

Abstract

Fossil fuel consumption accounts for millions of megatons of CO₂ emitted every year, which has led to potentially catastrophic consequences such as the greenhouse effect, ocean acidification and water eutrophication, besides others. Thus, the utilization of CO₂ for fuels and value chemicals has attracted much interest over the years, especially employing solar light. Over the years, a variety of promising materials have undergone trial for potential photocatalytic technologies, mainly TiO₂, CdS, LDHs, MOFs and carbon nitrides among others, yet all these materials suffer from important drawbacks such as insufficient light harvesting, stability, or low production outputs, hence limiting their application in potential photocatalytic industrial technologies. Besides photocatalytic processes, mainly comprising of photogenerated charge carriers that facilitate redox reactions, photothermal processes represent an attractive alternative for future solar technologies. Broad utilization of the solar spectrum, strong heating upon light irradiation through “nano-heaters” and possibly “hot electrons” interacting with either semiconductors or substrate molecules are some characteristics that lead to the high catalytic outputs generally observed in photothermal reactions.

In the current doctoral thesis, different materials such as Fe clusters imbedded on nitrogen doped graphene, Co doped hydroxyapatite and Ru nanoparticles supported on strontium titanate have been employed as photothermal catalysts for the photothermal hydrogenation of CO₂ to either CO or methane, under both batch and flow conditions. Thus, many factors influencing this reaction have been investigated, such as the nature of

embedded metallic clusters/nanoparticles, dopant amounts and the power of incident irradiation among others.

Besides photothermal catalysis, the current doctoral thesis also addresses photocatalytic processes such as water splitting or O₂ reduction to H₂O₂, employing novel carbon nitride composites. By either sensitizing the photocatalyst for visible light absorption or enhancing the electronic properties through heterojunction formation, remarkable photocatalytic outputs were achieved.

Keywords: CO₂ utilization, Hydrogenation, Photocatalysis, Photothermal catalysis, CO and CH₄ product distribution, Continuous flow reactions, H₂ generation, O₂ reduction, H₂O₂ evolution.

Resumen

El consumo actual de combustibles fósiles supone la emisión de millones de megatonnes de CO₂ cada año, lo que ha tenido consecuencias potencialmente catastróficas como el efecto invernadero, la acidificación de los océanos y la eutrofización de las aguas, entre otras. Por lo tanto, la utilización de CO₂ para la producción de combustibles y productos químicos de valor ha atraído mucho interés a lo largo de los años, especialmente empleando luz solar. A lo largo de los años, se han probado una gran variedad de materiales para tecnologías fotocatalíticas, principalmente TiO₂, CdS, LDH, MOF y nitruros de carbono, entre otros. A pesar de esto, todos estos materiales adolecen de importantes inconvenientes, como una insuficiente captación de luz, estabilidad o baja producción. Y, por lo tanto, su aplicación en posibles tecnologías industriales fotocatalíticas es muy limitada a nivel industrial. Además de los procesos fotocatalíticos, que se componen principalmente de portadores de carga fotogenerados que facilitan las reacciones redox, los procesos fototérmicos representan una alternativa atractiva para las futuras tecnologías solares. La amplia utilización del espectro solar, el rápido calentamiento por irradiación de luz a través de "nanocalentadores" y "electrones calientes" que interactúan con sustratos son algunas de las características que conducen a los altos rendimientos catalíticos que generalmente se observan en las reacciones fototérmicas.

En la presente tesis doctoral, se han empleado diferentes materiales, como clústeres de Fe incrustados en grafeno dopado con nitrógeno, hidroxiapatita dopada con Co y nanopartículas de Ru soportadas sobre titanato de estroncio, como catalizadores fototérmicos para la hidrogenación selectiva

de CO₂ a CO o metano, tanto en flujo discontinuo como continuo. Además, se han investigado muchos factores que influyen en esta reacción, como la naturaleza de los grupos/nanopartículas metálicas incrustadas, las cantidades de dopantes y la influencia de la irradiación incidente, entre otros.

Además de la catálisis fototérmica, la actual tesis doctoral también aborda procesos fotocatalíticos como la ruptura del agua o la reducción del O₂ a H₂O₂, empleando nuevos compuestos de nitruro de carbono. Ya sea sensibilizando el fotocatalizador para la absorción de luz visible o mejorando las propiedades electrónicas mediante la formación de heterouniones, se lograron resultados fotocatalíticos notables.

Palabras clave: Utilización de CO₂, Hidrogenación, Fotocatálisis, Catálisis fototérmica, Distribución de productos de CO y CH₄, Reacciones de flujo continuo, Generación de H₂, Reducción de O₂, Evolución de H₂O₂.

Resum

El consum actual de combustibles fòssils suposa l'emissió de milions de megatons de CO₂ cada any, cosa que ha tingut conseqüències potencialment catastròfiques com l'efecte hivernacle, l'acidificació dels oceans i l'eutrofització de les aigües, entre d'altres. Per tant, la utilització de CO₂ per a la producció de combustibles i productes químics de valor ha atret molt interès al llarg dels anys, especialment emprant llum solar. Al llarg dels anys, s'han provat una gran varietat de materials per a tecnologies fotocatalítiques, principalment TiO₂, CdS, LDH, MOF i nitrurs de carboni, entre d'altres. Tot i això, tots aquests materials pateixen importants inconvenients, com una insuficient captació de llum, estabilitat o baixa producció. I, per tant, la seva aplicació a possibles tecnologies industrials fotocatalítiques és molt limitada a nivell industrial. A més dels processos fotocatalítics, que es componen principalment de portadors de càrrega fotogenerats que faciliten les reaccions redox, els processos fototèrmics representen una alternativa atractiva per a les futures tecnologies solars. L'àmplia utilització de l'espectre solar, l'escalfament ràpid per irradiació de llum a través de "nanoescalfadors" i "electrons calents" que interactuen amb substrats són algunes de les característiques que condueixen als alts rendiments catalítics que generalment s'observen en les reaccions fototèrmiques.

En aquesta tesi doctoral, s'han emprat diferents materials, com clústers de Fe incrustats en grafè dopat amb nitrogen, hidroxiapatita dopada amb Co i nanopartícules de Ru suportades sobre titanat d'estronci, com a catalitzadors fototèrmics per a la hidrogenació selectiva de CO₂ a CO o metà,

tant en flux discontinu com continu. A més, s'han investigat molts factors que influeixen en aquesta reacció, com ara la naturalesa dels grups/nanopartícules metàl·liques incrustades, les quantitats de dopants i la influència de la irradiació incident, entre d'altres.

A més de la catàlisi fototèrmica, l'actual tesi doctoral també aborda processos fotocatalítics com ara la ruptura de l'aigua o la reducció de l'O₂ a H₂O₂, emprant nous compostos de nitrur de carboni. Ja sigui sensibilitzant el fotocatalitzador per a l'absorció de llum visible o millorant les propietats electròniques mitjançant la formació d'heterounions, es van assolir resultats fotocatalítics notables.

Paraules clau: Utilització de CO₂, Hidrogenació, Fotocatàlisi, Catàlisi fototèrmica, Distribució de productes de CO i CH₄, Reaccions de flux continu, Generació de H₂, Reducció de O₂, Evolució de H₂O₂.