

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Grado

**ESTADO DEL ARTE EN REACTORES
FOTOELECTROQUÍMICOS PARA LA CONVERSIÓN DE
CO₂ IMPULSADA POR LA LUZ**

(State-of-the-art in light-driven photoelectrochemical
reactors for CO₂ conversion)

Para acceder al Título de

Graduado/a en Ingeniería Química

Autor: Marina Fernández Ortiz

TÍTULO	Estado del arte en reactores fotoelectroquímicos para la conversión de CO₂ impulsada por la luz		
AUTOR	Marina Fernández Ortiz		
DIRECTORES	Jonathan Albo Sánchez / Iván Merino García		
TITULACIÓN	<i>Grado en Ingeniería Química</i>	FECHA	23/09/2022

PLABRAS CLAVE

Conversión de CO₂; fotoelectroreducción (PEC); configuración del reactor; últimos avances en el estado del arte.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La concentración de dióxido de carbono (CO₂) en la atmósfera ha aumentado hasta niveles preocupantes en las últimas décadas. Debido a esto, es necesario desarrollar procesos que permitan mitigar los efectos negativos del cambio climático. Este trabajo se centra en la fotoelectrorreducción de CO₂, una vía intermedia entre la electrorreducción y la fotorreducción para convertir el CO₂ en productos de alto valor añadido y que aúna las ventajas de ambas vías.

Sin embargo, uno de los principales retos de la tecnología de fotoelectrorreducción de CO₂ es el desarrollo de configuraciones de reactor innovadoras que permitan un mejor aprovechamiento de la luz incidente para la generación de productos, así como avanzar en la preparación de materiales fotoactivos, selectivos y más estables para la fabricación de (foto)electrodos. [1] Por tanto, en este trabajo se analizan los principales avances de esta tecnología en los últimos 10 años, haciendo hincapié en la configuración del reactor, así como electrodos empleados, materiales, productos y principales resultados en las variables clave del proceso alcanzados hasta la fecha.

RESULTADOS

En función de la iluminación de uno o los dos electrodos, se pueden considerar cuatro tipos de configuraciones de reactores fotoelectroquímicos: fotoánodo/cátodo oscuro, ánodo oscuro/fotocátodo, fotoánodo/fotocátodo y reactores tándem o híbridos. La configuración más investigada en la literatura es la utilización de un fotoánodo iluminado y un cátodo a oscuras, ya que se trata de un sistema más sencillo, donde se consigue un mayor flujo de electrones en el cátodo debido a la incidencia de luz en la superficie del fotoánodo. En estos casos, se utilizan mayormente cátodos basados en Cu en combinación con fotoánodos de TiO₂, empleando principalmente luz UV para obtener productos como formaldehído y alcoholes, entre otros. Sin embargo, actualmente se están desarrollando fotoánodos para trabajar bajo luz visible con materiales semiconductores de tipo n, lo que es fundamental desde un punto de vista de aplicación real con luz solar.

La configuración ánodo oscuro/fotocátodo es más compleja, ya que precisa de un cátodo que sea fotoactivo y, a su vez, selectivo para el producto deseado, por lo que las eficiencias reportadas son más bajas con respecto al caso anterior. Como material en el fotocátodo mayormente se emplea Cu₂O, entre otros, irradiado mayoritariamente con luz visible y como ánodo oscuro el más común es el electrodo de platino, dando lugar a productos como HCOOH, CO, CH₄, HCHO o CH₃OH. Otra de las alternativas (fotoánodo/fotocátodos iluminados) es la

ideal para eliminar el aporte externo de energía del sistema, aunque actualmente se encuentra en desarrollo debido a las limitaciones asociadas a los materiales fotoactivos. Los fotoánodos más comunes se basan en TiO_2 en combinación con fotocátodos de $\text{CHO}/\text{NH}_2/\text{TiO}_2/\text{Ni}$, operando con luz visible con el objetivo de acercar la tecnología de fotoelectrorreducción de CO_2 a un sistema real que pueda ser aplicado en el futuro. Esta configuración se ha utilizado para obtener productos como HCOONa , CO , HCOOH , CH_4 , HCHO , CH_3OH , aunque, en general, suelen requerir de un aporte externo de voltaje. [2]

Por último, en cuanto a los reactores tándem o híbridos, esta es la configuración menos empleada, aunque está despertando gran interés en los últimos años. Se diferencia de las anteriores en que tiene una lámina fotovoltaica acoplada al fotoánodo o en el exterior de la celda fotoelectroquímica. Esto hace posible que no haya necesidad de aplicar potencial externo. Se obtienen productos como CO con altas eficiencias faradaicas (FE).

CONCLUSIONES

Este trabajo se centra en estudiar las diferentes configuraciones de reactor para la fotoelectrorreducción de CO_2 . Tras analizar las diferentes configuraciones, se puede decir que la mejor alternativa desde el punto de vista de aplicación real, además de simplicidad, es la configuración de fotoánodo/cátodo(oscuro). Esta configuración permite alcanzar un flujo extra de electrones en el cátodo a partir de la iluminación del fotoánodo. Es la más utilizada debido también a las ventajas de utilizar semiconductores de tipo n, que son baratos y estables para la oxidación del H_2O , lo que permite conseguir altas FE para productos como CH_3OH o CH_4 .

La configuración ánodo oscuro/fotocátodo es la menos frecuente. Emplea un fotocátodo hecho de un semiconductor tipo p debido a su alta energía de banda de conducción adecuada para la reducción de CO_2 , pero su eficiencia es limitada. Permite alcanzar altas FE para productos como CO , pero muy bajas para productos más reducidos como CH_4 .

Otra opción para la disposición de los fotoelectrodos es la combinación de un fotoánodo con un fotocátodo. Esta configuración, permite realizar la reducción de CO_2 con H_2O sin un aporte eléctrico externo y es capaz de generar HCOOH de forma continua con una FE de $> 75\%$.

En cuanto a la configuración tándem, a diferencia de las anteriores no necesita voltaje externo por norma general gracias al uso de la tecnología fotovoltaica. Es necesario distinguir entre finas láminas integradas en el fotoánodo y los paneles fotovoltaicos utilizados como fuente eléctrica externa a la celda, acoplando por tanto energías renovables.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Amol U, Chang Woo Kim, Minh-Tri Nguyen-Le and Young Soo Kang. General Review on the Components and Parameters of Photoelectrochemical System for CO_2 Reduction with in Situ Analysis. ACS Sustainable Chem. Eng., 2019, 7, 7431-7455.
- [2] Sergio Castro, Jonathan Albo and Angel Irabien. Photoelectrochemical Reactors for CO_2 Utilization. ACS Sustainable Chem. Eng., 2018, 6, 15877-15894.

TÍTULO	State-of-the-art in light-driven photoelectrochemical reactors for CO₂ conversion		
AUTOR	Marina Fernández Ortiz		
DIRECTORES	Jonathan Albo Sánchez / Iván Merino García		
TITULACIÓN	<i>Grado en Ingeniería Química</i>	FECHA	23/09/2022

KEYWORDS

CO₂ conversion; photoelectroreduction (PEC); reactor configuration; recent advances in the state-of-the-art.

SCOPE

The concentration of carbon dioxide (CO₂) in the atmosphere has increased to worrying levels in recent years, mainly due to the burning of fossil fuels. In light of this, it is necessary to develop processes to mitigate the negative effects of climate change. This work focuses on the photo-electroreduction of CO₂, an intermediate route between electroreduction and photoreduction to convert CO₂ into high value-added products that combines the advantages of both routes.

However, one of the main challenges of CO₂ photo-electroreduction technology is the development of innovative reactor configurations that allow a better use of incident light for product generation, as well as progress in the preparation of photoactive, selective and more stable materials for the fabrication of efficient (photo)electrodes. [1] Therefore, this work analyses the main advances in this technology in the last 10 years, with emphasis on the reactor configuration, as well as the electrodes used, materials, products obtained, and main results achieved to date.

RESULTS

Depending on the illumination of one or both electrodes, four types of photoelectrochemical reactor configurations can be considered: photoanode/dark cathode, dark anode/photocathode, photoanode/photocathode and tandem or hybrid reactors. The most investigated configuration in the literature is the use of an illuminated photoanode and a dark cathode, as this is a simpler system, where a higher electron flow is achieved at the cathode due to light irradiation on the surface of the photoanode. In these cases, Cu-based cathodes are mainly used in combination with TiO₂ photoanodes, using (generally) UV light to obtain products such as formaldehyde and alcohols, among others. However, photoanodes are now being developed to work under visible light with n-type semiconductor materials, which is essential from a real sunlight-based application point of view.

The dark anode/photocathode configuration is more complex, as it requires a photocathode that is both photoactive and selective for the desired product in the same surface, so the reported efficiencies are lower compared to the previous case. Cu₂O, among others, is mainly used as the photocathode material, irradiated with visible light, and the most common dark anode is the platinum electrode. Different reduction products can be obtained such as HCOOH, CO, CH₄, HCHO or CH₃OH. Another alternative (photoanode/illuminated photocathode) is ideal for removing the external bias of the system, although it is currently under development due

to the limitations associated with photoactive materials. The most common photoanodes are based on TiO_2 in combination with $\text{CHO}/\text{NH}_2/\text{TiO}_2/\text{Ni}$ photocathodes, operating with visible light with the aim of bringing the CO_2 photoelectroreduction technology closer to a real system that could be applied in the future. This configuration has been used to obtain products like HCOONa , CO , HCOOH , CH_4 , HCHO , CH_3OH , although, in general, it is required the application of an external voltage input. [2]

Finally, with respect to the use of tandem or hybrid reactors, it should be noted that this configuration is under development, attracting a great deal of interest in recent years. In this approach, a photovoltaic film can be attached to the photoanode surface or it can be located outside the photoelectrochemical cell. This means that there is no need to apply an external potential. Products such as CO are obtained with high faradaic efficiencies (FE).

CONCLUSIONS

This work is focused on studying different reactor configurations for CO_2 photoelectroreduction. After analyzing the different configurations, it can be concluded that the best alternative from a real application point of view as well as simplicity aspects is the photoanode/cathode (dark) configuration. This configuration allows for achieving an extra flow of electrons in the cathode due to the illumination over the photoanode. It is the most applied approach in literature, due to the advantages of using n-type semiconductors instead of p-type ones (abundant, cheaper and stable for water oxidation). This allows for reaching high FE to different products such as CH_3OH or CH_4 .

The anode/photocathode configuration is less reported. It employs a photocathode made of a p-type semiconductor due to its high conduction band energy suitable for CO_2 reduction, but its efficiency is still limited. As a result, high FE can be achieved for CO , but, by contrast, low FE to more reduced products such as CH_4 are obtained.

Another option for photoelectrode configuration is the combination of a photocathode with a photoanode. This approach allows for performing CO_2 reduction with H_2O without an external electrical bias and it is able to generate HCOOH in continuous mode with a FE > 75 %.

With respect to the tandem/hybrid configuration, unlike the previous ones, it does not need, in general, external electrical energy due to the use of photovoltaics technology. In this context, it should be noted that the photovoltaics can be coupled to the photoanode (photovoltaic film) or externally located in the system, thereby considering the use of renewable energy.

REFERENCES

- [1] Amol U, Chang Woo Kim, Minh-Tri Nguyen-Le and Young Soo Kang. General Review on the Components and Parameters of Photoelectrochemical System for CO_2 Reduction with in Situ Analysis. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019, 7, 7431-7455.
- [2] Sergio Castro, Jonathan Albo and Angel Irabien. Photoelectrochemical Reactors for CO_2 Utilization. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018, 6, 15877-15894.

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría aprovechar este espacio para agradecer a mi familia por su apoyo. En especial a Fran, por darme fuerzas, apoyarme y animarme en todo momento como si la carrera fuese suya.

Gracias a todos mis compañeros a los que considero amigos por hacerme tan buenos estos años de carrera y ayudarnos codo con codo las largas tardes de estudio. Gracias por estar ahí y darnos fuerzas cuando alguno flaqueaba.

Por último, gracias a mis directores Jonathan Albo Sánchez e Iván Merino García por darme la oportunidad de realizar este trabajo bajo su supervisión, por su gran disposición e infinita paciencia.

ÍNDICE

1. Introducción	9
1.1 El problema del CO ₂ y el cambio climático.....	9
1.2 Captura y utilización de CO ₂	11
1.3 Método fotoelectroquímico para conversión de CO ₂	13
1.4 Diseño del reactor fotoelectroquímico	14
2. Objetivos	17
3. Metodología	18
3.1 Métodos de búsqueda	18
3.2 Elementos analizados en la comparación: electrodos, fuente de luz e intensidad, potencial y productos.....	22
3.2.1 Electroodos.....	23
3.2.2 Fuente de luz e intensidad	24
3.2.3 Potencial aplicado	25
3.2.4 Productos	25
4. Resultados	27
4.1 Fotoánodo/cátodo oscuro	28
4.2 Ánodo oscuras/Fotocátodo.....	32
4.3 Fotoánodo/Fotocátodo	33
4.4 Tándem/híbrido	36
4.5 Comparación de las FE para los principales productos de reducción en función de la configuración del reactor	38
5. Conclusiones y perspectivas futuras	42
6. Bibliografía	44
7. Anexos.....	47

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Ventajas y desventajas de diferentes reactores fotoelectroquímicos.....	16
Tabla 2. Ventajas y desventajas de cada configuración.....	39
Tabla 3. Sistemas fotoelectroquímicos para conversión de CO ₂ empleando una configuración fotoánodo/cátodo oscuro.	48

Tabla 4. Sistemas fotoelectroquímicos para conversión de CO₂ empleando una configuración ánodo oscuro/fotocátodo 53

Tabla 5. Sistemas fotoelectroquímicos para conversión de CO₂ empleando una configuración fotoánodo/fotocátodo 55

Tabla 6. Sistemas fotoelectroquímicos para conversión de CO₂ empleando una configuración tándem/híbrido..... 58

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Evolución de la concentración de CO₂ atmosférico. [1] 9

Figura 2. Ejemplo de reactor fotoelectroquímico con configuración fotoánodo/fotocátodo. [5] 13

Figura 3. Configuración fotoánodo/cátodo oscuro. [5] 20

Figura 4. Configuración ánodo oscuro/fotocátodo. [5] 21

Figura 5. Configuración fotoánodo/fotocátodo. [5] 21

Figura 6. Reactor filtro-prensa que incluye un cátodo de Cu-Zn y un fotoánodo de espuma de Si/Ni con una lámina fotovoltaica acoplada en el fotoánodo. [5] 22

Figura 7. Bandgap de varios semiconductores frente al electrodo de hidrógeno normal a pH=7. [9] 24

Figura 8. Productos reportados en sistema fotoelectroquímicos de conversión de CO₂. [7] 25

Figura 9. Sistemas fotoelectroquímicos para conversión de CO₂. 27

Figura 10. Sistema electroquímico basado en el fotoánodo/cátodo oscuro..... 29

Figura 11. Esquema de fotoánodo Co-Ci/BiVO₄/WO₃ – sistema de cátodo de Cu para la producción de combustible solar a partir de H₂O y CO₂. [22] 30

Figura 12. Tasa de generación de productos de reducción de CO₂ y tasa de conversión de átomos de carbono en la celda PEC utilizando óxido de grafeno reducido modificado con Pt/espuma de Ni como cátodo y nanotubos de TiO₂ (TNT) con diferente cantidad de carga de Pt como fotoánodo. [23] 31

Figura 13. Esquema de la celda fotoelectroquímica híbrida con configuración Z-scheme. [14] 35

Figura 14. Esquema de una celda en tándem compuesta por un fotocátodo de Au/CdTe/ZnTe- celda solar de perovskita-ánodo de bicarbonato de cobalto (Co-Ci). [18] 37

Figura 15. FE para HCOOH con diferentes configuraciones de celdas en PEC..... 38

Figura 16. FE para CH₃OH con diferentes configuraciones de celdas en PEC..... 38

Figura 17. FE para CO con diferentes configuraciones de celdas en PEC. 39

1. Introducción

1.1 El problema del CO₂ y el cambio climático

El efecto invernadero, conocido como la capacidad de ciertos gases como el CO₂ y el vapor de agua para atrapar efectivamente parte de la energía solar por el planeta, es un componente necesario para la vida en la Tierra. Sin el efecto invernadero, el planeta estaría demasiado frío para soportar la vida. Sin embargo, las continuas actividades humanas implican un aumento de la concentración de CO₂ en la atmósfera como se muestra en la figura 1, lo que genera preocupación sobre el continuo calentamiento global del planeta en las últimas décadas. [1]

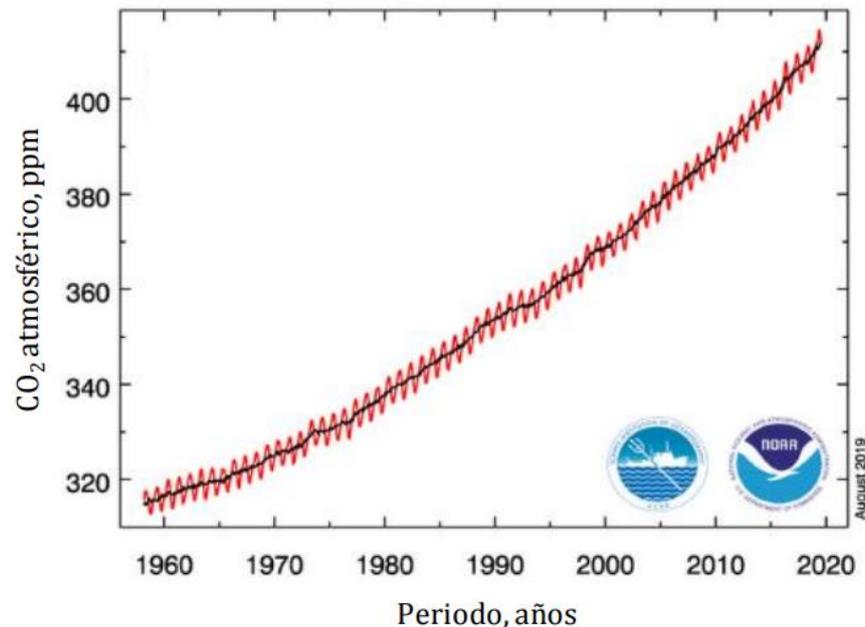


Figura 1. Evolución de la concentración de CO₂ atmosférico. [1]

Cada año se consume una enorme cantidad de combustibles fósiles para satisfacer el rápido crecimiento económico y la demanda energética. Los combustibles fósiles representan aproximadamente el 86,4 % del consumo energético mundial. Cada año se liberan a la atmósfera miles de millones de toneladas de CO₂ a partir de diversas fuentes como industrias o el transporte y, solo la mitad de este CO₂ es absorbida por procesos naturales, lo que da como resultado un aumento del 6 % en las emisiones mundiales de CO₂ con respecto a 2020. Esta estimación se basa en el análisis detallado región por región y combustible por combustible de

Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

la agencia internacional de la energía (IEA) en función de los datos nacionales oficiales más recientes y los datos energéticos, económicos y meteorológicos disponibles públicamente. [2]

La pandemia del Covid-19 tuvo también un impacto de gran alcance en la demanda de energía en 2020, reduciendo las emisiones globales de CO₂ en un 5,2 %. Sin embargo, el mundo ha experimentado una recuperación económica extremadamente rápida desde entonces. La recuperación de la demanda de energía en 2021 se vio agravada por el clima adverso y las condiciones del mercado energético, lo que llevó a que se quemara más carbón, a pesar de que la generación de energía renovable registró su mayor crecimiento anual histórico.

Las emisiones aumentaron en casi 2,1 Gt desde los niveles de 2020. Esto coloca a 2021 por encima de 2010 como el mayor aumento interanual de las emisiones de CO₂ relacionadas con la energía en términos absolutos. El repunte en 2021 revirtió con creces la disminución inducida por la pandemia en las emisiones de 1,9 Gt experimentada en 2020. Las emisiones de CO₂ en 2021 aumentaron a alrededor de 180 megatoneladas (Mt) por encima del nivel previo a la pandemia de 2019. [3]

El CO₂, principal gas de efecto invernadero (GEI), representa aproximadamente el 70 % del forzamiento radiativo de los GEI entre los demás GEI principales: metano (CH₄), óxido de nitrógeno (N₂O), tetrafluorometano (CF₄), hexafluoroetano (C₂F₆), hexafluoruro de azufre (SF₆). Por lo tanto, tiene sentido centrarse en la reducción de las emisiones netas de CO₂ por cualquier medio. El aumento de los niveles atmosféricos de este compuesto químico y el agotamiento de las reservas de combustibles fósiles se están convirtiendo en una seria preocupación debido a su impacto en el medio ambiente y en los aspectos socioeconómicos de la vida.

Para reducir las altas emisiones de CO₂, la conversión de este compuesto en combustibles útiles u otros productos valiosos, de manera que se consiga cerrar el ciclo del carbono, se ha convertido en una solución importante para el desarrollo energético y medioambiental sostenible. Esta forma de pensar pertenece a lo que se denomina “economía circular”. Este modelo de desarrollo convierte los productos que están al final de su vida útil en recursos para otros, cerrando bucles en las aplicaciones industriales y minimizando los residuos. Un estudio de siete países europeos indica que el cambio a un modelo de economía circular reduciría las emisiones de gases de efecto invernadero hasta en un 70 % y haría crecer su mano de obra en un 4 % aproximadamente. [4]

Sin embargo, los elevados costes asociados a la captura, el transporte y la inyección de CO₂ en depósitos subterráneos, junto con los elevados requisitos energéticos, hacen que la viabilidad de dicho proceso siga siendo limitada. La creación de un proceso de energía neutro en carbono se presenta como una solución prometedora que permite superar el problema asociado con la dependencia de los combustibles fósiles. En este proceso, el CO₂ puede proporcionar una materia prima adecuada para un ciclo de energía cerrado, donde las emisiones de CO₂ generadas puedan transformarse en combustibles químicos para equilibrar los niveles de CO₂ en la atmósfera.

1.2 Captura y utilización de CO₂

Los productos derivados de la utilización de CO₂ pueden complementar o sustituir materias primas químicas en las industrias de química fina, farmacéutica y de polímeros, entre otras. Entre los diferentes métodos existentes para la conversión de CO₂ en productos útiles destacan las vías termoquímica, bioquímica, electroquímica, fotoelectroquímica y fotocatalítica. [2]

La reducción electroquímica (REC) de CO₂ es conocida por producir una variedad de productos útiles, como el monóxido de carbono (CO), ácido fórmico (HCOOH), formaldehído (CH₂O), alcoholes: metanol (CH₃OH) y etanol (C₂H₅OH), hidrocarburos: metano (CH₄), etileno (C₂H₄), etano (C₂H₆), etc. El proceso de utilización de CO₂ por vía electroquímica consiste en el uso de un cátodo y un ánodo a través de los cuales se aplica electricidad externa (en forma de voltaje). Los electrodos están separados por una membrana de intercambio iónico que permite el transporte de protones del compartimento anódico al catódico, donde el material electrocatalítico (cátodo) debe ser muy selectivo para poder disminuir la energía de activación del CO₂. [5]

Los potenciales termodinámicos para varios productos de reducción de CO₂ se muestran en las ecuaciones 1-4 (pH 7 en disolución acuosa vs un electrodo normal de hidrógeno (NHE), 25 °C, 1 atm de presión de gas y 1 M para otros solutos):





$$E^\circ = -0,24 V (4)$$

Aunque se ha demostrado que el CO₂ se reduce directamente en las superficies metálicas, los sobrepotenciales de las reacciones son excesivamente altos. Además, las superficies metálicas se pueden envenenar, desactivándose a su vez por los productos de reducción generados (p. ej. CO). Para que se den las reacciones electroquímicas, por lo general, deben orquestarse múltiples pasos de transferencia de electrones acoplados a protones con sus propias energías de activación asociadas, lo que supone barreras cinéticas para la conversión de CO₂ en productos complejos.

En el caso de las conversiones bioquímicas, los acuicultivos de microalgas están a la vanguardia para captura fotosintética de CO₂ de los gases de combustión. Por otro lado, las conversiones termoquímicas se llevan a cabo a altas temperaturas, lo que supone elevados consumos energéticos.

La vía fotoquímica, o fotosíntesis artificial, permite convertir el CO₂ en productos como alcoholes, biocombustibles e hidrocarburos para su uso como fuentes de energía alternativas y renovables mediante el uso de luz solar como único aporte energético. Por tanto, esta tecnología representa una solución sostenible para el reto del CO₂. Los materiales necesarios, semiconductores o complejos de metales de transición, suelen ser abundantes y de bajo coste, aunque la eficiencia del proceso es actualmente baja. Los productos más comunes que se obtienen mediante este método a condiciones ambientales son: CO, HCOOH, CH₂O, CH₃OH, C₂H₅OH, CH₄ y C₂H₆. [5]

Para obtener altas conversiones, el aprovechamiento total de la energía lumínica disponible, una alta selectividad y que el catalizador no pierda estabilidad con el tiempo es fundamental en la elección del fotocatalizador. El dióxido de titanio (TiO₂) es uno de los semiconductores más utilizados debido a que es relativamente barato, no es tóxico y es altamente estable químicamente. Sin embargo, principalmente es activo bajo luz ultravioleta (UV), por lo que actualmente se están desarrollando materiales fotoactivos que permitan absorber luz visible (principal en el espectro solar) para acercar esta tecnología a una aplicación real.

Debido a las limitaciones asociadas a los métodos electroquímicos y fotoquímicos, surge la investigación en el campo de la reducción fotoelectroquímica de CO₂, como combinación de estas dos vías y aprovechándose de las ventajas de ambas. [5]

1.3 Método fotoelectroquímico para conversión de CO₂

En la tecnología fotoelectroquímica, materiales semiconductores absorben la luz en uno o dos de los electrodos, excitando los electrones a un nivel de energía superior que, junto con los correspondientes huecos generados, son capaces de llevar a cabo reacciones de reducción y oxidación. En la práctica, varias características de los fotoelectrodos deben cumplirse simultáneamente: la bandgap del material fotoactivo debe ser lo suficientemente baja como para poder recoger eficazmente los fotones del espectro solar (<2,2 eV) y lo suficientemente alta como para que los electrones excitados tengan suficiente energía para dividir el agua. Los bordes de la banda deben cubrir los potenciales redox de la electrólisis del agua y el fotoelectrodo debe ser estable y resistente a la corrosión en el electrolito acuoso.

La característica típica de un sistema fotoelectroquímico es la utilización de, al menos, un fotoelectrodo iluminado. En general, la reacción de reducción de CO₂ se produce en el lado del (foto)cátodo (junto con la reacción de evolución de hidrógeno), mientras que la reacción de evolución de oxígeno (O₂) (u otras oxidaciones de interés) ocurre en el lado del (foto)ánodo, figura 2. [5]

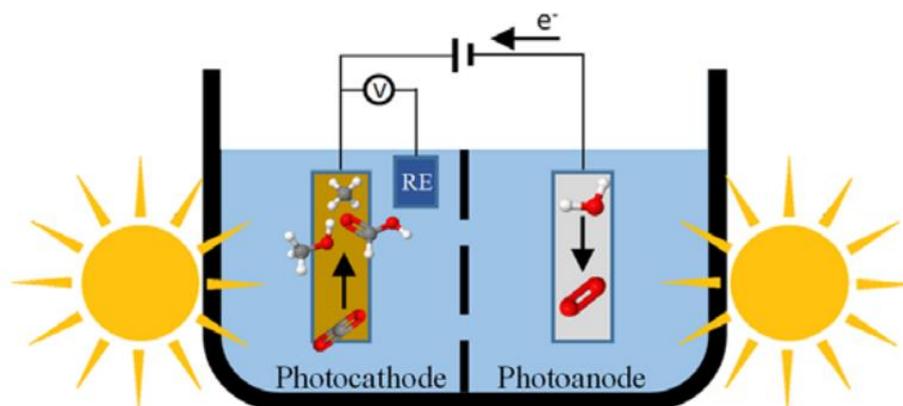


Figura 2. Ejemplo de reactor fotoelectroquímico con configuración fotoánodo/fotocátodo. [5]

Mediante este método, se han logrado grandes progresos en la reducción de CO₂ a CO y HCOOH. Sin embargo, las múltiples transferencias de electrones y protones necesarias para generar productos más reducidos, como CH₄ o CH₃OH, hace que la producción de estos compuestos solamente se haya demostrado con eficiencias bajas. [6]

Para llevar a cabo la reacción de reducción de CO₂ y la reacción de evolución de O₂, los niveles quasi-Fermi de los electrones o agujeros de los fotoelectrodos iluminados deben estar por

encima o por debajo de los potenciales redox. Además, un sistema fotoelectroquímico integrado debe incluir también el circuito externo y la membrana. Aunque idealmente no sea necesario un aporte de energía externa, en la mayoría de los casos es necesario aplicar un voltaje externo para llevar a cabo la reducción de CO₂ en el cátodo. En cualquier caso, la idea es reducir el consumo energético de los procesos electroquímicos, mediante el aumento de la disponibilidad de electrones en el cátodo debido al aporte de luz en el contra-electrodo. [7]

Además del diseño de fotoelectrodos eficientes, la transferencia de materia en el sistema y la incidencia de la luz también son importantes para la eficiencia general del proceso, especialmente en las reacciones de reducción de CO₂. Así, una de las principales limitaciones en procesos fotoelectroquímicos de conversión de CO₂ se asocia con el diseño del reactor.

1.4 Diseño del reactor fotoelectroquímico

El reactor es considerado el corazón del sistema fotoelectroquímico. En un reactor fotoelectroquímico (reactor PEC), la iluminación de la superficie fotoactiva es crucial, junto con otras variables comunes como la transferencia de masa o la cinética de la reacción.

El diseño del reactor debe realizarse en base a una cuidadosa evaluación de diferentes factores que influyen en el proceso fotoelectroquímico:

1. Fuente de luz: la elección de la fuente de luz más adecuada puede realizarse evaluando las necesidades de energía de reacción con respecto a las especificaciones de la lámpara. La conocida lámpara de arco de xenón (Xe) parece la lámpara más utilizada en todos los casos expuestos en la literatura. Esta lámpara produce una luz blanca brillante que simula la luz solar natural cuando la electricidad pasa a través del gas Xe ionizado a alta presión. Si se considera la energía solar, hay que tener en cuenta que la luz solar se compone principalmente de tres longitudes de onda: ultravioleta ($\lambda < 400$ nm), visible ($\lambda = 400-800$ nm) e infrarrojo ($\lambda > 800$ nm), que representan el 4 %, el 53 % y el 43 % del espectro solar total, respectivamente. Con el objetivo de acercar la tecnología a una aplicación real, lo normal es trabajar con luz visible o luz solar.
2. Material de construcción: los requisitos de transmisión de la luz influyen en la elección del material de construcción. La elección se suele limitarse a diferentes tipos de vidrio siendo el vidrio Pyrex el más utilizado en la bibliografía por su adecuada transmisión de luz y su

Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

coste, aunque el vidrio de cuarzo es más caro, pero suele dar las mejores prestaciones en cuanto a transmisión de la luz. A longitudes de onda cortas ($\lambda < 300$ nm), el cuarzo parece ser el único material apropiado. En algunos casos, el vidrio ha sido sustituido por el plástico Plexiglas, exceptuando la ventana del reactor, que se fabrica continuamente en vidrio para permitir la transmisión de la luz UV. [5]

3. Intercambio de calor: el intercambio de calor debe ser particularmente considerado, especialmente en los sistemas gas-sólido. Deben diseñarse dispositivos adecuados para eliminar el calor generado por la lámpara debido a la baja conductividad térmica del vidrio. Por ejemplo, colocar una camisa de agua entre los sistemas de celdas PEC y la lámpara de arco Xe para reducir los efectos del calor en la solución electrolítica de sulfato de sodio (Na_2SO_4) durante la irradiación. [8]
4. Características de mezcla y flujo: la mezcla y los flujos dependen de las fases que intervienen en el proceso y también son factores importantes a tener en cuenta. En el caso de las fotorreacciones heterogéneas, el contacto entre los reactivos, los fotones y los catalizadores debe fomentarse, por ejemplo, con la agitación de la mezcla que reacciona mediante un agitador.
5. Las fases implicadas y el modo de funcionamiento: los reactores aplicados en fotoelectrocatalisis pueden ser clasificados en función de estas características.

En cuanto a las fases implicadas, los reactores pueden clasificarse como líquido-líquido, gas-líquido, etc. En fase líquida, la densidad de corriente suele ser mayor, por lo que se consigue una mayor conductividad, aunque la separación de productos de reducción es compleja. Por el contrario, la separación es más sencilla en fase gas y, además, la resistencia al transporte de materia es menor.

En cuanto al modo de funcionamiento, en continuo se observan mejoras en la eficacia del sistema en comparación a otros diseños de reactores (lotes o semilotes). Esto se debe a que este tipo de reactor proporciona un mayor control del flujo, una relación área volumen adecuada, y una transferencia de materia mejorada, como elementos característicos principales. [5]

Además, los materiales pueden estar generalmente en suspensión (lecho fluidizado) o inmovilizados (lecho fijo) en los reactores.

Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

Los principales pros y contras de los diferentes sistemas actuales basados en reactores fotoelectroquímicos para la transformación de CO₂ se recogen en la tabla 1:

Tabla 1. Ventajas y desventajas de diferentes reactores fotoelectroquímicos. [5]

Tipo de reactor	Ventajas	Desventajas
Fluidizado y reactor de lodos	Los gradientes de temperatura en el interior de los lechos pueden reducirse a través de los movimientos vigorosos causados por el paso de los sólidos por los fluidos. La transferencia de calor y de masa aumenta debido al agitado movimiento de las partículas sólidas. Alta carga de catalizador.	Se necesitan filtros (fase líquida) y depuradores (gas). La inundación tiende a reducir la eficacia del catalizador. Dificultad de separar el catalizador de la mezcla de reacción. Baja eficiencia de utilización de la luz debido a absorción y dispersión de la luz por el medio de reacción. Capacidades de procesamiento restringidas debido a limitaciones en la transferencia de masa. Poseen una alta resistencia al transporte de masa en la interfase gas-líquido, una distribución no uniforme de la luz, reduciendo significativamente la eficiencia e incrementando los costes
Reactor de lecho fijo	Alta superficie. Tiempo de reacción rápido. La tasa de conversión por unidad de masa del catalizador es alta debido al régimen de flujo cercano al flujo de tapón. Bajo coste de funcionamiento debido a una reducida caída de presión.	Gradiente de temperatura entre el gas y la superficie sólida.
Reactor de monolíticos	Elevada relación superficie/volumen y baja caída de presión con un elevado caudal. La configuración puede ser modificada fácilmente.	Baja eficiencia lumínica debido a la opacidad de los canales del monolito.
Reactor fibra óptica	Alta superficie y eficiencia de utilización de la luz. Capacidades de procesamiento eficientes del catalizador	No se consigue el máximo aprovechamiento del volumen del reactor. La acumulación de calor en las fibras puede provocar una rápida desactivación del catalizador.

2. Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es estudiar el estado del arte en reactores fotoelectroquímicos para la conversión de CO₂ con la finalidad de evaluar los avances en los últimos 10 años en las diferentes configuraciones, haciendo hincapié en los (foto)electrodos empleados, fuente de luz, materiales (foto)catalíticos, condiciones de operación, productos y resultados de las variables clave del proceso. Esto permitirá conocer las configuraciones más eficientes actualmente para la obtención de productos útiles a partir de la conversión fotoelectroquímica de CO₂ impulsada por la luz.

Para alcanzar el objetivo principal del trabajo es necesario plantear los siguientes objetivos secundarios:

1. Búsqueda y revisión bibliográfica de reactores fotoelectroquímicos para conversión de CO₂.
2. Evaluación de las principales configuraciones de reactores fotoelectroquímicos utilizados en la literatura: fotoánodo/cátodo, ánodo/fotocátodo, fotoánodo/fotocátodo y reactores tándem o híbridos.
3. Estudio y análisis del diseño del reactor en base al tipo de electrodo, material empleado, fuente de luz y condiciones de operación.
4. Analizar las ventajas y desventajas de cada diseño de reactor fotoelectroquímico.
5. Comparar los principales resultados de los diferentes parámetros clave del proceso (productividad (r), FE, y solar-to-fuel (STF)) para cada configuración, de modo que se puedan proponer futuras direcciones de investigación en esta línea.

3. Metodología

3.1 Métodos de búsqueda

Para estudiar el estado del arte de reactores fotoelectroquímicos para conversión de CO₂ evaluando diferentes configuraciones de reactor, se han utilizado bases de datos como Scopus, Web of Science y Google Scholar, entre otras páginas web o noticias. Estas han permitido encontrar y clasificar los diferentes trabajos encontrados (ver tablas del anexo), haciendo hincapié en los (foto)electrodos empleados, la fuente de luz e intensidad, potencial aplicado, productos obtenidos y principales resultados. La búsqueda se ha acotado a artículos científicos de los últimos 10 años.

Los trabajos se comparan en función del (foto)ánodo y/o el (foto)cátodo del dispositivo fotoelectroquímico, así como aquellos sistemas donde se acoplan elementos fotovoltaicos (celdas híbridas o de tipo tándem).

Para llevar a cabo un análisis completo, ha sido necesario realizar una búsqueda por palabras clave relacionadas con el proceso. Los criterios de búsqueda utilizados consisten en la combinación de las siguientes palabras clave en inglés: CO₂ conversion + photoelectroreduction + photoanode + anode (dark) + cathode (dark) + reactor configuration + hybrid/tandem cells + photoelectrochemical reactor design.

Las variables clave del proceso evaluadas en los diferentes sistemas fotoelectroquímicos de conversión de CO₂ se definen a continuación:

1. Velocidad de formación de productos (r), que representa la tasa de formación de cada producto por unidad de área y tiempo ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
2. Eficiencia faradaica (FE), que describe la eficiencia con que los electrones son transferidos para formar cada producto de reducción, calculada según la ecuación (5):

$$FE(\%) = \frac{z \cdot n \cdot F}{q} \times 100 \quad (5)$$

donde z es el número teórico de electrones intercambiados para formar el producto deseado, n es el número de moles producidos, F es la constante de Faraday ($96\,485 \text{ C mol}^{-1}$) y q es la carga total aplicada en el proceso.

3. Eficiencia de conversión solar a combustibles (STF, por sus siglas en inglés), definida en términos de densidad de fotocorriente (J_{sc}) en la ecuación 6:

$$STF(\%) = \frac{J_{sc} \left(\frac{mA}{cm^2} \right) \cdot \Delta E^{\circ} (V) \cdot FE}{P_{solar} \left(\frac{mW}{cm^2} \right)} \times 100 \quad (6)$$

donde ΔE° es la energía termodinámica almacenada en el reactor PEC y P_{solar} es la intensidad de la luz utilizada.

Como se ha comentado anteriormente, los trabajos encontrados en la literatura en los últimos 10 años se clasifican en función de la configuración del reactor, englobando los siguientes 4 tipos:

Configuración de fotoánodo/cátodo oscuro

El uso de un semiconductor de tipo n (por ejemplo, TiO_2 , óxido de zinc (ZnO), vanadato de bismuto ($BiVO_4$) o óxido de wolframio (WO_3), que son abundantes en la Tierra, baratos y estables como fotoánodos para la oxidación de agua (H_2O) y un electrocatalizador metálico activo para la reducción de CO_2 como cátodo en un reactor PEC con configuración fotoánodo/cátodo es una de las opciones más atractivas.

La reducción de CO_2 en un reactor PEC con esta configuración depende principalmente de dos componentes: los catalizadores del cátodo y la actividad fotocatalítica del fotoánodo. Esta celda podría mejorar los valores de reducción de CO_2 obtenidos en los sistemas electrocatalíticos, reduciendo su consumo energético, ya que se requiere un voltaje externo menor para convertir el CO_2 que en la configuración ánodo oscuro/fotocátodo (en detalle en el siguiente apartado).

En esta configuración, el fotoánodo desempeña un papel fundamental en la reducción del CO_2 , como se muestra en la figura 3. Debido al uso de una fuente de luz sobre el fotoelectrodo, se consigue suministrar un potencial negativo adicional al cátodo (flujo extra de electrones) para favorecer la reducción del CO_2 .

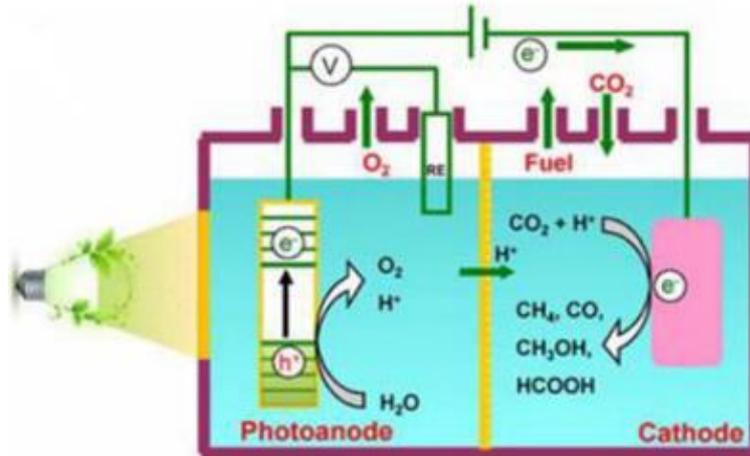


Figura 3. Configuración fotoánodo/cátodo oscuro. [5]

Configuración de ánodo oscuro/fotocátodo

En este caso, el material fotoactivo se emplea como fotocátodo, mientras que el ánodo trabaja a oscuras. Por tanto, hay que tener en cuenta que el material utilizado como fotocátodo tiene que ser fotoactivo (luz incidente) y selectivo (conversión de CO_2) simultáneamente, por lo que se añade una complejidad al sistema al darse los dos procesos anteriores en la misma superficie.

La mayoría de los ejemplos del anexo (tabla 4) emplean un fotocátodo basado en un semiconductor tipo p, con una alta energía de banda de conducción adecuada para la reducción del CO_2 , y un ánodo metálico, como se muestra en la figura 4.

Desgraciadamente, la banda de valencia de los semiconductores tipo p no cubre la oxidación del H_2O , por lo que se requiere un potencial de polarización. Además, estos materiales suelen ser caros, tóxicos e inestables y se obtienen compuestos no muy reducidos (dos electrones intercambiados), como el CO y el HCOOH .

En general, la eficiencia de los sistemas basados en semiconductores tipo p es baja, y sigue siendo necesario mejorar la eficiencia del fotocátodo. [5]

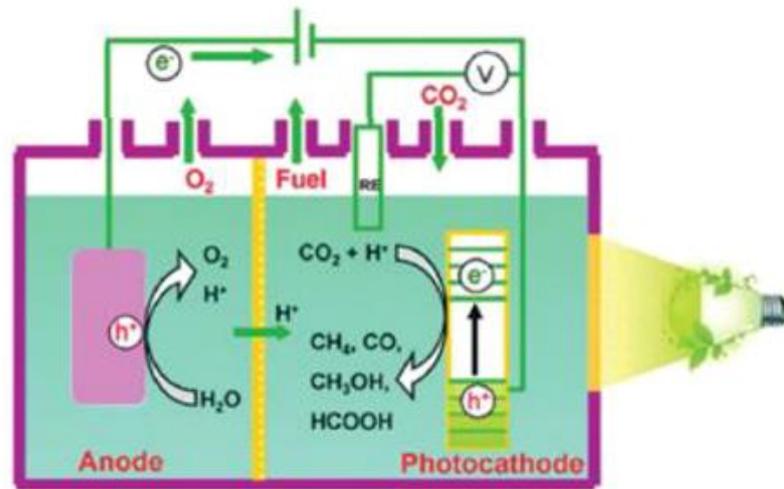


Figura 4. Configuración ánodo oscuro/fotocátodo. [5]

Configuración de fotoánodo/fotocátodo

Otra alternativa es la combinación de un fotocátodo iluminado (principalmente basados en un semiconductor tipo p) para la reducción de CO_2 con un fotoánodo iluminado (semiconductor de tipo n generalmente) para la oxidación del H_2O (figura 5). Esta configuración, a diferencia de las otras dos, permite idealmente realizar la transformación del CO_2 con H_2O sin energía eléctrica externa. En este caso, la banda de conducción del fotoánodo para la oxidación del H_2O debe ser más negativa que el borde de la banda de valencia del fotocátodo para la reducción del CO_2 , garantizando el transporte de electrones del fotoánodo al fotocátodo a través del circuito externo.

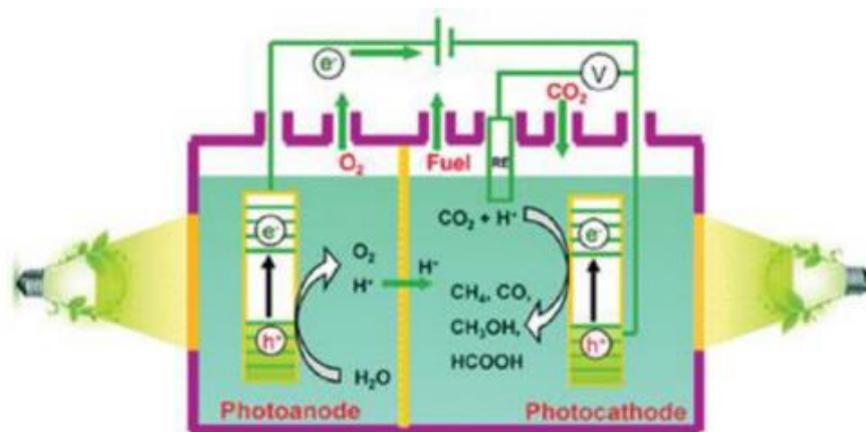


Figura 5. Configuración fotoánodo/fotocátodo. [5]

Configuración de tipo tándem/híbrido

Tradicionalmente, las celdas PEC y los electrolizadores fotovoltaicos se consideran enfoques diferentes, aunque algunos autores sugieren que en muchos casos ambos enfoques tienen ciertas similitudes y deberían considerarse bajo el acrónimo de dispositivos catalíticos. Para ser claros, es necesario distinguir entre una película fotovoltaica acoplada en el fotoánodo (tándem PEC-celda solar, figura 6), y los paneles fotovoltaicos que son utilizados como fuente eléctrica externa de la celda PEC, lo que representa un sistema similar al de electrorreducción de CO_2 con energía renovable.

La principal ventaja de utilizar una celda tipo tándem es que la parte fotovoltaica se ocupa del aporte extra de electrones necesario y de la oxidación de H_2O (si se emplea un fotoánodo) o ajustar el potencial redox al producto de interés (si se emplea un fotocátodo) en el mismo dispositivo.

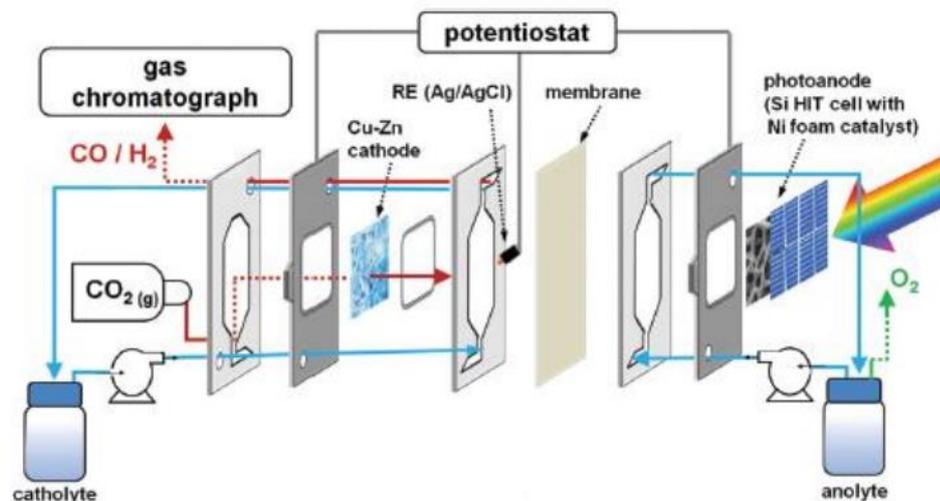


Figura 6. Reactor filtro-prensa que incluye un cátodo de Cu-Zn y un fotoánodo de espuma de Si/Ni. [5]

3.2 Elementos analizados en la comparación: electrodos, fuente de luz e intensidad, potencial y productos

Aparte de la configuración del reactor, los trabajos se han evaluado en función de los siguientes elementos:

3.2.1 Electrodo

Se analizan los materiales utilizados en cada (foto)electrodo en función de la configuración del reactor.

El material del fotoelectrodo ideal debe cumplir con las siguientes propiedades para un sistema eficiente de conversión de CO₂ por vía fotoelectroquímica:

- El bandgap debe ser lo suficientemente bajo como para recoger fotones eficientes del espectro solar y lo suficientemente alto como para que la energía de los electrones excitados pueda reducir el CO₂.
- Debe ser estable y activo en el sistema electrolítico.
- Debe poseer buenas propiedades de transferencia de carga superficial.

Para un fotocatalizador ideal, el bandgap del semiconductor debe situarse en la región visible, ya que la luz solar sólo contiene únicamente un 4 % de luz UV ($\lambda < 400$ nm), mientras que el 53 % es luz visible ($\lambda = 400-800$ nm), y el 43 % restante es de rayos infrarrojos (IR) ($\lambda > 800$ nm). Uno de los fotocatalizadores semiconductores más utilizados es el TiO₂, que tiene un bandgap de 3,2 eV, por lo que principalmente es activo en el espectro de luz UV. El óxido de cobre (Cu₂O) también se ha utilizado, ya que presenta un bandgap de 2,2 eV, por lo que es un material activo en el visible. Igualmente, otros óxidos y sulfuros metálicos como WS₂, óxido de hierro (Fe₂O₃), disulfuro de molibdeno (MoS₂), WO₃, ZnO, óxido de estaño (SnO₂) y titanato de estroncio (SrTiO₃) también han sido utilizados como fotocatalizadores en reacciones de reducción de CO₂ vía PEC [9]. Estos materiales semiconductores comúnmente utilizados con sus valores de brecha de banda se representan en la figura 7. Debido al alto bandgap de la mayoría de estos materiales (> 3 eV), muchos de estos óxidos metálicos semiconductores sólo son activos bajo irradiación UV. Recientemente, las modificaciones de estos semiconductores con complejos metálicos han demostrado que es posible aumentar la eficiencia y la selectividad del proceso. Principalmente, estos materiales modificados tienen brechas de banda más bajas y, por lo tanto, pueden trabajar eficientemente bajo luz visible. [9] Esto es muy interesante para acercar el proceso a una escala real.

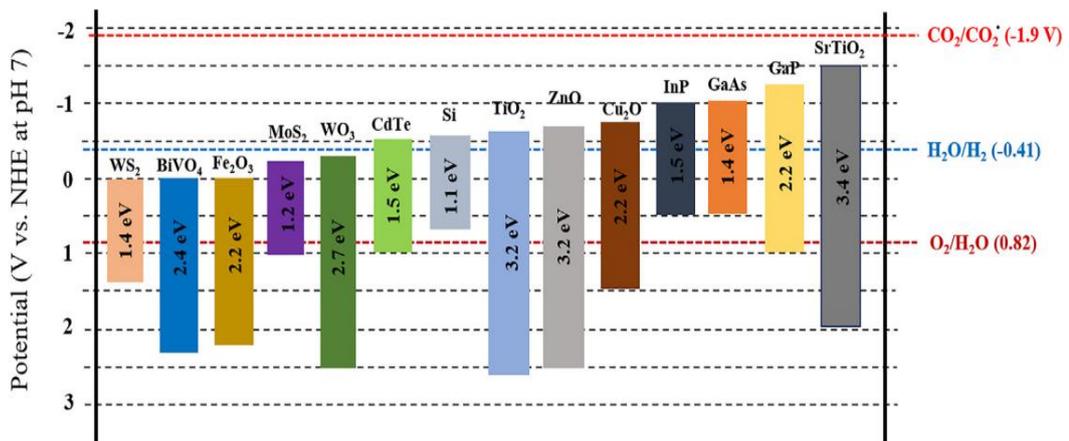


Figura 7. Bandgap de varios semiconductores vs NHE a pH=7. [9]

3.2.2 Fuente de luz e intensidad

El tipo de luz e intensidad afecta al rendimiento del sistema fotoelectroquímico, tanto en términos de estabilidad como de selectividad.

Idealmente, la irradiación de luz debe dispersarse de forma homogénea en la superficie del electrodo fotoactivo. Las lámparas de arco de Xe con filtros adecuados se han empleado comúnmente como fuente de irradiación de luz, imitando la luz solar.

La absorción de los fotones puede enriquecerse afinando la longitud del camino óptico de la luz dentro del reactor. Los vidrios de cuarzo y Pyrex se utilizan habitualmente para la fabricación de reactores PEC. Es importante mencionar que el calor producido por la lámpara en caso de irradiación prolongada puede evitarse con la ayuda de un baño de agua.

La mezcla adecuada de los reactivos mediante un agitador magnético es beneficioso para mejorar el contacto entre los fotones, el CO₂, electrolito y los sitios activos del electrodo. Los reactores PEC con dos compartimentos son más convenientes en comparación con los reactores convencionales de un solo compartimento, ya que la separación de los productos en un reactor de un solo compartimento es un proceso complicado y caro. [7]

3.2.3 Potencial aplicado

En un sistema fotoelectroquímico, lo que se pretende es conseguir eliminar o reducir considerablemente el aporte energético externo en forma de voltaje, lo que implicaría menores consumos energéticos con respecto a los métodos electroquímicos. Como en la mayoría de los casos esto no es posible, en los trabajos encontrados se estudia el potencial aplicado en cada caso.

3.2.4 Productos

La selectividad de la reacción de conversión de CO₂ puede variar hacia unos productos u otros no solamente en función de los materiales utilizados y las condiciones experimentales, sino que el diseño del reactor (y su configuración) y las fases implicadas juegan también un papel fundamental. Como se muestra en la figura 8, los productos de reducción de CO₂ reportados principalmente en procesos fotoelectroquímicos de conversión de CO₂ incluyen CO, alcoholes e hidrocarburos, incluyendo el hidrógeno (H₂) que proviene de la reacción competitiva en el cátodo. Dada la competencia entre esta reacción de evolución de H₂ y la de reducción de CO₂, hay que equilibrar la selectividad entre ellas para obtener productos objetivo para determinadas aplicaciones.

Product	Reaction	E^0
H ₂	$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0.00
Carbon monoxide	$CO_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow CO(g) + H_2O(l)$	-0.12
Formic acid	$CO_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow HCOOH(l)$	-0.20
formaldehyde	$CO_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow HCHO(l) + H_2O(l)$	-0.07
Methanol	$CO_2(g) + 6H^+(aq) + 6e^- \rightarrow CH_3OH(l) + H_2O(l)$	0.03
Methane	$CO_2(g) + 8H^+(aq) + 8e^- \rightarrow CH_4(g) + 2H_2O(l)$	0.17
Oxalic Acid	$2CO_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2C_2O_4(aq)$	-0.50
Ethylene	$2CO_2(g) + 12H^+(aq) + 12e^- \rightarrow C_2H_4(g) + 4H_2O(l)$	0.06
Ethanol	$2CO_2(g) + 12H^+(aq) + 12e^- \rightarrow CH_3CH_2OH(l) + 3H_2O(l)$	0.08
Ethane	$2CO_2(g) + 14H^+(aq) + 14e^- \rightarrow C_2H_6(l) + 4H_2O(l)$	0.14
Oxygen	$2H_2O(l) + 4 h^+ \rightarrow O_2(g) + 4H^+$	1.23
Hydrogen peroxide	$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2(l)$	0.68

Figura 8. Productos reportados en sistema fotoelectroquímicos de conversión de CO₂. [7]

Por ejemplo, son necesarios dos electrones para generar un mol de CO. Por lo tanto, la reducción de CO_2 a CO es más sencilla en comparación con la producción de alcoholes y compuestos más reducidos como hidrocarburos.

Los compuestos oxigenados se encuentran en fase líquida en condiciones normales y son más fáciles de almacenar y transportar, como es el caso de alcoholes, ácidos, aldehídos y cetonas C_1 - C_3 . Entre ellos, el formiato y los alcoholes son los productos más comunes. El formiato (HCOO^-) se utiliza principalmente como agente anticongelante. El CH_3OH es un producto atractivo, ya que podría utilizarse directamente en una economía del CH_3OH o emplearse para fabricar gasolina mediante la reacción $\text{CH}_3\text{OH}-\text{C}_{12}\text{H}_{26}$. El $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ también tiene una amplia gama de aplicaciones, como la fabricación de ácido acético (CH_3COOH), tintes y combustibles.

[7]

4. Resultados

Tal y como se ha descrito en la metodología, los resultados se muestran en función de la configuración del reactor en base a la siguiente clasificación: fotoánodo/cátodo(oscuro), ánodo(oscuro)/fotocátodo, fotoánodo/fotocátodo y celdas tándem/híbridas, teniendo en cuenta electrodos, fuente de luz e intensidad, potencial y productos. La siguiente figura muestra el porcentaje de utilización de reactores fotoelectroquímicos en los últimos 10 años en función del tipo de configuración empleada.

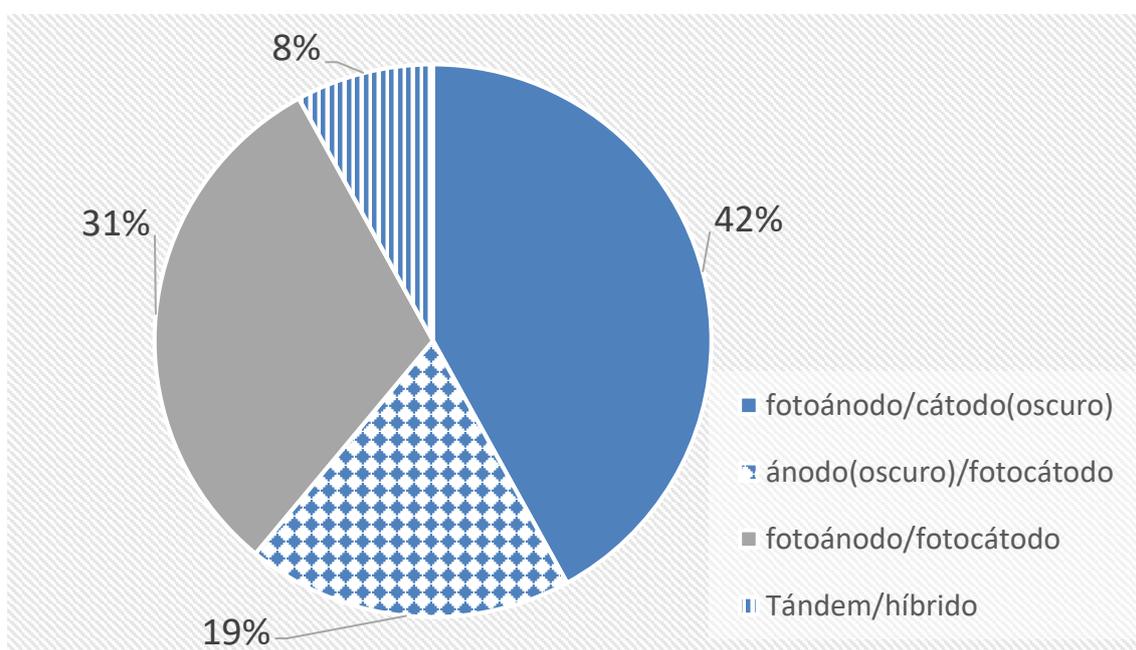


Figura 9. Sistemas fotoelectroquímicos para conversión de CO₂.

Como se puede apreciar en la figura 9, la configuración más empleada es la que se basa en un fotoánodo iluminado y un cátodo a oscuras. Dicha configuración es la más sencilla porque la actividad del fotoánodo (absorción de luz) y del cátodo (conversión de CO₂) se llevan a cabo de forma independiente en diferentes superficies. Ofrece la ventaja de reducir las necesidades energéticas externas del proceso. La oxidación del H₂O en el fotoánodo proporciona protones para la conversión del CO₂ en el compartimento catódico. Además, el flujo de electrones extra generados en el fotoánodo por la luz proporciona un potencial negativo adicional para la reducción del CO₂ en el cátodo. [5] En cambio, cuando se utiliza un fotocátodo iluminado, la absorción de luz y la conversión de CO₂ se llevan a cabo en la misma superficie (sistema más complejo), de ahí que es tipo de configuraciones se hayan desarrollado en menor medida.

Por otro lado, la configuración tándem/híbrido se encuentra aún en desarrollo, por lo que en los últimos diez años se dan menos estudios para este tipo de reactores que para las anteriores configuraciones.

A continuación, se describen los diferentes trabajos encontrados en los últimos diez años en función del tipo de configuración:

4.1 Fotoánodo/cátodo oscuro

En este trabajo se comienza analizando la configuración más empleada en los últimos 10 años (ver figura 9), que se corresponde con un sistema fotoelectroquímico de tipo fotoánodo/cátodo oscuro. Encontramos los ejemplos que se pueden ver en la tabla 3 del anexo.

En el año 2013, se estudia la conversión de CO_2 en CH_3OH en una celda fotoelectroquímica utilizando dióxido de titanio modificado con carbono (CM-n-TiO_2) como fotoánodo y Cu metálico como cátodo oscuro, empleando un electrolito acuoso de hidróxido de sodio (NaOH). La reducción de CO_2 en el cátodo en medio acuoso se combinó con la reacción de oxidación de H_2O a O_2 en el fotoánodo CM-n-TiO_2 . Se encontró que la reducción de CO_2 a CH_3OH dependía de la forma en que se preparaba la solución de CO_2 . Esto se debe a que la mayor parte del CO_2 disuelto en medio acuoso debe estar intacto en la forma molecular atrapado por las moléculas de agua a través de enlaces de hidrógeno y adsorbido en una superficie metálica de Cu energéticamente compatible. La mayor cantidad de CH_3OH se observó en los primeros 5 min de reacción, disminuyendo después de esos 5 min, lo que indica una reacción inversa en el fotoánodo. Se obtuvo una eficiencia de fotoconversión promedio de energía solar a energía de combustible de CH_3OH del $\sim 11\%$ en 20 min. [20]

En el año 2014 se encuentran varios casos, uno de ellos estudia un sistema fotoelectroquímico impulsado por un fotoánodo que se basa en WO_3 y Cu o Sn/ SnO_x como cátodos para la reducción de CO_2 , bajo iluminación con luz visible. Los potenciales de polarización típicamente requeridos para el inicio de la reacción de evolución de oxígeno en el fotoánodo fueron suficientes para la reducción eficiente de CO_2 en los cátodos metálicos/compuestos. Usando Cu como electrocatalizador en el cátodo, se logra alcanzar una FE del 67 % para CH_4 . Con Sn/ SnO_x , se obtuvo una FE combinada ($\text{CO} + \text{HCOOH}$) del 44,3 % a +0,8 V. Los resultados demuestran que los sistemas impulsados por fotoánodos estables podrían lograr la reducción

de CO₂ con mayores FE en relación con los sistemas convencionales impulsados por fotocátodos. [21]

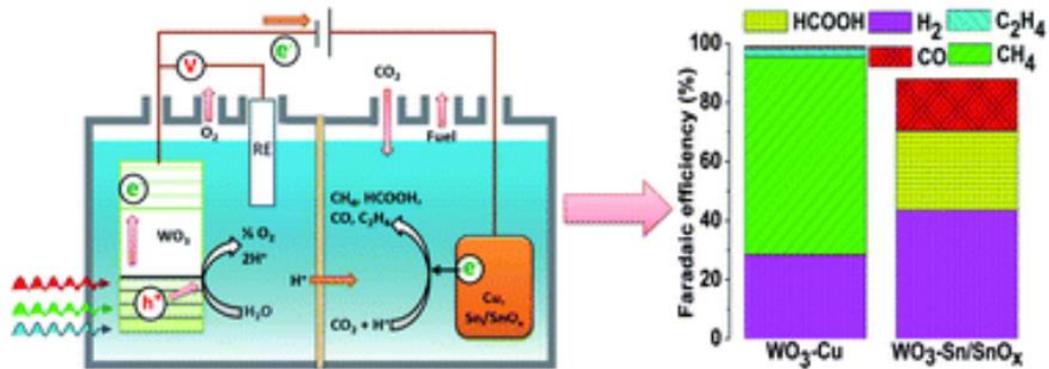


Figura 10. Sistema electroquímico basado en el fotoánodo/cátodo oscuro. [7]

Con la idea de mejorar el flujo extra de electrones que proporciona el fotoánodo, se encuentra otro estudio en el que se utilizan fotoánodos basados en BiVO₄/WO₃, en combinación con fosfato de cobalto (Co-Pi) y carbonato de cobalto (Co-Ci) para impulsar la reducción fotoelectroquímica de CO₂ a combustibles empleando un cátodo de Cu. El sistema Co-Ci/BiVO₄/WO₃ (fotoánodo)-Cu (cátodo) mostró fotocorriente estable y un 51,9 % de FE para CO e hidrocarburos C₁-C₂, mientras que el fotoánodo de Co-Pi /BiVO₄/WO₃ fue menos estable y solo proporcionó una FE del 22,4 %. Debido a su alta estabilidad y selectividad de reducción de CO₂, el sistema asistido por Co-Ci produjo una cantidad de CH₄ 11 veces mayor que el sistema asistido por Co-Pi en modo continuo. (figura 11). [22]

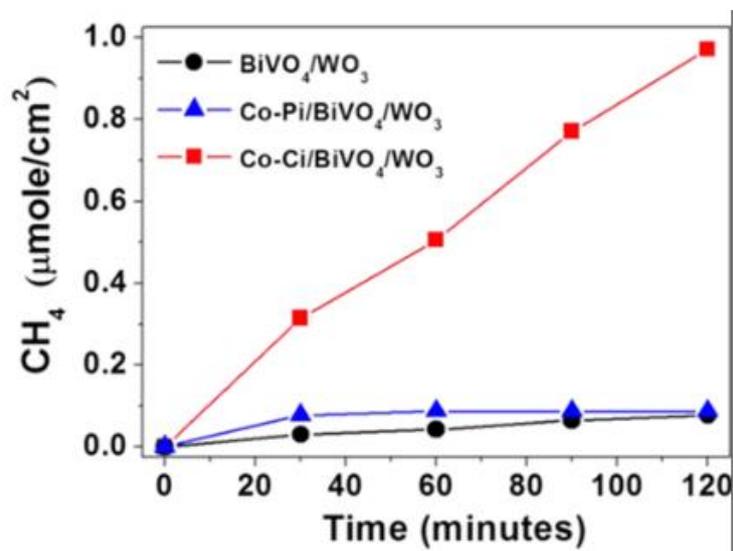


Figura 11. Esquema de fotoánodo Co-Ci/BiVO₄/WO₃ – sistema de cátodo de Cu para la producción de combustible solar a partir de H₂O y CO₂. [22]

En el año 2016 se demuestra que el Cu₂O se ha convertido en un material prometedor para suprimir la evolución del H₂ en el cátodo. La reducción de CO₂ se lleva a cabo con una alta FE de 87.4 % y una selectividad del 92.6 % para productos carbonosos con un cátodo oscuro de Cu₂O y un fotoánodo de TiO₂. La exposición directa de la superficie de Cu₂O al electrolito se identificó como un factor crítico para controlar la alta selectividad de los productos obtenidos.[9]

En 2017 se puede ver un caso con un fotoánodo de TiO₂ retroiluminado en una celda de flujo fotoelectroquímica de tipo filtro-prensa utilizando un electrodo de difusión de gas (GDE) de Sn como cátodo oscuro. Este sistema permite la conversión de CO₂ a potenciales de celda relativamente bajos, con altas FEs (60 % para CO y 75 % para HCOO⁻) y un mejor balance energético (se requiere una menor energía externa). Este diseño innovador maximiza la conversión selectiva de CO₂ en el producto deseado, ajustando la relación entre el cátodo y el fotoánodo, de modo que la densidad de corriente en el cátodo sea óptima para la conversión hacia un determinado producto. [5]

En 2018 se encuentran varios estudios que también utilizan Cu y Sn/SnO_x como cátodos a oscuras. Se aplica un voltaje al cátodo de -1.39 y -1.34 V vs SCE respectivamente. Utilizando como fotoánodo WO₃ en ambos casos, se obtienen FE de 0.6 % para CO, 67 % para CH₄, 2.7 % para C₂H₄ con Cu y 15.9 % para CO, 27.5 % para HCOOH con el cátodo basado en Sn/SnO_x. [5]

En el año 2019 se encuentran muchos trabajos donde se compara una gran variedad de fotoánodos y de cátodos (oscuros) como se puede ver en la tabla 3 del anexo. El uso de un fotoánodo de TiO₂ (nanoescala) dio lugar una alta FE del 87,4 % y una selectividad del 92,6 % para CH₃OH con un cátodo oscuro de ZrO₂. [10]

Otros ejemplos con esta configuración utilizan fotoánodos anodizados de TiO₂ y nanotubos de TiO₂ modificados con platino (Pt). Los productos de reducción de CO₂ obtenidos se presentan en la figura 12.

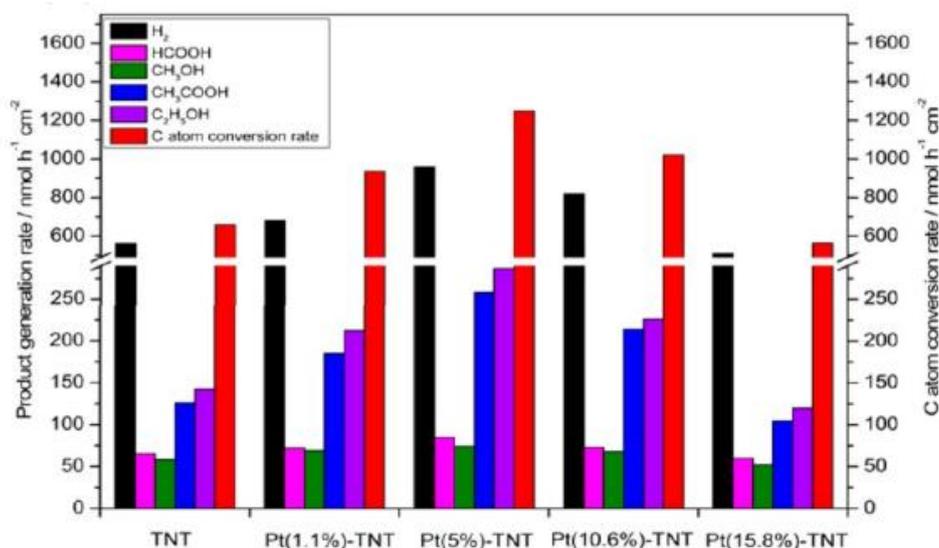


Figura 12. Tasa de generación de productos de reducción de CO₂ y tasa de conversión de átomos de carbono en la celda PEC utilizando óxido de grafeno reducido modificado con Pt/espuma de Ni como cátodo y nanotubos de TiO₂ (TNT) con diferente cantidad de carga de Pt como fotoánodo. [23]

La combinación del fotoánodo de TiO₂ dopado y el cátodo oscuro de Cu produjo CH₄, CH₃OH, CO y H₂ aplicando un potencial de 0.75 V vs RHE con una fuente de luz de 100 mW cm⁻². Las FE obtenidas fueron 27.36 % para CH₄, 23.01 % para CO, 1.11 % para CH₃OH y 46.82 % para H₂.

Otro fotoánodo de BiVO₄ empleado en este estudio favoreció la reducción de CO₂ por PEC en productos líquidos como HCHO, HCOOH, CH₃OH, CH₃COOH, CH₃CHO y C₂H₅OH mediante el ajuste del potencial aplicado.

En el año 2020 se desarrolla un trabajo en el que se construye un sistema PEC basado en CoOx (cátodo)-TiO₂ similar a una nanolamina altamente eficiente para reducir el CO₂. Los experimentos de fotoelectrocatalisis muestran que el cátodo CoOx presenta un rendimiento óptimo para la reducción de CO₂ a HCOOH con una FE del 60,9 % a -0,85 V vs Ag/AgCl. En comparación con un sistema electroquímico, dicho sistema PEC muestra una elevada productividad de HCOO (56,6 μmol/cm² h) con un potencial aplicado bajo. Además, se aplicó el recubrimiento de una capa delgada de ZnO como capa protectora para mejorar el rendimiento de estabilidad del cátodo de CoOx mediante el método de tecnología de deposición de capa atómica. Este trabajo proporciona, por tanto, una estrategia prometedora para desarrollar un sistema de reducción de CO₂ de alta eficiencia utilizando directamente energía solar mediante la combinación de un electrocatalizador (oscuras) y un fotoánodo iluminado. [11]

En el año 2021 se investiga una reacción fotoelectroquímica de reducción de CO_2 para mejorar la selectividad y la eficiencia de conversión de los combustibles químicos resultantes de la reacción interfacial en el propio cátodo. En primer lugar, se estudia un cátodo basado en capas de óxido de grafeno reducido (rGO), junto con un fotoánodo de BiVO_4 . En este estudio se presenta la combinación BiVO_4 | bicarbonato de potasio (KHCO_3) | rGO/ TiO_2 diseñada con facetas cristalinas. El cátodo oscuro de óxido de grafeno (GO) combinado con TiO_2 emite un transporte de electrones múltiple eficiente desde el cátodo oscuro hasta la molécula de CO_2 adsorbida en la superficie, lo que resultó en la mayor FE ($\sim 95\%$) alcanzada hasta la fecha para conversión de CO_2 por vía fotoelectroquímica en productos líquidos. [12]

Recientemente, en el año 2022 se encuentra un estudio que emplea fotoánodos de nanopartículas de TiO_2 sintetizadas en medio supercrítico (SC- TiO_2) iluminados con luces LED UV (100 mW cm^{-2}) y empleando como cátodo una placa de Cu. Los principales productos que se obtienen son CH_3OH y C_2H_4 . Los resultados muestran que el rendimiento de la reacción mejora con la irradiación UV para C_2H_4 ($r = 147,4 \mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$; FE = 46,6 %) y CH_3OH ($r = 4,72 \mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$; FE = 15,3 %) en comparación con el rendimiento del sistema a oscuras (C_2H_4 : $r = 24,2 \mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ y FE = 38,2%; CH_3OH no detectado), lo que puede atribuirse a las densidades de fotocorriente alcanzadas con luz, afectando a la selectividad de la reacción. [24]

4.2 Ánodo oscuras/Fotocátodo

Esta configuración es menos frecuente (19 % del total de trabajos englobados en las diferentes configuraciones) y ha dado lugar a peores resultados como se observa en la tabla 3 del anexo debido a que las reacciones se llevan a cabo en la misma superficie, es decir, se debe tener un material sensible a la luz y, a su vez, selectivo para conversión de CO_2 . En consecuencia, existen menos trabajos que emplean esta configuración con respecto al caso anterior, debido principalmente a que la banda de valencia de los semiconductores tipo p no cubre la oxidación del H_2O y se requiere un potencial de polarización. Además, estos materiales suelen ser caros, tóxicos e inestable. Los principales compuestos obtenidos son de dos electrones, como el CO y el HCOOH. Se ha demostrado que cuando se emplea un fotocátodo de p-InP dopado con metales (Pb, Ag, Au, Pd, Cu y Ni) y una lámina de Pt como ánodo se aplicó a $-2,5 \text{ V vs SCE}$, la eficiencia es baja, por lo que es necesario seguir mejorando la eficiencia del fotocátodo. [5]

En cualquier caso, existen estudios donde se lleva a cabo la reacción fotoelectroquímica de reducción de CO_2 a CH_3OH impulsada por energía solar utilizando una película delgada de calcopirita p-CuInS₂ como fotocátodo. La película delgada de CuInS₂ se fabrica mediante electrodeposición de una capa de aleación de Cu-In seguida de sulfurización. Con iones de piridinio como cocatalizador, la reducción fotoelectroquímica de CO_2 a CH_3OH se da con una FE del 97 % a -0,54 V (vs. SCE).

También se ha estudiado el efecto del pH del electrolito en el rendimiento del proceso. Para un potencial de -0,54 V (vs. SCE) y un tiempo de reacción de 10h, la concentración de CH_3OH es 0,50, 1,18 y 0,50 mM a pH 4,0, 5,2 y 5,8, respectivamente. En otras palabras, la concentración máxima de CH_3OH se obtiene a pH 5,2. Esto se justifica por la solubilidad del CO_2 y la concentración de iones de piridinio. La solubilidad del CO_2 se reduce con la disminución del pH, mientras que la concentración de iones de piridinio disminuye con el aumento del pH.

Finalmente se encuentran varios estudios sobre electrodos semiconductores tipo p, en los que se compara utilizando p-GaAs y fosforo de indio (p-InP) como fotocátodos y Pt como ánodo oscuro. Los principales productos del CO_2 fueron CO y HCOOH. Los potenciales de inicio de la corriente fotocatódica en el electrolito a base de metanol fueron de alrededor de -1,2 y -0,8 V vs Ag/AgCl con electrodos de p-GaAs y p-InP, respectivamente. La máxima FE para CO: 41,5% a -2,4 V para el fotocátodo p-InP y 24,9 para el fotocátodo de p-GaAs. En el caso del HCOOH se encuentra una FE de 14 % para p-GaAs y un 15 % para p-InP. Se encontró que el electrodo de p-InP tipo p es más efectivo que el p-Si y el p-GaAs para la reducción fotoelectroquímica de CO_2 .

4.3 Fotoánodo/Fotocátodo

En esta configuración, donde ambos electrodos están iluminados, se ve un creciente interés en los últimos 10 años (ver Tabla 4 del Anexo), representando el 31 % de utilización (figura 9) de reactores PEC para conversión de CO_2 , debido a que se busca desarrollar un sistema fotoelectroquímico que no necesite un aporte de energía externo (aparte de la iluminación de los fotoelectrodos). El primero de ellos se ha desarrollado en el año 2013 y consiste en la producción de HCOOH a partir de CO_2 y H_2O . Se logró sin polarización eléctrica externa mediante la combinación de un fotocátodo híbrido de un semiconductor/metal-complejo InP/[RuCP] con un fotoánodo reducido de SrTiO₃ (r-STO). El valor de STF mejoró de 0,03 % a

0,14 % en comparación con un sistema anterior que utilizaba un fotoánodo de TiO_2 . Una mejor transferencia de electrones del fotoánodo al fotocátodo es la principal causa de la mejora observada, debido a una mayor diferencia en la posición de energía de banda entre r-STO y InP. Dado que r-STO mostró una alta selectividad de oxidación de H_2O incluso en presencia de formiato, se desarrolló un dispositivo inalámbrico r-STO/InP/[RuCP] que permitió llevar a cabo la reducción de CO_2 en un reactor de un compartimento sin membrana de intercambio de protones, con un valor de STF del 0,08 % para HCOONa . [25]

Dos años más tarde se desarrolla un fotocátodo de óxido de níquel (NiO) basado en un complejo de porfirina-renio (Re) para la reducción de CO_2 . El fotocátodo obtuvo una fotocorriente de $20\mu\text{A cm}^{-2}$ y una eficiencia de conversión de fotones incidente en electrones (IPCE) de 0.91 % bajo iluminación de luz visible ($\lambda = 430 \text{ nm}$), alcanzando una FE del 6,2 % para CO. La estabilidad del fotocátodo no fue ideal ya que la fotocorriente fue prácticamente nula después de la iluminación durante 50 h. La estabilidad se consiguió mejorar mediante la cosensibilización de un tinte de porfirina pura, y este dispositivo mantuvo una fotocorriente de hasta el 50 % del valor inicial después de la iluminación de la luz durante 115 h. Sin embargo, la FE del sistema de cosensibilización fue solo del 1,15 %. Este trabajo representa el primer ejemplo de la inmovilización del fotosensibilizador y el catalizador en NiO como fotocátodo en una celda PEC para reducción de CO_2 . Para mejorar el rendimiento del sistema, se sintetizó una supramolécula de catalizador Re-fotosensibilizador de Ru (RuRe) que también se usó para sensibilizar al NiO para la reducción de CO_2 . Con este material, la FE correspondiente (3-5 h) mejoró al 98 % para el H_2 y fue del 6.2 % para el CO con un potencial de polarización de -1,25 V vs Ag/AgNO_3 bajo iluminación de luz visible ($\lambda > 460 \text{ nm}$). [13]

En el 2016 se demuestra la actividad fotoelectroquímica de reducción de CO_2 de un fotocátodo basado en un fotocatalizador de complejo metálico supramolecular Ru (II)-Re(I) inmovilizado en un electrodo de NiO (NiO-RuRe). Este fotocátodo de NiO-RuRe generó CO con alta selectividad en función de la cantidad de RuRe inmovilizado. Una celda fotoelectroquímica compuesta por un fotocátodo de NiO-RuRe y un fotoánodo de CoOx/TaON mostró actividad para la reducción de CO_2 impulsada por luz visible para generar CO y O_2 , con la ayuda de un bias eléctrico externo (0,3 V). Con estas condiciones se obtuvo una FE del 68 % para CO. Este es el primer ejemplo de una celda fotoelectroquímica basada en fotocatalizadores moleculares y semiconductores para la reducción de CO_2 impulsada por luz visible utilizando agua como reductor (figura 13). [14]

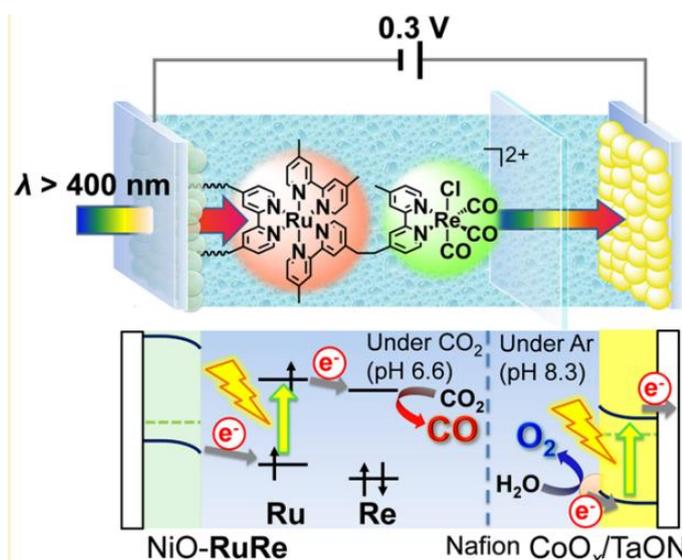


Figura 13. Esquema de la celda fotoelectroquímica híbrida con configuración Z-scheme. [14]

En el año 2017 se encuentra la primera celda fotoelectroquímica construida con el fotocatalizador molecular Ru (II)-Re(I) (RuRe /CuGaO₂) para lograr la reducción de CO₂ utilizando únicamente luz visible como fuente de energía y agua.

Se empleó con éxito un electrodo semiconductor tipo p para construir un nuevo fotocátodo híbrido con un fotocatalizador supramolecular Ru (II)-Re(I) (RuRe /CuGaO₂). El fotocátodo RuRe /CuGaO₂ mostró actividad fotoelectroquímica para la conversión de CO₂ a CO en una solución electrolítica acuosa. La combinación de este RuRe /CuGaO₂ y un fotoánodo de CoO_x/TaON permitió la reducción catalítica de CO₂ impulsada por luz visible utilizando agua como reductor para producir CO y O₂ sin aplicar ningún voltaje de polarización externa. [15] La FE total de la reacción catódica, incluida la evolución de H₂ fue del 72 %, mientras que la de la reacción anódica fue del 70 %. En general, se obtuvo una FE de 81 % para CO+H₂.

Estos resultados dieron lugar a continuas investigaciones empleando este tipo de materiales en el año 2018, donde se encuentran varios ejemplos con un fotocatalizador supramolecular de Ru (II)-Re(I) y un fotosensibilizador redox de Ru (II). Se depositaron con éxito en un electrodo de NiO mediante el uso de grupos de anclaje de ácido metilfosfónico y la polimerización electroquímica de los grupos de vinilo del ligando de los complejos. Este nuevo fotocátodo molecular, poli-RuRe/NiO, adsorbió una mayor cantidad de complejos metálicos en comparación con uno que usa solo grupos de anclaje de ácido fosfónico de metilo. Por consiguiente, la estabilidad de los complejos en el electrodo de NiO se mejoró

notablemente. El material poli-RuRe/NiO actuó como fotocátodo para la conversión fotoelectrocatalítica de CO₂ a -0,7 V vs Ag/AgCl bajo irradiación de luz visible en una solución acuosa. El uso de este fotocátodo produjo aproximadamente 2,5 veces más CO, y su FE total de los productos de reducción mejoró del 57 % al 85 % en comparación con el material RuReP/NiO. [16]

Con el objetivo de seguir avanzando en el desarrollo de esta configuración novedosa, en 2021 se pueden ver nuevos conocimientos en sistemas fotoelectroquímicos de este tipo. Por ejemplo, se diseñaron y fabricaron nuevas células fotoelectrocatalíticas, en las que los fotocátodos se prepararon a partir de una espuma de Ni recubierta con una película semiconductor de TiO₂. El fotocátodo de CHO/NH₂/Ni con complejos de imina muestra más actividad que el de NH₂/TiO₂/Ni debido a su mejor absorción de luz y transporte electrónico. La actividad del electrodo NH₂/TiO₂/Ni con complejos de amina es mayor que la de TiO₂/Ni debido a su mejor adsorción de CO₂. La mayor productividad de CH₃OH en la célula fotoelectrocatalítica se obtuvo con CHO/NH₂/TiO₂/Ni, alcanzando una FE del 60.8 % utilizando luz solar simulada (lámpara Xe de 300W) con un potencial aplicado de -0.4 V vs SCE y utilizando BiVO₄ como fotoánodos. Por otra parte, se demostró que la introducción de ligandos covalentes podría disminuir la resistencia de los fotoelectrodos, lo que haría mejorar aún más su capacidad de transferencia de electrones. Por lo tanto, los nuevos fotocátodos de TiO₂ soportados por espumas de Ni y funcionalizados con aminas ofrecen muchas ventajas, como su no toxicidad, mejor conductividad y mejor transferencia de electrones. [26]

4.4 Tándem/híbrido

Este tipo de configuración es menos frecuente que las anteriores, ya que este tipo de celdas se encuentran aún en desarrollo. En cualquier caso, en la tabla 5 del anexo se pueden ver algunos ejemplos que utilizan esta estrategia. Es importante destacar que en este trabajo nos centramos en procesos de conversión de CO₂, aunque esta configuración también se emplea para procesos de generación de H₂. La producción práctica de combustible a gran escala a partir de CO₂ mediante esta configuración necesita el desarrollo de un dispositivo único capaz de reducir el CO₂ utilizando únicamente energía solar y agua como fuente de electrones.

Un estudio de 2016 trata de imitar la fotosíntesis natural de convertir CO₂ en combustibles útiles y almacenar energía solar en forma de energía química. Aquí se muestra un sistema

compuesto por un fotocátodo de ZnO/ZnTe de tres capas decorado con oro (Au) y una celda solar de perovskita en configuración tándem (figura 14). El ensamblaje permite la recolección efectiva de luz de fotones de mayor energía ($> 2,14$ eV) del fotocátodo del lado frontal y fotones de menor energía ($> 1,5$ eV) de la celda solar de perovskita colocada en el lado posterior. Este sistema representa un ejemplo de un dispositivo tándem fotocátodo-fotovoltaico que funciona bajo la luz solar sin polarización externa para la conversión selectiva de CO_2 . Mostró una eficiencia constante de STF para CO superior al 0,35 %, incluido el H_2 como producto secundario. [18]

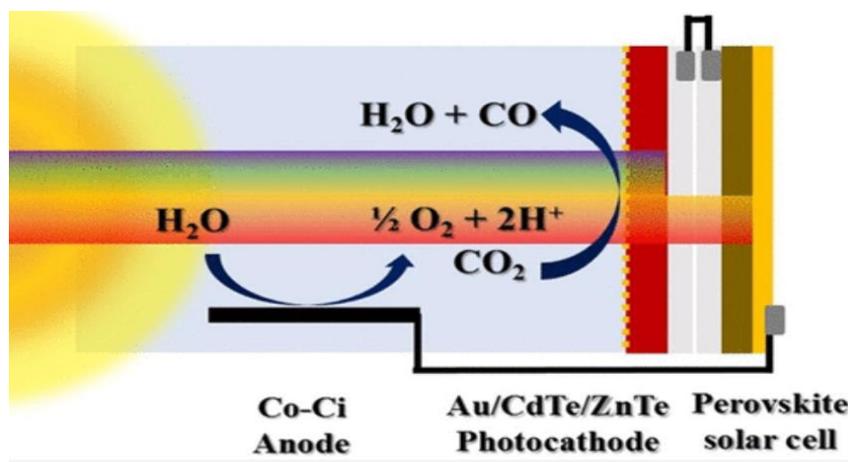


Figura 14. Esquema de una celda en tándem compuesta por un fotocátodo de Au/CdTe/ZnTe-celda solar de perovskita-ánodo de bicarbonato de cobalto (Co-Ci). [18]

En 2017 también se desarrollan reactores tipo tándem para convertir CO_2 a CO junto con la oxidación anódica de sustratos orgánicos que tienen un valor económico más alto que el dióxígeno. Esta afirmación se demuestra mediante 3 h de conversión sostenida de CO_2 en CO en un cátodo de cobre-indio con una densidad de corriente de $3,7 \text{ mA cm}^{-2}$ y FE >70 %. [19]

En 2020 se estudia una disposición de tipo fotovoltaica-fotocátodo. Los fotones de longitud de onda larga fueron absorbidos por un módulo fotovoltaico de perovskita. Esta celda híbrida de Cu_2O /perovskita obtuvo una eficiencia del 2,5 %. Para la reducción de CO_2 , se construyó un dispositivo fotovoltaico-fotoelectroquímico en tándem acoplando dos celdas fotovoltaicas de perovskita semitransparentes con un fotocátodo de Si, logrando un valor de STF del 3,5 % para CO.

4.5 Comparación de las FE para los principales productos de reducción en función de la configuración del reactor

Con el objetivo de comparar los diferentes trabajos estudiados, las figuras 16, 17 y 18 muestran la evolución de la FE en función del tipo de configuración para los productos principales de reducción (CO , CH_3OH y HCOOH) reportados en literatura en los últimos diez años. La numeración de la leyenda se corresponde con cada una de las referencias estudiadas. Asimismo, la tabla 2 recoge las principales ventajas y desventajas de cada configuración.

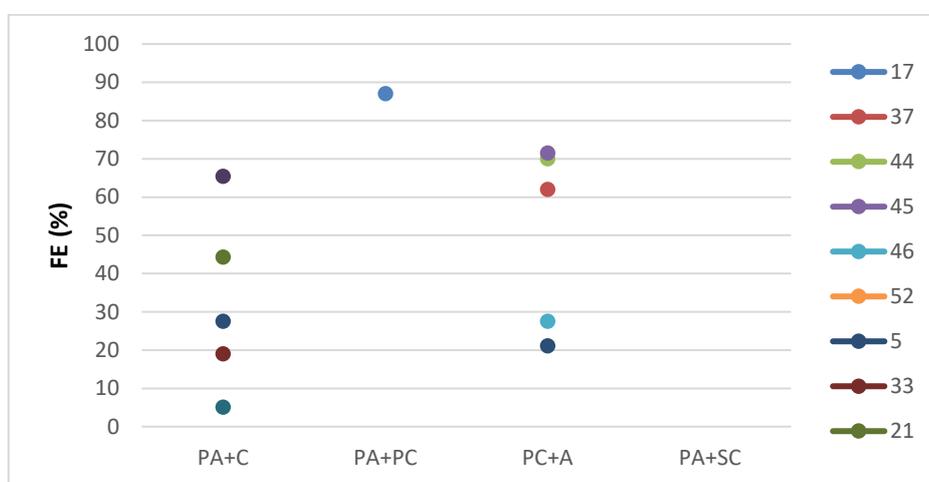


Figura 15. FE para HCOOH con diferentes configuraciones de celdas en PEC.

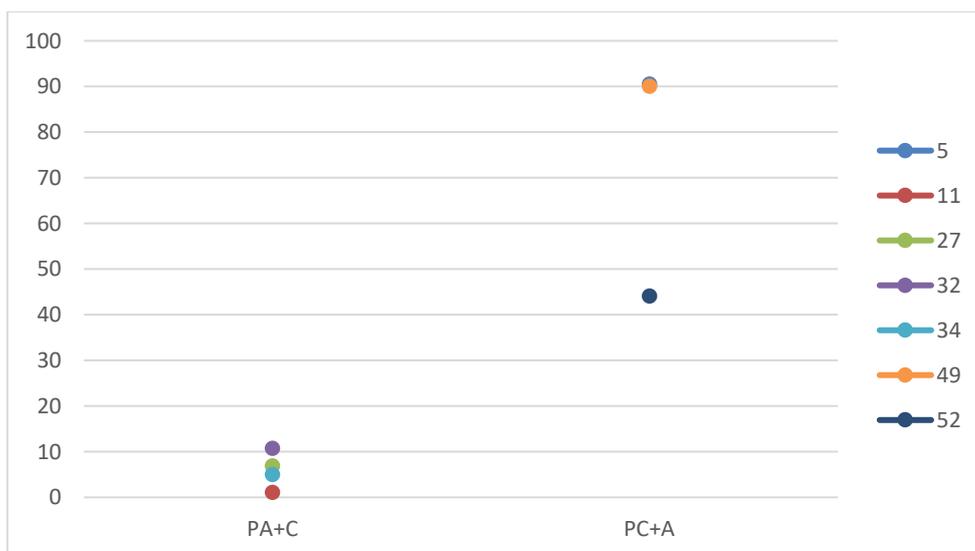


Figura 16. FE para CH_3OH con diferentes configuraciones de celdas en PEC.

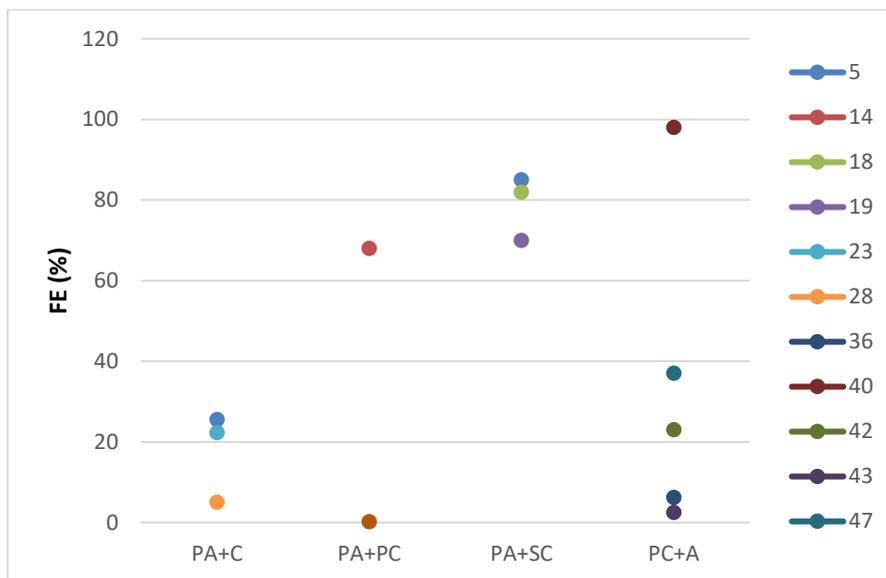


Figura 17. FE para CO con diferentes configuraciones de celdas en PEC.

En el primer caso (figura 15), se puede ver que la FE más alta (87 %) reportada para convertir CO_2 en HCOOH se obtiene con la configuración fotoánodo/fotocátodo (PA+PC), aunque no esta estrategia no es comúnmente reportada para este producto. Para el resto de configuraciones como fotoánodo/cátodo (PA+C) y ánodo/fotocátodo (PC+A), los valores de FE para este producto varían entre 5 % - 65 % y 21% - 71 %, respectivamente. En general, la combinación con mayor FE para HCOOH es PC+A.

En el segundo de los casos (figura 16), la FE hacia CH_3OH se mejora con la configuración PC+A (FE: 27 % - 87 %), mientras que con la configuración PA+C se obtienen FE bastante más limitadas (1 % - 16 %). Para el resto de las configuraciones no se encuentran datos de FE para este producto.

El último caso (figura 17) muestra datos para la conversión fotoelectrocatalítica de CO_2 en CO, encontrando estudios con todas las configuraciones. La configuración PA+PC ha permitido obtener FE en el rango 14 % - 52 %, mientras que para tipos de reactores PC+A se han conseguido eficiencias mayores (FE: 6.2 % - 98 %). Peores resultados han sido alcanzados (FE: 0.6 % - 30 %) para la configuración PA+C. Cabe destacar que este producto ha sido reportado empleando una configuración híbrida de tipo fotoánodo/celda solar (PA+SC), alcanzando notables FE (70 % - 85 %).

En cualquier caso, es importante tener en cuenta que estos valores de FE dependen no únicamente de la configuración del reactor, sino también de la configuración de los fotoelectrodos, materiales, condiciones experimentales, fuente de luz e intensidad y diseño del reactor, entre otros, como se ha descrito anteriormente.

Tabla 2. Ventajas y desventajas para cada configuración.

Configuración	Ventajas	Desventajas
Fotoánodo/cátodo oscuro	<ul style="list-style-type: none"> -Configuración más sencilla ya que depende de la actividad del fotoánodo y del cátodo de forma independiente (diferentes superficies). -Reduce las necesidades energéticas externas del proceso en comparación con sistemas electroquímicos. -Se utilizan semiconductores de tipo n. Este se ha considerado un material de bajo coste y respetuoso con el medio ambiente. -Consigue mejorar la reducción de CO₂ a CH₃COOH, C₂H₅COOH, CH₃OH, C₂H₅OH. -Una de las mejores combinaciones (Cu/TiO₂) da lugar a altas FE. -Altas FE para CH₄ con cátodos basados en Cu. -El flujo extra de electrones generado en el fotoánodo por la luz proporciona un potencial negativo adicional para la reducción del CO₂. 	<ul style="list-style-type: none"> -Bajas FE para CO. -Bajas FE para CH₃OH. -Necesidad de aplicar voltaje externo.

<p>Ánodo oscuro/Fotocátodo</p>	<ul style="list-style-type: none"> -Utilizando GDEs como fotocátodo se consigue optimizar la eficiencia del sistema. -Altas FE para HCOOH. -Altas FE para CO. 	<ul style="list-style-type: none"> -El material utilizado como fotocátodo tiene que ser fotoactivo y selectivo, es decir el fotocátodo debe de absorber luz y reducir el CO₂ en la misma superficie. -La banda de valencia de los semiconductores tipo p no cubre la oxidación del H₂O, y se requiere un potencial de polarización -Se obtienen normalmente productos de dos electrones y la eficiencia del sistema es baja.
<p>Fotoánodo/Fotocátodo</p>	<ul style="list-style-type: none"> -No es necesario ningún aporte externo de energía (excepto iluminación de los electrodos). -Altas FE para HCOOH. -Altas FE para CO. 	<ul style="list-style-type: none"> -La FE es limitada en algunos casos debido a la reacción competitiva para la formación de H₂.
<p>Tándem/híbrido</p>	<ul style="list-style-type: none"> -Funciona bajo la luz solar sin aporte energético adicional. -La parte fotovoltaica se ocupa de la generación de electrones necesaria para mejorar la conversión de CO₂. -Altas FE para CO. 	<ul style="list-style-type: none"> -Baja eficiencia. -Limitación en la selección de materiales. -Pérdidas de resistencia que reducen la eficiencia de la celda. -El coste puede aumentar debido al precio a la celda fotovoltaica.

5. Conclusiones y perspectivas futuras

La fotoelectroreducción es una prometedora alternativa tecnológica que puede ayudar a paliar la problemática del CO₂, reduciendo el consumo energético de los métodos electroquímicos para la transformación de CO₂ en productos químicos mediante la utilización de una fuente de luz. Este trabajo se centra en estudiar los últimos avances disponibles en la literatura en el desarrollo de reactores fotoelectroquímicos con diferentes configuraciones en los últimos 10 años.

Para este proceso, se utilizan principalmente cuatro tipos de configuraciones del reactor. Entre ellas, la que emplea fotoánodos y cátodos a oscuras (42 % de utilidad en los últimos 10 años) es la más extendida, debido a que se separa la reducción de CO₂ (cátodo a oscuras) de la absorción de luz (fotoánodo). Esto conduce a una configuración más sencilla que reduce las necesidades energéticas externas del proceso. Además, el tipo de semiconductor en esta configuración es de tipo n, el cual se considera un material de bajo coste y respetuoso con el medio ambiente. Tras analizar los resultados reportados y teniendo en cuenta los valores de FE alcanzados para productos como CO, HCOOH, CH₄, CH₃OH o HCHO (67 % para CH₄, 60 % para CO, por ejemplo), se puede asumir que la configuración fotoánodo/cátodo oscuro representa la alternativa más eficiente y en la que se podrían enfocar estudios próximos.

La configuración ánodo/fotocátodo también se ha reportado comúnmente, pero en menor medida (19 %) en este tipo de procesos. Aunque se alcancen altas FE para productos como HCOOH, CO y CH₃OH, en esta configuración el material utilizado como fotocátodo tiene que ser fotoactivo y selectivo (en la misma superficie) y los materiales suelen ser caros, tóxicos e inestables además de no ser capaces de producir compuestos muy reducidos a partir del CO₂.

Otra alternativa eficiente para la disposición de los fotoelectrodos es la configuración fotoánodo/fotocátodo (ambos iluminados). Esta configuración, a diferencia de las otras dos, permite llevar a cabo la reducción de CO₂ con H₂O sin un aporte eléctrico externo (idealmente), aunque es necesario mejorar las propiedades ópticas de materiales fotoactivos para mejorar el proceso global.

En cuanto a la configuración tándem, ésta no necesita aporte energético externo debido a la utilización de la tecnología fotovoltaica. Sin embargo, esto implica un aumento del coste

Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

asociado al diseño del reactor. En esta configuración, es preciso distinguir entre el uso de una capa fina acoplada en el fotoánodo y los paneles fotovoltaicos utilizados como fuente eléctrica externa al reactor. Este tipo de sistemas se encuentra aún en desarrollo y su eficiencia actualmente es baja debido a limitación en la selección de materiales y pérdidas de resistencia que reducen la eficiencia de la celda.

Aunque este trabajo se centra en la configuración del reactor basada en los (foto)electrodos, es importante destacar que el diseño del mismo también representa un aspecto fundamental. Este debe realizarse sobre una evaluación de diferentes factores, como fuente de luz, configuración geométrica, material de construcción, intercambio de calor, características de mezcla y flujo.

6. Bibliografía

- [1] NOAA Research. "National Centers for Environmental Information. Annual 2022 Global Climate Report." Disponible en 31 de agosto de 2022, en: <https://www.ncei.noaa.gov/access/monitoring/monthly-report/global/202113>
- [2] Amol U, Chang Woo Kim, Minh-Tri Nguyen-Le and Young Soo Kang. General Review on the Components and Parameters of Photoelectrochemical System for CO₂ Reduction with in Situ Analysis. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019, 7, 7431-7455.
- [3] Global Energy Review: CO₂ Emissions in 2021. "Parto f Global Energy Review." Disponible en 31 de agosto de 2022, en <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-co2-emissions-in-2021-2>
- [4] World Meteorological Organization (WMO) Greenhouse Gas Bulletin, 2020. "The State of Greenhouse Gases in the Atmosphere Based on Global Observations through 2021". (14), pp 1- 8, ISSN: 2078-0796.
- [5] Sergio Castro, Jonathan Albo, and Angel Irabien. "ACS Sustainable Chemistry & Engineering" 2018 6 (12), 15877-15894." 10.1021/acssuschemeng.8b03706
- [6] Tram Dang, Aaron Sathrum, Jesse D Froehlich. "Photochemical and photoelectrochemical reduction of CO₂." *Annual Review of Physical Chemistry*. 63:41-569. 10.1146/annurev-physchem-032511-143759.
- [7] Ya Liu, Shengjie Bai, Feng Wang, Yubin Chen. "Photoelectrochemical technology for solar fuel generation, from single photoelectrodes to unassisted cells: a review." *Environmental Chemistry Letters*. 20, 1169-1192 (2022). 10.1007/s10311-021-01364-y
- [8] Ong, W. J.; Putr, i, L. K.; Tan, Y. C.; Tan, L. L.; Li, N.; Ng, Y. H.; Wen, X.; Chai, S. P. "Unravelling charge carrier dynamics in protonated g-C₃N₄ interfaced with carbon nanodots as co-catalysts toward enhanced photocatalytic CO₂ reduction: A combined experimental and first principles DFT study." *Nano Res*. 2017, 10 (5), 1673-1696.
- [9] Neha Nandal, Suman L Jain. "A review on progress and perspective of molecular catalysis in photoelectrochemical reduction of CO₂." *Coordination Chemistry Reviews*. 451, 15 2022, 214271. 10.1016/j.ccr.2021.214271
- [10] Juliana Ferreira de Brito, Joao Angelo Lima Perini, Siglinda Perathoner, Maria Valnice Boldrin Zanoni. "Turning carbon dioxide into fuel concomitantly to the photoanode-driven process of organic pollutant degradation by photoelectrocatalysis." *Electrochimica Acta*. 306, 2019, 277-284. 10.1016/j.electacta.2019.03.134
- [11] Liwen Wang, Yan Wei, Ran Fang, Jinyuan Wang, Xiaogang Yu, Jiazang Chen, Huanwang Jing. "Photoelectrocatalytic CO₂ reduction to ethanol via graphite-supported and functionalized TiO₂ nanowires photocathode." *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry*. 391, 2020, 112368. 10.1016/j.jphotochem.2020.112368.
- [12] Myung Jong Kang, Chang Woo Kim, Hyan Gil Cha, Amol U. Pawar, Young Soo Kang. "Selective liquid chemicals on CO₂ reduction by energy level tuned rGO/TiO₂ dark cathode with BiVO₄ photoanode." *Applied Catalysis B: Environmental*. 295, 2021, 120267. 10.1016/j.apcatb.2021.120267.
- [13] Haining Tian. "Molecular Catalyst Immobilized Photocathodes for Water/Proton and Carbon Dioxide Reduction." 2015, 67. 10.1002/cssc.201500983
- [14] Go Sahara, Hiromu Kumagai, Kazuhiko Maeda, Nicolas Kaeffer, Vincent Artero, Masanobu Higashi, Ryu Abe and Osamu Ishitani. "Photoelectrochemical Reduction of CO₂ Coupled to Water Oxidation Using a Photocathode with a Ru (II) -Re (I) Complex Photocatalyst and a CoOx/TaON Photoanode". *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 14152-14158. 10.1021/jacs.6b09212
- [15] Hiromu Kumagai, Go Sahara a, Kazuhiko Maeda, Masanobu Higashi, Ryu Abe b and Osamu Ishitan. "Hybrid photocathode consisting of a CuGaO₂ p-type semiconductor and a Ru (II)-Re (I) supramolecular photocatalyst: non-biased visible-light-driven CO₂ reduction with water oxidation." *Chem. Sci.*, 2017, 8, 4242-4249. 10.1039/C7SC00940B.

- [16] Ryutaro Kamata, Hiromu Kamagai, Yasuomi Yamazaki, Go Sahara and Osamu Ishitani. "Photoelectrochemical CO₂ Reduction Using a Ru (II)–Re (I) Supramolecular Photocatalyst Connected to a Vinyl Polymer on a NiO Electrode." *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, 11, 6, 5632–5641. 10.1021/acsami.8b05495.
- [17] Ryutaro Kamata, Hiromu Kumagai, Yasuomi Yamazaki, Masanobu Higashi, Ryu Abe and Osamu Ishitani. "Durable photoelectrochemical CO₂ reduction with water oxidation using a visible-light driven molecular photocathode." *J. Mater. Chem. A*, 2021, 9, 1517-1529. 10.1039/D0TA07351B
- [18] Youn Jeong Jang, Inyoung Jeong, Jaehyuk Lee, Jinwoo Lee, Min Jae Ko and Jae Sung Lee. "Unbiased Sunlight-Driven Artificial Photosynthesis of Carbon Monoxide from CO₂ Using a ZnTe-Based Photocathode and a Perovskite Solar Cell in Tandem." *ACS Nano* 2016, 10, 7, 6980–6987. 10.1021/acsnano.6b02965.
- [19] Tengfei Li, Yang Cao, Jingfu He and Curtis P. Berlinguette. "Electrolytic CO₂ Reduction in Tandem with Oxidative Organic Chemistry." *ACS Cent. Sci.* 2017, 3, 7, 778–783. 10.1021/acscentsci.7b00207.
- [20] Velammal Palanichamy, David M. Hess, William M. Burke IV, Mourad Frites, McMahan L. Gray and Shahed U.M. Khan. "Reduction of CO₂ to methanol in photoelectrochemical cell: CM-n-TiO₂/Cu." *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 2044-2049. 10.1039/C3TA14408A.
- [21] Ganesan Magesh, Eun Sun Kim, Hyun Joon Kang, Marimuthu Banu, Jae Yul Kim, Jin Hyun Kim and Jae Sung Lee. "A versatile photoanode-driven photoelectrochemical system for conversion of CO₂ to fuels with high faradaic efficiencies at low bias potentials." *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 2044-2049. 10.1039/C3TA14408A.
- [22] Jin Hyun Kim, Ganesan Magesh, Hyun Joon Kang, Marimuthu Banu, Ju Hun Kim, Jinwoo Lee, Jae Sung Lee. "Carbonate-coordinated cobalt co-catalyzed BiVO₄/WO₃ composite photoanode tailored for CO₂ reduction to fuels." *Nano Energy*. 15, 2015, 153-163. 10.1016/j.nanoen.2015.04.022.
- [23] Chang, X.; Wang, T.; Zhang, P.; Wei, Y.; Zhao, J.; Gong, J. "Stable aqueous photoelectrochemical CO₂ reduction by a Cu₂O dark cathode with improved selectivity for carbonaceous products. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2016, 55, 8840–8845.
- [24] Ivan Merino-Garcia, Sergio Castro, Angel Irabien, Ignacio Hernández, Verónica Rodríguez, Rafael Camarillo, Jesusa Rincón, Jonathan Albo. "Efficient photoelectrochemical conversion of CO₂ to ethylene and methanol using a Cu cathode and TiO₂ nanoparticles synthesized in supercritical medium as photoanode". *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 10, 2022, 107441. 10.1016/j.jece.2022.107441
- [25] G. Sáhara, H.Kumagai, K.Maeda,n. kaeffer, V.Artero, M. Higashi, rAbe, O. Ishitani. "Photoelectrochemical Reduction of CO₂ Coupled to Water Oxidation Using a Photocathode with a Ru (II)–Re(I) Complex Photocatalyst and a CoOx/TaON Photoanode." *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 42, 14152–14158. 10.1021/jacs.6b09212
- [26] Takeo Arai, Shunsuke Sato, Tsutomu Kajino and Takeshi Morikawa. "Solar CO₂ reduction using H₂O by a semiconductor/metal-complex hybrid photocatalyst: enhanced efficiency and demonstration of a wireless system using SrTiO₃ photoanodes." *s. Energy Environ Sci* 6:1274–1282. 10.1039/C3EE24317F
- [27] Peng, Y. P.; Yeh, Y. T.; Shah, S. I.; Huang, C. P. "Concurrent photoelectrochemical reduction of CO₂ and oxidation of methyl orange using nitrogen doped TiO₂." *Appl. Catal., B* 2012, 123–124, 414–423.
- [28] Kim, C. W.; Kang, M. J.; Ji, S.; Kang, Y. S. "Artificial photosynthesis for formaldehyde production with 85 % of faradaic efficiency by tuning the reduction potential." *ACS Catal.* 2018, 8, 968– 974.
- [29] Jéssica Oliveira, Roberta Silva, Gelson TST da Silva, Juliana Torres, Abbas Vali, Caue Ribeiro, Krishnan Rajeshwar, Luís Ruotolo. "Copper vanadates: Targeted synthesis of two pure phases and use in a photoanode/cathode setup for selective photoelectrochemical conversion of carbon dioxide to liquid fuel." *Materials Research Bulletin*. 149, 2022, 111716. 10.1016/j.materresbull.2021.111716
- [30] Kim, J. H.; Magesh, G.; Kang, H. J.; Banu, M.; Kim, J. H.; Lee, J.; Lee, J. S. "Carbonate-coordinated cobalt co-catalyzed BiVO₄/WO₃ composite photoanode tailored for CO₂ reduction to fuels". *Nano Energy* 2015, 15, 153–163.
- [31] Cheng, J.; Zhang, M.; Wu, G.; Wang, X.; Zhou, J.; Cen, K. "Optimizing CO₂ reduction conditions to increase carbon atom conversion using a Pt-RGO||Pt-TNT photoelectrochemical cell". *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2015, 132, 606–614.

Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

- [32] Donglai Pan, Xingyu Ye, Yingnan Cao, Sai Zhu, Xiaofeng Chen, Ming Chen, Dieqing Zhang, Guisheng Li. "Photoanode driven photoelectrocatalytic system for CO₂ reduction to formic acid by using CoOx cathode." *Applied Surface Science*. 511, 2020, 145497. 10.1016/j.apsusc.2020.145497.
- [33] Sergio Castro, Jonathan Albo and Ángel Irabien. "Continuous conversion of CO₂ to alcohols in a TiO₂ photoanode-driven photoelectrochemical system." 95, 2020, 1876-1882. 10.1002/jctb.6315.
- [34] Zhang M, Cheng J, Xuan X, Zhou J y Cen K, "Pt/graphene aerogel deposited on Cu foam as a 3D binder-free cathode for the reduction of CO₂ in liquid chemicals in a TiO₂ photoelectrochemical photoanode-driven photoelectrochemical cell" *Chem Eng J* 322: 22 – 32
- [35] Cheng J, Zhang M, Wu G, Wang X, Zhou J y Cen K, Reducción fotoelectrocatalítica de CO₂ en productos químicos usando óxido de grafeno reducido modificado con Pt combinado con nanotubos de TiO₂ modificados con Pt. *Environ Sci Technol* 48: 7076 – 7084
- [36] Jiongliang Yuan and Cunjiang Hao. "Solar-driven photoelectrochemical reduction of carbon dioxide to methanol at CuInS₂ thin film photocathode." *Solar Energy Materials and Solar cells*. 108, 2013, 170-174. 10.1016/j.solmat.2012.09.024
- [37] Sr. Halmann. "Photoelectrochemical reduction of aqueous carbon dioxide on p-type gallium phosphide in liquid junction solar cells." *Naturalre*1978,275, 115–116. 10.1038/275115a0
- [38] T. Arai, S. Tajima, S. Sato, K. Uemura, t. morikawa, T. "Selective CO₂ conversion to formate in water using a CZTS photocathode modified with a ruthenium complex polymer". *Kajino, química común norte*. 2011, 47, 12664–12666. 10.1039/C1CC16160A.
- [39] B. Kumar, JM Smieja, AF Sasayama, CP Kubiak. Tunable, light-assisted co-generation of CO and H₂ from CO₂ and H₂O by Re (bipy-tbu) (CO)₃Cl and p-Si in non-aqueous médium. *Química común* 2012, 48, 272–274. 10.1039/C1CC16024A.
- [40] Y. Kou, S. Nakatani, G. Sunaglejos, Y. Tachikawa, D. Masui, Cuña T.ada, S. Takagi, DA Tryk, Y. Nabetani, H. Tachibana, H. Inoue, J. "Visible light-induced reduction of carbon dioxide sensitized by a porphyrin–rhenium dyad metal complex on p-type semiconducting NiO as the reduction terminal end of an artificial photosynthetic system." *Catal*. 2014, 310, 57–66. 10.1016/j.jcat.2013.03.025.
- [41] G. Sáhara, R. Abe, M. Higashi, T. Morikawa, K. Maeda, Y. Ueda, O. Ishitani. "Photoelectrochemical CO₂ reduction using a Ru (II)–Re (I) multinuclear metal complex on a p-type semiconducting NiO electrode." *Química común norte*. 2015, 51, 10722–10725. 10.1039/C5CC02403J
- [42] G. Gadimkhani, NR de Tacconi, W. Chanmanée, C. Janaky, K. Rajesh-guerra, química. "Efficient solar photoelectrosynthesis of methanol from carbon dioxide using hybrid CuO–Cu₂O semiconductor nanorod arrays." *Comun*. 2013, 49, 1297–1299. 10.1039/C2CC38068D
- [43] J.W. Jang, S. Cho, G. Magesh, YJ Jang, JY Kim, wy kim, JK Seo, S. Kim, K.H. Sotavento, JS Lee, *Angew*. "Solution Route to Zinc Telluride Films for Application to CO₂ Reduction." *Chem. Int.* ed. 2014, 53, 5852–5857. 10.1002/ange.201310461
- [44] Ganesan Magesh, Eun Sun Kim, Hyun Joon Kang, Marimuthu Banu, Jae Yul Kim, Jin Hyun Kim and Jae Sung Lee. "A versatile photoanode-driven photoelectrochemical system for conversion of CO₂ to fuels with high faradaic efficiencies at low bias potentials." *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 2044–2049. 10.1039/C3TA14408A.
- [45] S. Sato, T. Arai, T. Morikawa, K. Uemura, TM Suzuki, H. Tanaka, T. Kajino, Mermelada. "Selective CO₂ Conversion to Formate Conjugated with H₂O Oxidation Utilizing Semiconductor/Complex Hybrid Photocatalysts." *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 39, 15240–15243. 10.1021/ja204881d
- [46] T. Arai, S. Sato, T. KajinOh, T. "Solar CO₂ reduction using H₂O by a semiconductor/metal-complex hybrid photocatalyst: enhanced efficiency and demonstration of a wireless system using SrTiO₃ photoanodes". *Morikawa, Energía Medio Ambientenorte. Ciencia* 2013, 6, 1274–1282. 10.1039/C3EE24317F

- [47] Ganesan Magesh, Eun Sun Kim, Hyun Joon Kang, Marimuthu Banu, Jae Yul Kim, Jin Hyun Kim and Jae Sung Lee. "A versatile photoanode-driven photoelectrochemical system for conversion of CO₂ to fuels with high faradaic efficiencies at low bias potentials." *J. Mater. Chem. A*, 2014,2, 2044-2049. 10.1039/C3TA14408A.
- [48] Cheng, J.; Zhang, M.; Liu, J.; Zhou, J.; Cen, K. "A Cu foam cathode used as a Pt-RGO catalyst matrix to improve CO₂ reduction in a photoelectrocatalytic cell with a TiO₂ photoanode." *J. Mater. Chem. A* 2015, 3, 12947-12957.
- [49] Kaneco, S.; Katsumata, H.; Suzuki, T.; Ohta, K. "Photoelectrochemical reduction of carbon dioxide at p-type gallium arsenide and p-type indium phosphide electrodes in methanol." *Chem. Eng. J.* 2006, 116, 227-231, 10.1016/j.cej.2005.12.014.
- [50] Petit J.P.; Chartier, P.; Beley, M.; Deville, J.P. "Molecular catalysts in photoelectrochemical cells Study of an efficient system for the selective photoelectroreduction of CO₂: p-Gal or p-GaAs / Ni(cyclam) 2+, aqueous medium." *J. Electroanal. Chem.*, 1989, 269, 267-281, 10.1016/0022-0728(89)85137-X.
- [51] Hirota, K.; Tryk, A.; Yamamoto, T.; Hashimoto, K.; Okawa, M.; Fujishima, A. "Photoelectrochemical reduction of CO₂ in a high-pressure CO₂ + methanol medium at p-type semiconductor electrodes." *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 9834-9843, 10.1021/jp9822945.
- [52] Zhang, M.; Cheng, J.; Xuan, X.; Zhou, J.; Cen, K. "CO₂ synergistic reduction in a photoanode-driven photoelectrochemical cell with a Pt-modified TiO₂ nanotube photoanode and a Pt-reduced graphene oxide electrocathode". *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2016, 4, 6344-6354.
- [53] Su Keun Kuk, Dr. Raushan K Singh, Dr. Dong Heon Nam, Ranjitha Singh, Prof. Dr. Jung-Kul Lee, Prof. Dr. Chan Beum Park. "Photoelectrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Methanol through a Highly Efficient Enzyme Cascade". 56. 2017, 3827-3832. 10.1002/anie.201611379
- [54] Shan-Shan Lie, Qiu-Ju Xing, Ying Chen, Meng Zhu, Xun-Heng Jiang, Shi-Hao Wu, Weili Dai and Jian-Ping Zou. "Photoelectrochemical Degradation of Organic Pollutants Using BiOBr Anode Coupled with Simultaneous CO₂ Reduction to Liquid Fuels via CuO Cathode." *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019, 7, 1, 1250-1259. 10.1021/acssuschemeng.8b04917.
- [55] Yapeng Dong, Rong Nie, Jixian Wang, Xiaogang Yu, Pengcheng Tu, Jiazang Chen, Huanwang Jing. "Photoelectrocatalytic CO₂ reduction based on metalloporphyrin-modified TiO₂ photocathode." *Chinese Journal of Catalysis*. 40, 2019, 1222-1230. 10.1016/S1872-2067(19)63375-9
- [56] Liwen Wang, Yongjian Jia, Rong Nie, Yuqian Zhang, Fengjuan Chen, Zhenping Zhu, Jianguo Wang, Huanwang Jing. "Ni-foam-supported and amine-functionalized TiO₂ photocathode improved photoelectrocatalytic reduction of CO₂ to methanol." *Journal of catalysis*. 349, 2017, 1-7. 10.1016/j.jcat.2017.01.013 Get rights and content
- [57] Dias P, Schreier M, Tilley SD, Luo J, Azevedo J, Andrade L, Bi D, Hagfeldt A, Mendes A, Grätzel M, Mayer MT (2015) "Transparent cuprous oxide photocathode enabling a stacked tandem cell for unbiased water splitting." *Advanced Energy Materials*. 5, Issue 24 1501537. 10.1002/aenm.201501537

7. Anexos

Tabla 3. Sistemas fotoelectroquímicos para conversión de CO₂ empleando una configuración fotoánodo/cátodo oscuro.

Año	Fotoánodo	Cátodo (oscuro)	Fuente de luz e intensidad	Potencial aplicado	Producto(s) obtenidos	Eficiencia	Ref.
2013	CM-n-TiO ₂	Cu	Energía solar	-	CH ₃ OH	STF: 11 % en 20 min.	[20]
	CM-n-TiO ₂	Cu	Energía solar	-	CH ₃ OH	STF: 11 % en 20 min.	[20]
2014	WO ₃	Cu	Luz visible ($\lambda > 420$ nm)	0.55 V* vs Ag/AgCl	CH ₄	FE de 67 % para todos los productos que contienen carbono	[21]
	WO ₃	Cu	Luz visible ($\lambda > 420$ nm)	0.65V* vs Ag/AgCl	CO CH ₄ C ₄ H ₈ C ₂ H ₄ C ₃ H ₈ C ₄ H ₁₀	FE de 71.6 % para todos los productos que contienen carbono	[21]
	WO ₃	Sn/SnO _x	Luz visible ($\lambda > 420$ nm)	0.8 V* vs Ag/AgCl	CO + HCOOH	FE (%): CO + HCOOH: 44.30	[21]
2015	BiVO ₄ /WO ₃	Cu	Iluminación solar: lámpara Xe 300 W	-0.2 V vs SCE	CO e hidrocarburos C ₁ -C ₂	FE (%): 51.9 para CO e hidrocarburos	[22]
	OEC/BiVO ₄ /WO ₃	Cu	Iluminación solar lámpara Xe 300 W	1.23 V* vs RHE	CO e hidrocarburos C ₁ -C ₂	FE (%): 22.4 para CO e hidrocarburos	[22]
2016	WO ₃	Cu ₂ O	100 mW/cm ²	0.75V* vs RHE	CH ₄ H ₂ CO	FE (%): 87.45 para todos los productos carbónicos	[14]
	TiO ₂	Cu ₂ O	AM 1.5 G (100 mW/cm ²)	0.75 V* vs RHE	CO CH ₃ OH H ₂	FE (%): 87.45 (CO+CH ₃ +OH+H ₂)	[15]

2017	TiO ₂	Sn-GDE	AM 1.5 G 100 mW/cm ²	-1.7 V vs Ag/AgCl	CO HCOOH	FE (%) CO:60 HCOO:75	[5]
2018	WO ₃	Cu	500 W Hg lamp (λ > 420 nm)	-1.39 V* vs SCE	CO CH ₄ C ₂ H ₄	FE (%): CO: 0.6 CH ₄ :67 C ₂ H ₄ :2.7	[5]
	WO ₃	Sn/SnO _x	500 W Hg lamp (λ > 420 nm)	-1.34 V* vs SCE	CO HCOOH	FE (%): CO: 15.9 HCOOH: 27.5	[5]
2019	TiO ₂ Nt	ZrO ₂	UV-Vis	1.5V* vs Ag/AgCl	CH ₃ OH	-	[10]
	TiO ₂	Pt	AM 1.5G 100 mW/cm ²	0.75 V* vs RHE	CH ₄ CO CH ₃ OH H ₂	FE (%) CH ₄ : 15.86 CO: 17.05 CH ₃ OH: 0.11	[23]
	TiO ₂	Cu	AM 1.5G 100 mW/cm ²	0.75 V* vs RHE	CH ₄ CO CH ₃ OH H ₂	FE (%) CH ₄ : 27.36 CO: 23.01 CH ₃ OH: 1.11	[23]
	TiO ₂	Cu ₂ O	AM 1.5G 100 mW/cm ²	0.75 V* vs RHE	CH ₄ CO CH ₃ OH H ₂	FE (%) CH ₄ : 54.63 CO: 30.03 CH ₃ OH: 2.79	[23]
	Cu ₂ O	Pt	AM 1.5G 100 mW/cm ²	-0.1 V vs RHE	CH ₄ CO CH ₃ OH H ₂	FE (%) CH ₄ : 35.62 CO: 19.01 CH ₃ OH: 0.34	[23]

	TiO ₂	Pt-rGO/ Cu foam	Xe-arc lamp with 365 nm UV	Potencial de celda = 2 V	CH ₄ CO CH ₃ OH H ₂	nmol h ⁻¹ cm ⁻² HCOOH ~1300 CH ₃ COOH ~700 C ₂ H ₅ COOH~380 CH ₃ OH ~120 C ₂ H ₅ OH ~290 H ₂ ~110	[25]
	Pt modified TiO ₂	Pt modified rGO	300 Xe-arc lamp with λ _{max} = 365 nm UV	2 V*	CH ₄ CO CH ₃ OH H ₂	nmol (h ⁻¹ cm ⁻²) HCOOH ~85 CH ₃ OH ~75 CH ₃ COOH ~275 C ₂ H ₅ OH ~325 H ₂ ~960	[52]
	Nitrogen doped TiO ₂ thin film	Cu	100 W Xe lamp (3.12 mW·cm ⁻²)	2 V* (vs SCE)	CH ₄ CO CH ₃ OH H ₂	FE (%) HCOOH: 5.01 HCOH: 1.04 CH ₃ OH: 5.41 CH ₄ : 7.83	[27]
	BiVO ₄	Cu	300 W Xe arc lamp with 1.5G filter	0.75 V* vs RHE 0.90 V* vs RHE 1.350 V* vs RHE	CH ₄ CO CH ₃ OH H ₂	FE (%): Para 0.75V HCOOH: 65.4 Para 0.90V HCHO: 85.1 Para 1.35 V CH ₃ OH: 6.9 C ₂ H ₅ OH: 4.4	[28]

	WO ₃	Cu	500 W Hg lamp with 420 nm filter	0.55 V* 0.65 V*	CH ₄ CO CH ₃ OH H ₂	FE (%) Para 0.55 V CH ₄ : 42.3 CO: 5.1 C ₂ H ₄ : 4 HCOOH: - Para 0.65 V CH ₄ : 64.6 CO: 2.5 C ₂ H ₄ : 4.5 HCOOH: -	[29]
	Co- Ci/ BiVO ₄ / WO ₃	Cu	500 W Hg lamp with 420 nm filter	0.4 V* vs RHE	CH ₄ CO CH ₃ OH H ₂	FE (%) CH ₄ : 46.8 CO: 1.4 C ₂ H ₄ : 3.7	[30]
	Pt/TiO ₂ /Ti foil	Pt/rGO/ Ni foam	300 W Xe-arc lamp: UV light (365 nm); 10 mW/cm ²)	+2 V* (vs Ag/ AgCl)	CH ₄ CO CH ₃ OH H ₂	-	[31]
2020	TiO ₂ (TNT)	CoO _x	Iluminación solar lámpara Xe de 300 W	-0.85 V vs Ag/AgCl	HCOOH	FE (%): 60.9	[32]
	Pt	TiO ₂	Lámpara de xenón (simulador solar, AM 1.5 G, PLS-SXE300/300UV)	-0.9 V vs SCE	C ₂ H ₅ OH	La eficiencia cuántica de luz de la mejor celda fotoelectrocatalítica a llega a 1.0 % que es 2 veces mejor que la planta natural	[11]
	TiO ₂	Placa de Cu	LED UV (λ = 365 nm; 100 mW cm ⁻²)	-1.8 V vs Ag/AgCl	C ₂ H ₅ OH CH ₃ OH	FE: 16.2 % y EE: 5.2 % para CH ₃ OH y FE: 23.2 % y EE: 6.8 % para CH ₄	[33]
	TiO ₂	Cu ₂ O	AM 1.5G (100	-0.7 V vs	CH ₃ OH	FE (%): 1.1	[11]

Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

			mW·cm ⁻²)	Ag/AgCl			
	TiO ₂	Pt/GA/FC	Lámpara de arco Xe de 300 W (luz UV: 320 nm < λ < 410 nm)	-1.95 V vs Ag/AgCl	HCOOH CH ₃ COOH C ₂ H ₅ COOH	FE (%): HCOOH: 19 CH ₃ COOH: 24 C ₂ H ₅ COOH: 23	[34]
	Pt-TNT	Pt-RGO	Lámpara de arco Xe de 300 W	-1.95 V vs Ag/AgCl	CH ₃ OH	FE (%): 5	[35]
	TiO ₂	Placa de Cu	Lámpara de arco Xe de 300 W (320 nm < λ < 410 nm)	-1.8 vs Ag/AgCl	CH ₃ OH C ₂ H ₅ OH	FE: 16.2% EE: 5.2% para CH ₃ OH FE: 23.2% EE: 6.8% para C ₂ H ₅ OH	[33]
2021	BiVO ₄	GO/TiO ₂	radiación Al Kα y lámpara de He.	-0.4 V (vs. NHE)	HCHO C ₂ H ₅ OH H ₂	FE ~ 95 % Para HCHO+C ₂ H ₅ OH+H ₂	[12]
	BiVO ₄	rGO/TiO ₂	radiación Al Kα y lámpara de He.	-0.8 V (vs NHE)	HCHO C ₂ H ₅ OH H ₂	FE ~ 95 % Para HCHO+C ₂ H ₅ OH+H ₂	[12]
2022	SC-TiO ₂	Cu	LED UV (100 mW cm ⁻²)	C ₂ H ₆ : -0.539 V vs Ag/AgCl CH ₃ OH: -0.589 V vs Ag/AgCl	C ₂ H ₆ CH ₃ OH	FE (%): C ₂ H ₆ : 46.6 CH ₃ OH: 15.3	[29]
	β-Cu ₂ V ₂ O ₇	Cu	Irradiación de luz visible (100 mW cm ⁻²)	C ₂ H ₆ : 1.4 V vs RHE HCOONa: 1.7 V vs RHE	CH ₃ OH HCOONa	FE CH ₃ OH: ~236 μmol cm ⁻² h ⁻¹	[29]

*Potencial del (foto)ánodo

Tabla 4. Sistemas fotoelectroquímicos para conversión de CO₂ empleando una configuración ánodo oscuro/fotocátodo.

Año	Fotoánodo	Cátodo (oscuro)	Fuente de luz e intensidad	Potencial aplicado	Producto(s) obtenidos	Eficiencia	Ref.
2013	Lámina de grafito	p-CuInS ₂	Luz solar simulada	-0.54 V vs SCE	CH ₃ OH	FE (%): 97	[36]
2015	Pt	NiO	Irradiación de luz visible ($\lambda > 400$ nm)	-0.4 V vs Ag/AgCl	HCOOH CO CH ₄ HCHO CH ₃ OH	FE (%): 6.2 para CO	[37]
2017	Varilla de carbono como	p-GaP	Electrolito tamponado, lámpara Xe de Hg, 90 h ($\lambda = 410-750$ nm)	-1 V vs SCE	HCOOH	-	[37]
	carbón vítreo	p-InP dopado con Zn	Ru cocatalizador, luz visible, electrolito de agua purificada, 3 h	-0.6 V vs Ag/AgCl	HCOOH	FE (%): 62	[38]
	Electrodo de platino	H-Si tipo p	MeCN/water, $\lambda = 661$ nm, 2,5 h	-1.9 V vs Fc/Fc ⁺	H ₂ CO	FE (%) 100 para H ₂ +CO	[39]
	Electrodo de platino	díada p-NiO+Zn-porfirina	Re cocatalizador, $\lambda = 430$ nm, Bu ₄ NBF ₄	-	CO	FE (%) 6.2 para CO	[40]
	Electrodo de platino	híbrido p-NiO	Ru ^{II} /Re ^I , $\lambda > 460$ nm, Et ₄ NBF ₄ en DMF/TEOA, 5 h	-1.2 V vs Ag/AgCl	CO	FE (%) 98 para CO	[41]

Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

	Electrodo de platino	p-Cu ₂ O/CuO, nanomatriz de Cu	simulador de luz solar, Na ₂ SO ₄ , 600 s ($\lambda > 420$ nm)	-0.2 V vs RHE	CH ₃ OH	FE (%): 96	[42]
	Electrodo de platino	ZnTe/ZnO nanomatriz/Zn	$\lambda = 420$ nm, KHCO ₃ , 1 h	-0.7 V vs RHE	CO	FE (%): 23	[43]
	Electrodo de platino	Politiofeno-Ag/AgCl cuasi-RE	lámpara halógena, 0,1 M TBAOF ₆ /MeCN, 3 h	-1.5 V vs RHE	CO	FE (%): 2.5	[44]
	Pt/ TiO ₂	híbrido p-InP	complejo de Ru polimérico, luz visible, NaHCO ₃ , 24 h	-	HCOOH	FE (%): 70	[45]
	SrTiO ₃ reducido	híbrido p-InP	complejo de Ru polimérico, $\lambda > 420$ nm, NaHCO ₃ , 3 h	-	HCOOH	FE (%): 71.5	[46]
	WO ₃	Nanopartículas de cobre	$\lambda > 420$ nm, KHCO ₃ , 1 hora	0.7 V* vs RHE	CH ₄ HCOOH	FE (%) 67 para CH ₄ 27,5 para HCOOH	[47]
	CoOx / TaON	híbrido NiO	Ru /Re, $\lambda = 400$ nm, NaHCO ₃	0.3 V* vs RHE	CO	FE (%): 37	[25]
2018	Pt	p-InP	5000 W Xe lamp ($\lambda > 300$ nm)	-2.5 V vs SCE	CO HCOO ⁻	FE (%): CO: 41.5 HCOO ⁻ : 15	[49]
	Pt	p-GaAs	5000 W Xe lamp ($\lambda > 300$ nm)	-2.4 V vs SCE	CO HCOO ⁻	FE (%): CO: 24.9 HCOO ⁻ : 14	[49]
	Pt	p-GaAs	150W Tungsten lamp ($\lambda > 380$ nm)	-1.2 V vs SCE	CO	FE (%): 47	[50]

	Pt	p-GaAs	150W Tungsten lamp ($\lambda > 380$ nm)	-1 V vs SCE	CO	FE (%): 85	[50]
	Pt	p-InP	500 W Xe lamp ($\lambda > 370$ nm)	-1.1 V	CO	FE (%): 89	[51]

*Potencial en el ánodo

Tabla 5. Sistemas fotoelectroquímicos para conversión de CO₂ empleando una configuración fotoánodo/fotocátodo.

Año	Fotoánodo	Fotocátodo	Fuente de luz e intensidad	Potencial aplicado	Producto(s) obtenidos	Eficiencia	Ref.
2013	SrTiO ₃ (r-STO)	InP/[RuCP]	Luz solar simulada ($\lambda > 400$ nm)	-	HCOONa	Eficiencia de fotoconversión 0.14%	[52]
	TiO ₂	InP/[RuCP]		-	HCOONa	Eficiencia de fotoconversión 0.14%	[52]
2015	BiVO ₄	NiO	Irradiación de luz visible ($\lambda = 500$ nm)	-	HCOOH CO	FE (%): 98 para H ₂ 6.2 para CO	[13]
					CO CH ₄ HCHO CH ₃ OH	(0.2% eficiencia del fotocátodo de conversión de fotón a electrón)	
2016	CoOx/TaON	NiO-RuRe	Lámpara Xe 300 W ($\lambda > 400$ nm)	-0.3 V vs Ag/AgCl	CO O ₂ H ₂	FE (%): 68 para CO (tras 60 min de irradiación)	[14]
	CoOx/TaON	NiO-RuRe	300 W Xe lamp ($\lambda > 460$ nm)	-0.7 V vs Ag/AgCl	CO O ₂ H ₂	FE (%): 89 para O ₂ (tras 5 min de irradiación)	[14]
2017	CoOx /TaON	RuRe /CuGaO ₂	Lámpara Xe de 300 W ($\lambda > 460$ nm)	-0.3 V vs Ag/AgCl	CO O ₂ H ₂	FE (%): 81 (CO+H ₂)	[15]

Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

	BiFeO ₃	Co-Pi/α-Fe ₂ O ₃	Irradiación de luz solar (λ >420 nm)	3.2 veces mayor a 0.6 V* vs Ag/AgCl	CH ₃ OH	FE (%): 90 aprox**	[53]
2018	BiOBr	CuO	Lámpara Xe de 300W (λ>420 nm)	0.6 V* vs Ag/AgCl	CH ₃ OH C ₂ H ₅ OH	Degradation efficiency of TC: PC: 39% EC: 54% PEC: 68%	[54]
	CoOx/TaON	RuReP/NiO	Lámpara de Xe de 300 W (λ>460 nm)	-0.7 V vs Ag/AgCl	CO: 210 H ₂ : 151 HCOOH: 120 (nmol)	FE (%): 57 (CO+H ₂)	[16]
	CoOx/TaON	poly-RuRe/ NiO	Lámpara de Xe de 300 W (λ>460 nm)	-0.7 V vs Ag/AgCl	CO: 507 H ₂ : 151 HCOOH: 120	FE (%): 85 (CO+H ₂ +HCOOH)	[16]
	CoOx/TaON	NiO	Lámpara de Xe de 300 W (λ>460 nm)	-0.7 V vs Ag/AgCl	CO: - H ₂ : 5 HCOOH: -	FE (%): 2.3 (H ₂)	[16]
	CoOx/TaON	poly-Ru/NiO	Lámpara de Xe de 300 W (λ>460 nm)	-0.7 V vs Ag/AgCl	CO: - H ₂ : 383 HCOOH: 177	FE (%): 62 (H ₂ +HCOOH)	[16]
	CoOx/TaON	poly-Re/NiO	Lámpara de Xe de 300 W (λ>460 nm)	-0.7 V vs Ag/AgCl	CO: - H ₂ : 6.4 HCOOH: -	FE (%): 1.6 (H ₂)	[16]
	CoOx/TaON	poly-RuRe/ NiO	Lámpara de Xe de 300 W (λ>460 nm)	-0.3 V vs Ag/AgCl	CO: 238 H ₂ : 86 HCOOH: 174	FE (%): 76 (CO+H ₂ +HCOOH)	[16]
	CoOx/TaON	poly-RuRe/ NiO	Lámpara de Xe de 300 W (λ>460 nm)	0 V vs Ag/AgCl	CO: - H ₂ : 14 HCOOH: -	FE (%): 7 (H ₂)	[16]
	CoOx/TaON	poly-RuRe/ NiO	Lámpara de Xe de 300 W (λ>460 nm)	-0.7 V vs Ag/AgCl	CO: 85 H ₂ : 91 HCOOH: -	FE (%): 19 (CO+H ₂)	[16]
	Pyridine	p -GaP	200 W Hg - Xe arc light (λ> 365 nm)	-0.4 V vs SCE	CH ₃ OH	FE (%): 88%-100%	[5]
	Pt	SnO ₂ NRs/Fe ₂ O ₃ NTs	Xenon lamp (λ≥420 nm)	-1.1 V vs SCE	CH ₃ OH	FE (%): 87.04	[5]

2019	BiVO ₄	TiO ₂	Irradiación de luz solar lámpara Xe de 300 W	0.6 V* vs Ag/AgCl	CH ₃ OH	Eficiencia cuántica del 0.92%	[55]
2021	CoO _x /BiVO ₄	NiO/ Pru – poly – Ru – RuCAT1	Irradiación de luz visible λ _{ex} = 480 nm.	-0.7 V vs Ag/AgCl	HCOOH CO	FE (%): 87 (HCOO+CO)	[17]
	CoO _x /BiVO ₄	NiO/ Pru – poly – Ru – RuCAT1	Irradiación de luz visible λ _{ex} = 480 nm.	-0.7 V vs Ag/AgCl	HCOOH CO C ₂ H ₅ OH H ₂	FE: 87% (HCOOH + CO) Para HCHO+C ₂ H ₅ OH+H ₂	[17]
	BiVO ₄	CHO/NH ₂ /TiO ₂ /Ni	Luz solar simulada con lámpara Xe de 300W	-0.4 V vs SCE	CH ₃ OH C ₂ H ₅ OHHCO OH H ₂ CO O ₂	FE (%): CH ₃ OH: 60.8 C ₂ H ₅ OH: 8.1 HCOOH: 1.6 H ₂ : 2.1 CO – O ₂ -	[56]
	BiVO ₄	CHO/NH ₂ /TiO ₂ /Ni	Luz solar simulada con lámpara Xe de 300W	-0.6 V vs SCE	CH ₃ OH C ₂ H ₅ OH HCOOH H ₂ CO O ₂	FE (%): C ₂ H ₅ OH: 46.6 HCOOH: - H ₂ : 9.3 CO – O ₂ -	[56]
	BiVO ₄	CHO/NH ₂ /TiO ₂ /Ni	Luz solar simulada con lámpara Xe de 300W	-0.8 V vs SCE	CH ₃ OH C ₂ H ₅ OH HCOOH H ₂ CO O ₂	FE (%): C ₂ H ₅ OH: 51.4 HCOOH: - H ₂ : 34.2 CO: 0.15 O ₂ -	[56]
	BiVO ₄	CHO/NH ₂ /TiO ₂ /Ni	Luz solar simulada con lámpara Xe de 300W	-1 V vs SCE	CH ₃ OH C ₂ H ₅ OH HCOOH H ₂ CO O ₂	FE (%): CH ₃ OH: 27.3 C ₂ H ₅ OH: 5 HCOOH: - H ₂ : 3.4 CO: 0.02 O ₂ -	[56]

*Potencial en el (foto)ánodo

Tabla 6. Sistemas fotoelectroquímicos para conversión de CO₂ empleando una configuración tándem/híbrido.

Año	(Foto)ánodo	(Foto)cátodo	Tipo de celda	Fuente de luz/intensidad	Potencial aplicado	Producto(s) obtenidos	Eficiencia	Ref.
2016	Ánodo Co-Ci	Fotocátodo AuCdTe/ZnTe	Solar perovskite	100 mW cm ⁻²	-1.63 vs RHE	CO H ₂	FE (%): CO:81.9	[18]
2017	Ánodo Pt	Cátodo Cobre-indio sobre titanio	Electroquímica electrolito de NaHCO ₃		-0.70 vs Ag/AgCl	CO H ₂	FE (%): CO:70	[19]
2015	Ánodo IrO ₂	Fotocátodo Cu ₂ O	Fotovoltaica perovskite			H ₂ O ₂	FE (%): H ₂ :2.5	[57]
2018	Fotoánodo WO ₃	Fotocátodo Cu _x O		200 W Xenon lamp	0 V	CO HCOO ⁻	-	[5]
	Cu-Zn	Si/Ni		150 W Xenon lamp	0 V	CO	FE (%): 85	[5]
	GaN	Pt		100 mW cm ⁻²	0 V	CH ₄	FE (%): 19	[5]