, formados por dos moléculas de $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$ con un ligando puente basado en el antraceno (Figura 4.9).

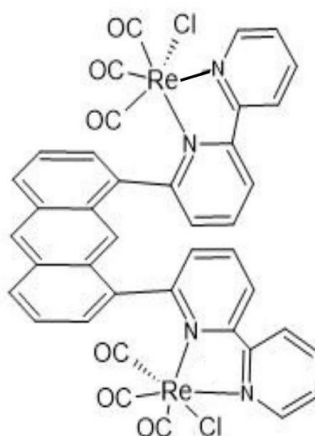


Figura 4.9. Complejo dinuclear de Re(I) con antraceno como ligando puente (Creación propia).

Estos catalizadores presentan una actividad más alta en las reducciones de CO_2 , realizándose a concentraciones bajas, funcionando como fotosensibilizador una parte del complejo, mientras que la otra realiza la catálisis. Además, los catalizadores de renio tienen una gran ventaja, su fácil separación y posterior reutilización, además de una mejor fotoestabilidad (Gothe *et al.*, 2021).

El mecanismo de actuación de los catalizadores de Re(I) dinucleares se muestra en la Figura 4.10 en la que se puede ver un ciclo catalítico donde se vuelve a utilizar el catalizador de renio después de su actuación en la reducción del CO_2 a CO. Esto hace que sean catalizadores reutilizables, lo que genera una ventaja más con respecto al resto (Gothe *et al.*, 2021).

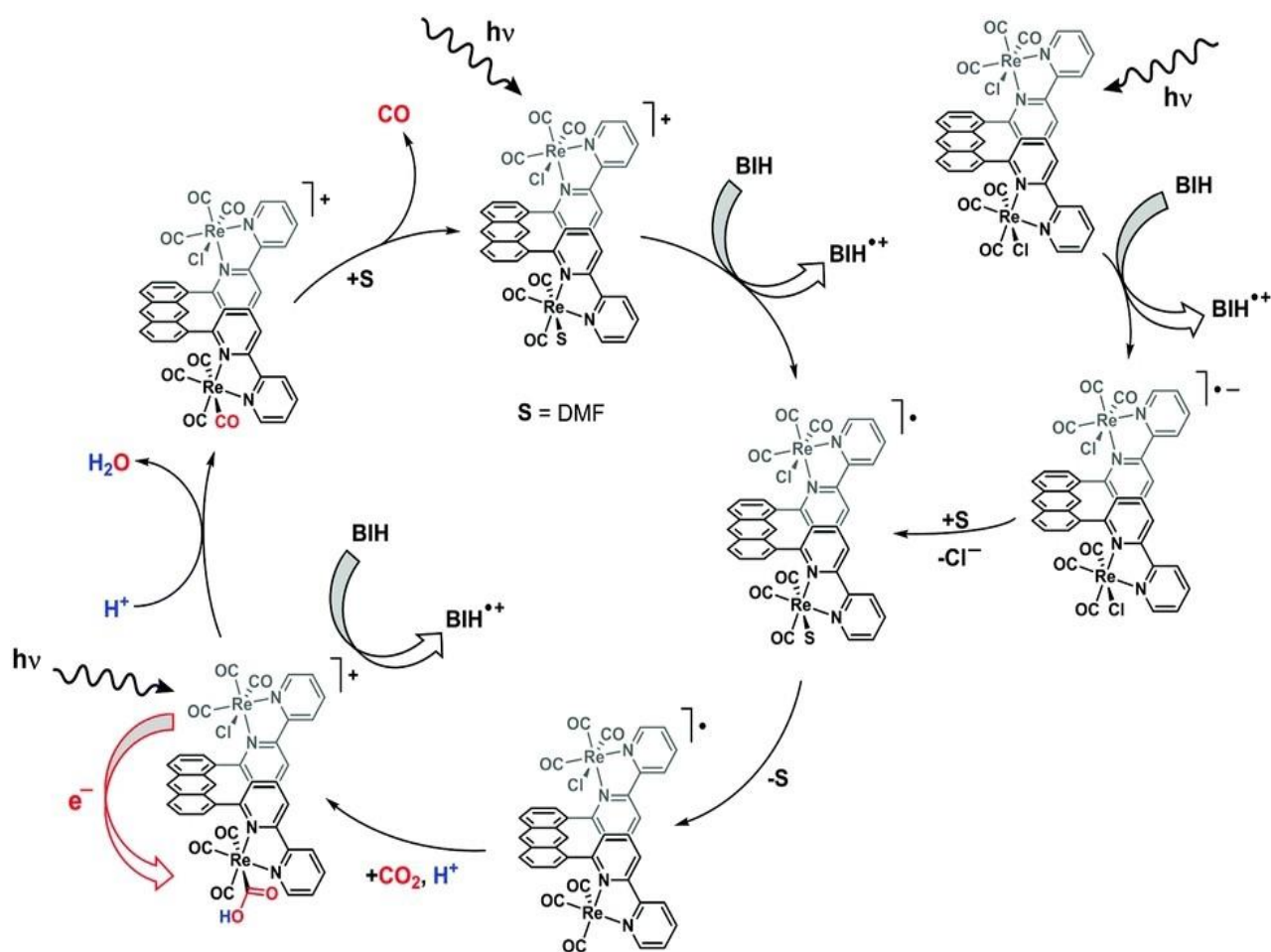


Figura 4.10. Mecanismo propuesto para la reducción de CO₂ a CO a partir del catalizador de Re(I) dinuclear (Gothe *et al.*, 2021).

Como se ha comentado anteriormente, la selectividad de la catálisis del CO₂ puede controlarse dependiendo de los ligandos que se le incluyan al complejo, por lo que se han investigado otros compuestos con ligandos diferentes, como el ligando polipiridina, a partir del cual, mediante la coordinación con el renio, genera un centro nucleofílico que hace que exista una mejor actividad en la reducción del CO₂ (Souza *et al.*, 2020).

Este complejo de renio, [ReCl(CO)₃(phet)] (Figura 4.11), con el ligando derivado de la tiosemicarbazona, se ha diseñado para que se puedan producir procesos de reducción cuasi reversibles, además, su propiedad de reducción múltiple le concede la posibilidad de utilizarse en procesos electrocatalíticos acelerando sus efectividad catalítica (Souza *et al.*, 2020).

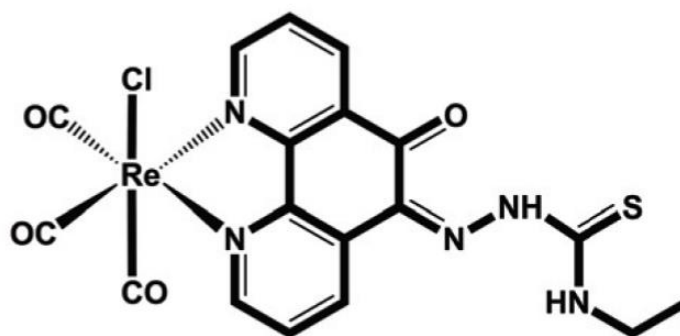


Figura 4.11. Complejo de [ReCl(CO)₃(phet)] (Souza *et al.*, 2020)

Por último, se ha estudiado la relación existente entre el carácter del radical metálico del complejo con la reactividad de este y se ha llegado a la conclusión de que los complejos de renio no son lo suficientemente nucleofílicos, por lo que, en realidad, la parte de estos complejos que participa en la catálisis es el ligando correspondiente (Myren *et al.*, 2020).

5. CONCLUSIÓN

A lo largo de los últimos años, han sido muchos los trabajos realizados con el fin de estudiar las diferentes soluciones para mitigar las emisiones y la concentración de CO_2 en la atmósfera. Esto ha llevado a la búsqueda de diferentes métodos entre los que destaca la reducción del dióxido de carbono por medio de la utilización de catalizadores.

Desde el año 2010 al 2023, han sido muchos los avances en la investigación de complejos metálicos, tanto en sus aplicaciones como sus propiedades, que permitan la reducción del CO_2 a otros compuestos de valor añadido.

Teniendo en cuenta las propiedades de las moléculas y sus efectos, parece obvio que uno de los métodos de reducción más prometedores sea el que utiliza los catalizadores, pero aun así queda mucho por concluir.

Por lo tanto, es necesario desarrollar nuevas fórmulas de complejos que consigan reunir las siguientes características:

- Tener un buen centro nucleofílico frente a la reducción, para que además de los ligandos, estos centros participen y mejoren la actividad de los complejos.
- Generar complejos con una vida útil más amplia o que se puedan reutilizar para que el coste de producción no se eleve y no se produzcan intermedios de reacción que intervengan en el rendimiento de la catálisis.
- Buscar otros complejos y ligandos que mejoren la selectividad y utilidad de la reacción.

Los complejos de Re(I) son una gran apuesta de futuro ya que actúan como electrocatalizadores y presentan una reducción casi reversible, lo que hace que sean compuestos con una vida útil más larga. Además, una de las ventajas que estos catalizadores de Re(I) tienen es que participan en la conversión catalítica formando catalizadores dinucleares y mejorando su selectividad y a rendimiento.

Uno de los principales problemas que se pueden encontrar sería el coste del renio, pero no lo es ya que no se necesitan cantidades demasiado altas para su utilidad en los procesos catalíticos, lo que es muy beneficioso para las industrias ya que la inversión inicial se vería más que superada.

Por todos estos motivos, el renio y los catalizadores creados a partir de él son una pieza fundamental en el desarrollo de nuevos compuestos que actúen en la catálisis del CO₂.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Agarwal, J., Fujita, E., Schaefer, H. F., y Muckerman, J. T. (2012). Mechanisms for CO production from CO₂ using reduced rhenium tricarbonyl catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 134(11), 5180–5186.
<https://doi.org/10.1021/ja2105834>
- Aunión, J. (2019). El País. El CO₂ en el cambio climático. La Cumbre del Clima en EL País. Obtenido de El País:
<https://elpais.com/especiales/2019/el-co2-en-el-cambio-climatico/>
- Benito, F. (2021). *Verde y Azul*. Obtenido de Verde y Azul.
<https://verdeyazul.diarioinformacion.com/almacenar-co2-bajo-tierra-reduciria-un-21-las-emisiones-en-espana.html>
- De, S., Dokania, A., Ramirez, A., y Gascon, J. (2020). Advances in the Design of Heterogeneous Catalysts and Thermocatalytic Processes for CO₂ Utilization. *ACS Catalysis* (23(10), 14147–14185).
<https://doi.org/10.1021/acscatal.0c04273>
- EcoInventos. (2023). *EcoInventos*. Obtenido de EcoInventos.
<https://ecoinventos.com/co2-capturado-mediante-dac-se-almacena-permanentemente-en-hormigon/>
- ElMekawy, A., Hegab, H. M., Mohanakrishna, G., Elbaz, A. F., Bulut, M., y Pant, D. (2016). Technological advances in CO₂ conversion electro-biorefinery: A step toward commercialization. *Bioresource Technology* 215, 357–370.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.023>
- Francke, R., Schille, B., y Roemelt, M. (2018). Homogeneously Catalyzed Electroreduction of Carbon Dioxide - Methods, Mechanisms, and Catalysts. *Chemical Reviews*, 118, 9, 4631–4701.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00459>
- Ganesh, I. (2014). Conversion of carbon dioxide into methanol – a potential liquid fuel: Fundamental challenges and opportunities (a review). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31, 221–257.
<https://doi.org/10.1016/J.RSER.2013.11.045>

- Ganesh, I. (2016). Electrochemical conversion of carbon dioxide into renewable fuel chemicals – The role of nanomaterials and the commercialization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 59, 1269–1297.
<https://doi.org/10.1016/J.RSER.2016.01.026>
- Gothe, M. L., Silva, K. L. C., Figueredo, A. L., Fiorio, J. L., Rozendo, J., Manduca, B., Simizu, V., Freire, R. S., Garcia, M. A. S., y Vidinha, P. (2021). Rhenium – A Tuneable Player in Tailored Hydrogenation Catalysis. *European Journal of Inorganic Chemistry* 2021, 39, 4043–4065.
<https://doi.org/10.1002/ejic.202100459>
- House, R. L., Iha, N. Y. M., Coppo, R. L., Alibabaei, L., Sherman, B. D., Kang, P., Brennaman, M. K., Hoertz, P. G., y Meyer, T. J. (2015). Artificial photosynthesis: Where are we now? Where can we go? *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 25, 32–45
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.002>
- Hurtado, L., Natividad, R., y García, H. (2016). Photocatalytic activity of Cu₂O supported on multi layers graphene for CO₂ reduction by water under batch and continuous flow. *Catalysis Communications*, 84, 30–35.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.05.025>
- Interior, M. d. (2020). Ministerio del Interior. Obtenido de Gobierno de España:
<https://www.miteco.gob.es/es/prensa/ultimas-noticias/la-concentraci%C3%B3n-de-co2-alcanza-niveles-r%C3%A9cord-pese-a-la-reducci%C3%B3n-de-emisiones-causada-por-la-pandemia/tcm:30-528317>
- Khoobkar, Z., Delavari Amrei, H., Heydarinasab, A., y Mirzaie, M. A. M. (2022). Biofixation of CO₂ and biomass production from model natural gas using microalgae: An attractive concept for natural gas sweetening. *Journal of CO₂ Utilization*, 64, 102153.
<https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2022.102153>
- Liang, S., Altaf, N., Huang, L., Gao, Y., y Wang, Q. (2020). Electrolytic cell design for electrochemical CO₂ reduction. In *Journal of CO₂ Utilization* 35, 90–105.
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.09.007>

Martin, J. (s.f.). La Vanguardia. Obtenido de La Vanguardia:

<https://www.lavanguardia.com/lv/brandslab/tecnologia-dac-capturar-almacenar-co2-nueva-alternativa-cambio-climatico-brl/>

McConnell, I., Li, G., y Brudvig, G. W. (2010). Energy Conversion in Natural and Artificial Photosynthesis. *Chemistry and Biology*, 17(5), 434–447.

<https://doi.org/10.1016/J.CHEMBIOL.2010.05.005>

Merillas, B., Cuéllar, E., Díez-Varga, A., Torroba, T., García-Herbosa, G., Fernández, S., Lloret-Fillol, J., Martín-Alvarez, J. M., Miguel, D., y Villafañe, F. (2020). Luminescent Rhenium(I) tricarbonyl Complexes Containing Different Pyrazoles and Their Successive Deprotonation Products: CO₂ Reduction Electrocatalysts. *Inorganic Chemistry*, 59(15), 11152–11165.

<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01654>

Merino-Garcia, I., Alvarez-Guerra, E., Albo, J., y Irabien, A. (2016). Electrochemical membrane reactors for the utilisation of carbon dioxide. *Chemical Engineering Journal*, 305, 104–120.

<https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2016.05.032>

Myren, T. H. T., Alherz, A., Stinson, T. A., Huntzinger, C. G., Lama, B., Musgrave, C. B., y Luca, O. R. (2020). Metalloradical intermediates in electrocatalytic reduction of CO₂ to CO: Mn versus Re bis-N-heterocyclic carbene pincers. *Dalton Transactions*, 49(7), 2053–2057.

<https://doi.org/10.1039/c9dt04691g>

Najafpour, M. M., Carpentier, R., y Allakhverdiev, S. I. (2015). Artificial photosynthesis. *Journal of Photochemistry and Photobiology*. 152, 1–3.

<https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOBIO.2015.04.008>

Nganga, J. K., Wolf, L. M., Mullick, K., Reinheimer, E., Saucedo, C., Wilson, M. E., Grice, K. A., Ertem, M. Z., y Angeles-Boza, A. M. (2021). Methane Generation from CO₂ with a Molecular Rhenium Catalyst. *Inorganic Chemistry*, 60(6), 3572–3584.

<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02579>

Souza, B. L., Faustino, L. A., Prado, F. S., Sampaio, R. N., Maia, P. I. S., Machado, A. E. H., y Patrocínio, A. O. T. (2020). Spectroscopic characterization of a new Re(I)

tricarbonyl complex with a thiosemicarbazone derivative: Towards sensing and electrocatalytic applications. *Dalton Transactions*, 49(45), 16368–16379.

<https://doi.org/10.1039/d0dt01078>

Sun, L., Reddu, V., Fisher, A. C., y Wang, X. (2020). Electrocatalytic reduction of carbon dioxide: Opportunities with heterogeneous molecular catalysts. *Energy and Environmental Science*, 13(2), 374–403.

<https://doi.org/10.1039/c9ee03660>

Takashima, T., Suzuki, T., y Irie, H. (2017). Electrochemical carbon dioxide reduction on copper-modified palladium nanoparticles synthesized by underpotential deposition. *Electrochimica Acta*, 229, 415–421.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.171>

Universo, L. d. (s.f.). *Leyes del Universo* . Obtenido de

<https://leyesdeluniverso.es/ciclo-del-carbono-en-la-naturaleza/>

Wang, J., Zhang, F., Kang, X., y Chen, S. (2018). Organic functionalization of metal catalysts: enhanced activity towards electroreduction of carbon dioxide.

Xu, L., Ren, Y., Fu, Y., Liu, M., Zhu, F., Cheng, M., Zhou, J., Chen, W., Wang, K., Wang, N., y Li, N. (2023). Strong photo-thermal coupling effect boosts CO₂ reduction into CH₄ in a concentrated solar reactor. *Chemical Engineering Journal*, 468, 143831.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143831>