



ESCUELA TECNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACION. SANTANDER

Conversión fotoelectroquímica de CO₂ hacia alcoholes empleando fotocátodos basados en geles metal-orgánicos de Cu-Ce

TRABAJO FIN DE MASTER (TFM)

MASTER UNIVERSITARIO EN INGENIERIA QUIMICA POR LA UNIVERSIDAD DE CANTABRIA Y LA UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO/EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA

Alumno: Paula Cuesta Angulo

Fecha: 12 de septiembre de 2024

Firma:

Directores: Jonathan Albo Sánchez, Iván Merino García Curso Académico: 2023/2024 Este Trabajo de Fin de Máster ha sido dotado con una de las "Ayudas para la realización de TFM en estudios en el ámbito de la economía circular en departamentos e institutos universitarios de la Universidad de Cantabria 2023/2024" de la Cátedra Mare de economía circular, publicadas en la Resolución rectoral (R.R. 1198/23).

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a mis tutores de TFM por su invaluable ayuda y paciencia a lo largo de este proceso. Este trabajo es el resultado directo de su profundo conocimiento y su dedicación única.

A mi familia, en particular a India, abuela, padre, madre, primos y tíos que siempre me han brindado su apoyo y que me animan a conseguir lo que me proponga. A mis amigos, que son mi otra familia, en especial a Paula y Ruli. Han estado conmigo en los buenos y malos momentos, y su presencia es un pilar fundamental de apoyo y motivación. A mis compañeros de grado, que ya no son compañeros, sino amigos y con los que hemos formado una familia especial, que perdura a pesar de los caminos diferentes por los que te lleva la vida.

A todas las personas que han vivido conmigo este año de cambios, aprendizaje y evolución; cada experiencia, ya sea positiva o desafiante, ha contribuido a mi desarrollo personal y profesional.

Me gustaría expresar también mi agradecimiento a la Cátedra MARE de Economía Circular por seleccionar este trabajo como uno de los beneficiarios de las *"Ayudas para la realización de TFM en estudios en el ámbito de la economía circular en departamentos e institutos universitarios de la Universidad de Cantabria 2023/2024"*.

Gracias a todos.

PALABRAS CLAVE

Fotoelectro-reducción; Utilización de CO₂; Fotocátodos Cu-Ce; Alcoholes; Economía circular

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La concentración de CO₂ en la atmósfera continúa aumentando cada año, alcanzando niveles récord (419,3 de media global en 2023), principalmente debido a la quema de combustibles fósiles. Ante esta situación, es crucial desarrollar procesos que puedan mitigar el impacto negativo del CO₂ en el planeta y explorar nuevas fuentes de energía sostenibles. La utilización de CO₂ se posiciona como una técnica clave para abordar este desafío en línea con el cumplimiento de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), más concretamente con el Objetivo 7: "Energía asequible y no contaminante", Objetivo 12: "Garantizar modalidades de consumo y producción sostenibles" y el Objetivo 13: "Tomar medidas urgentes para combatir el cambio climático y sus impactos".

En este contexto, la economía circular emerge como un marco esencial para promover la reutilización de residuos y fomentar un uso más eficiente de los recursos naturales. Dentro de las diversas vías para la conversión de CO₂, la fotoelectro-reducción (PEC, por sus siglas en inglés) destaca como una tecnología prometedora para mitigar los efectos del cambio climático mediante la generación de productos útiles a partir de CO₂ con la ayuda de la energía solar. La conversión PEC de CO₂ puede dar lugar a una variedad de productos, desde combustibles hasta materias primas para la industria química como alcoholes o formiato, ofreciendo un potencial significativo para abordar los desafíos energéticos y ambientales actuales.

Este trabajo se centra en la fotoelectro-reducción de CO₂ hacia alcoholes (metanol y etanol) a través de la preparación de fotocátodos basados en geles metal-orgánicos innovadores basados en Cu, Ce y Cu-Ce, con alta absorción de luz visible/solar, con el objetivo de evaluar el efecto de la composición del fotocátodo en la productividad y selectividad de la reacción. Dichos fotoelectrodos se fabrican empleando una técnica automatizada de deposición basada en spray pirólisis, que permite una fabricación de superficies altamente reproducible. La celda fotoelectroquímica utilizada consiste en un electrolizador dividido de tipo filtro-prensa iluminado con luz visible (mediante luces LED) con una configuración fotocátodo-ánodo, empleando una placa de Pt como ánodo a oscuras. Se llevan a cabo diferentes experimentos de caracterización de los fotocátodos, incluyendo potenciometrías y voltametrías cíclicas (actividad con luz y a oscuras) con el propósito de determinar el fotocátodo óptimo. Posteriormente, el fotocátodo óptimo se integra en la celda PEC para llevar a cabo la reducción de CO₂ en continuo, evaluando la producción y eficiencia de la reacción hacia alcoholes y formiato.

RESULTADOS

En este trabajo, se han evaluado cuatro fotocátodos basados en TiBTC y dopados con Cu, Ce y Cu-Ce para la fotoelectro-reducción de CO₂ en continuo. Se ha observado inicialmente que el fotocátodo dopado con Cu-Ce muestra las mejores prestaciones en términos de requerimientos energéticos en un sistema electroquímico (a oscuras), siendo necesario un menor voltaje aplicado en comparación con el resto de superficies evaluadas para alcanzar

una densidad de corriente constante de 10 mA/cm². Todos los fotocátodos evaluados mostraron una alta selectividad hacia la producción de alcoholes durante la reacción, siendo el metanol el producto predominante bajo las condiciones experimentales establecidas con estas superficies. Además, se ha realizado una comparación entre las curvas potenciométricas obtenidas bajo condiciones de oscuridad y con irradiación de luz visible para el fotocátodo CuCe. Estos resultados junto con las medidas de voltametría cíclica on-off sugieren una mayor eficiencia en la conversión de energía química a energía eléctrica al iluminar el fotocátodo, dado que la luz proporciona energía adicional que facilita la reacción, mejorando, por tanto, la eficiencia energética del proceso bajo luz visible. Es importante destacar que la producción de metanol no se ve afectada por la iluminación del fotocátodo de Cu-Ce, obteniéndose una concentración de 16 mg/L, lo que subraya la robustez y estabilidad en catálisis y absorción de luz para este material.

CONCLUSIONES

Este trabajo incluye no solo la preparación automatizada de fotocátodos innovadores, sino también el estudio de la fotoelectro-reducción de CO₂ en continuo hacia productos de alto valor añadido utilizando fotocátodos de TiBTC no dopados y dopados con Cu, Ce y Cu-Ce. Se demuestra la importancia del material utilizado como fotocátodo, ya que la superficie TiBTCCu-Ce mostró un rendimiento superior, con menor voltaje requerido y mayor actividad catalítica a oscuras (sistema electro-catalítico). Además, los resultados con luz (sistema fotoelectro-catalítico) demuestran mejoras significativas en el voltaje requerido y, por tanto, en la eficiencia energética de la reacción, lo que permite avanzar hacia aplicaciones prácticas con luz solar. Es importante destacar que todos los materiales evaluados exhibieron alta selectividad hacia la producción de metanol, lo que sugiere que los materiales son altamente selectivos hacia este producto bajo las condiciones experimentales establecidas. El presente trabajo demuestra que el desarrollo de fotocátodos innovadores permite reducir los consumos energéticos de los sistemas electroquímicos para la producción de alcoholes, lo que es esencial desde un punto de vista de aplicación real. Estos hallazgos subrayan la importancia de optimizar las condiciones operativas para aplicaciones industriales de reducción de CO2 sostenible. En definitiva, la fotoelectro-reducción de CO₂ hacia alcoholes utilizando una configuración fotocátodo/ánodo con materiales fotoactivos innovadores y empleando luz solar como fuente de energía externa, presenta potencial como una técnica avanzada para reducir la huella de carbono alineada con los Objetivos de Desarrollo Sostenible y el modelo de Economía Circular.

BIBLIOGRAFÍA

Abarca, J.A. y cols., 2023. Photoelectrochemical CO₂ electrolyzers: From photoelectrode fabrication to reactor configuration. *Journal of Energy Chemistry*, *85*, *pp.* 455-480. *ISSN* 20954956.

Merino-Garcia, I. y cols., 2023. Efficient photoelectrochemical conversion of CO_2 to ethylene and methanol using a Cu cathode and TiO_2 nanoparticles synthesized in supercritical medium as photoanode. *Journal of Environmental Chemical Engineering*.

KEYWORDS

Photoelectro-reduction; CO₂ Utilization; Cu-Ce Photocathodes; Alcohols; Circular Economy

SCOPE

The concentration of CO_2 in the atmosphere continues to rise each year, reaching record levels (419.3 global average in 2023), mainly due to the burning of fossil fuels. In light of this situation, it is crucial to develop processes that can mitigate the negative impact of CO_2 on the planet and explore new sustainable energy sources. CO_2 utilization is emerging as a key technique to address this challenge in line with the fulfillment of the Sustainable Development Goals (SDGs), specifically Goal 7: "Affordable and Clean Energy," Goal 12: "Ensure sustainable consumption and production patterns," and Goal 13: "Take urgent action to combat climate change and its impacts."

In this context, the circular economy emerges as an essential framework to promote waste reuse and encourage a more efficient use of natural resources. Among the various pathways for CO₂ conversion, photoelectrochemical reduction (PEC) stands out as a promising technology to mitigate the effects of climate change by generating useful products from CO₂ with the help of solar energy. PEC CO₂ conversion can lead to a variety of products, ranging from fuels to raw materials for the chemical industry, such as alcohols or formate, offering significant potential to address current energy and environmental challenges.

This work focuses on the photoelectrochemical reduction of CO_2 to alcohols (methanol and ethanol) through the preparation of innovative metal-organic gel-based photocathodes using Cu, Ce, and Cu-Ce, with high visible/solar light absorption. The objective is to evaluate the effect of the photocathode composition on the productivity and selectivity of the reaction. These photoelectrodes are fabricated using an automated spray pyrolysis deposition technique, allowing for highly reproducible surface fabrication. The photoelectrochemical cell used consists of a filter-press-type divided electrolyzer illuminated with visible light (via LED lights) in a photocathode characterization are conducted, including potentiometry and cyclic voltammetry (both with and without light), to determine the optimal photocathode. Subsequently, the optimal photocathode is integrated into the PEC cell to perform continuous CO_2 reduction, evaluating the reaction's production and efficiency towards alcohols and formate.

RESULTS

In this work, four photocathodes based on TiBTC and doped with Cu, Ce, and Cu-Ce have been evaluated for the continuous photoelectrochemical reduction of CO₂. It was initially observed that the Cu-Ce doped photocathode exhibited the best performance in terms of energy requirements in an electrochemical system (in the dark), requiring a lower applied voltage compared to the other surfaces evaluated to achieve a constant current density of 10 mA/cm². All evaluated photocathodes showed high selectivity towards alcohol production during the reaction, with methanol being the predominant product under the experimental conditions established for these surfaces. Additionally, a comparison was made between the potentiometric curves obtained under dark conditions and with visible light irradiation for the

Cu-Ce photocathode. These results, along with the on-off cyclic voltammetry measurements, suggest greater efficiency in the conversion of chemical energy to electrical energy when illuminating the photocathode, as light provides additional energy that facilitates the reaction, thus improving the energy efficiency of the process under visible light. It is important to note that methanol production is not affected by the illumination of the Cu-Ce photocathode, with a concentration of 16 mg/L obtained, highlighting the robustness and stability in catalysis and light absorption for this material.

CONCLUSIONS

This work includes not only the automated preparation of innovative photocathodes but also the study of the continuous photoelectrochemical reduction of CO₂ into high value-added products using undoped and Cu, Ce, and Cu-Ce doped TiBTC photocathodes. The importance of the material used as the photocathode is demonstrated, as the TiBTC-Cu-Ce surface showed superior performance, requiring lower voltage and exhibiting higher catalytic activity in the dark (electrocatalytic system). Additionally, the results under light (photoelectrocatalytic system) demonstrate significant improvements in the required voltage and, consequently, in the energy efficiency of the reaction, advancing towards practical applications with solar light. It is important to note that all the evaluated materials exhibited high selectivity towards methanol production, indicating that these materials are highly selective for this product under the established experimental conditions. This work demonstrates that the development of innovative photocathodes can reduce the energy consumption of electrochemical systems for alcohol production, which is essential from a real-world application perspective. These findings highlight the importance of optimizing operating conditions for industrial applications of sustainable CO₂ reduction. In conclusion, the photoelectrochemical reduction of CO₂ into alcohols using a photocathode/anode configuration with innovative photoactive materials and utilizing solar light as an external energy source presents potential as an advanced technique to reduce the carbon footprint, aligned with the Sustainable Development Goals and the Circular Economy model.

REFERENCES

Abarca, J.A. y cols., 2023. Photoelectrochemical CO₂ electrolyzers: From photoelectrode fabrication to reactor configuration. *Journal of Energy Chemistry, 85, pp. 455-480. ISSN 20954956.*

Merino-Garcia, I. y cols., 2023. Efficient photoelectrochemical conversion of CO_2 to ethylene and methanol using a Cu cathode and TiO_2 nanoparticles synthesized in supercritical medium as photoanode. *Journal of Environmental Chemical Engineering*.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. El problema del CO ₂	1
1.2. Economía circular y el CO_2	3
1.3. Captura, utilización y almacenamiento del CO ₂	3
1.4. Fotoelectro-reducción del CO2	6
1.5. Materiales fotoactivos y preparación de superficies reproducibles	10
2. OBJETIVOS	12
3. METODOLOGÍA	12
3.1. Descripción de los catalizadores utilizados	12
3.2. Preparación automatizada de superficies fotoactivas	13
3.3. Descripción del reactor fotoelectroquímico	15
3.4. Descripción del procedimiento experimental	17
3.4.1. Preparación de la celda fotoelectroquímica	17
3.4.2. Toma de muestras y análisis de productos	18
3.5. Caracterización fotoelectroquímica	18
3.5.1. Cronopotenciometría	18
3.5.2. Voltametría cíclica	18
3.6. Figuras de mérito	19
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	20
4.1. Efecto de la composición del fotocátodo en el voltaje generado y en la selectivida de la reacción a oscuras	ad 20
4.2. Efecto de la luz en el fotocátodo dopado con Cu-Ce	24
4.3. Voltametrías on-off para el fotocátodo TiBTC@Cu-Ce	27
4.4. Comparación con la literatura	28
5. CONCLUSIONES	31
6. BIBLIOGRAFÍA	33
7. ANEXO	36
ANEXO I	36
ANEXO II	36

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Concentración de CO ₂ atmosférico global en comparación con la evolución de las					
emisiones anuales (Lindsey, 2024).					
L Figura 2. incremento de temperaturas medias durante las ultimas decadas (Ritchie y cols.,					
2024)					
2					
Figura 3. Diagrama esquemático del ciclo de captura y utilización del CO ₂ en un modelo de					
economía circular					
4 Figura 4. Técnicas de utilización de CO ₂ (Fu γ cols., 2022). 5					
Figura 5. Ilustración esquemática de las diferentes configuraciones PEC. (a)					
Fotoánodocátodo; (b) Fotocátodo-ánodo; (c) Fotocátodo-fotoánodo; (d) PEC en tándem asistido por PV (Abarca y cols., 2023).					
Figura 6. Fotoelectrodo preparado para la deposición catalítica de forma automatizada 14 Figura 7. Equipo de sprayado automático ND-SP Mini Ultrasonic Spray Coater, Nadetech Innovations.					
15					
Figura 8. Diferentes fotoelectrodos preparados en el laboratorio con carga de 1 mg/cm ² 15					
Figura 9. a) Celda PEC durante el montaie: b) Celda PEC completamente montada					
Figura 10. Sistema experimental en el laboratorio.					
17					
Figura 11. Imagen de la celda PEC iluminada y en funcionamiento.					
Figura 12. Potenciometrías a una densidad de corriente de 10 mA/cm ²					
Figura 13. Productividades alcanzadas a oscuras con el fotocátodo TiBTC@Cu					
Figura 14 Eficiencia Faradaica para cada producto con TiBTC@Cu					
Figura 15. Productividades alcanzadas a oscuras con el fotocátodo TiBTC@Ce					
Figura 16. Eficiencia Faradaica para cada producto con TiBTC@Ce					
Figura 17. Productividades alcanzadas a oscuras con el fotocátodo TiBTC@Cu-Ce					
Figura 18. Eficiencia Faradaica para cada producto con TiBTC@Cu-Ce					
Figura 19. Comportamiento del fotocátodo TiBTC@Cu-Ce para la reacción sin luz v con luz					
baio una densidad de corriente aplicada de 10 mA/cm2.					
Figura 20. Voltametría cíclica on-off para el fotocátodo TiBTC@Cu-Ce					
Figura 21. Objetivos de desarrollo sostenible (ODS) establecidos por la ONU					

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Diferentes materiales fotoactivos utilizados en el trabajo	13
Tabla 2. Resultados de r, FE y EE para formiato con el fotocátodo TiBTC@Cu-Ce	25
Tabla 3. Resultados de r, FE y EE para metanol con el fotocátodo TiBTC@Cu-Ce	
26	
Tabla 4. Resultados de r, FE y EE para etanol con el fotocátodo TiBTC@Cu-Ce	
26	
Tabla 5. Resultados de otros experimentos de la bibliografía	29
Tabla 6. Cálculos para la preparación de tintas catalíticas (1 mg/cm²)	37

1. INTRODUCCIÓN

1.1. El problema del CO₂

Las emisiones de CO_2 a la atmósfera siguen en aumento año tras año, alcanzando una media global en 2023 de 419,3 ppm, marcando un nuevo récord histórico. El incremento entre los años 2022 y 2023 fue de 2,8 ppm, el duodécimo año consecutivo donde la cantidad de CO_2 en la atmósfera aumentó en más de 2 ppm. Las concentraciones de CO_2 están aumentando principalmente debido a la quema de los combustibles fósiles para satisfacer la continua creciente demanda de energía mundial. Desde mediados del siglo XX, las emisiones anuales de combustibles fósiles han ido aumentando cada década, de 11 mil millones de toneladas de CO_2 en 1960 hasta 36,6 mil millones de toneladas en 2023, como se muestra en la Figura 1.



Figura 1. Concentración de CO₂ atmosférico global en comparación con la evolución de las

emisiones anuales (Lindsey, 2024).

Este incremento de emisiones de CO₂ a la atmósfera junto con otros gases de efecto invernadero (GEI) son los responsables de un aumento global de la temperatura del planeta, como se muestra en la Figura 2 (Ritchie y cols., 2024), lo que implica que el mundo se encuentre en una situación crítica respecto a una posible catástrofe climática, donde el margen de tiempo para evitarla se reduce rápidamente. Las olas de calor, sequías e inundaciones cada vez más intensas afectan a millones de personas y están provocando alteraciones potencialmente irreversibles en los ecosistemas globales. Según el organismo de las Naciones Unidas responsable de evaluar la ciencia relacionada con el cambio climático, el Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático (IPCC), las emisiones de CO₂ deben disminuir en un 43% para 2030, llegando a cero neto para 2050 (Lindsey, 2024).



Figura 2. Incremento de temperaturas medias durante las últimas décadas (Ritchie y cols., 2024).

En respuesta, los países están articulando planes de acción climática para reducir las emisiones y adaptarse a los impactos climáticos a través de actuaciones determinadas a nivel nacional. Sin embargo, las actuales contribuciones nacionales no son suficientes para cumplir con la meta de 1,5 °C. Con la actividad actual, las emisiones de gases de efecto invernadero se proyecta que aumenten casi un 14% en la próxima década. Por tanto, se necesitan reducir de forma inmediata y profunda las emisiones en todos los sectores para pasar a un punto de inflexión hacia un futuro sostenible (United Nations Statistics Division, 2024).

Para garantizar una transición exitosa hacia un crecimiento sostenible y neutral en carbono, las soluciones de gestión deben ser una parte esencial de cualquier estrategia de reducción de emisiones, junto con las energías renovables y la electrificación. La gestión del carbono puede adoptar dos formas: las soluciones basadas en la naturaleza, como la forestación, o la inversión en tecnologías de energía limpia que capturan, almacenan y/o utilizan las emisiones de CO₂ para optimizar los procesos biológicos e industriales (International Energy Forum, 2024).

El Pacto Verde Europeo destaca la importancia de transformar la economía europea hacia un modelo más circular. Esta estrategia es un elemento clave en la visión de la Comisión Europea para lograr una economía neutra en carbono para 2050, alineándose estrechamente con los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) de la ONU, en particular con el Objetivo 7: "Energía asequible y no contaminante", Objetivo 12: "Garantizar modalidades de consumo y producción sostenibles" y el Objetivo 13: "Tomar medidas urgentes para combatir el cambio climático y sus impactos". Estos objetivos globales proporcionan un marco integral para abordar los desafíos ambientales y sociales, y son fundamentales para orientar las políticas y acciones en la búsqueda de un futuro más sostenible (European Environment Agency, 2023).

1.2. Economía circular y el CO₂

La economía circular es un modelo de producción y consumo que implica compartir, reutilizar, reparar, renovar y reciclar materiales y productos existentes todas las veces que sea posible para darles un valor añadido (Figura 3). De esta manera, el ciclo de vida de los productos se extiende. En la práctica, esto implica reducir los residuos al mínimo. De esta forma, cuando un producto llega al final de su vida, sus materiales se mantienen dentro de la economía siempre que sea posible gracias al reciclaje. Estos productos pueden ser productivamente utilizados una y otra vez, creando así un valor adicional.

Esto contrasta con el modelo económico lineal tradicional establecido actualmente, basado principalmente en el concepto "usar y tirar", que requiere de grandes cantidades de materiales y energía baratos y de fácil acceso. La obsolescencia programada es también parte de este modelo (Parlamento Europeo, 2023).

Incluso con el cumplimiento de todos los objetivos establecidos a nivel nacional para el año 2030, las reducciones de emisiones no serán suficientes para limitar el calentamiento de 1,5 °C y evitar una crisis climática extrema. La implementación de estrategias de economía circular podría permitir, en cambio, ayudar a cerrar esa brecha (Wang, 2022).

La economía circular del carbono se basa en los principios de la economía circular y los aplica a la gestión de las emisiones de carbono: reducir el carbono que se emite a la atmósfera mejorando la eficiencia energética con prácticas sostenibles como el uso de energías renovables; reutilizar el carbono como insumo para crear materias primas y combustibles en lugar de tratar los subproductos de carbono como si fueran residuos, estos se pueden capturar y reutilizar para diversas aplicaciones utilizando tecnologías innovadoras; reciclar el carbono a través del ciclo natural del carbono con bioenergía centrándose en el desarrollo de procesos que permitan la conversión de CO₂ en nuevos productos como plásticos y gas natural eléctrico y, eliminar el exceso de carbono y almacenarlo que incluye métodos como la captura de fuentes puntuales.

En definitiva, la economía circular del carbono es un enfoque integrado e inclusivo para la transición hacia un sistema de energía más verde que apoye y permita el desarrollo sostenible, manteniendo al mismo tiempo un crecimiento económico saludable (KAPSARC, 2020).

1.3. Captura, utilización y almacenamiento del CO2

La captura y utilización (CCU) del CO₂, como se muestra en la Figura 3, es un conjunto de tecnologías que capturan el CO₂ de una mezcla de gases para su posterior utilización como un recurso, con el fin de generar productos de alto valor añadido mediante una perspectiva de economía circular. Estas tecnologías pueden reducir las emisiones de CO₂ desde la fuente y puede eliminar el CO₂ existente en la atmósfera a gran escala, lo que supone un buen método para aliviar el efecto invernadero.



Figura 3. Diagrama esquemático del ciclo de captura y utilización del CO₂ en un modelo de economía circular.

La CCU es una tecnología emergente de reducción de emisiones de CO₂, que ha sido y sigue siendo ampliamente investigada. El CO₂ capturado se integra en el proceso de producción para convertirlo y utilizarlo de diferentes formas (Tebbiche y cols., 2021).

Posterior a la captura de CO₂ y como alternativa al almacenamiento del gas, que puede provocar fugas del CO₂ que se almacena en los suelos o la posibilidad de pequeños terremotos originados por el gas bajo presión, existe la posibilidad de utilizar este CO₂ capturado como recurso para generar productos de valor añadido, aportando de este modo beneficios económicos. Entre estas tecnologías de utilización, existen la utilización física, química, biológica y la utilización de la mineralización, como se muestra en la Figura 4 (Tebbiche y cols., 2021).



Figura 4. Técnicas de utilización de CO₂ (Fu y cols., 2022).

Las tecnologías ilustradas en la Figura 4 representan un enfoque innovador y multifacético para la gestión del CO₂ de manera sostenible. No solo permiten la mitigación del impacto ambiental del CO₂, sino que también abren nuevas oportunidades en diversos sectores industriales, contribuyendo a la economía circular y al desarrollo sostenible. La elección de la tecnología adecuada depende de factores como la disponibilidad de recursos, el costo y las aplicaciones finales deseadas, siendo todas ellas cruciales para avanzar hacia una economía baja en carbono.

El uso del CO₂ se centra en su inyección para mejorar la recuperación de petróleo, lo que genera ingresos y facilita la captura y almacenamiento adicionales. La conversión de CO₂ en

combustibles y productos químicos es una estrategia efectiva para aprovechar este gas, compensando los costos de captura. Optimizar esta conversión en condiciones más suaves es clave para el avance de la tecnología. La captura de CO₂ mediante microalgas para producir biocombustibles es prometedora, aunque el secado de la biomasa es un desafío. La mineralización del CO₂ convierte eficientemente el gas en productos valiosos, utilizando el calor de la reacción para reducir costos.

En este marco, la electro-reducción del CO₂ emerge como una tecnología innovadora y prometedora para la conversión sostenible del dióxido de carbono en productos útiles (Fu y cols., 2022). Utilizando electricidad externa, este método reduce el CO₂ en compuestos de alto valor añadido como monóxido de carbono (CO), formiato/ácido fórmico (HCOO⁻/HCOOH), alcoholes (metanol, CH₃OH, y etanol, C₂H₅OH), metano (CH₄) y otros hidrocarburos. Con electrocatalizadores avanzados, la electro-reducción puede realizarse bajo condiciones ambientales con alta eficiencia. Además, si la electricidad proviene de fuentes renovables, como la solar o la eólica, el proceso puede minimizar significativamente la huella de carbono, haciendo que la conversión de CO₂ sea más sostenible. La electro-reducción no solo proporciona una forma eficaz de gestionar el CO₂ capturado, sino que también impulsa el desarrollo de tecnologías limpias y favorece una economía circular y baja en carbono (Chen y cols., 2022).

Sin embargo, la electro-reducción del CO₂ aún se enfrenta a un gran número de retos, como su elevado consumo energético, el alto sobrepotencial de reacción, problemas de estabilidad de materiales a largo plazo, y la baja selectividad hacia productos concretos (Fu y cols., 2022), por lo que es necesario desarrollar tecnologías innovadoras que permitan acercar esta tecnología a aplicaciones reales.

1.4. Fotoelectro-reducción del CO2

Con la idea de paliar las limitaciones asociadas a los procesos electroquímicos, la tecnología fotoelectroquímica (PEC, por sus siglas en inglés) representa una solución innovadora para la conversión de CO₂, enfocándose en su capacidad para aumentar la eficiencia y sostenibilidad de los procesos electroquímicos mediante el uso de la luz. Esta técnica se centra en aprovechar la energía de la luz solar para impulsar las reacciones electroquímicas, ofreciendo así una vía más eficiente y sostenible para la conversión de CO₂. Al utilizar la luz como fuente de energía, la fotoelectro-catálisis tiene el potencial de aumentar significativamente la eficiencia energética de los procesos, ya que la luz solar es una fuente abundante y renovable.

Dentro de este contexto, la fotoelectro-reducción del CO₂ emerge como una tecnología prometedora y de vanguardia. Este proceso combina la fotocatálisis y la electro-reducción para convertir el CO₂ en combustibles y productos químicos. Mediante el uso de materiales fotoactivos y electrocatalizadores, esta tecnología no solo mejora la eficiencia de la conversión electroquímica de CO₂, sino que también puede aprovechar la energía solar, haciendo que el proceso sea más sostenible y económicamente viable. La fotoelectro-reducción posee el potencial de transformar el panorama de la captura y utilización del carbono proporcionando una ruta eficiente y menos intensiva en energía para la valorización del CO₂.

El funcionamiento de una celda fotoelectroquímica está basado en el proceso natural de la fotosíntesis de las plantas, en el que se forman carbohidratos a partir del CO₂. El objetivo es el

uso de electrones excitadores que se generan cuando un semiconductor absorbe la luz para influir de manera electroquímica en un par redox estratégicamente elegido para producir los compuestos químicos deseados. El concepto de una celda fotoelectroquímica es comparable a una celda electroquímica convencional, excepto porque la energía necesaria para llevar a cabo la reacción redox está parcialmente provista por la luz. En resumen, en un sistema fotoelectroquímico un material semiconductor absorbe la luz, excitando los electrones hacia un nivel más alto de energía que, junto con los huecos generados, están disponibles para llevar a cabo las reacciones de reducción y oxidación en la interfaz del semiconductor. Sin embargo, resulta fundamental controlar el sistema catalítico, los medios de reacción y el potencial externo aplicado. La conversión de CO₂ puede generar diversos productos, dependiendo de factores como el número de electrones intercambiados en la reacción, tipo de catalizador utilizado, las condiciones del proceso (pH, temperatura, presión), y los electrolitos empleados, entre otros. Uno de los productos que se pueden obtener de la conversión del CO_2 mediante el uso de materiales basados en Cu es el metanol (Ecuación 1). Este producto puede utilizarse como material de almacenamiento de energía, ya que es fácil de manejar bajo su forma líquida, como combustible para el transporte directamente o mezclado con gasolina para aumentar su octanaje, como combustible para la generación de energía mediante pilas de combustible de metanol o como materia prima para sintetizar hidrocarburos y otros productos químicos (Fu y cols., 2022).

$CO_2+5H_2O+6e^-\rightarrow CH_3OH+6OH^-$	-0,39 V	(1)
$CO_2 + 9H_2O + 12e^- \rightarrow C_2H_5OH + 12OH^-$	-0,33 V	(2)
$CO_2+H_2O+2e^- \rightarrow HCOO^-+OH^-$	-0,43 V	(3)

(Irabien y cols., 2018).

El etanol también es un producto muy relevante (Ecuación 2), ya que puede ser utilizado como biocombustible, disolvente, materia prima para la producción de plásticos y otros compuestos químicos, y en la industria de bebidas alcohólicas. Además de alcoholes, otro producto de interés es el ácido fórmico (Ecuación 3), que tiene numerosas aplicaciones en la industria química y farmacéutica, además de servir como combustible para celdas de combustible y como agente reductor en procesos industriales.

Una variable fundamental que considerar en los sistemas fotoelectroquímicos es la configuración del reactor, ya que determina en gran medida la eficiencia y la estabilidad de las reacciones electroquímicas que tienen lugar. Existen diferentes configuraciones disponibles (Figura 5), cada una con características particulares que afectan el desempeño del proceso. La elección de la configuración del reactor depende de una serie de factores, como la naturaleza de las reacciones electroquímicas involucradas, las condiciones operativas requeridas y las limitaciones de escala (Castro y cols., 2018). Existen tres configuraciones principales de sistemas PEC; las configuraciones PEC convencionales como configuraciones de fotoánodo/cátodo, fotocátodo/ánodo y fotoánodo-fotocátodo, así como una combinación de componentes fotovoltaicos (PV) y PEC en electrolizadores híbridos o tándem. Estos electrolizadores PEC típicamente consisten en electrodos (foto)electroquímicos, electrolitos, un circuito externo, una membrana de intercambio de iones y alimentación de reactantes. Los electrodos pueden estar separados por una membrana de intercambio de iones para evitar cortocircuitos de los productos al electrodo opuesto (evitando su re-oxidación) y facilitar la

entrega de carga entre los compartimentos catódico y anódico. Por lo tanto, los fotoelectrodos y los reactores desempeñan un papel crítico en la generación, separación e inyección de carga para el proceso de reducción de CO₂.



Figura 5. Ilustración esquemática de las diferentes configuraciones PEC. (a) Fotoánodo-cátodo; (b) Fotocátodo-ánodo; (c) Fotocátodo-fotoánodo; (d) PEC en tándem asistido por PV (Abarca y cols., 2023).

Fotocátodo-Ánodo

La configuración de fotocátodo-ánodo se ha utilizado en estudios recientes de conversión de CO_2 en sistemas PEC. En esta configuración, se suelen emplear semiconductores tipo p como fotocátodos debido a sus altos niveles de energía de banda de conducción, adecuados para la conversión de CO₂, a pesar de las dificultades de realizar la absorción de luz y la reducción de CO₂ en la misma superficie. El ánodo a oscuras se usa para la oxidación del agua u otras reacciones de oxidación de interés. Sin embargo, el voltaje generado por los semiconductores tipo p iluminados no es suficiente para realizar la oxidación del agua en el ánodo, por lo que suele ser requerido un sesgo externo. Uno de los principales desafíos de esta configuración es mejorar la eficiencia de conversión solar, ya que los semiconductores tipo p tienen bajas eficiencias de captura de luz para la conversión de CO₂. Los estudios de fotocátodo-ánodo han sido los más comúnmente reportados en los últimos años como un enfoque prometedor que combina tanto la reducción de CO2 como la fotogeneración de electrones en la misma superficie, lo que ha llevado al desarrollo de una amplia variedad de catalizadores para promover la conversión de CO₂ a través de la irradiación directa de luz. Se han utilizado diversas estrategias para la deposición de catalizadores y la fabricación de fotocátodos, incluyendo el electroplateado, técnica más comúnmente utilizada debido a su versatilidad en la geometría y morfología del electrodo. La eficiencia del proceso varía según el método de fabricación de superficies. En técnicas como el aerografiado, el electroplateado y el recubrimiento por centrifugación, los valores de eficiencia faradaica superan el 90%, mientras que en la deposición química no llegan al 60%. Esto destaca la importancia del método de fabricación del fotocátodo en esta configuración, donde la precisión es crucial debido a la complejidad de los procesos de reducción y fotogeneración simultáneos. Los productos comúnmente reportados son CO, HCOO⁻, CH₃OH y alcoholes complejos, con énfasis en estos últimos por su valor añadido. Con esta configuración se han logrado resultados prometedores en la generación de productos C₂₊. Por ejemplo, Nandal y cols. alcanzaron hasta un 43,4% de eficiencia faradaica en la producción de etanol, destacando como uno de los mejores rendimientos con la configuración de fotocátodo-cátodo oscuro. Además, la eficiencia de la energía solar que se convierte en producto es mayor en esta configuración que en la de fotoánodo-cátodo, indicando una mejor captación de la luz solar (Abarca y cols., 2023).

- Fotoánodo-Cátodo

Esta configuración de celda PEC incluye un fotoánodo formado por semiconductores tipo n como TiO₂ o WO₃ que absorben la luz, generando electrones que circulan a través de un circuito externo hasta un cátodo a oscuras, donde se produce la reducción de CO₂ en productos útiles. Esto permite disponer de un flujo de electrones extra en el cátodo cuando el fotoánodo está iluminado, facilitando la conversión del CO₂ en productos de valor. Esta configuración reduce la necesidad de energía externa adicional y el consumo energético del proceso. Aunque efectiva, enfrenta desafíos como el alto consumo energético asociado con reacciones de oxidación como la reacción de evolución de oxígeno y la necesidad de mejorar la eficiencia de la conversión solar a combustibles. Optimizar materiales y técnicas de fabricación para los fotoelectrodos y desarrollar protocolos estandarizados para su integración en electrolizadores PEC a gran escala son cruciales para superar estos desafíos (Abarca y cols., 2023).

- Fotoánodo-Fotocátodo

En la configuración fotoánodo-fotocátodo, se iluminan simultáneamente ambos electrodos, permitiendo la conversión de CO₂ y la oxidación de agua u otras sustancias bajo la luz. La elección adecuada de fotocatalizadores es crucial para asegurar una transferencia eficiente de electrones entre los electrodos a través del circuito externo. Investigaciones como las de Bienkowski y cols. han utilizado CuO/Cu₂O y WO₃ como fotocatalizadores en cátodo y ánodo, respectivamente, logrando valores de eficiencia faradaica superiores al 70% en la producción de metanol con bajo sesgo externo. A pesar de su potencial, esta configuración enfrenta desafíos considerables, como la complejidad aumentada del sistema, costos de diseño y fabricación elevados, y la estabilidad a tiempos prolongados de los materiales fotoactivos. La eficiencia puede verse limitada por recombinación de cargas (pérdida de energía), y los materiales eficaces suelen ser caros y escasos. La selectividad hacia productos específicos y la sincronización precisa de las reacciones fotoelectroquímicas son también desafíos clave a abordar (Abarca y cols., 2023).

Celda PEC-solar híbrida

La integración innovadora de la tecnología fotovoltaica en sistemas PEC para la reducción de CO₂ ofrece dos enfoques principales: mediante paneles solares que alimentan un electrolizador PEC convencional, o la integración directa de componentes fotovoltaicos en los propios fotoelectrodos. Este enfoque mejora la eficiencia al generar electrones necesarios localmente, evitando pérdidas de energía por transporte. Aunque los estudios son limitados, sistemas sin sesgo eléctrico han mostrado alta eficiencia faradaica con este tipo de configuraciones para la producción de CO (83%). Los electrodos compuestos combinan materiales fotovoltaicos con catalizadores, destacando el potencial para producir productos complejos económicamente viables (Abarca y cols., 2023).

Teniendo en cuenta todo lo expuesto anteriormente, para la realización de este trabajo se considera la configuración fotocátodo-ánodo, debido a su capacidad para aprovechar la energía solar para mejorar los requerimientos energéticos de la reducción de CO₂, mejorando así la eficiencia energética del sistema. Esta configuración permite, a su vez, la comparación con trabajos previos que han empleado cátodos basados en Cu en sistemas electroquímicos. Esto permitirá evaluar las ventajas relativas y las posibles mejoras que la configuración propuesta puede ofrecer en términos de eficiencia y selectividad en la conversión de CO₂ (Castro y cols., 2018).

1.5. Materiales fotoactivos y preparación de superficies reproducibles

La característica principal a evaluar en los materiales que actúan como fotoelectrodos es la actividad catalítica en presencia de luz y su comparación con su rendimiento a oscuras. El procesamiento de materiales con características de rendimiento mejoradas debe incluir una alta eficiencia de conversión de energía solar, estabilidad en entornos adecuados y bajo coste. Además, el tamaño de partícula influye considerablemente en la eficiencia del proceso, debido a los cambios en la adsorción de CO₂, la superficie activa disponible y las vías de transferencia para que los portadores de carga lleguen a su superficie. El TiO₂ es uno de los semiconductores más utilizados en aplicaciones PEC debido a su alta estabilidad y capacidad para promover reacciones de oxidación y reducción. Sin embargo, tiene una limitación importante, ya que absorbe principalmente luz ultravioleta (UV), lo que reduce su eficacia para aplicaciones reales con energía solar (Zu y cols., 2020).

En este contexto, se exploran materiales alternativos con propiedades más prometedoras para la conversión fotoelectroquímica de CO₂ en aplicaciones reales. Las redes metal-orgánicas (MOFs) y los geles metal-orgánicos (MOGs) emergen como alternativas prometedoras debido a su mayor versatilidad y control sobre las propiedades del fotocátodo. Además, la inclusión de metales como el cobre (Cu) y el cerio (Ce) en la composición de los fotocátodos se presenta como una estrategia prometedora para mejorar la eficiencia y la selectividad en la conversión de CO₂ hacia alcoholes bajo luz visible, como muestran en su trabajo Diego-Rucabado y cols., (2023). Sin embargo, actualmente la actividad de los catalizadores utilizados en la conversión del CO₂ en continuo sigue siendo insuficiente para satisfacer las necesidades medioambientales y energéticas, por lo que es un desafío diseñar y desarrollar materiales fotoelectrocatalíticos con alta actividad catalítica, alta capacidad de adsorción de CO₂ y pares electrón-hueco fotoexcitados con bajas tasas de recombinación. Los MOFs/MOGs son materiales híbridos cristalinos formados por una estructura de red tridimensional, el componente metálico, el ligando orgánico y el espacio entre poros. Están siendo ampliamente estudiados ya que son considerados como los candidatos ideales para la adsorción, separación y reducción de CO₂ a través de reacciones catalíticas. La familia de estos materiales se ha expandido a más de 2000 compuestos y sus aplicaciones han aumentado gradualmente desde la separación y el almacenamiento de gases, el almacenamiento y la conversión de energía, los supercondensadores y las pilas de combustible. La investigación sobre la conversión fotocatalítica de CO₂ con materiales basados en MOFs aumenta año tras año, particularmente para las reacciones electroquímicas no solo por sus características, también por sus altas conductividades electrónicas (Qian Su, 2024).

Por otra parte, la preparación de superficies catalíticas es otro aspecto fundamental de la tecnología a tener en cuenta. Tradicionalmente, este proceso se ha venido realizando de manera manual, con limitaciones como la distribución desigual del catalizador y variaciones en el espesor del electrodo. Los avances en técnicas automatizadas, en cambio, ofrecen una mayor precisión y control en la preparación de estas superficies. Los métodos automatizados garantizan una mayor precisión y consistencia en la fabricación de fotoelectrodos, lo que resulta en una distribución más uniforme del catalizador sobre la superficie del electrodo. Esto se traduce no solo en una mejora en la eficiencia y la actividad catalítica de los electrodos, sino también en una estabilidad mejorada (Abarca y cols., 2023).

2. OBJETIVOS

Dada la creciente preocupación por el cambio climático que impulsa la búsqueda de soluciones para reducir las emisiones de CO₂ y mitigar sus impactos ambientales, así como tecnologías sostenibles para la obtención de energía y productos útiles, la finalidad de este trabajo es el desarrollo de un sistema fotoelectroquímico eficiente de conversión de CO₂ impulsado por la luz para la producción de alcoholes en continuo. Para ello, se utilizan geles metal-orgánicos innovadores basados en Cu-Ce como fotocátodos en un reactor de tipo filtro prensa con una configuración fotocátodo/ánodo a oscuras.

Para alcanzar el objetivo principal del trabajo es necesario abordar los siguientes objetivos específicos:

- Puesta a punto y funcionamiento de una planta experimental basada en un reactor fotoelectroquímico de tipo filtro-prensa, adaptado para ser iluminado con luces LED, para la conversión de CO₂ en continuo en productos de alto valor añadido, empleando una configuración de tipo fotocátodo/ánodo.
- Fabricación de fotocátodos reproducibles soportados sobre papel de carbono con carga catalítica controlada, empleando materiales innovadores basados en Ti-BTC y dopados con Cu, Ce y Cu-Ce mediante una técnica automatizada de deposición (spray pirólisis).
- Determinación del fotocátodo óptimo siguiendo un criterio de requerimientos energéticos (menor voltaje externo necesario) para alcanzar una densidad de corriente determinada.
- Caracterización PEC para la fotoelectro-reducción de CO_2 hacia alcoholes bajo luz visible (intensidad de 1 sol) en modo continuo.
- Análisis de resultados y comparación con la literatura para determinar el potencial futuro de los fotocátodos desarrollados.

3. METODOLOGÍA

El presente trabajo emplea geles metal-orgánicos de titanio con diferente composición (dopaje con Cu, Ce y Cu-Ce) para su aplicación como fotocátodos en la conversión fotoelectroquímica de CO₂ en alcoholes y formiato en modo continuo bajo luz visible.

3.1. Descripción de los catalizadores utilizados

Los catalizadores son geles metal-orgánicos basados en titanio y en el ligando 1,3,5bencenotricarboxílico (BTC) y han sido sintetizados en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU). Este material ha sido dopado tras la formación del gel, uno de ellos con Cu(NO₃)2·3H₂O 100% (un cobre por clúster),

otro con Ce(NO₃) $3.6H_2O$ 100%, y el tercero es una mezcla 50:50 Cu(NO₃) $2.3H_2O$: Ce(NO₃) $3.6H_2O$. Cada muestra ha sido secada supercríticamente previo a su uso.

La siguiente tabla muestra los códigos de cada catalizador utilizados en el presente trabajo:

Código de muestra	Descripción
TiBTC-neat	Gel sin dopar
TiBTC@Cu	Gel dopado con Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O
TiBTC@Ce	Gel dopado con Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O
TiBTC@Cu-Ce	Gel dopado con mezcla 50:50 Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O:Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O

Tabla 1. Diferentes materiales fotoactivos utilizados en el trabajo.

3.2. Preparación automatizada de superficies fotoactivas

Para proceder con la preparación de los fotocátodos (área geométrica de 10 cm²), es necesario llevar a cabo en primer lugar la preparación de la tinta catalítica. La tinta incluye el material fotoactivo (gel metal-orgánico) con una carga de 1 mg/cm², isopropanol como disolvente (97%) y Nafion comercial (dispersión 5% en peso (Alfa Aesar) como aglutinante). El porcentaje en peso de catalizador – Nafion comercial es de 70:30 %. Se utiliza como soporte carbonoso papel de carbono Toray TGP-H 60 (Alfa Aesar), el cual se caracteriza por su excelente resistencia mecánica, rigidez y ligereza, así como facilidad para la difusión de CO₂.

Tras la preparación de la tinta en forma de dispersión, esta se introduce en un baño de ultrasonidos durante 40 minutos a temperatura ambiente, para homogeneizar la tinta. Posteriormente, la tinta se deposita sobre el papel de carbono poroso TGP-H60. Este papel carbono se encuentra sujeto con un marco que contiene un orificio a través del cual se deposita la tinta catalítica, controlando el área geométrica de las superficies, como se muestra en la Figura 6.



Figura 6. Fotoelectrodo preparado para la deposición catalítica de forma automatizada.

La preparación de las superficies fotoactivas (fotocátodos) se lleva a cabo mediante un equipo automatizado de deposición basado en spray pirólisis (ND-SP Mini Ultrasonic Spray Coater, Nadetech Innovations). El sistema está compuesto por una placa calefactora donde se coloca el papel de carbono (soporte carbonoso), una jeringuilla que contiene un depósito donde se introduce la tinta con el material fotoactivo, un sistema de dispersión ultrasónica y una boquilla de pulverización que permite la automatización de la preparación de las superficies electrocatalíticas (Figuras 6 y 7). La placa calefactora se encuentra a una temperatura de 70 °C para asegurar la evaporación del isopropanol y evitar la degradación de los materiales poliméricos, como el Nafion. Para este trabajo, se han utilizado las condiciones de operación óptimas del equipo de sprayado automático, siendo estas una altura de boquilla de 35 mm, una distancia de paso de 1 mm y una tasa de flujo de tinta de 20 ml/h, con el objetivo de obtención los resultados más favorables, ya que la morfología del electrodo se ve afectada por estas condiciones, variando la distribución del catalizador sobre la superficie del electrodo en función de estas condiciones y afectando al espesor del electrodo (Abarca y cols., 2023).



Figura 7. Equipo de sprayado automático ND-SP Mini Ultrasonic Spray Coater, Nadetech Innovations.

Para garantizar un control preciso de la carga del fotocátodo, se realizan continuas pesadas de este, asegurando la carga final deseada de 1 mg/cm² para los diferentes materiales con los que se van a llevar a cabo los experimentos. La Figura 8 muestra las diferentes superficies fabricadas en función del material del fotocátodo utilizado.



*Figura 8. Diferentes fotoelectrodos preparados en el laboratorio con carga de 1 mg/cm*². **3.3. Descripción del reactor fotoelectroquímico**

El reactor PEC empleado es de tipo filtro prensa y está dividido en dos compartimentos: fotocátodo y ánodo. El fotocátodo consta del fotoelectrodo preparado previamente y el ánodo

es una placa de Titanio platinizado donde se lleva a cabo la reacción de oxidación del agua a oscuras. Ambos compartimentos se encuentran separados entre sí por una membrana de intercambio catiónico de Nafion 117. Como medio de reacción, se emplea una disolución acuosa 0,5M de KHCO₃, la cual es impulsada a los compartimentos de la celda a través de una bomba peristáltica con un caudal de 30 ml/min, seleccionado en base a trabajos previos (Albo y cols., 2016). Esta disolución actúa como catolito y anolito en el sistema, entrando y circulando respectivamente por el fotocátodo y el ánodo con un único paso. El fotocátodo es alimentado con CO₂ humidificado en continuo con un flujo de gas constante de 200 ml/min.

La configuración del reactor permite acoplar una placa transparente en el compartimento del fotocátodo para realizar pruebas con luz o sin luz (on/off). Para iluminar la superficie del fotocátodo con una intensidad de luz de 100 mW/cm² (1 sol), se utiliza una consola PhotoLab (Apria Systems), que permite controlar la intensidad de luces LED en el espectro visible. La placa transparente permite, a su vez, ajustar la distancia entre la luz y el reactor para controlar la intensidad que llega a la superficie del fotocátodo. Por último, se emplea un potenciostato AutoLabPGSTAT 302N para aplicar densidad de corriente constante (j) y medir el potencial generado en el cátodo (E) con un electrodo de referencia de Ag/AgCl delgado y hermético (1 mm). En resumen, la celda PEC es un sistema formado por 3 entradas: CO₂, catolito y anolito y 2 salidas: CO₂+catolito+productos y anolito. A continuación, se muestran unas fotografías de los elementos internos de la celda y de su ensambado final (Figuras 9a y 9b, respectivamente) (Merino-Garcia I. y cols., 2022). La figura 10 muestra el sistema experimental anteriormente descrito.



Figura 9. a) Celda PEC durante el montaje; b) Celda PEC completamente montada.



Figura 10. Sistema experimental en el laboratorio.

3.4. Descripción del procedimiento experimental

3.4.1. Preparación de la celda fotoelectroquímica.

Una vez se han ensamblado los diferentes elementos de la celda PEC según el sistema definido con anterioridad, se procede a cerrar y apretar el sistema mediante 6 tornillos y tuercas ajustados para asegurar el correcto ensamblaje del sistema, manteniendo así la celda completamente cerrada y evitando sobrepresiones en la misma. Posteriormente se conecta el LED de luz visible y los tubos de entrada y salida en ambos compartimentos. Finalmente se ajustan las conexiones con el potenciostato empleando el fotocátodo como electrodo de trabajo, la placa de titanio platinizado como contra-electrodo y el hilo de Ag/AgCl como electrodo de referencia (Merino-Garcia I. y cols., 2022). La Figura 11 muestra una fotografía de la celda iluminada en funcionamiento.



Figura 11. Imagen de la celda PEC iluminada y en funcionamiento.

3.4.2. Toma de muestras y análisis de productos.

Los experimentos se llevan a cabo en continuo durante 1 hora, y se toman muestras a la salida del fotocátodo en intervalos de 10 minutos para obtener un valor medio de concentración a la salida del reactor. Para la medición de alcoholes, se utiliza un cromatógrafo de gases GCMSQP2010 Ultra, Shimadzu equipado con un detector de ionización de llama (GC-FID), mientras que para el formiato se emplea la técnica de cromatografía iónica (IC, Dionex ICS 1100). El error experimental observado en términos de concentración de productos es menor al 20% en todos los casos.

3.5. Caracterización fotoelectroquímica

Los diferentes fotocátodos son caracterizados fotoelectroquímicamente mediante dos técnicas de caracterización diferenciadas (luz y oscuras), empleando el electrolizador de tipo filtro prensa explicado anteriormente:

3.5.1. Cronopotenciometría

La cronopotenciometría es una técnica electroanalítica que mide el voltaje requerido en una reacción (foto)electroquímica en el electrodo de trabajo (fotocátodo) en función del tiempo para alcanzar una densidad de corriente determinada. En este caso, se trabaja a -10 mA/cm² en base a trabajos previos (Albo y cols., 2016) y se estudia a oscuras para todos los materiales y con luz visible para el material óptimo, determinando así el mejor material en términos de consumos energéticos (eficiencia energética).

3.5.2. Voltametría cíclica

La voltametría cíclica (CV) es una técnica electroanalítica que se utiliza para estudiar las propiedades (foto)electroquímicas de un material, como su potencial de oxidación-reducción,

su reversibilidad y su estabilidad. Esta técnica consiste en aplicar un potencial variable, registrando la densidad corriente resultante, con la finalidad de observar la mejora en la respuesta (mayor densidad de corriente) cuando el fotocátodo es iluminado. En este trabajo, se han realizado CV a oscuras y con luz para el fotocátodo TiBTC@Cu-Ce.

3.6. Figuras de mérito

El rendimiento del sistema PEC para la conversión de CO₂ en productos de valor añadido empleando los fotocátodos innovadores descritos anteriormente se evalúa mediante las siguientes figuras de mérito:

- *Voltaje generado a densidad de corriente constante*. En función del fotocátodo utilizado, se pretende determinar el material que permite obtener un voltaje externo más bajo, lo que implica una mejora en términos de requerimientos energéticos.
- *Tasa de formación de producto (r)*, cuantifica la cantidad del producto deseado formado, normalizada por el área geométrica del cátodo durante un período de tiempo.

$$\frac{mol}{r(\overline{m2s})} = \frac{Nc}{\overline{Area}}$$
(4)

- *Eficiencia Faradaica (FE),* que mide la selectividad de la corriente aplicada hacia un producto de reducción específico. Un alto FE minimiza los requisitos de separación y reduce la energía requerida para una producción objetivo, siguiendo la siguiente ecuación:

$$FE(\%) = (z \times F \times N_c)/Q \times 100$$
⁽⁵⁾

Siendo z, el número de electrones intercambiados en el proceso electroquímico, F la constante de Faraday, Nc el flujo molar del producto de reducción objetivo y Q la carga eléctrica total.

Eficiencia energética (EE), es otra figura de mérito importante en un sistema PEC, ya que indica la proporción de la energía total suministrada al sistema que se utiliza en la reducción de CO₂ para obtener el producto deseado, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$EE(\%) = FE \times \frac{E_t}{E}$$
(6)

Siendo E el potencial externo aplicado experimentalmente y E_t el potencial teórico necesario para la formación de cada producto específico a partir de la reducción de CO_2 .

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Efecto de la composición del fotocátodo en el voltaje generado y en la selectividad de la reacción a oscuras

Inicialmente, con la finalidad de estudiar la actividad catalítica de los diferentes materiales, se lleva a cabo un análisis de la reacción de conversión de CO₂ a oscuras (sistema electroquímico) para identificar el material más prometedor en términos de requerimientos energéticos en el cátodo (menor voltaje requerido). Se emplean en primer lugar 3 superficies diferentes, incluyendo el material dopado con Cu (TiBTC@Cu), Ce (TiBTC@Ce) y la combinación de ambos (TiBTC@Cu-Ce). La Figura 10 muestra la evolución del voltaje generado en función del fotocátodo aplicado para una densidad de corriente constante de 10 mA/cm².



Figura 12. Potenciometrías a una densidad de corriente de 10 mA/cm².

Los resultados de los experimentos indican que el catalizador TiBTC@Cu-Ce exhibe las mejores prestaciones en términos de requerimientos energéticos, mostrando un menor voltaje generado en el cátodo (-1,39 V vs Ag/AgCl), en comparación con el resto de superficies: TiBTC@Cu (-1,47 V vs Ag/AgCl) y TiBTC@Ce (-1,59 V vs Ag/AgCl). Es importante destacar que el material sin dopar (TiBTC@neat) generó un voltaje promedio de -1.65 V vs Ag/AgCl, lo que demuestra las ventajas de incorporar Cu y Ce en su estructura. En este sentido, los resultados muestran que el dopaje del gel metal-orgánico con Cu y/o Ce resulta en una catálisis mejorada, ya que se consigue alcanzar la densidad de corriente fijada con un voltaje aplicado menor que para el caso del fotocátodo puro TiBTC@neat.

Por tanto, en este trabajo se selecciona el fotocátodo TiBTC@Cu-Ce como el más prometedor. La elección del catalizador TiBTC@Cu-Ce se fundamenta en su capacidad para mejorar la eficiencia del proceso de conversión de CO₂ al reducir los requerimientos energéticos en el cátodo, lo cual es esencial para aplicaciones prácticas. Este resultado sugiere que el dopaje con metales como Cu y Ce implican modificaciones en las propiedades catalíticas del material, favoreciendo la adsorción de CO₂ e intermedios de reacción.

A continuación, se muestran los valores de productividad y eficiencia faradaica, obtenidos en función del fotocátodo empleado a oscuras para los siguientes productos generados a partir de la reducción de CO₂: formiato, metanol y etanol.







Figura 14. Eficiencia Faradaica para cada producto con TiBTC@Cu.





Figura 16. Eficiencia Faradaica para cada producto con TiBTC@Ce.







Figura 18. Eficiencia Faradaica para cada producto con TiBTC@Cu-Ce.

Independientemente del material utilizado como fotocátodo a oscuras, los mejores resultados en términos de concentración, productividad y eficiencia faradaica se logran para la generación de metanol. Todos los materiales catalíticos evaluados muestran una alta selectividad hacia la producción de metanol durante la electro-reducción de CO₂. Esto indica que, bajo las condiciones experimentales establecidas, el metanol es el producto predominante y se forma preferentemente sobre otros productos potenciales. La preferencia por la formación de metanol puede atribuirse a las propiedades catalíticas de los materiales, que favorecen las rutas específicas y los intermedios que conducen al metanol en lugar de a otros productos de reducción.

Dado que el rendimiento de todos los fotocátodos se encuentra en un orden de magnitud similar en términos de producción de metanol, se selecciona el fotocátodo TiBTC@Cu-Ce para estudiar el efecto de la luz, ya que es el material que mejor se comporta en términos de requerimientos energéticos (menor voltaje necesario). El fotocátodo TiBTC@Cu-Ce combina las ventajas del dopado con Cu y Ce, lo que mejora las propiedades de transferencia de carga y la actividad catalítica, particularmente en condiciones electroquímicas a oscuras.

Por tanto, estudiar el efecto de la luz en el fotocátodo TiBTC@Cu-Ce es fundamental para comprender el potencial de los sistemas foto-asistidos electroquímicamente. La irradiación con luz proporciona energía adicional de activación para la reducción de CO₂, mejorando así la eficiencia energética global. Al investigar el TiBTC@Cu-Ce bajo condiciones de luz, se pretende evaluar no solo los cambios en las tasas de producción de metanol, sino también las alteraciones en la dinámica de la reacción que podrían llevar a eficiencias faradaicas mayores y a una selectividad más alta hacia otros productos de interés. En cualquier caso, la capacidad de producir metanol de manera eficiente en condiciones asistidas por luz validaría aún más el fotocátodo TiBTC@Cu-Ce como un material versátil y robusto para tecnologías sostenibles de utilización de CO₂, alineándose con los objetivos globales de reducción de carbono e integración de energías renovables.

4.2. Efecto de la luz en el fotocátodo dopado con Cu-Ce.

El objetivo de este apartado es evaluar el efecto de la luz en el comportamiento del fotocátodo TiBTC@Cu-Ce durante el proceso de fotoelectro-reducción de CO₂. Se busca comparar su rendimiento bajo iluminación y en condiciones de oscuridad, con el fin de demostrar una mejora en los requerimientos energéticos al iluminar la superficie que maximice la eficiencia de la reducción de CO₂. Esto permitirá comprender mejor la influencia de la luz en el rendimiento del sistema y avanzar en el desarrollo de fotocátodos y sistemas más eficientes para la conversión de CO₂ en productos valiosos. A continuación, se muestra la comparación entre las curvas potenciométricas obtenidas bajo condiciones de oscuridad y con irradiación de luz visible (Figura 17).



Figura 19. Comportamiento del fotocátodo TiBTC@Cu-Ce para la reacción sin luz y con luz bajo una densidad de corriente aplicada de 10 mA/cm2.

Los resultados muestran que el voltaje requerido para alcanzar la densidad de corriente establecida es menor cuando se ilumina la superficie con luz visible (100 mW/cm²). Esta reducción adicional en el voltaje bajo iluminación (-1,2 V vs. Ag/AgCl) indica una mejora significativa en la eficiencia de conversión de energía química a energía eléctrica. Este fenómeno se atribuye a la activación fotogénica de la superficie catalítica, que facilita la transferencia de electrones y reduce las barreras energéticas necesarias para que ocurra la reacción. Estos resultados confirman las propiedades fotoactivas del material dopado con CuCe, que actúa como un eficiente fotocatalizador, aprovechando la energía lumínica para potenciar la reactividad en la superficie del material.

La disminución en los requerimientos de voltaje bajo condiciones de iluminación sugiere que la luz no solo activa el material catalítico, sino que también juega un papel clave en la promoción de los procesos de reducción de CO₂, incrementando la eficiencia general del sistema. La energía adicional proporcionada por la luz visible excita los electrones en la banda de conducción del fotocátodo, mejorando así la cinética de reacción y permitiendo un uso más eficiente de la energía aplicada. Esto es particularmente relevante para aplicaciones a gran escala, donde la reducción del voltaje aplicado puede traducirse en una disminución significativa de los costos operativos y energéticos. Con el fin de estudiar en profundidad el efecto de la luz en la productividad y selectividad de la reacción, se comparan a continuación los resultados de producción y eficiencia faradaica en función de los productos obtenidos tanto a oscuras como bajo iluminación (ver Tablas 2 - 4).

FORMIATO				
	[HCOO ⁻] (mg/L)	L) Productividad, r (mol/m ² s) (%)		Eficiencia Energética (EE) (%)
TiBT@Cu-Ce Oscuras	<0,5	5,56×10 ⁻⁶	0,44	0,2
TiBTC@Cu-Ce Luz visible	<0,5	5,56×10 ⁻⁶	0,43	0,23

Tabla 2. Resultados de r, FE y EE para formiato con el fotocátodo TiBTC@Cu-Ce.

Tabla 3. Resultados de r, FE y EE para metanol con el fotocátodo TiBTC@Cu-Ce.

METANOL				
	[CH₃OH] (mg/L)	(mg/L) Productividad, r (mol/m ² s) (%)		Eficiencia Energética (EE) (%)
TiBT@Cu-Ce Oscuras	15,52 ± 0,3	2,43×10 ⁻⁴	58,04	24,6
TiBTC@Cu-Ce Luz visible	16 ± 0,1	2,50×10 ⁻⁴	58,72	28,8

Tabla 4. Resultados de r, FE y EE para etanol con el fotocátodo TiBTC@Cu-Ce.

ETANOL				
	[C₂H₅OH] (mg/L)	Productividad, r (mol/m²s)	Eficiencia Faradaica (FE) (%)	Eficiencia Energética (EE) (%)
TiBT@Cu-Ce Oscuras	7,98 ± 2,1	8,67×10 ⁻⁵	41,52	15,8
TiBTC@Cu-Ce Luz visible	8 ± 0,5	8,70×10 ⁻⁵	40,85	18

Al aplicar una densidad de corriente sobre el fotocátodo, se logra un rendimiento similar en la producción de productos tanto en la oscuridad como bajo luz visible con la intensidad del sol. Este comportamiento indica que la presencia de luz no compromete la actividad catalítica del material y que el funcionamiento del proceso electroquímico se conserva. De este modo, la luz facilita la transferencia de carga en la interfaz catalítica, mejorando la eficiencia del proceso sin alterar su selectividad ni su estabilidad.

Además, la ligera mejora en la productividad hacia metanol bajo luz visible sugiere que la luz proporciona una fuente de energía adicional que facilita la reducción de CO₂. Por tanto, la irradiación sobre el fotocátodo activa la superficie catalítica, generando portadores de carga adicionales, como electrones y huecos, que promueven la reacción de reducción. Esta activación adicional por luz visible no solo mejora la eficiencia faradaica hacia el metanol, sino que también incrementa la selectividad del proceso, dirigiendo un mayor flujo de electrones hacia la formación del producto deseado y minimizando la formación de subproductos no deseados.

Es importante resaltar que tanto la absorción de luz como la conversión de CO₂ ocurren en la misma superficie del fotocátodo, lo que permite mantener niveles de productividad con menores requerimientos energéticos, específicamente con un menor voltaje aplicado, como se refleja en los valores de eficiencia energética en condiciones de iluminación. Esta característica es fundamental para el desarrollo y la implementación de la tecnología PEC en sistemas de conversión de CO₂ en aplicaciones reales con luz solar, incrementando la eficiencia energética de los sistemas electroquímicos convencionales. La capacidad de reducir el consumo energético mientras se mantiene la eficacia catalítica posiciona a esta tecnología como una solución prometedora para la conversión sostenible de CO₂.

Este estudio no solo subraya la influencia significativa de la luz en la respuesta potenciométrica del sistema, sino que también resalta la robustez y estabilidad de la catálisis bajo diferentes condiciones experimentales. Estos hallazgos son fundamentales para una comprensión más profunda de los mecanismos subyacentes en sistemas fotoelectroquímicos y para guiar el diseño de materiales catalíticos más eficientes y sostenibles, especialmente aquellos dirigidos a aplicaciones energéticas y medioambientales. La capacidad de mantener la eficiencia catalítica bajo iluminación demuestra la versatilidad de los materiales evaluados, que pueden operar eficazmente en condiciones variables, como las que se encontrarían en aplicaciones a escala superior.

En resumen, estos resultados indican que, para aplicaciones prácticas, la utilización de luz debe considerarse como una herramienta estratégica para optimizar los requerimientos energéticos de los sistemas electroquímicos y mejorar la productividad sin comprometer la eficiencia faradaica. Es crucial continuar optimizando las condiciones de iluminación, incluyendo la intensidad y la longitud de onda de la luz, para maximizar los beneficios en la reducción de CO₂ y acercar la tecnología PEC a aplicaciones comerciales que utilicen luz solar como fuente de energía. Además, es fundamental evaluar la estabilidad del catalizador bajo condiciones prolongadas de iluminación, ya que la durabilidad y consistencia en el

rendimiento son requisitos esenciales para la implementación industrial de estos sistemas. Los estudios futuros deberán enfocarse en comprobar si las mejoras observadas en voltaje, productividad, eficiencia faradaica y eficiencia energética se mantienen a largo plazo, asegurando así la viabilidad de estos materiales para procesos industriales sostenibles.

4.3. Voltametrías on-off para el fotocátodo TiBTC@Cu-Ce

Con el objetivo de demostrar adicionalmente la respuesta con luz del fotocátodo TiBTC@CuCe, se han realizado voltametrías cíclicas a oscuras y con luz para comparar la respuesta en términos de densidad de corriente generada en un rango de potencial de 1 V a -1,6 V vs. Ag/AgCl (Figura 20).



Figura 20. Voltametría cíclica on-off para el fotocátodo TiBTC@Cu-Ce.

Esta metodología permite comparar directamente el rendimiento del fotocátodo en condiciones fotoelectrocatalíticas (bajo iluminación) y electrocatalíticas (a oscuras), proporcionando una comprensión detallada de cómo la luz afecta la actividad de la superficie TiBTC@Cu-Ce. Esta comparación es crucial para evaluar la sinergia entre la catálisis y la fotoactivación del material, permitiendo identificar las ventajas y limitaciones de operar bajo condiciones asistidas por luz visible.

La comparación de las curvas de voltametría obtenidas revela un aumento considerable de la corriente alcanzada cuando se ilumina el fotocátodo. Este incremento en la densidad de corriente es una evidencia clara de las propiedades fotoactivas del material bajo luz visible, lo que confirma que la irradiación con luz no solo activa la superficie catalítica, sino que también mejora la transferencia de carga en el sistema. La presencia de luz proporciona energía adicional en forma de electrones extra en el cátodo, lo que facilita la reacción de reducción de CO₂ y mejora la eficiencia de conversión.

En definitiva, los resultados obtenidos subrayan el potencial de los fotocátodos desarrollados para ser aplicados en sistemas PEC, aprovechando la energía solar y reduciendo los costos operativos de los procesos electroquímicos convencionales en términos de energía. El rendimiento mejorado bajo iluminación demuestra que la integración de luz en estos sistemas puede ser una estrategia efectiva para aumentar la productividad y la eficiencia sin comprometer la estabilidad del material.

4.4. Comparación con la literatura

Por último, se ha realizado una revisión de la literatura para comparar los resultados obtenidos en este trabajo con el estado del arte en sistemas PEC con configuración fotocátodo/ánodo, recogiendo el fotocátodo empleado, el producto obtenido, las condiciones de operación y los principales resultados reportados en bibliografía.

Fotocátodo	Condiciones	Producto principal	FE (%)	Referencia
TiBTC@Cu-Ce	0,5M KHCO₃, -1,2 V vs. Ag/AgCl, 1 h		58,72	Este trabajo
CuO FCs/Fe ₂ O ₃ NTs	0,1 M KHCO₃, – 1,1 V vs. SHE, 6 h		91,2	(Liang y cols., 2023)
Cu ₂ O/Fe ₂ O ₃ NTs	0,1 M KHCO₃, - 1,3 V vs. SCE, 6 h		93	(Liang y cols., 2023)
CNT/Cu ₂ O	0,1 M Na2SO4, + 0,05 V vs. Ag/AgCl, 4 h		9	(Liang y cols., 2023)
Cu₂O/Grafeno	0,1 M Na2SO4, + 0,05 V vs. Ag/AgCl, 3 h	CH₃OH	24	(Liang y cols., 2023)
S-Cu₂O/CuO	0,25 M NaHCO₃, + 0,47 V vs. RHE, 1,25 h		39	(Liang y cols., 2023)
Cu₂O/TiO₂/Cu⁺	0,1 M KHCO₃, + 0.3 V vs. RHE, 2 h		56,5	(Liang y cols., 2023)
CuS/CuO/ CuInS₂	10 mM pyridine in 0,1 M acetate buffer solution, – 0,6 V vs. SCE, 1,5 h		86,5	(Liang y cols., 2023)

Tabla 5. Resultados de otros experimentos de la bibliografía.

TiBTC@Cu-Ce	0,5M KHCO₃, -1,2 V vs. Ag/AgCl, 1h		40,85	Este trabajo
CNT/Cu ₂ O	0,1 M Na2SO4, + 0,05 V vs. Ag/AgCl, 4 h		24	(Liang y cols. <i>,</i> 2023)
CuO FCs/Fe ₂ O ₃ NTs	0,1 M KHCO₃, – 1,1 V vs. SHE, 6 h	C₂H₅OH	9,8	(Liang y cols., 2023)
Cu ₂ O/Grafeno	0,1 M Na2SO4, + 0,05 V vs. Ag/AgCl, 3 h		36	(Liang y cols., 2023)
CuO/Cu₂O	0,1 M NaHCO ₃ , - 0,3 V vs Ag/AgCl, 1 h		55	(Liang y cols., 2023)
Cu-In/CuInS₂	0.1 M KHCO₃, 25 ∘C, – 0.80 V vs. SCE, 1.5 h		80	(Liang y cols., 2023)
Si/ZnO/Cu ₂ O	0,1 M KHCO₃, 0 V vs. RHE		60	(Liang y cols., 2023)
TiBTC@Cu-Ce	0,5M KHCO₃, -1,2 V vs. Ag/AgCl, 1h		0,43	Este trabajo
CNT/Cu₂O	0,1 M Na2SO4, + 0,05 V vs. Ag/AgCl, 4 h		8	(Liang y cols., 2023)
Cu ₂ O/CuFeO ₂	0,5 M KHCO ₃ , + 0,35 V vs. RHE	HCOO ⁻	21,6	(Liang y cols., 2023)
Cu/Bi ₂ Se ₃	0,5 M NaHCO ₃ , – 1,3 V vs. RHE		65,31	(Liang y cols. <i>,</i> 2023)
In₂S₃/ Cu₂ZnSnS₄	0,1 M NaHCO₃, – 1,0 V vs. Ag/AgCl, 1 h		4,6	(Liang y cols., 2023)

Los resultados obtenidos en este trabajo para la producción de alcoholes a partir de CO₂ mediante la tecnología PEC presentan un nivel de competencia notable en comparación con la literatura existente, aunque es difícil establecer una comparación exhaustiva entre los diferentes trabajos. Esto es debido a que, en literatura, se emplean diferentes reactores, materiales, medios de reacción, etc., con diferentes condiciones de operación. La FE alcanzada en este trabajo se encuentra dentro del rango de resultados obtenidos a nivel experimental en trabajos similares. Este dato demuestra la viabilidad del sistema propuesto y su potencial

para la conversión de CO₂ en alcoholes bajo luz visible. Cabe destacar la elevada selectividad de la reacción hacia metanol y etanol con el sistema desarrollado en el presente trabajo, atendiendo a las bajas FE obtenidas para el subproducto formiato. Otro aspecto que diferencia significativamente este trabajo de la bibliografía es el reporte de las productividades en continuo. Esta característica aporta un valor adicional el trabajo, ya que permite este parámetro es fundamental para avanzar hacia aplicaciones reales con luz solar.

Tanto en la bibliografía como en el presente trabajo, se observa una mayor eficiencia faradaica en la producción de metanol como producto principal de la fotoelectro-reducción de CO₂, en comparación con la producción de etanol, al tratarse de una reacción más sencilla con menos electrones involucrados en la reacción redox. Este resultado subraya la eficacia de los catalizadores dopados con Cu para la generación de metanol, pero también destaca la necesidad de llevar a cabo experimentos a largo plazo para evaluar la estabilidad y sostenibilidad de estos catalizadores bajo condiciones prolongadas. Dichos estudios prolongados son esenciales para entender mejor la durabilidad de los materiales, posibles desactivaciones catalíticas y cambios estructurales que puedan ocurrir durante el proceso de reducción de CO₂ y absorción de luz. La realización de experimentos extendidos permitirá optimizar aún más los sistemas catalíticos y asegurar su viabilidad para aplicaciones industriales a gran escala en la conversión de CO₂.

Como se aprecia en la tabla, la búsqueda de catalizadores eficientes para la fotoelectroreducción de CO2 a alcoholes utilizando tecnología PEC es uno de los principales retos. Se han investigado diversos materiales semiconductores con el objetivo de optimizar la conversión de CO₂ y la eficiencia faradaica. En estos estudios se presentan materiales como Cu_2Oy CuFe₂O₄ que presentan características prometedoras para esta aplicación. Por ejemplo, Zhao y cols. (2019) explican que el Cu₂O ha demostrado un excelente rendimiento en la reducción PEC de CO₂ a metanol debido a su capacidad para formar radicales CO₂*⁻ y especies intermediarias que facilitan la formación de CH₃OH. Estos estudios indican que los catalizadores basados en cobre tienen el potencial de generar productos de alto contenido de carbono en la reducción PEC de CO₂, como en el presente trabajo. Sin embargo, la investigación actual en esta área aún es relativamente limitada en términos de selectividad de producto y eficiencia faradaica. Esto puede atribuirse a los significativos desafíos las termodinámicos V cinéticos asociados con transferencias de múltiples electrones/protones. Además, se requiere una investigación más profunda para comprender los mecanismos detrás de la producción de productos de alto contenido de carbono. Por tanto, el diseño de catalizadores y la comprensión de los mecanismos de reacción es crucial para avanzar hacia resultados con mejores eficiencias, tanto energéticas como faradaicas, para acercar esta tecnología a aplicaciones industriales de conversión de CO₂.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo, se ha desarrollado un reactor fotoelectroquímico con configuración fotocátodo/ánodo donde se ha llevado a cabo un análisis de la reacción de conversión de CO₂ hacia alcoholes con diferentes materiales basados en geles metal-orgánicos como fotocátodos: TiBTC sin dopar, y dopado con Cu, Ce y una combinación de ambos (Cu-Ce). Las superficies se han preparado a través de un método de deposición automatizado basado en spray pirólisis, permitiendo una fabricación reproducible de superficies fotoactivas.

En primer lugar, se ha investigado el comportamiento de los diferentes fotocátodos a oscuras con la finalidad de determinar el material más prometedor en términos de requerimientos energéticos (menor voltaje externo). Los resultados indican que el fotocátodo TiBTC@Cu-Ce mejora las mejores prestaciones en términos de requerimientos energéticos, requiriendo un menor voltaje en comparación con los otros materiales evaluados, con un valor promedio de -1,39 V vs. Ag/AgCl a 10 mA/cm². Este comportamiento sugiere que el dopaje con Cu y Ce mejora significativamente las propiedades electrocatalíticas del material, lo que se traduce en actividad catalítica. Los experimentos en celda mostraron una mayor que, independientemente del material utilizado, los mejores resultados en términos de productividad y eficiencia faradaica se obtienen para la producción de metanol, seguido de etanol y formiato (trazas) en todos los casos. De esta forma, se selecciona el fotocátodo dopado con Cu-Ce como el más prometedor en términos de consumos energéticos para estudiar su comportamiento bajo luz visible con una intensidad de 1 sol (100 mW/cm²).

La comparación entre las curvas potenciométricas obtenidas bajo condiciones de oscuridad y con irradiación de luz para el material más prometedor Cu-Ce muestran que el voltaje requerido para alcanzar una misma densidad de corriente es bastante menor al iluminar el fotocátodo. Esto se convierte en una mayor disponibilidad de electrones en el cátodo con luz para llevar a cabo la reacción de conversión de CO₂ de manera más eficiente. La iluminación sobre el fotocátodo activa la superficie del catalizador y genera portadores de carga adicionales (electrones y huecos) que promueven la reacción de electro-reducción. Además, se consiguen mantener tanto las velocidades de formación (producción) como las eficiencias faradaicas, lo que implica mejorar la eficiencia energética del proceso para cada producto al iluminar el fotocátodo, especialmente para la formación de metanol (24,6% -> 28,8%) y etanol (15,8% -> 18%). Esto se demuestra adicionalmente mediante experimentos de voltametría cíclicas on-off realizados con el fotocátodo óptimo, donde se observa que la corriente alcanzada con luz es claramente superior con respecto al comportamiento del sistema a oscuras para un mismo voltaje, lo que confirma la fotoactividad del material en presencia de luz visible.

Por otra parte, se ha observado que los resultados obtenidos en el presente trabajo, son comparables a la bibliografía disponible, reportando además valores de productividad. Para aplicaciones prácticas, es crucial optimizar las condiciones de iluminación (intensidad, longitud de onda, etc.) para maximizar el beneficio de la luz solar en el proceso de reducción de CO₂. La estabilidad del catalizador bajo condiciones de iluminación es un requisito fundamental para su aplicación en procesos industriales sostenibles. Además, es necesario investigar cómo variables como la densidad de corriente y el voltaje aplicado influyen en la eficiencia faradaica

y la producción de alcoholes. Estos parámetros pueden optimizarse para mejorar aún más el rendimiento del proceso.

En resumen, este trabajo contribuye a desarrollar soluciones más efectivas para mitigar el cambio climático y promover la sostenibilidad desde una perspectiva de economía circular, lo cual resulta fundamental para mejorar la eficiencia energética en sistemas de conversión de CO₂ hacia productos de alto valor añadido.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Abarca, J. A. y cols., 2023. Optimized manufacturing of gas diffusion electrodes for CO₂ electroreduction with automatic spray pyrolysis. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11 (3), p. 109724. ISSN 2213-3437.
- Abarca, J. A. y cols., 2023. Photoelectrochemical CO₂ electrolyzers: From photoelectrode fabrication to reactor configuration. *Journal of Energy Chemistry*, *85*, pp. 455-480. *ISSN 2095-4956*.
- Albo, J. y cols., 2016. Copper-Based Metal–Organic Porous Materials for CO₂ Electrocatalytic Reduction to Alcohols. *ChemSusChem*, *10 (6)*, *p*
- Anon., 2024. *Climate Promise, UNDP*. [En línea] Disponible en: <u>https://climatepromise.undp.org/news-and-stories/what-is-</u> <u>circulareconomy-and-how-it-helps-fight-climate-change</u>[Último acceso: 21/04/2024]
- Anon., 2024. European Environment Agency. [En línea] Disponible en: <u>https://www.eea.europa.eu/themes/climate/cutting-greenhouse-gasemissions-through/cutting-greenhouse-gas-emissions-through [</u>Último acceso: 21/04/2024]
- Anon., 2024. *Our World in Data*. [En línea] Disponible en: <u>https://ourworldindata.org/co2-and-greenhouse-gas-emissions</u> [Último acceso: 15/04/2024]
- Anon., 2024. World Resources Institute. [En línea] Disponible en: <u>https://www.wri.org/insights/3-ways-circular-economy-can-aidclimate-action [Último acceso: 22/04/2024]</u>
- Castro, S., Albo, J. & Irabien, A., 2018. Photoelectrochemical Reactors for CO₂ Utilization. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 6 (12), pp. 15877-15894.
- Chen, Q., Tsiakaras, P. & Shen, P., 2022. Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide: Recent Advances on Au-Based Nanocatalysts. *Catalysts*, 12 (11), pp. 1348.
- Diego-Rucabado, A. y cols., 2023. Visible Light Active Ce-Doped and Cu–Ce co-doped TiO₂ Nanocrystals and Optofluidics for Clean Alcohol Production from CO₂. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 11 (36), pp. 13260-13273.
- European Environment Agency, 2023. European Environment Agency. [En línea] Disponible en: <u>https://www.eea.europa.eu/themes/climate/cutting-greenhouse-gasemissions-through/cutting-greenhouse-gas-emissions-through</u> [Último acceso: 21 Abril 2024].
- Fu, L. y cols., 2022. Research progress on CO₂ capture and utilization technology. *Journal of* CO₂ Utilization, 66, p. 102260.
- Hong, L. y cols., 2024. Photoelectrochemical CO₂ reduction with copper-based photocathodes. *Journal of CO2 Utilization*, 79, p. 102639.

- International Energy Forum, 2024. *International Energy Forum*. [En línea] Disponible en: <u>https://www.ief.org/programs/circular-carbon-economy</u> [Último acceso: 22 Abril 2024]
- Irabien, A. y cols., 2018. Chapter 2: Electrochemical conversion of CO₂ to value-added products. In: C.A. Martínez-Huitle, M.A. Rodrigo & O. Scialdone, eds. Electrochemical Water and Wastewater Treatment. Butterworth-Heinemann, pp.29-59. ISBN 9780128131602.
- KAPSARC, 2020. *Circular Carbon Economy*. [En línea] Disponible en: <u>https://www.cceguide.org/guide/</u> [Último acceso: 10/04/2024]
- Lewis, C., 2007. *Capturing CO*₂. International Energy Agency (IEA), Greenhouse Gas R&D Program, May 2007.
- Lindsey, R., 2024. NOAA. [En línea] Disponible en: <u>https://www.climate.gov/news-</u> <u>features/understandingclimate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide</u> [Último acceso: 18/04/2024].
- Merino-Garcia, I. y cols., 2022. 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 (3), p.107441.
- Parlamento Europeo, 2023. *Parlamento Europeo*. [En línea] Disponible en:
 - https://www.europarl.europa.eu/topics/es/article/20151201STO05603/economiacirc ular-definicion-importancia-

ybeneficios#:~:text=La%20econom%C3%ADa%20circular%20es%20un,de%20los%20p r oductos%20se%20extiende [Último acceso: 21/04/2024].

- Qian S. y cols., 2024. Research progress of MOF-based materials in the photocatalytic CO₂ reduction. *Carbon Resources Conversion*, 7 (1), p. 100211.
- Ritchie, H., Rosado, P. & Roser, M., 2024. *Our World in Data*. [En línea] Disponible en: <u>https://ourworldindata.org/co2-and-greenhouse-gas-emissions</u> [Último acceso: 15/04/2024].
- Tebbiche, I. y cols., 2021. 27 Circular Economy and Carbon Capture, Utilization, and Storage.
 En: A. Pandey, R.D. Tyagi y S. Varjani, eds., *Biomass, Biofuels, Biochemical: Circular Bioeconomy: Current Developments and Future Outlook*. Elsevier, pp. 813-851.
- United Nations Statistics Division, 2024. *United Nations*. [En línea] Disponible en: <u>https://unstats.un.org/sdgs/report/2022/goal-13/</u> [Último acceso: 21/04/2024].
- Wang, K., 2022. World Resources Institute. [En línea]

Disponible en: <u>https://www.wri.org/insights/3-ways-circular-economy-can-aidclimate-action</u> [Último acceso: 23/04/2024].

Zu, M. y cols., 2020. Sustainable engineering of TiO₂-based advanced oxidation technologies: From photocatalyst to application devices. *Journal of Materials Science & Technology*, 78, pp. 202-222.

7. ANEXO

ANEXO I



Figura 21. Objetivos de desarrollo sostenible (ODS) establecidos por la ONU.

ANEXO II

rubiu o. culculos pura la prepuració	on de tintas catanticas (1 mg/cm).
Electrodos teóricos	3
Fotocatalizador (mg)	30
Nafion comercial (mg)	257,1
Isopropanol (g)	9,3
Masa total tinta (g)	9,59

Tabla 6. Cálculos para la preparación de tintas catalíticas (1 mg/cm²).