

# Fototermalna kataliza

---

Klaneček, Iva

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:821756>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-26**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ**

**Iva Klaneček**

**ZAVRŠNI RAD**

Zagreb, rujan 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Iva Klaneček

Predala je izrađen završni rad dana: 12. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

prof. dr. sc. Vesna Tomašić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

dr. sc. Filip Car, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

doc. dr. sc. Iva Movre Šapić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 17. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Iva Klaneček

**FOTOTERMALNA KATALIZA**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr.sc. Vesna Tomašić

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr.sc. Vesna Tomašić

Dr.sc. Filip Car

Izv. prof. dr.sc. Iva Movre Šapić

Zagreb, rujan 2024.

# SAŽETAK

## Fototermalna kataliza

Globalna potražnja za energijom brzo raste uslijed porasta svjetske populacije i intenzivne industrijske proizvodnje. Trenutno, tradicionalna fosilna goriva (nafta, prirodni plin i ugljen) i dalje predstavljaju glavni izvor energije u svijetu. Međutim, velika potrošnja fosilnih goriva može prouzročiti ozbiljne ekološke probleme i dovesti do značajnih emisija ugljika. Zbog toga, uloženo je mnogo truda u istraživanje i razvoj obnovljivih izvora energije, poput solarne energije. Fototermalna kataliza je moderna i interdisciplinarna djelatnost koja kombinira principe fotokatalize i termalne katalize kako bi se poboljšala učinkovitost kemijskih reakcija. U ovom radu istražuje se kako svjetlost i toplina zajedno djeluju na katalizatore s ciljem pokretanja i ubrzavanja kemijskih procesa. Naglasak je na razvoju novih katalizatora koji mogu istovremeno apsorbirati svjetlost i toplinsku energiju, čime se omogućava veća reaktivnost i selektivnost tijekom reakcija.

Cilj ovog rada je analizirati mehanizme fototermalne katalize, usporediti različite katalitičke materijale i sustave koji se koriste u fototermalnim sustavima te identificirati njihove prednosti i izazove u primjeni. Također, analiziraju se primjene fototermalne katalize u industriji, poput proizvodnje goriva, pročišćavanja okoliša i sinteze kemikalija. Rezultati pokazuju da fototermalna kataliza značajno ubrzava kemijske reakcije u odnosu na tradicionalne termalne ili fotokatalitičke metode. Opisani su ključni katalitički materijali sa prihvatljivim fototermalnim značajkama, u koje se ubrajaju metalne nanočestice i poluvodički kompoziti. Također su identificirani čimbenici koji utječu na učinkovitost sustava, kao što su veličina čestica, specifična površina i optičke značajke katalizatora. U radu su također navedeni ključni pravci budućih istraživanja, uključujući razvoj novih katalitičkih materijala, poboljšanje stabilnosti katalizatora i integraciju fototermalnih sustava u postojeće industrijske procese. Ova istraživanja pridonose boljem razumijevanju fototermalne katalize i njezinoj primjeni u razvoju ekološki prihvatljivih i energetski učinkovitijih tehnologija.

**Ključne riječi:** fototermalna kataliza, fototermalni katalizatori, konverzija CO<sub>2</sub>, aktivacija metana, sinteza amonijaka, aktivacija molekularnog kisika

# ABSTRACT

## Photothermal catalysis

The global demand for energy is rapidly increasing due to the growth of the world's population and intensive industrial production. Currently, traditional fossil fuels (oil, natural gas, and coal) still represent the primary source of energy worldwide. However, the extensive consumption of fossil fuels can lead to serious environmental problems and significant carbon emissions. Consequently, considerable efforts have been made in researching and developing renewable energy sources, such as solar energy. Photothermal catalysis is a modern and interdisciplinary field that combines the principles of photocatalysis and thermal catalysis to enhance the efficiency of chemical reactions. This paper explores how light and heat interact with catalysts to initiate and accelerate chemical processes. The focus is on developing new catalysts capable of simultaneously absorbing light and thermal energy, thereby enabling greater reactivity and selectivity in reactions.

The goal of this paper is to analyze the mechanisms of photothermal catalysis, evaluate the various materials and systems used, and identify their advantages and challenges in application. The applications of photothermal catalysis in industry, such as fuel production, environmental purification, and chemical synthesis, are also analyzed. The results show that photothermal catalysis significantly accelerates reactions compared to traditional thermal or photocatalytic methods. Key materials with high photothermal properties, including metal nanoparticles and semiconductor composites, have been identified. Factors influencing system efficiency, such as particle size, specific surface area, and optical properties of the catalysts, have also been identified. The paper also recognizes key areas for further research, including the development of new materials, improving catalyst stability, and integrating photothermal systems into existing industrial processes. These studies contribute to a better understanding of photothermal catalysis and its application in the development of more environmentally friendly and energy-efficient technologies.

**Keywords:** photothermal catalysis, photothermal catalysts, CO<sub>2</sub> conversion, methane activation, ammonia synthesis, molecular oxygen activation

# Sadržaj

<b>1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO</b> .....	<b>3</b>
<b>2.1. Fototermalna kataliza - osnovne značajke i podjele</b> .....	<b>3</b>
<b>2.2. Fototermalni katalizatori</b> .....	<b>6</b>
2.2.1. Dizajniranje fototermalnih katalizatora .....	6
2.2.2. Katalizatori u procesima termokemijske pretvorbe energije .....	7
<b>3. RASPRAVA I PERSPEKTIVNI DIO</b>	
<b>3.1. Primjene fototermalnih reakcija u katalizi</b> .....	<b>8</b>
3.1.1. Konverzija CO <sub>2</sub> .....	8
3.1.2. Aktivacija metana .....	10
3.1.3. Sinteza amonijaka .....	13
3.1.4. Aktivacija molekularnog kisika .....	16
<b>3.2. Budućnost fototermalne katalize</b> .....	<b>21</b>
<b>4. ZAKLJUČAK</b> .....	<b>23</b>
<b>5. LITERATURA</b> .....	<b>20</b>
<b>6. POPIS SKRAĆENICA</b>	

# 1. UVOD

Svijet se suočava s globalnom energetsom krizom, dodatno pogoršanom nakon pandemije COVID-19, koja je dovela do općih nestašica i porasta cijena na svjetskim tržištima nafte, plina i električne energije. Iako u svijetu postoje dokazane rezerve nafte, koje su 46,6 puta veće od godišnje potrošnje, iscrpljenje fosilnih goriva kao neobnovljivih izvora energije postaje neizbježno. Osim toga, izgaranje fosilnih goriva emitira ogromne količine ugljičnog dioksida u atmosferu, što uzrokuje globalno zagrijavanje i klimatske promjene. Učinci su već vidljivi: glečeri i ledene ploče se smanjuju, rijeke i jezera se ranije otapaju, a bioraznolikost biljaka i životinja se mijenja. Zbog toga je važno promijeniti konvencionalni energetski sustav i usmjeriti ga prema čistim i obnovljivim izvorima energije, kao što su solarna, vjetroenergija, energija iz oceana, potencijalna energija plime i morskih valova i sl. [1,2].

Solarna energija predstavlja održiv izvor energije koja se može koristiti putem različitih tehnologija, poput solarnih fotonaponskih (PV) sustava, solarnih termalnih pretvarača i sustava za koncentriranu solarnu energiju. Godine 2020. Međunarodna agencija za energiju izvijestila je da solarni PV i solarni termalni sustavi čine samo 2% svjetske opskrbe primarnom energijom. Iz toga slijedi da je potrebno razviti jako učinkovite tehnologije za hvatanje i pretvaranje solarne energije, kako bi se maksimalno povećala učinkovitost iskorištavanja sunčeve svjetlosti.

Dva su pravca za prevođenje solarne energije u korisne oblike energije koji uključuju: a) razvoj materijala koji učinkovito apsorbiraju svjetlost i prevode ju u toplinsku energiju čime se povećava opća temperatura sustava (engl. *Enhanced Heating Capability*, EHC) te b) fotolokalizirani termalni učinak (engl. *Localized Thermal Effect*, LTE) koji se odnosi na koncentraciju topline unutar katalizatora ili sustava.

Fotokataliza je primjer EHC procesa u kojem svjetlosna energija stvara nosioce naboja koji poboljšavaju katalitičke reakcije i omogućuju učinkovitiju razgradnju i reakciju s različitim kemijskim spojevima. Razvoj fotokatalitičkih tehnologija predstavlja prekretnicu u istraživanju ekološki održive energije. Međutim, metoda je ograničena s obzirom na upotrebu resursa solarne energije te se većina fotoinducirane toplinske energije u fotokatalitičkom procesu gubi hlađenjem sustava.

Fototermalna kataliza smatra se obećavajućom alternativom konvencionalnoj fotokatalizi i termokatalizi s potencijalnom primjenom za transformaciju energije i sanaciju okoliša, zbog iznimne učinkovitosti u prikupljanju svjetlosti, superiorne propusnosti i blagih reakcijskih



uvjeta. Ova tehnologija kombinira solarno energetske fotokemijske procese i solarnu svjetlost što je potaknuto termokatalizom.

Iskorištavanjem sunčeve svjetlosti punog spektra, fototermalna kataliza ubrzava reakcije s obzirom na potrebe industrije, što ju čini perspektivnim rješenjem za masovnu proizvodnju solarnih goriva. Da bi se tehnologija dodatno poboljšala, potrebno je razviti učinkovite i stabilne fototermalne katalizatore koji su skalabilni i pogodni za procese koji se provode pri visokim protocima te razviti ekološki prihvatljive i ekonomične tehnološke procese kojima se minimiziraju energetske gubitke. Da bi ostvarili navedene ciljeve istraživači se oslanjaju na znanost o materijalima, nanotehnologijama i računalnom modeliranju za potrebe dizajniranja različitih fototermalnih materijala, poput metala, poluvodiča, ugljikovih materijala i materijala s jednim atomom, kao i njihovih hibrida. Pored toga, napredne tehnologije poput aditivnih tehnologija (ili 3D ispisa) sve češće se koriste za preciznu i masovnu proizvodnju fototermalnih materijala. Dizajniranje i optimizacija postrojenja za provođenje reakcija također su izuzetno važni zadaci za poboljšanje učinkovitosti pretvorbe solarne energije, kao i za poboljšanu raspodjelu i prijenos tvari [1].

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Fototermalna kataliza – osnovne značajke i podjele

Fototermalna kataliza sve je zastupljenija u različitim disciplinama, pa se pojam '*fototermalna*' često primjenjuje kao općeniti pojam koji uključuje različite fenomene (npr. fototermo-, termofoto-, termalno potpomognuta foto-). Međutim, do danas još uvijek nije uspostavljena jedinstvena i opće prihvaćena definicija navedenog pojma [3]. Fototermalna kataliza je tehnika koja, slično fotokatalizi, ima za cilj prikupljanje solarne energije za pokretanje kemijskih reakcija, ali se od nje razlikuje s obzirom na mehanizam djelovanja. U ovom procesu, nakon što katalizator apsorbira fotone, solarne energija uključuje sljedeće elemente: energizirane elektrone (EHC) te u lokalnu termalnu energiju (LTE). Oba fenomena važna su za optimiranje fototermalne katalize, ali se usmjeravaju na različite aspekte poboljšanja katalitičkih procesa primjenom toplinskih učinaka. EHC predstavlja sposobnost materijala ili sustava da učinkovito apsorbiraju svjetlosnu energiju i prevedu je u toplinu, čime se povećava opća temperatura sustava. EHC je važan za opće povećanje temperature katalizatora ili reakcijskog sustava, što olakšava postizanje temperature neophodne za aktivaciju katalitičkih reakcija. LTE odnosi se na koncentraciju topline u specifičnim područjima unutar katalizatora ili reakcijskog sustava. Toplina se može lokalizirati ili koncentrirati na određenim tzv. vrućim točkama (engl. *hot spots*), što može poboljšati učinkovitost reakcije na tim specifičnim mjestima te može smanjiti potrebu za vanjskim izvorima topline. Fototermalna kataliza može iskoristiti niskoenergetske vidljive i infracrvene fotone koji nisu dovoljni za pokretanje fotokatalitičkih reakcija. Nadalje, povećanjem temperature na katalitički aktivnim mjestima fototermalna kataliza postiže izvanredne stupnjeve iskorištenja, čak i pri blagim reakcijskim uvjetima [4].

Fototermalna kataliza može se podijeliti u nekoliko skupina, ovisno o vrsti katalitičkih mehanizama i materijala koji se koriste u navedenim reakcijama.

#### 1. Podjela prema vrsti fototermalne konverzije

- Fototermalna kataliza s površinskom plazmonskom rezonancijom (engl. *surface plasmon resonance*, SPR), koja se koristi za poboljšanje apsorpcije svjetlosti prilikom konverzije svjetlosti u toplinu pomoću nanometalskih čestica koje pokazuju SPR učinak.

- Fototermalna kataliza s neradijativnim emisijama, pri kojoj se fototermalna konverzija postiže pomoću materijala poput poluvodiča koji prevode apsorbiranu svjetlost u toplinu bez emisije svjetlosti.
- Toplinska vibracija u molekulama, gdje se svjetlosna energija koristi za pobuđivanje vibracija u molekulama, što također doprinosi povećanju temperature.

#### 2. Prema vrsti materijala:

- Metalni nanomaterijali (nanometalske čestice, poput zlata, srebra ili platine koje koriste SPR za konverziju svjetlosti u toplinu).
- Metalni oksidi i kompoziti (materijali poput  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ).

#### 3. Prema mehanizmu reakcije:

- Fototermalna i fotokemijska kataliza koja kombinira fototermalne učinke s fotokemijskim reakcijama, odnosno svjetlost pokreće fototermalne učinke koji zatim olakšavaju fotokemijske reakcije.
- Fototermalna kataliza s poboljšanim prijenosom topline koja se usmjerava na poboljšanje toplinskog prijenosa unutar katalitičkog sustava, radi postizanja bolje katalitičke učinkovitosti.

#### 4. Prema vrsti reakcije koju kataliziraju:

- Kataliza hlapljivih organskih spojeva (engl. *volatile organic compounds*, VOCs)
- Kataliza prilikom razgradnje onečišćujućih tvari (onečišćivala ili zagađivala).

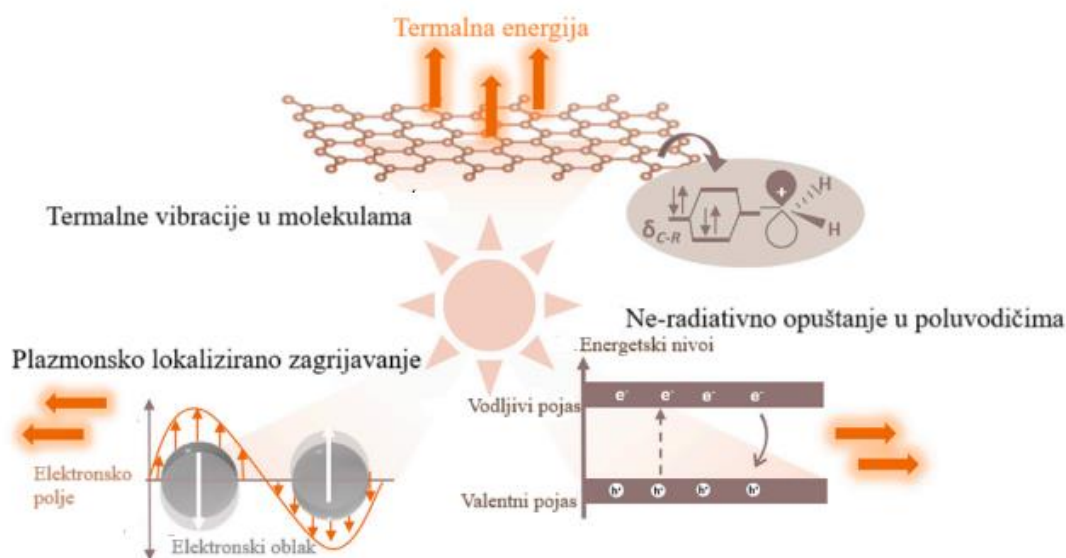
U nastavku rada navedene skupine bit će detaljnije objašnjene.

**Površinska plazmonska rezonancija (SPR)** ili plazmonska lokalizirano zagrijavanje (engl. *plasmonic localized heating*) je fenomen koji se javlja kada svjetlost pada na metalne nanočestice i uzrokuje kolektivnu oscilaciju slobodnih elektrona u metalnoj čestici. Pritom se može vrlo učinkovito apsorbirati svjetlost, posebno u vidljivom ili bliskom infracrvenom dijelu spektra. U fototermalnoj katalizi, SPR ima ključnu ulogu u konverziji svjetlosti u toplinu. Prema tome, kada metalne nanočestice koje uzrokuju SPR apsorbiraju svjetlost, energija svjetlosti prevodi se u toplinu. Nadalje, SPR uzrokuje da se metalne nanočestice zagrijevaju na vrlo visoke temperature na vrlo malim (lokaliziranim) područjima, što pomaže pri aktivaciji reakcija koje zahtijevaju visoke temperature, bez potrebe za globalnim zagrijavanjem cijelog sustava. Također, fototermalni katalizatori postići će veću učinkovitost u reakcijama kao što su

oksidacija VOC-a ili razgradnja zagađivala te se poboljšava interakcija između katalizatora i reaktanata, što povećava brzinu reakcije i poboljšava učinkovitost katalizatora [5,6,7].

**Fototermalna kataliza s neradijativnim emisijama u poluvodičima** (engl. *non-radiative relaxation in semiconductors*) odnosi se na proces u kojem se svjetlosna energija apsorbira i prevodi izravno u toplinsku energiju putem materija ili nanostrukture, a ne kroz emisiju svjetlosti (radijativne emisije). Elektroni pobuđeni iz valentnog pojasa u vodljivi pojas relaksirat će se natrag u valentno stanje putem povezivanja elektrona i fonona. Snažno povezivanje elektrona i fonona potrebno je za lakši prijenos energije s elektrona na fonone, što dovodi do stvaranja lokalizirane površinske plazmonske rezonancije (engl. *localized surface plasmon resonance*, LSPR). Ovaj toplinski učinak povećava temperaturu te potiče kemijske reakcije u procesima koji su osjetljivi na temperaturu [2].

**Toplinska vibracija u molekulama** (engl. *thermal vibration in molecules*) mehanizam je u kojem se elektroni pobuđuju iz osnovnog u pobuđeno stanje unutar molekula, umjesto u poluvodičima ili metalima. Nakon toga, pobuđeni elektroni vraćaju se u osnovno stanje povezivanjem elektrona i vibracija, što dovodi do generiranja topline u molekulama [2].



**Slika 1.** Različiti mehanizmi fototermalnog učinka (preuzeto i prilagođeno prema [2])

## 2.2. Fototermalni katalizatori

Katalizatori mogu značajno poboljšati učinkovitost, selektivnost i stabilnost procesa, olakšavajući provođenje željenih kemijskih reakcija i smanjujući pojavu neželjenih. Kako bi se optimalno iskoristio fototermalni učinak u katalitičkim procesima, fotokatalizatori moraju ispuniti nekoliko ključnih zahtjeva. To uključuje intenzivnu apsorpciju svjetlosti kroz cijeli solarni spektar, učinkovito generiranje/nastajanje nositelja naboja te visoku sposobnost proizvodnje i/ili prijenosa topline [4]. Barem jedna od komponenata fototermalnog katalizatora mora biti osjetljiva na svjetlost. Strategije dvojnog načina poticanja navedenog učinka razlikuju se prema načinu na koji se toplinska energija dovodi do katalizatora, dok se fotoni uvijek osiguravaju putem vanjskog izvora. Dakle, i fotonska i toplinska energija mogu se isporučiti katalizatoru iz jedinstvenog izvora, poput sunca ili simulirane sunčeve svjetlosti [3].

### 2.2.1. Dizajniranje fototermalnih katalizatora

Da bi se postigla izvrsna katalitička učinkovitost katalizatori moraju biti određenog kemijskog sastava, veličine, oblika te jako stabilni. Katalizatori mogu biti poluvodiči, metalni nanomaterijali, materijali na bazi ugljika, metalno-organske mreže (engl. *metal organic framework*, MOF) te prijelazni metalni karbidi, karbonati i nitridi (MXeni).

Poluvodiči su često korišteni zbog jednostavne pripreme, niske cijene i niske toksičnosti. Kao izvor zračenja koristi se UV zračenje. Razvijeni su brojni poluvodički materijali, poput TiO<sub>2</sub>, ZnO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i dr. Metali su izvrsni vodiči električne energije i topline te mogu učinkovito apsorbirati solarno zračenje i prevesti ga u toplinu putem plazmanskog rezonancijskog učinka. Plazmanski plemeniti metali su zlato (Au), srebro (Ag) i rutenij (Ru), a također su istraženi Al (aluminij), bakar (Cu), niobij (Nb), nikal (Ni) i željezo (Fe).

Materijali na bazi ugljika, poput grafena, grafenskog oksida (GO) i ugljikohidratnih nanocijevi (CNTs) imaju visoku stabilnost, dobru toplinsku vodljivost i prilagodljive su strukture. MOF-ovi su slični poluvodičima, povezani su metalnim ionima i podržani organskim ligandima kako bi nastala trodimenzijska struktura. Zbog prilagodljive veličine pora i savitljivosti obećavajući su materijali za različite katalitičke reakcije. MXeni su nova vrsta dvodimenzijskih (2D) materijala s posebnim elektroničkim i optičkim značajkama te su također slični poluvodičima [2,8].

Veličina materijala ima ključan utjecaj na njihove optičke i katalitičke značajke. Manje nanočestice mogu imati veću površinu u odnosu na volumen, što može poboljšati njihovu učinkovitost u apsorpciji svjetlosti i provođenju katalitičkih reakcija, dok materijali s velikom površinom mogu osigurati više aktivnih mjesta za kemijsku reakciju.

Dizajniranje fototermalnih katalizatora zahtijeva integrirani pristup koji kombinira kemiju materijala, nanotehnološko inženjerstvo i teorijske simulacije kako bi se postigli optimalni rezultati pri pretvorbi solarne energije.

### **2.2.2. Katalizatori u procesima termokemijske pretvorbe energije**

U razvoju čistih energetske sustava veliku ulogu ima primjena katalizatora. Njihova primjena u pirolizi može značajno poboljšati količinu i kvalitetu dobivenog bio-ulja, čineći ga održivim izvorom biogoriva. Na sličan način djeluju u procesima hidrotermalne likvefakcije, hidrotermalne karbonizacije, hidrotermalne plinifikacije i u Fischer-Tropschovim procesima [9].

**Piroliza** je termokemijski proces razgradnje organskih materijala, uključujući biomasu, pod utjecajem visokih temperatura u odsutnosti ili uz vrlo malo kisika. Tijekom pirolize, organski materijali razlažu se na manje molekule, stvarajući različite proizvode, kao što su čvrsti ostatci (biougljen), plinovi i tekuća goriva (bio-ulje). Primjenom katalizatora smanjuju se potrebni radni uvjeti (temperatura i vrijeme zadržavanja u reaktoru), što rezultira smanjenom potrošnjom energije i nižim troškovima proizvodnje. Osim toga, katalitička piroliza omogućava proizvodnju produkata sa specifičnim značajkama koje se prilagođavaju da bi se ispunili uvjeti za određenu primjenu. Katalizatori trebaju izdržati visoke temperature i ostati aktivni tijekom višestrukih ciklusa primjene, međutim zbog nastajanja koksa može doći do njihove deaktivacije i pada aktivnosti [9].

Fototermalni katalitički reakcijski sustavi poboljšavaju učinkovitost pretvorbe biomase u biogoriva [10]. Najbolju sposobnost deoksigenacije, najveću stabilnost pri povišenoj temperaturi i najveću proizvodnju aromatičnih spojeva pokazali su katalizatori cirkonija ( $ZrO_2$ )/titanija ( $TiO_2$ ). Učinkovito potiču uklanjanje funkcionalnih skupina koje sadrže kisik, čime se poboljšava proizvodnja vrijednih produkata tijekom pirolize biomase [9]. Hidrotermalna likvefakcija koristi se umjesto pirolize kada biomasa ima visok sadržaj vlage jer je potrebno utrošiti značajnu količinu energije na isparavanje vlage prije početka procesa.

## 3. RASPRAVA I PERSPEKTIVNI DIO

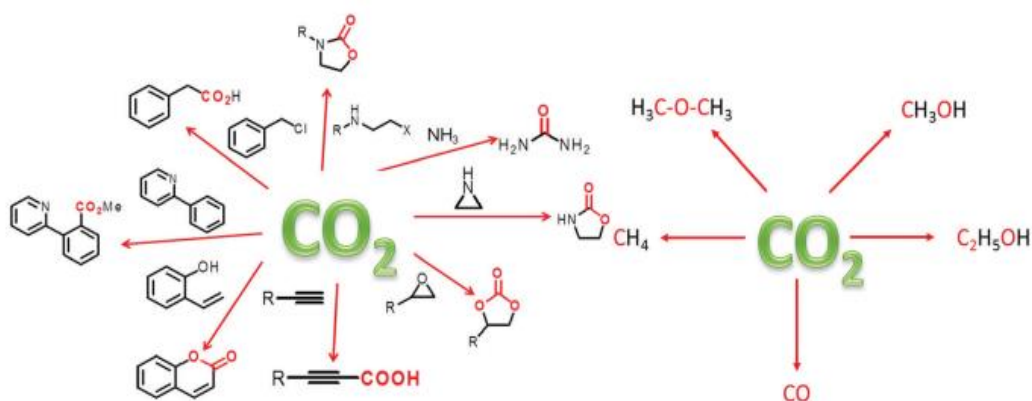
### 3.1. Primjena fototermalnih reakcija u katalizi

#### 3.1.1. Konverzija CO<sub>2</sub>

Alarmanтно povećanje koncentracije ugljičnog dioksida (CO<sub>2</sub>) u atmosferi, zbog intenzivnog sagorijevanja fosilnih goriva, izazvalo je ozbiljne ekološke promjene, poput globalnog zatopljenja i zakiseljavanja oceana. Korištenje obnovljive solarne energije za pretvorbu CO<sub>2</sub> u ugljikom bogata goriva smatra se jednom od najperspektivnijih strategija za istovremeno ublažavanje globalne energetske krize i klimatskih promjena [11].

CO<sub>2</sub> je termodinamički stabilna i kemijski inertna molekula s dvije linearne dvostruke veze. Entalpija veze C=O u CO<sub>2</sub> iznosi +750 kJ mol<sup>-1</sup>, stoga je potrebna visoka energija za prekid navedene veze. Kako bi se riješio taj problem potrebni su katalizatori s velikom površinom, velikim kapacitetom adsorpcije CO<sub>2</sub> i sa stabilnim katalitičkim centrima [12]. Za pripremu fototermalnih katalizatora često se koriste metalni materijali, uključujući elemente iz VII. skupine koji imaju jedinstvene mogućnosti aktivacije i učinkovito iskorištavaju energiju čitavog sunčevog spektra. Unutar navedene skupine nalazi se nikal (Ni) koji, osim visoke aktivnosti, ima i veliku prirodnu zastupljenost te je lakše dostupan u odnosu na plemenite metale [13].

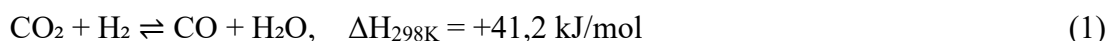
Fototermalna redukcija CO<sub>2</sub> može rezultirati nastajanjem različitih produkata, uključujući C1 spojeve, poput ugljikova monoksida (CO), metana (CH<sub>4</sub>), metanola (CH<sub>3</sub>OH) i mravlje kiseline (HCOOH) te spojeva s više C atoma (C2+) koji nastaju spajanjem C-C veza [14].



Slika 2. Važni produkti koji se mogu dobiti konverzijom iz CO<sub>2</sub> (preuzeto i preuređeno prema [12])

Većina katalitičkih procesa za konverziju CO<sub>2</sub> temelji se na reakcijama hidrogenacije kojima mogu nastati različiti produkti, kao što su ugljikov monoksid (CO), metan (CH<sub>4</sub>), metanol (CH<sub>3</sub>OH) i dr. Pritom znanstvenici nastoje poboljšati selektivnost s obzirom na očekivani produkt i izbjeći potrebu za naknadnim separacijskim procesima. Najpoznatiji procesi redukcije CO<sub>2</sub> su pretvorba (konverzija) molekula CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub> do CO i H<sub>2</sub>O (engl. *Reverse water-gas shift*, RWGS) i Sabatierove reakcije (reakcije metanacije).

**RWGS** najčešća je reakcija katalitičke konverzije CO<sub>2</sub>:



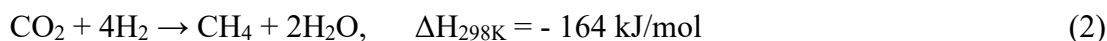
Konačni produkt reakcije je CO, koji se može koristiti kao redukcijsko sredstvo u procesu taljenja metala. Također se može konvertirati u druga visokovrijedna goriva, poput metanola (CH<sub>3</sub>OH) ili određenih tekućih ugljikovodika, putem Fisher-Tropschove sinteze. U literaturi ne postoji jednoznačno mišljenje o mehanizmu reakcije, ali općenito se smatra da su moguća sljedeća dva mehanizma RWGS reakcija, zavisno o primijenjenom katalizatoru:

1. redoks mehanizam na površini katalizatora, pri čemu najprije dolazi do cijepanja C-O veze, nakon čega slijedi hidrogenacija nastalog O atoma i nastaje voda (H<sub>2</sub>O) (slika 3, (1)),

2. mehanizam potaknut nastajanjem formata (HCOO) kao međuprodukta, pri kojem se CO<sub>2</sub> hidrogenira što dovodi do nastajanja karboksilne skupine (COOH) ili se konvertira do karbonata (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) ili bikarbonata (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) na površini katalizatora, a zatim se transformira u HCOO (slika 3, (2)). U drugom mehanizmu do hidrogenacije CO<sub>2</sub> dolazi prije kidanja C-O veze.

Ključnu ulogu s obzirom na potencijalni mehanizam ima izbor katalizatora. Metali s velikim afinitetom za kisik (O<sub>2</sub>), kao što su Ni- katalizatori, potiču disocijaciju CO<sub>2</sub> (redoks mehanizam na površini katalizatora), dok metali s malim afinitetom za O<sub>2</sub> (npr. Pt) potiču mehanizam koji uključuje nastajanje formata.

**Sabatierovom reakcijom** može se dobiti metan (CH<sub>4</sub>) koji se koristi kao gorivo za grijanje i rasvjetu. Reakcija je prikazana izrazom (2):



Tri su moguće teorije kojima se tumači metanizacija CO<sub>2</sub> prema načinima nastajanja metilne (-CH<sub>3</sub>) skupine:

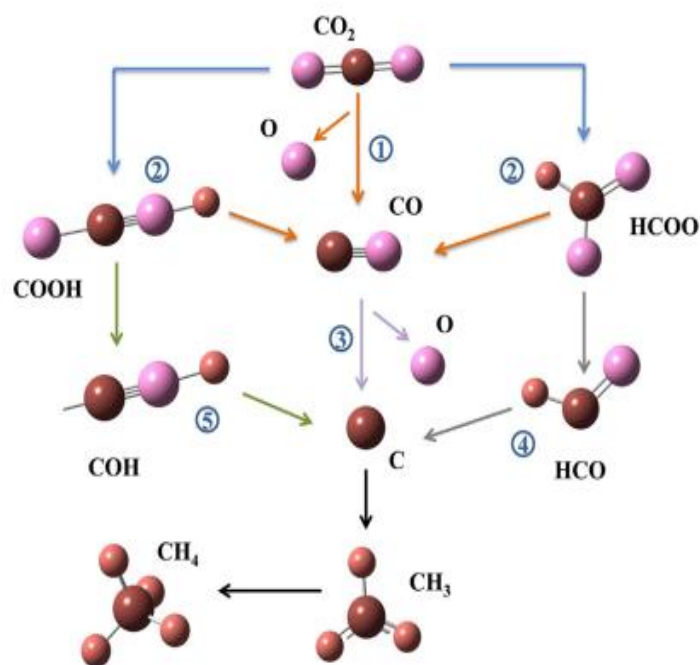
1. atomska hidrogenacija C atoma,



2. hidrogenacija HCO skupine,

3. hidrogenacija COH skupine.

Kod atomske hidrogenacije C atoma, CO se cijepa na C i O atome, a zatim se C atom dalje hidrogenira do  $-\text{CH}_3$  (slika 3, (3)). Hidrogenacija HCO započinje s HCOO, koji nastaje kao međuprodukt u RWGS reakcijama. Prvi korak je disocijacija HCOO, pri čemu nastaje HCO i O atom. U sljedećem koraku se HCO hidrogenira do  $\text{CH}_3\text{O}$ , a zatim se disocira do  $-\text{CH}_3$  (slika 3, (4)). Do hidrogenacije COH dolazi nakon disocijacije COOH, što rezultira nastajanjem  $\text{CH}_3\text{OH}$ , koji zatim disocira do  $-\text{CH}_3$  (slika 3, (5)) [13].



**Slika 3.** Mehanizmi RWGS i Sabatierove reakcije (preuzeto i preuređeno prema [13])

### 3.1.2. Aktivacija metana

Aktivacija i iskorištavanje metana predstavlja velik izazov u suvremenoj znanosti. Metan je značajna sirovina za proizvodnju goriva i kemikalija. Međutim, postojeći procesi većinom zahtijevaju vrlo visoke radne temperature i često nisu dovoljno selektivni. Metan ( $\text{CH}_4$ ) se sastoji od jednog ugljika i četiri atoma  $\text{sp}^3$  hibridiziranog vodika, stvarajući vrlo stabilnu tetraedarsku strukturu.

Aktiviranje metana, glavnog sastojka prirodnog plina i bioplina izazovno je zbog izuzetne jačine C-H veze ( $439 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) [3]. Također, pokazuje vrlo niski afinitet prema protonima ( $544 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) te izuzetno nisku kiselost ( $\text{pK}_a = 40$ ).

Komercijalne tehnologije za iskorištavanje metana, osim izgaranja, prilično su ograničene. One obuhvaćaju reformiranje metana s vodikom, djelomičnu oksidaciju, autotermalno reformiranje i Andrussovovu reakciju. Nekomercijalni postupci konverzije metana mogu se podijeliti na oksidativne i neoksidativne. Neoksidativni postupci, poput aromatizacije metana, često dovode do značajnog taloženja ugljika. S druge strane, oksidativni procesi, poput termokatalitičkog spajanja metana i djelomične oksidacije metana, obično se suočavaju s niskom selektivnošću i velikom proizvodnjom  $\text{CO}_2$  [15].

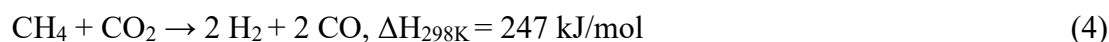
**Parcijalna oksidacija metana s kisikom (engl. *partial oxidation of methane*, POM)** troškovno je učinkovita i jednostavna katalitička reakcija za proizvodnju sinteznog plina (koji se sastoji od ugljikovog monoksida i vodika). Reakcija je prikazana izrazom (3):

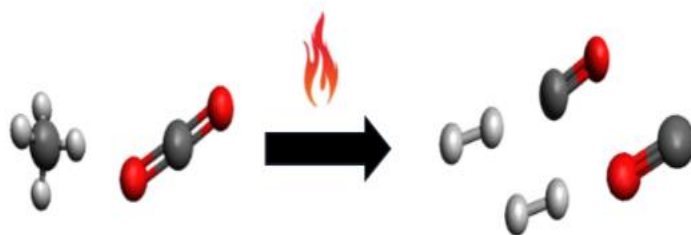


Sintezni plin je osnovni sirovinski materijal za proizvodnju vrijednih organskih spojeva, poput metanola i tekućih ugljikovodika procesom hidrogenacije ili Fischer-Tropschovim procesom. Nedostatak POM reakcije je da teško funkcionira pri umjerenim radnim uvjetima zbog teške aktivacije metana te je reakcija blago egzotermna, dok je potpuna oksidacija  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  snažna egzotermna reakcija kojoj pogoduju niske temperature [16].

Nadalje, potpunom oksidacijom metana može se smanjiti emisiju zagađivala, poput  $\text{CO}$  i  $\text{NO}_x$ , te izbjeći stvaranje koksa. Za tu svrhu koriste se višekomponentni katalizatori na bazi  $\text{PdO}/\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ . Temperatura početka reakcije može se značajno smanjiti na samo  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  [17]. Također, katalizatori na bazi  $\text{ZnO}/\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$  ( $\text{ZnO}/\text{LSCO}$ ) rade u uvjetima visok kontinuiranog protoka reaktanata. Takvi katalizatori pokazuju veliki potencijal za iskorištavanje solarne energije i kontrolu emisije ugljika u industrijskim procesima [18].

**Suho reformiranje metana (engl. *dry reforming of methane*, DRM)** je proces koji uključuje reakciju metana s ugljikovim dioksidom za proizvodnju sintetskog plina (izraz (4)).





**Slika 4.** DRM reakcija [preuzeto iz [19]]

Reakcija je termodinamički nepovoljna jer je za postizanje zadovoljavajuće učinkovitosti pretvorbe energije potrebna visoka temperatura, oko 700-1000 °C. To uzrokuje niz problema: visoke operativne troškove, nisku energetske učinkovitost te brzu deaktivaciju katalizatora. Glavne reakcije u DRM procesu navedene su u tablici 1.

**Tablica 1.** Glavne reakcije u DRM procesu (preuzeto i preuređeno prema [21])

	Reakcija	Jednadžba reakcije	$\Delta H^{\circ}_{298K}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
1	Glavna reakcija	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	+247.016
2	Disocijacija metana	$\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}$	+74.595
3	Obrnuta Boudouardova reakcija	$\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$	+174.472
4	RWGS	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	+41.138
5	Ostale reakcije	$3\text{CH}_4 + 4\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + 5\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O}$	+434.946
6		$2\text{CH}_4 + 2\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+283.872
7		$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	-90.452
8		$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-49.314
9		$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	-90.144

Nikal (Ni) jedan je od najčešće korištenih aktivnih metala koji služe kao katalizatori u DRM procesu zbog niske cijene i dobre katalitičke aktivnosti [20]. Za poboljšanje učinkovitosti katalizatora na bazi nikla koriste se različiti nosači. Nosači s mezoporoznom strukturom (npr. TiO<sub>2</sub>) poboljšavaju disperziju aktivnih mjesta. Ograničavaju pristup česticama nikla zbog neravne površine i strukture pora, što sprječava sinteriranje čestica katalizatora. Neke vrste nosača potiču adsorpciju i aktivaciju CO<sub>2</sub> i omogućavaju veću površinu za adsorpciju reaktanata [21].

### 3.1.3. Sinteza amonijaka

Amonijak (NH<sub>3</sub>) je ključan za proizvodnju osnovnih organskih kemikalija, kao što su gnojiva, lijekovi, boje, eksplozivi i smole [22]. Prema statistikama, proizvodnja amonijaka u 2019. godini iznosila je 235 milijuna tona te je postao druga najviše proizvedena kemikalija na svijetu, nakon sumporne kiseline. Zbog važnosti u poljoprivredi i njegovih obećavajućih potencijala kao nositelja energije, mnoga istraživanja usmjerena su na pronalaženje najučinkovitijih, energetski optimalnih i ekonomičnih metoda za proizvodnju amonijaka.

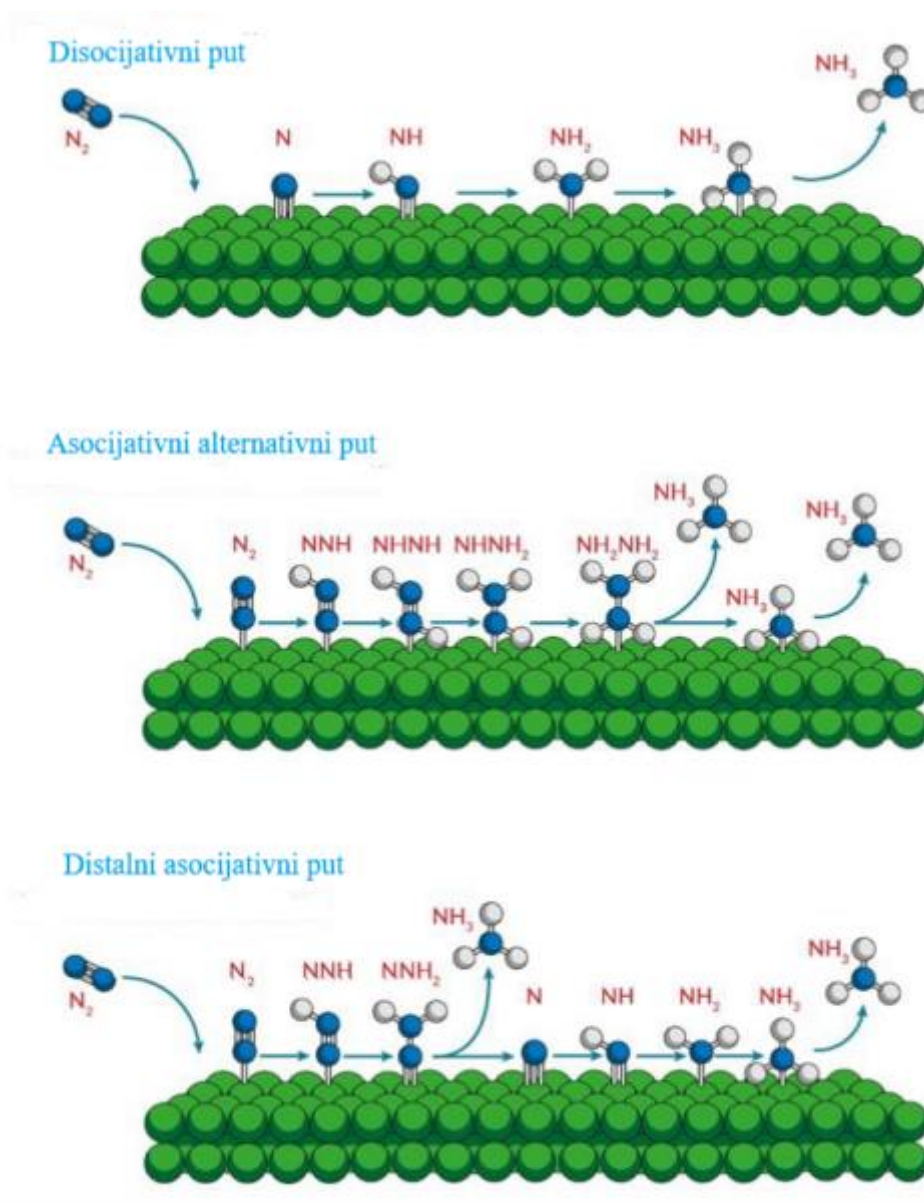
Najčešće primjenjivana metoda za proizvodnju amonijaka je Haber-Boschov proces. Tehnologija ima značajne nedostatke, uključujući visoke emisije stakleničkih plinova, zbog visokih temperatura i tlakova. Za održivu proizvodnju vodika, koji je ključan za sintezu amonijaka, najraširenija tehnologija je elektroliza vode u kombinaciji s obnovljivim izvorima energije, poput vjetrova i sunca. Proces se sastoji od: desalinizacije morske vode, proizvodnje vodika, odvajanja dušika, sinteze amonijaka i skladištenja amonijaka [23].

Haber-Boschov proces je industrijska metoda proizvodnje amonijaka koja se zasniva na reakciji dušika i vodika (izraz (5)).



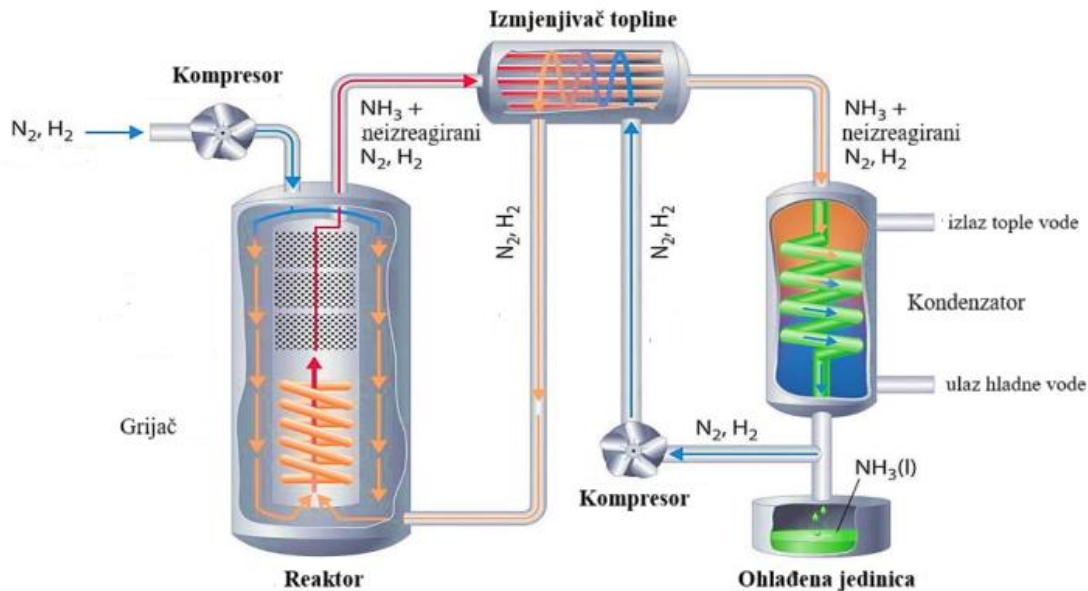
To je višestupanjski proces koji uključuje: adsorpciju N<sub>2</sub>, aktivaciju i/ili kidanje N≡N veze, hidrataciju N<sub>2</sub> i desorpciju NH<sub>3</sub>. Predložena su dva opće prihvaćena mehanizma za reakciju redukcije N<sub>2</sub> ovisno o mjestu hidratacije, koji uključuju disocijativni mehanizam i asocijativni mehanizam (slika 5.). U disocijativnom mehanizmu, do pucanja N≡N veze dolazi prije hidratacije atoma dušika. Taj mehanizam energetski je intenzivan zbog visoke energije disocijacije prve N-N veze (410 kJ/mol). S druge strane, asocijativni mehanizam temelji se na sekvencijalnoj hidrogenaciji dušikovih atoma dok su međusobno vezani. Pritom su mogući

različiti asocijativni mehanizmi zavisno o mjestu hidrogenacije (slika 5). U alternativnom asocijativnom mehanizmu, dušikovi atomi iz adsorbiranog  $N_2$  uzastopno se hidrogeniraju i eventualno dolazi do desorpcije  $NH_3$  nakon kidanja N-N veze. U drugom asocijativnom mehanizmu (tzv. distalni asocijativni mehanizam) do hidrogenacije dolazi primarno na udaljenom atomu dušika. Prema tome, asocijativni mehanizam ne zahtjeva kidanje prve veze u molekuli  $N_2$ , stoga su u takvim slučajevima manji energetska zahtjevi [24]. Iz toga slijedi da je asocijativni mehanizam očekivani mehanizam u elektro- ili fotokatalitičkim  $NH_3$  proizvodnim sustavima.



**Slika 5.** Reakcijski putovi za reakciju redukcije  $N_2$  do amonijaka (preuzeto i prilagođeno prema [24])

Amonijak se uobičajeno proizvodi u velikim postrojenjima (1000 do 1500 t/dan) koji se pokreću fosilnim gorivima na temperaturama od 400-500 °C i tlakovima od 150-300 bara, uz prisutnost katalizatora (obično željeza) (slika 6).



**Slika 6.** Prikaz sinteze amonijaka u industriji (preuzeto i prilagođeno prema [25])

Približno 2% svjetske komercijalne energije koristi se u obliku fosilnih goriva za sintezu amonijaka putem Haber-Boschovog procesa. Pritom se pokušava pronaći rješenje za smanjenje potrošnje energije, međutim čak ni Haber-Boschov katalizator ne bi značajno smanjio energetske zahtjeve procesa [26].

Primjenom fototermalnih katalizatora u sintezi amonijaka omogućeni su puno bolji radni uvjeti, pa je reakcije moguće provoditi pri nižim temperaturama i atmosferskom tlaku uz zračenje kao dodatni izvor energije. Najčešći hibridni sustav za sintezu sastoji se od optičkih nosača, sposobnih za apsorpciju svjetlosti i poticanje elektrona za ubrzanje aktivacije  $N_2$ , dopiranih/dekoriranih metalnim nanočesticama. Često se koristi  $TiO_2$  zbog sposobnosti apsorpcije svjetlosti, kemijske stabilnosti i rasprostranjenosti u prirodi, a od metala najčešće se koriste željezo (Fe) i rutenij (Ru) [27].

U istraživanjima se primjenjuju i katalizatori s dvjema temperaturnim zonama, kako bi se iskoristila sunčeva svjetlost za poticanje sinteze amonijaka te s ciljem privremenog zaobilazanja ograničenja vezanih uz termodinamičku ravnotežu. Osnovna zamisao bila je pozicionirati disocijaciju  $N_2$  na "lokalne visokotemperaturne" aktivne centre na kojima dolazi do disocijacije

dušika i „lokalne niske temperature“ aktivne centre za N-hidrogenaciju te na taj način fizički razdvojiti dva elementarna stupnja sinteze amonijaka. Zahvaljujući sposobnosti fototermalne katalize da doprinosi nastajanju tzv. vrućih točaka, istraživači su uspjeli dizajnirati katalitički sustav koji rezultira takvom nejednolikom raspodjelom topline, što je inače izuzetno složeno za postići pri ujednačenim toplinskim uvjetima. U ovom slučaju, plazmonske nanostrukture Fe djelovale su kao nano-grijači za provođenje disocijacije  $N_2$ , dok se naknadna hidrogenacija N-H provodila na "hladnijoj" površini defektnog  $TiO_{2-x}H_y$  zbog njegove niske toplinske vodljivosti [24]. Prisutnost dvaju temperaturnih područja između Fe i  $TiO_{2-x}H_y$  bila je ključna za raspodjelu elementarnih koraka sinteze  $NH_3$  na dva prostorno odvojena katalitička centra, čime je savladano termodinamičko ograničenje reakcije.

### 3.1.4. Aktivacija molekularnog kisika

Molekularni kisik, kao ekološki prihvatljiv, netoksičan i jeftin oksidans, nudi brojne prednosti u odnosu na druge oksidanse kada je riječ o održivoj i ekološki prihvatljivoj razgradnji zagađivala. Aktivacija molekularnog kisika (engl. *molecular oxygen activation*, MOA) predstavlja inovativan pristup u naprednim oksidacijskim procesima, omogućujući učinkovitu ekološku sanaciju, uz minimalan utjecaj na okoliš i proizvodnju visoko oksidativnih reaktivnih kisikovih vrsta (engl. *reactive organic compounds*, ROS), kao što su superoksid ( $\bullet O_2^-$ ), vodikov peroksid ( $H_2O_2$ ), hidroksilni radikal ( $\bullet OH$ ) i singletni kisik ( $^1O_2$ ). ROS mogu smanjiti onečišćenje okoliša reagirajući s reaktivnim mjestima organskih zagađivala (npr. poput hidroksilnim i karboksilnim skupina), čime se postiže oksidacija organskih zagađivala i njihova pretvorba u bezopasne tvari.

Sadržaj kisika u atmosferi iznosi oko 21% te uglavnom dolazi u obliku tripletnog stanja ( $^3O_2$ ) u različitim medijima okoliša, uključujući vodu. Proces aktivacije molekularnog kisika uključuje prevođenje molekularnog kisika u ROS pomoću elektrona koji oslabljuju vezu između atoma kisika, što omogućuje stvaranje reaktivnijih kisikovih vrsta, poput prethodno spomenutih superoksidnih aniona, vodikovog peroksida i hidroksilnih radikala [28, 29]. Općenito, postoje različite mogućnosti aktivacije kisika, uključujući fotokatalitičku aktivaciju, elektrokatalitičku aktivaciju, piezoelektričnu aktivaciju i fototermalnu aktivaciju, što rezultira i različitim mehanizmima aktivacije.

U literaturi je nađeno da se fototermalni učinak može postići pomoću LSPR-a na površinama poluvodičkih materijala kao što su  $\text{WO}_{3-x}$ ,  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ ,  $\text{MoO}_{3-x}$ . Posebno dobrim pokazao se n-tip poluvodiča,  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  koji je postao obećavajući fotosenzitivni materijal za pretvorbu solarne energije i pročišćavanje vode u cijelom spektru (UV-vidljivo-NIR), jer može generirati elektrone inducirane LSPR-om, koji aktiviraju reaktante i smanjuju energetska barijeru za aktivaciju molekularnog kisika [30].

### 3.2. Budućnost fototermalne katalize

Usprkos velikim potencijalima, fototermalna fotokataliza još uvijek nije kompetitivna tradicionalnim toplinskim procesima. U tom smislu, jedna od glavnih prednosti fototermalnog pristupa je mogućnost povećanja selektivnosti s obzirom na očekivane produkte odabirom odgovarajućih valne duljine pobude ili intenziteta zračenja. Fototermalna kataliza omogućava izravno lokalno zagrijavanje na nanorazini, čime se toplina koncentrira na površinu aktivnih mjesta i pritom se izbjegava nepotrebno zagrijavanje cijelog reaktorskog sustava. U usporedbi s tradicionalnom katalizom pri povišenim temperaturama, gdje se za postizanje zahtjevnih uvjeta reakcije koriste fosilna goriva, fototermalni pristup daje visoku produktivnost (u  $\text{mmol g}_{\text{kat}}^{-1}$ ) pri vrlo blagim radnim uvjetima, zahvaljujući primjeni sunčevog zračenja kao jedinstvenog izvora energije. Prednost takvog pristupa nije samo održivost, nego i mogućnost recikliranja i veća stabilnost katalizatora. Osim toga, fototermalni učinak omogućuje mnogo brže hlađenje i otvara mogućnost primjene takve strategije na uvjete diskontinuiranog načina rada. Međutim, bez obzira na brojne prednosti koje su prethodno spomenute i opisane u ovom radu, još uvijek postoje brojne mogućnosti za daljnje poboljšanje učinkovitosti katalizatora u području fototermalne katalize [4].

S obzirom da fototermalni učinak proizlazi iz kombinacije fotokemijskih i termokemijskih mehanističkih putova reakcije, moguće je koristiti različite pristupe zavisno o dominantnom mehanizmu. Npr. da bi se postigle zadovoljavajuće fotokemijske značajke, neophodni su fotokatalizatori s mogućnošću jake apsorpcije zračenja, s visokom koncentracijom nosioca naboja, dugim vijekom trajanja nosača naboja i niskom radijacijskom emisijom. Sagledavajući termokemijske značajke, materijali s visokom optičkom apsorbancijom, niskom emisijom zračenja i niskim prijenosom topline imaju tendenciju pojačanja temperature aktivnih centara, čime se poboljšava katalitička učinkovitost. U tom smislu, nestehiometrijski materijali ili materijali s visokim udjelom defekata u strukturi obećavajući su primjeri fototermalnih



katalizatora. Iz toga slijedi da odgovarajuće inženjerstvo materijala s ciljem poboljšanja fotokemijskih i termokemijskih značajki može rezultirati povećanjem fototermalne učinkovitosti pri provedbi različitih kemijskih procesa, kao što smo opisano u ovom radu. Usprkos prednostima i potencijalima, postoje i brojni izazovi u ovom području:

- Većina dosadašnjih istraživanja provedena je u diskontinuiranim (kotlastim) reaktorima, međutim sustavi s kontinuiranim tokom prikladniji su za industrijsku namjenu, pa bi daljnja istraživanja trebala usmjeriti u tom pravcu.
- Potrebno je detaljnije objasniti mehanizme fototermalne katalize, s obzirom da dosadašnja istraživanja ne pružaju dovoljno informacija.
- Pored skupih plemenitih plazmonske metala (npr. Au, Ag, Pd, Pt) istraživanja bi trebala usmjeriti na ostale vrste materijala, pri čemu su se obećavajućim pokazali halkogenidi, nitridi i pniktogenidi, zahvaljujući njihovoj sposobnosti pretvorbe svjetlosti u toplinu.
- Nedostaju istraživanja dugotrajne stabilnosti fotokatalizatora, jer su dosadašnja istraživanja uglavnom bila ograničena na nekoliko sati.
- U istraživanjima koja se odnose na pretvorbu CO<sub>2</sub>, kao glavni produkti najčešće se navode CO i CH<sub>4</sub>, međutim bilo bi korisno dobiti više informacija o dobivanju C<sub>2+</sub> produkata visoke dodane vrijednosti (kao što su etilen, propilen i dr. olefini). S obzirom da je visoka selektivnost jedna je od ključnih značajki fototermalne katalize, buduća istraživanja trebala bi usmjeriti na dizajniranje katalitičkih sustava s velikom selektivnošću s obzirom na očekivane produkte [4].

## 4. ZAKLJUČAK

Porast svjetske populacije i potreba za poboljšanjem životnog standarda dovode do značajnog povećanja potražnje i potrošnje energije. Sve veća zabrinutost zbog klimatskih promjena i ograničene dostupnosti fosilnih goriva potiče razvoj novih, održivih i ekološki prihvatljivih kemijskih procesa za proizvodnju goriva i kemikalija. Solarna energija pruža održiv i čist izvor energije bez dodatnih emisija neželjenih spojeva u okoliš.

Fototermalna kataliza obećavajuća je i održiva tehnologija koja može značajno poboljšati katalitičku aktivnost i usmjeriti tijek reakcije kombinacijom fotokemijskog i termokemijskog procesa. Zbog toga fototermalna kataliza ima značajan potencijal za buduću primjenu. Njezina uloga u smanjenju i pretvorbi/ konverziji CO<sub>2</sub> u niskougljične molekule ključna je za rješavanje emisija stakleničkih plinova i postizanje ugljične neutralnosti. Kao brzo rastuće područje istraživanja fototermalna kataliza pokazuje značajan potencijal za pokretanje različitih katalitičkih reakcija pri blagim radnim uvjetima i bez visokih energetskehtjeva. To se primarno odnosi na konverziju C1 molekula, sintezu/razgradnju amonijaka, razgradnju vode te aktivaciju metana. Nedvojbeno je da će uspješna komercijalizacija navedenih procesa ovisiti o daljnjem napretku u razvoju katalizatora i reaktorskoj tehnologiji. Pritom će posebna pozornost biti usmjerena na nove napredne materijale, poput MOF-ova i 2D nanostrukturanih materijala, a osim skupih i slabo dostupnih plemenitih metala sve će se više primjenjivati ekonomičniji materijali, poput nitrida i halkogenida.

U ovom preglednom radu objašnjena su načela djelovanja te su opisane uobičajene izvedbe fototermalne katalize. Opisani su katalizatori i sama strategija dizajniranja katalizatora s ciljem poboljšanja ukupne učinkovitosti fototermalne katalize. Navedeni su i opisani primjeri primjene fototermalnih katalitičkih reakcija, kao što su konverzija ugljikovog dioksida, aktivacija metana, sinteza amonijaka te aktivacija molekularnog kisika.

Fototermalna kataliza pokazala se učinkovitom strategijom za provođenje različitih procesa za koje je u tradicionalnim sustavima karakteristična visoka potrošnja energije. Kombiniranjem eksperimentalnih istraživanja i teorijskih modela moguće je dodatno poboljšati učinkovitost fototermalne katalize, čime bi se otvorili nove mogućnosti primjene u industriji i pridonijelo smanjenju globalnih ekoloških izazova.

## 5. LITERATURA

- [1] Zhang J., Chen H., Duan X., Sun H., Wang S., Photothermal catalysis: From fundamentals to practical applications, *Materials Today*, **68** (2023), 234-253; <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2023.06.017>
- [2] Song C., Wang Z., Yin Z., Xiao D., Ma D., Principles and applications of photothermal catalysis, *Chem Catalysis*, **2** (2022), 52-83; <https://doi.org/10.1016/j.checat.2021.10.005>
- [3] Iglesias-Juez A., Fresno F., Coronado J., Highfield J., Ruppert A., Keller N., Emerging high-prospect applications in photothermal catalysis, *Current opinion in green and sustainable chemistry*, **37** (2022), 100652; <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2022.100652>
- [4] Mateo D., Cerrillo J. J., Durini S. and Gascon J., Fundamentals and applications of photothermal catalysis, *Chemical Society Reviews*, **50** (2021), 2173-2210; <https://doi.org/10.1039/D0CS00357C>
- [5] Mascaretti L., Schirato A., Fornasiero P., Boltasseva A., Shalaev V. M., Alabastri A. and Naldoni A., Challenges and prospects of plasmonic metasurfaces for photothermal catalysis, *Nanophotonics*, **11** (2022), 3035-3056; <https://doi.org/10.1515/nanoph-2022-0073>
- [6] Luo S., Ren X., Lin H., Song H., Ye J., Plasmonic photothermal catalysis for solar-to-fuel conversion: current status and prospects, *Chemical Science*, **12**(2021), 5701-5719; <https://doi.org/10.1039/d1sc00064k>
- [7] Kong T., Liao A., Xu Y., Qiao X., Zhang H., Zhang L., Zhang C., Recent advances and mechanism of plasmonic metal–semiconductor photocatalysis, *RSC Advances*, **14** (2024), 17041-17050; <https://doi.org/10.1039/d4ra02808b>
- [8] Yang Y., Zhao S., Cui L., Bi F., Zhang Y., Liu N., Wang Y., Liu F., He C., Zhang X., Recent advancement and future challenges of photothermal catalysis for VOCs elimination: From catalyst design to applications, *Green Energy & Environment*, **8** (2023), 654-672; <https://doi.org/10.1016/j.gee.2022.02.006>
- [9] Alagumalai A., Devarajan B., Song H., Unlocking the potential catalysts in thermochemical energy conversion processes, *Catalysis Science & Technology*, **13** (2023) 5632-5653; <https://doi.org/10.1039/D3CY00848G>

- [10] Wang H., Cheng X., Li Z., Jing L., Hu J., Photothermal catalytic enhancement of lignocellulosic biomass conversion: A more efficient way to produce high-value products and fuels, *Chemical Engineering Journal*, **496** (2024), 153772; <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.153772>
- [11] Zhang F., Li Y. H., Qi M. Y., Yamada Y. M.A., Anpo M., Tang Z. R., Xu Y. J., Photothermal catalytic CO<sub>2</sub> reduction over nanomaterials, *Chem Catalysis*, **1** (2021), 272-297; <https://doi.org/10.1016/j.checat.2021.01.003>
- [12] Ghosh S., Modak A., Samanta A., Kolea K., Jana S., Recent progress in materials development for CO<sub>2</sub> conversion: Issues and challenges, *Materials Advances*, **2** (2021), 3161-3187; <https://doi.org/10.1039/D1MA00107H>
- [13] He Y., Zhou Y., Feng J., Xing M., Photothermal conversion of CO<sub>2</sub> to fuel with nickel-based catalysts: A review, *Environmental Functional Materials*, **1** (2022), 204-217; <https://doi.org/10.1016/j.efmat.2022.07.003>
- [14] Wang H., Guo Q., Zhang H., Zuo C., Developments and challenges on enhancement of photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction through photocatalysis, *Carbon Resources Conversion*, **7** (2024), 100263; Dostupno na linku: <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2024.100263>
- [15] Yu X., Zholobenko V. L., Moldovan S., Hu D., Wu D., Ordonsky V. V., Khodakov A. Y., Stoichiometric methane conversion to ethane using photochemical looping at ambient temperature, *Nature Energy*, **5** (2020), 511-519; <https://www.nature.com/articles/s41560-020-0616-7>
- [16] Jiang H., Peng X., Yamaguchi A., Fujita T., Abe H., Miyauchi M., Synergistic photothermal and photochemical partial oxidation of methane over noble metals incorporated in mesoporous silica, *Chemical Communications*, **55** (2019), 13765-13768; <http://dx.doi.org/10.1039/C9CC06170C>
- [17] Feng X., Liu D., Yan B., Shao M., Hao Z., Yuan G., Yu H., Zhang Y., Highly Active PdO/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> Nanocomposites Supported on One Dimensional Halloysite Nanotubes for Photoassisted Thermal Catalytic Methane Combustion, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60** (2021), 18552-18556; <https://doi.org/10.1002/anie.202107226>
- [18] Yang J., Xiao W., Chi X., Lu X., Hu S., Wu Z., Tang W., Ren Z., Wang S., Yu X., Zhang L., Rusydi A., Ding J., Guo Y., Gao P., Solar-driven efficient methane catalytic oxidation over epitaxial ZnO/La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub> heterojunctions, *Applied Catalysis B: Environmental*, **265** (2020), 118469; <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118469>

- [19] Varotto A., Laverdura U. P., Feroci M., Grilli M. L., Photo-Thermal Dry Reforming of Methane with PGM-Free and PGM-Based Catalysts: A Review, *Materials*, **17** (2024), 3809; <https://doi.org/10.3390/ma17153809>
- [20] Xie T., Zhang Z. Y., Zheng H. Y., Xu K. D., Hu Z., Lei Y., Enhanced photothermal catalytic performance of dry reforming of methane over Ni/mesoporous TiO<sub>2</sub> composite catalyst, *Chemical Engineering Journal*, **429** (2022), 132507; <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132507>
- [21] Zhu H., Chen H., Zhang M., Liang C., Duan L., Recent advances in promoting dry reforming of methane using nickel-based catalysts, *Catalysis Science & Technology*, **14** (2024), 1712-1729; <https://doi.org/10.1039/d3cy01612a>
- [22] Qiu W., Xie X.-Y., Qiu J., Fang W.-H., Liang R., Ren X., Ji X., Cui G., Asiri A. M., Cui G., Tang B., Sun X., High-performance artificial nitrogen fixation at ambient conditions using a metal-free electrocatalyst, *Nature Communications*, **9** (2018); <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05758-5>
- [23] Ghavam S., Vahdati M., Wilson I. A.G., Styring P., Sustainable Ammonia Production Processes, *FrontiersEnergyResearch*, **9** (2021), 580808; <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.580808>
- [24] Mateo D., Sousa A., Zakharzhevskii M., Gascon J., Challenges and opportunities for the photo-(thermal) synthesis of ammonia, *Green Chemistry*, **26** (2023), 1041-1061; <https://doi.org/10.1039/D3GC02996D>
- [25] Ikpe A. E., Wilson E. O., Usungurua E., Dynamics of ammonia synthesis from industrial reactors: A gaze towards production diversity, 10<sup>th</sup> International Black Sea Coastline Countries Scientific Research Symposium, Samsun, Turkiye (2024), str.61; <https://orcid.org/0000-0002-4162-6240>
- [26] Pfromm P. H., Towards sustainable agriculture: Fossil-free ammonia, *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, **9** (2017) 034702; <https://doi.org/10.1063/1.4985090>
- [27] Valenzuela L., Ivanez J., Keller N., Sustainable ammonia synthesis on TiO<sub>2</sub>-based photo-thermo catalysts, *Catalysis Today*, **435** (2024), 114723; <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2024.114723>

- [28] Zhou L., Liu Y., Shi H., Qing Y., Chen C., Shen L., Zhou M., Li B., Lin H., Molecular oxygen activation: Innovative techniques for environmental remediation, *Water Research*, **250** (2024), 121075; <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.121075>
- [29] Li Q., Li F.-T., Recent advances in molecular oxygen activation via photocatalysis and its application in oxidation reactions, *Chemical Engineering Journal*, **421** (2021), 129915; <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129915>
- [30] Yang Z., Xia X., Yang W., Wang L., Liu Y., Photothermal effect and continuous hot electrons injection synergistically induced enhanced molecular oxygen activation for efficient selective oxidation of benzyl alcohol over plasmonic  $W_{18}O_{49}/ZnIn_2S_4$  photocatalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, **299** (2021), 120675; <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120675>

## 6. POPIS SKRAĆENICA

Napisati abecednim redom skraćenice i značenje, ako je potrebno i naziv na engl. jeziku

CNT – ugljikova nanocijev

DRM – suho reformiranje metana (engl. dry reforming of methane)

EHC – poboljšana sposobnost grijanja (engl. Enhanced Heating Capability)

GO – grafitni oksid

LSPR – lokalizirana površinska plazmonska rezonancija (engl. localized surface plasmon resonance)

LTE – lokalizirani termalni učinak (engl. Localized Thermal Effect)

MOA – aktivacija molekularnog kisika (engl. molecular oxygen activation)

MOF – metalno-organske mreže (engl. metal organic framework)

POM – parcijalna oksidacija metana s kisikom (engl. partial oxidation of methane)

ROS – reaktivne vrste kisika (engl. reactive organic compounds)

RWGS – obrnuti pomak vode i plina (engl. Reverse water-gas shift)

SPR – površinska plazmonska rezonancija (engl. surface plasmon resonance)

VOC – hlapivi organski spojevi (engl. volatile organic compounds)