

Metanación fotoasistida utilizando nanopartículas de óxido de cobre (I) soportadas sobre grafeno como fotocatalizador

Diego Mateo, Josep Albero, Hermenegildo García (Directores)

Programa de Doctorado en Química Sostenible

Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Avenida de los Naranjos s/n, 46022 Valencia

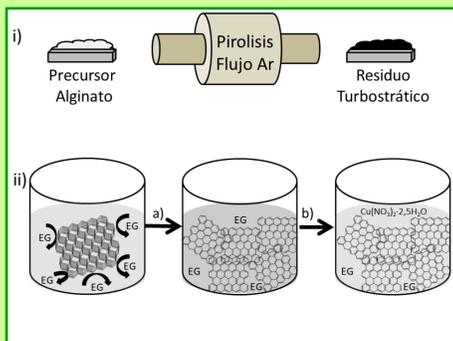
Objetivos generales

La búsqueda de fuentes renovables de energía y el incremento en la concentración atmosférica de gases de efecto invernadero han llevado a considerar el uso de dióxido de carbono (CO_2) como materia prima en la preparación de combustibles. Una de las posibles alternativas para la transformación de CO_2 en combustibles sería su hidrogenación. Esta hidrogenación puede llevarse a cabo típicamente a temperaturas entre 450 y 500 °C empleando catalizadores a base de metales preciosos como Pd o Ru. No obstante, a fin de aumentar la sostenibilidad del proceso serían deseables condiciones de reacción más suaves y el empleo de catalizadores basados en metales baratos, abundantes y no tóxicos.

Objetivos específicos

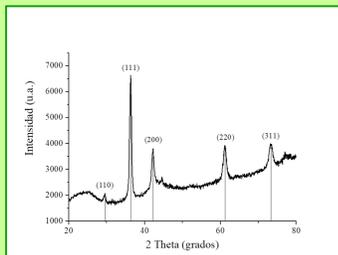
Uno de los planteamientos más prometedores para transformar el CO_2 en combustibles es su reducción fotoasistida a metano (CH_4) utilizando luz solar. La ventaja de este tipo de reacciones fotoasistidas es que son capaces de convertir el CO_2 en compuestos con gran valor añadido a temperaturas muy inferiores a las del proceso térmico. El objetivo del presente trabajo es el desarrollo de un fotocatalizador a base de grafeno y nanopartículas metálicas de óxido de cobre (I) para llevar a cabo la metanación fotoasistida del CO_2 empleando luz solar simulada.

Preparación y caracterización del fotocatalizador

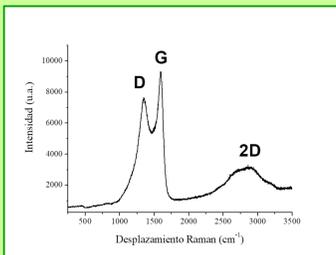


i) Pirólisis del precursor de grafeno a 900°C bajo atmósfera de Ar.

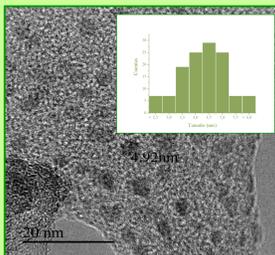
ii) Dispersión del residuo turbostrático en etilenglicol (EG) bajo sonicación (a) y subsiguiente adición de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ y reducción a 120°C durante 24 h (b).



Espectro de DRX

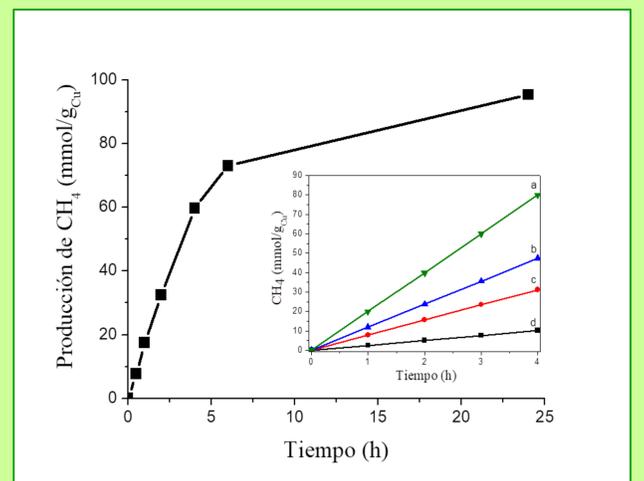


Espectro Raman



Imágenes de TEM

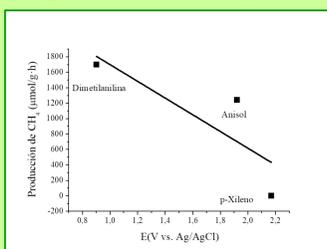
Perfil temporal de producción de CH_4



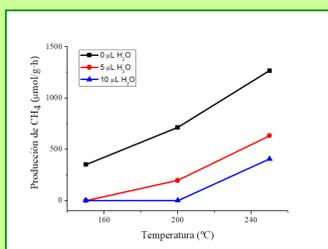
Condiciones de reacción: 250°C, $P_{\text{H}_2} = 1,05$ bar, $P_{\text{CO}_2} = 0,25$ bar, lámpara de Xe de 300 W. Recuadro: Producción temporal de CH_4 a distintas temperaturas (a: 250°C, b: 225°C, c: 200 °C y d: 150°C)

Estudios mecanísticos

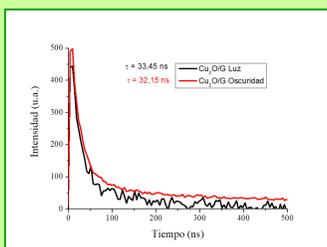
Fotogeneración de pares e^-/h^+



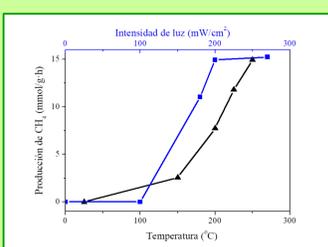
Rol de la temperatura



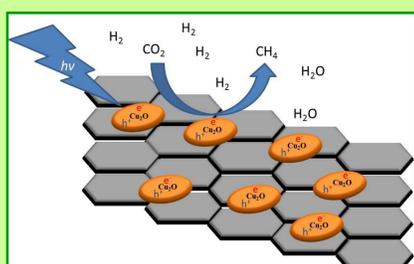
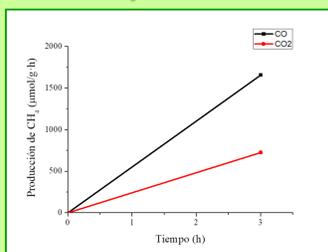
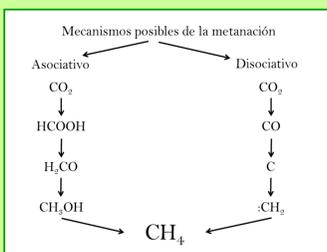
Mecanismo fototérmico



Influencia de la intensidad de la luz

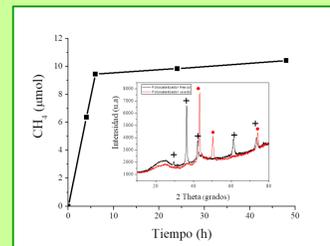


Mecanismo de formación de CH_4

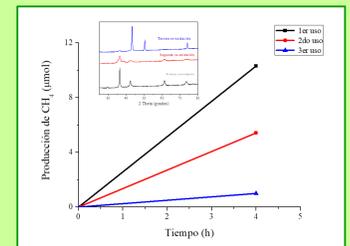


Estudios de estabilidad

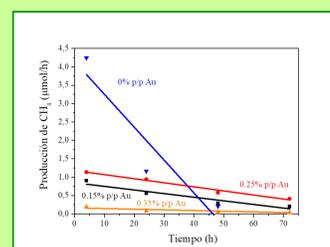
Estabilidad a largo plazo



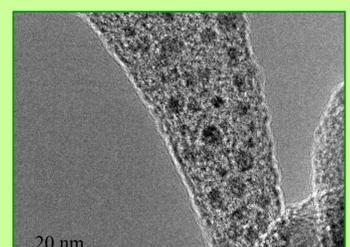
Reusos



Efecto protector del Au



HRTEM (post-reacción)



Conclusiones

- Las nanopartículas de Cu_2O soportadas sobre grafeno han demostrado ser un fotocatalizador eficiente para la metanación fotoasistida de CO_2 con H_2 a 250°C alcanzando producciones específicas de **14,93 mmol CH_4 /g·h** y rendimientos cuánticos del **7.84%**.
- El mecanismo de reacción más probable ocurre a través de la generación fotoinducida de pares electrón-hueco, descartándose el mecanismo de tipo fototérmico.
- La temperatura parece jugar un papel crucial en la desorción de H_2O presente en el fotocatalizador que es formada durante el proceso.
- Las nanopartículas de Cu_2O se reducen a Cu metálico durante el proceso, limitando la estabilidad a largo plazo. A fin de aumentar la estabilidad, se ha explorado la posibilidad de re-oxidar el fotocatalizador o recubrir las nanopartículas de Cu_2O con una fina capa protectora de Au.