

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 685 279**

51 Int. Cl.:

**C25B 1/00** (2006.01)

**C25B 9/20** (2006.01)

**C25B 9/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2015 PCT/EP2015/080402**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2016 WO16097247**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2015 E 15830783 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.06.2018 EP 3234224**

54 Título: **Celda fotoelectroquímica tipo filtro-prensa para la oxidación de agua y reducción de CO<sub>2</sub>**

30 Prioridad:

**19.12.2014 EP 14382541**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**08.10.2018**

73 Titular/es:

**REPSOL, S.A. (100.0%)  
C/ Méndez Álvaro, 44  
28045 Madrid, ES**

72 Inventor/es:

**HERNÁNDEZ ALONSO, MARÍA DOLORES;  
PENELAS PÉREZ, GERMÁN;  
ANDREU, TERESA;  
IRTEM, ERDEM;  
PARRA, ANDRÉS;  
FÁBREGA, CRISTIÁN y  
MORANTE, JUAN RAMÓN**

74 Agente/Representante:

**CONTRERAS PÉREZ, Yahel**

**ES 2 685 279 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Celda fotoelectroquímica tipo filtro-prensa para la oxidación de agua y reducción de CO<sub>2</sub>

5 La presente descripción se refiere a métodos y dispositivos para su uso en la reducción fotoelectroquímica de CO<sub>2</sub>.

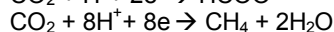
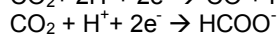
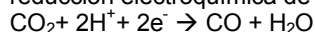
## ESTADO DE LA TÉCNICA

10 A la valoración electroquímica de dióxido de carbono a combustibles renovables y materiales que contienen carbono se le ha prestado una atención especial en la bibliografía en los últimos años. Los esfuerzos en investigación recientes se han centrado en algunos estudios con celdas de tipo filtro-prensa.

15 Una celda electrolítica de filtro-prensa es una celda electrolítica que consiste en varias unidades en serie. La celda unitaria básica contiene un par de electrodos (ánodo y cátodo), con un hueco interelectrodo estrecho controlado usando espaciadores dieléctricos, juntas de goma (para contención de líquido y gas) y separadores de membrana (si fuera necesario). El conjunto se comprime entre placas terminales metálicas (normalmente de acero inoxidable) usando tirantes. Además, los espaciadores pueden mantener a los promotores de turbulencias de plástico adyacentes a los electrodos (para potenciar el transporte de masa).

20 La configuración de la celda permite proporcionar datos fiables para ayudar en el aumento de escala de los electrolizadores, hasta una escala de producción industrial, usando materiales, espacio interelectrodo y velocidades espaciales similares.

25 En una celda electrolítica, el CO<sub>2</sub> se reduce en el cátodo mientras que la reacción de desprendimiento de oxígeno tiene lugar en el ánodo. A continuación se muestran algunos ejemplos de semirreacciones del cátodo para la reducción electroquímica de CO<sub>2</sub> en productos:



30  $2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$

35 El ácido fórmico es uno de los posibles productos relevantes en la electrolisis de soluciones acuosas de CO<sub>2</sub>, siendo el producto principal de la reacción dependiente del electrocatalizador usado. No obstante, un problema en la utilización de CO<sub>2</sub> en solución acuosa se deriva de su baja solubilidad en agua en condiciones estándar de temperatura y presión. Son necesarias mayores presiones para aumentar la concentración de CO<sub>2</sub> en la fase líquida, pero la estabilidad del electrodo en estas condiciones es limitada.

40 Se usan disolventes con alta solubilidad para CO<sub>2</sub> en la reducción electroquímica no acuosa de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, una alta solubilidad de CO<sub>2</sub> requiere una mayor densidad de corriente, pero una baja conductividad electrolítica conduce a altas pérdidas óhmicas.

Otro problema es que son necesarias altas densidades de corriente para aumentar la productividad y maximizar la formación de hidrocarburos y, en estas condiciones, también está presente una desactivación rápida.

45 El uso de electrodos porosos tales como electrodos de difusión de gas (EDG) en la reducción electroquímica de CO<sub>2</sub> a formiato usando celdas de tipo filtro-prensa ha sido el objeto de estudios recientes. Los EDG permiten el funcionamiento a mayores densidades de corriente y también permiten una alimentación directa de CO<sub>2</sub> gaseoso a la celda.

50 Alvarez-Guerra M. et al., *AIChE Journal*, 2014, 60(10) pág. 3557-3564, describe la influencia de las variables clave sobre el rendimiento de un sistema experimental en condiciones de oscuridad para electrorreducción continua de CO<sub>2</sub> a formiato con un electrodo de difusión de gas (EDG) cargado con Sn como electrocatalizador.

55 Sigue habiendo diversos desafíos tecnológicos en la reducción electrocatalítica del CO<sub>2</sub>. La baja actividad del catalizador empleado hace que el sobrepotencial en la electrorreducción de CO<sub>2</sub> sea demasiado alto y, en consecuencia, la eficiencia energética no es suficientemente buena para el aprovechamiento industrial del proceso. Adicionalmente, el catalizador usado sufre de una estabilidad y durabilidad insuficientes. Esto se debe a que el catalizador queda gradualmente cubierto por los intermedios y subproductos de reacción que bloquean los sitios activos del catalizador. Finalmente, el aumento de escala de estos procesos necesita grandes esfuerzos para optimizar los diseños del sistema y de los electrodos/reactor.

## SUMARIO

En un primer aspecto, la presente descripción se refiere a una celda fotoelectroquímica tipo filtro-prensa que comprende:

- 5 a) un compartimento catódico (1) que comprende una estructura de soporte de cátodo (150) que comprende un material catódico (4) que actúa como un cátodo; una primera estructura de distribución de fluido y CO<sub>2</sub> gaseoso (6) y una segunda estructura de distribución de fluido y CO<sub>2</sub> gaseoso (7); una o más juntas catódicas (81, 82, 83 y 84), estando colocadas las juntas catódicas entre la estructura de soporte de cátodo (150) y las estructuras de distribución (6, 7) y como extremos laterales del compartimento catódico; en el que la estructura de soporte de
  - 10 cátodo (150) está dispuesta entre la primera y segunda estructuras de distribución (6; 7);
  - b) un compartimento anódico (2) que comprende una estructura de soporte de ánodo (250) que comprende un material anódico (5) que actúa como un ánodo; una estructura de distribución de fluido (8) dispuesta de manera que la estructura de distribución de fluido (8) está en una parte del compartimento anódico más cercana a la membrana (3) que la estructura de soporte de ánodo (250); y una o más juntas anódicas (85 y 86), estando colocadas las juntas anódicas entre la estructura de soporte de ánodo (250) y la estructura de distribución (8), y como extremos laterales
    - 15 del compartimento anódico; y
    - c) una membrana de intercambio de iones, preferentemente una membrana de intercambio de cationes (3) dispuesta entre el compartimento catódico (1) y el compartimento anódico (2); en la que
      - 20 i) el material catódico (4) es un electrodo poroso conductor, tal como un electrodo de difusión de gas, con un material electrocatalítico de CO<sub>2</sub> inmovilizado
      - ii) la primera y segunda estructuras de distribución de fluido y CO<sub>2</sub> gaseoso (6, 7) y juntas catódicas (81, 82, 83 y 84) están dispuestas de manera que, durante el uso, permiten introducir un catolito y CO<sub>2</sub> gaseoso por separado en el compartimento catódico (1) a través de diferentes puertos de entrada (11a, 11b) y permiten la salida
        - 25 del catolito, productos líquidos y gaseosos y/o CO<sub>2</sub> no reaccionado conjuntamente a través de un puerto de salida (12);
        - iii) la estructura de distribución de fluido (8), la estructura de soporte de ánodo (250) y las juntas anódicas (85 y 86) están dispuestas de manera que, durante el uso, permiten introducir un anolito en el compartimento anódico (2) a través de un puerto de entrada (13) y permiten salir al anolito y a los productos de
          - 30 oxidación conjuntamente a través de un puerto de salida (14);
          - iv) el material anódico (5) es un material anódico fotocatalítico, y está localizado en un lado orientado hacia la membrana (3) de una ventana óptica (15) de la estructura de soporte de ánodo (250); y está dispuesto de manera que, durante el uso, es capaz de estar en contacto con el anolito que se introduce en el compartimento anódico a través del puerto de entrada (13) y es capaz de activarse cuando la radiación usada para irradiar el
            - 35 compartimento anódico (2) alcanza la ventana óptica (15) por su lado opuesto que no está orientado hacia la membrana (3); y
            - v) el material anódico (5) y el material catódico (4) tienen una relación de área superficial [(5):(4)] comprendida de 1:1 a 1:0,02; preferiblemente de 1:0,5 a 1:0,1.

40 Otro aspecto de la presente descripción se refiere a un método para producir un producto de reducción a partir del dióxido de carbono, comprendiendo el método:

- i) proporcionar una celda fotoelectroquímica tipo filtro-prensa como se ha definido anteriormente;
- ii) alimentar la celda fotoelectroquímica tipo filtro-prensa con un anolito a través de un puerto de entrada (13) en el compartimento anódico (2), un catolito a través de un puerto de entrada (11a) en el compartimento catódico (1) y un
  - 45 gas que contiene CO<sub>2</sub> a través de un puerto de entrada diferente (11b) en el compartimento catódico (1);
  - iii) aplicar a la celda un potencial eléctrico externo entre el cátodo (4) y el ánodo (5) con una capacidad de polarización que varía de 0 a 4 voltios, preferentemente de 0 a 3 voltios, más preferentemente de 0 a 2 voltios;
  - iv) irradiar el fotoánodo con una radiación, de manera que la radiación incide sobre la ventana óptica (15) activando el material anódico fotocatalítico (5) por su lado opuesto que no está orientado hacia la membrana (3);
  - 50 v) recoger los productos de la reacción catódica de la salida del compartimento catódico (12) para su identificación y cuantificación.

La celda fotoelectroquímica tipo filtro-prensa descrita en la presente memoria comprende diversos elementos técnicos esenciales que la diferencian del estado de la técnica, en concreto una circulación adecuada del catolito, CO<sub>2</sub> y el producto de reducción de CO<sub>2</sub>; uso de un material anódico fotocatalítico que se activa cuando la radiación usada para irradiar el compartimento anódico alcanza la ventana óptica por su lado opuesto que no está orientado hacia la membrana; uso de un material catódico que es un electrodo poroso con materiales electrocatalíticos de CO<sub>2</sub> inmovilizados sobre un soporte poroso altamente conductor; y la selección adecuada de la relación de áreas entre el material anódico fotocatalítico y el material catódico. La combinación de los elementos técnicos mencionados
 

- 60 anteriormente permite obtener productos de reducción de CO<sub>2</sub> con un menor suministro de energía externa y maximizar la conversión selectiva de CO<sub>2</sub> al producto deseado, de acuerdo con el electrocatalizador usado, bajo irradiación con alta eficiencia farádica.

## BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

A continuación se describen los ejemplos no limitantes de la presente divulgación, con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

- 5 La Figura 1 muestra esquemáticamente la celda fotoelectroquímica tipo filtro-prensa de la presente divulgación. La Figura 2 muestra esquemáticamente el compartimento catódico de la celda fotoelectroquímica tipo filtro-prensa de la presente divulgación. Los círculos vacíos representan orificios abiertos y los círculos negros representan orificios que están sellados o ausentes.
- 10 La Figura 3 muestra esquemáticamente una unidad de celda del compartimento catódico (junta 84) equipada con cuatro orificios, en el que uno de ellos puede estar convenientemente sellado (Figura 3A) o ausente (Figura 3B). La Figura 4 muestra esquemáticamente una unidad de celda del compartimento catódico (junta 83 o junta 82) equipada con una abertura y cuatro orificios, en la que dos de ellos pueden estar convenientemente sellados (Figura 4A) o ausentes (Figura 4B).
- 15 La Figura 5 muestra esquemáticamente una unidad de celda del compartimento catódico (junta 81) equipada con una abertura y cuatro orificios, en la que los cuatro de ellos pueden estar convenientemente sellados (Figura 5A) o ausentes (Figura 5B). La Figura 6 muestra esquemáticamente el compartimento anódico de la celda fotoelectroquímica tipo filtro-prensa de la presente divulgación. Los círculos vacíos representan orificios abiertos y los círculos negros representan orificios
- 20 que están sellados o ausentes. La Figura 7 muestra esquemáticamente una unidad de celda del compartimento anódico (junta 86) equipada con una abertura y cuatro orificios, en la que dos de ellos pueden estar convenientemente sellados (Figura 7A) o ausentes (Figura 7B). La Figura 8 muestra esquemáticamente una unidad de celda del compartimento anódico (junta 85) equipada con una abertura y cuatro orificios, en la que los cuatro pueden estar convenientemente sellados (Figura 5A) o ausentes (Figura 5B).
- 25 La Figura 9 muestra esquemáticamente la estructura de soporte del ánodo que comprende una ventana óptica y el material anódico fotocatalítico. La Figura 10 muestra la densidad de corriente del cátodo ( $j_{\text{cátodo}}$ ) como una función del valor absoluto del voltaje aplicado ( $E_{\text{celda}}$ ) del ejemplo 1. El valor absoluto del voltaje aplicado se gradúa de 0,4 a 3 V a intervalos de 0,2 V cada 5 minutos.
- 30 La Figura 11 muestra la eficiencia farádica hacia ácido fórmico (F.E.) como una función del valor absoluto de la tensión aplicada ( $|E_{\text{celda}}|$ ) del ejemplo 1. La Figura 12 muestra el cambio de la eficiencia farádica hacia ácido fórmico (E.F.) en el proceso del ejemplo 1 como una función del potencial de cátodo individual ( $E_{\text{cátodo}}$ , que aumenta en valor absoluto con el aumento de la tensión de la celda). Datos obtenidos usando dos catolitos diferentes:  $\text{NaHCO}_3$  (círculos rellenos) y  $\text{KHCO}_3$  (cuadrados vacíos).
- 35 La Figura 13 muestra el cambio de la densidad de corriente de cátodo ( $j_{\text{cátodo}}$ ) en el proceso del ejemplo 1 como una función del potencial de cátodo individual ( $E_{\text{cátodo}}$ , que aumenta en valor absoluto con el aumento del voltaje de la celda). Datos obtenidos usando dos catolitos diferentes se muestran:  $\text{NaHCO}_3$  (círculos rellenos) y  $\text{KHCO}_3$  (cuadrados vacíos).
- 40 La Figura 14 muestra el voltaje de celda aplicado (a), el potencial de ánodo individual (b) y el potencial de cátodo individual (c) del ejemplo 2 como una función del tiempo. El voltaje aplicado se gradúa de 0,4 a 2,4 V a intervalos de 0,2 V cada 5 minutos.
- 45 La Figura 15 muestra la evolución de los potenciales individuales del cátodo (símbolos rellenos) y del ánodo (símbolos vacíos) (Figura 15A) y la evolución de la intensidad de la corriente fotogenerada (Figura 15B) como una función del valor absoluto del voltaje aplicado ( $|E_{\text{celda}}|$ ) del ejemplo 2 con una relación de área de ánodo a cátodo de 1:1 a diferentes flujos de radiación:  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  (cuadrados),  $200 \text{ mW cm}^{-2}$  (triángulos),  $500 \text{ mW cm}^{-2}$  (círculos) y  $1000 \text{ mW cm}^{-2}$  (rombos).
- 50 La Figura 16 muestra la evolución de los potenciales individuales del cátodo (símbolos rellenos) y del ánodo (símbolos vacíos) (Figura 16A) y la evolución de la intensidad de la corriente fotogenerada (Figura 16B) como una función del valor absoluto del voltaje aplicado ( $|E_{\text{celda}}|$ ) del ejemplo 2 con una relación de área de ánodo a cátodo de 1:0,5 a diferentes flujos de radiación:  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  (cuadrados),  $200 \text{ mW cm}^{-2}$  (triángulos),  $500 \text{ mW cm}^{-2}$  (círculos) y  $1000 \text{ mW cm}^{-2}$  (rombos).
- 55 La Figura 17 muestra la evolución de los potenciales individuales del cátodo (símbolos rellenos) y del ánodo (símbolos vacíos) (Figura 17A) y la evolución de la intensidad de la corriente fotogenerada (Figura 17B) como una función del valor absoluto del voltaje aplicado ( $|E_{\text{celda}}|$ ) del ejemplo 2 con una relación de área de ánodo a cátodo de 1:0,2 a diferentes flujos de radiación:  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  (cuadrados),  $200 \text{ mW cm}^{-2}$  (triángulos),  $500 \text{ mW cm}^{-2}$  (círculos) y  $1000 \text{ mW cm}^{-2}$  (rombos).
- 60 La Figura 18 muestra la evolución de los potenciales individuales del cátodo (símbolos rellenos) y del ánodo (símbolos vacíos) (Figura 18A) y la evolución de la intensidad de la corriente fotogenerada (Figura 18B) como una función del valor absoluto del voltaje aplicado ( $|E_{\text{celda}}|$ ) del ejemplo 2 con una relación de área de ánodo a cátodo de

1:0,1 a diferentes flujos de radiación: 100 mW cm<sup>-2</sup> (cuadrados), 200 mW cm<sup>-2</sup> (triángulos), 500 mW cm<sup>-2</sup> (círculos) y 1000 mW cm<sup>-2</sup> (rombos).

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA

5 La presente descripción se refiere a una celda fotoelectroquímica, de tipo filtro-prensa que funciona con electrodo poroso conductor (preferentemente un electrodo de difusión de gas) como cátodo; bajo recirculación continua de los electrolitos, el CO<sub>2</sub> gaseoso y los productos resultantes de la reducción de CO<sub>2</sub>; con un ánodo fotocatalítico que se activa por retroiluminación; y en el que los electrodos de ánodo y cátodo tienen una relación de área superficial  
10 comprendida de 1:1 a 1:0,02; preferiblemente de 1:0,5 a 1:0,1.

Las estructuras de distribución de fluido (6; 7; 8), las estructuras de soporte de cátodo y ánodo (150, 250) y las juntas catódicas y anódicas (81, 82, 83, 84, 85 y 86) se denominarán, en lo sucesivo en este documento, en general unidades individuales de celda.

15 La celda fotoelectroquímica tipo filtro-prensa de la presente descripción comprende unidades individuales de celda diferentes que están ensambladas en serie para formar la celda. Las unidades individuales de celda de la celda fotoelectroquímica tipo filtro-prensa pueden ensamblarse para formar la celda tipo filtro-prensa usando un adhesivo polimérico o una junta entre las unidades individuales de celda. Preferentemente, las juntas están localizadas entre  
20 unidades individuales de celda. Las juntas anódicas (85 y 86) y las juntas catódicas (81, 82, 83 y 84) pueden fabricarse de un material seleccionado de Viton, caucho de etileno propileno dieno (EPDM), Cloropreno, Silicona, Nitrilo, Butilo u otros materiales con características similares; las estructuras de distribución de fluido (6; 7; 8), la estructura de soporte de cátodo (150) y la estructura de soporte de ánodo (250) pueden fabricarse de un material seleccionado entre politetrafluoroetileno (PTFE), polipropileno (PP), Halar u otros materiales con características  
25 similares. Adicionalmente, la estructura de soporte de cátodo (150) y la estructura de soporte de ánodo (250) pueden fabricarse o deben contener parcialmente un material conductor para posibilitarles actuar como colectores de corriente.

Una vez ensamblada, la celda se cierra y se ajusta con el par de torsión adecuado para asegurar la robustez  
30 mecánica y estanqueidad fluidica.

Tanto el anolito como el catolito pueden recircularse a través de una bomba peristáltica de doble cabeza, en dos recipientes separados. Los productos gaseosos procedentes de la reducción de CO<sub>2</sub> salen de la celda, mientras los productos líquidos se acumulan en el catolito (por ejemplo, formiato sódico). Los productos gaseosos pueden  
35 analizarse posteriormente por métodos convencionales tales como cromatografía de gases o espectrometría de masas, y los productos líquidos por métodos tales como cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

En la presente divulgación, el método HPLC se realizó con una columna Rezex ROA-Ácido Orgánico H+ (8 %) de 300 x 7,8 mm, siguiendo un método analítico de acuerdo con la bibliografía basado en un modo isocrático, con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (entre 1 y 4 mM) a 6 ml min<sup>-1</sup> de fase inmóvil, y un detector UV a 210 o 254 nm.

40 Compartimento catódico (1)  
El compartimento catódico (1) está equipado con al menos dos estructuras distribuidoras de fluido (6 y 7); una estructura de soporte de cátodo (150) en la que está localizado el material catódico (4); y una o más juntas (81, 82, 83 y 84), estando colocadas las juntas catódicas entre las estructuras distribuidoras (6, 7) y la estructura de soporte  
45 de cátodo (150), y como extremos laterales del compartimento catódico; y el en el que la estructura de soporte de cátodo (150) está dispuesta entre la primera y segunda estructuras de distribución (6; 7), como se muestra en la Figura 2.

Todas las unidades individuales de celda del compartimento catódico (1) pueden estar equipadas con orificios (101,  
50 102, 103 y 104) dispuestos entre unidades consecutivas, que se alinean y coinciden con los orificios correspondientes en la unidad adyacente, formando de esta manera puertos de entrada (11a, 11b) y puertos de salida (12) que están adaptados para permitir la introducción del catolito y CO<sub>2</sub> en el compartimento del catolito; y una salida de catolito, productos líquidos y gaseosos y/o CO<sub>2</sub> no reaccionado.

55 De acuerdo con una realización de la presente divulgación, los orificios seleccionados pueden sellarse convenientemente o, como alternativa, los orificios seleccionados están ausentes en las unidades individuales de celda del compartimento catódico, para dirigir el catolito a través del puerto de entrada (11a), el CO<sub>2</sub> gaseoso a través del puerto de entrada (11b) mientras que la salida de catolito, productos líquidos y gaseosos y/o CO<sub>2</sub> no reaccionado ocurre conjuntamente a través del mismo puerto de salida (12). De esta manera, la junta 84 puede estar  
60 equipada con 4 orificios, estando uno de ellos sellado o ausente como se muestra en la Figura 3A y 3B. Las juntas 83 y 82 pueden estar equipadas con 4 orificios, estando dos de ellos sellados o ausentes como se muestra en la Figura 4A y 4B. La junta 81 puede estar equipada con 4 orificios, estando todos ellos sellados o ausentes como se muestra en la Figura 5A y 5B.

Por lo tanto, de acuerdo con la celda fotoelectroquímica tipo filtro-prensa de la presente divulgación, el CO<sub>2</sub> se introduce en la celda en fase gaseosa, en lugar de disolverlo en el catolito (burbujeando CO<sub>2</sub> hasta saturación o usando una mezcladora de gas/líquido).

5 En el caso de la electrorreducción del CO<sub>2</sub> solubilizado, su concentración en soluciones acuosas es relativamente baja (0,033 M, 298 K, 1 atm), limitando el intervalo disponible de densidades de corriente de la celda electroquímica. Por el contrario, de acuerdo con la presente divulgación, en la que el gas CO<sub>2</sub> se alimenta directamente a la celda, es posible superar la limitación mencionada anteriormente, pudiendo ampliar el intervalo de trabajo a mayores densidades de corriente. Adicionalmente, el puerto de salida de gas de la celda está cerrado, para potenciar el  
10 contacto del CO<sub>2</sub> con el cátodo, siendo más susceptible a experimentar la reacción electrocatalítica.

Las juntas catódicas 81, 82 y 83 pueden estar equipadas con aberturas (811, 821 y 831 respectivamente) como se muestra en las Figuras 4 y 5. Las aberturas están dispuestas de manera que, cuando se está usando la celda fotoelectroquímica, la junta catódica 83 permite el contacto directo del CO<sub>2</sub> gaseoso, que alcanza la estructura de  
15 distribución (6) a través de su puerto de entrada correspondiente (11b), con el material de electrodo poroso conductor (4), la junta catódica 82 permite el contacto directo del CO<sub>2</sub> gaseoso, que pasa a través del material de difusión de gas (4), con el catolito que se introduce en la estructura de distribución (7) a través de su puerto de entrada correspondiente (11a); y la junta catódica 81 permite el contacto directo de iones generados que pasan a través de la membrana de intercambio de iones con el CO<sub>2</sub> y el catolito.

20 Como se ha mencionado anteriormente, el material catódico (4) es un electrodo poroso conductor, tal como los electrodos de difusión de gas, con material electrocatalítico de CO<sub>2</sub> inmovilizado sobre un material de soporte altamente conductor y poroso. De acuerdo con una realización de la presente divulgación, el material electrocatalítico de CO<sub>2</sub> inmovilizado del material catódico (4) se selecciona de:

- 25 a) un metal con un alto sobrepotencial para desprendimiento de hidrógeno, baja adsorción de CO y alto sobrepotencial para CO<sub>2</sub> a ion radical CO<sub>2</sub>; tal como Pb, Hg, In, Sn, Cd, Tl y Bi;  
b) un metal con un sobrepotencial medio para desprendimiento de hidrógeno y una baja adsorción de CO; tal como Au, Ag, Zn, Pd y Ga;  
c) un metal con alta adsorción de CO y un sobrepotencial medio para desprendimiento de hidrógeno;  
30 tal como Cu;  
d) un metal con un sobrepotencial relativamente bajo para desprendimiento de hidrógeno y una alta adsorción de CO, tal como Ni, Fe, Pt, Ti;  
e) un óxido de cualquiera de los metales de tipo a), b), c) o d); y  
f) combinaciones de los mismos usando diferentes técnicas de combinación tales como tecnologías de  
35 co-deposición, procesos de base electroquímica, física o química o usando partículas multicomponente.

En todos los casos, los electrocatalizadores se depositan sobre un soporte altamente poroso y conductor.

De acuerdo con una realización preferida, el material electrocatalítico de CO<sub>2</sub> inmovilizado del material catódico (4)  
40 se selecciona del grupo que consiste en Sn, Pb, Hg, Bi, In, Cd, Tl, Cu, CuO, Cu<sub>2</sub>O, Au, Ag, Zn, Pd, Ga y combinaciones de los mismos, los materiales depositados sobre un soporte altamente poroso y conductor. Son particularmente preferidos aquellos materiales electrocatalíticos de material catódico (4) seleccionados del grupo que consiste en Pb, Hg, In, Sn, Cd, Tl, Bi y combinaciones de los mismos, estando los materiales depositados sobre un soporte altamente poroso y conductor.

45 El producto de reducción de dióxido de carbono obtenido de esta manera depende de la función catalítica del electrocatalizador usado como material catódico. De esa manera, cuando el material catódico se selecciona del grupo a) el producto de reducción principal obtenido es ácido fórmico (HCOOH) o una sal formiato (HCOO<sup>-</sup>); cuando el material catódico se selecciona del grupo b) el producto de reducción principal obtenido es CO; cuando el material  
50 catódico se selecciona del grupo c) el producto de reducción principal obtenido es metano (CH<sub>4</sub>) y etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>); cuando el material catódico se selecciona del grupo d) el producto de reducción principal obtenido es hidrógeno.

Preferentemente, el soporte es un material de soporte poroso y altamente conductor tal como papel de carbono, nanofibras basadas en carbono, mallas metálicas y espumas metálicas.

#### 55 Catolito

De acuerdo con una realización de la presente divulgación, el catolito comprende:

- a) al menos un disolvente prótico polar que comprende al menos un electrolito de soporte y, opcionalmente  
60 b) un tampón;

el electrolito de soporte es una sal representada por la fórmula: M<sub>m</sub>X<sub>n</sub> en la que: M se selecciona de metales alcalinos (IA) y alcalinotérreos (IIA) tales como magnesio, calcio, litio, potasio y sodio; X se selecciona de aniones de

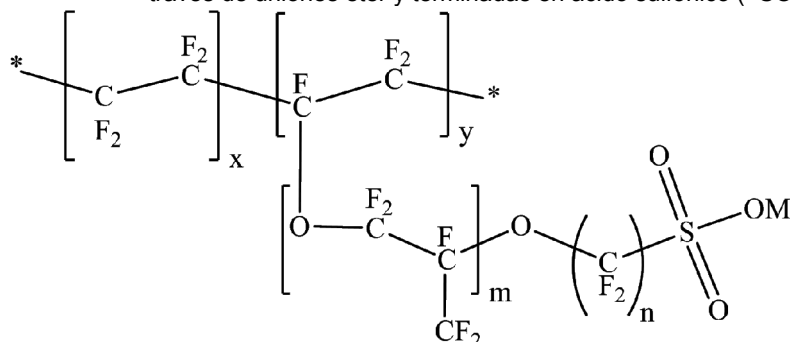
ácidos débiles o fuertes tales como carbonatos, bicarbonatos, sulfatos, hidróxidos y haluros. Preferentemente, el catolito se selecciona de soluciones de  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KCl}$  y  $\text{KClO}_4$ .

### Membrana (3)

5 En general, la membrana es químicamente resistente al anolito y el catolito.

Puede emplearse al menos una de las configuraciones de membrana mencionadas a continuación en la celda fotoelectroquímica tipo filtro prensa:

- 10 (i) en la celda fotoelectroquímica de filtro-prensa pueden usarse membranas de intercambiode cationes, de las cuales en la presente descripción se incluye una estructura básica de politetrafluoroetileno (PTFE) con cadenas laterales perfluoradas de diferentes longitudes fijadas en la estructura básica a través de uniones éter y terminadas en ácido sulfónico ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) mediante la siguiente estructura,



- 15 en la que m es un número entero 0-3 (preferentemente m = 1, 2 o 3), n es un número entero mayor de 2 (preferentemente 2 o 3), x e y son cada uno un número entero de 1-100 (preferentemente un número entero de 3-80), M es H o un metal alcalino o un metal alcalinotérreo tal como Na, K, Li, Ca, Mg respectivamente;

- 20 (ii) las membranas de intercambio de aniones, las cuales están compuestas de una estructura básica de polímero con aminas cuaternizadas ancladas comocon grupos funcionales para facilitar el movimiento de los iones OH- libres, que pueden usarse en la presente descripción incluyen; trimetil amonio (TMA), metil-imidazolio, penta-metil-guanidinio y diazabicyclo [2,2,2]octano y derivados;
- (iii) pueden emplearse también otros separadores como membranas de nanofiltración o membranas conductoras de iones basadas en cerámicos o basadas en óxido de titanio, óxidos de zirconio y óxidos de itrio, y óxidos de aluminio beta.

### 25 Compartimento anódico (2)

El compartimento anódico está equipado con al menos una estructura distribuidora de fluido (8); una estructura de soporte de ánodo (250) en la que está localizado el material anódico fotocatalítico (5); y una o más juntas anódicas (86) localizadas entre la estructura distribuidora (8) y la estructura de soporte de ánodo (250) y como extremos laterales del compartimento anódico. Opcionalmente, el compartimento anódico (2) está equipado con al menos una junta (85) localizada entre la estructura distribuidora de fluido (8) y la membrana (3), como se muestra en la Figura 6.

35 Todas las unidades individuales de celda del compartimento anódico (2) pueden estar equipadas con orificios (201, 202, 203 y 204) dispuestos entre unidades consecutivas que se alinean y coinciden con los orificios correspondientes en la unidad correspondiente formando de esta manera puertos de entrada (13) y de salida (14) que están adaptados para permitir la introducción del anolito en el compartimento del anolito; y una salida de anolito y productos de oxidación.

40 De acuerdo con una realización de la presente divulgación, los orificios seleccionados pueden sellarse convenientemente o, como alternativa, los orificios seleccionados están ausentes en las unidades individuales de celda, tal como para dirigir el anolito a través del puerto de entrada (13), mientras que la salida del anolito y los productos líquidos y gaseosos ocurre conjuntamente a través del mismo puerto de salida (14).

45 De esta manera, la junta 86 puede estar equipada con 4 orificios, estando dos de ellos sellados o ausentes, como se muestra en las Figuras 7A y 7B. La junta 85 puede estar equipada con 4 orificios, estando todos ellos sellados o ausentes, como se muestra en las Figuras 8A y 8B.

50 Las juntas anódicas (85 y 86) pueden estar equipadas con aberturas (851 y 861 respectivamente) como se muestra en las Figuras 7 y 8. Las aberturas están dispuestas de manera que, cuando se está usando la celda fotoelectroquímica, la junta anódica 86 permite el contacto directo del anolito que se introduce en la estructura de distribución (8) a través de su puerto de entrada correspondiente (13) con el material anódico fotocatalítico (5), la junta anódica 85 permite el contacto directo de los cationes generados con la membrana de intercambio de cationes.

La estructura de soporte de ánodo (250) comprende una ventana óptica (15) que puede ser una pieza de vidrio o cualquier otro material transparente a la radiación, en la que está soportado el material anódico fotocatalítico (5). El material anódico fotocatalítico (5) está localizado en un lado orientado hacia la membrana (3) de la ventana óptica (15), de esta manera el material fotocatalítico está adaptado para estar en contacto con el anolito que se introduce en el compartimento anódico a través del puerto de entrada (13). Por lo tanto, el material anódico fotocatalítico (5) se ilumina por su lado trasero.

Al contrario de los enfoques de iluminación frontal (electrodos de malla o perforados para permitir el transporte de iones), en la celda fotoelectroquímica de la presente descripción todo el material anódico fotocatalítico (5) puede estar activado. En otras palabras, a diferencia de los sistemas propuestos previamente, en el presente sistema el diseño permite la iluminación completa del electrodo. Además, ofrece la opción de usar la energía de fotones por debajo de la banda prohibida del material de ánodo para excitar directamente otra parte del sistema (cátodo), si fuera necesario.

En el caso de iluminación frontal, como en algunos de los diseños de la técnica anterior, el fotoánodo se ensambla o embebe directamente en una membrana de transferencia de protones (tal como un electrolizador PEM). En este caso, si el fotoelectrodo no es suficientemente poroso, el material fotocatalítico evita o bloquea el transporte de iones a través de la membrana (en el caso del electrolizador de PEM la membrana es un electrolito sólido), provocando una alta caída óhmica que puede conducir a un alto potencial de celda requerido en el dispositivo real y ofreciendo un mal balance de energía. En este escenario, algunos autores han propuesto el uso de mallas de titanio (oxidada posteriormente para obtener nanotubos de óxido de titanio fotoactivo) o colectores de corriente perforados (grabado de carriles) para permitir que los iones puedan moverse a través del electrolito y cruzar la membrana sin dificultades significativas para mejorar la producción de hidrógeno.

De acuerdo con la celda fotoelectroquímica de filtro-prensa de la presente divulgación, el fotoánodo no está en contacto directo con la membrana para facilitar el transporte de iones.

#### Anolito

De acuerdo con una realización de la presente divulgación, el anolito comprende:

a) al menos un disolvente prótico polar que comprende al menos un electrolito de soporte, y opcionalmente

b) un tampón;

el electrolito de soporte es una sal de la fórmula:  $M_m Y_n$  en la que: M es un metal alcalino (IA) tal como Litio, Potasio, Sodio o un metal alcalinotérreo (IIA) tal como Magnesio, Calcio; Y es un ión hidróxido o un contraión procedente de ácidos minerales tales como haluros, sulfatos, nitratos, cloratos o fosfatos. Preferentemente, el anolito se selecciona de soluciones de NaOH, KOH,  $H_2SO_4$ , KCl, HCl,  $H_3PO_4$ ,  $NaHCO_3$ ,  $K_2HPO_4$ ,  $K_2SO_4$  y  $Na_2SO_4$ .

De acuerdo con una realización de la presente divulgación, el material anódico fotocatalítico (5) se selecciona de materiales semiconductores de tipo n capaces de oxidar agua (semirreacción en el ánodo) sin problemas de autooxidación, con una banda prohibida entre 1,1 y 3,4 eV y que tienen un máximo del borde de banda de valencia energéticamente igual a o mayor que 1,23 V frente a ERH (Electrodo Reversible de Hidrógeno para asegurar que los huecos fotogenerados pueden transferirse para oxidar el agua).

Dicho semiconductor puede seleccionarse de materiales semiconductores con diferentes elementos de los grupos IV-IV, III-V, II-VI, I-VII y sus combinaciones ternarias y cuaternarias. El semiconductor puede seleccionarse también de un semiconductor individual (grupo IV), óxidos metálicos, nitruros, oxinitruros y combinaciones de los mismos.

Preferentemente, los materiales de fotoánodo se seleccionan entre óxidos de metal u otros semiconductores tales como  $TiO_2$ ,  $WO_3$ ,  $BiVO_4$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SrTiO_3$ , GaAs, Si, Si amorfo, GaN,  $MoS_2$ ,  $WSe_2$ ,  $MoSe_2$  y combinaciones de los mismos y, considerando algunos de ellos como absorbedores revestidos de algún otro para evitar la corrosión anódica y potenciar su capacidad de transferencia de carga. Análogamente, para promover mecanismos de separación de las cargas fotogeneradas y facilitar la transferencia de cargas del semiconductor al electrolito, en lugar de estructuras de semiconductor de tipo n pueden emplearse semiconductores con estructura tipo n-p o n-i-p.

Adicionalmente, el fotoánodo puede incluir un catalizador de evolución de oxígeno, tal como Ir, CoFe, Co-Pi, Ni, Ni-Fe, o cualquier otro reactivo adecuado de evolución de oxígeno, para promover la reacción de oxidación de agua.

De acuerdo con una realización de la presente divulgación, los promotores de turbulencia pueden mantenerse en juntas adyacentes a los electrodos, potenciando de esta manera el transporte de masa.

Se contempla que la celda fotoelectroquímica tipo filtro-prensa de acuerdo con la presente descripción puede funcionar a mayores presiones, tal como una presión por encima de la presión atmosférica, lo que puede aumentar la eficiencia de corriente y permitir el funcionamiento de la celda a mayores densidades de corriente.



Usando la celda fotoelectroquímica tipo filtro-prensa de la presente divulgación, es posible electrolizar el CO<sub>2</sub> a potenciales de celda relativamente bajos, con altas eficiencias farádicas y un mejor balance de energía consumida, requiriendo de esta manera menos aporte de energía externa.

- 5 Una diferencia con los diseños de la técnica anterior, es que la celda fotoelectroquímica tipo filtro-prensa de la presente descripción maximiza la conversión selectiva de CO<sub>2</sub> al producto deseado bajo irradiación, ajustando la relación de área entre el cátodo y el ánodo, de manera que la densidad de corriente en el cátodo es óptima para la conversión a un cierto producto, mientras se mantiene el fotoánodo en un punto de trabajo efectivo en su fotorrespuesta y manteniendo un voltaje de celda que favorece el balance de energía gracias a la contribución de la radiación en el fotoánodo. En esta operación, toda la fotocorriente producida en el fotoánodo se inyecta al cátodo y debido a la selección de un valor en la relación de áreas puede tener diferentes valores de densidades de corriente en el cátodo y, en consecuencia, de una selección de puntos de trabajo del cátodo diferentes con diferentes características electroquímicas.
- 10
- 15 Por consiguiente, es posible optimizar simultáneamente los puntos de trabajo del fotoánodo y el cátodo, maximizando la eficiencia farádica al producto de interés.

El proceso simplificado para la reducción de CO<sub>2</sub> con la celda fotoelectroquímica tipo filtro-prensa de la presente descripción es el siguiente:

- 20 cuando un fotoánodo semiconductor de tipo n se irradia con fotones de energía igual a o mayor que la de banda prohibida, los electrones se foto-excitan de la banda de valencia a la banda de conducción. Por un lado, los huecos fotogenerados en la banda de valencia del semiconductor son barridos por el campo eléctrico en la zona de carga espacial para acumulación en la superficie del semiconductor. Si, energéticamente, estos huecos tienen valores menores que los valores de la oxidación del agua, entonces pueden transferirse para contribuir a la oxidación del agua para formar oxígeno (semirreacción de oxidación), generando un fotopotencial asociado con el sistema de fotoánodo/electrolito, que permite la oxidación de agua a valores de potencial para los que el proceso no ocurriría en ausencia de luz. Adicionalmente, debido al campo eléctrico creado en la zona de carga espacial en la interfaz semiconductor-electrolito y adicionalmente aplicando a la celda un potencial eléctrico externo para promover la separación de cargas (polarización externa), los electrones se recolectan y se extraen a través del contacto eléctrico, a través del circuito eléctrico externo, para ser conducidos al cátodo, que cuando inyectados desde un valor de energía mayor pueden contribuir a reducir el CO<sub>2</sub> (semirreacción de reducción). Como se ha mencionado anteriormente, el producto de reacción principal depende del material de cátodo.
- 25
- 30

Por consiguiente, cuando la radiación incide sobre la ventana óptica (15) presente en la estructura de soporte de ánodo (250) por su lado que no está orientado hacia la membrana (3), activando de esta manera el material anódico fotocatalítico (5) da como resultado la generación de pares de electrones y huecos al mismo tiempo que se desprende O<sub>2</sub>; (b) los cationes pasan a través de la membrana de intercambio de cationes, mientras los electrones se recolectan y alcanzan el material catódico (4) a través de una conexión externa y (c) el CO<sub>2</sub> reacciona en presencia de electrones sobre la estructura de distribución para dar productos líquidos y gaseosos.

35

40

El cátodo puede reducir el CO<sub>2</sub> a uno o más compuestos incluyendo:

- oxocarburos (monóxido de carbono) principalmente mediante Zn, Au, Ag, Cd, In, Sn, Pb, Cu, Ni, Pd, Pt, Al, Ga, Fe, Cr, Mo, Ti, Nb;
  - ácidos carboxílicos y sus sales (ácido fórmico, ácido oxálico, ácido glioxílico, ácido glicólico, oxalato, ácido acético, ácido láctico, ácido propanoico) principalmente mediante Sn, Pb, In, Hg, Cu, Zn, Pt, Ti, Tl, Cd;
  - hidrocarburos (etano, metano, etileno, butano) principalmente mediante Cu, Ni, Fe, Ru;
  - alcoholes y derivados (metanol, etilenglicol, etanol, propano, isopropanol, 1-propanol, 1,2-propilenglicol, butanol) principalmente mediante Cu y Ru;
  - cetonas (glioxal, acetona)
  - aldehídos (formaldehído, glicol aldehído, acetaldehído) principalmente mediante Cu.
- 45
- 50

La celda fotoelectroquímica tipo filtro-prensa de la presente descripción puede incluir una fuente de energía que se aplica a través del ánodo y el cátodo. La fuente de energía puede generar un potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo. El potencial eléctrico puede ser un voltaje CC. La fuente de energía puede estar configurada para implementar una fuente de voltaje variable.

55

El puerto de salida del anolito (14) puede conducir el producto de oxidación, el anolito y el reactante anódico oxidable empobrecidos. El puerto de salida de catolito (12) puede contener el producto o productos de reducción, dióxido de carbono gaseoso y catolito empobrecidos. Las salidas pueden estar diseñadas para transportar sus contenidos a una región fuera de la celda para almacenamiento, procesamiento adicional o reciclado. El sistema puede estar provisto de separadores para separar las partes componentes de las salidas y reciclarlas de vuelta a la celda siguiendo un procesamiento apropiado ya sea por extracción, secado, separación de iones o conversión física

60

y/o química adicional. De esta manera, la celda fotoelectroquímica tipo filtro-prensa de la presente descripción puede funcionar en modo continuo.

La celda fotoelectroquímica tipo filtro-prensa de la presente descripción puede estar configurada para tener una relación de área superficial de material anódico fotocatalítico (5) a material catódico de difusión de gas (4) comprendida entre 1:1 y 1:0,02. Preferentemente entre 1:0,5 y 1:0,1.

Cuando se usan relaciones de área superficial diferentes de 1:1, donde la estructura de soporte de cátodo (150) debe definir un área más pequeña que (250), la abertura de la junta catódica localizada entre la estructura de soporte de cátodo y la estructura de distribución de fluido (821) puede ajustarse al área de cátodo para evitar el contacto directo del catolito con la estructura de soporte de cátodo (150).

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra “comprender” y variaciones de esa palabra no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o etapas. Adicionalmente, la palabra “comprender” abarca el caso de “consistir en”. Los objetos, ventajas y características adicionales de la invención resultarán evidentes para los expertos en la materia tras examinar la descripción o pueden aprenderse mediante la práctica de la invención.

Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración y no pretenden ser limitantes de la presente invención. Los signos de referencia relacionados con los dibujos y escritos entre paréntesis en una reivindicación, son únicamente para intentar aumentar la inteligibilidad de la reivindicación, y no deben considerarse limitantes del alcance de la reivindicación. Adicionalmente, la presente invención cubre todas las posibles combinaciones de realizaciones particulares y preferidas descritas en la presente memoria.

#### EJEMPLOS

25

##### Procedimiento Experimental

La celda fotoelectroquímica tipo filtro-prensa diseñada se usó para la reducción fotoelectroquímica de CO<sub>2</sub>, que contenía un fotoánodo de 10 cm<sup>2</sup> y un cátodo de tamaño variable. En los experimentos de reducción electroquímica en ausencia de irradiación, se usó una placa de Ánodo Dimensionalmente Estable (DSA/O<sub>2</sub>) como ánodo.

30

Una membrana de transporte iónico dividió la celda en compartimentos anódico y catódico.

35

Un electrodo de referencia de Ag/AgCl en KCl 3,4 M sin fugas se ensambló en una estructura de politetrafluoroetileno (PTFE) de la celda, colocado muy cerca de la superficie del cátodo.

40

Las soluciones de anolito y catolito se mantuvieron en dos tanques sellados separados y se bombearon continuamente a la celda mediante una bomba peristáltica doble (Major Science, MU-D02) y la salida de cada compartimento se transfirió al tanque inicial, para acumulación y análisis de los productos. El catolito se purificó por pre-electrolisis a -2 V frente a Pt durante más de 12 horas bajo burbujeo de nitrógeno, y se purgó con argón antes de cada experimento.

Un controlador de flujo másico (Bronkhorst) permite el ajuste del caudal de CO<sub>2</sub> que entra en el sistema, medido aguas abajo por un caudalímetro digital volumétrico Agilent ADM 2000.

45

Los experimentos se realizaron en condiciones potencioestáticas aplicando un voltaje entre el fotoánodo y el cátodo, usando un potencioestado/galvanostato Biologic VMP3. Se usó un segundo potencioestado/galvanostato Biologic VMP3 para supervisar el voltaje de cada electrodo frente al electrodo de referencia Ag/AgCl.

50

La celda fotoelectroquímica se irradió usando un simulador Solar Light 16S equipado con una lámpara Xe de 300 W y un filtro AM de 1,5 G. La potencia se midió usando un detector termopila.

55

Para la cuantificación de las eficiencias farádicas a ácido fórmico, se realizaron experimentos de electrolisis hasta la acumulación de una carga total de 200 culombios por 50 ml de catolito (en algunos experimentos, se consideraron 100 C / 25 ml o 50 C / 12,5 ml para evitar el envejecimiento del catalizador).

60

El producto en la fase líquida se analizó, después de la acidificación, por un sistema de Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC, Perkin Elmer Flexar SQ300MS) equipado con una columna Rezex ROA-Ácido Orgánico H<sup>+</sup> (8 %) (300 x 7,8 mm, Phenomenex) con una bomba isocrática (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,5 mM, 6 ml min<sup>-1</sup>) y un Detector de UV ajustado a 210 nm.

Los siguientes ejemplos se realizaron siguiendo el procedimiento experimental general que se ha descrito anteriormente.

Ejemplo 1. Electrorreducción de CO<sub>2</sub>

Para determinar el intervalo de trabajo de nuestro sistema fotoelectroquímico es necesario caracterizar el proceso electroquímico en condiciones de oscuridad, de manera que se usó una celda similar sin modificación para acomodar el fotoánodo, trabajando con un ánodo convencional y el cátodo para ser implementado en la celda fotoelectroquímica. El intervalo de trabajo del proceso fotoelectroquímico es uno en el que no ocurre el proceso electroquímico en condiciones de oscuridad.

Materiales y condiciones de trabajo:

- 10 Ánodo: DSA (ánodo dimensionalmente estable) comercial - Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-IrO<sub>2</sub> (área = 10 cm<sup>2</sup>)  
 Anolito: NaOH 0,5 M o KOH 0,5 M (10 ml min<sup>-1</sup>)  
 Cátodo: electrodo poroso, Sn soportado sobre C-Toray (área = 10 cm<sup>2</sup>)  
 Catolito: NaHCO<sub>3</sub> 0,5 M o NaHCO<sub>3</sub> 0,5 M (10 ml/min)  
 Gas: CO<sub>2</sub> puro (10 ml min<sup>-1</sup>).  
 15 Membrana de intercambio protónico: Nafion 117,

En la figura 10 se muestra la polarización del cátodo como una función del valor absoluto del voltaje aplicado. La polarización del cátodo se observa a partir de 1,8 V. No se obtiene una reacción catódica a  $E_{\text{celda}} \leq 1,6$  V.

- 20 La Figura 11 representa la eficiencia farádica hacia ácido fórmico dependiendo del potencial de la celda, mostrando que con un cátodo de Sn, pueden conseguirse eficiencias farádicas hacia ácido fórmico de aproximadamente 60-75 %, requiriendo la aplicación de  $|E_{\text{celda}}| \geq 2,4$  V.

Las condiciones de ensayo eran electrolisis individuales con polarización en dos electrodos, variable entre 1,4 y 3 V (valor absoluto de la tensión de la celda) midiendo el potencial individual de ánodo y cátodo con un segundo potenciostato y un electrodo de referencia.

Las Figuras 12 y 13 muestran el cambio de eficiencia farádica del proceso y la densidad de corriente como una función del potencial de cátodo individual (que aumenta en valor absoluto con el aumento del voltaje de la celda). En cada ensayo, la eficiencia farádica hacia ácido fórmico se determinó por HPLC en 50 ml de catolito después de electrolisis a 200 C.

En las figuras 12 y 13 puede observarse que, para ambos electrolitos, la eficiencia farádica hacia ácido fórmico depende del potencial de cátodo individual, sin diferencias significativas entre los dos electrolitos. Puede verse que para eficiencias farádicas por encima del 40 % se requieren potenciales de cátodo de al menos -1,35 V frente a Ag/AgCl. Adicionalmente, puede verse que para conseguir estos valores de conversión, la electrolisis requiere densidades de corriente mayores de -2,5 – -3 mA cm<sup>-2</sup>.

En conclusión, no hay reacción electroquímica cuando  $|E_{\text{celda}}| \leq 1,6$  V, la polarización del cátodo aumenta desde ese valor, cuando el potencial de celda aplicado aumenta.

El intervalo de trabajo seleccionado para la celda fotoelectroquímica de la presente invención se localiza a un valor absoluto de potencial de celda menor de 1,6 V.

## 45 Ejemplo 2. Fotoelectrorreducción de dióxido de carbono.

Materiales y condiciones de trabajo:

- Fotoánodo: nanobarras de TiO<sub>2</sub> depositadas sobre un sustrato de vidrio recubierto con FTO (área = 10 cm<sup>2</sup>)  
 Anolito: NaOH 0,5 M (10 ml min<sup>-1</sup>)  
 50 Cátodo: electrodo poroso, Sn soportado sobre C-Toray (área = 10 cm<sup>2</sup>)  
 Catolito: NaHCO<sub>3</sub> 0,5 M (10 ml/min<sup>-1</sup>)  
 Gas: CO<sub>2</sub> puro (10 ml min<sup>-1</sup>).  
 Membrana de intercambio protónico: Nafion 117,  
 Flujo de radiación: 100 mW cm<sup>-2</sup>

55 La Figura 14 muestra el voltaje de celda aplicado (a), el potencial de ánodo individual (b) y el potencial de cátodo individual (c) del ejemplo 2 como una función del tiempo. La tensión aplicada se gradúa de 0,4 a 2,4 V a intervalos de 0,2 V cada 5 minutos.

60 Como puede observarse, al contrario de lo que ocurre en el proceso en condiciones de oscuridad, el cátodo se polariza a voltajes de celda aplicados ( $|E_{\text{celda}}|$ ) menores de 1,8 V. Cuando el voltaje de la celda aumenta, entonces aumenta la polarización del fotoánodo. No obstante, al contrario de lo que se observa en el proceso en condiciones de oscuridad, en el que aumentando el valor absoluto del voltaje de la celda, ocurre entonces una mayor

polarización del cátodo, en el proceso fotoelectroquímico, se observa que entre 1,2 V y 1,8 V, el aumento en el voltaje de celda se invierte en polarizar el fotoánodo, permaneciendo fija la polarización del cátodo. Por lo tanto, trabajar con este fotoelectrodo y el cátodo por encima de 1,2 V ( $|E_{\text{celda}}|$ ) no mejorará la eficiencia farádica del proceso fotoelectroquímico. Por encima de 1,8 V (fuera del intervalo de trabajo de la celda fotoelectroquímica) el fotoánodo

5 deja de limitar el proceso y, de nuevo, la polarización del cátodo aumenta con el aumento del voltaje de celda. Cuando el voltaje de celda aplicado era 1,2 V (en valor absoluto) se obtuvo una eficiencia farádica hacia ácido fórmico del 16 %.

10 Ejemplo 3. Fotoelectrorreducción de  $\text{CO}_2$  con diferente relación de área fotoánodo/cátodo.

La celda fotoelectroquímica se adaptó para acomodar cátodos de diferentes tamaño (10, 5, 2 y 1  $\text{cm}^2$ ) manteniendo fijo el tamaño del fotoánodo (10  $\text{cm}^2$ ).

Materiales y condiciones de trabajo:

15 Fotoánodo: nanobarras de  $\text{TiO}_2$  depositadas sobre un sustrato de vidrio recubierto con FTO (área = 10  $\text{cm}^2$ )

Anolito:  $\text{NaOH}$  0,5 M (10  $\text{ml min}^{-1}$ )

Cátodo: electrodo poroso, Sn soportado sobre C-Toray (área = 10, 5, 2 y 1  $\text{cm}^2$ )

Catolito:  $\text{NaHCO}_3$  0,5 M (10  $\text{ml/min}^{-1}$ )

Gas:  $\text{CO}_2$  puro (10  $\text{ml min}^{-1}$ ).

20 Membrana de intercambio protónico: Nafion 117,

Flujo de radiación: 100  $\text{mW cm}^{-2}$ , 200  $\text{mW cm}^{-2}$ , 500  $\text{mW cm}^{-2}$  y 1000  $\text{mW cm}^{-2}$ .

La Figura 15 muestra la evolución de los potenciales individuales del cátodo (símbolos rellenos) y del ánodo (símbolos vacíos) (Figura 15A) y la evolución de la intensidad de la corriente fotogenerada (Figura 15B) como una

25 función del valor absoluto del voltaje aplicado ( $|E_{\text{celda}}|$ ) a diferentes flujos de radiación: 100  $\text{mW cm}^{-2}$  (cuadrados), 200  $\text{mW cm}^{-2}$  (triángulos), 500  $\text{mW cm}^{-2}$  (círculos) y 1000  $\text{mW cm}^{-2}$  (rombos) para una relación de ánodo a cátodo de 1:1.

La Figura 16 muestra la evolución de los potenciales individuales del cátodo (símbolos rellenos) y del ánodo (símbolos vacíos) (Figura 16A) y la evolución de la intensidad de la corriente fotogenerada (Figura 16B) como una

30 función del valor absoluto del voltaje aplicado ( $|E_{\text{celda}}|$ ) a diferentes flujos de radiación: 100  $\text{mW cm}^{-2}$  (cuadrados), 200  $\text{mW cm}^{-2}$  (triángulos), 500  $\text{mW cm}^{-2}$  (círculos) y 1000  $\text{mW cm}^{-2}$  (rombos) para una relación de ánodo a cátodo de 1:0,5.

La Figura 17 muestra la evolución de los potenciales individuales del cátodo (símbolos rellenos) y del ánodo (símbolos vacíos) (Figura 17A) y la evolución de la intensidad de la corriente fotogenerada (Figura 17B) como una

35 función del valor absoluto del voltaje aplicado ( $|E_{\text{celda}}|$ ) a diferentes flujos de radiación: 100  $\text{mW cm}^{-2}$  (cuadrados), 200  $\text{mW cm}^{-2}$  (triángulos), 500  $\text{mW cm}^{-2}$  (círculos) y 1000  $\text{mW cm}^{-2}$  (rombos) para una relación de área de ánodo a cátodo de 1:0,2.

La Figura 18 muestra la evolución de los potenciales individuales del cátodo (símbolos rellenos) y del ánodo (símbolos vacíos) (Figura 18A) y la evolución de la intensidad de la corriente fotogenerada (Figura 18B) como una

40 función del valor absoluto del voltaje aplicado ( $|E_{\text{celda}}|$ ) a diferentes flujos de radiación: 100  $\text{mW cm}^{-2}$  (cuadrados), 200  $\text{mW cm}^{-2}$  (triángulos), 500  $\text{mW cm}^{-2}$  (círculos) y 1000  $\text{mW cm}^{-2}$  (rombos) para una relación de área de ánodo a cátodo de 1:0,1.

45 Se observa en todos los casos que aumentando el flujo de radiación, aumenta la polarización del fotoánodo, la intensidad de corriente (fotocorriente) y la polarización del cátodo también aumentan; y la polarización del cátodo aumenta a medida que se disminuye el área del cátodo, por lo que se obtienen mayores potenciales de cátodo (en valor absoluto).

50 Considerando los resultados de la electrolisis, la correlación entre los valores de polarización del cátodo y los intervalos de intensidad de corriente del cátodo requeridos para obtener diferentes eficiencias farádicas con el cátodo de Sn en condiciones de oscuridad nos permite estimar el intervalo de eficiencia farádica resultante en cada caso. De esta manera, el potencial del cátodo en valor absoluto por debajo de 1,3 V dan como resultado eficiencias

55 farádicas menores del 20 %; un potencial de cátodo en valor absoluto entre 1,3 y 1,35 V acompañado de densidades de corriente en el cátodo entre 1 y 2  $\text{mA cm}^{-2}$  dan como resultado eficiencias farádicas entre el 20 y el 40 %; un potencial de cátodo en valor absoluto entre 1,35 y 1,4 V y densidades de corriente en el cátodo por debajo de 2  $\text{mA cm}^{-2}$  dan como resultado eficiencias farádicas entre el 30 y el 50 %; un potencial de cátodo en valor absoluto entre 1,4 y 1,7 V y densidades de corriente en el cátodo por encima de 2  $\text{mA cm}^{-2}$  dan como resultado eficiencias

60 farádicas entre el 40 y el 65 %; finalmente, un potencial de cátodo en valor absoluto por encima de 1,7 V con densidades de corriente en el cátodo por encima de 5-6  $\text{mA cm}^{-2}$  dan como resultado eficiencias farádicas entre 60 y 75 %.

Adicionalmente, en algunos experimentos específicos, se determinaron los datos cuantitativos exactos analizando el catolito por HPLC después del proceso fotoelectrocatalítico.

Las siguientes tablas contienen los resultados experimentales:

5

Tabla 1.  $E_{\text{celda}} = 0,4 \text{ V}$ , área de fotoánodo  $10 \text{ cm}^2$

Área de cátodo ( $\text{cm}^2$ )	Radiación ( $\text{mW cm}^{-2}$ )	$E_{\text{ánodo}}$ (V frente a Ag/AgCl)	$E_{\text{cátodo}}$ (V frente a Ag/AgCl)	$j_{\text{cátodo}}$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	Eficiencia farádica (%)
10	100	-0,61	-1,01	-0,15	0
10	200	-0,66	-1,06	-0,07	0
10	500	-0,68	-1,08	-0,08	0
10	1000	-0,69	-1,09	-0,08	0
5	100	-0,61	-1,01	-0,19	0
5	200	-0,65	-1,05	-0,09	0
5	500	-0,69	-1,08	-0,07	0
5	1000	-0,70	-1,10	-0,08	0
2	100	-0,63	-1,03	-0,41	0
2	200	-0,67	-1,07	-0,18	0
2	500	-0,70	-1,11	-0,20	0
2	1000	-0,72	-1,12	-0,21	0
1	100	-0,66	-1,06	-0,51	0
1	200	-0,69	-1,09	-0,24	0
1	500	-0,71	-1,11	-0,24	0
1	1000	-0,72	-1,12	-0,25	0

Tabla 2.  $E_{\text{celda}} = -0,6 \text{ V}$ , área de fotoánodo  $10 \text{ cm}^2$

Área de cátodo ( $\text{cm}^2$ )	Radiación ( $\text{mW cm}^{-2}$ )	$E_{\text{ánodo}}$ (V frente a Ag/AgCl)	$E_{\text{cátodo}}$ (V frente a Ag/AgCl)	$j_{\text{cátodo}}$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	Eficiencia farádica (%)
10	100	-0,56	-1,16	-0,26	0
10	200	-0,59	-1,19	-0,31	0
10	500	-0,59	-1,19	-0,41	0
10	1000	-0,60	-1,20	-0,47	0
5	100	-0,59	-1,19	-0,26	0
5	200	-0,61	-1,21	-0,30	0
5	500	-0,63	-1,23	-0,32	0
5	1000	-0,64	-1,24	-0,43	0
2	100	-0,61	-1,21	-0,58	0-20
2	200	-0,64	-1,24	-0,59	0-20
2	500	-0,66	-1,26	-0,74	0-20
2	1000	-0,67	-1,27	-0,82	0-20
1	100	-0,63	-1,23	-1,00	0-20
1	200	-0,65	-1,25	-0,78	0-20

Área de cátodo (cm <sup>2</sup> )	Radiación (mW cm <sup>-2</sup> )	E ánodo (V frente a Ag/AgCl)	E cátodo (V frente a Ag/AgCl)	j cátodo (mA cm <sup>-2</sup> )	Eficiencia farádica (%)
1	500	-0,68	-1,28	-0,93	0-20
1	1000	-0,68	-1,28	-1,01	0-20

Tabla 3. E<sub>celda</sub> = -0,8 V, área de fotoánodo 10 cm<sup>2</sup>

Área de cátodo (cm <sup>2</sup> )	Radiación (mW cm <sup>-2</sup> )	E ánodo (V frente a Ag/AgCl)	E cátodo (V frente a Ag/AgCl)	j cátodo (mA cm <sup>-2</sup> )	Eficiencia farádica (%)
10	100	-0,42	-1,22	-0,43	0
10	200	-0,43	-1,23	-0,70	0-20
10	500	-0,45	-1,25	-1,02	0-20
10	1000	-0,46	-1,26	-1,17	0-20
5	100	-0,46	-1,26	-0,69	0-20
5	200	-0,49	-1,29	-1,04	0-20
5	500	-0,52	-1,32	-1,09	20-40
5	1000	-0,52	-1,32	-1,41	20-40
2	100	-0,51	-1,31	-1,44	20-40
2	200	-0,54	-1,34	-1,88	20-40
2	500	-0,57	-1,37	-2,16	30-50
2	1000	-0,58	-1,38	-2,21	30-50
1	100	-0,55	-1,35	-2,15	30-50
1	200	-0,58	-1,38	-2,27	30-50
1	500	-0,61	-1,41	-2,28	40-65
1	1000	-0,62	-1,42	-2,44	40-65

Tabla 4. E<sub>celda</sub> = -1,0 V, área de fotoánodo 10 cm<sup>2</sup>

Área de cátodo (cm <sup>2</sup> )	Radiación (mW cm <sup>-2</sup> )	E ánodo (V frente a Ag/AgCl)	E cátodo (V frente a Ag/AgCl)	j cátodo (mA cm <sup>-2</sup> )	Eficiencia farádica (%)
10	100	-0,22	-1,22	-0,50	0-20
10	200	-0,24	-1,24	-0,84	0-20
10	500	-0,27	-1,27	-1,41	20-40
10	1000	-0,29	-1,30	-1,76	20-40
5	100	-0,28	-1,28	-0,92	0-20
5	200	-0,33	-1,33	-1,62	20-40
5	500	-0,40	-1,40	-2,04	40-65
5	1000	-0,42	-1,42	-2,43	40-65
2	100	-0,35	-1,35	-2,09	30-50
2	200	-0,43	-1,43	-2,95	40-65
2	500	-0,49	-1,49	-3,48	40-65
2	1000	-0,50	-1,50	-3,67	40-65
1	100	-0,45	-1,45	-3,28	40-65
1	200	-0,51	-1,51	-3,63	40-65

Área de cátodo (cm <sup>2</sup> )	Radiación (mW cm <sup>-2</sup> )	E ánodo (V frente a Ag/AgCl)	E cátodo (V frente a Ag/AgCl)	j cátodo (mA cm <sup>-2</sup> )	Eficiencia farádica (%)
1	500	-0,56	-1,56	-3,95	40-65
1	1000	-0,56	-1,56	-3,88	40-65

Tabla 5. E<sub>celda</sub> = -1,2 V, área de fotoánodo 10 cm<sup>2</sup>

Área de cátodo (cm <sup>2</sup> )	Radiación (mW cm <sup>-2</sup> )	E ánodo (V frente a Ag/AgCl)	E cátodo (V frente a Ag/AgCl)	j cátodo (mA cm <sup>-2</sup> )	Eficiencia farádica (%)
10	100	-0,02	-1,22	-0,53	0-20
10	200	-0,05	-1,25	-0,91	0-20
10	500	-0,08	-1,28	-1,53	20-40
10	1000	-0,10	-1,30	-1,99	20-40
5	100	-0,09	-1,29	-1,00	20-40
5	200	-0,15	-1,35	-1,81	20-40
5	500	-0,26	-1,46	-2,64	40-65
5	1000	-0,30	-1,50	-3,38	40-65
2	100	-0,17	-1,37	-2,30	30-50
2	200	-0,30	-1,50	-3,71	40-65
2	500	-0,39	-1,59	-4,87	40-65
2	1000	-0,40	-1,61	-5,40	40-65
1	100	-0,31	-1,51	-4,05	40-65
1	200	-0,43	-1,63	-5,22	40-65
1	500	-0,48	-1,69	-5,56	40-65
1	1000	-0,49	-1,70	-5,73	60-75

Tabla 6. E<sub>celda</sub> = -1,4 V, área de fotoánodo 10 cm<sup>2</sup>

Área de cátodo (cm <sup>2</sup> )	Radiación (mW cm <sup>-2</sup> )	E ánodo (V frente a Ag/AgCl)	E cátodo (V frente a Ag/AgCl)	j cátodo (mA cm <sup>-2</sup> )	Eficiencia farádica (%)
10	100	0,18	-1,22	-0,55	0-20
10	200	0,15	-1,25	-0,94	0-20
10	500	0,12	-1,28	-1,64	20-40
10	1000	0,09	-1,31	-2,10	30-50
5	100	0,11	-1,29	-1,04	20-40
5	200	0,04	-1,36	-1,90	20-40
5	500	-0,10	-1,50	-2,86	40-65
5	1000	-0,15	-1,55	-3,96	40-65
2	100	0,02	-1,38	-2,40	30-50
2	200	-0,13	-1,53	-4,05	40-65
2	500	-0,25	-1,65	-6,49	40-65
2	1000	-0,29	-1,70	-7,04	60-75
1	100	-0,14	-1,55	-4,43	40-65
1	200	-0,31	-1,71	-6,65	60-75

Área de cátodo (cm <sup>2</sup> )	Radiación (mW cm <sup>-2</sup> )	E ánodo (V frente a Ag/AgCl)	E cátodo (V frente a Ag/AgCl)	j cátodo (mA cm <sup>-2</sup> )	Eficiencia farádica (%)
1	500	-0,39	-1,79	-8,15	60-75
1	1000	-0,42	-1,82	-7,71	60-75

Tabla 7. E<sub>celda</sub> = -1,6 V, área de fotoánodo 10 cm<sup>2</sup>

Área de cátodo (cm <sup>2</sup> )	Radiación (mW cm <sup>-2</sup> )	E ánodo (V frente a Ag/AgCl)	E cátodo (V frente a Ag/AgCl)	j cátodo (mA cm <sup>-2</sup> )	Eficiencia farádica (%)
10	100	0,36	-1,22	-0,56	0-20
10	200	0,33	-1,25	-0,96	0-20
10	500	0,30	-1,28	-1,66	20-40
10	1000	0,26	-1,31	-2,14	30-50
5	100	0,29	-1,29	-1,07	20-40
5	200	0,22	-1,36	-1,95	20-40
5	500	0,10	-1,48	-2,97	40-65
5	1000	0,05	-1,53	-4,28	40-65
2	100	0,20	-1,38	-2,46	30-50
2	200	0,06	-1,52	-4,22	40-65
2	500	-0,10	-1,67	-7,17	40-65
2	1000	-0,12	-1,70	-8,84	60-75
1	100	0,03	-1,55	-4,56	40-65
1	200	-0,18	-1,75	-7,41	60-75
1	500	-0,29	-1,87	-10,47	60-75
1	1000	-0,35	-1,92	-10,38	60-75

La Tabla 8 muestra la eficiencia farádica y la eficiencia energética medidas por HPLC

5 Tabla 8. E<sub>celda</sub> = -1,2 V, área de fotoánodo 10 cm<sup>2</sup>

Área de cátodo (cm <sup>2</sup> )	Iluminación (soles)	E.F. estimado (%)	E.F. medido (%)	Eficiencia energética (%)
10	1	0-20	16	18
1	1	40-65	42	46
5	5	40-65	64	70



**REIVINDICACIONES**

1. Una celda fotoelectroquímica tipo filtro-prensa que comprende:

- 5 a) un compartimento catódico (1) que comprende una estructura de soporte de cátodo (150) que comprende un material catódico (4) que actúa como un cátodo; una primera estructura de distribución de fluido y CO<sub>2</sub> gaseoso (6) y una segunda estructura de distribución de fluido y CO<sub>2</sub> gaseoso (7); una o más juntas catódicas (81, 82, 83 y 84), estando colocadas las juntas catódicas entre la estructura de soporte de cátodo (150) y las estructuras de distribución (6, 7) y como extremos laterales del compartimento catódico; en la que la estructura de soporte de cátodo (150) está dispuesta entre la primera y segunda estructuras de distribución (6; 7);
- 10 b) un compartimento anódico (2) que comprende una estructura de soporte de ánodo (250) que comprende un material anódico (5) que actúa como un ánodo; una estructura de distribución de fluido (8) dispuesta de manera que la estructura de distribución de fluido (8) está en una porción del compartimento anódico más cercana a la membrana (3) que la estructura de soporte de ánodo (250); y una o más juntas anódicas (85 y 86), estando colocadas las juntas anódicas entre la estructura de soporte de ánodo (250) y la estructura de distribución (8), y
- 15 c) una membrana de intercambio de iones (3) dispuesta entre el compartimento catódico (1) y el compartimento anódico (2);  
en la que
- 20 i) el material catódico (4) es un electrodo poroso conductor con un material electrocatalítico de CO<sub>2</sub> inmovilizado;
- ii) la primera y segunda estructuras de distribución de fluido y CO<sub>2</sub> gaseoso (6, 7) y las juntas catódicas (81, 82, 83 y 84) están dispuestas de manera que, durante el uso, permiten introducir un catolito y CO<sub>2</sub> gaseoso por separado en el compartimento catódico (1) a través de diferentes puertos de entrada (11a, 11b) y dejan salir el catolito, productos líquidos y gaseosos y/o CO<sub>2</sub> no reaccionado conjuntamente a través de un puerto de
- 25 salida (12);
- iii) la estructura de distribución de fluido (8), la estructura de soporte de ánodo (250) y las juntas anódicas (85 y 86) están dispuestas de manera que, durante el uso, permiten introducir un anolito en el compartimento anódico (2) a través de un puerto de entrada (13), y dejan salir el anolito y los productos de oxidación conjuntamente a través de un puerto de salida (14);
- 30 iv) el material anódico (5) es un material anódico fotocatalítico y está localizado en un lado orientado hacia la membrana (3) de una ventana óptica (15) de la estructura de soporte de ánodo (250); y está dispuesto de manera que, durante el uso, es capaz de estar en contacto con el anolito que se introduce en el compartimento anódico a través del puerto de entrada (13) y es capaz de activarse cuando la radiación usada para irradiar el compartimento anódico (2) alcanza la ventana óptica (15) por su lado opuesto que no está orientado hacia la
- 35 membrana (3); y
- v) el material anódico fotocatalítico (5) y el material catódico de difusión de gas (4) tienen una relación de área superficial comprendida de 1:1 a 1:0,1.

2. La celda fotoelectroquímica tipo filtro-prensa de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el material electrocatalítico de CO<sub>2</sub> inmovilizado del material catódico (4) se selecciona de

- 40 a) un metal con un alto sobrepotencial para desprendimiento de hidrógeno, baja adsorción de CO y alto sobrepotencial para CO<sub>2</sub> a ion radical CO<sub>2</sub>; seleccionado del grupo que consiste en Pb, Hg, In, Sn, Cd, Tl y Bi;
- b) un metal con un sobrepotencial medio para desprendimiento de hidrógeno y baja adsorción de CO; seleccionado del grupo que consiste en Au, Ag, Zn, Pd y Ga;
- 45 c) un metal con una alta adsorción de CO y un sobrepotencial medio para desprendimiento de hidrógeno; seleccionado del grupo que consiste en Cu;
- d) un metal con un sobrepotencial relativamente bajo para desprendimiento de hidrógeno y una alta adsorción de CO, seleccionado del grupo que consiste en Ni, Fe, Pt, Ti;
- e) un óxido de cualquiera de los metales de tipo a), b), c) o d); y
- 50 f) combinaciones de los mismos;
- depositándose el material sobre un soporte altamente poroso y conductor.

3. La celda fotoelectroquímica tipo filtro-prensa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en la que el material electrocatalítico de CO<sub>2</sub> inmovilizado del material catódico (4) se selecciona del grupo que consiste en Sn, Pb, Hg, Bi, In, Cd, Tl, Cu, CuO, Cu<sub>2</sub>O, Au, Ag, Zn, Pd, Ga y combinaciones de los mismos, estando los materiales depositados sobre un soporte altamente poroso y conductor.

4. La celda fotoelectroquímica tipo filtro-prensa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que el material electrocatalítico de CO<sub>2</sub> inmovilizado del material catódico (4) se selecciona del grupo que consiste en Pb, Hg, In, Sn, Cd, Tl, Bi y combinaciones de los mismos, estando los materiales depositados sobre un soporte altamente poroso y conductor.

5. La celda fotoelectroquímica tipo filtro-prensa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2-4, en la que el soporte altamente poroso y conductor se selecciona de entre papel de carbono, nanofibras basadas en carbono, mallas metálicas y espumas metálicas.
- 5 6. La celda fotoelectroquímica tipo filtro-prensa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que el material anódico fotocatalítico (5) se selecciona de materiales semiconductores con una banda prohibida entre 1,1 y 3,4 eV y un borde de banda de valencia igual a o mayor de 1,23 V frente a ERH.
7. La celda fotoelectroquímica tipo filtro-prensa de acuerdo con la reivindicación 6, en la que el material anódico  
10 fotocatalítico (5) se selecciona del grupo que consiste en TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, BiVO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, Si, Si amorfo, GaAs, GaN, MoS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub> y combinaciones de los mismos.
8. La celda fotoelectroquímica tipo filtro-prensa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7 en la que el anolito comprende  
15 a) al menos un disolvente prótico polar que comprende al menos un electrolito de soporte y  
b) opcionalmente, una solución tampón;  
el electrolito de soporte es una sal de fórmula: MmYn en la que M se selecciona de litio, potasio, sodio, magnesio, calcio y estroncio; Y es un ión hidróxido o un contraión procedente de ácidos minerales seleccionados de haluros, sulfatos, nitratos, cloratos o fosfatos.
- 20 9. La celda fotoelectroquímica tipo filtro-prensa de acuerdo con la reivindicación 8, en la que la sal incluida como electrolito de soporte se selecciona de NaOH, KOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KCl, HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- 25 10. La celda fotoelectroquímica tipo filtro-prensa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7 en la que el catolito comprende  
a) al menos un disolvente prótico polar que comprende al menos un electrolito de soporte y  
b) opcionalmente una solución tampón;  
el electrolito de soporte es una sal de fórmula: MmXn en la que M se selecciona de magnesio, calcio, litio, potasio y  
30 sodio; X se selecciona de aniones de ácidos débiles o fuertes seleccionados de carbonatos, bicarbonatos, sulfatos, hidróxidos y haluros.
11. La celda fotoelectroquímica tipo filtro-prensa de acuerdo con la reivindicación 10, en la que la sal incluida como un electrolito de soporte se selecciona de NaHCO<sub>3</sub>, KHCO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KCl, KClO<sub>4</sub>.  
35
12. La celda fotoelectroquímica tipo filtro-prensa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-11 en la que la membrana de intercambio de iones es una membrana de intercambio de iones que permite que determinados iones crucen la membrana para equilibrar la estequiometría del proceso.
- 40 13. La celda fotoelectroquímica tipo filtro-prensa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-12 en la que la membrana de intercambio de iones es una membrana de intercambio de cationes.
14. Un método para reducir el dióxido de carbono que comprende las etapas de:  
45 i) proporcionar una celda fotoelectroquímica tipo filtro-prensa como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1-13;  
ii) alimentar la celda fotoelectroquímica tipo filtro-prensa con un anolito a través de un puerto de entrada (13) al compartimento anódico (2), un catolito a través de un puerto de entrada (11a) al compartimento catódico (1) y un gas que contiene CO<sub>2</sub> a través de un puerto de entrada diferente (11b) al compartimento catódico (1);  
50 iii) aplicar a la celda un potencial eléctrico externo entre el cátodo (4) y el ánodo (5) con una capacidad de polarización que varía de 0 a 4 voltios;  
iv) irradiar el fotoánodo con una radiación, de esta manera la radiación incide sobre la ventana óptica (15) activando el material anódico fotocatalítico (5) por su lado opuesto que no está orientado hacia la membrana (3); y  
v) recoger los productos de la reacción catódica de la salida del compartimento catódico (12) para identificación y cuantificación.
- 55 15. El método de acuerdo con la reivindicación 14 en el que la etapa de irradiación se realiza usando radiación solar o una fuente de radiación UV-Vis artificial.

FIG. 1

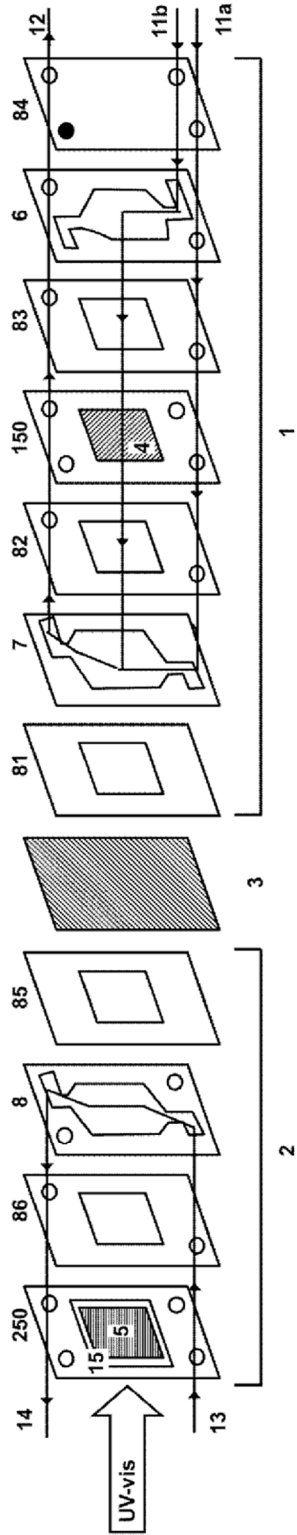


FIG. 2

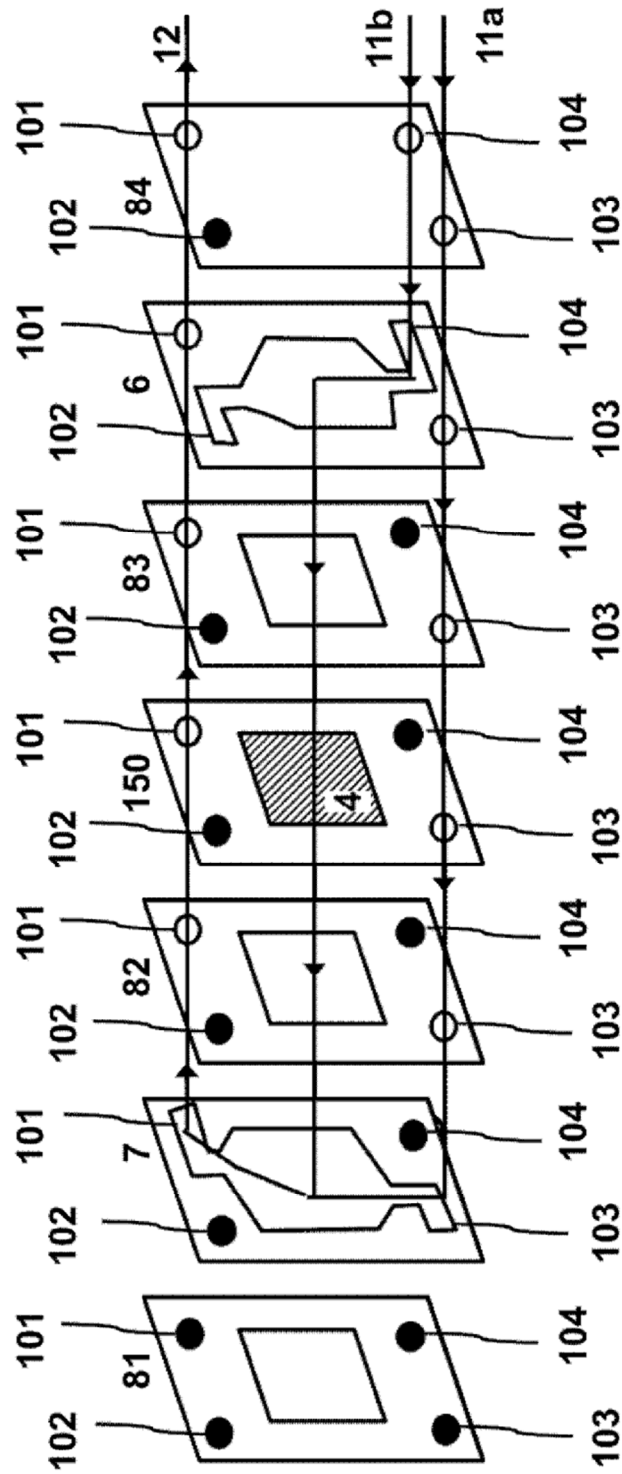


FIG. 3A

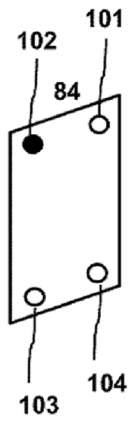


FIG. 3B

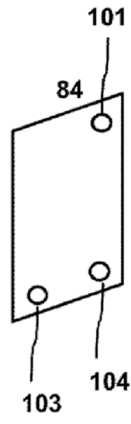


FIG. 4A

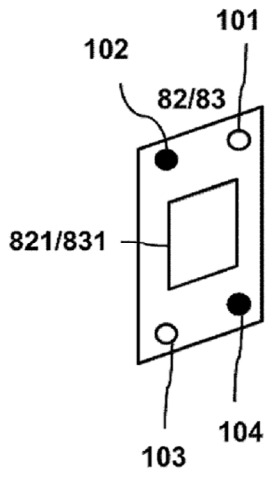


FIG. 4B

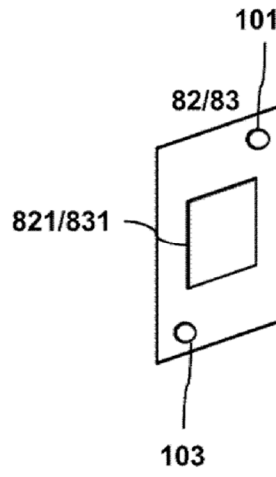


FIG. 5A

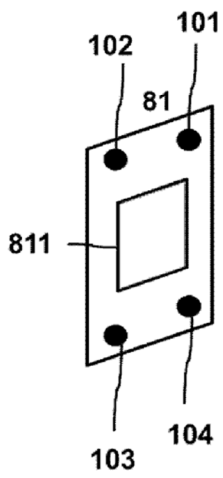


FIG. 5B

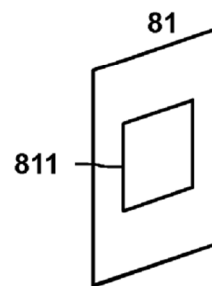


FIG. 6

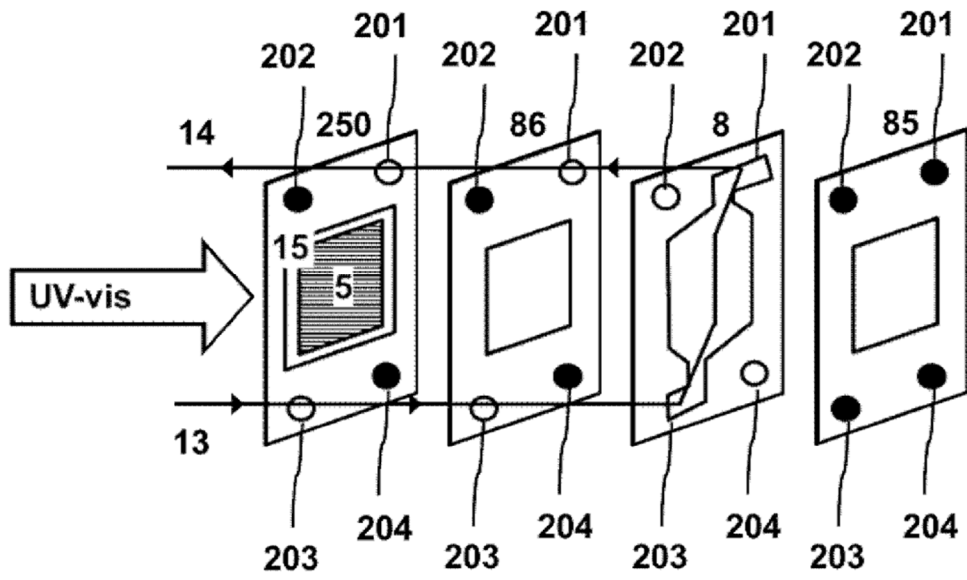


FIG. 7A

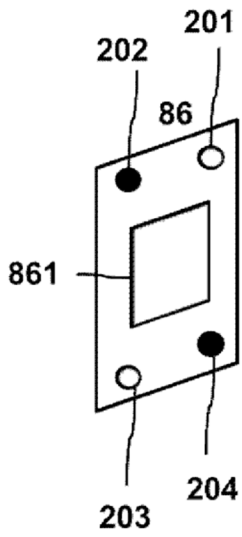


FIG. 7B

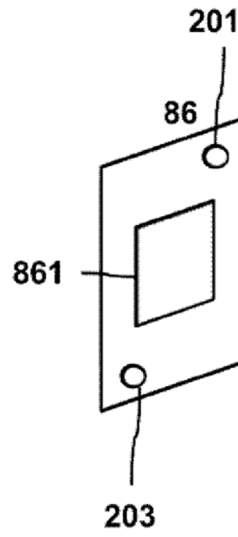


FIG. 8A

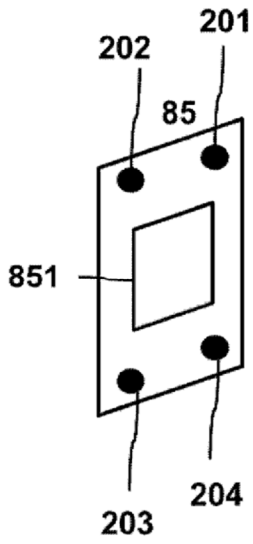


FIG. 8B

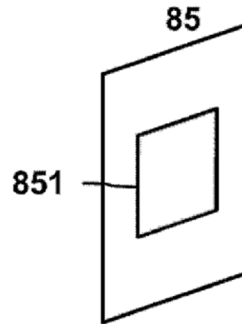


FIG. 9

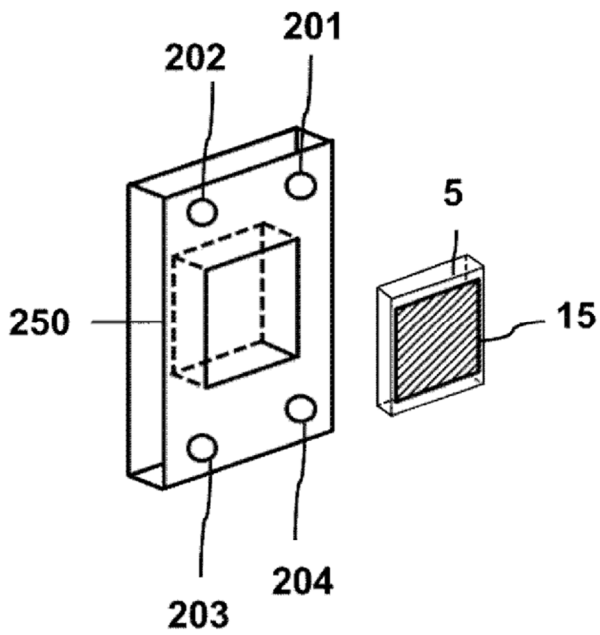


FIG. 10

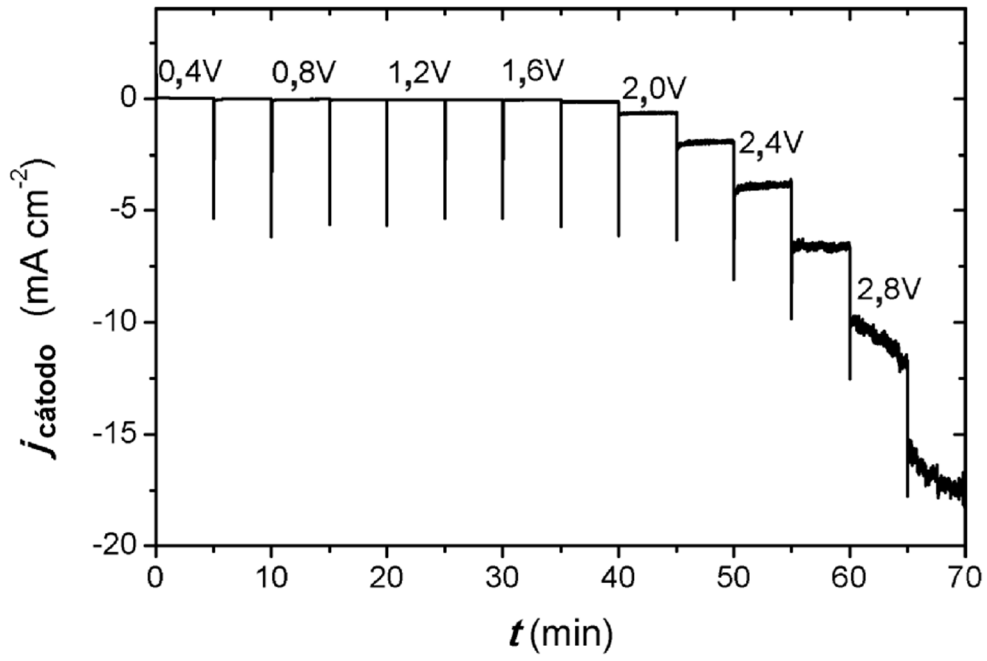


FIG. 11

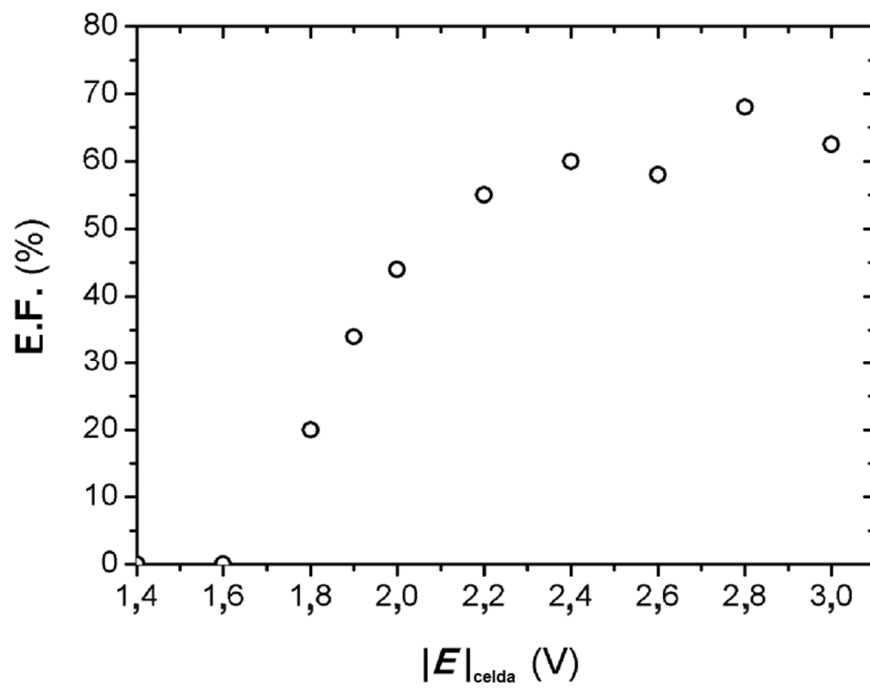




FIG. 12

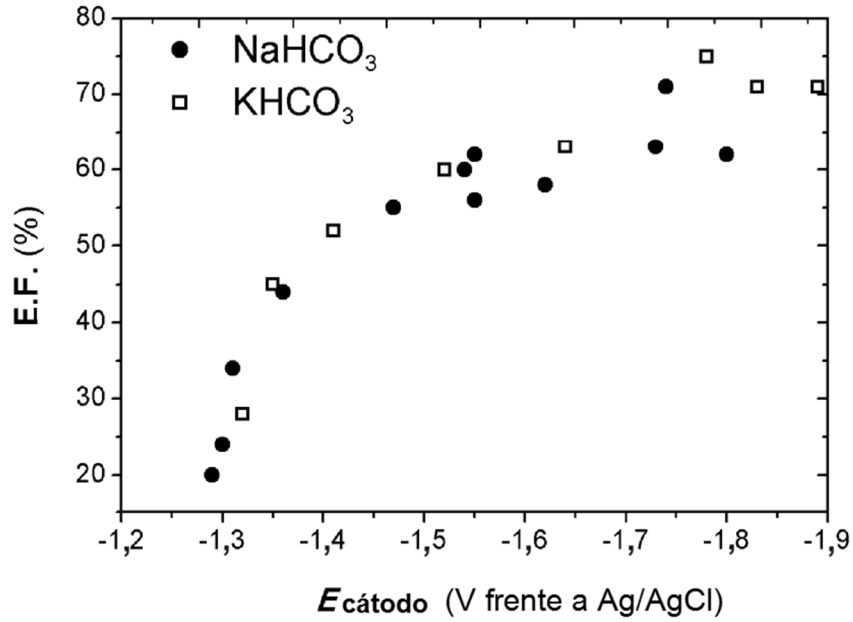


FIG. 13

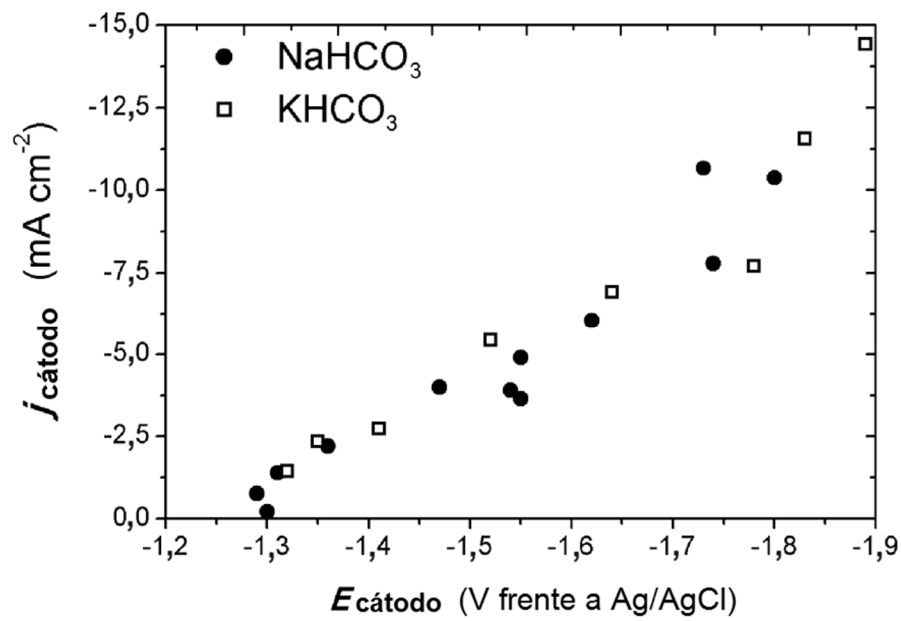


FIG. 14

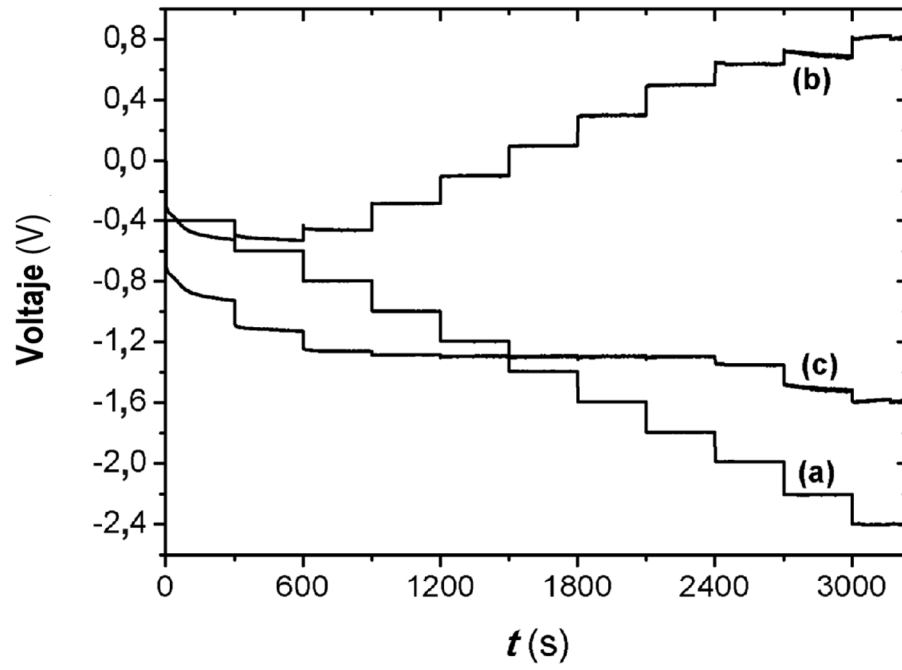


FIG. 15A

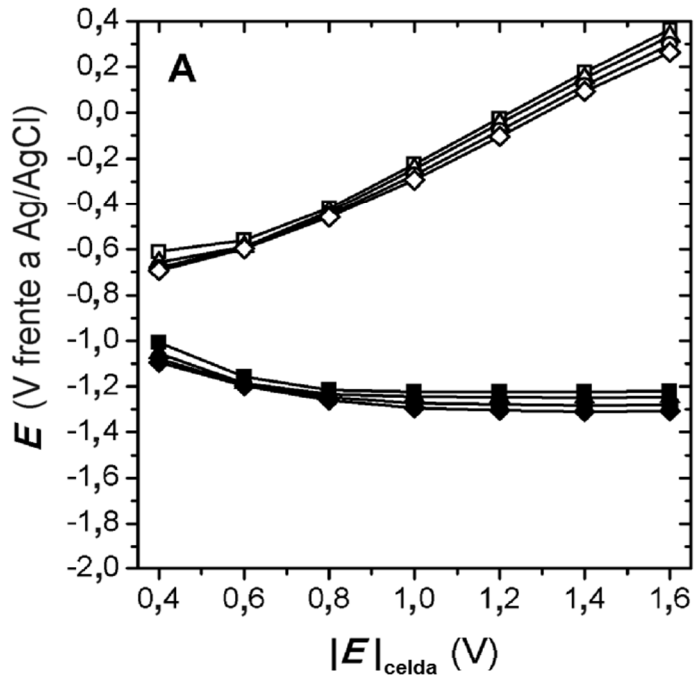


FIG. 15B

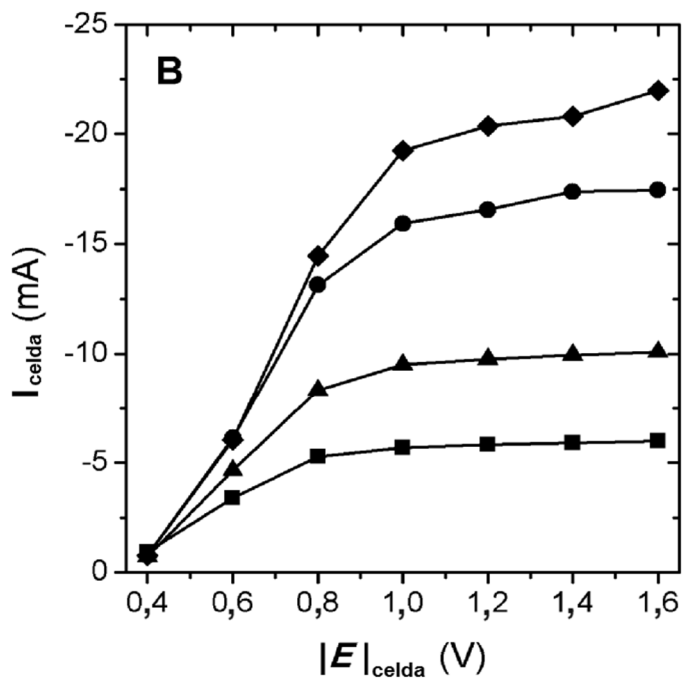


FIG. 16A

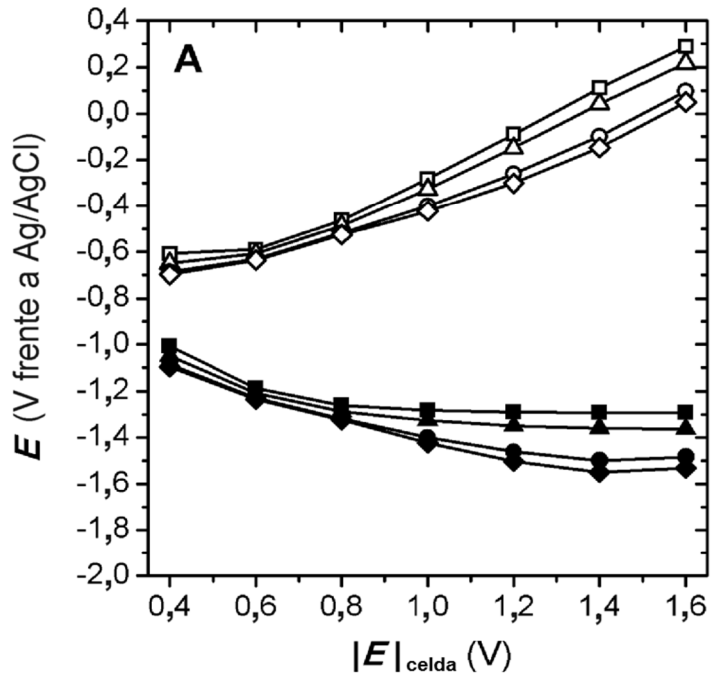


FIG. 16B

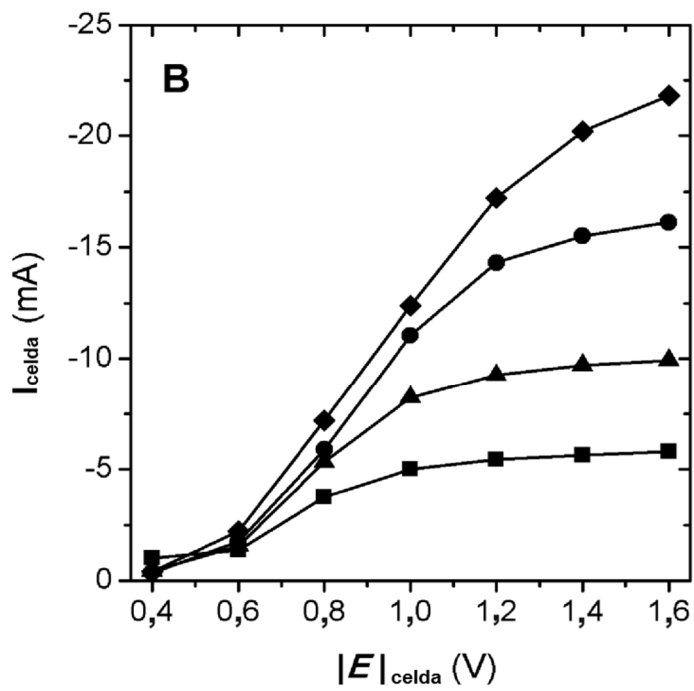


FIG. 17A

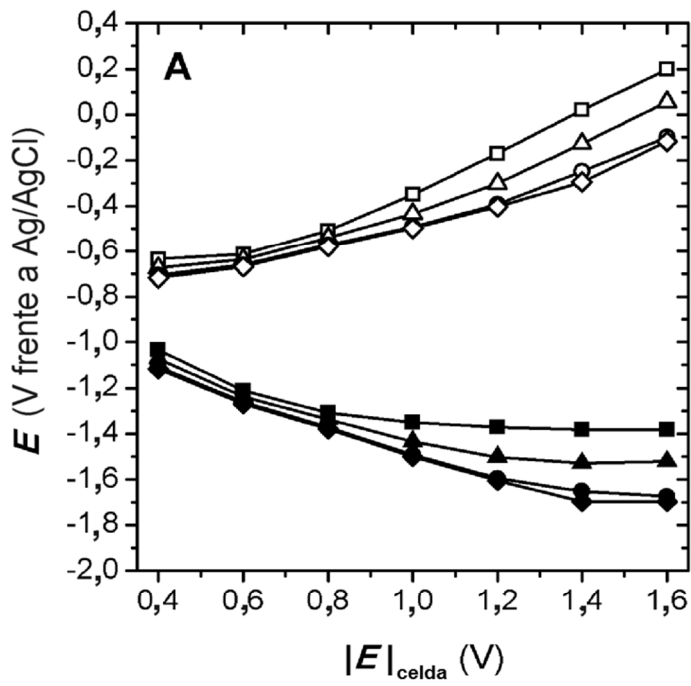


FIG. 17B

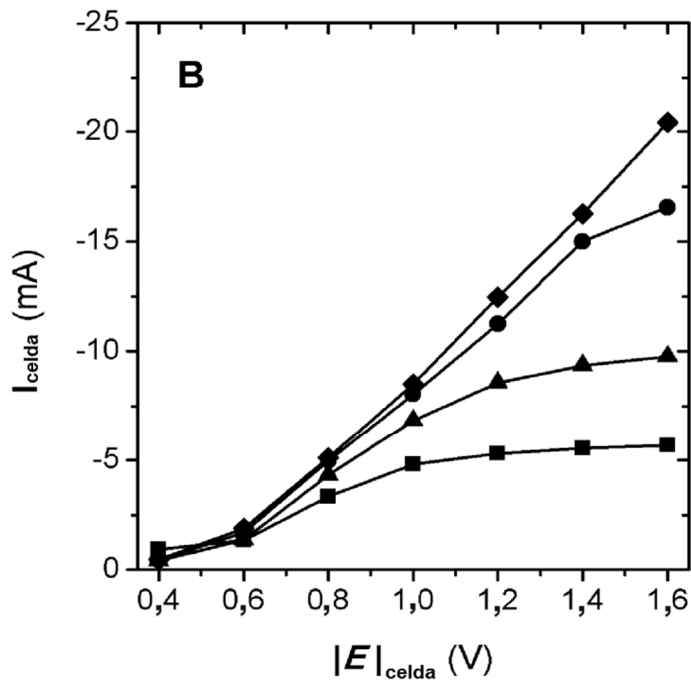


FIG. 18A

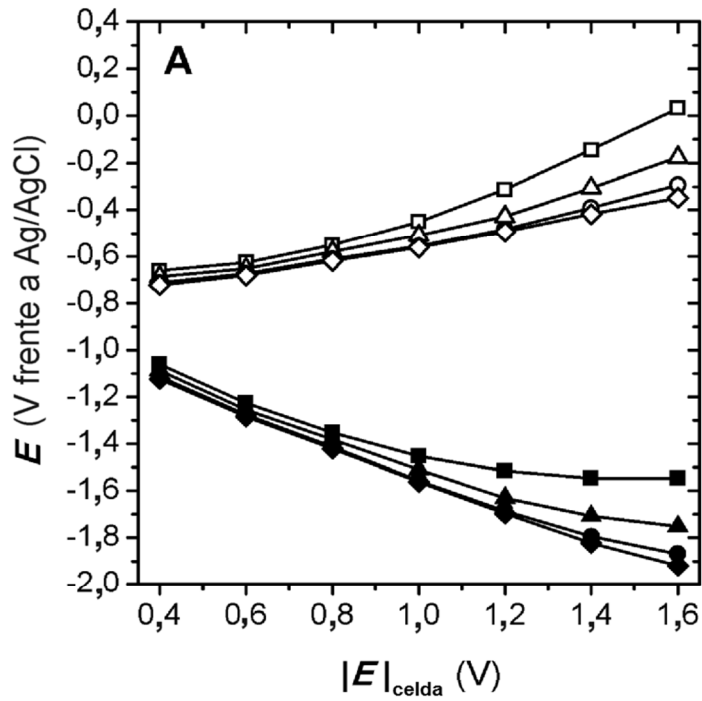
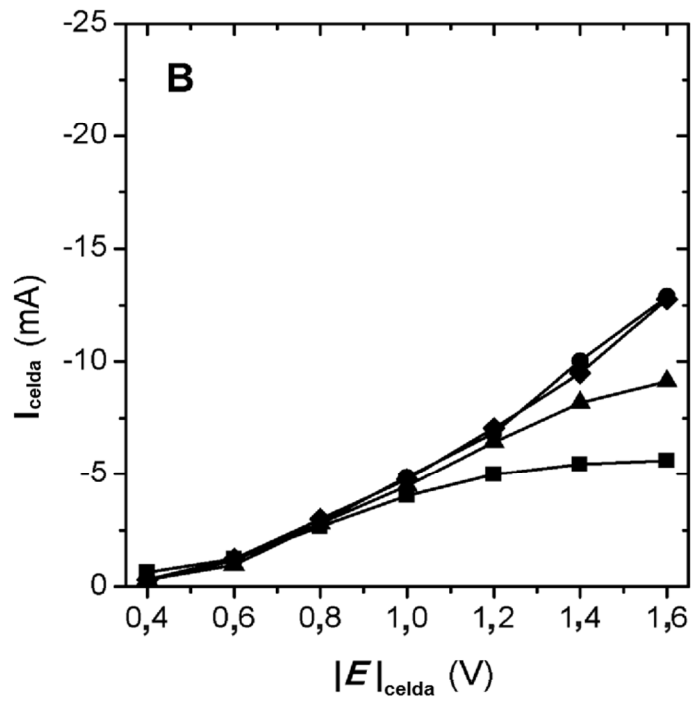


FIG. 18B



**REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN**

*Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de la patente europea. A pesar del cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no se pueden  
5 excluir errores u omisiones y la EPO niega toda responsabilidad en este sentido.*

**Documentos de patentes citados en la descripción**

10 • ALVAREZ-GUERRA M. et al. AICHE Journal, 2014, vol. 60, 103557-3564 [0010]