

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

Doctoranda:

María Nereida Suárez Rodríguez

Directores:

Dra. Elisenda Pulido Melián

Cat. Óscar M. González Díaz

Tesis Doctoral en el Programa QUIMEFA



Doctorado en Ingenierías
Química, Mecánica y de Fabricación

Universidad de Las Palmas de Gran Canaria



UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS
DE GRAN CANARIA



Año 2021

**D/D^a..... COORDINADOR/A DEL
PROGRAMA DE DOCTORADO.....
DE LA UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA,**

INFORMA,

Que la Comisión Académica del Programa de Doctorado en su sesión de fecha tomó el acuerdo de dar el consentimiento para su tramitación, a la tesis doctoral titulada "*Producción de hidrógeno mediante fotocatalisis heterogénea*" presentada por la doctoranda **D^a. María Nereida Suárez Rodríguez** y dirigida por la Doctora D^a. Elisenda Pulido Melián y el Catedrático D. Óscar M. González Díaz.

Y para que así conste, y a efectos de lo previsto en el Artº 11 del Reglamento de Estudios de Doctorado (BOULPGC 7/10/2016) de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, firmo la presente en Las Palmas de Gran Canaria, a.....de.....de dos mil veintiuno.

Con la esta Tesis Doctoral, llega a su fin un periodo largo de formación. Sin duda, ha sido para mi, un gran reto en una época de mi vida algo complicada, pero que me ha ayudado a conocerme más a mi misma, y a crecer, no sólo como profesional sino como persona.

En esta etapa he recibido innumerables apoyos, por ello, agradezco:

A la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria por concederme la ayuda económica necesaria para seguir formándome con la realización de este trabajo de investigación.

A mis directores de Tesis, Cat. Óscar González Díaz y Dra. Elisenda Pulido Melián, por su ayuda y apoyo durante este periodo, compartiendo sus conocimientos y capacidades para mi enriquecimiento en esta etapa.

Al grupo de investigación FEAM por permitirme desarrollar mi labor investigadora en sus instalaciones. Especialmente a los catedráticos D. Francisco Javier Araña Mesa, D. José Miguel Doña Rodríguez y D. Jesús Pérez Peña por el trabajo y apoyo que he recibido de ellos.

Al Centro de Fabricación Integrada (CFI) y sus colaboradores, por la ayuda prestada en su taller, así como fabricación de piezas necesarias para mi investigación.

Al Dr. José Antonio Navío del Instituto de Ciencia de los Materiales de Sevilla por su voluntad e interés para realizar parte de las medidas de caracterización de esta Tesis Doctoral. Así como al Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC) de Sevilla, en especial a María Teresa Jardiel Rivas, por su colaboración en la síntesis de las nanocintas, ya que, sin su aportación un capítulo de esta tesis no hubiese sido posible.

A todos los compañeros del laboratorio CIDIA que he tenido a lo largo de mi trabajo, por su afecto, apoyo, ayuda y comprensión. Especialmente, a Ezequiel Henríquez Cárdenes y mi gran amiga Omayra Domínguez Santana. Y como no, mi amiga y compañera de batalla Davinia Garzón Sousa ya que todos ellos han hecho capaz que esta experiencia haya sido más llevadera.

A mis amigos por mostrarme apoyo y comprenderme durante este periodo.

A mi familia y sobre todo a mi marido, ya que esto es un logro compartido con ustedes. Gracias por la paciencia y comprensión en los momentos más duros de este camino.

En la actualidad, el mundo se enfrenta a un doble desafío: por una parte, la necesidad de producir más energía para respaldar el crecimiento económico mundial y el incremento de la prosperidad, y por otra, el deseo de impulsar una transición más rápida hacia un futuro con menos emisiones de carbono. La generación de energía a partir de fuentes renovables ha ido ganando protagonismo a nivel mundial, por ello, en esta *Tesis Doctoral* se propone el desarrollo una nueva generación de semiconductores con alta actividad en producción de hidrógeno mediante la vía fotocatalítica bajo radiación ultravioleta (UVA) y su aplicación a escala de laboratorio empleando semiconductores modificados basados en TiO₂ con diferentes morfologías, y usando un agente de sacrificio (contaminante: metanol), que se oxida en el proceso a la vez que se produce hidrógeno.

El estudio de estos semiconductores se recoge en cuatro capítulos generales:

- *Estudio, resultados y discusión del fotocatalizador nanoparticulado TNNi*
- *Estudio, resultados y discusión del fotocatalizador nanoparticulado SG700*
- *Estudio, resultados y discusión del fotocatalizador con morfología de microesferas*
- *Estudio, resultados y discusión del fotocatalizador con morfología de nanocintas*

Las conclusiones generales obtenidas en esta *Tesis Doctoral* demuestran que es posible la síntesis de semiconductores aptos para producir hidrógeno mediante fotocatalisis heterogénea y, además, a pesar de quedar mucho estudio por delante, podría ser posible producir hidrógeno incorporando para la activación del proceso, energías renovables: Eólica o Solar.

ASTM: American Society for Testing Materials
BET: Superficie específica Brunauer-Emmett-Teller
BJH: Barret-Joyner-Halenda
CI: Carbono inorgánico
COT: Carbono orgánico total, TOC en inglés.
CT: Carbono total, TC en inglés.
DCT: Detector de Conductividad Térmica
DRS: Espectroscopia UV/Vis por Reflectancia Difusa
DRX: Difracción de Rayos X
EAA: Espectrofotómetro de Absorción Atómica
ENH : Electrodo normal de hidrógeno
FDH: Enzima formiato deshidrogenasa
fs: femtosegundo
FTIR: Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier
GC: Cromatografía de Gases
GEIs: Gases de Efecto Invernadero
HPLC: Cromatografía líquida de alta resolución
HT: Hidrotermal
IRG: Intermedios de reacción gaseosos
MGC: Micro-Cromatógrafo de Gases
MQ: Agua ultrapura Milli-Q
ms: milisegundo
NAD⁺: Nicotin Adenin Dinucleótido o Nicotinamida Adenina Dinucleótido en su forma oxidada
NADH: Nicotin Adenin Dinucleótido o Nicotinamida Adenina Dinucleótido en su forma reducida
ns: nanosegundo
OMS: Organización Mundial de la Salud
PAOs: Procesos Avanzadas de Oxidación
ppb: partes por billón
ppm: partes por millón
PTFE: politetrafluoroetileno
SEM: Microscopia Electrónica de Barrido
SG: Sol-Gel

ST: Solvothermal

STE: Shallow Trapped Electrons (trampa de electrones)

TAOs : Técnicas Avanzadas de Oxidación

TBT: Tetrabutóxido de titanio

TEM: Microscopia Electrónica de TransmisiónHT: Hidrotermal

TG: Termogravimetría

TMA: tetrametilamonio

TPN: Temperature-Pressure-Normal).

UV-Vis DRS: Espectroscopía UV/Vis por reflectancia difusa

UV-Vis: Ultravioleta-Visible

UV: Ultravioleta

Vis: Visible

XPS: Espectroscopia de Rayos X

<u>CAPÍTULO 1 -</u>	<u>Introducción</u>	5
<u>1.1</u>	<u>Antecedentes</u>	5
<u>1.2</u>	<u>El hidrógeno</u>	8
1.2.1	Propiedades fisicoquímicas del hidrógeno	8
1.2.2	Hidrógeno como vector energético	10
1.2.3	Métodos de obtención de hidrógeno	11
<u>1.3</u>	<u>Almacenamiento, transporte y distribución de hidrógeno</u>	15
1.3.1	Almacenamiento	16
1.3.2	Transporte	20
1.3.3	Distribución	20
<u>1.4</u>	<u>Tecnologías o procesos avanzados de oxidación (TAOs, PAOs)</u>	22
1.4.1	Clasificación, ventajas y eficiencia de las TAOs	22
1.4.2	Fotocatálisis heterogénea	25
1.4.3	Water-Photo-Splitting o Reformado Catalítico.	34
1.4.4	Producción de hidrógeno a partir de metanol	36
<u>1.5</u>	<u>Trabajos citados</u>	44
<u>CAPÍTULO 2 -</u>	<u>Objetivo de estudio</u>	57
<u>2.1</u>	<u>Objetivo principal</u>	57
<u>2.2</u>	<u>Producción fotocatalítica de hidrógeno</u>	57
<u>2.3</u>	<u>Objetivos alcanzados</u>	58
<u>CAPÍTULO 3 -</u>	<u>Metodología, técnicas, materiales y parte experimental</u>	65
3.1	Introducción	65
3.2	Reactivos utilizados	65
3.2.1	Preparación del precursor de platino para la fotodeposición	66
3.2.2	Preparación de los reactivos para la impregnación	67
3.2.3	Preparación de reactivos para la elaboración de las nanocintas (nanobelts)	67
<u>3.3</u>	<u>El agua Milli-O</u>	68

3.4	<i>Reactores utilizados</i>	69
3.4.1	Reactor de vidrio al borosilicato	69
3.4.2	Reactor hidrotermal (HT)	70
3.5	<i>Técnicas analíticas</i>	71
3.5.1	Cromatografía de Gases	71
3.5.2	Espectrofotometría UV-Vis	74
3.5.3	Cromatografía líquida de alta resolución	76
3.5.4	Análisis del carbono orgánico total	77
3.5.5	Espectrofotometría Atómica	78
3.5.6	Espectrofotometría de Masas con Plasma acoplado inductivamente	79
3.5.7	Kit - Megazyme (K-Form)	80
3.5.8	Análisis de muestras	81
3.6	<i>Técnicas de Caracterización</i>	82
3.6.1	Medidas de superficie específica y distribución de tamaño de poro	82
3.6.2	Difracción de rayos X de polvo	83
3.6.3	Espectrofotometría UV/Vis por reflectancia difusa	84
3.6.4	Microscopía electrónica de transmisión (TEM) / Microscopía electrónica de barrido (SEM)	85
3.6.5	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier	87
3.6.6	Medidas de dispersión de luz láser para distribución de tamaño de agregados	87
3.6.7	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	88
3.6.8	Análisis térmico diferencial y termogravimetría	88
3.7	<i>Desarrollo experimental</i>	88
3.7.1	Reactividad en producción de hidrógeno	89
3.8	<i>Síntesis de semiconductores</i>	98
3.8.1	Fundamentos del método de síntesis sol-gel	99
3.8.2	Fundamentos del método de síntesis solvotermal	103
3.9	<i>Incorporación de metales</i>	106
3.9.1	Incorporación en la síntesis del TiO ₂	106
3.9.2	Deposición superficial mediante fotodeposición de metales (Pt y Au)	109

3.9.3	Deposición superficial mediante impregnación con níquel (Ni)	112
3.10	<i>Estudio de intermedios de reacción</i>	113
3.10.1	El formaldehído	114
3.10.2	Determinación del formaldehído	115
3.10.3	El ácido fórmico	117
3.10.4	Intermedios de reacción gaseosos	118
3.11	<i>Límites de detección y cuantificación</i>	120
3.12	<i>Trabajos citados</i>	126

CAPÍTULO 4 - Estudio, resultados y discusión del fotocatalizador nanoparticulado TNNi 139

4.1	<u>Introducción</u>	139
4.2	<u>Síntesis de las series X1, X2 y X3</u>	140
4.3	<u>Reactividad e intermedios de reacción</u>	140
5.3.1	<u>Modificación superficial del semiconductor</u>	143
4.4	<u>Caracterización, resultados y discusión</u>	146
4.5	<u>Conclusiones</u>	166
4.6	<u>Trabajos citados</u>	168

CAPÍTULO 5 - Estudio, resultados y discusión del fotocatalizador nanoparticulado SG700 175

5.1	<u>Introducción</u>	175
5.2	<u>Síntesis del catalizador SG700</u>	175
5.3	<u>Reactividad e intermedios de reacción</u>	176
5.3.1	<u>Semiconductor modificado superficialmente con platino fotodepositado</u>	177
5.3.2	<u>Semiconductor modificado superficialmente con níquel impregnado</u>	178
5.3.3	<u>Semiconductor modificado superficialmente combinando ambas técnicas, fotodeposición de platino e impregnación con níquel</u>	181
5.4	<u>Caracterización, resultados y discusión</u>	183
5.5	<u>Conclusiones</u>	211

5.6	<u>Trabajos citados</u>	213
------------	--------------------------------	------------

CAPÍTULO 6 - Estudio, resultados y discusión del fotocatalizador con morfología de microesferas 221

6.1	<u>Introducción</u>	221
6.2	<u>Síntesis de las microesferas</u>	222
6.3	<u>Reactividad e intermedios de reacción</u>	222
6.3.1	<u>Semiconductor sin modificación superficial</u>	222
6.3.2	<u>Semiconductor modificado superficialmente con platino y oro fotodepositado</u>	223
6.3.3	<u>Semiconductor modificado superficialmente con ambas técnicas combinadas, fotodeposición de platino e impregnación con níquel</u>	229
6.4	<u>Caracterización, resultados y discusión</u>	232
6.5	<u>Conclusiones</u>	263
6.6	<u>Trabajos citados</u>	265

CAPÍTULO 7 - Estudio, resultado y discusión del fotocatalizador nanocintas 274

7.1	<u>Introducción</u>	274
7.2	<u>Síntesis de las nanocintas</u>	275
7.3	<u>Reactividad e intermedios de reacción</u>	276
7.3.1	<u>Semiconductor modificado superficialmente con platino fotodepositado <i>in situ</i></u>	277
7.3.2	<u>Semiconductor modificado superficialmente con níquel impregnado</u>	278
7.3.3	<u>Semiconductor modificado superficialmente combinando ambas técnicas, fotodeposición de platino e impregnación con níquel</u>	278
7.3.4	<u>Intermedios de reacción</u>	280
7.4	<u>Caracterización, resultados y discusión</u>	283
7.5	<u>Conclusiones</u>	308
7.6	<u>Trabajos citados</u>	309

CAPÍTULO 1 - INTRODUCCIÓN

María Nereida Suárez Rodríguez

Tesis Doctoral | Universidad de Las Palmas de Gran Canaria

CAPÍTULO 1.- Introducción

CAPÍTULO 1 - Introducción	5
1.1 Antecedentes	5
1.2 El hidrógeno	8
1.2.1 Propiedades fisicoquímicas del hidrógeno	8
1.2.2 Hidrógeno como vector energético	10
1.2.3 Métodos de obtención de hidrógeno	11
1.3 Almacenamiento, transporte y distribución de hidrógeno	15
1.3.1 Almacenamiento	16
1.3.2 Transporte	20
1.3.3 Distribución	20
1.4 Tecnologías o procesos avanzados de oxidación (TAOs, PAOs)	22
1.4.1 Clasificación, ventajas y eficiencia de las TAOs	22
1.4.2 Fotocatálisis heterogénea	25
1.4.3 Water-Photo-Splitting o Reformado Catalítico.	34
1.4.4 Producción de hidrógeno a partir de metanol	36
1.5 Trabajos citados	44

CAPÍTULO 1 - Introducción

1.1 Antecedentes

En la actualidad, el mundo se enfrenta a un doble desafío, por una parte, la necesidad de producir más energía para respaldar el crecimiento económico mundial y el incremento de la prosperidad, y por otra, el deseo de impulsar una transición más rápida hacia un futuro con menos emisiones de carbono.

La generación de energía a partir de fuentes renovables ha ido ganando protagonismo a nivel mundial, aunque éstas se ven afectadas en cuanto a su capacidad de ser gestionadas de acuerdo con las exigencias de las modernas redes eléctricas inteligentes. En una perspectiva temporal no lejana, las renovables habrán de convertirse en una pieza esencial del Desarrollo Sostenible (Fundación de Estudios sobre Energía, 2010), que tiene en el suministro energético su desafío posiblemente más importante. Y la respuesta a ese desafío ha de ser una de las claves de la política de investigación e innovación en las sociedades con más pujanza económica, pero sobre todo con mayor inquietud científica y técnica para abordar esta problemática.

El escenario planteado en el BP Energy Outlook 2019 (British Petroleum, 2019), asume que las políticas gubernamentales, las tecnologías y las preferencias sociales evolucionan de manera y velocidad similares al pasado reciente, y expone:

- Un rápido crecimiento en las economías en desarrollo, en concreto India, China y Asia, que eleva la demanda mundial de energía un tercio más.
- La energía consumida por el sector industrial y la edificación representa alrededor del 75% de este aumento en la demanda energética global; mientras que el crecimiento de la demanda energética en el sector del transporte se reduce considerablemente, en comparación con el pasado, a medida que se aceleran los avances en la eficiencia de los vehículos.
- La electricidad representa el 75% del aumento de la energía primaria.
- El ritmo al que la energía renovable penetra en el sistema energético global es más rápido que el de cualquier otro combustible en la historia.

- El 85% del crecimiento de la demanda mundial de energía se cubre con energía renovable y con gas. Por tanto, las energías renovables se convertirán en la mayor fuente de generación eléctrica a nivel mundial en 2040.

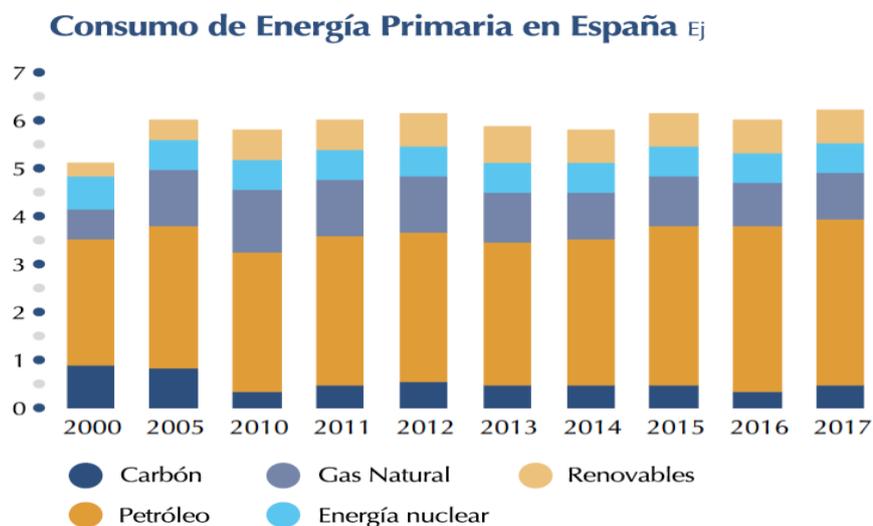


Figura 1. 1 - Consumo de Energía Primaria en España. Fuente: (Bellver, Cossent, Linares, & Romero, 2019)

Los datos de consumo de energía primaria de España (Figura 1. 1) muestran que, en 2017, la proporción de energía renovable en la combinación de energía primaria fue del 10.3% y la proporción de producción de electricidad fue de alrededor del 33%. Ambos porcentajes fueron significativamente más bajos que en 2016 (12% y 40% respectivamente). Las mayores aportaciones siguen correspondiendo a la biomasa y la energía eólica, ya que la biomasa (excluido los biocombustibles) ha caído más de un 11%, reduciendo así la diferencia entre ambas. Del mismo modo, debido a la fuerte caída de esta última (48.4%), la energía solar ha superado ampliamente a la generación hidroeléctrica en un aumento del 5.5% (Bellver et al., 2019).

Si observamos la composición energética renovable de la energía primaria (Figura 1. 2), encontramos que el 34% de esta energía proviene de la biomasa, seguida de la energía eólica (27%) y la energía solar (19%), y el 10% tanto para la energía hidráulica como para los biocarburantes (Bellver et al., 2019).

Composición de Energías Renovables en Energía Primaria

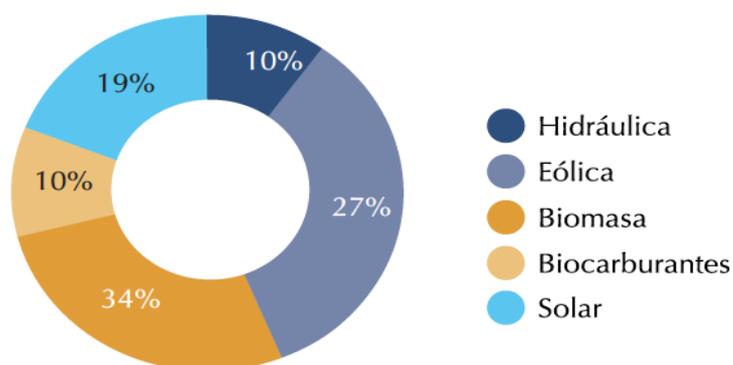


Figura 1. 2 - Composición de Energías Renovables en Energía Primaria. Fuente: (Bellver et al., 2019)

Por otro lado, en su último informe, *WEO 2018*, la *Agencia Internacional de Energía (AIE)* dice que en su escenario de «Desarrollo sostenible», el que mantiene al mundo en la senda de sus objetivos climáticos y de eliminación de la pobreza energética mundial, que en 2040 dos tercios de la generación eléctrica del mundo deberá provenir de fuentes renovables (International Energy Agency, 2018).

Es por ello, que este trabajo se centra en el hidrógeno, ya que se trata de un recurso que prácticamente no se encuentra en estado libre en la Tierra, por lo que no es una energía primaria. Sin embargo, puede producirse a partir de distintos procesos químicos o bioquímicos. Además, al igual que la electricidad, el hidrógeno es un transportador excelente de energía, ya que puede producirse a partir de diferentes y abundantes precursores, tales como gas natural, carbón, agua y, con el concurso de las energías renovables.

La utilización del hidrógeno en las celdas de combustible, particularmente en el sector del transporte, permitiría en el futuro diversificar el suministro energético, aprovechar los recursos domésticos y reducir la dependencia de la importación de petróleo (Fierro, 2012). Es por ello, que el hidrógeno se considera como la energía más atractiva para el futuro próximo debido a que su combustión no resulta contaminante. El hidrógeno, cuando se combina con el oxígeno del aire, libera la energía química almacenada en el enlace H-H, generando solamente vapor de agua como producto de la

combustión. Puede almacenarse como gas comprimido o licuado o distribuirse mediante gasoductos, por lo que se considera que puede reemplazar al gas natural a medio-largo plazo. Su empleo como vector energético, mediante la combustión, generaría un impacto sobre el calentamiento global sensiblemente menor. Por lo tanto, el hidrógeno ofrece un gran potencial para reducir las emisiones de CO₂ que se generan durante la combustión de sus precursores de origen fósil.

1.2 El hidrógeno

El Hidrógeno es el primer elemento de la tabla periódica, su símbolo en la tabla periódica es H, consta de un núcleo de unidad de carga positiva y un solo electrón. Se combina con facilidad consigo mismo, y en condiciones normales es un gas diatómico, H₂, incoloro, inodoro e insípido. En la Naturaleza se encuentra bajo tres formas isotópicas: el protio, de masa 1, que se encuentra en más del 99.98% del elemento natural; el deuterio, de masa 2, que se encuentra en la naturaleza aproximadamente en un 0.02%, y el tritio, de masa 3, que aparece en cantidades trazas en la naturaleza y que es radioactivo. Este isótopo del hidrógeno puede producirse artificialmente mediante varias reacciones nucleares (Lenntech, 2019). Es uno de los constituyentes principales del agua y de toda la materia orgánica, y está distribuido de manera amplia no sólo en la Tierra sino en todo el universo, de hecho, constituye el combustible de fusión para las estrellas.

1.2.1 Propiedades fisicoquímicas del hidrógeno

El hidrógeno fue descubierto en el año 1766 por el científico Henry Cavendish (History Channel, 2019). El elemento químico Hidrógeno se cataloga como un no metal, pero logra llegar a ser metálico cuando es sometido a presiones muy altas (BBVA, 2020; Press, 2013).

El gas hidrógeno diatómico, H₂, tiene un peso molecular de 2.0159 uma. Además, es el gas más ligero que existe, siendo aproximadamente 14 veces menos pesado que el aire, ya que tiene una densidad de 0.071 g·L⁻¹ en condiciones normales, TPN (Temperature-Pressure-Normal). Es ligeramente más soluble en disolventes orgánicos que en el agua. Y a temperaturas ambientales, el hidrógeno es poco reactivo, a menos que haya sido activado de alguna manera; por ejemplo, por un catalizador adecuado. Sin

embargo, a temperaturas elevadas es muy reactivo, siendo una de las sustancias más inflamables.

Aunque por lo general el hidrógeno molecular es diatómico, se disocia, a temperaturas elevadas, en átomos libres (radicales hidrógeno). Cuando este elemento se encuentra en estado atómico es un agente reductor poderoso, incluso a temperatura ambiente.

Por otro lado, es capaz de reaccionar con los óxidos y cloruros de muchos metales, entre ellos la plata, el cobre, el plomo, el bismuto y el mercurio, para producir, por reducción, los correspondientes metales. Puede reducir a su estado metálico a los cationes de algunas sales, como los nitratos, nitritos y cianuros de sodio y potasio. Este elemento reacciona con cierto número de elementos, tanto metales como no metales, para producir hidruros, como el hidruro de sodio (NaH), hidruro de potasio (KH), sulfuro de hidrógeno (H_2S) y fosfina (PH_3). El hidrógeno atómico produce peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al reaccionar con el oxígeno.

El hidrógeno atómico, al reaccionar con compuestos orgánicos, forma mezclas complejas de productos; por ejemplo, al reaccionar con hidrocarburos insaturados como el etileno (C_2H_4) puede formar etano (C_2H_6) o butano (C_4H_{10}), mediante procesos de reacciones en cadena mediadas por radicales libres (hidrogenación de alquenos y alquinos). Una de las reacciones, más importantes para la vida, es cuando el hidrógeno reacciona con el oxígeno para formar agua. Esta reacción es extremadamente lenta a temperatura ambiente, pero si la acelera un catalizador, como el platino, o una chispa eléctrica, se realiza con violencia explosiva, ya que el oxígeno es un birradical y favorece, en determinadas condiciones, la reacción en cadena ramificada, alcanzándose la zona del límite de explosión.

Como se puede apreciar, el hidrógeno, de forma análoga que el oxígeno, es capaz de formar multitud de compuestos, entre los que se pueden destacar, como compuestos principales, el agua, los ácidos, las bases, la mayor parte de compuestos orgánicos y numerosos minerales (Lenntech, 2019).

1.2.2 Hidrógeno como vector energético

La sociedad actual apuesta cada vez más por un nuevo sistema energético. Una de las posibilidades que se perfila con más futuro es el hidrógeno, llegándose a hablar de una futura “economía del hidrógeno” que reemplazará a la actual “economía de los combustibles fósiles” (Vellone, 2004).

El hidrógeno como sistema energético intermedio o vector energético puede ser el complemento ideal a la electricidad, ya que presenta una serie de propiedades tales como ser fácilmente almacenable, transportable, no contaminante; puesto que durante su utilización no produce ningún tipo de contaminación. Es fácil de producir, renovable, independiente de los recursos primarios, aplicable de diversas formas y más eficiente que los combustibles actuales (Alfonso Contreras López, 2017).

El hidrógeno se considera como un combustible ideal, dado que no emite gases de efecto invernadero durante la combustión. Este atractivo es aún mayor cuando se utiliza en las celdas de combustible. Estos dispositivos convierten la energía química almacenada en el enlace H-H en energía eléctrica mediante un proceso que no está sometido al ciclo de Carnot y, por ende, no tiene la limitación intrínseca asociada a dichas máquinas térmicas (Bockris & Reddy, 1979). Por esta razón, la eficiencia energética resulta de dos a tres veces superior a la de un motor térmico. Conforme a estos argumentos, no hay duda de la importancia que debe desempeñar el hidrógeno en los esquemas energéticos de los países desarrollados en una escala temporal de medio y largo plazo. La producción de hidrógeno a gran escala no solo aliviará la dependencia del petróleo, sino que también reducirá la contaminación ambiental cuando se incorporen las celdas de combustible tanto en automoción como en aplicaciones estacionarias. Así mismo, el hidrógeno es un transportador excelente de energía, ya que puede producirse a partir de diferentes y abundantes precursores, tales como gas natural, carbón, agua y, mediante energías renovables. La utilización del hidrógeno en las celdas de combustible, particularmente en el sector del transporte, permitirá en el futuro diversificar el suministro energético, aprovechar los recursos domésticos y reducir la dependencia de la importación de petróleo. Actualmente, la industria química de producción de amoníaco, metanol y refinado de petróleo consume aproximadamente el 66% de la producción anual

de hidrógeno, estimada en 35 millones de toneladas métricas (MTm). El resto de la producción se consume en otros procesos industriales (Fierro, 2012).

1.2.3 Métodos de obtención de hidrógeno

El principal problema del hidrógeno es que, en condiciones ambientales, se encuentra formando parte de una gran cantidad de compuestos, por lo que hay que diseñar procesos industriales para obtenerlo en forma de hidrógeno molecular. En otras palabras, habrá que tener presente, en planes de viabilidad, y en posteriores análisis de ciclo de vida, los costes medioambientales y de producción que se deben incorporar para obtener este vector energético (Scipioni, Manzardo, & Ren, 2017).

Se pueden aplicar diversos métodos para preparar hidrógeno gaseoso. La elección del método depende de factores como la cantidad de hidrógeno deseada, la pureza requerida, la disponibilidad y costo de la materia prima. Entre los procesos actuales más empleados, se encuentran las reacciones de metales con agua o con ácidos, la electrólisis del agua, la reacción de vapor con hidrocarburos u otros materiales orgánicos, y la descomposición térmica de hidrocarburos. Siendo, la principal materia prima para la producción de hidrógeno los hidrocarburos, como el gas natural; gas de aceite refinado, gasolina, aceite combustible y petróleo crudo.

Por tanto, la generación de hidrógeno mediante energías limpias, la mejora de su almacenamiento y su utilización como vector energético son elementos claves para dar respuesta a las demandas energéticas actuales sin contribuir al deterioro medioambiental. Es por ello, que es necesario optar por la utilización de precursores renovables como los que se mencionan a continuación.

1.2.3.1 Reformado de etanol y azúcares

Una forma simple de transporte del hidrógeno es mediante precursores renovables, tales como etanol (C_2H_5OH) y azúcares ($C_6H_{12}O_6$) en fase líquida. Estos precursores se transforman en hidrógeno mediante procesos de reformado con vapor de agua o bajo presión en fase líquida en el mismo lugar donde se consume el hidrógeno. El proceso de liberar H_2 partir de C_2H_5OH o $C_6H_{12}O_6$ se realiza en presencia de catalizadores específicos en sistemas de reacción diseñados para operar bien en fase gaseosa o en fase líquida. La ventaja que tienen ambos procesos es que la materia prima (C_2H_5OH y

$C_6H_{12}O_6$) puede considerarse neutra respecto a las emisiones de CO_2 . La dificultad principal que tienen estas reacciones es que no son selectivas debido a que, bajo las condiciones de reacción, se ven favorecidas otras reacciones laterales que dan lugar a subproductos no deseados (monóxido de carbono, metano, acetaldehído) y, por ello, a una disminución de la selectividad a H_2 . Además, los catalizadores utilizados sufren procesos de desactivación por depósitos de carbón, lo que dificulta la puesta en práctica de esta tecnología. El reto reside en el desarrollo de sistemas catalíticos que operen a temperaturas más bajas con el objetivo de minimizar los procesos de desactivación (Fierro, 2012; Madridejos, 2007; Virginia & Martínez, 2013).

Reformado de etanol: El etanol (C_2H_5OH) es un compuesto ideal para obtener H_2 pues es un recurso renovable, con alto contenido de H_2 , fácil de transportar, tiene baja toxicidad, es biodegradable, puede generarse a partir de biomasa (bioetanol), entre otras características.

El proceso global de reformado de etanol se rige por la siguiente reacción química: $C_2H_5OH_{(g)} + 3H_2O_{(g)} \rightarrow 2CO_{2(g)} + 6H_{2(g)}$. Y se desarrolla en tres principales etapas, las cuales se describen brevemente:

1) Reacción de reformado. Se introduce el etanol en un reactor donde sus enlaces se rompen térmicamente para dar lugar a especies con un menor número de carbonos. Estos carbonos pueden reaccionar con el vapor sobre los catalizadores para producir una mezcla de H_2 y otros componentes como metano (CH_4), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), acetaldehído (CH_3CHO), etileno (C_2H_4), ácido acético (CH_3COOH), etc.

2) Purificación por métodos químicos. El hidrógeno se puede obtener por medio de reacciones químicas, ya sea mediante la reacción de desplazamiento de agua [$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + H_{2(g)}$], en la que además de producir más H_2 , se elimina el CO, principal causante del envenenamiento del catalizador, o bien la reacción de metanación $CH_{4(g)} + 2H_2O_{(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 4H_{2(g)}$.

3) Purificación por métodos físicos. Por lo general, esta etapa requiere de un equipo adicional, necesario para utilizar los siguientes métodos: adsorción por cambio de

presión, destilación criogénica o reactores de membrana. En esta etapa se puede obtener un hidrógeno con una pureza del 99.9%. (Virginia & Martínez, 2013).

Reformado de azúcares: La característica de este proceso es el uso de una mezcla de reacciones enzimáticas reversibles para descomponer las moléculas hidrocarbonadas en disolución acuosa en H₂ y CO₂ a baja temperatura y presión (30°C y presión atmosférica). La reacción enzimática global se produce según la ecuación estequiométrica: $C_6H_{10}O_5 (l) + H_2O (l) \rightarrow 12 H_2 (g) + 6 CO_2 (g)$. El método produce tres veces más hidrógeno que la cantidad teórica correspondiente a los procesos de fermentación anaeróbica, tiene bajo costo de producción y puede producir hidrógeno hasta el 14.8 % de la masa original del azúcar. A pesar de los alentadores resultados, la producción de hidrógeno no es óptima para su uso comercial (Javier Dufour, 2008).

1.2.3.2 Biomasa celulósica

El material lignocelulósico; materia seca vegetal (biomasa); es la materia prima más abundante disponible en la Tierra. Esta celulosa puede convertirse en H₂ mediante varios procesos termoquímicos tales como combustión, licuefacción, pirólisis y gasificación (Cortes, 2011).

El material se oxida parcialmente a temperaturas superiores a 1000 K, produciendo una fracción gaseosa y un residuo carbonoso, que luego se reduce para formar H₂, CO, CO₂ y CH₄. En presencia de oxígeno, la gasificación de la biomasa produce una corriente rica en hidrógeno, que se reforma con vapor a la salida del gasificador para producir hidrógeno adicional. El principal problema, es la formación de alquitrán, aunque puede minimizarse mediante un diseño adecuado del gasificador, la adición de aditivos catalíticos y el control de las variables de operación. Otro problema de la gasificación de biomasa es la formación de ceniza, que puede producir acumulación de sólido, taponamiento y desactivación. Estos problemas pueden ser evitados mediante procesos de extracción y fraccionamiento (Cortes, 2011; Fierro, 2012).

1.2.3.3 Biofotólisis de agua

Otra forma de producir hidrógeno es mediante sistemas biológicos. Algunos microorganismos fotosintéticos son capaces de descomponer moléculas de agua en sus componentes (H₂ y O₂). Algunas algas (como el alga verde *Scenedesmus* spp.) producen

hidrógeno cuando se exponen a la luz visible o cuando se mantienen en condiciones anaerobias y en ausencia de luz. Las algas verdes se aplican igualmente en otro método de producción de hidrógeno. Las especies *Scenedesmus* spp. También pueden producir hidrógeno por vía fermentativa en condiciones anaerobias, utilizando almidón como fuente reductora. Aunque la tasa de producción de hidrógeno por unidad de peso por la vía fermentativa es menor que la obtenida por irradiación de luz, la producción se mantiene estable. Las cianobacterias también son capaces de producir hidrógeno a través de la fermentación en ausencia de luz y en condiciones anaerobias. Entre las distintas cianobacterias ensayadas, las del grupo *Spirulina* son las más activas.

La producción de hidrógeno a través de sistemas biológicos representa uno de los desafíos más importantes de la biotecnología en relación con los problemas ambientales. Actualmente la eficiencia de la conversión de la energía solar en energía química mediante sistemas biológicos baja, pero puede compensarse reduciendo costes de inversión para la puesta en práctica. Además, la experimentación realizada a escala de laboratorio ha mostrado que puede alcanzarse una eficiencia en la conversión de energía solar hasta 7% mediante sistemas foto-heterotróficos (Alfonso Moreno, Freddy ; Rubio Fernandez, 2010; Fierro, 2012).

1.2.3.4 Termólisis

Proceso térmico donde la energía térmica, es una de las opciones renovables para producir hidrógeno. Los procesos que destacan son los de reactores nucleares y hornos solares. Éstos no son métodos catalíticos e implican el uso de fuentes energéticas de calor elevadas, para disociar termoquímicamente al agua. A temperaturas superiores a 950K, el calor puede ser utilizado para llevar a cabo reacciones químicas en serie con la producción neta de H₂ y O₂. Estos procesos son atractivos, porque no producen emisiones de CO₂ y tienen alta eficiencia (85%). Sin embargo, todavía no está implantado a escala industrial (Fierro, 2012).

1.2.3.5 Electrólisis

Esta tecnología consiste en disociar los enlaces del agua mediante electricidad para producir hidrógeno de alta pureza. Aunque actualmente es una tecnología madura y comercializada, presenta dos principales inconvenientes. En primer lugar, si la

electricidad empleada no proviene de fuentes renovables, es un proceso costoso. Y en segundo lugar, la energía necesaria para producirlo es siempre mayor que la generada en forma química (Gómez, 2013).

Es necesario llevar a cabo una investigación exhaustiva en el desarrollo de tecnologías para la producción de hidrógeno que eviten la dependencia de recursos naturales extinguidos en un corto plazo y que, además, generan en la combustión gases de efecto invernadero (GEIs), tales como el CO₂ (Vizcaíno Madrilejoz, 2007).

1.2.3.6 Procesos fotoquímicos

En este sentido, tenemos existen metodologías basadas en procesos fotoquímicos como la fotoelectrólisis y la fotocatalisis, que, además de evitar los problemas anteriores son técnicas conducidas por energías renovables como la luz del sol.

Un proceso extraordinariamente atractivo de producción de hidrógeno es la disociación del agua sobre semiconductores utilizando luz solar. La eficiencia de este proceso viene determinada principalmente por las propiedades foto-físicas y la morfología del material semiconductor empleado. Conforme al estado actual de esta tecnología, la aplicación comercial de la producción de hidrógeno mediante energía fotónica del espectro visible requiere desarrollos importantes en la ciencia e ingeniería hasta conseguir fotocatalizadores activos y estables en la reacción de disociación. Cuestiones como la transferencia de carga entre el semiconductor y el co-catalizador y su dependencia de factores estructurales y electrónicos de la interfaz permanecen abiertas. Estas áreas representan oportunidades excelentes de mejora de los fotocatalizadores utilizados en disociación fotoquímica del agua. El control de la morfología del catalizador en la escala nanométrica mediante procesos de fabricación innovadores es otra de las direcciones que permitirá modular la morfología y la reactividad de los fotocatalizadores (Fierro, 2012).

1.3 Almacenamiento, transporte y distribución de hidrógeno

Aunque no es el cometido de esta Tesis Doctoral, se ha querido dar una pequeña visión del estado actual de la capacidad de almacenamiento, transporte y distribución del hidrógeno. Se sabe, que es uno de los hándicaps de esta tecnología, pero hoy en día existen

varias posibilidades y alternativas para su almacenaje, así como transporte y distribución. Y se espera que en el futuro se extienda su uso y se mejoren las técnicas existentes.

El almacenamiento de hidrógeno es una tecnología clave para el avance del hidrógeno y las tecnologías de celdas de combustible en aplicaciones que incluyen energía estacionaria, energía portátil y transporte. El hidrógeno tiene la mayor energía por masa de cualquier combustible; sin embargo, su baja densidad de temperatura ambiente da como resultado una baja energía por unidad de volumen, por lo que requiere el desarrollo de métodos de almacenamiento avanzados que tengan potencial para una mayor densidad de energía.



Figura 1. 3.- Métodos de almacenamiento físico y mediante materiales (Tretsiakova-McNally & Makarov, 2016).

1.3.1 Almacenamiento

El hidrógeno puede almacenarse físicamente como un gas o un líquido. El almacenamiento de hidrógeno como gas generalmente requiere tanques de alta presión

(350–700 bar). El almacenamiento de hidrógeno como líquido requiere temperaturas criogénicas porque el punto de ebullición del hidrógeno a una presión atmosférica es -252.8 °C . El hidrógeno también se puede almacenar en las superficies de los sólidos por adsorción o dentro de los sólidos por absorción.

En la actualidad se están investigando un gran número de métodos diferentes para lograr almacenar la mayor cantidad de hidrógeno en el menor volumen y con el menor peso posibles, teniendo en cuenta todos los dispositivos y equipos que sean necesarios. Los diferentes métodos de almacenamiento pueden dividirse en dos grandes grupos: almacenamiento físico y almacenamiento sólido o almacenamiento mediante materiales.

En el esquema de la Figura 1. 3 traducido al español, fue obtenido de la fuente (Tretsiakova-McNally & Makarov, 2016), pueden identificarse claramente esta clasificación. Dentro del almacenamiento físico se encuentran fundamentalmente el hidrógeno comprimido, el hidrógeno criocomprimido y el hidrógeno líquido. Dentro de las técnicas de almacenamiento mediante materiales se encuentra el uso de hidruros metálicos u orgánicos, el uso de materiales absorbentes o el uso de compuestos químicos que contengan hidrógeno. Este tipo de técnicas de almacenamiento mediante materiales está siendo objeto de una gran investigación y presenta un futuro prometedor. Sin embargo, hoy los métodos de almacenamiento físicos son los más extendidos y los que mejor se conocen ya que en cierta forma son similares a los empleados con otros gases. Lo que no quita que se siga investigando en ellos, a fin de resolver problemas que aún hoy siguen planteados.

1.3.1.1 Gas comprimido

El almacenamiento como gas comprimido es el más sencillo, aunque las densidades energéticas conseguidas son las menores. Se tiene que emplear alta presión, ya que, a mayor presión mayor densidad energética, suponiendo comportamiento de gas ideal. Las presiones de trabajo actuales son aproximadamente de 200 bar, llegando a alcanzar valores de 700 bar en los equipos más avanzados. El consumo energético de este procedimiento viene dado por el proceso de compresión del hidrógeno (Linares Hurtado & Moratilla Soria, 2007).

1.3.1.2 Líquido

La tecnología criogénica del hidrógeno no está tan extendida como lo está la del hidrógeno comprimido, pero ha alcanzado un alto nivel de madurez, y mantiene una cuota de mercado importante. Es especialmente adecuado para el uso en aplicaciones de transporte, dado que el hidrógeno líquido tiene el contenido de energía más alto en relación con su peso. Por esta razón, se emplea en estado líquido como combustible para aplicaciones aeroespaciales. No obstante, es una tecnología compleja que parece que quedará reservada al uso industrial por las complicaciones asociadas al uso generalizado por los ciudadanos. Además, como se ha comentado, la temperatura de saturación del hidrógeno a 1 atm es de unos -252.8°C . Esa es la máxima temperatura a la que el hidrógeno existe como líquido a presión ambiente, y que por tanto debe ser mantenida para poder almacenarlo en ese estado. Esto presenta dos problemas: alcanzar esa temperatura y mantenerla (Linares Hurtado & Moratilla Soria, 2007).

1.3.1.3 Químico

Una de las propiedades del hidrógeno, es la posibilidad de incorporar hidrógeno en compuestos químicos y que pueda ser “liberado” posteriormente para su uso. Esto no es, ni más ni menos, que una forma también de almacenar al hidrógeno. Uno de los grupos de compuestos que ha despertado mayor interés es el grupo de los hidruros metálicos. El almacenamiento en hidruros metálicos se realiza por medios químicos, bien estableciéndose un proceso de adsorción o de desorción. En el proceso de adsorción es preciso reducir la temperatura y retirar calor del hidruro, favoreciéndose así el proceso de carga de hidrógeno en el hidruro. Por el contrario, en el proceso de desorción es preciso calentar el hidruro y operarlo a una temperatura elevada, de modo que se favorece el proceso de liberación del hidrógeno contenido en el hidruro.

El almacenamiento en hidruros tiene una capacidad muy elevada de almacenamiento por volumen de hidruro de metal, llegando a ser el doble de la densidad en hidrógeno líquido aunque a temperatura ambiente la densidad en peso se sitúa por debajo del 2% (Linares Hurtado & Moratilla Soria, 2007). Desafortunadamente, este almacenamiento es bastante pesado y por lo tanto no pueden ser utilizados en aplicaciones móviles. Es una de las razones por las que hoy en día, este tipo de almacenamiento se encuentra en los submarinos.

CAPÍTULO 1.- Introducción

Otros métodos estudiados consisten en el empleo de un sólido poroso para adsorber el hidrógeno en él, presentando este procedimiento la ventaja de reducir drásticamente la presión de almacenamiento, que es la desventaja del hidrógeno comprimido y de los hidruros. Algunos son: Los nanotubos de carbono, descubiertos durante la investigación de fullerenos en 1991, otro tipo de moléculas con la capacidad de “jaula”, como los clatratos, que son moléculas de agua que bajo ciertas condiciones de presión y temperaturas son capaces de encerrar a otras. Y los más reciente es la incorporación de hidrógeno en estructuras nanoporosas de moléculas organometálicas a temperatura ambiente. Estas moléculas podrían ser mucho más baratas y más fácilmente escalables que los hidruros metálicos y los nanotubos, aunque es preciso desarrollar métodos que consigan una síntesis eficiente de estos materiales (Gutierrez Jodra, 2005).

Tabla 1. 1.- Cuadro resumen de almacenamiento del hidrógeno según su estado de agregación

Estado del hidrógeno	Tipo de almacenamiento	
Gaseoso	Depósito	Presión alta
		Presión baja
	Absorción	Carbón
		Hidrocarburos líquidos
	Adsorción	Carbón activo
		Nanotubos
	Químico	LiAlH ₄ ; LiBH ₄ ; NaAlH ₄ ; NaBH ₄ ; KNH ₄ ; MgH ₂ ; FeTiH _{1,7} ; LaNi ₅ H ₆ ; BaReH ₉ ; MgNiH ₂
	Líquido	Depósitos criogénicos

1.3.2 Transporte

En principio, el hidrogeno puede ser transportado en estado gaseoso (a presión) o líquido (criogénico), pudiendo distribuirse a través de tuberías o mediante camiones, barcos o trenes, que incorporan alguno de los métodos de almacenamiento vistos con anterioridad. En todo caso, en ellos las presiones de transporte no son muy altas, dependiendo principalmente de la distancia y del uso final del hidrógeno. En la medida en que se avance en la sociedad del hidrógeno y su uso energético se generalice se podrá pasar a un transporte masivo canalizado, hoy día reservado a los grandes consumidores. Desde hace unos 50 años existen unos 1500 km de “hidrogenoductos” en Estados Unidos, Alemania y Francia (Hybridos y Eléctricos, 2019), principalmente. Los gaseoductos convencionales para gas natural admiten una mezcla de hidrógeno en el gas natural de entre el 5 y el 30%. La construcción de gaseoductos para hidrógeno no supone grandes inconvenientes técnicos ni económicos. Se ha propuesto que, para acelerar el proceso de establecer un sistema general, se empleasen algunos de los actuales gasoductos, tras modificar algunos componentes como los compresores, y observar el comportamiento del acero de las conducciones por su posible fragilización.

1.3.3 Distribución

La distribución es el proceso de puesta a disposición del usuario final del hidrógeno. Actualmente, se realiza desde tanques a presión en el punto de suministro. En el futuro, cuando se generalice el uso del hidrógeno en la llamada «sociedad del hidrógeno», se diseñarán sistemas de interconexión por tubería que lo hagan llegar a los hogares (similar a las actuales conexiones de gas natural), y también estaciones de servicio de hidrógeno -«hidrogeneras »-, que permitirán una rápida recarga de cualquier vehículo propulsado por hidrógeno. En 2018 se construyeron en todo el mundo 48 estaciones de carga para vehículos propulsados por hidrógeno, 17 de ellas en *Alemania*. La web *H2Stations.org* (Hybridos y Eléctricos, 2019) ha elaborado un mapamundi evaluando el crecimiento que experimentaron las instalaciones para la recarga de un tipo de combustible que según las perspectivas del mercado podría competir directamente con el coche eléctrico. En especial en mercados como *Japón*, que continúa teniendo el mayor número de puntos (96), seguido de *Alemania*, que gracias al crecimiento del pasado año

suma ya 60 estaciones y de *EEUU*, que cuenta con 42. Según el informe, actualmente hay un total de 152 estaciones de hidrógeno en Europa, 136 en Asia y 78 en América del norte. Del total de 369 estaciones, 273 son públicas. (Híbridos y Eléctricos, 2019).

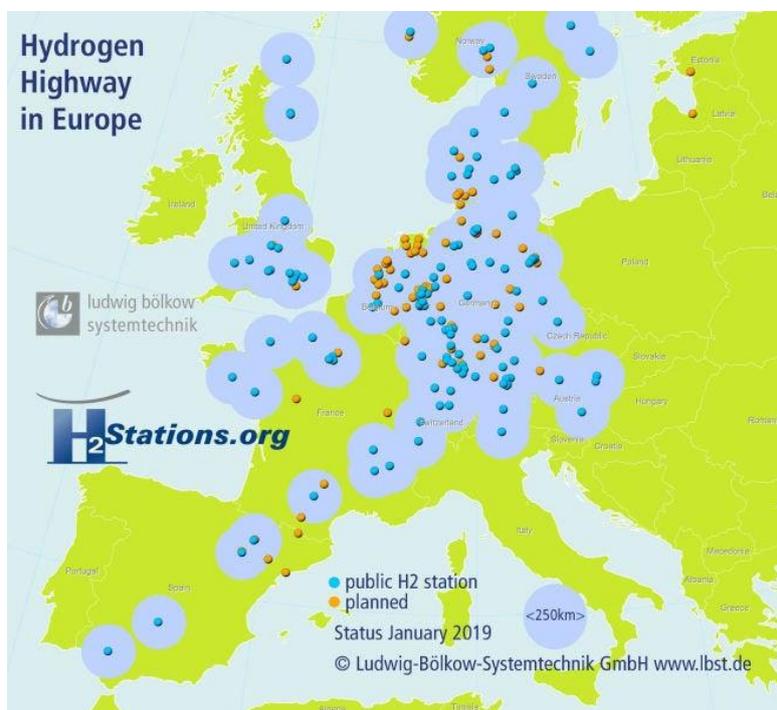


Figura 1. 4.-Estaciones de hidrógeno en Europa (Híbridos y Eléctricos, 2019) (abril 2020).



Figura 1. 5.-Estaciones de hidrógeno en el mundo (Híbridos y Eléctricos, 2019) (abril 2020).

1.4 Tecnologías o procesos avanzados de oxidación (TAOs, PAOs)

Las Técnicas Avanzadas de Oxidación (TAOs) o Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs), se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores (Glaze, Kang, & Chapin, 1987; Huang, Dong, & Tang, 1993), quienes definieron los PAOs como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. Algunas TAOs, como la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas avanzadas, recurren además a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados (Xavier Domènech, Wilson F. Jardim y Marta I. Litter, Benigno Sánchez , Ana Isabel Cardona, 2001).

1.4.1 Clasificación, ventajas y eficiencia de las TAOs

Las tecnologías avanzadas de oxidación más conocidas pueden clasificarse en procesos no fotoquímicos y en procesos fotoquímicos, las más comunes se exponen en la Tabla 1. 2, divididas principalmente en dos bloques, a la izquierda los no fotoquímicos y a la derecha los que si son procesos fotoquímicos.

Tabla 1. 2- Las Tecnologías avanzadas de oxidación (Xavier Domènech, Wilson F. Jardim y Marta I. Litter, Benigno Sánchez , Ana Isabel Cardona, 2001).

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)	Oxidación en agua sub/y supercrítica
Ozonización con peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)	Procesos fotoquímicos
Procesos Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) y relacionados	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Oxidación electroquímica	UV/ peróxido de hidrógeno

CAPÍTULO 1.- Introducción

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones	UV/O ₃
Plasma no térmico	Foto-Fenton y relacionadas
Descarga electrohidráulica - Ultrasonido	Fotocatálisis heterogénea

Las ventajas más destacadas de las tecnologías avanzadas de oxidación son las resumidas a continuación (Xavier Domènech, Wilson F. Jardim y Marta I. Litter, Benigno Sánchez, Ana Isabel Cardona, 2001):

- No solo cambian el estado de fase del contaminante (como sucede en el arrastre con aire o cuando es tratado con carbón activado), sino que lo transforman químicamente.
- Generalmente se puede lograr una mineralización completa (destrucción) del contaminante. Sin embargo, las técnicas convencionales que no utilizan especies muy fuertemente oxidantes no consiguen oxidar completamente la materia orgánica.
- Normalmente no producen lodos, los cuales requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- Son muy útiles para tratar contaminantes refractarios que se resisten a otros métodos de tratamiento, principalmente los biológicos.
- Muy útil para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, ppb).
- No se forman subproductos de reacción, y si se forman, su concentración es muy baja.
- Ideales para reducir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
- Por lo general, son capaces de mejorar las propiedades organolépticas del agua tratada.
- Suelen consumir mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).
- Permiten que los contaminantes refractarios se conviertan en productos tratables mediante métodos más económicos, como puede ser, el tratamiento biológico.
- Pueden eliminar efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

CAPÍTULO 1.- Introducción

La alta eficiencia de estas técnicas se debe a que los procesos involucrados poseen una mayor factibilidad termodinámica y una velocidad de oxidación muy incrementada por la participación de radicales, principalmente el radical hidroxilo, HO[•]. Esta especie posee propiedades adecuadas para atacar a casi todos los compuestos orgánicos y la velocidad de reacción es 10⁶-10¹² veces más rápido que otros oxidantes, como el O₃. La Tabla 1. 3, que presenta potenciales de oxidación de distintas especies, muestra que después del flúor, el HO[•] es el oxidante más energético.

Tabla 1. 3 - Potenciales de algunos agentes oxidantes con respecto al Electrodo Normal de Hidrógeno, ENH.

Especie	E ⁰ (V, 25°C, respecto al ENH)
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

1.4.2 Fotocatálisis heterogénea

En esta Tesis Doctoral nos centraremos en la *fotocatálisis heterogénea*. Este proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha). En la interfase entre sólido excitado y la suspensión, tienen lugar las reacciones de destrucción o eliminación de los contaminantes, esto sucede sin que el catalizador sufra cambios químicos. La excitación del semiconductor se puede dar de dos formas:

- Excitando directamente el semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso.
- Excitando inicialmente las moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor.

Para comprender la importancia del semiconductor en la fotocatálisis heterogénea, primero se ha de entender el concepto de semiconductor, ya que, de acuerdo con la física del estado sólido, y de acuerdo con la discusión anterior, son materiales que tienen grupos de estados de energía llenos, banda de valencia (B.V.), y vacíos, bandas de conducción (B.C.). Estas bandas de energía están separadas por una pequeña área en la que no es posible la permanencia de ningún electrón debido a la ausencia de estos estados de energía, esta zona que se denomina banda prohibida o band gap. El tamaño de este desnivel energético establece la sensibilidad del semiconductor a la irradiación con una cierta energía o longitud de onda. Tal y como se muestra en la Figura 1. 6 si el valor del band gap es mayor que 4 eV, es un dieléctrico o aislante, si es cercano o igual a cero, es un conductor (metal); si se encuentra entre 1 y 4 eV, es un semiconductor (Rodríguez, Candal, Estrada, & Blesa, 2005).

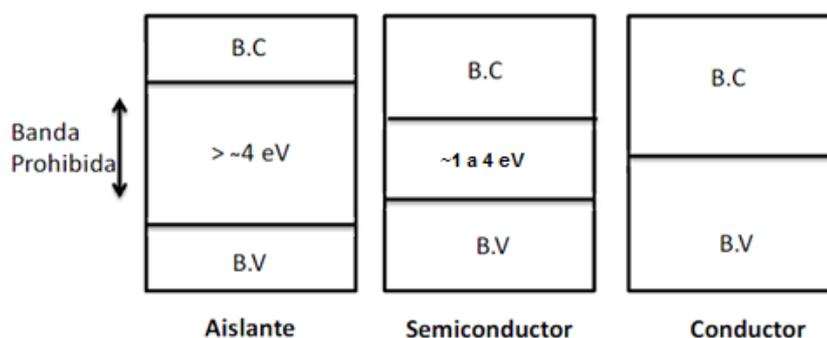


Figura 1. 6 - Esquema de las características electrónicas de los materiales sólidos. Fuente: (Rodríguez et al., 2005)

En la Figura 1. 7. Se muestra el procesos químico que ocurren en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética. En estas condiciones, se crean pares electrón-hueco cuya vida media está en el rango de los nanosegundos; en ese tiempo deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas. Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y reaccionar con especies en la superficie se recombinan disipando energía. La recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula. El proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante y el reductor.

Existen varios materiales con propiedades adecuadas que pueden usarse como catalizadores y llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas como, por ejemplo, TiO_2 , ZnO , CdS , óxidos de hierro, WO_3 , ZnS , etc. Estos materiales son económicamente asequibles, e incluso muchos de ellos participan en procesos químicos en la naturaleza. Además, la mayoría de estos materiales pueden ser excitados con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310 \text{ nm}$), lo que aumenta su interés, ya que, hace posible el aprovechamiento de la luz solar. Hasta el momento, los fotocatalizadores más investigados son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha, y especialmente el TiO_2 , el cual cuenta con una elevada estabilidad química que lo hace adecuado para trabajar en un amplio rango de pH, también es capaz de generar transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano (UV-A) (Xavier Domènech, Wilson F. Jardim y Marta I. Litter, Benigno Sánchez , Ana Isabel Cardona, et all , 2001).

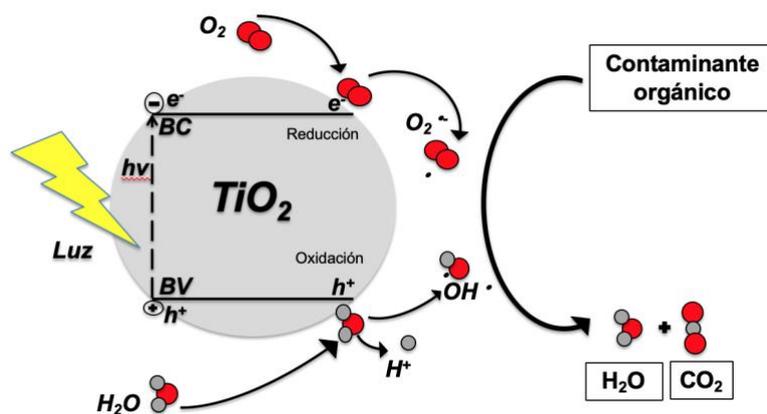


Figura 1. 7 – Proceso que ocurre en la superficie del semiconductor bajo iluminación

La fuerza impulsora del proceso de transferencia electrónica en la superficie del semiconductor es la diferencia de energía entre los niveles del semiconductor y el potencial redox de las especies adsorbidas. En la Figura 1. 8 se muestran los procesos termodinámicamente posibles que ocurren en la interfaz: los huecos fotogenerados dan lugar a la reacción de oxidación $Red_2 \rightarrow Ox_2$, mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar al proceso $Ox_1 \rightarrow Red_1$ (Xavier Domènech, Wilson F. Jardim y Marta I. Litter, Benigno Sánchez , Ana Isabel Cardona, 2001). Los semiconductores más comunes tienen bandas de valencia con potencial oxidante (+1 a +3.5 V) y bandas de conducción moderadamente reductoras (+0.5 a -1.5 V). Así pues, en presencia de especies redox adsorbidas en la partícula de semiconductor y bajo iluminación UV, ocurren simultáneamente reacciones de oxidación y de reducción en la superficie del semiconductor (Fujishima, Akira, Tata N. Rao, 2000).

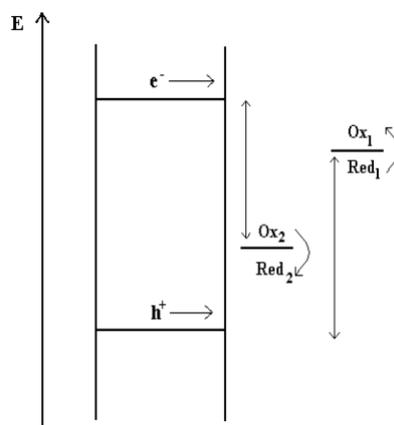


Figura 1. 8 – Proceso *redox* que se da en la superficie del semiconductor bajo iluminación (Xavier Domènech, Wilson F. Jardim y Marta I. Litter, Benigno Sánchez , Ana Isabel Cardona, 2001)

De acuerdo con la Figura 1. 8, el aceptor de electrones (fotoelectrón) u oxidante, puede ser cualquier especie presente que, con el potencial redox adecuado, experimente, espontáneamente, la reducción. El donante de electrones o reductor puede ser cualquier sustancia presente que, con el valor del potencial redox requerido, se oxida al transferir un electrón al hueco fotogenerado. De esta forma, el sistema “recupera” su estado de carga inicial, antes de la fotodisociación, pero sin que se produzca recombinación. En este sentido, se ha logrado el aprovechamiento de la foto-excitación de la partícula de TiO₂ para provocar las reacciones que interesan que se produzcan. El aceptor de fotoelectrones y el donante de electrones pueden ser especies de muy diversa naturaleza, lo importante es que tengan el nivel de potencial redox en el rango de los niveles de energía de la BC y de la BV (Xavier Domènech, Wilson F. Jardim y Marta I. Litter, Benigno Sánchez , Ana Isabel Cardona, 2001). En la Figura 1. 9 se muestra esquemáticamente el potencial redox correspondiente a la banda de valencia y a la banda de conducción de diferentes semiconductores. Estos niveles son expresados en eV o en voltios respecto al potencial del electrodo normal de hidrógeno, ENH.

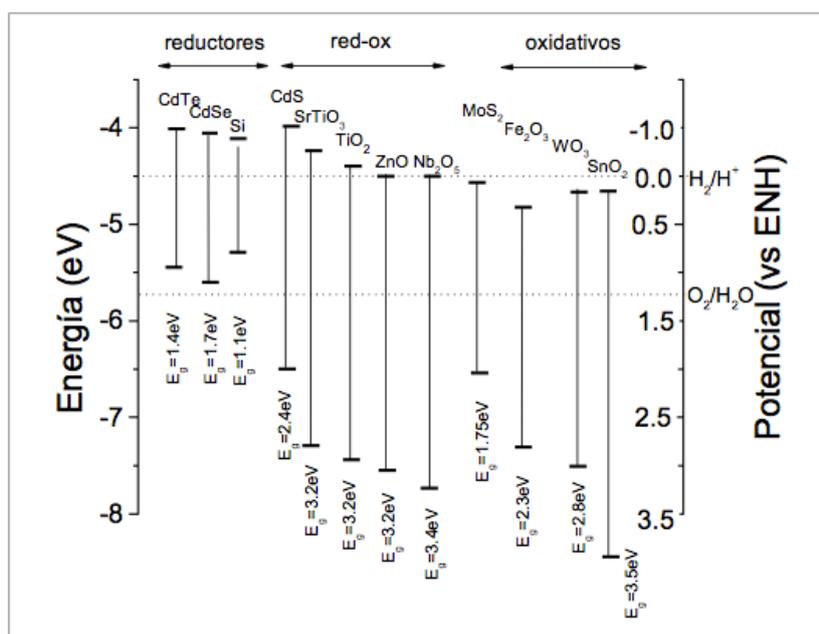


Figura 1. 9 - Niveles de energía de algunos fotocatalizadores y redox del agua (Rodriguez et al., 2005).

La eficacia de la reacción fotocatalítica depende de varios factores. Uno de los aspectos más críticos es la alta probabilidad de recombinación electrón-hueco, que compite con la separación entre las cargas fotogeneradas. Por otro lado, dado que no hay

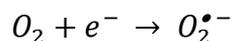
una separación física entre los sitios de las reacciones anódicas (oxidación por huecos) y catódicas (reducción por electrones), pueden tener importancia las reacciones inversas. Una de las limitaciones más severas de la fotocatalisis heterogénea, es la baja eficiencia bajo luz visible. Es por esta razón, que para aumentar la eficiencia del proceso fotocatalítico, se suelen utilizar diversas estrategias (Xavier Domènech, Wilson F. Jardim y Marta I. Litter, Benigno Sánchez, Ana Isabel Cardona, 2001):

- *Modificación del semiconductor:* ya sea para extender su respuesta a radiaciones de mayor longitud de onda o bien para incrementar la eficiencia en la separación electrón-hueco y minimizar su recombinación. La separación más efectiva de las cargas fotogeneradas puede conseguirse, por ejemplo, por medio de la deposición de metales en la superficie del semiconductor. La presencia de depósitos metálicos en la superficie del semiconductor suele alterar las propiedades eléctricas de éste, creando nuevas interfaces de tipo metal-semiconductor. Otro aspecto muy investigado ha sido el dopado del semiconductor con impurezas de metales de transición.
- *Uso de un sistema de semiconductores acoplados:* cuando la iluminación de uno de los dos produce una respuesta en el otro semiconductor o en la interfaz entre los dos. Como resultado se logra aumentar la eficiencia de separación de las cargas fotogeneradas y ampliar la respuesta a irradiaciones menos energéticas.
- *Uso de fotocatalizadores soportados, con aplicación de potenciales eléctricos:* de esta forma, se separan las reacciones anódicas y catódicas, y se reduce drásticamente la recombinación electrón-hueco.

A pesar de sus limitaciones, los procesos fotocatalíticos basados en el material más común, el dióxido de titanio (TiO_2), han alcanzado un alto grado de madurez tecnológica. Aunque el rendimiento cuántico (número de eventos producidos por fotón absorbido) suele ser bajo en términos de conversión química, las tasas de rendimientos obtenidos, en términos de conversión en función del tiempo, obtenido aprovechando la luz solar o iluminación con lámparas, son suficientemente elevados para la mayoría de los casos (Hoffmann, Martin, Choi, & Bahnemann, 1995).

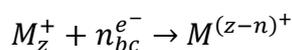
Después de que los huecos migren a la superficie, reaccionan con sustancias adsorbidas, en particular con el agua o los iones OH^- adsorbidos, generando radicales HO^\bullet

y/u otros radicales. Por tanto, la fotocatalisis y otras TAOs comparten la característica de involucrar radicales hidroxilos en el mecanismo de reacción. Por lo general, en aplicaciones ambientales, los procesos fotocatalíticos se llevan a cabo en un ambiente aeróbico, por lo que el oxígeno adsorbido es la principal especie aceptora de electrones (Heath, 1956):



Ecuación 1. 1

Si el agua contiene iones metálicos nobles o pesados, los electrones de la banda de conducción pueden reducirlos a un estado de oxidación más bajo, e incluso precipitarlos como metales sobre el semiconductor (Yuegang & Jürg, 1992):



Ecuación 1. 2

La viabilidad de este método depende principalmente de la estabilidad del semiconductor, lo que limita severamente la elección de los materiales.

Además de las características del semiconductor a utilizar, existen otras variables determinantes para el proceso, como pueden ser:

- *El pH:* afecta las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto que reacciona, y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de eliminación y en la tasa de degradación. El control del valor del pH es muy importante para lograr resultados reproducibles y optimizados.
- *Temperatura:* con la variación de la temperatura del sistema, la velocidad de las reacciones fotocatalíticas, no se modifica apreciablemente, incluso en ensayos llevados a cabo utilizando radiación solar. Esta conducta es típica en reacciones iniciadas fotoquímicamente, por absorción de un fotón.
- *Intensidad de la radiación:* el cambio de un orden parcial de 1 a 0.5 significa que la recombinación de e^-_{bv} y h^+_{bc} comienza a limitar el aprovechamiento de los fotones disponibles, y el cambio a un orden cero indica que la matriz no puede generar más pares incluso si la intensidad de la radiación aumenta.

- *Diseño del reactor:* los parámetros derivados del diseño y del tipo de reactor, evidentemente juegan un papel importante en el resultado final de la reacción. Factores como la geometría, la óptica, distribución de luz, tipo de flujo, etc., influirán en el rendimiento final del mismo.
- *Naturaleza y concentración del contaminante:* Una de las ecuaciones más usadas y sencillas para describir la cinética del proceso fotocatalítico es la de Langmuir-Hinshelwood:

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{inicial} = \frac{-k \cdot K \cdot C}{(1 + K \cdot C)}$$

Ecuación 1. 3

donde:

K : Constante de adsorción

k : Constante específica de velocidad

C : Concentración del sustrato, contaminante o agente de sacrificio

Esta ecuación inicial modeló un mecanismo de reacción que involucra un pre-adsorción previa al equilibrio y una reacción superficial lenta. Se ha demostrado que otros mecanismos también pueden conducir a esta ecuación, que debe verse como una ecuación empírica y sencilla que permite modelar el comportamiento del sistema. La ecuación (Ecuación 1. 3) es una función implícita de la concentración, que representa la transición gradual desde un comportamiento de primer orden a otro de orden cero a medida que aumenta la concentración, C .

En relación con la fuente de luz óptima para la fotocatalisis heterogénea, la radiación aprovechable del sol es la UV, o bien, fuentes artificiales empleando lámparas comerciales de arco de mercurio, xenón, etc. Más precisamente, se sabe que la potencia de la radiación del sol es de $3.8 \cdot 10^{23}$ kW, de los cuales la Tierra intercepta alrededor de $1.7 \cdot 10^{14}$ kW. La mayor parte de esta energía llega a la Tierra por radiación, y el 99% de ésta se encuentra comprendida entre 276 y 4960 nm. Del total de la energía asociada a la radiación solar, tomando el espectro considerado como patrón por la ASTM (American

Society for Testing Materials) normalizado a $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, el 7.82% de la radiación es UV con longitud de onda menor a 400 nm, el 47.33% se corresponde con luz que cae dentro del espectro visible, y el 44.85% restante es debido a la radiación infrarroja de longitud mayor que 700 nm (Restrepo Vásquez, 1999). La fracción más importante para la fotocatalisis heterogénea es la UV. La atmósfera terrestre filtra proporcionalmente mucho más a esta radiación UV que a la correspondiente a otras longitudes de onda. El ozono estratosférico es el principal causante de este “filtrado” o absorción en la atmósfera terrestre. La radiación UV se divide en tres franjas según la longitud de onda: UVA (400 – 315 nm), UVB (315 – 280 nm) y UVC (< 280 nm) (Legrini, Oliveros, & Braun, 1993).

Como se mencionó anteriormente, el TiO_2 es un semiconductor que juega un papel relevante en la fotocatalisis heterogénea, donde se destaca su uso debido a la capacidad de activación de la superficie del semiconductor, la generación del par (e^- , h^+), así como la generación del radical hidroxilo. Pero a continuación se va a estudiar la importancia de la energía incidente en el sistema UV que activa la reacción (Restrepo Vásquez, 1999). El TiO_2 utiliza la región del espectro de la luz UV en la zona de $\lambda < 387 \text{ nm}$, lo que se corresponde con un desnivel energético entre la banda de valencia y la de conducción del semiconductor, o band-gap, de 3.2 eV.

$$E_{BG} (eV) = \frac{1240}{\lambda (nm)}$$

Ecuación 1. 4

La cantidad energética producida por los fotones UV que inciden sobre la superficie del semiconductor es suficiente para generar el par (e^- , h^+) y dar lugar, si no hay recombinación, a las reacciones redox con la materia orgánica presente en el medio, y con otras especies. El TiO_2 es el semiconductor más usado como fotocatalizador es un compuesto muy estable y de una gran fotoactividad (Portillo, 2013; Restrepo Vásquez, 1999). No obstante, el valor que se ha dado a partir de la Ecuación 1. 4 para la energía de la banda prohibida, E_{BG} , corresponde más bien a una de las cuatro estructuras polimorfas del TiO_2 , concretamente a la de la fase cristalina denominada anatasa. En efecto, hay cuatro estructuras que se corresponden con las siguientes denominaciones: Anatasa (tetragonal), Rutilo (tetragonal), Brookita (orto-rómbica) y TiO_2 (B) (monoclínica). De

todas estas fases, las que presentan mayor actividad fotocatalítica son las fases anatasa y rutilo. Las diferencias en la red cristalina de estas dos fases del TiO_2 producen diferentes densidades y estructuras de las bandas electrónicas, dando lugar a dos valores de band-gap diferentes: Anatasa, 3.2 eV; y rutilo, 3.02 eV. Aplicando la Ecuación 1. 4 es posible entonces determinar los valores umbral de longitudes de onda para ambas fases, respectivamente, 387 y 410 nm (Akira Fujishima, Kazuhito Hashimoto, 2001).

En las fases activas, anatasa y rutilo, la base del bloque estructural consiste en un átomo de titanio rodeado de seis átomos de oxígeno en una configuración octaédrica más o menos distorsionada (tetragonal). En la Figura 1. 10, se exponen las tres estructuras de las fases polimorfas del TiO_2 más habituales, las estructuras se han reconstruido a partir de un programa cristalográfico con los datos obtenidos de archivos en formato CIF a partir del repositorio gratuito de la *Crystallography Open Database* (González Díaz, 2015). En la figura mencionada, se representa el oxígeno mediante esferas rojas, en azul celeste el Ti, y los átomos en amarillo señalan determinados ángulos de enlace en las estructuras (b) y (c). Al mismo tiempo, se muestran algunas distancias de enlace y los parámetros de la celda unitaria (a , b y c) además de la orientación relativa para cada estructura.

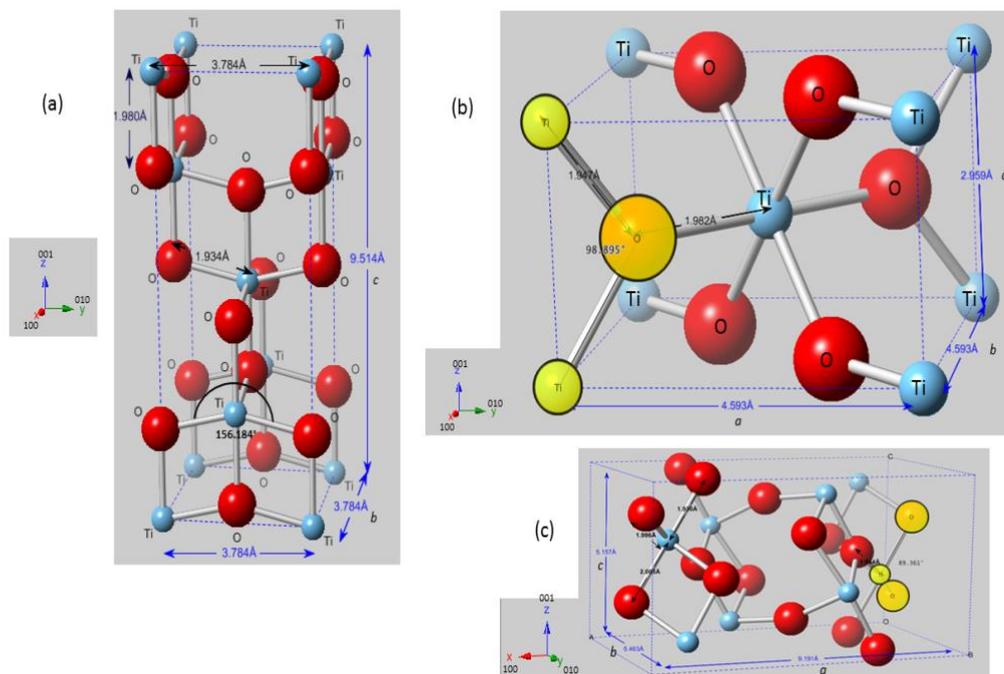


Figura 1. 10 - Estructuras cristalinas del TiO_2 reconstruidas a partir de los datos de difracción de rayos X de muestras de polvo. (a) Anatasa (tetragonal), (b) Rutilo (tetragonal) y (c) Brookita (orto-rómbico). Fuente: (González Díaz, 2015)

1.4.3 Water-Photo-Splitting o Reformado Catalítico.

La línea que aquí nos ocupa consiste en la producción de hidrógeno mediante una reacción conocida con el nombre de *Photo-Splitting del agua*, *Water-Photo-Splitting* o como es más correcto llamarla en los últimos tiempos, *Reformado Fotocatalítico*. (Lee, Park, & Kang, 2013; Pulido Melián et al., 2013). De la plataforma de Recursos Científicos del FECYT, se han obtenido los datos sobre las publicaciones científicas sobre fotocatalisis y Water-Photo-Splitting desde 2010 hasta 2019 (Figura 1. 11), en ésta, se puede apreciar cómo han ido aumentando dichas publicaciones, puesto que está considerada como una opción mucho más respetuosa con el medio que nos rodea además de aprovechar los recursos naturales como puede ser la luz solar.

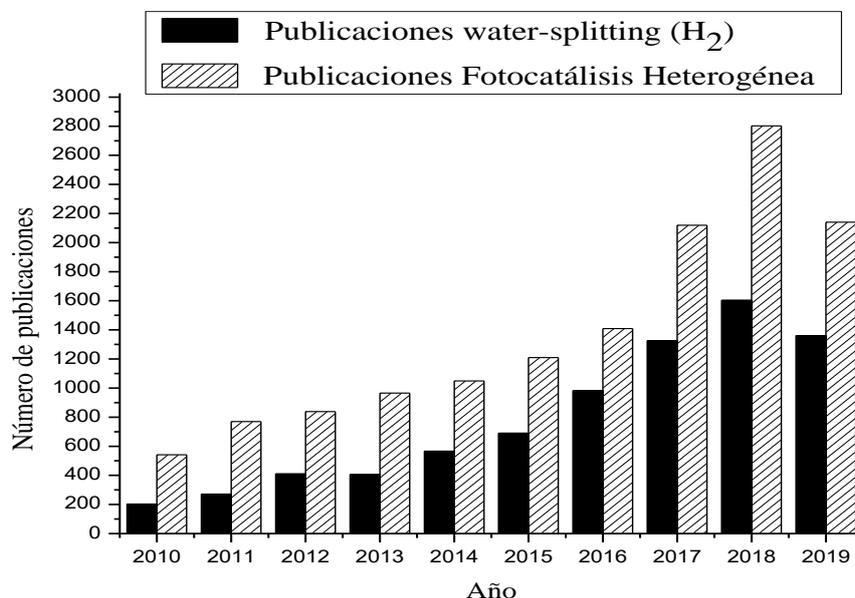


Figura 1. 11- Número de publicaciones científicas de Fotocatalisis Heterogénea y *Water-Splitting*.
Fuente: Recursos Científicos (FECYT)

El uso de energías renovables, como la luz solar, y catalizadores adecuados para producir hidrógeno debería ser una de las principales formas de obtener energía en el futuro. La clave para seguir desarrollando esta tecnología estaría en crear semiconductores que actúen como fotocatalizadores y que favorezcan la descomposición de la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno moleculares (*reformado catalítico*). Desde los trabajos de Fujishima y Honda (Fujishima, A., and Honda, 1972) se han realizado muchos esfuerzos en la investigación para poder producir hidrógeno molecular por

fotocatálisis empleando luz UV y/o visible. Estos esfuerzos se han dirigido a sintetizar semiconductores con modificaciones químicas que permiten adaptar la estructura electrónica del semiconductor, y así facilitar el proceso de separación de cargas en el fotocatalizador. También hay que tener en cuenta de los diferentes agentes de sacrificio y *captadores de electrones* que favorecen la escisión de la molécula de agua.

Esta reacción no es otra cosa que la liberación de hidrógeno por medio de electrones generados por la radiación UV/Vis incidente sobre un semiconductor. Los electrones fotogenerados se transfieren a los iones hidronio en la disolución. Además, es necesario que en el medio se eliminen los aceptores de electrones fotogenerados que pueden competir con los iones hidronio. Uno de estos competidores es el oxígeno del aire, éste retira los electrones transformándose en radical superóxido, luego en hidroperóxido (su ácido conjugado de Brönsted) y, finalmente, en peróxido de hidrógeno. Este último, deriva en la producción de radicales hidroxilos con alto poder oxidante. Este enfoque fotocatalítico, constituye uno de los fundamentos principales de la mayor aplicación de la fotocatalisis heterogénea: la eliminación de sustancias orgánicas contaminantes presentes en los sistemas acuosos o gaseosos mediante oxidación. En este caso, se quiere derivar a los electrones fotogenerados hacia un camino diferente que nos conduzca a la producción de hidrógeno, mediante la foto-reducción de los iones hidronio del medio. Es por esto, que se debe eliminar el oxígeno presente antes de proceder a la iluminación. Y así poder garantizar una concentración de iones hidronio en el medio que sea lo suficientemente grande como para que la producción derivada de hidrógeno sea aceptable.

Por otro lado, es necesario resolver el problema de la recombinación. Este proceso inverso a la foto-disociación, que opera en el semiconductor bajo iluminación, donde la unión de los electrones fotogenerados con sus correspondientes *vacantes o huecos*, transcurre con la liberación de energía absorbida durante la foto-disociación en forma de calor. Esta recombinación se puede minimizar incorporando en el medio acuoso sustancias que desarrollen una alta capacidad de combinarse con los huecos del semiconductor como, por ejemplo, agregar metanol como agente de sacrificio.

1.4.4 Producción de hidrógeno a partir de metanol

El TiO_2 es el semiconductor que ha despertado mayor interés en fotocatalisis debido a su estabilidad química, bajo coste y alta fotoactividad (Chen & Mao, 2007) de acuerdo a la extensa literatura que recoge sus estudios de caracterización y de aplicación (Di Paola et al., 2008). Son muchos los estudios que partiendo de este semiconductor pretenden hacerle modificaciones para obtener todavía mejores fotocatalizadores. Normalmente, estas modificaciones consisten en dopados catiónicos y aniónicos (Asahi, Morikawa, Ohwaki, Aoki, & Taga, 2001; Khan, Al-Shahry, & Ingler, 2002; Ohno et al., 2004) o en depósitos superficiales. Tradicionalmente estos depósitos suelen consistir en metales nobles como Pt, Au y Ag, (E.P. Melián et al., 2013; Wu et al., 2008) que han demostrado muy buenos resultados, aunque también existen otros como Ce, La, (Lin & Yu, 1998) pero, debido a sus altos costes supondrían un freno para el desarrollo a nivel de aplicación de la fotocatalisis en general. Es por tanto, que cada vez son más los estudios que pretenden abaratar empleando otros metales más comunes como los correspondientes a los elementos de transición, mayormente en forma de sus óxidos, son pues, Ni, Cu (Bandara, Udawatta, & Rajapakse, 2005; E. Pulido Melián et al., 2014; Wonyong Choi, Andreas Termin, 1994; Yu, Hai, & Cheng, 2011).

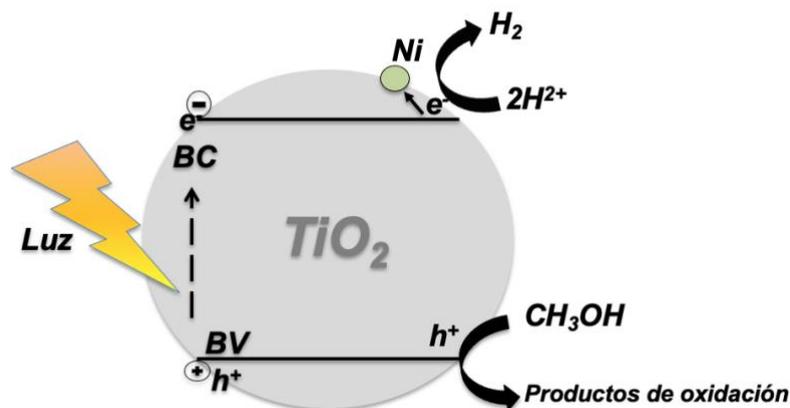
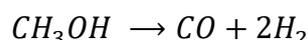


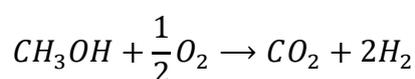
Figura 1. 12 - Mecanismo fotocatalítico que ocurre en la superficie del semiconductor con base de TiO_2 cuando es modificado superficialmente con níquel en presencia de iluminación , ausencia de oxígeno y metanol como agente de sacrificio

Estas modificaciones principalmente persiguen impedir la recombinación electrón-hueco (e^-/h^+) y mejorar el band gap o la fotosensibilidad para ser fotoactivos en el visible. Incluso, hay muchos estudios en los que se añade más de un elemento (Zhang & Liu, 2008). Hay investigaciones recientes acerca de la sinergia de los semiconductores tipo p y tipo n que presentan importantes propiedades eléctricas y ópticas. Los composites de dichos óxidos semiconductores tipo p y tipo n parecen mejorar la separación de los electro-hueco fotogenerados. El TiO_2 -NiO es un ejemplo de ello. En la literatura hay información disponible en cuanto a su actividad fotocatalítica en degradaciones en presencia de oxígeno de compuestos orgánicos en fase acuosa con muy buenos resultados (Chou, Lin, Yang, & Liu, 2011; Devi, Kottam, Murthy, & Kumar, 2010; Ku, Lin, & Hou, 2011; Nakhate et al., 2010; Woo, Kim, Kim, & Rhee, 2007) sin embargo, existe escasez de estudios en cuanto a su aplicación en producción de hidrógeno.

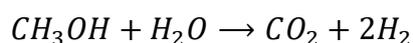
El hidrógeno puede obtenerse por tres procesos diferentes a partir del metanol (agente de sacrificio), descomposición (Ecuación 1. 5), oxidación parcial (Ecuación 1. 6) y reformado con vapor de agua (Ecuación 1. 7):



Ecuación 1. 5



Ecuación 1. 6



Ecuación 1. 7

La descomposición de metanol (Ecuación 1. 5) produce H_2 y monóxido de carbono. Es una reacción importante debido a sus potenciales aplicaciones en las tecnologías del futuro. Una gran variedad de catalizadores ha sido desarrollada para la descomposición de metanol (Imamura et al., 1999; N. Kruse, G.-K. Chuah, G. Anend, 1987; Wang & Masel, 1991; Wickham, Logsdon, Cowley, & Butler, 1991; Yasuo Saitoh, Satoshi Ohtsu Makie, Takashi Okada, Kenji Satoh, Norio Tsuruta, 1990). De entre ellos los catalizadores a base de Ni y metales preciosos como el Pt o Pd soportados en Al_2O_3 y

SiO₂ parecen ser los más eficientes. Aunque se han utilizado oros soportes como el TiO₂ y el ZrO₂, no hay muchos informes sobre catalizadores soportados en CeO₂ (Li, Domen, Maruya, & Onishi, 1990). Imamura y colaboradores (Imamura et al., 1999) estudiaron la descomposición de metanol en catalizadores de Pt, Pd, Ru y Rh soportado en CeO₂. Ellos observaron que a 230 °C los catalizadores de Rh y Pt alcanzan el 100% de conversión en la descomposición del metanol, la selectividad hacia H₂ fue de 92 y 99% mientras que la selectividad hacia CO fue de 64 y 95%, respectivamente. Respecto a los catalizadores de Ru y Pd, éstos alcanzan el 100% de conversión a 270 °C y 280 °C, respectivamente. La selectividad de estos catalizadores fue 89 y 87% hacia H₂ y de 41 y 68% hacia CO. Para usos prácticos, las celdas de combustible requieren que la alimentación de hidrógeno contenga menos de 20 ppm de monóxido de carbono, ya que es un veneno para el ánodo de platino. De esta manera, un reformado adicional puede ser necesario para reducir la concentración del monóxido de carbono.

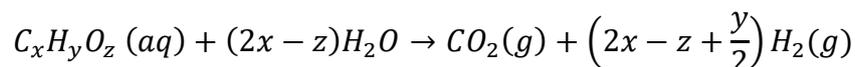
La oxidación parcial de metanol (Ecuación 1. 6) es una reacción exotérmica, por lo que no requiere suministro de energía externa durante la operación; sin embargo, el control de la temperatura puede resultar difícil. Esta reacción es también se considera como una forma de obtener H₂. En la oxidación parcial de metanol, dado que no hay intercambiador de calor externo, puede emplearse un reactor pequeño. Sin embargo, el H₂ producido es prácticamente la mitad al obtenido en el reformado de metanol y puede disminuir a través de una reacción de combustión con el oxígeno. Al igual que en el reformado de metanol, el CO₂ es un subproducto de la reacción (Fisher & Bell, 1998), pero es un 50% menor que el CO₂ producido por los motores de combustión interna.

La reacción de reformado de metanol (Ecuación 1. 7) utiliza agua como reactivo, dado su carácter endotérmico requiere el suministro de energía para que el proceso se lleve a cabo. A diferencia de la descomposición de metanol, esta reacción produce tres moles de H₂ y un mol de CO₂. En catalizadores a base de Cu se ha observado únicamente como productos de reacción al hidrógeno y dióxido de carbono sin la formación de CO. Esto es atribuido a que los intermediarios de la reacción (HCHO-formaldehído) reaccionan con el agua para producir directamente H₂ y CO₂ sin la formación de CO como subproducto (Agrell et al., 2003).

Cuando se utiliza metanol como agente de sacrificio en la fotocatalisis heterogénea para la producción de hidrógeno, el metanol también constituye la fuente de hidrógeno a través de un mecanismo de fotorreformado.

Dado que la producción de hidrógeno mediante fotocatalisis heterogénea prácticamente no se basa realmente en la división de moléculas de agua en hidrógeno y oxígeno, sino en el reformado de materia orgánica, ha pasado de denominarse *Water Photo-Splitting Reaction* a denominarse *Photocatalytic Reforming Reaction*, como se puede comprobar en las publicaciones más recientes (Chiarello, Ferri, & Selli, 2011; Fu et al., 2011; Gombac et al., 2010). De hecho, se ha comprobado que las velocidades de producción de hidrógeno son generalmente muchísimo más elevadas cuando en el medio hay sustancias orgánicas que las debidas a la ruptura de las moléculas de agua pura (Ahmad, Kamarudin, Minggu, & Kassim, 2015).

El proceso de reformado ideal se puede representar mediante la reacción química general:



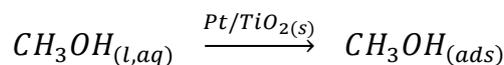
Ecuación 1. 8

De esta expresión podemos deducir que la reacción no solo consiste en la descomposición y mineralización del agente de sacrificio, sino también de la molécula de agua.

En base a los mecanismos propuestos por otros autores (Bahruji, Bowker, Davies, & Pedrono, 2011; Chiarello et al., 2011; Nomikos, Panagiotopoulou, Kondarides, & Verykios, 2014), se expone el mecanismo que trata de describir el proceso químico que tiene lugar durante la reacción fotocatalítica de producción de hidrógeno a partir del metanol y el fotocatalizador modificado con depósitos en superficie de Pt.

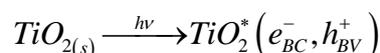
El mecanismo se puede resumir como sigue:

1. Adsorción del alcohol:

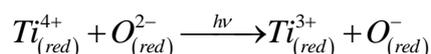


Ecuación 1. 9

2. Activación del semiconductor:



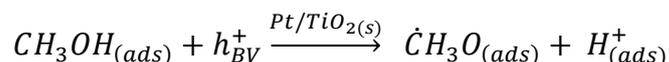
Ecuación 1. 10



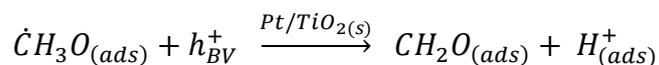
Ecuación 1. 11

Estas reacciones representan la fotoexcitación de la partícula de semiconductor (TiO_2^*). La Ecuación 1. 10 es la reacción de la fotodisociación condensada, mientras que la Ecuación 1. 11 muestra que la excitación del electrón se produce desde los oxígenos reticulares (banda de valencia, BV) hacia los átomos de Ti^{4+} (banda de conducción del semiconductor). Por tanto, tenemos por un lado la banda de conducción con el electrón fotogenerado (estados superficiales Ti^{3+} que son trampas de fotoelectrones), y el hueco fotogenerado representado por un estado superficial de oxígeno univalente.

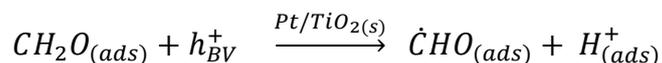
3. Disociación del alcohol:



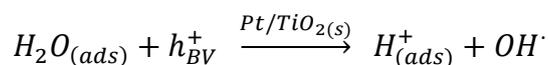
Ecuación 1. 12



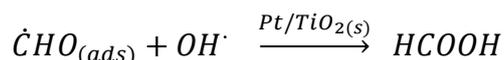
Ecuación 1. 13



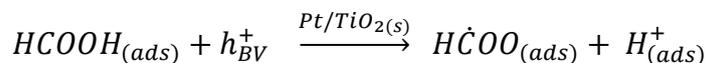
Ecuación 1. 14



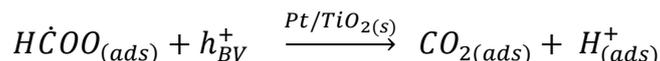
Ecuación 1. 15



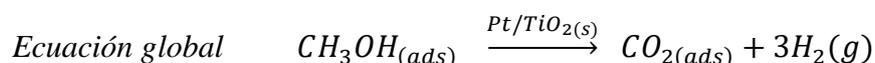
Ecuación 1. 16



Ecuación 1. 17

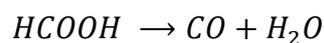


Ecuación 1. 18



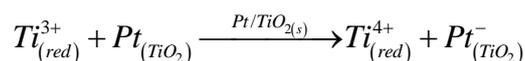
Ecuación 1. 19

En este mecanismo tiene lugar la adsorción disociativa del alcohol primario sobre el fotocatalizador modificado con Pt y las sucesivas etapas de degradación del metanol donde aparecen los intermedios de reacción en las que se producen protones lo cuales luego serán reducidos a átomos de H, que se combinan en la superficie del metal para generar H₂. Los intermedios que aparecen en el mecanismo y que concuerdan con los encontrados en la bibliografía son el formaldehído, el ácido fórmico y el dióxido de carbono. Además, si la deshidratación del ácido fórmico tiene lugar podría producirse monóxido de carbono según la siguiente ecuación:



Ecuación 1. 20

4. Transferencia de los electrones desde los estados superficiales Ti³⁺ a los depósitos de Pt:



Ecuación 1. 21

Los electrones atrapados en la banda de conducción se transfieren con facilidad a los clústeres de Pt, recuperando el titanio su estado inicial Ti^{4+} .

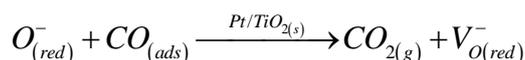
5. Producción de H_2 a partir de los protones formados y de los fotoelectrones generados se muestra en la Ecuación 1. 22:



Ecuación 1. 22

Los electrones atrapados en la superficie del metal pueden reducir a los protones generados por la reacción de disociación del alcohol primario para producir hidrógeno.

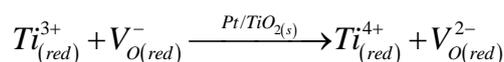
6. Oxidación del monóxido de carbono y formación de vacantes de oxígeno:



Ecuación 1. 23

La reacción (Ecuación 1. 23) refleja la oxidación del posible monóxido de carbono que se forme, y la formación de una vacante de oxígeno.

7. Recuperación del estado de oxidación del titanio:

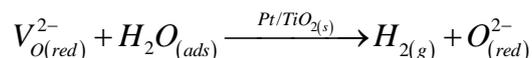


Ecuación 1. 24

Dicha vacante de oxígeno tiene carácter de oxidante fuerte y oxida al átomo de titanio trivalente (Ti^{3+} , forma reducida), y lo devuelve al estado de oxidación tetravalente (Ti^{4+} , forma oxidada). El átomo de titanio recupera su estado de oxidación inicial previo a la excitación, y se genera una vacante de oxígeno divalente.

8. Recuperación de los oxígenos de la red superficial del TiO_2 por incorporación del oxígeno procedente del agua o del alcohol, en las vacantes de oxígeno generadas

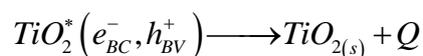
en Ecuación 1. 25:



Ecuación 1. 25

Dicha vacante de oxígeno se recupera incorporando el oxígeno de moléculas oxigenadas tipo H₂O o CH₃OH.

9. Reacción de recombinación de los pares fotodisociados:



Ecuación 1. 26

Esta reacción representa la recombinación de los pares fotodisociados que se trata de minimizar, su velocidad mediante el empleo de modificadores metálicos. La reacción de recombinación entre los pares fotodisociados, libera al medio el excedente de energía en forma de calor. En efecto, el material semiconductor TiO₂ tras cada “ciclo” de iluminación-desactivación recupera su estado “inicial”. Es decir, la superficie recupera los estados de oxidación para el Ti y O antes de que la partícula de semiconductor fuese iluminada.

1.5 Trabajos citados

- Agrell, J., Birgersson, H., Boutonnet, M., Melián-Cabrera, I., Navarro, R. M., & Fierro, J. L. G. (2003). Production of hydrogen from methanol over Cu/ZnO catalysts promoted by ZrO₂ and Al₂O₃. *Journal of Catalysis*, 219 (2), 389–403. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00221-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00221-5)
- Ahmad, H., Kamarudin, S. K., Minggu, L. J., & Kassim, M. (2015). Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43, 599–610. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.101>
- Akira Fujishima, Kazuhito Hashimoto, T. W. (2001). *TiO₂ Photocatalysis. Fundamentals and Applicatios* (Segunda ed). BKC, Inc Japon. Retrieved from <http://www.fujiwara.com/Apps/LightCleaning.pdf>
- Alfonso Contreras López. (2017). El Hidrógeno como vector energético. UNED. Retrieved from: http://portal.uned.es/portal/page?_pageid=93,25604862,93_25884686&_dad=portal&_schema=PORTAL&idAsignatura=28803171
- Alfonso Moreno, Freddy ; Rubio Fernandez, D. (2010). Generación de biohidrógeno por un proceso de biofotólisis directa utuilizando un cultivo mixto de microalgas. *Revista de Investigación*, 3(2), 7–18. Retrieved from: <https://pdfs.semanticscholar.org/21ea/30fb7fa7f3fb311c90b910da04e921a0048c.pdf>
- Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., & Taga, Y. (2001). Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, 293(5528), 269–271. <https://doi.org/10.1126/science.1061051>
- Bahruji, H., Bowker, M., Davies, P. R., & Pedrono, F. (2011). New insights into the mechanism of photocatalytic reforming on Pd/TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 107(1–2), 205–209. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.07.015>.
- Bandara, J., Udawatta, C. P. K., & Rajapakse, C. S. K. (2005). Highly stable CuO incorporated TiO₂ catalyst for photocatalytic hydrogen production from H₂O. *Photochemical and Photobiological Sciences*, 4(11), 857–861. <https://doi.org/10.1039/b507816d>

- BBVA, O. (2020). Hidrógeno metálico, una carrera de alta presión para cazar el “unicornio” de la física | OpenMind. Retrieved December 30, 2020, from <https://www.bbvaopenmind.com/ciencia/fisica/hidrogeno-metalico-hidrogeno-metalico-una-carrera-de-alta-presion-para-cazar-el-unicornio-de-la-fisica/>
- Bellver, J., Cossent, R., Linares, P., & Romero, C. (2019). Edición 2018 Observatorio de Energía y Sostenibilidad, 24. Retrieved from: https://www.comillas.edu/images/catedraBP/Observatorio_BP_2018_web.pdf
- Bockris & Reddy. (1979). *Electroquímica Moderna Vol 2*. (Reverté, Ed.). Retrieved from <https://www.amazon.es/Electroquímica-Moderna-J-OM-Bockris/dp/8429170561>
- British Petroleum. (2019). BP Energy Outlook 2019 edition. *BP Energy Outlook 2019*.
- Chen, X., & Mao, S. S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications. *Chemical Reviews*, 107(7), 2891–2959. <https://doi.org/10.1021/cr0500535>
- Chiarello, G. L., Ferri, D., & Selli, E. (2011). Effect of the CH₃OH/H₂O ratio on the mechanism of the gas-phase photocatalytic reforming of methanol on noble metal-modified TiO₂. *Journal of Catalysis*, 280(2), 168–177. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.03.013>
- Chou, C. S., Lin, Y. J., Yang, R. Y., & Liu, K. H. (2011). Preparation of TiO₂/NiO composite particles and their applications in dye-sensitized solar cells. *Advanced Powder Technology*, 22(1), 31–42. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2010.03.003>
- Cortes, W. (2011). Lignocellulosic materials as source of biofuels and chemical. *Ciencia y Tecnología Aeronáutica*, 16, 41–46.
- Devi, L. G., Kottam, N., Murthy, B. N., & Kumar, S. G. (2010). Enhanced photocatalytic activity of transition metal ions Mn²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ doped polycrystalline titania for the degradation of Aniline Blue under UV/solar light. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 328(1–2), 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.05.021>
- Di Paola, A., Cufalo, G., Addamo, M., Bellardita, M., Camprostrini, R., Ischia, M., ... Palmisano, L. (2008). Photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ (brookite,

rutile and brookite-based) powders prepared by thermohydrolysis of TiCl_4 in aqueous chloride solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 317(1–3), 366–376.

<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.11.005>

Fierro, J. L. G. (2012). Cuadernos de la Fundación General CSIC / N° 8 / Marzo 2012 / Publicación trimestral. *Cuadernos de La Fundación General CSIC*, 8(El hidrógeno: metodologías de producción), 50–54.

Fisher, I. A., & Bell, A. T. (1998). In situ infrared study of methanol synthesis from H_2/CO over Cu/SiO_2 and $\text{Cu}/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$. *Journal of Catalysis*, 178(1), 153–173.
<https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2134>

Fu, X., Wang, X., Leung, D. Y. C., Gu, Q., Chen, S., & Huang, H. (2011). Photocatalytic reforming of C3-polyols for H_2 production. Part (I). Role of their OH groups. *Applied Catalysis B: Environmental*, 106(3–4), 681–688.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.05.045>

Fujishima, A., and Honda, K. (1972). Molecular Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode One and Two-dimensional Structure of Alpha-Helix and Beta-Sheet Forms of Poly (L-Alanine) shown by Specific Heat Measurements at Low Temperatures (1.5-20 K). *Nature*, 238, 37–38.

Fujishima, Akira, Tata N. Rao, D. A. T. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C*, 1, 1–21.

[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2)

Glaze, W. H., Kang, J. W., & Chapin, D. H. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone: Science & Engineering*, 9(4), 335–352.

<https://doi.org/10.1080/01919518708552148>

Gombac, V., Sordelli, L., Montini, T., Delgado, J. J., Adamski, A., Adami, G., ... Fornasiero, P. (2010). $\text{CuO}_x\text{-TiO}_2$ Photocatalysts for H_2 production from ethanol and glycerol solutions. *Journal of Physical Chemistry A*, 114(11), 3916–3925.
<https://doi.org/10.1021/jp907242q>

- Gómez, K. V. (2013). *Estudio de la producción de H₂ mediante fotocatalisis Heterogenea*. Universitat Autònoma de Barcelona.
- González Díaz, Ó. M. (2015). *Producción de hidrógeno a escala de laboratorio*. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.
- Gutierrez Jodra, L. (2005). El hidrógeno, combustible del futuro. *Rev.R.Acad.Cienc.Exact.Fís.Nat. (Esp)*, 99(1), 49–67.
- Heath, H. (1956). A new sensitive chemical actinometer - II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 235(1203), 518–536. <https://doi.org/10.1098/rspa.1956.0102>
- History Channel. (2019). Henry Cavendish descubrió el Hidrógeno. Retrieved November 28, 2019, from <https://latam.historyplay.tv/hoy-en-la-historia/henry-cavendish-descubrio-el-hidrogeno>
- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95(1), 69–96. <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>
- Huang, C. P., Dong, C., & Tang, Z. (1993). Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, 13(5–7), 361–377. [https://doi.org/10.1016/0956-053X\(93\)90070-D](https://doi.org/10.1016/0956-053X(93)90070-D)
- Híbridos y Eléctricos. (2019). El mapa del hidrógeno: Alemania, líder de Europa con 60 estaciones de carga - Actualidad - Híbridos y Eléctricos | Coches eléctricos, híbridos enchufables. Retrieved April 6, 2020, from: <https://www.hibridosyelectricos.com/articulo/actualidad/mapa-hidrogeno-europa-alemania-lider/20190220150237025775.html>
- Imamura, S., Higashihara, T., Saito, Y., Aritani, H., Kanai, H., Matsumura, Y., & Tsuda, N. (1999). Decomposition of methanol on Pt-loaded ceria. *Catalysis Today*, 50(2), 369–380. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00516-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00516-1)
- International Energy Agency. (2018). IEA: World Energy Outlook Spanish Translation. *Iea*, 14. Retrieved from:

- <https://webstore.iea.org/download/summary/190?filename=spanish-weo-2018-es.pdf>
<https://www.iea.org/weo/>
- Javier Dufour. (2008). Nuevo método para la producción de hidrógeno a partir de azúcares | Energía y Sostenibilidad. Retrieved December 2, 2019, from javier
- Khan, S. U. M., Al-Shahry, M., & Ingler, W. B. (2002). Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂. *Science*, 297(5590), 2243–2245. <https://doi.org/10.1126/science.1075035>
- Ku, Y., Lin, C. N., & Hou, W. M. (2011). Characterization of coupled NiO/TiO₂ photocatalyst for the photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solution. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 349(1–2), 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.08.006>
- Lee, H., Park, Y., & Kang, M. (2013). Synthesis and characterization of Zn_xTi_{1-x}S and its photocatalytic activity for hydrogen production from methanol/water photo-splitting. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(4), 1162–1168. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.12.013>
- Legrini, O., Oliveros, E., & Braun, A. M. (1993). Photochemical Processes for Water Treatment. *Chemical Reviews*, 93(2), 671–698. <https://doi.org/10.1021/cr00018a003>
- Lenntech. (1998). Hidrogeno (H). Propiedades químicas y efectos sobre la salud y el medio ambiente. Retrieved November 28, 2019, from <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/h.htm>
- Li, C., Domen, K., Maruya, K. ichi, & Onishi, T. (1990). Spectroscopic identification of adsorbed species derived from adsorption and decomposition of formic acid, methanol, and formaldehyde on cerium oxide. *Journal of Catalysis*, 125(2), 445–455. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(90\)90317-D](https://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90317-D)
- Lin, J., & Yu, J. C. (1998). An investigation on photocatalytic activities of mixed TiO₂-rare earth oxides for the oxidation of acetone in air. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 116(1), 63–67. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(98\)00289-5](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(98)00289-5)

- Linares Hurtado, J. I., & Moratilla Soria, B. Y. (2007). *El hidrógeno y la energía*.
- Madridejos, A. J. V. (2007). Producción de hidrógeno por reformado de etanol con vapor empleando catalizadores de Cu-Ni soportados.
- Melián, E. Pulido, Suárez, M. N., Jardiel, T., Rodríguez, J. M. D., Caballero, A. C., Araña, J., ... Díaz, O. G. (2014). Influence of nickel in the hydrogen production activity of TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 152–153(1), 192–201. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.01.039>
- Melián, E.P., Díaz, O. G., Méndez, A. O., López, C. R., Suárez, M. N., Rodríguez, J. M. D., ... Peña, J. P. (2013). Efficient and affordable hydrogen production by water photo-splitting using TiO₂ based photocatalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(5). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.005>
- N. Kruse, G.-K. Chuah , G. Anend, D. L. C. and J. H. B. (1987). Descomposition of methanol over Rh and Ru. *Surface Science*, 190, 832–841.
- Nakhate, G. G., Nikam, V. S., Kanade, K. G., Arbuji, S., Kale, B. B., & Baeg, J. O. (2010). Hydrothermally derived nanosized Ni-doped TiO₂: A visible light driven photocatalyst for methylene blue degradation. *Materials Chemistry and Physics*, 124(2–3), 976–981. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.08.007>
- Nomikos, G. N., Panagiotopoulou, P., Kondarides, D. I., & Verykios, X. E. (2014). Kinetic and mechanistic study of the photocatalytic reforming of methanol over Pt/TiO₂ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 146, 249–257. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.03.018>
- Ohno, T., Akiyoshi, M., Umebayashi, T., Asai, K., Mitsui, T., & Matsumura, M. (2004). Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light. *Applied Catalysis A: General*, 265(1), 115–121. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.01.007>
- Portillo, D. (2013). Síntesis de nuevos fotocatalizadores y estudio de su eficiencia en la eliminación de contaminantes fenólicos, (3), 1–371.
- Press, E. (2013). Detallan cómo el hidrógeno se convierte en metal a altas presiones. Retrieved December 30, 2020, from:

<https://www.europapress.es/ciencia/laboratorio/noticia-detallan-hidrogeno-convierte-metal-altas-presiones-20130729225249.html>

Pulido Melián, E., R. López, C., Ortega Méndez, A., González Díaz, O., Suárez, M. N., Doña Rodríguez, J. M., ... Fernández Hevia, D. (2013). Hydrogen production using Pt-loaded TiO₂ photocatalysts, 8, 3199.

Restrepo Vásquez, G. M. del S. (1999). *Síntesis, caracterización y propiedades fisicoquímicas de óxidos mixtos TiO₂-SiO₂ y ZrO₂-SiO₂ eventualmente dopados con Fe(III)*. Universidad de Sevilla. <https://doi.org/ISBN:9788469501467>

Rodríguez, J., Candal, R. J., Estrada, W., & Blesa, M. A. (2005). El fotocatalizador : síntesis, propiedades y limitaciones. *Tecnologías Solares Para La Desinfección y Descontaminación Del Agua*, 129–145. Retrieved from <https://www.psa.es/webesp/projects/solarsafewater/curso.php>

Scipioni, A., Manzardo, A., & Ren, J. (2017). Hydrogen Economy. Supply Chain, Life Cycle Analysis and Energy Transition for Sustainability. Retrieved December 30, 2020, from:

[https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=DcArDgAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq="Hydrogen+Economy.+Supply+Chain,+Life+Cycle+Analysis+and+Energy+Transition+for+Sustainability&ots=kay0fsBA1K&sig=hrze58TWxbM6laePg7Q7BVSgSE8#v=onepage&q="Hydrogen+Economy.+Supply+Cha](https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=DcArDgAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=)

Tretsiakova-McNally, S., & Makarov, D. (2016). Safety of hydrogen storage. *HyResponse*, 5–7. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.5849/forsci.14-029>

Vellone, R. (2004). El hidrógeno como vector energético. *Dyna*, 79(3), 35–40.

Virginia, D., & Martínez, H. C. (2013). Producción de H₂ Vía Reformación de Etanol Combinada con Absorción de CO₂.

Wang, J., & Masel, R. I. (1991). Methanol adsorption and decomposition on (2×1)Pt(110): enhanced stability of the methoxy intermediate on a stepped surface. *Surface Science*, 243(1–3), 199–209. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(91\)90358-Y](https://doi.org/10.1016/0039-6028(91)90358-Y)

Wickham, D. T., Logsdon, B. W., Cowley, S. W., & Butler, C. D. (1991). A TPD and XPS investigation of palladium on modified alumina supports used for the catalytic

- decomposition of methanol. *Journal of Catalysis*, 128(1), 198–209. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90077-H](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90077-H)
- Wonyong Choi, Andreas Termin, and M. R. H. (1994). The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. *J. Phys. Chem*, 98, 13669–13679. <https://doi.org/10.1021/j100102a038>
- Woo, S. H., Kim, W. W., Kim, S. J., & Rhee, C. K. (2007). Photocatalytic behaviors of transition metal ion doped TiO₂ powder synthesized by mechanical alloying. *Materials Science and Engineering A*, 449–451, 1151–1154. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.01.165>
- Wu, G., Chen, T., Su, W., Zhou, G., Zong, X., Lei, Z., & Li, C. (2008). H₂ production with ultra-low CO selectivity via photocatalytic reforming of methanol on Au/TiO₂ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(4), 1243–1251. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.12.020>
- Xavier Domènech, Wilson F. Jardim y Marta I. Litter, Benigno Sánchez , Ana Isabel Cardona, et all. (2001). *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes:*
- Yasuo Saitoh, Satoshi Ohtsu Makie, Takashi Okada, Kenji Satoh, Norio Tsuruta, and Y. T. (1990). Effect of Pd dispersion on methanol decomposition over supported Pd catalysts.
- Yu, J., Hai, Y., & Cheng, B. (2011). Enhanced photocatalytic H₂-production activity of TiO₂ by Ni(OH)₂ cluster modification. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(11), 4953–4958. <https://doi.org/10.1021/jp111562d>
- Yuegang, Z., & Jürg, H. (1992). Formation of Hydrogen Peroxide and Depletion of Oxalic Acid in Atmospheric Water by Photolysis of Iron(III)-Oxalato Complexes. *Environmental Science and Technology*, 26(5), 1014–1022. <https://doi.org/10.1021/es00029a022>
- Zhang, X., & Liu, Q. (2008). Visible-light-induced degradation of formaldehyde over titania photocatalyst co-doped with nitrogen and nickel. *Applied Surface Science*, 254(15), 4780–4785. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.01.094>.

CAPÍTULO 2- OBJETIVOS

María Nereida Suárez Rodríguez

Tesis Doctoral | Universidad de Las Palmas de Gran Canaria

<i>CAPÍTULO 2 - Objetivo de estudio</i>	57
2.1 Objetivo principal	57
2.2 Producción fotocatalítica de hidrógeno	57
2.3 Objetivos alcanzados	58

CAPÍTULO 2 - Objetivo de estudio

2.1 Objetivo principal

El objetivo principal de esta Tesis Doctoral es la producción de hidrógeno por vía fotocatalítica a escala laboratorio, empleando semiconductores modificados basados en TiO_2 y con diferentes morfologías, y usando disoluciones acuosas de metanol como agente de sacrificio.

Los experimentos se llevan a cabo en un reactor de borosilicato donde se introduce la suspensión de metanol-agua junto al fotocatalizador a estudiar. La reactividad se registra mediante un cromatógrafo de gases conectado en serie. La experiencia se lleva a cabo durante 8 horas con agitación e iluminación constante del reactor mediante radiación UVA.

Finalmente, los fotocatalizadores son caracterizados mediante diferentes técnicas de análisis y se discuten los resultados obtenidos.

2.2 Producción fotocatalítica de hidrógeno

Este trabajo se propone el desarrollo una nueva generación de semiconductores con alta actividad fotocatalítica bajo radiación ultravioleta (UVA) y su aplicación a escala de laboratorio. Con este estudio se pretende sintetizar nuevos semiconductores que puedan ser utilizados para producir hidrógeno mediante la vía fotocatalítica. Se ha utilizado un agente de sacrificio (contaminante: metanol), éste se oxida en el proceso a la vez que se produce hidrógeno. De entre la amplia variedad de agentes de sacrificios que se podían usar, se ha elegido el metanol, ya que en la actualidad hay numerosos estudios que avalan, que este alcohol, da los mejores resultados en la producción de hidrógeno por esta vía.

Los experimentos se llevan a cabo en un reactor de vidrio al borosilicato donde se introduce la suspensión de metanol-agua al 25% junto al fotocatalizador del que se va a estudiar la reactividad. La señal del hidrógeno producido se registra mediante un cromatógrafo de gases conectado en serie. Los estudios, en un primer momento, se realizaron durante las 8 horas de iluminación con radiación UVA, pero más adelante, observando los resultados, se decidió hacer estudios de 24 horas, y ver si la producción era efectiva y constante en esas 8 horas, y si era igual de productivo al cabo de 24 horas. Por esta razón, la última parte de esta Tesis Doctoral se efectuó con experimentos de 24

horas para demostrar que es posible producir hidrógeno con estos semiconductores obteniendo buenas producciones de hidrógeno, aunque se amplíe el tiempo de trabajo de los mismo. Aún así los estudios comparativos se realizan teniendo en cuenta las 8 horas de producción para estar en igualdad de condiciones y mantener la misma metodología. Pero quedó comprobado que son igual de efectivos a las 8 horas como a las 24 horas de trabajo.

Los fotocatalizadores son sintetizados y caracterizados mediante diferentes técnicas de análisis, con el fin de poder comparar y discutir los resultados obtenidos, así como verificar que es posible aplicar esta nueva forma de producir hidrógeno, ya que interesa este tipo de energía más limpia y respetuosa con el medio ambiente.

2.3 Objetivos alcanzados

Se logran producir diferentes tipos de fotocatalizadores con base de dióxido de titanio capaces de producir hidrógeno a la vez que se elimina el contaminante metanol, que es usado como agente de sacrificio.

En primer lugar, se modifica el proceso de síntesis del fotocatalizador creado en 2010 en el laboratorio donde realizo mi Tesis Doctoral, Centro Instrumental Físicoquímico para el Desarrollo de la Investigación Aplicada (CIDIA-FEAM) publicado en (Araña et al., 2010). La modificación de la síntesis sol-gel original se realiza añadiendo a ésta, compuestos precursores de níquel y nitrógeno para estudiar como afectan a su estructura y actividad fotocatalítica. A este nuevo semiconductor se le denomina (TNNi), y la producción máxima de hidrógeno alcanzada con él se encuentra en $260.76 \pm 17.11 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$. Los ensayos se realizan en un reactor de vidrio al borosilicato con un volumen total de 200 mL y una carga de catalizador de $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (0.2 g). Por tanto, si se tiene en cuenta esto, si se usase un reactor de un litro para la misma carga ($1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) se podría alcanzar una producción 5 veces mayor, en torno a $1300 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$.

A continuación, se retoma el catalizador sintetizado por el laboratorio y en lugar de intentar modificar su síntesis inicial, se decide modificar superficialmente el semiconductor mediante impregnación con níquel y fotodeposición de platino, calcinado el fotocatalizador previamente a 700°C . En estudios previos, se observó que esta temperatura de calcinación era óptima para este semiconductor y por ello se decide probar su actividad en producción de hidrógeno modificándolo superficialmente con estos dos metales. Este nuevo semiconductor se denomina (SG700), y los resultados obtenidos son

mucho mejores que para el primer catalizador sintetizado, logrando una producción máxima para un sol-gel fotodepositado con un 0.8%_{p/p} Pt de $1963.31 \pm 19.68 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ ($9816.55 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$), pero si se analizan los resultados, el óptimo sería para el catalizador con 0.27%_{p/p} Pt ya que con casi 3 veces menos de Pt se obtiene una producción bastante aceptable de $1613.54 \pm 25.78 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ ($8067.70 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) siendo poca la diferencia de producción y además se reduce significativamente el gasto económico del platino que es uno de los objetivos de este trabajo de Tesis Doctoral.

Seguidamente se produce hidrógeno con el catalizador en forma de microesferas, este se prueba a varias temperaturas de calcinación, resultando óptima a 400°C, por ello se ha denominado (M400). Este fotocatalizador ha sido sintetizado por Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC de Madrid), por tanto, la elaboración con más detalle de dichas microesferas se pueden consultar en (Jardiel et al., 2013). Se utiliza éste fotocatalizador con diferente estructura con el fin de evaluar si la estructura afecta a la actividad respecto a la producción de hidrógeno en este ámbito. Ya que, los dos semiconductores anteriores no tenían una estructura definida más bien “*amorfa*”. Aunque la síntesis de este catalizador no se realizó en nuestras instalaciones, la modificación superficial de estas microesferas con Au, Pt y Ni, los ensayos de producción de hidrógeno, así como gran parte de la caracterización, si se han realizado en el Centro Instrumental Físicoquímico para el Desarrollo de Investigación Aplicada (CIDIA) donde se desarrolla esta Tesis Doctoral. El mejor resultado obtenido, para la modificación de las microesferas con platino fotodepositado superficialmente es de $2124.11 \pm 7.74 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ ($10625 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) publicado en (Pulido Melián et al., 2019).

Como se puede ver, la actividad de las microesferas se ve aumentada en comparación a los otros dos semiconductores, con lo que se decide comprobar si la morfología del semiconductor es un aspecto relevante para conseguir mejores actividades. Para ello se sintetiza un nuevo semiconductor con base de TiO₂ con forma de nanocintas.

La síntesis de las nanocintas consiste en una síntesis sol-gel calcinado a 700°C, es decir, se parte del segundo catalizador sintetizado en esta Tesis Doctoral (SG700). Para obtener estas nanocintas hay que someter a este sol-gel a un proceso solvotermal. Esto se realiza en un reactor hidrotermal a 180°C durante 48 horas. Tras un proceso de centrifugado, secado y calcinación a diversas temperaturas. Se obtiene que las nanocintas

que mejor han respondido son las calcinadas a 600°C, a las que las llamaremos H7NB600. A estas se les realiza una modificación superficial tanto con platino, níquel, como con ambos metales juntos. Los resultados obtenidos muestran que el catalizador que mejor producción de hidrógeno ofrece es el H7NB600-0.27%_{p/p} Pt con una actividad de 897.09 ± 16.45 μmol·h⁻¹ lo que equivale aproximadamente a 4024 μmol·h⁻¹·g⁻¹. Finalmente se plantea fotodepositar e impregnar este semiconductor con Pt seguido de una impregnación con Ni para ver la posible sinergia de los metales, pero resultó menos productiva que utilizando únicamente platino.

Por tanto, en este trabajo de Tesis Doctoral se ha logrado producir hidrógeno de forma más respetuosa con el medio ambiente con cada uno de los fotocatalizadores. Se ha elegido el metanol como agente de sacrificio ya que es un residuo contaminante muy común en muchas las industrias, por lo que también se esta eliminado un contaminante disminuyendo el riesgo de contaminación de las aguas de los mares, ríos, océanos o cualquier zona de la biosfera a donde estas industrias puedan verter residuos como éste. Pues es sabido que, aunque estas aguas contaminadas muchas veces son tramitadas por gestores autorizados y competentes, algunos sistemas de depuración de agua no son lo suficientes eficientes para eliminar algunos de los contaminantes que llegan. Por tanto, si se puede crear sistemas que ayuden a generar energía limpia y a la vez se contribuya a eliminar contaminantes como el metanol se esta ayudando a la sostenibilidad del planeta.

CAPÍTULO 3- METODOLOGÍA, TÉCNICAS, MATERIALES Y PARTE EXPERIMENTAL

María Nereida Suárez Rodríguez

Tesis Doctoral | Universidad de Las Palmas de Gran Canaria

CAPÍTULO 3 - Metodología, técnicas, materiales y parte experimental	65
3.1 Introducción	65
3.2 Reactivos utilizados	65
3.2.1 Preparación del precursor de platino para la fotodeposición	66
3.2.2 Preparación de los reactivos para la impregnación	67
3.2.3 Preparación de reactivos para la elaboración de las nanocintas (nanobelts)	67
3.3 El agua Milli-Q	68
3.4 Reactores utilizados	69
3.4.1 Reactor de vidrio al borosilicato	69
3.4.2 Reactor hidrotermal (HT)	70
3.5 Técnicas analíticas	71
3.5.1 Cromatografía de Gases	71
3.5.2 Espectrofotometría UV-Vis	74
3.5.3 Cromatografía líquida de alta resolución	76
3.5.4 Análisis del carbono orgánico total	77
3.5.5 Espectrofotometría Atómica	78
3.5.6 Espectrofotometría de Masas con Plasma acoplado inductivamente	79
3.5.7 Kit - Megazyme (K-Form)	80
3.5.8 Análisis de muestras	81
3.6 Técnicas de Caracterización	82
3.6.1 Medidas de superficie específica y distribución de tamaño de poro	82
3.6.2 Difracción de rayos X de polvo	83
3.6.3 Espectrofotometría UV/Vis por reflectancia difusa	84
3.6.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) / Microscopía electrónica de barrido (SEM)	85
3.6.5 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier	87
3.6.6 Medidas de dispersión de luz láser para distribución de tamaño de agregados	87
3.6.7 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	88
3.6.8 Análisis térmico diferencial y termogravimetría	88
3.7 Desarrollo experimental	88
3.7.1 Reactividad en producción de hidrógeno	89
3.8 Síntesis de semiconductores	98
3.8.1 Fundamentos del método de síntesis sol-gel	99
3.8.2 Fundamentos del método de síntesis solvotermal	103
3.9 Incorporación de metales	106
3.9.1 Incorporación en la síntesis del TiO ₂	106

CAPÍTULO 3.- Metodología, técnicas, materiales y parte experimental

3.9.2	Deposición superficial mediante fotodeposición de metales (Pt y Au)	109
3.9.3	Deposición superficial mediante impregnación con níquel (Ni)	112
3.10	Estudio de intermedios de reacción	113
3.10.1	El formaldehído	114
3.10.2	Determinación del formaldehído	115
3.10.3	El ácido fórmico	117
3.10.4	Intermedios de reacción gaseosos	118
3.11	Límites de detección y cuantificación	120
3.12	Trabajos citados	126

CAPÍTULO 3 - Metodología, técnicas, materiales y parte experimental

3.1 Introducción

En este capítulo se exponen los reactivos más utilizados durante la realización de este trabajo en el Centro de Instrumental Químico-Físico para el desarrollo de Investigación Aplicada (CIDIA) perteneciente al grupo FEAM (Fotocatálisis y Espectroscopía para Aplicaciones Medioambientales). Además, se explican los diferentes materiales y reactores utilizados, ya que, dependiendo de la aplicación o técnica a realizar, se necesita uno u otro. También se realizó el diseño y el correspondiente plano del reactor de vidrio de borosilicato mediante el programa AutoCAD y se encargó su fabricación al proveedor Scharlab™. Con dicho fotorreactor se realizaron las experiencias fotocatalíticas, acoplando la salida de este a un equipo de microcromatografía (490 Micro GC de Agilent™). Por último, también se describen las técnicas analíticas y de caracterización realizadas a los semiconductores.

3.2 Reactivos utilizados

En este apartado se nombran los reactivos más utilizados durante este trabajo, exponiendo el nombre del reactivo, fórmula química, marca comercial, pictograma y su pureza.

Tabla 3. 1-Reactivos utilizados en la parte experimental

Reactivo	Fórmula Química	Proveedor	Pictograma	Pureza
Tetrabutóxido de titanio [TBT]	$C_{16}H_{36}O_4Ti$	Sigma-Aldrich®		97.00%
Etanol absoluto	C_2H_6O	Panreac®		99.50%
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7$	Panreac®		99.50%
Carbonato de amonio	$(NH_4)_2CO_3$	Sigma-Aldrich®		$\geq 30\%$ NH ₃ base
Nitrato de níquel	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Sigma-Aldrich®		99.99%

Reactivo	Fórmula Química	Proveedor	Pictograma	Pureza
Metanol	CH ₄ O	Panreac®		99.90%
2-propanol (isopropanol)	C ₃ H ₈ O	Panreac®		99.80%
Ácido hexacloroplatínico hexahidratado	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	Sigma-Aldrich®		37.50% Pt
Ácido cloroauríco trihidratado	HAuCl ₄	Sigma-Aldrich®		99,90%
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Panreac®		96.00%
Sal disódica del ácido cromotrópico dihidrato	C ₁₀ H ₆ Na ₂ O ₈ S ₂ ·2H ₂ O	VWR Chemicals®		98.00%
Ácido fosfórico	H ₃ PO ₄	Sigma-Aldrich®		85.00%
Hidróxido de sodio	NaOH	Panreac®		98.00%
Ácido clorhídrico	HCl	Panreac®		37.00%

3.2.1 Preparación del precursor de platino para la fotodeposición

El precursor de platino empleado fue el ácido hexacloroplatínico hexahidratado (H₂PtCl₆·6H₂O). Se utilizó sin purificación previa. La preparación del precursor se realizó disolviendo la cantidad adecuada del mismo en 100 mL de agua ultrapura MQ, con objeto de obtener la cantidad de Pt fotodepositado requerida. Sabiendo el peso del reactivo se procede a realizar una serie de cálculos en donde se tiene en cuenta el peso molecular del Pt, así como del H₂PtCl₆·6H₂O para determinar la cantidad de platino en gramos existente en dicho precursor.

$$\text{gramos Pt} = \frac{Pm (Pt) \cdot g (H_2PtCl_6 \cdot H_2O)}{Pm (H_2PtCl_6 \cdot H_2O)}$$

Sabiendo que esta diluido en 100 mL se puede determinar fácilmente que cantidad de volumen es necesaria para la preparación de cada porcentaje de Pt.

3.2.2 Preparación de los reactivos para la impregnación

El reactivo utilizado como precursor de Ni es el nitrato de níquel, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La impregnación, a su vez, necesita de un medio alcalino que es proporcionado por la adición de un volumen adecuado de una disolución de hidróxido de sodio, NaOH (0.05M).

Una vez preparados los reactivos, se añade un gramo de catalizador a 50 mL de NaOH (0.05M), y se le añade la cantidad de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.05M) necesaria dependiendo de la cantidad a impregnar deseada. Trascorridas 24 horas, se filtra y se lava 3 veces con agua ultrapura MQ y se deja secar en una estufa a 105°C.

3.2.3 Preparación de reactivos para la elaboración de las nanocintas (nanobelts)

La obtención de las nanocintas se realiza mediante un proceso de síntesis que está constituida por dos etapas, ambas explicadas más extensamente en el capítulo cuatro de esta Tesis Doctoral. La primera parte de la síntesis consiste en el proceso sol-gel. Y la segunda etapa con la que se obtiene la forma de las nanocintas, requiere del empleo de disoluciones de hidróxido de sodio y de ácido clorhídrico.

Sabiendo los parámetros de cada reactivo, como el peso molecular, la pureza o la densidad, se puede determinar la cantidad de hidróxido de sodio y de ácido clorhídrico necesaria.

3.2.3.1 NaOH (10M)

Datos: PM = 40g/mol; Pureza 98%; V= 140mL

$$M = \frac{g}{PM} ; 10 = \frac{x}{0.140} ; 10 \cdot 0.140 \cdot 40 = 56 \text{ gramos NaOH al } 100\%$$

$$\text{Para un } 98\% \text{ de pureza } \rightarrow 56 \text{ gramos} \cdot \frac{100}{98} = \mathbf{57.1 \text{ g de NaOH al } 98\%}$$

Para la preparación del reactivo se pesa 57.1 g de lentejas de NaOH para un volumen de 140 mL y una concentración 10 M. Estas cantidades serían para una única síntesis, pero por lo general se prepara 500 mL de NaOH (10 M) para realizar varios replicados.

3.2.3.2 HCl (0.1M)

Datos: PM=36.46 g/mol; Pureza 37%; $\rho = 1.19 \text{ kg/L} = \text{g/mL}$

$$M = \frac{g}{\frac{PM}{V}} ; 0.1 = \frac{x}{\frac{36.46}{0.5}} ; 0.1 \cdot 0.5 \cdot 36.46 = 1.823 \text{ g HCl}$$

$$\rho = \frac{m}{V} ; 1.19 = \frac{1.823}{V} ; V = \frac{1.823}{1.19} ; V = 1.53 \text{ ml al } 100\%$$

Para un 37% de pureza $\rightarrow 1.53 \cdot \frac{100}{37} = 4.14 \text{ mL al } 37\%$

Para la preparación del reactivo a utilizar se ha de pipetear 4.14 mL de HCl al 37% y enrasar en un matraz de 500 mL con agua Milli-Q obteniendo una concentración 0.1 M.

3.3 El agua Milli-Q

El agua que se utilizó para todos los experimentos es agua ultrapura calidad Milli-Q (MQ) con un valor de resistividad de $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, que ha sido obtenida a partir de un equipo de desionización Integral Millipore. El sistema Milli-Q[®] Integral combina la tecnología Elix[®] de electrodesionización con la producción de agua ultrapura Milli-Q[®]. Con el sistema Milli-Q[®] Integral se obtiene agua purificada y agua ultrapura de alta calidad.

El equipo viene provisto de una unidad adsorbente de materia orgánica que consta de un filtro de carbón activado en una columna de relleno. La eliminación de microorganismos se consigue mediante la aplicación de radiación ultravioleta a 254 nm . Y, además, el módulo Elix[®] se fabrica utilizando electrodos y resinas de intercambio iónico de lecho mixto, que están separadas por membranas permeables a aniones o cationes. Las resinas de intercambio iónico son capaces de autorregenerarse en el propio módulo Elix. a través de una corriente eléctrica débil, asegurando una calidad elevada del agua. Este proceso no requiere mantenimiento especial ni regeneración química, ya que esto deterioraría las resinas de intercambio iónico.

El manejo de las unidades de dispensación de agua, Q-POD[®] y E-POD[®] es sencillo e intuitivos, su funcionamiento es fácil y permite seleccionar una dispensación manual o automática. En ambas líneas, el agua antes de ser dispensada pasa por un filtro de $0.22 \mu\text{m}$.



Figura 3. 1 -Equipo de agua ultrapura Integral Millipore (Agua MQ). Fuente: Laboratorio CIDIA.

3.4 Reactores utilizados

Para llevar a cabo el estudio de la fotoactividad de los catalizadores se han utilizado reactores de vidrio al borosilicato diseñados en el laboratorio y encargados a la empresa Scharlab™ para su elaboración (Figura 3. 2).

Para la síntesis del catalizador nanocintas (nanobelts) se ha utilizado un reactor hidrotermal de la casa Autoclave-France (ZeoClave). (Figura 3. 4).

3.4.1 Reactor de vidrio al borosilicato

Los reactores utilizados para el desarrollo de la actividad, utilizado en el montaje para la producción de H_2 , consiste en un cilindro de vidrio al borosilicato que tiene una entrada y una salida de gases, ambas se encuentran enfrentadas en la parte superior del cilindro. Por la entrada se introduce el gas Helio encargado de arrastrar el hidrógeno formado y guiarlo por la salida del reactor y llevarlo por la tubería hasta el micro-cromatógrafo de gases (Micro GC).

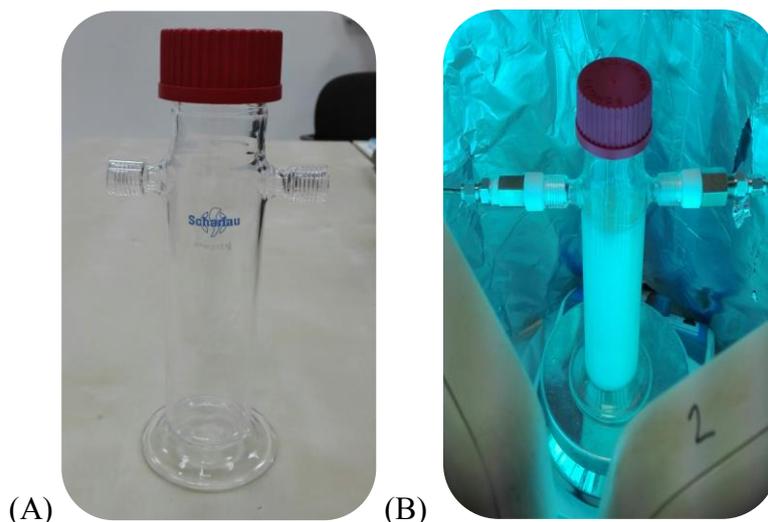


Figura 3. 2 – (A) Reactor diseñado para el equipo 490 micro-GC y (B) Reactor en el puesto de trabajo. Fuente: Laboratorio CIDIA.

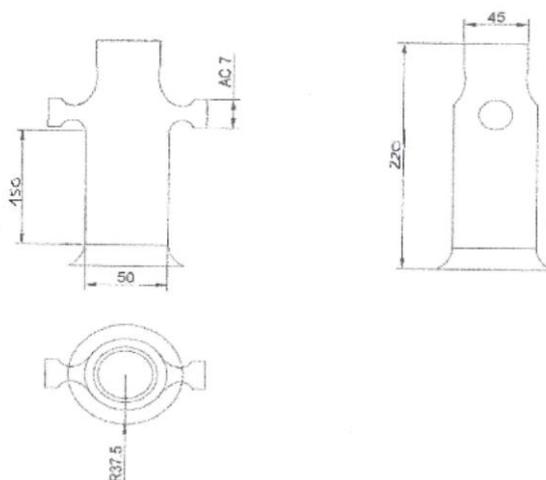


Figura 3. 3 – Plano del reactor de vidrio al borosilicato diseñado para el equipo 490 micro-GC realizado en el programa AutoCAD. Fuente: Laboratorio CIDIA.

3.4.2 Reactor hidrotermal (HT)

El reactor denominado como hidrotermal (HT) se ha utilizado para la síntesis de uno de los catalizadores obtenidos en este estudio. Este reactor está formado por un vaso de teflón, con tapa del mismo material, que es introducido en un cilindro de acero y se cierra con una tapa, también de acero, que permite un cierre hermético del sistema a través de una rosca. Además, la tapa cuenta con una válvula de seguridad debido a la alta presión generada en el interior del cilindro mientras esté operando. Se ha estimado que para un

volumen de 150 mL la presión generada es de unos 198.48 kPa, aproximadamente 2 bar (Hidalgo, Aguilar, Maicu, Navío, & Colón, 2007).



Figura 3. 4 -Reactor hidrotermal ZeoClave de la casa Autoclave-France (vaso de 150 mL). Fuente: Laboratorio CIDIA.

3.5 Técnicas analíticas

En este apartado se describe brevemente los equipos y técnicas analíticas utilizadas durante el trabajo de laboratorio para el análisis y procesamiento de las muestras.

3.5.1 Cromatografía de Gases

En el transcurso de esta tesis doctoral, debido a problemas técnicos, mejoras en infraestructura y adquisición de nuevos equipos, se ha trabajado con diferentes cromatógrafos de gases, en concreto con tres. En los inicios de la investigación se hizo el seguimiento de la señal de hidrógeno con el equipo Varian™ Star 3600 Gas Chromatograph (GC) (Figura 3. 5), el cual lleva acoplado el módulo Varian™ Star 800 (module interface) que facilita la comunicación entre el equipo y el ordenador. Este equipo, aunque eficaz, ya estaba obsoleto. Por tanto, cuando se producía alguna avería era muy complicado conseguir las piezas de recambio si es que existían los repuestos necesarios, así que los responsables del laboratorio decidieron apostar por la adquisición de dos nuevos equipos. Éstos fueron, el GC-2010 Plus (Figura 3. 6) de la casa Shimadzu™ el cual se complementa con el *software GC Solution* y por otro lado el equipo 490 micro- GC (Figura 3. 7) de la casa Agilent™ Technologies complementado con el *software EZChom SI*.

Los experimentos realizados en el equipo VarianTM fueron repetidos en el GC-2010 Plus, ya que, tras sucesivas averías, no se podía asegurar la veracidad de los datos, por ello se decidió confirmarlos o rectificarlos en el GC recién adquirido. Aunque el proceso de repetición de ensayos fue lento (alrededor de 6 meses), sirvió para ratificar que los datos eran reproducibles y comparables desde el punto de vista estadístico. Cuando el grupo FEAM fue beneficiario del Proyecto de Generación de Hidrógeno por Energía Solar (GESHTOS), se pudo adquirir un microcromatógrafo de gases específico y rápido para la detección de gases permanentes (en un canal Mol-Sieve, tamiz molecular) y de moléculas orgánicas hasta C3, vapor de agua y CO₂ (en un canal tipo Pora-Plot). A raíz de esta adquisición, el último capítulo de la Tesis se realizó en este micro-GC de la casa AgilentTM antes mencionado.

La cromatografía de gases es una técnica del análisis instrumental que, además, permite la separación previa de una mezcla de sustancias, que ya se encuentran o son fácilmente convertidos en gases. Un cromatógrafo de gases consta de una fase móvil gaseosa (*Carrier gas*, gas portador) que fluye a través del sistema columnar, un puerto de inyección (por donde ingresa la muestra), una columna de separación que contiene la fase estacionaria, un sistema de calefacción para establecer la temperatura de desorción de los analitos en la columna, y la temperatura a la que debe estar el sistema de detección, un detector de diferentes tipologías, dependiendo de las separaciones que se quieran realizar (generalmente se clasifican en universales y específicos, el detector universal más característico es el de Conductividad Térmica, TCD), y un sistema de adquisición de datos, constituido por un ordenador y un programa informático característico del equipo. Las sustancias se separan debido a las diferencias en sus propiedades termodinámicas relativas al proceso de reparto o distribución entre la fase móvil y la fase estacionaria de la columna.

Las fases móviles son generalmente gases inertes tales como helio, argón, o nitrógeno, en nuestro caso se utiliza el nitrógeno como fase móvil. Además, el cromatógrafo de gases utilizado consta de un inyector y un detector de conductividad térmica (DCT, TCD en inglés). La columna utilizada para el seguimiento del hidrógeno fue la Mol Sieve 5 Plot con una longitud de 30 m y 0.32 mm de diámetro interno.

Por otro lado, la inyección al cromatógrafo de gases se ha hecho mediante una válvula de inyección en tiempos programados cada 30 minutos, durante 8 horas de reacción, a excepción del último capítulo realizado en el micro-GC, que daba la opción

de 24 horas de reacción, y se probó. Aunque para comparar las producciones se toma como referencia las 8 horas, en todos los experimentos, pero se pudo verificar la eficacia del semiconductor pasadas las 8 horas de exposición.



Figura 3. 5 - Varian™ Star 3600. Fuente: Laboratorio CIDIA.

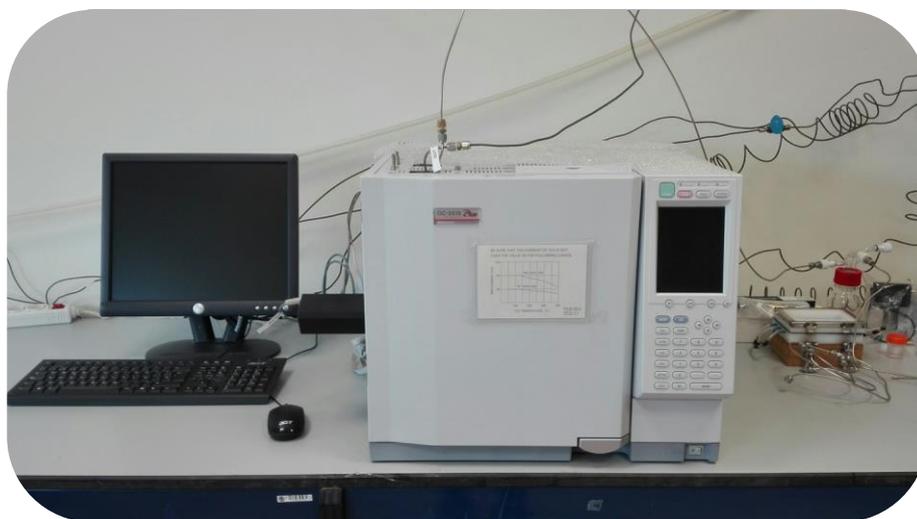


Figura 3. 6 – GC-Shimadzu™ 2010 Plus. Fuente: Laboratorio CIDIA.

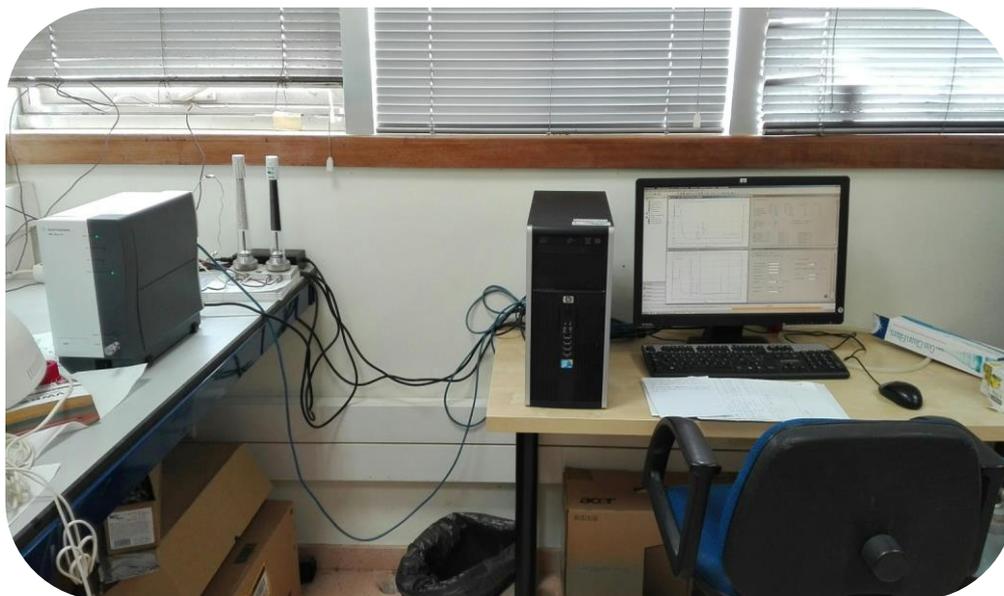


Figura 3. 7 – Agilent™ 490 Micro GC. Fuente: Laboratorio CIDIA.

3.5.2 Espectrofotometría UV-Vis

El espectrofotómetro utilizado para la mayoría de los estudios fue el de la casa Thermo Electron Corporation – Thermo Scientific™, modelo Helios γ UV-Vis, el cual dispone de ¿un soporte para la cubeta regulable para 7 posiciones?, trabaja a unas longitudes de onda desde 190 a 1100 nm y un ancho de banda de 2 nm. Además, puede ser controlado en modo manual o remoto. Para la última parte del estudio, se adquirió un nuevo equipo modelo Libra S60 de la casa Biochrom™. Este espectrofotómetro UV / Vis de barrido independiente es de doble haz, y al igual que el anterior, cubre longitudes de onda desde 190 a 1100 nm y tiene un ancho de banda de 2 nm. Además, cuenta con tecnología de lámpara de xenón de larga duración. El software de aplicación está integrado, su pantalla es táctil y a color. Dispone de puertos USB para método y almacenamiento de resultados más conexión a una PC. Estos equipos fueron utilizados para la determinación de formaldehído en las muestras, ya que este compuesto es uno de los intermedios que se producen en la oxidación del metanol.

La espectrofotometría es una de las técnicas experimentales más utilizadas para la detección específica de moléculas. Se caracteriza por su precisión, sensibilidad y su aplicabilidad a moléculas de distinta naturaleza (contaminantes, biomoléculas, etc.) y estado de agregación (sólido, líquido, gas). Los fundamentos fisicoquímicos de la espectrofotometría son relativamente sencillos.

Su determinación consiste básicamente en medir la intensidad del haz de luz que se va atenuando a medida que atraviesa la cubeta que contiene la muestra por la absorción de las moléculas de ésta.

El espectrofotómetro, en lugar de la intensidad, mide la absorbancia (A) (Skoog Douglas A., Holler James H., 1994) que se define por:

$$A = Ln \frac{I_0}{I_f} = \varepsilon \cdot d \cdot c$$

Ecuación 3. 1

Donde: I_0/I_f son las intensidades salientes y entrantes respectivamente. ε coeficiente molar de extinción, d el paso de luz de la cubeta y c la concentración molar. Las medidas de formaldehído fueron realizadas por el test (Fagnani, Melios, Pezza, & Pezza, 2003; Gigante, Gotardo, Tognolli, Pezza, & Pezza, 2004; Halsey, 1948) para identificación del formaldehído, para lo que se han utilizado los siguientes reactivos: agua MQ, ácido cromotrópico y ácido sulfúrico (95-97%). El procedimiento seguido será explicado más adelante en el apartado correspondiente a la determinación de intermedios de reacción.



Figura 3. 8.-Espectrofotómetros utilizado para las medidas del formaldehído de la mayoría de las muestras, modelo Hélios y UV-Vis. Fuente: Laboratorio CIDIA.



Figura 3. 9.- Espectrofotómetros utilizado para las medidas del formaldehído de las muestras del último capítulo de la Tesis Doctoral, modelo Libra S60 de la casa Biochrom™. Fuente: Laboratorio CIDIA.

3.5.3 Cromatografía líquida de alta resolución

El equipo de cromatografía líquida de alta resolución, conocido por sus siglas en inglés (HPLC), utilizado es de la casa comercial Varian™. Consta de un detector espectrofotométrico ultravioleta-visible, Varian™ Pro Star Diode Array, que es un detector tipo *Diode-Array* (matriz de diodos) que permite hacer espectros UV-Vis a medida que se está verificando el análisis cromatográfico y, de una bomba isocrática modelo Pro Star.



Figura 3. 10 - Equipo HPLC utilizado para la medida de las muestras de ácido fórmico. Fuente: laboratorio CIDIA

Las condiciones cromatográficas utilizadas son dependientes de las sustancias a analizar. La columna cromatográfica utilizada para la separación de ácidos carboxílicos fue Supelco-gel 610H (30cm x 7.8 mm ID). Está compuesta de resina de poliestireno divinilbenceno, y está preparada específicamente para que se lleve a cabo un correcto intercambio iónico en el análisis de estos ácidos orgánicos. Los análisis se realizan mejor a pH bajo utilizando como fase móvil ácido fosfórico al 0.1% con un flujo de 0.5 mL·min⁻¹ y una longitud de onda de 210 nm. Además, hay que prestar atención a la presión de trabajo (en nuestro caso unos 34 bares) y mantener la temperatura promedio entre 25°C - 30°C.

Las condiciones empleadas para la determinación de ácido fórmico en las muestras de este trabajo son las que se indican en la Tabla 3. 2.

Tabla 3. 2 -Características para el análisis en el HPLC del ácido fórmico.

Columna	Fase móvil	Flujo	Longitud de onda (λ)	P cabeza columna	T ^a columna
Supelco-gel C-610H (30cm x 7.8 mm ID)	(H ₃ PO ₄) 0.1%	0.5 mL·min ⁻¹	210 nm	34 bar	25-30°C

3.5.4 Análisis del carbono orgánico total

Las medidas del carbono orgánico total (COT), más conocido con sus siglas en inglés (TOC), permiten determinar el grado de mineralización del agente de sacrificio o contaminante tratado a lo largo de este trabajo. Este valor se obtiene como la diferencia entre el carbono total (CT), basado en la combustión catalítica completa de la mezcla, y el carbono inorgánico (CI), que consiste en la conversión de los carbonatos e hidrogenocarbonatos presentes en CO₂ por la acción de un ácido.

El equipo utilizado (Figura 3. 11) para el análisis del carbón orgánico total ha sido de la casa Shimadzu™, modelo TOC-L el cual cuenta con un automuestrador modelo ASI-L.



Figura 3. 11 -Equipo de Carbono Orgánico Total (TOC). Fuente: laboratorio CIDIA

3.5.5 Espectrofotometría Atómica

La concentración de lixiviados de las muestras de los capítulos 4 y 5 se ha medido mediante un espectrofotómetro de absorción atómica (EAA) modelo Varian™ AA 240z, corrección de fondo Zeeman y atomización electrotérmica en un horno de grafito (GTA 120). La longitud de onda seleccionada para la medida de níquel es 232 nm. Además, se utiliza una anchura de rendija de 0.2 nm y la corriente de la lámpara de cátodo hueco específica para el Ni es de 8 mA. No se dispone de fotografía, ya que las muestras en este equipo fueron realizadas en un laboratorio colaborador externo a nuestras instalaciones.



Figura 3. 12.- Espectrofotómetro de absorción atómica modelo SpectrAA 220Z de la casa Varian™ con fuente de alimentación GTA 110Z. Fuente: Laboratorio CIDIA.



Figura 3. 13.- Lámpara de cátodo hueco de níquel de la casa VarianTM. Fuente: Laboratorio CIDIA.

3.5.6 Espectrofotometría de Masas con Plasma acoplado inductivamente

La determinación de los lixiviados de las muestras de los capítulos 6 y 7, se llevó a cabo con ICP-MS (ICAPTM RQICP-MS) de Thermo-Fisher del grupo de investigación de Tecnologías Gestión y Bioquímica Ambiental de la ULPGC. El argón gaseoso utilizado fue de alta pureza 99.99%. El instrumento fue optimizado usando una disolución de autoajuste (ICAPA/RQ *Tune solution* Ba, Bi, C, Co, In Li, U 1 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), ácido nítrico (HNO_3) al 2%_{p/p}, y ácido clorhídrico (HCl) al 0.5 %_{p/p} Thermo ScientificTM - antes de cada análisis). Las disoluciones para el análisis se prepararon con agua ultrapura (MilliQ -Advange). Todas las muestras suministradas fueron diluidas a 1/50 (v/v) con una disolución al 2% de ácido nítrico (Hiperpure 69% -Panreac®- Trace Metal Analysis), con el fin de evitar las interferencias de la materia carbonada, metanol (agente de sacrificio), que contienen las muestras, evitando de esta forma las interferencias poliatómicas del carbono y la posible obstrucción de la interfaz de los conos. La determinación se realizó con rectas de calibración a partir de estándares de Absorción Atómica ($1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) de la marca Panreac®, Aldrich® de Ni y Pt, respectivamente, preparando disoluciones desde 0.025 a $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Estas muestras han sido posible determinarlas gracias a la adquisición del equipo ICP-MS (iCAP RQICP-MS) mediante un proyecto de infraestructura de la ULPGC (UNLP15-BE-3533). Este proyecto lleva como título: *Analizador multielemental basado en la tecnología de plasma inducido acoplado con detector de masas en Tándem (Equipo ICP-MS): aplicaciones a la biogeoquímica ambiental y marina.*



Figura 3. 14.- Sistema de espectrometría de masas de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) iCAP™ RQ. Fuente: Thermo Scientific™

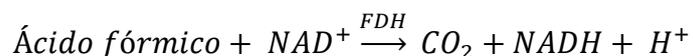
3.5.7 Kit - Megazyme (K-Form)

El Kit de la casa Megazyme™, se ha utilizado complementariamente al HPLC con intención de medir el ácido fórmico que se forma durante la degradación del metanol para los casos en los que no ha sido posible detectarlo por HPLC. De acuerdo con la ficha técnica de este Kit, se informa que presenta un límite de detección de $0.09 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, que es más bajo que el que se obtiene a partir de la determinación cuantitativa por HPLC.

El Kit está diseñado para llevar a cabo 25 ensayos en modo manual. Para la realización de los ensayos se suministran cuatro botellas, que se han de conservar a 4°C , y durante el análisis se aconseja mantener en frío sobre una placa de hielo. Las cuatro botellas se identifican con los siguientes reactivos:

- B1: Tampón de fosfato de potasio.
- B2: Coenzima NAD^{+} .
- B3: Enzima Formiato deshidrogenasa.
- B4: Formiato de sodio (Esta última no fue utilizada para la determinación de ácido fórmico, ya que, sólo se ensaya cuando existe alguna duda sobre la precisión del espectrofotómetro que se está utilizando o cuando se sospecha que la inhibición es causada por otras sustancias interferentes presentes en la muestra).

Durante la determinación del ácido fórmico existente en la muestra, la reacción que tiene lugar es la siguiente:



Ecuación 3. 2

En presencia de la coenzima NAD^+ , el ácido fórmico se oxida a dióxido de carbono (CO_2) por la enzima formiato deshidrogenasa (FDH) con la consecuente formación de NADH.

La cantidad de NADH formado es estequiométrica con la cantidad de ácido fórmico existente en la muestra. Por tanto, es el NADH, el que se mide teniendo en cuenta el aumento de la absorbancia a una longitud de onda de 340 nm.



Figura 3. 15 -Imagen del Kit – Megazyme™ (K-Form). Fuente: Megazyme™

3.5.8 Análisis de muestras

Preparación del blanco (A_{blanco}): se añaden 2.10 mL de agua MQ, 200 μL (0.20 ml) de la botella B1 y 200 μL (0.20 mL) de la botella B2. A continuación se espera 5 minutos y se mide la absorbancia a una longitud de onda de 340 nm (a este resultado le llamaremos A_1). Tras medir la absorbancia del $A_{1\text{blanco}}$ se le añade 0.05 mL de la botella B3 y se espera 12 minutos volviendo a medir la absorbancia (a este resultado le llamaremos $A_{2\text{blanco}}$). Una vez pasado este tiempo se mide la diferencia entre $A_{2\text{blanco}}$ y $A_{1\text{blanco}}$ y lo llamaremos A_{blanco} ,

Preparación de la muestra ($A_{muestra}$): se añaden 2.00 mL de agua MQ, 100 μ L (0.10 mL) de muestra, 200 μ L (0.20 mL) de la botella B1 y 200 μ L (0.20 mL) de la botella B2. A continuación se espera 5 minutos y se mide la absorbancia (a este resultado le llamaremos $A1_{muestra}$). Tras medir la absorbancia se le añade 0.05 mL de la botella B3 y se espera 12 minutos y se vuelve a medir la absorbancia (a este resultado le llamaremos $A2_{muestra}$). Luego se mide la diferencia entre $A2_{muestra}$ y $A1_{muestra}$ y lo llamaremos $A_{muestra}$, seguidamente hacemos la diferencia entre $A_{muestra}$ y A_{blanco} que se denominará $A_{fórmico}$.

Finalmente se resuelve la siguiente ecuación para obtener la concentración en ppm:

$$C = \frac{V \cdot MW}{\varepsilon \cdot d \cdot v} \cdot f_d \cdot A_{fórmico}$$

Ecuación 3. 3

Donde:

V = volumen final (mL) = 2.55 mL

MW = Peso molecular del ácido fórmico [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 46.03 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

ε = Coeficiente de extinción del NADH a 340 nm = 6300 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

d = ancho de celda [cm] = 1.0 cm

v = volumen de la muestra [mL] = 0.1 mL

$$C = \frac{2.55 \cdot 46.03}{6300 \cdot 1.0 \cdot 0.1} \cdot f_d \cdot A_{fórmico} = \mathbf{0.1863 \cdot 10 \cdot A_{fórmico}}$$

Ecuación 3. 4

3.6 Técnicas de Caracterización

3.6.1 Medidas de superficie específica y distribución de tamaño de poro

Para la determinación del área superficial, con el método conocido por las siglas BET (Brunauer-Emmett-Teller) (Emmett & Brunauer, 1937; S. Lowell, 1984; State, Cheetham, & Day, 1988) y el volumen y tamaño del poro de los fotocatalizadores se utiliza el instrumento Micromeritics ASAP 2010 con el que se registran las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido 77.35 K. Para el cálculo del área superficial BET se asume, para la molécula de nitrógeno,

una sección de cruce de 0.162 nm^2 . El método aplicado a la rama de desorción de las isotermas para el cálculo de la distribución de los mesoporos es el de Barret-Joyner-Halenda (BJH) (P. Barrett, Elliott; G. Joyner, Leslie; P. Halenda, 1951; Sclafani, Mozzanega, & Pichat, 1991), usando la ecuación de Halsey (Halsey, 1948) y asumiendo un modelo de poro cilíndrico. Para valorar la posible microporosidad se representa la curva por medio de la Ecuación 3. 5 (Linsen, 1965) usando la correlación de Harkins-Jura para t (espesor de la capa adsorbida) como función de P/P_0 .

$$t = \left(\frac{13,9900}{0,0340 - \log \left(\frac{P}{P_0} \right)} \right)^{0,5}$$

Ecuación 3. 5

3.6.2 Difracción de rayos X de polvo

La caracterización estructural de todas las muestras se ha realizado por la técnica de difracción de rayos X (DRX) de polvo (Imelik, B; Vedrine, 1994; State et al., 1988). Los difractogramas han sido obtenidos en un difractómetro (XRD Bruker™ D8 ADVANCE) empleando la radiación $K_{\alpha 1}$ del Cu ($\lambda=1.5406 \text{ nm}$) a 1.6 kW (40 kV, 40 mA). El tamaño del cristal en las diferentes fases se estima a partir de la línea de ensanchamiento de los picos de difracción correspondientes a mitad de altura mediante la ecuación de Scherrer (Ecuación 3. 6). Por otro lado, las fracciones de anatasa-rutilo se calcularon teniendo en cuenta las intensidades de los picos de difracción relativas de los planos cristalinos (101) y (111) de anatasa y rutilo, respectivamente.

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta}$$

Ecuación 3. 6

donde K es la constante de Scherrer que depende de la forma de los cristales ($K=0.9$), B es el ancho de pico a media altura, λ la longitud de onda de la radiación de rayos X, 0.15406 nm , y θ el ángulo de difracción de Bragg.



Figura 3. 16.- Equipo DRX de la casa Bruker™ D8 ADVANCE del que dispone el laboratorio CIDIA.

3.6.3 Espectrofotometría UV/Vis por reflectancia difusa

Para estudiar las propiedades de absorción de la luz de las muestras se utiliza un espectrofotómetro Varian™ Cary 5 equipado con una esfera integradora que usa PTFE (poli-tetra-fluoroetileno) como estándar para la obtención de los espectros de reflectancia difusa.

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{\alpha}{s}$$

Ecuación 3. 7

A partir de dichos espectros expresados por la función de Kubelka- Munk (Ecuación 3. 7) (Kubelka & Munk, 1931), que relaciona la reflectancia difusa del material (R) con los coeficientes de absorción (α) y de dispersión (s). Se ha calculado el ancho de la banda de energías prohibidas (band gap) de todas las muestras mediante el método descrito por Tandon y Gupta para transiciones indirectas (Tandon & Gupta, 1970), y, previamente, establecido por Tauc (Tauc, Grigorovici, & Vancu, 1966) . Se ha representado la función $(F(R_{\infty})E)^{1/2}$ vs E (energía de la radiación, $h\nu$, en eV) y la extrapolación de la porción lineal de esta función a ordenada igual a cero da una estimación del valor del umbral de energías prohibidas.

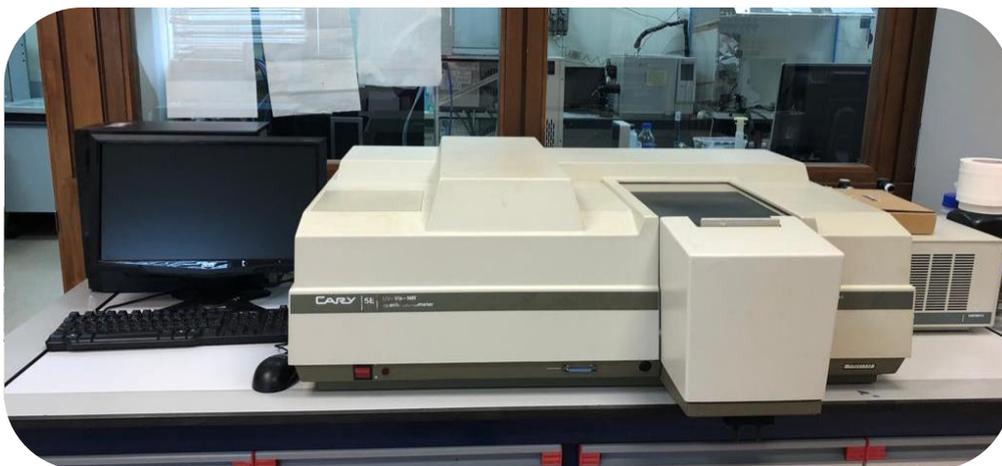


Figura 3. 17.- Espectrómetro Varian™ Cary 5 utilizado para el análisis de las muestras en el CIDIA

3.6.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) / Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En esta Tesis Doctoral, las imágenes del semiconductor TNNi descrito en el capítulo 4 fueron tomadas con TEM disponible en el edificio de Ciencias de la Salud de la ULPGC, y el resto de las muestras se intentaron ver en el microscopio de sobremesa (SEM) disponible en las instalaciones del laboratorio CIDIA, así como analizar su composición con la sonda EDAX del mismo.

El microscopio electrónico de transmisión opera a 20 kV y está equipado con un cañón de emisión de electrones proporcionando una resolución de 0.19 nm; las muestras se prepararon por dispersión de las nanopartículas en etanol sobre una rendija de cobre recubierta con una malla de carbono. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se obtuvieron en un JEOL 2100F.



Figura 3. 18.- Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución con siglas en inglés (HRTEM) se modelo JEOL JEM™ 2100F. Fuente: JEOL JEM™

Equipo de Microscopía de Barrido Electrónico con microsonda analítica basada en la evaluación de la energía producida por los rayos X retrodispersados, SEM-EDAX. El microscopio de barrido electrónico es un modelo Hitachi TM3030 con microsonda QUANTAX de Bruker™ para análisis por EDAX.



Figura 3. 19.- Microscopio de barrido electrónico es un modelo Hitachi TM3030 de la casa Bruker, con microsonda QUANTAX para análisis EDAX. Fuente: Bruker

3.6.5 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

La Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (EITF) más conocida por su nombre en inglés Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). En esta Tesis Doctoral se utiliza un espectrofotómetro modelo Nicolet iS10 con detector DTGS de la Thermo-Fisher™ (Figura 3. 20) para registrar los interferogramas de los semiconductores estudiados. Los parámetros de funcionamiento son: intervalos de $4000-1000\text{ cm}^{-1}$, a 4 cm^{-1} con una resolución de 32 barridos. Para el análisis se sitúa la muestra de los fotocatalizadores entre dos ventanas CaF_2 , intentando que no queden grietas y que el haz pase por dichas celdas atravesando el catalizador. Una vez obtenido el espectro este es procesado y estudiado.



Figura 3. 20.- Equipo de espectrometría infrarroja con transformada de Fourier disponible en el laboratorio CIDIA

3.6.6 Medidas de dispersión de luz láser para distribución de tamaño de agregados

Para determinar la distribución de tamaño de agregados en suspensión acuosa se utilizó el equipo modelo Mastersizer Hydro 2000 SM unit de Malvern Panalytical™. Se trata de un analizador de tamaño de agregados modular con tecnología de difracción láser diseñado para la medida de la distribución de tamaño de agregados en dispersión líquida. Esta técnica fue realizada en un laboratorio colaborador.

3.6.7 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, XPS ó ESCA (Espectroscopía Electrónica para Análisis Químico), se llevó a cabo en un Leybold-Heraeus™ modelo LHS-10 equipado con un espectrómetro de 200-EA MCD analizador de electrones con morfología semiesférica y una precámara para eliminar el agua quimisorbida en la superficie de los fotocatalizadores. Esta técnica fue realizada en un laboratorio colaborador.

3.6.8 Análisis térmico diferencial y termogravimetría

El análisis térmico diferencial (ADT) y el análisis de termogravimetría (AT), más conocido como (TGA–DTA) por sus siglas en inglés, se llevaron a cabo simultáneamente en un equipo Perkin Elmer™ modelo Pyris Diamond. Los análisis se realizaron en aire, utilizando crisoles de alúmina para la referencia y la muestra, y la temperatura fue subida desde temperatura ambiente hasta 1200 °C con una rampa de 2°C·min⁻¹. Esta técnica fue realizada en un laboratorio colaborador.

3.7 Desarrollo experimental

Este trabajo comienza con la idea de crear un fotocatalizador que funcione bien para la producción de hidrógeno por vía fotocatalítica. Para el estudio se han sintetizado diversos catalizadores con base de TiO₂. Todos los catalizadores han sido sintetizados y modificados en el laboratorio, a excepción del catalizador con morfología de microesferas. Este último ha sido sintetizado por uno de nuestros colaboradores del Departamento de Electrocerámica, Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC de Madrid). En nuestras instalaciones, las microesferas, han sido modificadas superficialmente para estudiar su actividad fotocatalítica en producción de hidrógeno.

El desarrollo experimental de los materiales consiste en dos etapas; síntesis del TiO₂ empleando métodos sol-gel y/o hidrotermal, con calcinación posterior y la incorporación de metales por impregnación y/o fotodeposición. La incorporación de metales por fotodeposición ha sido llevada en algunos casos durante el ensayo de actividad, incorporando el metal al medio de reacción. Obtenido el material, pasa a ser caracterizado y a estudiarse su eficacia en producción de hidrógeno.

3.7.1 Reactividad en producción de hidrógeno

Los estudios de fotoactividad en producción de hidrógeno de los semiconductores se llevaron a cabo en presencia de un agente de sacrificio (contaminante) para evitar la recombinación electrón-hueco después de la fotoactivación del catalizador. En este estudio se utiliza el metanol como agente de sacrificio, ya que los alcoholes en general, etanol, glicerol o etilenglicol entre otros, son buenos captadores de huecos (Rodríguez López, 2015).

Al utilizar metanol como agente de sacrificio, hay que realizar un seguimiento de la reacción ya que pueden formarse productos intermedios, como pueden ser, el formaldehído y ácido fórmico, debido a que la degradación del metanol sigue el siguiente mecanismo (Held & Dryer, 1994):

El metanol se oxida parcialmente en formaldehído y a su vez la oxidación de éste da ácido fórmico, Figura 3. 21. El mecanismo se ha descrito con más detalle en capítulo 1, apartado 1.4.4.

Metanol → Formaldehído → Ácido Fórmico

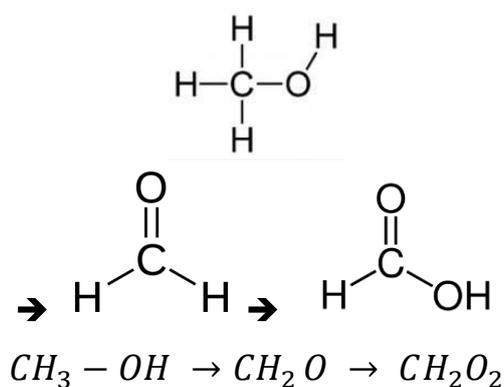


Figura 3. 21.-Oxidación del metanol en formaldehído y ácido fórmico

Para los ensayos de actividad se utiliza un reactor de vidrio de borosilicato al que se le añade 200 mL de una suspensión acuosa al 25% en metanol y con una concentración de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ del fotocatalizador a ensayar. A la suspensión se le mide el pH inicial y se ajusta hasta pH 5 (Araña et al., 2010). Antes de comenzar a iluminar y a registrar la señal

de hidrógeno, se purga el reactor con nitrógeno para eliminar el oxígeno que competiría con la reducción de los protones a hidrógeno.

La reacción de producción de hidrógeno se lleva a cabo durante 8 horas (480 min) y en algunos casos durante 24 horas (1440 min). Como fuente de iluminación se utilizan dos lámparas modelo Solarium Philips™ HB 175, equipada cada una con cuatro tubos fluorescentes de 15-W Philips™ CLEO (Figura 3. 23) con un espectro de radiación de 300 a 400 nm (máximo a 365 nm) y un poder de irradiación medio de $5.5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Figura 3. 22) que se ha visto suficiente para garantizar exceso de fotones. También se coloca un panel reflectante justo detrás del reactor para que refleje la luz de las lámparas y aumente la incidencia de los fotones sobre el fotorreactor. Para controlar que la emisión de las lámparas sea constante se le hace una medición con regularidad con la ayuda del equipo Graseby Optronics™ modelo S370 (Figura 3. 24), provisto con sensores Hamamatsu® para la región UV-UVA.

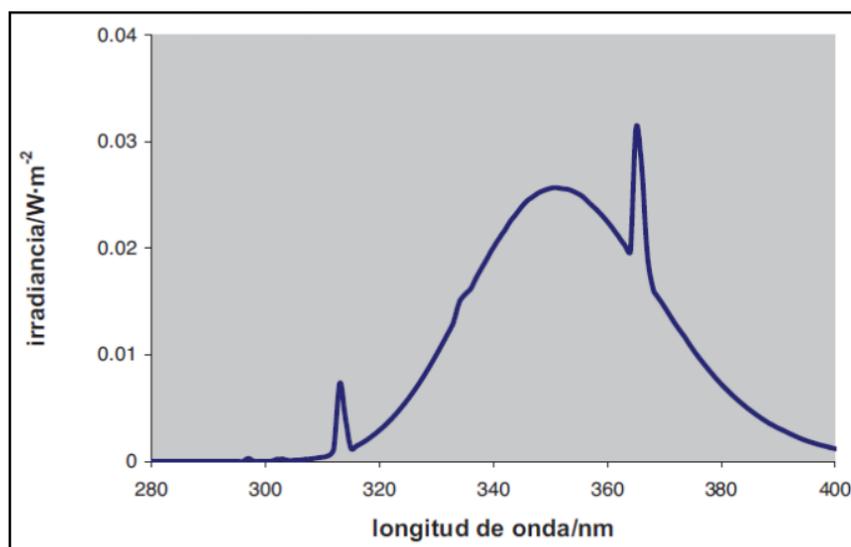


Figura 3. 22.-Espectro de emisión de la lámpara 15-W Philips™ CLEO.



Figura 3. 23.-Modelo Solarium Philips™ HB 175



Figura 3. 24 - Equipo Graseby™ empleado para medir la emisión de las lámparas

Las señales en el cromatógrafo de gases comienzan a registrarse desde que se encienden las lámparas tomando éste como tiempo cero. A partir de ahí se inyecta, de forma automática una muestra del gas-vapor, en el cromatógrafo cada 30 min. Una vez transcurrido el tiempo del ensayo fotocatalítico se mide el valor del pH final de la suspensión. Además, la suspensión resultante se filtra y se guardan por separado la disolución y el fotocatalizador para poder ser analizados y caracterizados.

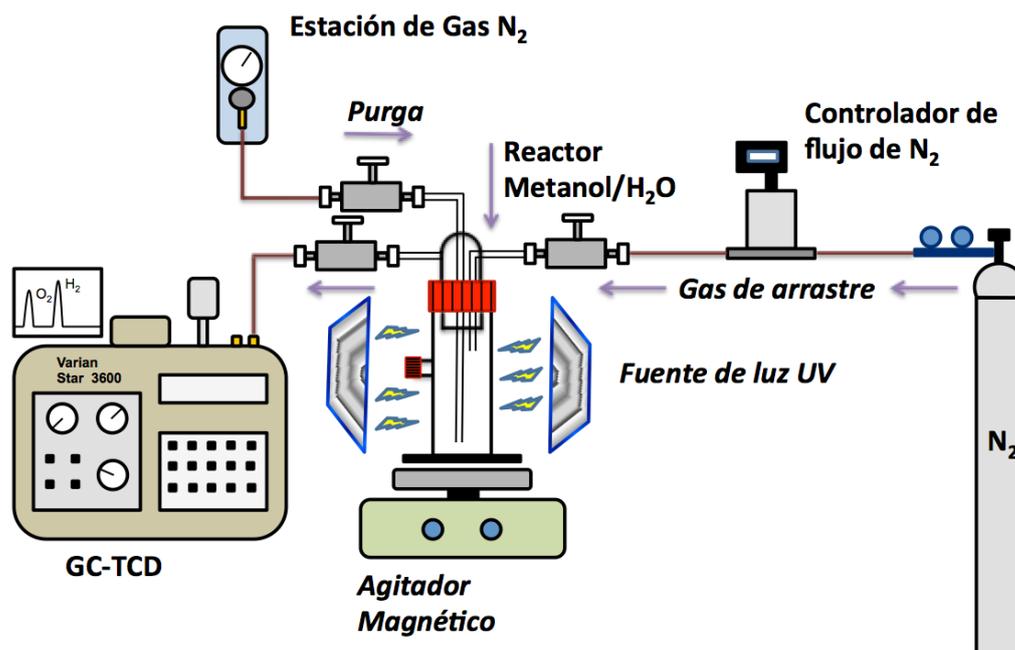


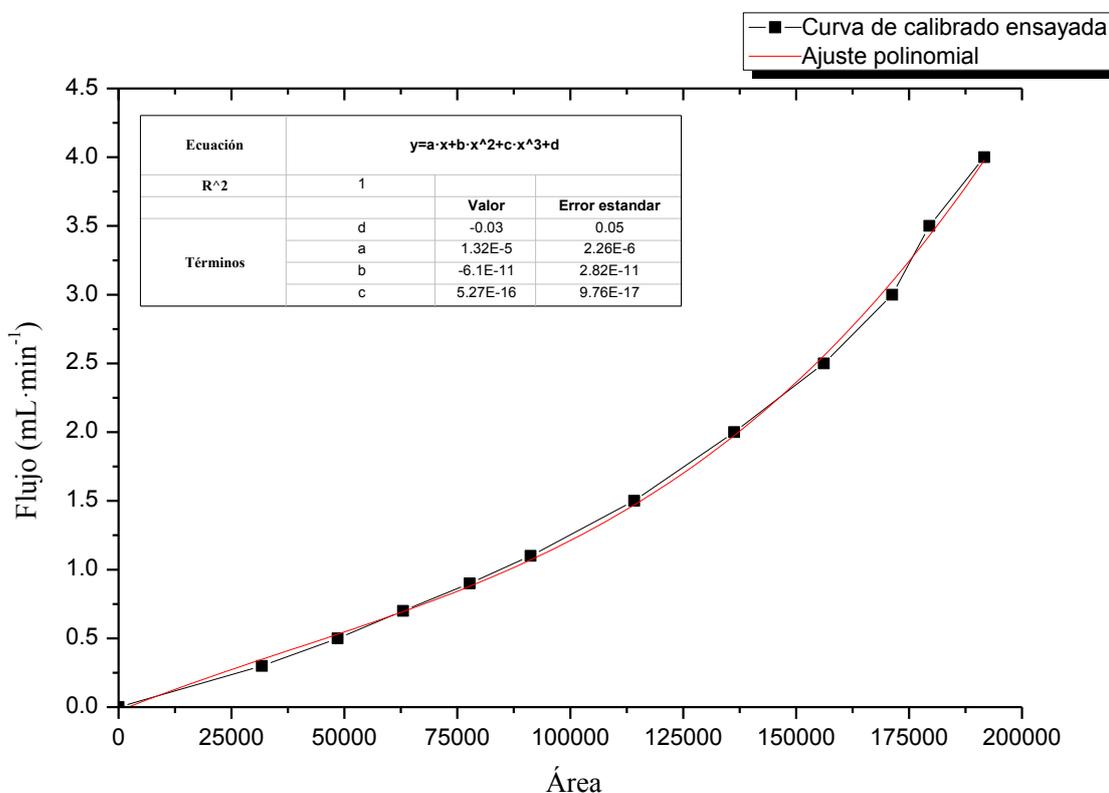
Figura 3. 25 -Esquema del montaje para la producción de hidrógeno con el cromatógrafo Varian™ Star 3600 (imagen modificada extraída de (Pulido Melián, y otros, 2013))

En la Figura 3. 25, se muestra el esquema del montaje para la producción de hidrógeno en el cromatógrafo de gases *VARIAN™ Star 3600*. Este equipo quedó obsoleto por lo que se adquirieron dos nuevos equipos: el *GC-2010 Plus* y el *490 Micro GC*. El esquema del montaje es similar para ambos equipos, manteniendo la misma columna *Mol Sieve 5 Plot* para todos los experimentos, aunque el equipo no sea el mismo. La única diferencia es que para los nuevos equipos el gas de arrastre utilizado es el He ($10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) en lugar de N₂ ($10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

En el centro de la imagen (Figura 3. 25) se aprecia el reactor donde se encuentra la mezcla metanol-H₂O y el catalizador en suspensión. El reactor se encuentra sobre un agitador magnético que opera durante las 8 o 24 horas de experimento (según necesidades) a 700 rpm, además se muestran las dos lámparas que se sitúan a ambos lados del reactor las cuales aportan la radiación UV, en la región UVA.

En la parte derecha del esquema, se sitúa la bala de nitrógeno, la salida del gas se controla mediante un medidor de flujo másico regulado para permitir la circulación de $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. La función del N₂ es la de arrastrar los gases y vapores que se encuentran en el espacio en cabeza (Head-Space) del interior del fotorreactor, que se generan por la reacción, hacia la salida del fotorreactor. Dichos gases-vapores fluyen a través de las

tuberías de cobre (1/8 de pulgada) que unen el fotorreactor con el cromatógrafo. Cuando los gases llegan al detector TCD se obtiene un cromatograma, en donde se detecta la presencia de hidrógeno, identificado, a través de su tiempo de retención mediante la correspondiente calibración. La calibración, desarrollada en las mismas condiciones que las usadas en reacción, permite la cuantificación del hidrógeno. Esta curva de calibrado se realiza mediante la incorporación de diferentes flujos de hidrógeno puro (0.3 – 4.0 mL·min⁻¹) al flujo de arrastre. Durante la tesis se han realizado numerosas rectas de calibrado para ir comprobando el estado y el buen comportamiento del cromatógrafo de gases. En la Gráfica 3. 1 se muestra una de las curvas de calibrado de control realizada en el equipo micro-GC.



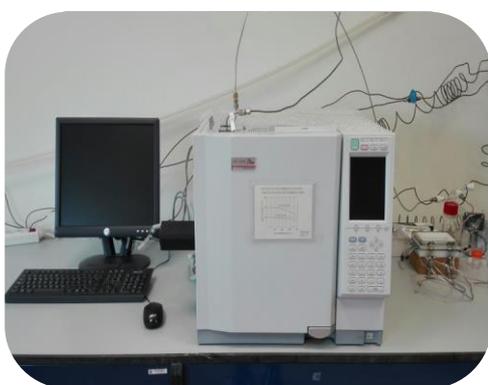
Gráfica 3. 1.-Curva de calibrado ensayada con incorporación de H₂ a un flujo de 10mL·min⁻¹ de gas de arrastre

Durante la elaboración de esta Tesis Doctoral, debido a problemas técnicos y otras necesidades, se han utilizado tres cromatógrafos de gases diferentes. En el inicio de la investigación se utilizó el equipo Varian™ Star 3600 (Figura 3. 26 A), el cuál era un equipo antiguo (infraestructura de 1991), aunque se realizaron mejoras, a través de diferentes modificaciones, incluyendo la adaptación del software de control a sistemas

operativos más modernos. No obstante, el equipo tuvo que reemplazarse debido a la imposibilidad de conseguir accesorios de reposición para el mismo, tras averías en los sistemas de electroválvulas, venteo, y los sistemas de inyección Split-Splitless. Se adquirieron dos nuevos equipos con los que se realizó el estudio propuesto. Para la mayor parte se utilizó el equipo *GC-2010 Plus* de la casa Shimadzu™ (Figura 3. 26 B) el cual se completaba con el uso del software *GC Solution*. Y para el último capítulo de la Tesis se utilizó el equipo *490 Micro GC* de la casa Agilent™ Technologies (Figura 3. 26 C) complementado con el uso del software *EZ Chome SI*. En los cromatógrafos convencionales (Varian™ y Shimadzu™), se usó como sistema de detección un sistema dual en serie, constituido por un detector TCD primero, seguido por un detector FID (Ionización a la Llama, Flame Ionization Detector, siglas en inglés). En el primero de ellos, se detectan, aunque con diferentes sensibilidades todo lo que llegue y que sea distinto al gas portador. Como el TCD no es destructivo, el flujo llega al FID inalterado, donde pueden detectarse compuestos orgánicos hidrocarbonados con elevada sensibilidad, este detector sí es destructivo. En estos cromatógrafos convencionales se empleó una columna de tamiz molecular para la separación de los denominados gases permanentes del tipo *Mol Sieve 5 Plot*. En el caso del micro-GC, el equipo está dotado por un único detector micro-TCD, lo que hace que los estudios se minimicen en la duración, los cromatogramas se resuelven en apenas 5 minutos. Y, además, las columnas no son capilares como en los casos de los cromatógrafos convencionales, sino microcolumnas empacadas, y el equipo está provisto de dos microcolumnas empacadas: Una contiene la fase estacionaria de tamiz molecular, anteriormente citada, y la otra contiene una fase estacionaria específica para la separación de compuestos orgánicos sencillos hasta C3, junto con CO₂ y vapor de agua. Durante todo el estudio se han realizado curvas de calibrado de control, periódicamente, a cada equipo.



(A)



(B)



(C)

Figura 3. 26 - (A) Varian™ Star 3600, (B) GC- 2010 Plus y (C) 490 Micro-GC

En los equipos (Figura 3. 26 A y B) se utilizó un reactor con cabeza de 3 vías y para el Micro-GC (Figura 3. 26 C) se diseñó un reactor con entrada y salida en los laterales superiores del tubo de vidrio, con cabeza fija, provista de un tapón con rosca G45, y la entrada-salida roscada internamente en el vidrio que permite la incorporación de adaptadores de teflón que se conectan a las tuberías de acero o cobre, mediante los correspondientes racores y férulas.

En ambos fotorreactores (Figura 3. 27) se mantuvo las mismas proporciones de catalizador y volumen de agente de sacrificio. Así como las condiciones de operación donde se trabajaba con la suspensión en continuo. El equipo *490 Micro-GC* daba la posibilidad de realizar estudios durante 24 horas en lugar de 8 horas manteniendo la con agitación e iluminación constante, con esto se pudo estudiar el comportamiento del semiconductor pasadas las 8 horas de trabajo. Aunque para comparar todos los semiconductores se tiene en cuenta las 8 horas de trabajo y no las 24 horas.

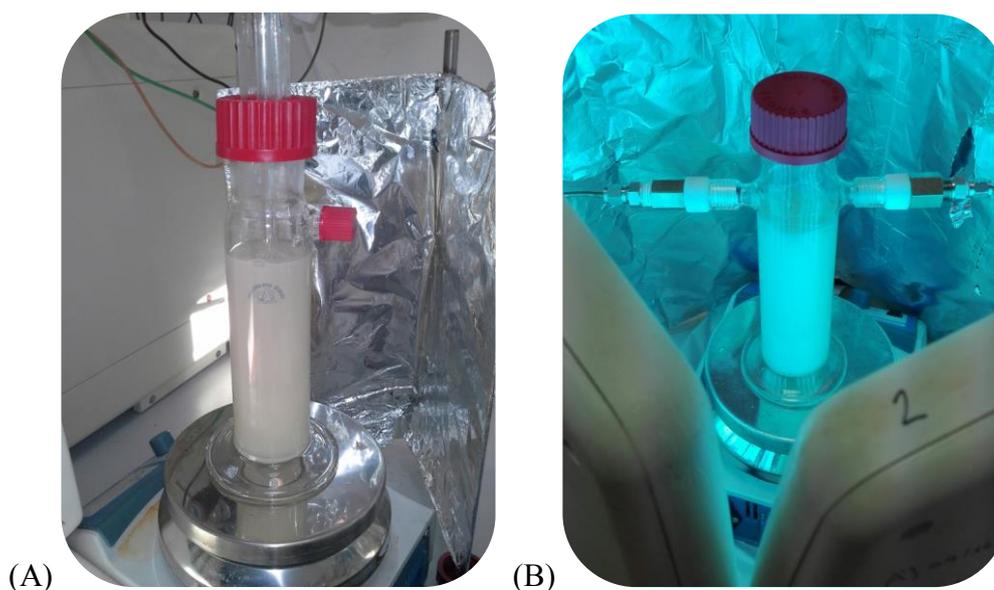


Figura 3. 27.- (A) Reactor utilizado para el VARIAN™ Star 3600 y GC-2010 Plus y (B) reactor utilizado para el 490 Micro-GC

En la Figura 3. 28, se puede ver el juego de válvulas de teflón en la cabeza del reactor utilizado en el equipo Varian™ Star 3600 y en el GC-2010 Plus. La válvula de la izquierda permite mantener un flujo de gas de arrastre de $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ en continuo pasando por el espacio en cabeza del reactor el cual arrastra los gases ahí producidos hacia la válvula de la derecha que los dirige hacia el cromatógrafo de gases donde se registrará la señal de hidrógeno. La válvula central, se usa para la purga con helio, ésta tiene como misión eliminar el exceso de oxígeno que pueda estar disuelto y que podría competir con la reducción de los protones a hidrógeno. La purga en el reactor de entrada y salida enfrentada utilizado en el *490 Micro-GC* (Figura 3. 27 -B), se realiza con por la misma entrada que suministra el gas de arrastre.

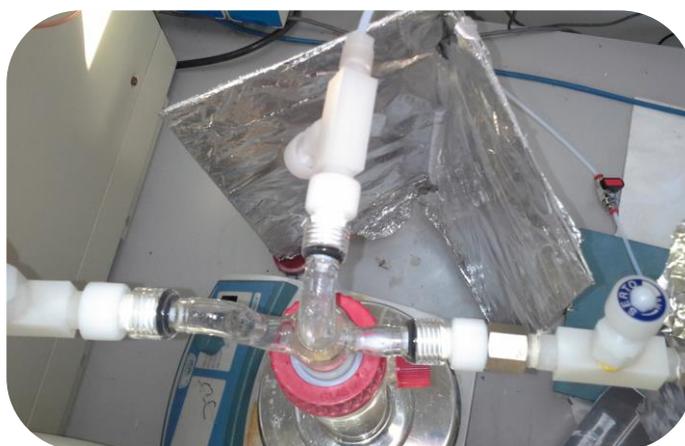


Figura 3. 28 -Válvulas conectadas al reactor.

La cantidad de hidrógeno producido se determinó al graficar tiempo frente a los $\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}$ producidos y tras un tiempo de reacción se observa que se alcanza un valor en la tasa molar horaria de producción de hidrógeno estacionaria. Al principio, los ensayos se realizaron con una duración de ocho horas. Al incorporar el nuevo equipamiento, se pudo extender la duración de los ensayos hasta veinticuatro horas. No obstante, el cálculo de la tasa molar horaria de producción se hizo teniendo en cuenta, únicamente, las primeras 8 horas de experiencia. Esto se realizó de esta manera, ya que, a partir de las tres o cuatro primeras horas, ya se alcanzaba el valor estacionario en este parámetro cinético, y que, además, se cumplía para todos los experimentos y sus correspondientes replicados. Con objeto de obtener un valor representativo para la tasa de producción, se estimó conveniente, elegir la media de la producción obtenida sobre los valores de las cuatro últimas horas de cada experiencia, y de sus replicados, calculándose, lógicamente, los estimadores de dispersión correspondientes, tales como la desviación y el error estándar. A modo de ejemplo, para su mayor comprensión, se expone el perfil de producción de hidrógeno de las nanopartículas en forma de microesferas calcinadas a varias temperaturas comparadas con el P25 (Figura 3. 29).

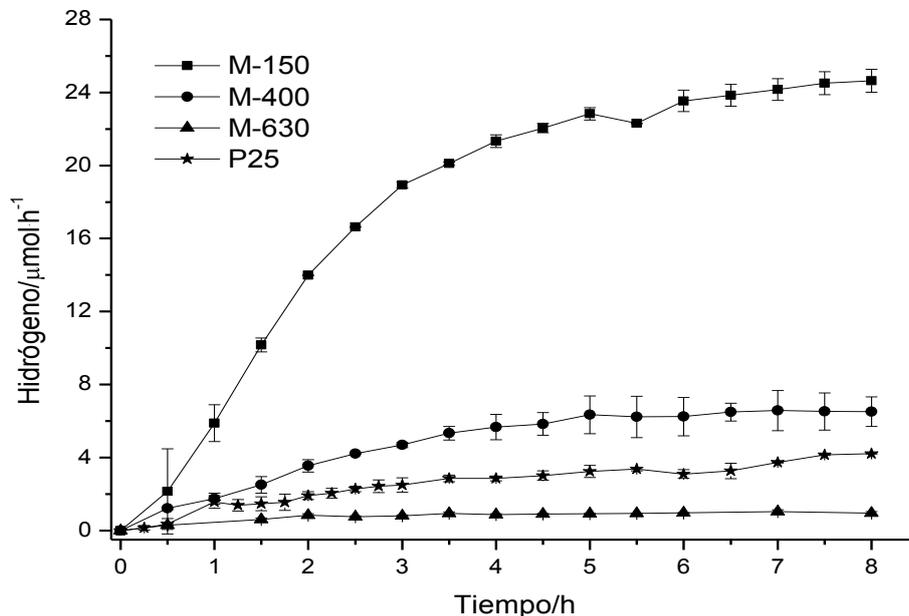


Figura 3. 29.-Perfiles de producción de hidrógeno de las microesferas M150, M400, M630 y el P25

Además, respecto a la producción obtenida, hay que tener en cuenta que al realizar los ensayos en un reactor de 200 mL con una carga de $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (0.2 g por ensayo), la actividad calculada será dada en $\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}$ que es la obtenida con esta cantidad de semiconductor, pero si se desea comparar con la de la bibliografía que en muchos casos se expresa como $\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, debemos tener en cuenta que la ensayada debe ser multiplicada por cinco para poder ser comparada.

Antes de comenzar y finalizar cada estudio de actividad de los fotocatalizadores, se ha de determinar el Carbono Orgánico Total, con siglas en inglés (TOC), para ello hubo que hacer una dilución previa, por tanto, se tomaron 100 μL de muestra y se enrasa con agua Milli-Q en un matraz aforado a 25 mL. El TOC fue medido primeramente en la muestra tomada de la mezcla de agua Milli-Q y metanol inicial antes de añadirle el catalizador, denominando a ésta como TOC inicial del experimento. Al final del experimento, después de filtrar, se recogió una muestra que se pasó por el TOC, llamando a ésta como TOC final del experimento. Seguidamente se determina la mineralización observando si existe diferencia entre la cantidad de carbono de la muestra inicial y la final.

3.8 Síntesis de semiconductores

La síntesis de los semiconductores se ha realizado por medio del método *sol-gel*, hidrotermal, y para uno de los catalizadores se ha utilizado las dos técnicas juntas para obtener la morfología deseada. El único de los semiconductores no sintetizado en las instalaciones del CIDIA fue el que posee una morfología de microesferas que, como ya se mencionó, fueron obtenidas por el Departamento de Electrocerámica del Instituto de Cerámica y Vidrio de Madrid. Ellos nos proporcionaban las muestras de microesferas calcinadas a diferentes temperaturas: 150, 400 y 630°C y en nuestro centro de investigación se les estudió la actividad, así como las modificaciones superficiales con nanopartículas de metales que se consideraron oportunas. La síntesis de estas microesferas puede ser consultada en la siguiente publicación (Jardiel et al., 2013).

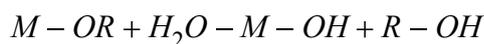
Tabla 3. 3.- Resumen de métodos de síntesis, temperaturas de calcinación e incorporación de metales de los semiconductores estudiados en esta Tesis Doctoral

Materiales		TiO ₂ - TNNi	TiO ₂ -SG700	TiO ₂ - Microesferas	TiO ₂ - Nanocintas	
Método de síntesis		Sol-gel y posterior calcinación	Sol-gel y posterior calcinación	Sol-gel y posterior calcinación	Sol-gel y posterior calcinación. Seguido de tratamiento hidrotermal y posterior calcinación	
T^oC Calcinación		400; 550; 600; 650; 700	700	150 400 630	Posterior Sol-gel (700) Posterior solvotermal (400;500;600;700)	
Incorporación de metales	En la síntesis del material base	Ni ; N	-	-	-	
	Superficial al material base	Fotodeposición	Pt	Pt	Pt; Au	Pt
		Impregnación	-	Ni	Ni	Ni

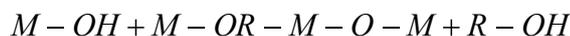
3.8.1 Fundamentos del método de síntesis sol-gel

El proceso de síntesis sol-gel está basado en la formación de una red polimérica con enlaces metal-oxo (Brinker & George, 2013; Livage, Henry, & Sanchez, 1988). En general se utilizan dos vías de síntesis, dependiendo de los precursores: el empleo de sales metálicas o el uso de alcóxidos metálicos. En el último caso, la hidrólisis y condensación de los precursores, que forman el gel del óxido metálico, se puede describir a través de las ecuaciones químicas siguientes:

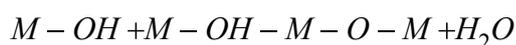
Hidrólisis del precursor para formar el grupo reactivo M-OH



Y condensación para formar el polímero metal-oxo



o



donde M= Ti, Si, Zr, Al, etc. y R es el grupo alquilo C_xH_{2x+1} .

Los alcóxidos metálicos no son miscibles en agua y son disueltos en disolventes orgánicos, generalmente alcoholes, antes de que tenga lugar la hidrólisis.

Para poder controlar la microestructura durante la evolución del proceso, es muy importante separar las etapas de hidrólisis y de condensación (Livage et al., 1988). Para alcanzar este objetivo, se suele incorporar aditivos con grupos carboxílicos-carboxilatos (Doeuff, Dromzee, Taulelle, & Sanchez, 1989; Ischia et al., 2004) o β -dicetonatos (Harizanov & Harizanova, 2000; Legrand-Buscema, Malibert, & Bach, 2002), que provocan la formación de complejos con el metal, y originan una hidrólisis más lenta. El empleo de estos ligantes en vez de los alcóxidos constituye una excelente alternativa. También se puede usar una catálisis ácido-base para separar la hidrólisis y la condensación (Barringei & Bowen, 1985). En efecto, la catálisis ácida aumenta la velocidad de hidrólisis y por tanto la formación de los cristales.

Como regla general para este proceso de síntesis en dos etapas en relación con las velocidades de hidrólisis y de condensación se tiene:

- Una hidrólisis y una condensación lentas, normalmente, derivan en soles estables y con una distribución de tamaños de agregados de partículas unimodal, que principalmente nuclean y crecen por procesos moleculares continuos.
- Una hidrólisis rápida y una condensación lenta podrían dar lugar a la formación rápida de partículas (a través de etapas rápidas de nucleación y crecimiento) y subsiguiente (aunque limitada) aglomeración, formando soles poliméricos, es decir, sistemas

particulados constituidos por agregados poco densos o clústeres.

- Una hidrólisis y una condensación rápidas llevan a la formación de un gel de forma instantánea, debido a la rápida nucleación, crecimiento y aglomeración.
- Una hidrólisis lenta y condensación rápida conducen a una precipitación controlada.

Se debe destacar que son muchos los factores que afectan a la velocidad de hidrólisis y condensación, entre ellos podemos citar: la reactividad del alcóxido metálico usado como precursor, el pH del medio, la relación agua/alcóxido (Harris & Byers, 1988), la temperatura, la naturaleza del disolvente y cualquier otra sustancia que participe en la síntesis.

Existen diferentes alcóxidos precursores de la síntesis del dióxido de titanio, entre éstos, los más utilizados son: $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ (Okudera & Yokogawa, 2003), $\text{Ti}(\text{O-}i\text{-Pr})_4$ (Tonejc, Djerdj, & Tonejc, 2001) y $\text{Ti}(\text{O-}n\text{-Bu})_4$ (Arabatzis et al., 2002). En general, la reactividad química de un alcóxido metálico disminuye cuando su complejidad molecular aumenta, por tanto, el $\text{Ti}(\text{O-}n\text{-Bu})_4$ se usa con frecuencia para obtener un TiO_2 en multicapas.

La relación inicial agua/alcóxido es determinante para el tamaño final de partícula. En general, el contenido de agua parece ser directamente proporcional al tamaño de partícula. En el caso de los alcóxidos de titanio solo son necesarias 4 moléculas de agua por molécula de alcóxido para completar la hidrólisis. A cantidades mucho menores que el valor estequiométrico, la hidrólisis es lenta con respecto a la condensación y el exceso del alcóxido en el disolvente favorece el desarrollo de cadenas Ti-O-Ti a través de alcoxilación, obteniéndose tamaños promedios de partículas grandes. Cuando la proporción agua/alcóxido es mayor, pero está por debajo del valor estequiométrico, se favorece la completa hidrólisis y no se producen las cadenas Ti-O-Ti y las partículas tienen tamaños promedios menores. Un aumento del contenido de agua hacia valores cercanos al estequiométrico origina un exceso localizado de agua que favorece la coordinación $\text{Ti}(\text{OH})_4$ lo que favorece la aparición de especies más reactivas y que pueden contribuir a la formación de nuevas cadenas Ti-O-Ti lo que conduce a tamaños promedio de partículas mayores.

El progreso de la hidrólisis y de la condensación es afectado también por la presencia de catalizadores o inhibidores tales como ácidos inorgánicos o ligandos complejantes. Los ácidos, ayudan a dispersar el coloide que se está formando por acción

electroestática (Brinker & George, 2013). Esto está fundamentado en que el valor del pH para el punto cero de carga del TiO₂ se encuentra entre 5 – 7 (Barringei & Bowen, 1985). En consecuencia, la densidad de carga superficial de las partículas (protonación de los grupos alcóxidos) en un medio ácido ayuda a mantener a las partículas en suspensión por sus continuas inter-repulsiones electrostáticas, lo que, lógicamente, inhibe la condensación (Kallala, Sanchez, & Cabane, 1992). Por otra parte, si se añadiese un ácido durante la condensación, las partículas de TiO₂ se podrían redisolverse y recrystalizar dentro de la fase anatasa o rutilo en función de la temperatura (Oskam, Nellore, Penn, & Searson, 2003; Wang & Ying, 1999). Normalmente los precipitados obtenidos por sol-gel son amorfos y requieren de un tratamiento térmico posterior que induzca a la cristalización. Normalmente se recurre a la calcinación térmica que produce la aglomeración de las partículas y el crecimiento de grano y podría inducir la transformación de fase.

En este trabajo, la metodología para obtener los semiconductores deseados, se sigue la síntesis descrita en (Araña et al., 2010), estudio realizado en nuestro centro de investigación y por el cual se obtuvo una patente nacional en julio de 2015 (González, Fernandez, Araña, et al., 2015) de un nuevo semiconductor con alto rendimiento. Además, el laboratorio cuenta con otra patente de este mismo semiconductor, pero modificado superficialmente con platino (González, Fernandez, Rodriguez, et al., 2015).

3.8.1.1 Procedimiento experimental de la síntesis sol-gel

Para cada una de las síntesis, se añaden a un vaso de precipitados 40 mL de etanol anhidro y 17 mL de Ti(O-*n*-Bu)₄ y se agita durante 5 min hasta conseguir la homogeneidad.

Por otro lado, se añade en un balón 15 mL de H₂O Milli-Q (MQ), 40 mL de etanol y se pesa 0.853 g del ácido cítrico.

Tabla 3. 4.- Cantidades para la elaboración de la síntesis sol-gel patentada por el laboratorio

EMBUDO	17 mL - Butóxido de Titanio (IV)
	40 mL de Etanol anhidro
BALÓN	15 mL H ₂ O
	0.853 g Ácido Cítrico
	40 mL Etanol anhidro



Figura 3. 30. Imagen del sistema de síntesis sol-gel montado en el laboratorio para la síntesis de los semiconductores desarrollados. Fuente: Laboratorio CIDIA.

Luego se coloca el balón, al que previamente se le añade un imán de agitación revestido por politetrafluoroetileno (PTFE), en un agitador magnético y el embudo en un soporte justo encima del balón. En el embudo se añade la mezcla que se ha agitado previamente en los vasos de precipitados y se abre la llave del embudo lentamente hasta contar una media de 5-6 gotas de líquido en 10 segundos. Una vez se vacíe el embudo en el balón se deja agitando una hora más. Transcurrido este tiempo se cubre todo el balón con platina y se deja envejecer 48 horas. A las 48 horas se reparte el contenido del balón en 2 vasos de precipitados de 1L de capacidad y se introducen en una estufa a 105°C durante 24 horas para secar el fotocatalizador. Finalmente se muele con un mortero de ágata y se hace pasar por un tamiz de 63 μm .

3.8.2 Fundamentos del método de síntesis solvotermal

La técnica hidrotermal ha sido muy popular suscitando el interés de científicos y tecnólogos de diferentes disciplinas particularmente en los últimos 15 años. El término hidrotermal es de origen puramente geológico. Fue primeramente empleado por el geólogo británico, Sir Roderick Murchinson (1792-1871) para describir la acción del agua a elevada temperatura y presión en los cambios que en la corteza terrestre conducen a la formación de varias rocas y minerales. La técnica hidrotermal se hizo muy popular al tratar de simular las condiciones existentes en la corteza terrestre para realizar síntesis en el laboratorio.

La síntesis hidrotermal se refiere a reacciones heterogéneas en medio acuoso por encima de 100 °C y 1 bar. Con el nombre general de síntesis solvotermal se agrupan una serie de técnicas en las que un líquido, en un recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada). El líquido habitual es el agua, y de ahí el nombre de “*síntesis hidrotermal*”; sin embargo, cada vez se van utilizando con mayor frecuencia otros medios líquidos: disolventes orgánicos, amoníaco líquido, hidracina, etc. Y es así como se obtiene la síntesis solvotermal (Rueda Mesa). Una característica distintiva de la síntesis hidrotermal es que los reactivos que difícilmente se disuelven en agua pasan a la disolución por acción del propio disolvente o de mineralizadores. El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así se logran disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales (por ejemplo, la sílice, aluminosilicatos, titanatos, sulfuros, etc.). En este sentido, cabe señalar que el agua calentada a 600 °C (lo que obviamente requiere presión que evite su paso al estado de vapor) experimenta una disociación (H_3O^+ , OH^-) mucho mayor que lo habitual a presión ordinaria: K_w llega a ser de 10^{-6} en lugar de 10^{-14} , lo que quiere decir que, en estas condiciones, el agua, como anfótero que es, se comporta a la vez como un ácido y una base bastante fuertes, capaz por tanto de ataques ácido-base mucho más agresivos. Por otra parte, pueden añadirse distintas especies conocidas como “mineralizadores”, tanto básicos (carbonatos, hidróxidos, etc.) como ácidos (nitríco, clorhídrico, sales amónicas, etc.) oxidantes o reductores, complejantes, etc. Y que, obviamente, potencian la capacidad de disolución del agua en una u otra dirección. Además, el agua en estas condiciones suele actuar como agente reductor (liberando oxígeno), por lo que cabe esperar también variaciones en el estado de oxidación de los elementos implicados en la síntesis. No menos importante es la adición de especies utilizables como “*plantilla*” (*molecular template*) con el fin de nuclear el producto en su entorno y generar así cavidades o porosidad “*a la medida*” y, en este sentido, sales que contienen cationes voluminosos del tipo alquilamonios, con geometrías definidas, tal es el caso de los nitratos, cloruros o hidróxidos de tetrametilamonio (TMA) y otros, están siendo utilizados profundamente y con gran éxito en la síntesis de nuevos fotocatalizadores con morfologías controladas (Rueda Mesa).



Figura 3. 31. Reactor hidrotérmico utilizado en el laboratorio. Fuente: Laboratorio CIDIA.

3.8.2.1 Procedimiento experimental para la obtención de las nanocintas

Para la obtención de las nanocintas se aplican ambos procedimientos de síntesis, sol-gel y solvotérmico, ya que en algunas publicaciones (Chainarong, Sikong, Pavasupree, & Niyomwas, 2011; Chenchana et al., 2019), se describe que aplicándolas correctamente se obtiene un cambio morfológico en el catalizador.

En primer lugar, se realiza un stock del catalizador sol-gel descrito es y calcinado a la temperatura óptima de 700°C (SG700). A continuación, se aplica la síntesis solvotérmica. Para ello es necesario el reactor solvotérmico (Figura 3. 31), el cual consiste en un recipiente de teflón donde se introducen los reactivos para la síntesis. Los reactivos utilizados son 1 gramo de catalizador y 140 mL de NaOH (10 M). El reactor de teflón se cierra con una tapa del mismo material y se introduce en el interior del reactor de acero. El conjunto se introduce en una estufa a 180°C durante 48h. Transcurrido este tiempo se deja enfriar a temperatura ambiente, por lo general hasta el día siguiente. Una vez frío se traspa el catalizador a los vasos cilíndricos de la centrifuga donde son tratados durante 30 minutos a 4000 rpm con el fin de poder separar el líquido del catalizador. Seguidamente se le añade 140 mL de agua ultrapura Milli-Q (MQ) al catalizador que ha quedado depositado en el fondo del vaso cilíndrico y se agita con una varilla de vidrio. Se procede nuevamente a lavarlo mediante centrifugado en las mismas condiciones expuestas. Transcurridos los 30 minutos, se separa nuevamente este líquido y añadimos otros 140 mL de agua ultrapura MQ y lo agitamos con la varilla. A continuación, pasamos la suspensión a un embudo Büchner y hacemos pasar el líquido con ayuda de una bomba

de vacío por el filtro de nitrocelulosa de poros de 0.45 μm de diámetro. Se realizan tres lavados con agua ultrapura (MQ) para asegurarnos de eliminar restos de NaOH que puedan quedar. A continuación, se pasa el catalizador a un vaso de precipitados donde le añadimos 140 mL de HCl (0.1M) y ponemos en agitación 24 horas. Trascurrido este tiempo se vuelve a lavar tres veces con agua ultrapura (MQ) en un embudo Büchner utilizando un filtro de nitrocelulosa de 0.45 μm de diámetro de poro. Para ir finalizando el proceso, se deja secar el catalizador depositado en el papel de filtro durante 24 horas en una estufa a 105°C. Una vez obtenido el catalizador seco, se procede a calcinarlo si es necesario para probar su actividad.

Se debe destacar que el procedimiento experimental de la obtención de este semiconductor es muchísimo más lento que el sol-gel, sobre todo debido a la complejidad de su síntesis y a los tiempos de espera entre una etapa y la siguiente. Además, en esa fase del trabajo de la Tesis Doctoral, únicamente se contaba con un solo reactor hidrotermal, por lo que la obtención del semiconductor era bastante más lenta, en comparación con la síntesis sol-gel, en la que era posible realizar de 4 a 6 síntesis a la vez.

3.9 Incorporación de metales

En esta Tesis doctoral se va a realizar la incorporación de metales por dos vías, incorporándolo al proceso de síntesis del material base con objeto de incorporarlo a la red cristalina y, la segunda mediante deposición superficial.

3.9.1 Incorporación en la síntesis del TiO_2

En este trabajo, la introducción del metal en la red cristalina del semiconductor se realiza en el propio proceso de síntesis sol-gel para el catalizador (TNNi). Este semiconductor fue sintetizado siguiendo las pautas de la síntesis patentada por el grupo (González, Fernandez, Rodriguez, et al., 2015) y descrita en el apartado anterior (3.8), pero se le han realizado algunos cambios para obtener tres series distintas (X1; X2;X3) de este mismo semiconductor.

Para obtener la serie X1, se añade en el balón de síntesis el agua, el etanol, y el ácido cítrico en las cantidades indicadas en la tabla y además se le añade, 0.0218 g de carbonato de amonio y 0.198 g de nitrato de níquel (II).

Tabla 3. 5.-Cantidades para la síntesis de TNNi para la proporción X1

EMBUDO	17 mL - Butóxido de titanio (IV)
	40mL de Etanol anhidro
BALÓN	15 mL H ₂ O
	0.853 g Ácido cítrico
	0.0218 g Carbonato de amonio
	0.198 g Nitrato de níquel (II)
	40 mL Etanol anhidro

Se han obtenido tres relaciones molares Ni/Ti, resultando X1 con (0.015), X2 con (0.030) y X3 con (0.045). En todos los casos se ha mantenido la relación Ni/N igual a (1.5). Para la elaboración de síntesis, de los catalizadores TNNi (X1), TNNi (X2) y TNNi (X3), difieren en las cantidades de carbonato de amonio y nitrato de níquel (II). Siendo en X2 el doble de estos compuestos respecto a X1 y en X3 el triple que en X1. Una vez obtenido el catalizador se calcina a las temperaturas deseadas, en este caso 400, 550, 600, 650 y 700 °C, durante 3.5 horas con una rampa de 0.5 °C·min⁻¹.

Los fotocatalizadores TNiX2-550 y TNX2-550 se elaboran de la misma manera descrita, pero siguiendo las ratios de la serie X2, o sea que la cantidad de níquel que se añade en la síntesis es el doble que la de X1. Para estas síntesis hay que tener en cuenta que para la preparación del TNiX2-550 no se debe añadir el reactivo de carbonato de amonio y que para la síntesis de TNX2-550 no se ha de añadir el reactivo de nitrato de níquel (II).

Una vez seco el catalizador a 105°C, se muele, tamiza y se calcina a 550°C con la misma rampa anteriormente citada, 0.5°C·min⁻¹. Se ha tomado como referencia para estas síntesis la ratio de X2 y dicha temperatura, pues como veremos más adelante fue la combinación que dio lugar a los fotocatalizadores con mayor actividad en producción de hidrógeno.

Además, se decide realizar las síntesis de los fotocatalizadores TNiX2-550 y TNX2-550 ya que permitirán clarificar el papel de cada uno de estos precursores por separado.

Para la segunda vía, los métodos más frecuentes y económicos de deposición superficial de elementos sobre la superficie del TiO₂ son: la *impregnación* (Jin et al., 2007; Sahoo, Gupta, & Pal, 2005) y la *fotodeposición* (Chen & Nickel, 1996; Sclafani & Herrmann, 1998).

Según algunos estudios, el *método de fotodeposición* permite obtener semiconductores con mayor actividad debido a que se beneficia la absorción de radiación menos energética y modifica el band gap a valores inferiores. (Sclafani & Herrmann, 1998). La fotodeposición comprende la reducción de iones metálicos por los electrones fotogenerados de la banda de conducción, siendo el proceso anódico la oxidación de agua por los huecos de la banda de valencia (Gouvêa, Wypych, Moraes, Durán, & Peralta-Zamora, 2000; Sobana, Muruganadham, & Swaminathan, 2006). Aditivos oxidables (donadores de electrones de sacrificio) tales como acetatos, formaldehído, metanol, 2-propanol o ácido oxálico son generalmente añadidos para mejorar la velocidad del proceso (Behnajady, Modirshahla, Shokri, & Rad, 2008; Liu, Liu, Rong, & Zhang, 2003).

Por otro lado, *el método por impregnación* es el más empleado debido a su sencillez ya que consiste en poner en contacto el catalizador con el mínimo volumen de disolución necesario, y la concentración correspondiente a la cantidad de metal que se desee incorporar al sólido. Finalmente, con objetivo de depositar el precursor del metal sobre la superficie del catalizador, se elimina el disolvente (Dorado Fernández, 1997). Debido a la rapidez y sencillez de este método de impregnación, se utilizó esta vía para el níquel, se estudiaron otros métodos, pero éste era el método que era más factible realizar en ese momento, pero el cual no descarta que se pudiesen haber podido probar otras técnicas que pudiesen funcionar, se espera poder estudiarlo en futuros estudios sobre este tema.

En la Figura 3. 32, se muestra a la izquierda de la imagen, el reactor de fotodeposición utilizado para los ensayos y a la derecha los vasos de precipitados en el agitador magnético mientras se realiza la impregnación del Ni durante 24 horas.

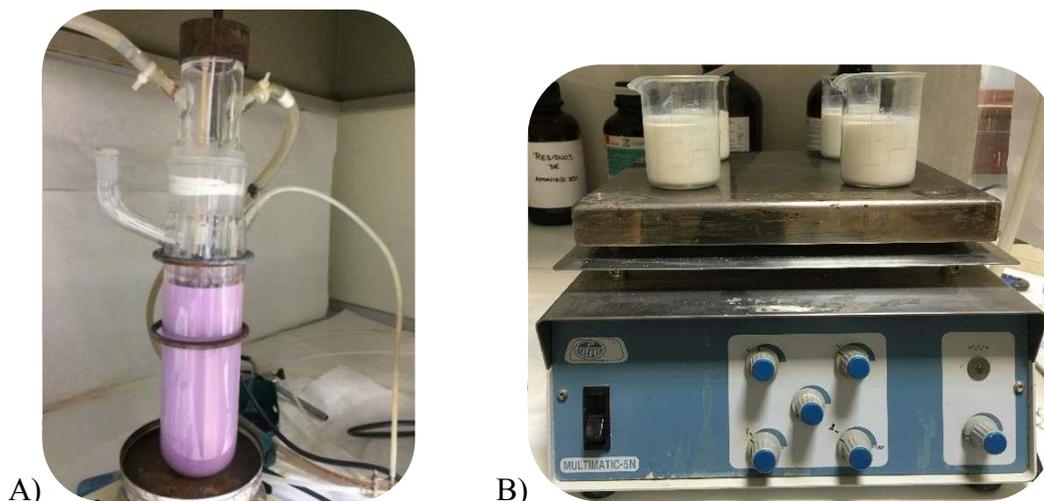


Figura 3. 32. (A) Fotodeposición con Au y (B) impregnación con Ni

3.9.2 Deposición superficial mediante fotodeposición de metales (Pt y Au)

La fotodeposición es la técnica que más se utiliza en este trabajo para depositar platino (Pt) y oro (Au) en los catalizadores sintetizados. En la mayoría de los estudios se llevó a cabo de forma independiente al ensayo de actividad (*ex situ*) pero en algunos casos la fotodeposición se realizó incorporando el precursor del metal al medio de reacción de la actividad fotocatalítica (*in situ*).

La presencia de metales nobles a bajas concentraciones en la superficie de los fotocatalizadores ejerce un efecto positivo en la actividad fotocatalítica. Se produce la transferencia de los electrones fotoinducidos por la radiación UVA desde la banda de conducción del TiO₂ a los metales. Los metales tales como Pt (Sclafani & Herrmann, 1998; Wold, 1993) depositados en TiO₂, forman barreras de Schottky (Mele et al., 2003) en la zona de contacto del metal y el semiconductor y por tanto, actúan como trampas de electrones (Ecuación 4. 1). De esta forma, facilitan la separación electrón-hueco y promueven procesos de transferencia de electrones interfaciales (Al-Abadleh & Grassian, 2003; Di Paola et al., 2004; Henglein, 1979) como la mejora de la velocidad de reducción de los iones hidronio.



Ecuación 4. 1

Son varios los efectos positivos que los metales nobles producen sobre la actividad fotocatalítica del TiO₂.

- Mejoran la separación electrón-hueco por atrapar los electrones acelerando la formación del radical O₂⁻.
- Desplazan la absorción de luz dentro del visible debido a la formación de plasmones, sobre todo Au o Ag (Oda et al., 2014; Pulido Melián et al., 2019).
- Modifican las propiedades superficiales de adsorción y desorción del agente de sacrificio en el fotocatalizador.

Por otra parte, se ha descrito que los depósitos metálicos pueden tener también efectos negativos en las degradaciones fotocatalíticas produciendo una disminución en la eficiencia fotónica (Sclafani et al., 1991). Así pues, encontramos que en altas concentraciones del metal y, por tanto, a mayor número y tamaño de *clústeres* metálicos:

- Las partículas del metal cargadas negativamente pueden actuar como centros de recombinación capturando los huecos (Sclafani & Herrmann, 1998).
- Mayor superficie del semiconductor se encontraría cubierta por los depósitos del metal disminuyendo la cantidad de luz que alcanza su superficie (Sclafani et al., 1991) y por tanto, el número de pares electrón-hueco fotogenerados (Iliev, Tomova, Bilyarska, Eliyas, & Petrov, 2006; Lindner, Theurich, & Bahnemann, 1997).
- Los depósitos metálicos podrían ocupar los centros activos de la superficie del fotocatalizador (Sahyun & Serpone, 1997).

El efecto de la deposición de metales nobles sobre la actividad fotocatalítica no solo depende del metal en sí mismo y de la concentración y características de los depósitos (Awazu et al., 2008; Jin et al., 2007) sino que también, depende fuertemente de las características del TiO₂ del que se parte (Sclafani & Herrmann, 1998). Es por ello, que en bibliografía encontremos resultados aparentemente contradictorios de los efectos de un mismo metal y que no existan unas reglas generales acerca de que si un metal es mejor que otro o para establecer un rango de valores de concentración óptimo. A esto, se suma, que la actividad de los fotocatalizadores depende del compuesto que vaya a ser usado como agente de sacrificio en el proceso, en este caso el metanol (Henglein, 1993; Stathatos, Lianos, Falaras, & Siokou, 2000).

Para llevar a cabo la fotodeposición, se necesita de un reactor de inmersión con agitación constante, donde se vierten 400 mL de agua ultrapura Milli-Q, seguidamente se agrega 9.2 mL de 2-propanol y se añaden 2 gramos del catalizador a tratar. Seguidamente, se coloca una corriente de N₂ para desplazar el oxígeno disuelto que se mantiene durante todo el proceso. Después de 10 minutos se añade la cantidad necesaria de metal desde una disolución preparada. A continuación, se ilumina durante 6 horas (330 minutos) con una lámpara de 400 W de mercurio de media presión ($2.6 \cdot 10^{-7}$ einstein \cdot s⁻¹·L⁻¹) colocada en el interior de una camisa refrigerada de cuarzo. Para finalizar, el fotocatalizador se filtra, se lava 3 veces con agua Milli-Q y se mantiene en una estufa a 105°C durante 24 horas.

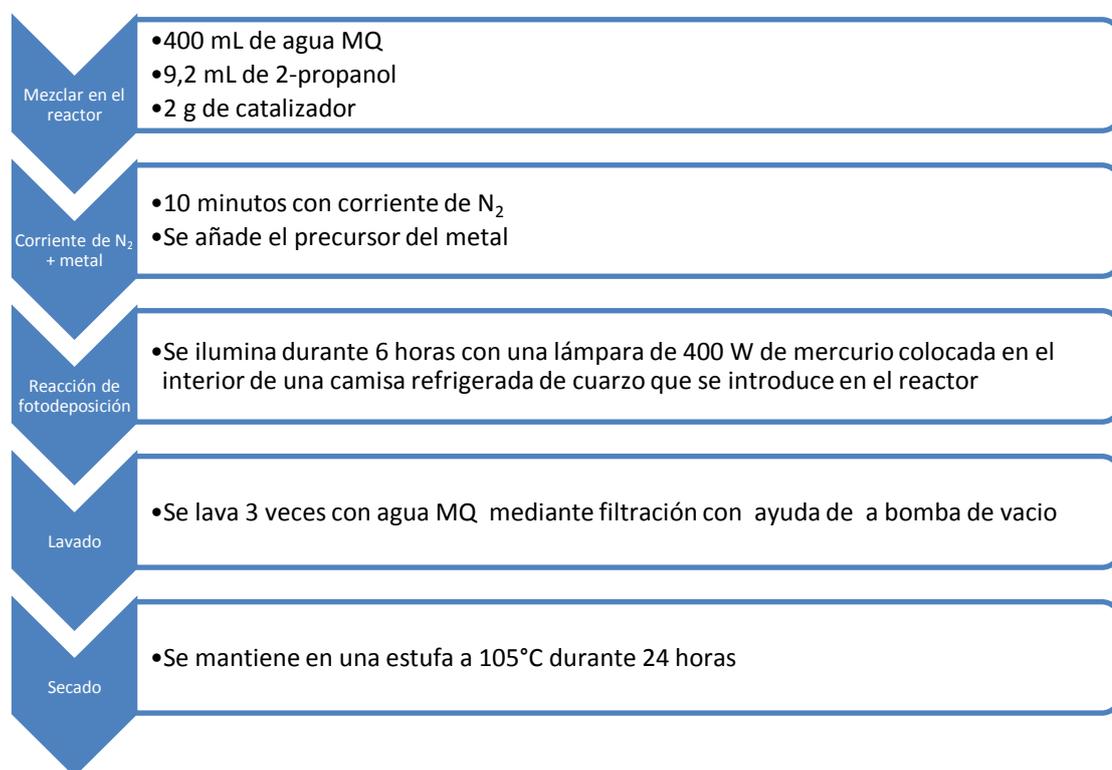


Figura 3. 33. Esquema básico del proceso de fotodeposición *ex situ*

Cuando la fotodeposición se lleva a cabo de forma *in situ*, juegan un papel importante, dos etapas: la deposición propiamente dicha de la nanopartícula del metal en el sitio idóneo; y el crecimiento de la nanopartícula de metal hasta el tamaño adecuado para ser el “*colector*” de los fotoelectrones. La segunda de las etapas, cuando es determinante, da lugar a la aparición de tiempos de transición, o de inducción, durante el

proceso simultáneo de fotodeposición y de producción de hidrógeno. Estos tiempos de inducción se reflejan en el perfil temporal de flujo molar de producción de hidrógeno, donde no se produce hidrógeno hasta un determinado instante de tiempo. Estas demoras debidas al control cinético del proceso de nucleación no aparecen cuando se emplea el fotocatalizador modificado por la vía externa (*ex situ*). La vía directa o *in situ* es igual de exitosa que la primera, ya que se asegura la fotodeposición utilizando, condiciones anóxicas, y metanol en lugar de 2-propanol como agente de sacrificio, el precursor es idéntico, lo único que ahora se incorpora al medio de reacción y el tiempo de exposición, en lugar de 6 horas, se extiende al tiempo elegido para la reacción, 8 horas como mínimo y, en algunos casos, 24 horas. En todos los casos, se asegura la fotodeposición.

3.9.3 Deposición superficial mediante impregnación con níquel (Ni)

La deposición superficial de níquel por impregnación se le va a realizar en este caso siguiendo la metodología utilizada en la referencia (Yu, Hai, & Cheng, 2011). Esta modificación se ha llevado a cabo a los catalizadores de TiO₂ obtenido mediante la síntesis sol-gel sin modificaciones descrita en la referencia (Melián et al., 2013) y calcinado posteriormente a 700°C (SG700), a los catalizadores de morfología microesférica, así como también, se ha realizado la impregnación a los catalizadores denominados nanocintas o nanobelts. Cada uno de ellos se describe detenidamente en el capítulo correspondiente a su estudio que se exponen a medida que avanza la lectura de este documento.

Para llevar a cabo el proceso de impregnación se toma un gramo del fotocatalizador se le adicionan 50 mL de NaOH (0.05M) más un volumen de una disolución acuosa del precursor de Ni, en este caso se ha utilizado también Ni(NO₃)₂·H₂O (0.05M). Los volúmenes seleccionados fueron: (0.130; 0.51; 1.30; 2.05; 2.56; 3.08; 3.96; 5.036 y 6.67) mL que corresponden al porcentaje de las relaciones en masa de Ni:TiO₂, (0.04; 0.15; 0.38; 0.6; 0.75; 1.16; 1.56; 1.96) respectivamente.

A la suspensión se le introduce un imán y se agita durante 24 horas en un agitador magnético a 700 rpm. Trascorridas las 24 horas de agitación la mezcla es centrifugada durante 30 minutos y se retira lo más posible del sobrenadante con ayuda de una jeringa. Se añaden 50 mL de agua Milli-Q y se vuelve a centrifugar 30 minutos eliminando nuevamente con una jeringa el sobrenadante. Este ciclo se repite dos veces más con objeto de eliminar la mayor parte del NaOH que haya podido quedar. La centrífuga utilizada es

de la empresa J.P. Selecta (Mixtasel) consta de 4 vasos herméticos con tapas y su velocidad máxima es de 4100 rpm.

Una vez el fotocatalizador está lavado, se vuelven a añadir otros 50 mL de agua ultrapura MQ y agitamos con una vara de vidrio para arrastrar el catalizador fuera del tubo de centrifuga. La suspensión se filtra en un embudo con filtro de membrana y un kitasatos utilizando un filtro de 0.1 μm de nitrocelulosa. Al tubo de centrifuga se le añaden 3 veces más 50 mL de agua para arrastrar del todo el catalizador y también se filtra. Por último, el catalizador acumulado en el filtro se seca en una estufa a 105°C durante 24 horas y queda listo para ser ensayado.



Figura 3. 34. Esquema básico del proceso llevado a cabo para la impregnación de Ni

3.10 Estudio de intermedios de reacción

Los intermedios de reacción de la producción de hidrógeno se dividen en intermedios determinados en la fase líquida e intermedios determinados en la fase gas. Dentro de los primeros se encuentran el ácido fórmico y el formaldehído, y en fase gas se han detectado: monóxido de carbono, metano, dióxido de carbono y etano.

Los intermedios de reacción líquidos pudieron ser medidos para todos los fotocatalizadores estudiados, en esta Tesis Doctoral, ya que las mediciones se realizaron para el formaldehído y ácido fórmico, mediante determinación espectrofotométrica y HPLC, respectivamente. En el caso del ácido fórmico, además se usó el método enzimático descrito en el capítulo de metodología.

Sin embargo, los intermedios gaseosos, sólo han sido posibles detectarlos y cuantificarlos en el microcromatógrafo de gases 490 Micro-GC, para el caso de los semiconductores con morfología de nanocintas. Tal y como se ha mencionado anteriormente, la identificación y, posterior cuantificación, de moléculas orgánicas hasta C3 y CO₂ es posible, gracias al canal Pora-Plot de ese equipo.

3.10.1 El formaldehído

El formaldehído, HCHO, también conocido como aldehído fórmico o metanal, es el primer miembro de las series de los aldehídos alifáticos, mientras que los términos formalina y formol se reservan para la mezcla formaldehído-metanol en agua. Es uno de los compuestos orgánicos más importantes utilizados hoy en día en una gran cantidad de actividades y aplicaciones, fundamentalmente en actividades de investigación, laboratorios y hospitales generalmente usados en la conservación de muestras biológicas (Araña et al., 2004; Kajitvichyanukul, Lu, Liao, Wirojanagud, & Koottatep, 2006), aunque también aparece como intermedio de degradación de otros compuestos.

En la bibliografía existe una amplia variedad de estudios destinados a la utilización de técnicas de eliminación de formaldehído, fundamentalmente en fase gaseosa, mediante oxidación avanzada por medio de la utilización de fotocatalisis con TiO₂ (Ching, Leung, & Leung, 2004; QI et al., 2007), catalizadores dopados (J. Yang, Li, Zhang, Li, & Wang, 2000), aplicación directa de la alta iluminación, (Aïssa et al., 2011; L. Yang & Liu, 2007), adsorción y desorción en carbón activo (Shiraishi, Nomura, Yamaguchi, & Ohbuchi, 2007; Shiraishi, Yamaguchi, & Ohbuchi, 2003), incluso mediante métodos biológicos (Prado, Veiga, & Kennes, 2006). La degradación fotocatalítica de este tipo de residuos suele ser compleja, ya que generalmente consiste en una mezcla de formaldehído, metanol, sólidos en suspensión y materia orgánica, proveniente de hospitales, centros de investigación, etc., que puede variar la eficiencia en su degradación.

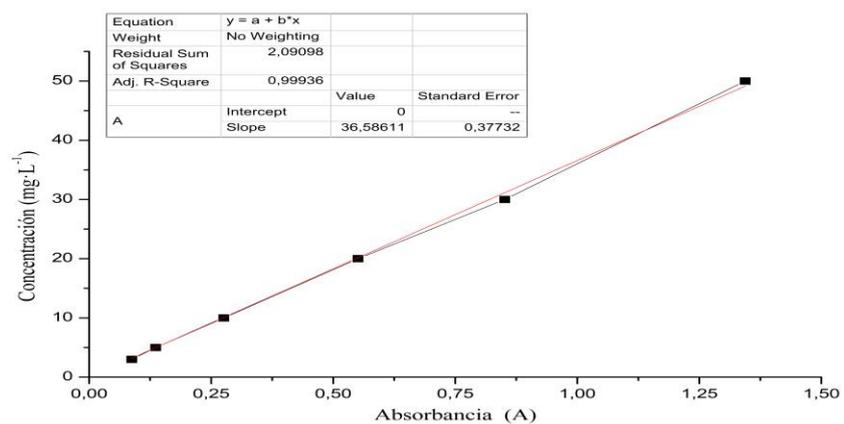
En el estudio (B. Yang, Hu, & Wei, 2003) se ha indicado que la principal ruta de oxidación del formaldehído es a *ácido fórmico*, que pasa a CO₂ y H₂O como paso final al completarse la oxidación.

3.10.2 Determinación del formaldehído

La determinación del contenido de formaldehído se realiza en fase líquida al final del ensayo fotocatalítico. El contenido del reactor se filtra y se almacena en un tubo de ensayo cerrado para ser analizada. El fundamento del método para determinar el formaldehído se basa en tomar una muestra del formaldehído en disolución (muestra) y hacerlo reaccionar con ácido cromotrópico y ácido sulfúrico, tras esta reacción se forma un complejo color violeta. La absorbancia a la que es medida esta muestra en el espectrofotómetro UV-Visible es 570 nm.

Para comenzar con el análisis, en primer lugar, se prepara la disolución de ácido cromotrópico en ácido sulfúrico (4 g de Ácido cromotrópico en 100 mL de ácido sulfúrico). Cada muestra se analiza por triplicado. En los tubos de ensayo se va añadiendo: 1.5 mL de agua Milli-Q, 100 µL de muestra y 2.4 mL de la disolución preparada de ácido cromotrópico. Para la preparación del blanco se realiza el mismo procedimiento eliminando la cantidad de muestra y aumentando la cantidad de agua Milli-Q a 1,6 mL.

Una vez preparados todos los tubos, estos se agitan y se ponen al baño maría durante diez minutos, seguidamente son agitados nuevamente y se dejan enfriar hasta temperatura ambiente. Un indicador, a primera vista de la existencia de formaldehído en la muestra es que la disolución resultante en el tubo de ensayo toma un color violeta (ver Figura 3. 35 y Figura 3. 36). Para determinar la cantidad de formaldehído se utiliza el espectrofotómetro, midiendo a una longitud de onda de 570 nm la absorbancia y utilizando la recta de calibrado previamente preparada (Gráfica 3. 2).



Gráfica 3. 2.-Recta de calibrado de formaldehído realizada en el espectrofotómetro.



Figura 3. 35.-Determinación de formaldehído en muestras



Figura 3. 36.-Muestra en cubeta para determinar el formaldehído

3.10.3 El ácido fórmico

El ácido fórmico, HCOOH, también conocido bajo el nombre de ácido metanoico, es el ácido orgánico de menor peso molecular dentro de la serie alifática de ácidos carboxílicos, dado que se encuentra constituido por, solamente, un átomo de carbono. A temperatura ambiente, se encuentra en estado líquido, altamente soluble en agua, gracias a los puentes de hidrógeno que puede formar a través del hidroxilo del grupo carboxílico. Su olor es bastante irritante y su punto de fusión y ebullición, normales, son 8°C y 101°C respectivamente. El ácido fórmico presenta un valor de pKa de 3.75, si sabemos que el valor de pH, a 25°C, y tomando como referencia al agua, varía entre 0 y 14, se dice que el ácido fórmico, incluso de origen natural, puede ser considerado un ácido moderadamente fuerte. Cuando este ácido se encuentra disociado en agua, reacciona disociándose de la siguiente manera: $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ (Méndez, 2014).

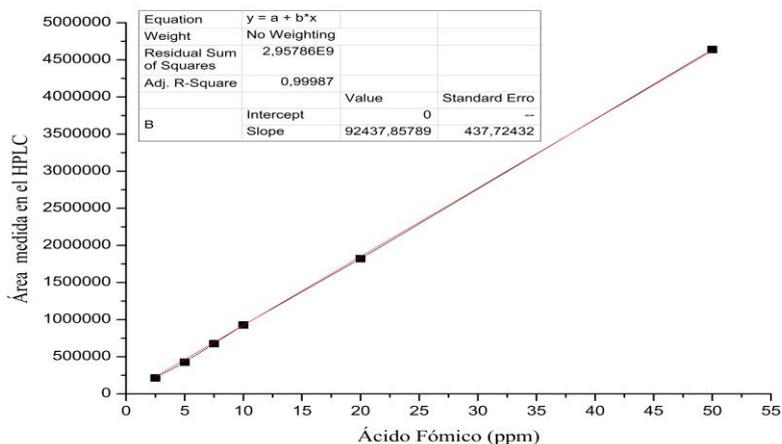
Este ácido perteneciente al grupo carboxílico fue aislado por primera vez en 1671, por el naturista inglés John Ray, que consiguió destilar el ácido fórmico triturando hormigas rojas, de ahí su nombre proveniente del latín *formica* que significa hormiga. A pesar de que la primera síntesis artificial de este compuesto orgánico se logró en 1831, treinta años más tarde, el químico francés Marcelin Berthelot consiguió la reproducción sintética que se utiliza actualmente. (Graedel & Eisner, 1988).

El ácido fórmico se encuentra presente también de manera natural en las mieles y ciertas plantas siendo, junto a otros compuestos, el causante de los picores que producen algunas plantas como las ortigas. Existen bacterias que producen ácido fórmico partiendo del piruvato o ácido pirúvico, a través de una reacción de tipo catalítica generada por la enzima conocida como, piruvato- formatoliasa. Este ácido también ha sido hallado en la composición de la cola del cometa Hale-Bopp, o en zonas de la troposfera, siendo incluso participante en la conocida lluvia ácida (Millet et al., 2015).

3.10.3.1 Determinación de ácido fórmico

La determinación de ácido fórmico se lleva a cabo mediante el equipo HPLC con la columna C-610H y una fase móvil de ácido fosfórico al 0.1% en volumen, como se ha indicado en anteriormente en este capítulo. Esta técnica se ha utilizado para la determinación del ácido fórmico de todas las muestras de esta Tesis Doctoral. Para su determinación se han realizado previamente varias rectas de calibrado para ir

comprobando su correcto funcionamiento, a modo de ejemplo (Gráfica 3. 3) la metodología seguida se explicó con mayor detalle en el capítulo de materiales, técnicas analíticas y metodología.



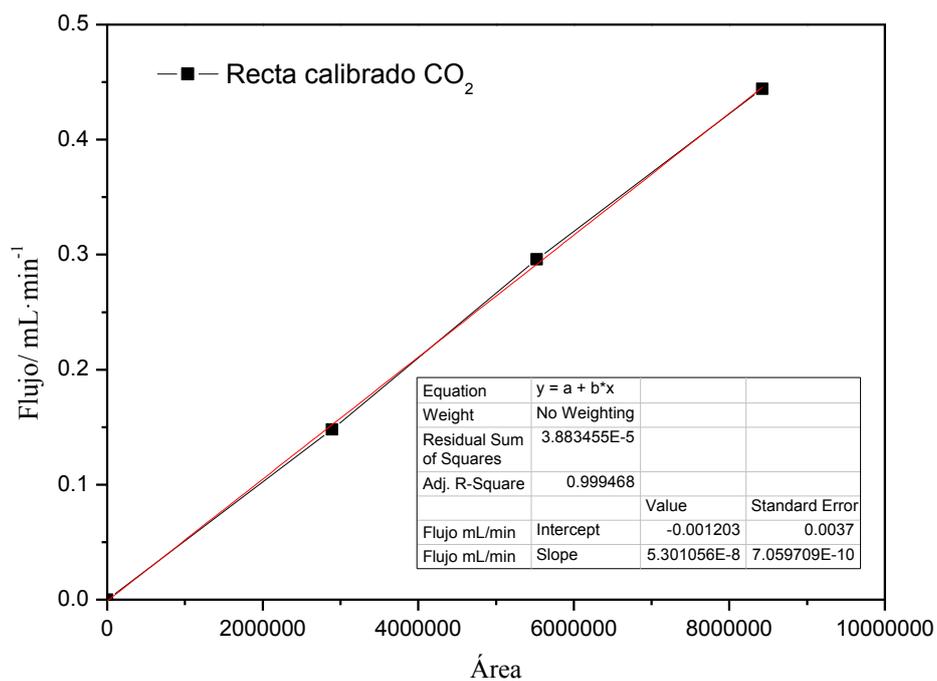
Gráfica 3. 3.-Recta de calibrado en el HPLC para el ácido fórmico

3.10.4 Intermedios de reacción gaseosos

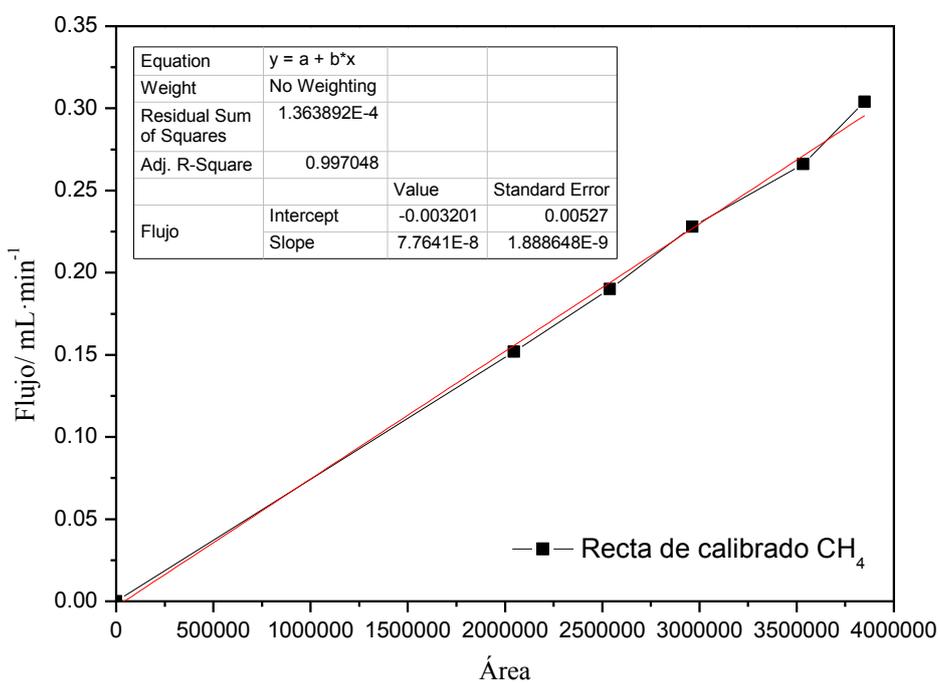
Para la determinación de estos intermedios de reacción gaseosos, se han realizado las correspondientes rectas de calibrado siguiendo el mismo procedimiento que se utilizó para la recta de hidrógeno. Algunas de las rectas que se consideran más relevantes por ser los gases intermedios más detectados, son las siguientes. Estos intermedios gaseosos sólo pudieron ser detectados para las nanocintas, ya que los otros semiconductores fueron estudiados, con otro cromatógrafo de gases que no contaba con la microcolumna del tipo Pora-Plot, adecuada para su determinación.

Tabla 3. 6.-Tiempos de retención de los gases detectados en los ensayos

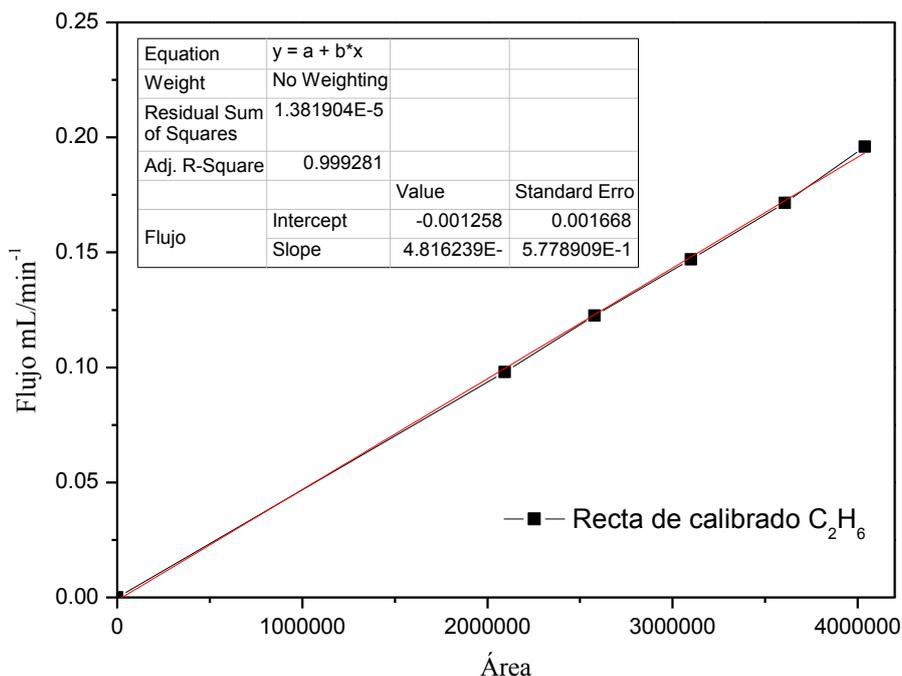
Columna	Gases	Tiempo retención/ T_R
Mol Sieve 5 Plot	H ₂	0.6
	O ₂	0.8
	N ₂	1.0
	CO	1.4
Pora Plot	CH ₄	0.171
	Aire	0.445
	Vapor de agua	0.495
	CO ₂	0.591
	C ₂ H ₆	0.665
	H ₂ O	1.157



Gráfica 3. 4.-Recta de calibrado de CO₂



Gráfica 3. 5.-Recta de calibrado de CH₄



Gráfica 3. 6.-Recta de calibrado de C₂H₆

3.11 Límites de detección y cuantificación

En términos generales, el límite de detección es la menor cantidad o concentración de un analito que puede detectarse de manera fiable o por un método específico. Y el límite de cuantificación corresponde al nivel mínimo de concentración establecido en el proceso de validación desarrollado para una matriz determinada en el que se cumplen los valores objetivos de veracidad y precisión, o incertidumbre. Estos valores suelen ser superiores a los obtenidos en el resto del rango de medida.

Para poder obtener el valor de estos límites, se parte de las rectas de calibrado realizadas para cada uno de los equipos utilizados durante los análisis. Con estas rectas de calibrado se han calculado los límites de detección (LD) y límites de cuantificación (LC). Lo más común para la evaluación de estos parámetros tanto para las técnicas de GC como HPLC son las de Señal de Ruido (R) midiendo de pico a pico (Ecuación 3. 8), y la estándar (Ecuación 3. 9). Se verá, más adelante, en equipos donde la medición de las alturas en las señales de ruido es impracticable, se propondrá otro procedimiento basado en el límite de detección instrumental (IDL).

$$\frac{Y_{std}}{Y_R} > 3$$

Ecuación 3. 8



Figura 3. 37.- Ejemplo de la medición de los límites de detección y cuantificación por medio de la señal de ruido (R).

La determinación de las alturas de las señales del ruido y su comparación con las señales de los analitos requiere seguir un protocolo tedioso y que lleva asociado un importante porcentaje de incertidumbre en la medición, cuando se trata de discriminar la altura del ruido. Es por esta razón que se optó por estimar la señal mínima detectable a partir de la herramienta de calibración de las adiciones de estándar externo, comúnmente conocida como “*curva de calibrado*”.

$$Y_{std} > 3 R \text{ de } C_{std}$$

Ecuación 3. 9

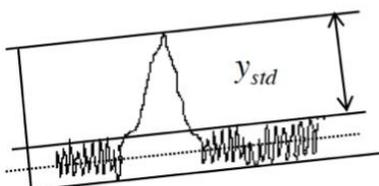


Figura 3. 38.- Ejemplo de medición de los límites de detección y cuantificación por medio del método estándar.

Obtener los límites de detección (LD) y cuantificación (LC) a partir de la curva de calibrado, requiere de la obtención, lógicamente, de los parámetros de calidad de la recta, y del valor de la sensibilidad de calibración (pendiente de la recta de calibrado). En cuanto al parámetro de calidad que se utiliza es la desviación estándar de la regresión, esto es, una medida de la dispersión media de los valores estimados, a partir de la recta, con respecto a los experimentales. Los valores estimados se obtienen a partir de relaciones entre las señales (proporcionadas por el equipo, en forma de impulsos eléctricos) y la

concentración del estándar externo utilizado. La señal analítica frente a la concentración, cuando presenta respuesta lineal, muestra una relación del tipo $y = bx + a$. El cálculo de estos límites se realizarían con las ecuaciones mostradas a continuación (Jurado, 2008).

$$\text{Límite de detección} \rightarrow L.D. = \frac{3.3 \cdot S_a}{b}$$

Ecuación 3. 10

$$\text{Límite de cuantificación} \rightarrow L.C. = \frac{10 \cdot S_a}{b}$$

Ecuación 3. 11

Siendo S_a la desviación estándar del ajuste:

$$S_a = \sqrt{\frac{\left[\sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{N} \right] - b^2 \left[\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N} \right]}{N - 2}}$$

Ecuación 3. 12

Estos límites han sido calculados para cada una de las rectas de calibrado de cada equipo utilizadas durante esta Tesis Doctoral. Estos valores serán utilizados cuando sea necesario a medida que se describan los resultados obtenidos al utilizar cada técnica. Se muestra, en la Tabla 3. 7, los valores medios obtenidos para estos estimadores de la calidad analítica.

Tabla 3. 7.-Valores promedios de los límites de detección (LD) y límites de cuantificación (LC) calculadas mediante las rectas de calibrado realizadas a los equipos.

Técnica-equipo	Límite detección (LD)	Límite cuantificación (LC)
HPLC-Ácido fórmico	Concentraciones bajas [0-10 ppm] 1.08 ppm	Concentraciones bajas [0-10 ppm] 3.59 ppm
	Concentraciones altas [10-50 ppm] 3.30 ppm	Concentraciones altas [10-50 ppm] 11.01 ppm
Formaldehído	Concentraciones bajas [0-10 ppm] 7.27·10⁻¹ ppm	Concentraciones bajas [0-10 ppm] 2.42 ppm
	Concentraciones altas [10-50 ppm] 2.74 ppm	Concentraciones altas [10-50 ppm] 9.14 ppm

Es necesario destacar que en, términos generales, la estimación de los límites de detección habituales, a partir de las herramientas de calibración instrumental, para las técnicas cromatográficas, a menudo resultan un tanto especulativas, debido, sobre todo, a los nuevos diseños de los cromatógrafos, concretamente, aquellos de última generación, donde los niveles de ruido se han reducido al máximo. Es por ello, que utilizar las técnicas convencionales de evaluar el ruido y la señal, en términos de las relaciones entre las alturas de ambas respuestas, respectivamente, puede resultar inapropiado, en este tipo de equipos, ya que la altura del ruido, en estos cromatógrafos, cada vez más precisos, tiende a cero, por lo que la ratio de la señal-ruido tendería al infinito. Entre las técnicas que tienen esta peculiaridad, se encuentra la técnica de microcromatografía, que utilizan microdetectores muy sensibles y de alta y rápida respuesta, y también, aquellas que usan los sofisticados equipos de la cromatografía con detector de masas.

Para estas técnicas de separación-detección cromatográfica Agilent® ha propuesto un método alternativo, basado en la estimación de los límites de detección instrumental y de método, IDL y MDL, respectivamente, que son estimadores prácticos del LD (límite de detección, convencional). En el caso de este trabajo de tesis doctoral, además, se tiene que el proceso de inyección simple no existe, lo que se hace es realizar la curva de calibrado de hidrógeno, tal y como se explicó en el apartado 3.7.1 de este mismo capítulo, en continuo. Esto es, bajo un flujo constante de gas estándar, se realiza la experiencia de calibración, en las mismas condiciones en las que se realizarán, posteriormente, los ensayos fotocatalíticos, empleando diferentes flujos (0.3 a $4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$). Transcurrido un tiempo determinado, y a intervalos similares, el microdetector de conductividad térmica evalúa la señal del hidrógeno, y el ensayo se extiende hasta que el área registrada alcanza un valor constante, con un 5% de máximo de desviación estándar relativa (RDS)(Terry L. Sheehan, 2015), con respecto a ese valor.

En condiciones convencionales, tanto el IDL como el MDL (estimadores del LD), se realizaban evaluando la ratio señal ruido (en inglés SNR), para ello, se estimaban las alturas y se elegía un tramo de la línea base inmediatamente anterior al pico, e inmediatamente posterior. Normalmente, se elegían 60 segundos antes del pico, o 30 segundos antes y después del pico. Con estos segmentos de tiempo, se estimaba o bien la desviación estándar (en inglés STD) o su raíz cuadrada (RMS) de la línea base en dicha ventana temporal (Terry L. Sheehan, 2015).

La propuesta de Agilent® (Wells, Prest, Russ, William, & Iv, 2013), que puede ser una interesante alternativa para la estimación del LD y LC en este trabajo de Tesis Doctoral, consiste en utilizar una serie de replicados de un determinado estándar (lo mejor es que sean inyecciones de una disolución estándar con el valor de concentración más pequeño, o como, sería el caso de este trabajo, el valor menor del flujo de hidrógeno puro suministrado al sistema, $0.3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$). Este método presenta, a su vez, la utilidad práctica, de poder utilizar la señal que más se emplea en cromatografía, esto es, el área del pico.

El proceso consiste en que la evaluación del IDL (que coincide con el MDL, dado que no hay procesos previos de preparación de las muestras, como, por ejemplo, etapas de derivatización), se realizará mediante la expresión:

$$IDL = t_{\alpha} \cdot s_{\bar{x}}$$

Ecuación 3. 13

La desviación estándar, $s_{\bar{x}}$, se evalúa sobre los replicados del estándar, y también se evalúa, como es lógico, la media.

t_{α} = representa el valor de la t de Student para el 99% de confianza, o sea, una probabilidad (significación) del 0.01. El estimador IDL debe evaluarse como la señal que se distingue del ruido del equipo en ese nivel de significación. En estas condiciones se trata de una distribución t-inversa de una cola, dado que sólo es admisible valores superiores al ruido con ese nivel de significación. Esto es bueno tenerlo en cuenta a la hora de usar la hoja de cálculo EXCEL, la distribución de una cola debe imponerse, utilizando en la significación el doble del valor real, o sea, se debe emplear “ $2 \cdot 0.01$ ”.

El valor de la media del estándar se usará para estimar el valor del IDL (MDL o LD), en términos del flujo de hidrógeno detectable.

Para ello, se puede usar, o bien, directamente:

$$IDL = t_{\alpha} \cdot s_{\bar{x}} \cdot \left(\frac{\text{flujo del estándar más bajo}}{\text{área obtenida para ese estándar}} \right)$$

Ecuación 3. 14

También se usa, habitualmente, en vez del valor de la desviación estándar, el RSD (Relative Standard Deviation), que expresa, en porcentaje con respecto a la señal media del estándar elegido, la desviación (lo que también se denomina coeficiente de variación con respecto a la media):

$$IDL = t_{\alpha} \cdot RSD \cdot \left(\frac{\text{flujo del estándar más bajo de } H_2}{100} \right)$$

Ecuación 3. 15

Donde:

$$RSD = \left[\frac{S_{\bar{x}}}{\text{área media obtenida del estándar}} \right] \cdot 100$$

Tabla 3. 8.- Valor promedio del límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC) calculado mediante este procedimiento, sobre los flujos de estándar de hidrógeno efectuados en el microcromatógrafo de gases.

Técnica-equipo	Límite detección (LD)	Límite cuantificación (LC)
Cromatógrafo de gases	17.22 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$	172.22 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$

Los límites de detección (LD) y cuantificación (LC) para el microcromatógrafo fueron calculados a partir de la Ecuación 3. 13. Los valores promedio obtenidos para el LD y LC, fueron 17.22 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ y 172.22 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$, respectivamente. En la estimación del LC se ha elegido la opción más conservadora, esto es, 10 veces más que el valor del estimador LD. No obstante, se debe destacar que con respecto al límite de cuantificación hay toda una serie de controversias sobre si es 10, o 5. De hecho, existen muchas publicaciones en las que se informa que el LC está comprendido entre 5 y 10 (Wells et al., 2013). En este caso, se han realizado los cálculos utilizando el factor de 10, con lo que valores inferiores a 172.22 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ quedarían por debajo del límite de cuantificación, LC, aunque por encima del de detección, LD.

3.12 Trabajos citados

- Aïssa, A. H., Puzenat, E., Plassais, A., Herrmann, J. M., Haehnel, C., & Guillard, C. (2011). Characterization and photocatalytic performance in air of cementitious materials containing TiO₂. Case study of formaldehyde removal. *Applied Catalysis B: Environmental*, 107(1–2), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.06.012>
- Al-Abadleh, H. A., & Grassian, V. H. (2003). FT-IR study of water adsorption on aluminum oxide surfaces. *Langmuir*, 19(2), 341–347. <https://doi.org/10.1021/la026208a>
- Arabatzis, I. M., Antonaraki, S., Stergiopoulos, T., Hiskia, A., Papaconstantinou, E., Bernard, M. C., & Falaras, P. (2002). Preparation, characterization and photocatalytic activity of nanocrystalline thin film TiO₂ catalysts towards 3,5-dichlorophenol degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 149(1–3), 237–245. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(01\)00645-1](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(01)00645-1)
- Araña, J., Doña-Rodríguez, J. M., Portillo-Carrizo, D., Fernández-Rodríguez, C., Pérez Peña, J., González Díaz, O., ... Macías, M. (2010). Photocatalytic degradation of phenolic compounds with new TiO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 100(1–2), 346–354. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.08.011>
- Araña, J., Martínez Nieto, J. L., Herrera Melián, J. A., Doña Rodríguez, J. M., González Díaz, O., Pérez Peña, J., ... Méndez, J. (2004). Photocatalytic degradation of formaldehyde containing wastewater from veterinarian laboratories. *Chemosphere*, 55(6), 893–904. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.11.060>
- Awazu, K., Fujimaki, M., Rockstuhl, C., Tominaga, J., Murakami, H., Ohki, Y., ... Watanabe, T. (2008). A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide. *Journal of the American Chemical Society*, 130(5), 1676–1680. <https://doi.org/10.1021/ja076503n>
- Barringei, E. A., & Bowen, H. K. (1985). High-Purity, Monodisperse TiO₂ Powders by Hydrolysis of Titanium Tetraethoxide. 1. Synthesis and Physical Properties. *Langmuir*, 1(4), 414–420. <https://doi.org/10.1021/la00064a005>
- Behnajady, M. A., Modirshahla, N., Shokri, M., & Rad, B. (2008). Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles by Silver doping: Photodeposition versus liquid impregnation methods. *Global Nest Journal*, 10(1), 1–7.

<https://doi.org/10.30955/gnj.000485>

- Brinker, C., & George, S. (2013). *Sol-Gel Science Academic*. Academi Press.
- Chainarong, S., Sikong, L., Pavasupree, S., & Niyomwas, S. (2011). Synthesis and characterization of nitrogen-doped TiO₂ nanomaterials for photocatalytic activities under visible light. *Energy Procedia*, 9, 418–427. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.09.046>
- Chen, S., & Nickel, U. (1996). Controllable exciton bleaching and recovery observed in ZnO-Ag hybrid nanometre-sized particles. *Chemical Communications*, (2), 133–134. <https://doi.org/10.1039/CC9960000133>
- Chenchana, A., Nemamcha, A., Moumeni, H., Doña Rodríguez, J. M., Araña, J., Navío, J. A., ... Pulido Melián, E. (2019). Photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over TiO₂ (B)/anatase nanobelts and Au-TiO₂ (B)/anatase nanobelts. *Applied Surface Science*, 467–468(August 2018), 1076–1087. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.175>
- Ching, W. H., Leung, M., & Leung, D. Y. C. (2004). Solar photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde by sol-gel TiO₂ thin film for enhancement of indoor air quality. *Solar Energy*, 77(2), 129–135. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.05.012>
- Di Paola, A., García-López, E., Marci, G., Martín, C., Palmisano, L., Rives, V., & Venezia, A. M. (2004). Surface characterisation of metal ions loaded TiO₂ photocatalysts: Structure-activity relationship. *Applied Catalysis B: Environmental*, 48(3), 223–233. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.10.015>
- Doeuff, S., Dromzee, Y., Taulelle, F., & Sanchez, C. (1989). Synthesis and Solid- and Liquid-state Characterization of A Hexameric Cluster of Titanium(IV): Ti₆(μ₂-O)₂(μ₃-O)₂(μ₂-OC₄H₉)₂(OC₄H₉)₆(OCOCH₃)₈. *Inorganic Chemistry*, 28(25), 4439–4445. <https://doi.org/10.1021/ic00324a006>
- Dorado Fernández, F. (1997). *Hidroisomerización de N-butano sobre catalizadores bifuncionales*. Universidad de Castilla la Mancha. Retrieved from <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=67040>
- Emmett, P. H., & Brunauer, S. (1937). Accumulation of Alkali Promoters on Surfaces of Iron Synthetic Ammonia Catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 127

59(2), 310–315. <https://doi.org/10.1021/ja01281a026>

- Fagnani, E., Melios, C. B., Pezza, L., & Pezza, H. R. (2003). Chromotropic acid-formaldehyde reaction in strongly acidic media. The role of dissolved oxygen and replacement of concentrated sulphuric acid. *Talanta*, *60*(1), 171–176. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(03\)00121-8](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(03)00121-8)
- Gigante, A. C., Gotardo, M. A., Tognolli, J. O., Pezza, L., & Pezza, H. R. (2004). Spectrophotometric determination of formaldehyde with chromotropic acid in phosphoric acid medium assisted by microwave oven. *Microchemical Journal*, *77*(1), 47–51. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2003.12.002>
- González, D. Ó., Fernandez, H. D., Rodriguez, L. C., Dona, R. J. M., Pulido, M. E., Perez, P. J., & Ortega, M. J. A. (2015). Procedimiento de obtencion de un fotocatalizador de dióxido de titanio dopado con platino.
- González, D. Ó., Fernandez, R. C., Araña, M. F. J., Fernande, H. D., Dona, R. J. M., Portillo, C. D. A., & Perez, P. J. (2015). Procedimiento de obtencion de un fotocatalizador de dióxido de titanio.
- Gouvêa, C. A. K., Wypych, F., Moraes, S. G., Durán, N., & Peralta-Zamora, P. (2000). Semiconductor-assisted photodegradation of lignin, dye, and kraft effluent by Ag-doped ZnO. *Chemosphere*, *40*(4), 427–432. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00312-4](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00312-4)
- Graedel, T. ., & Eisner, T. . (1988). Atmospheric formic acid from formicine ants: a preliminary assessment. *Tellus B*, *40 B*(5), 335–339. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.1988.tb00107.x>
- Halsey, G. (1948). Physical adsorption on non-uniform surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, *16*(10), 931–937. <https://doi.org/10.1063/1.1746689>
- Harizanov, O., & Harizanova, A. (2000). Development and investigation of sol-gel solutions for the formation of TiO₂ coatings. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *63*(2), 185–195. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(00\)00008-8](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(00)00008-8)
- Harris, M. T., & Byers, C. H. (1988). Effect of solvent on the homogeneous precipitation of titania by titanium ethoxide hydrolysis. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *103*(1), 49–64. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90415-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90415-2)
- Held, T. J., & Dryer, F. L. (1994). An experimental and computational study of methanol

- oxidation in the intermediate-and high-temperature regimes. *Symposium (International) on Combustion*, 25(1), 901–908. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(06\)80725-3](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80725-3)
- Henglein, A. (1979). Reactions of organic free radicals at colloidal silver in aqueous solution. Electron pool effect and water decomposition. *Journal of Physical Chemistry*, 83(17), 2209–2216. <https://doi.org/10.1021/j100480a006>
- Henglein, A. (1993). Physicochemical properties of small metal particles in solution: “Microelectrode” reactions, chemisorption, composite metal particles, and the atom-to-metal transition. *Journal of Physical Chemistry*, 97(21), 5457–5471. <https://doi.org/10.1021/j100123a004>
- Hidalgo, M. C., Aguilar, M., Maicu, M., Navío, J. A., & Colón, G. (2007). Hydrothermal preparation of highly photoactive TiO₂ nanoparticles. *Catalysis Today*, 129(1-2 SPEC. ISS.), 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.06.053>
- Iliev, V., Tomova, D., Bilyarska, L., Eliyas, A., & Petrov, L. (2006). Photocatalytic properties of TiO₂ modified with platinum and silver nanoparticles in the degradation of oxalic acid in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 63(3–4), 266–271. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.10.014>
- Imelik, B; Vedrine, C. (1994). *Catalyst Characterization: Physical Techniques for Solid Materials*. (Plenum Press, Ed.). New York. Retrieved from <https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=Sh75BwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA1&dq=Catalyst+Characterization:+Physical+Techniques+for+Solid+Materials&ots=MVTkKUY88D&sig=PmzHZdv32fNcV0fTM4MjYkhSQp4#v=onepage&q=Catalyst+Characterization%3A+Physical+Techniques+for+Sol>
- Ischia, M., Campostrini, R., Lutterotti, L., García-López, E., Palmisano, L., Schiavello, M., ... Molinari, R. (2004). Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO₂ powders prepared under different gelling and pressure conditions. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 33(2), 201–213. <https://doi.org/10.1007/s10971-005-5615-4>
- Jardiel, T., Calatayud, D. G., Rodríguez, M., Peiteado, M., Fernández-Hevia, D., & Caballero, A. C. (2013). Facile synthesis of hierarchical anatase microspheres. *Journal of Alloys and Compounds*, 551, 481–484.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.174>

- Jin, M., Zhang, X., Nishimoto, S., Liu, Z., Tryk, D. A., Emeline, A. V., ... Fujishima, A. (2007). Light-stimulated composition conversion in TiO₂-based nanofibers. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(2), 658–665. <https://doi.org/10.1021/jp065590n>
- Jurado, J. M. (2008). Aplicación de Microsoft Excel a la Química Analítica : validación de métodos analíticos, (1).
- Kajitvichyanukul, P., Lu, M. C., Liao, C. H., Wirojanagud, W., & Koottatep, T. (2006). Degradation and detoxification of formaline wastewater by advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 135(1–3), 337–343. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.071>
- Kallala, M., Sanchez, C., & Cabane, B. (1992). SAXS study of gelation and precipitation in titanium-based systems. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 147–148(C), 189–193. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(05\)80616-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80616-7)
- Kubelka, & Munk. (1931). The Kubelka-Munk Theory of Reflectance. *Zeit. Für Tekn. Physik*, 12.
- Legrand-Buscema, C., Malibert, C., & Bach, S. (2002). Elaboration and characterization of thin films of TiO₂ prepared by sol-gel process. *Thin Solid Films*, 418(2), 79–84. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00714-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00714-9)
- Lindner, M., Theurich, J., & Bahnemann, D. W. (1997). Photocatalytic degradation of organic compounds: Accelerating the process efficiency. *Water Science and Technology*, 35(4), 79–86. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00012-7](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00012-7)
- Linsen, B. G. (1965). PPO, 648, 643–648.
- Liu, Y., Liu, C. yan, Rong, Q. hui, & Zhang, Z. (2003). Characteristics of the silver-doped TiO₂ nanoparticles. *Applied Surface Science*, 220(1–4), 7–11. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00836-5](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00836-5)
- Livage, J., Henry, M., & Sanchez, C. (1988). Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in Solid State Chemistry*, 18(4), 259–341. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(88\)90005-2](https://doi.org/10.1016/0079-6786(88)90005-2)
- Mele, G., Del Sole, R., Vasapollo, G., García-López, E., Palmisano, L., & Schiavello, M. (2003). Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous suspension by using

polycrystalline TiO₂ impregnated with functionalized Cu(II) -porphyrin or Cu(II)-phthalocyanine. *Journal of Catalysis*, 217(2), 334–342.

[https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00040-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00040-X)

Melián, E. P., Díaz, O. G., Méndez, A. O., López, C. R., Suárez, M. N., Rodríguez, J. M. D., ... Peña, J. P. (2013). Efficient and affordable hydrogen production by water photo-splitting using TiO₂ based photocatalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(5). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.005>

Méndez, Á. (2014). Ácido fórmico | La Guía de Química. Retrieved January 23, 2020, from <https://quimica.laguia2000.com/quimica-organica/acido-formico>

Millet, D. B., Baasandorj, M., Farmer, D. K., Thornton, J. A., Baumann, K., Brophy, P., ... Xu, J. (2015). A large and ubiquitous source of atmospheric formic acid. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(11), 6283–6304.

<https://doi.org/10.5194/acp-15-6283-2015>

Oda, H., Yamashita, A., Minoura, S., Okamoto, M., Morimoto, T., Ortega Méndez, J. A., Hidalgo, M. C. (2014). Insights towards the influence of Pt features on the photocatalytic activity improvement of TiO₂ by platinisation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147(2 SPEC. ISS.), 76–85.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.07.013>

Okudera, H., & Yokogawa, Y. (2003). Fabrication of titania-coated silica fibers and effect of substrate shape on coating growth rate. *Thin Solid Films*, 423(2), 119–124. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)01039-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)01039-8).

Oskam, G., Nellore, A., Penn, R. L., & Searson, P. C. (2003). The growth kinetics of TiO₂ nanoparticles from titanium(IV) alkoxide at high water/titanium ratio. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(8), 1734–1738. <https://doi.org/10.1021/jp021237f>

P. Barrett, Elliott; G. Joyner, Leslie; P. Halenda, P. (1951). The determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Communications from Nitrogen Isotherms, 1896(1948), 373–379.

Prado, Ó. J., Veiga, M. C., & Kennes, C. (2006). Effect of key parameters on the removal of formaldehyde and methanol in gas-phase biotrickling filters. *Journal of Hazardous Materials*, 138(3), 543–548.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.093>.

Pulido Melián, E., Nereida Suárez, M., Jardiel, T., Calatayud, D. G., del Campo, A., Doña-Rodríguez, J. M., ... González Díaz, O. M. (2019). Highly photoactive TiO₂ microspheres for photocatalytic production of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(45), 24653–24666.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.230>

QI, H., SUN, D. zhi, CHI, G. qing, Ching, W. H., Leung, M., Leung, D. Y. C., ... Kennes, C. (2007). A rapid treatment of formaldehyde in a highly tight room using a photocatalytic reactor combined with a continuous adsorption and desorption apparatus. *Applied Catalysis B: Environmental*, 137(3), 129–135.

[https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(07\)60185-5](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(07)60185-5)

Rodríguez López, C. (2015). *Producción de Hidrógeno mediante fotocatalisis heterogénea*. Universidad de Las palmas de Gran Canaria.

Rueda Mesa, J. L. (n.d.). Síntesis y Procesado de Materiales Híbridos. TEMA 2 SÍNTESIS. Retrieved January 23, 2020, from :

<https://studylib.es/doc/6621844/síntesis-y-procesado-de-materiales-híbridos-1-tema-2-sínt>.

S. Lowell, J. E. S. (1984). *Powder Surface Area and Porosity*. London: Chapman and Hall.

Sahoo, C., Gupta, A. K., & Pal, A. (2005). Photocatalytic degradation of Crystal Violet (C.I. Basic Violet 3) on silver ion doped TiO₂. *Dyes and Pigments*, 66(3), 189–196. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.09.003>

Sahyun, M. R. V., & Serpone, N. (1997). Primary events in the photocatalytic deposition of silver on nanoparticulate TiO₂. *Langmuir*, 13(19), 5082–5088. <https://doi.org/10.1021/la970018w>

Sclafani, A., & Herrmann, J. M. (1998). Influence of metallic silver and of platinum-silver bimetallic deposits on the photocatalytic activity of titania (anatase and rutile) in organic and aqueous media. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 113(2), 181–188. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00319-5](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00319-5)

Sclafani, A., Mozzanega, M.-N., & Pichat, P. (1991). Effect of silver deposits on the

photocatalytic activity of titanium dioxide samples for the dehydrogenation or oxidation of 2-propanol. *Photochemical and Photobiological Sciences*, 59, 181–189. <https://doi.org/10.1039/b306077b>

Shiraishi, F., Nomura, T., Yamaguchi, S., & Ohbuchi, Y. (2007). Rapid removal of trace HCHO from indoor air by an air purifier consisting of a continuous concentrator and photocatalytic reactor and its computer simulation. *Chemical Engineering Journal*, 127(1–3), 157–165. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.09.018>

Shiraishi, F., Yamaguchi, S., & Ohbuchi, Y. (2003). A rapid treatment of formaldehyde in a highly tight room using a photocatalytic reactor combined with a continuous adsorption and desorption apparatus. *Chemical Engineering Science*, 58(3–6), 929–934. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00630-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00630-9)

Skoog Douglas A., Holler James H., N. T. A. (1994). *Principios de Análisis Instrumental. 6 Edición.*

Sobana, N., Muruganadham, M., & Swaminathan, M. (2006). Nano-Ag particles doped TiO₂ for efficient photodegradation of Direct azo dyes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 258(1–2), 124–132. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.05.013>

State, S., Cheetham, C. B. A. K., & Day, P. (1988). Book Review (Vol. XXXIV, p. 7608). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/qua.560340110>

Stathatos, E., Lianos, P., Falaras, P., & Siokou, A. (2000). Photocatalytically deposited silver nanoparticles on mesoporous TiO₂ films. *Langmuir*, 16(5), 2398–2400. <https://doi.org/10.1021/la981783t>

Tandon, S. P., & Gupta, J. P. (1970). Measurement of Forbidden Energy Gap of Semiconductors by Diffuse Reflectance Technique. *Physica Status Solidi (B)*, 38(1), 363–367. <https://doi.org/10.1002/pssb.19700380136>

Tauc, J., Grigorovici, R., & Vancu, A. . (1966). Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Phys. Stat. Sol*, 15, 627–637. <https://doi.org/10.1002/9781118437865.ch16>

Terry L. Sheehan, R. A. Y. T. (2015). What's the Most Meaningful Standard for Mass Spectrometry: Instrument Detection Limit or Signal-to-Noise Ratio? *Spectroscopy*, 13(4), 16–22.

- Tonejc, A. M., Djerdj, I., & Tonejc, A. (2001). Evidence from HRTEM image processing, XRD and EDS on nanocrystalline iron-doped titanium oxide powders. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 85(1), 55–63. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(01\)00641-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(01)00641-9)
- Wang, C. C., & Ying, J. Y. (1999). Sol-gel synthesis and hydrothermal processing of anatase and rutile titania nanocrystals. *Chemistry of Materials*, 11(11), 3113–3120. <https://doi.org/10.1021/cm990180f>
- Wells, G., Prest, H., Russ, C. W., William, C., & Iv, R. (2013). Signal, Noise, and Detection Limits in Mass Spectrometry Technical Note. *Agilent Technologies Technical Note*.
- Wold, A. (1993). Photocatalytic properties of titanium dioxide (TiO₂). *Chemistry of Materials*, 5(3), 280–283. <https://doi.org/10.1021/cm00027a008>
- Yang, B., Hu, C. ., & Wei, C.-H. (2003). Kinetics and reaction pathways for formaldehyde-containing wastewater wet oxidation with hydrogen peroxide, 667–672.
- Yang, J., Li, D., Zhang, Z., Li, Q., & Wang, H. (2000). A study of the photocatalytic oxidation of formaldehyde on Pt/Fe₂O₃/TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 137, 197–202.
- Yang, L., & Liu, Z. (2007). Study on light intensity in the process of photocatalytic degradation of indoor gaseous formaldehyde for saving energy. *Energy Conversion and Management*, 48(3), 882–889. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2006.08.023>
- Yu, J., Hai, Y., & Cheng, B. (2011). Enhanced photocatalytic H₂-production activity of TiO₂ by Ni(OH)₂ cluster modification. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(11), 4953–4958. <https://doi.org/10.1021/jp111562d>

***CAPÍTULO 4- ESTUDIO,
RESULTADOS Y DISCUSIÓN DEL
FOTOCATALIZADOR
NANOPARTICULADO TNNi***

María Nereida Suárez Rodríguez

Tesis Doctoral | Universidad de Las Palmas de Gran Canaria

CAPÍTULO 4 - Estudio, resultados y discusión del fotocatalizador nanoparticulado TNNi 139

4.1	Introducción _____	139
4.2	Síntesis de las series X1, X2 y X3 _____	140
4.3	Reactividad e intermedios de reacción _____	140
5.3.1	Modificación superficial del semiconductor _____	143
4.4	Caracterización, resultados y discusión _____	146
4.5	Conclusiones _____	166
4.6	Trabajos citados _____	168

CAPÍTULO 4 - Estudio, resultados y discusión del fotocatalizador nanoparticulado TNNi

4.1 Introducción

La obtención del grupo de catalizadores que se estudia en este capítulo, se ha basado en una síntesis de TiO₂ optimizada por el grupo FEAM (Araña et al., 2010), que ha dado lugar a un fotocatalizador que, con posterior calcinación, ha demostrado una alta actividad en fotocátalisis, específicamente en la degradación de contaminantes en fase acuosa aireada (Seck et al., 2012). La síntesis de este catalizador que cuenta con una patente nacional desde julio de 2015 (González et al., 2015), se ha explicado con más detalle en el capítulo 3 de esta Tesis Doctoral. Su actividad ha resultado ser mejor que la del fotocatalizador TiO₂ Aeroxide® P25, que es el fotocatalizador tomado ampliamente como referencia internacional en el ámbito de la fotocátalisis, incluso en su aplicación en producción de hidrógeno (E. Pulido Melián et al., 2013). Por otro lado, tras realizar un barrido bibliográfico sobre modificaciones en TiO₂ con metales y no metales comunes y económicamente factibles se decide incorporar níquel y nitrógeno al proceso de síntesis basándonos en la referencia (Zhang & Liu, 2008). Ambas incorporaciones pretenden dar lugar a fotocatalizadores más productores de hidrógeno. Por un lado, la incorporación del Ni disminuiría la recombinación electrón-hueco y, por otro lado, la incorporación del N daría lugar a fotocatalizadores con un ancho de banda prohibida más estrecho y por tanto pudiendo ser excitado por radiación menos energética, o sea, algo más desplazada hacia el visible.

Se optimizó la incorporación del nitrógeno y níquel utilizando distintas cantidades. Y se estudió el efecto de la cantidad de precursor y la temperatura de calcinación en las características estructurales, morfológicas y ópticas de los fotocatalizadores y en su reactividad. Además, con objeto de ver el efecto del precursor de Ni y N respectivamente y por separado se sintetizaron fotocatalizadores con la única presencia de uno de ellos en el proceso de síntesis.

Seguidamente, una vez seleccionado el fotocatalizador con mejor comportamiento en la producción de hidrógeno, se le trata de mejorar, mediante la incorporación, por fotodeposición superficial, de una pequeña cantidad de Pt, en forma de nanopartículas (Pulido Melián et al., 2012).

A estos catalizadores se les ha realizado el estudio de su actividad, así como el estudio de sus intermedios de reacción y caracterización de los semiconductores sintetizados.

4.2 Síntesis de las series X1, X2 y X3

La síntesis de esta serie de semiconductores se describe detalladamente en el capítulo 3 del documento. La síntesis de este trabajo se basa en la síntesis sol-gel explicada en las referencias (E. Pulido Melián et al., 2013) con la modificación de incorporar en la fase acuosa precursores de Ni y N, nitrato de níquel (II) hexahidratado y carbonato de amonio respectivamente (Zhang & Liu, 2008). Los precursores se han añadido para obtener 3 relaciones molares Ni/Ti diferentes X1 (Ni/Ti= 0.015), X2 (Ni/Ti=0.030) y X3 (Ni/Ti=0.045) manteniendo constante la relación Ni/N a 1.5. Los materiales resultantes de las síntesis fueron sometidos a calcinación a temperaturas entre 400 y 700°C. Los fotocatalizadores han sido denominados X1, X2 o X3 seguido por la temperatura de calcinación. Además, los fotocatalizadores TNi-550 y TN-550 se refieren a la misma síntesis siguiendo las ratios de la serie X2, pero en este caso se omite el precursor de N o el precursor de Ni respectivamente.

También se han fotodepositado sobre la superficie del catalizador de la serie X2 calcinado a 550°C, nanopartículas de Pt a diferentes porcentajes en peso (0.033%; 0.065%; 0.13%; 0.26%; 0.53%; 1.33%). El procedimiento seguido para la fotodeposición es una modificación del método descrito por Hufschmidt. (Hufschmidt, Bahnemann, Testa, Emilio, & Litter, 2002) y detallado en el apartado “*Síntesis*” del capítulo 3.

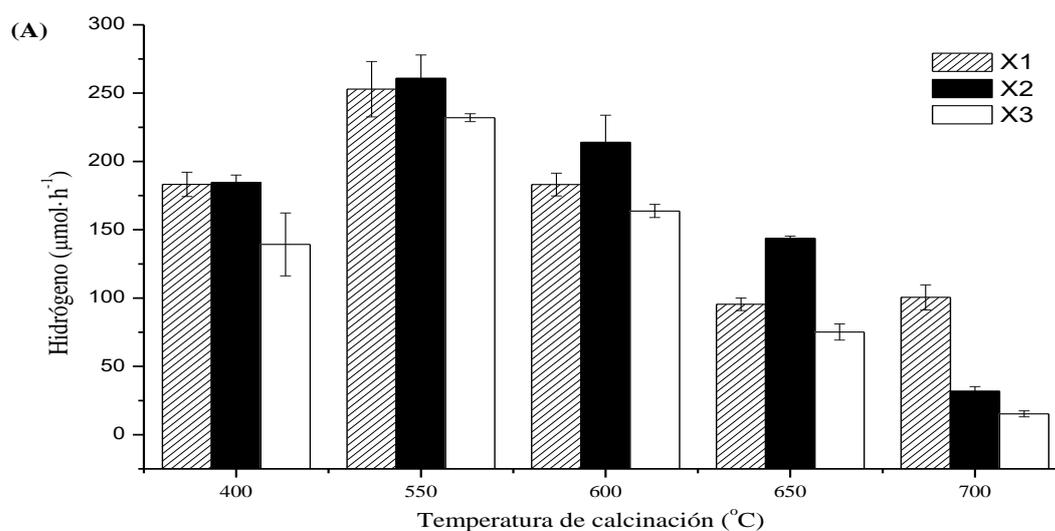
4.3 Reactividad e intermedios de reacción

En este apartado se presenta la actividad de las tres series (X1, X2 y X3) del semiconductor calcinado a diversas temperaturas, así como las síntesis realizadas con los precursores de Ni y N por separado para estudiar su efecto. Y además se escoge el más productivo (X2-550°C) y se modifica superficialmente con platino.

En la Figura 4. 1 (A) se presenta la producción de hidrógeno para los fotocatalizadores de las tres series sometidos a las diferentes temperaturas. Los valores recogidos en el gráfico corresponden a una media de las velocidades de producción en las últimas cuatro horas, como se explicó más detalladamente en el capítulo 3. Las tres series siguen la misma tendencia, de la temperatura 400°C a 550°C la producción aumenta y es

a ésta temperatura a la que se obtiene el máximo de producción. Al ir aumentando la temperatura la producción va decayendo progresivamente. Para cualquier temperatura la secuencia de producción es $X2 > X1 > X3$ y el máximo de producción obtenido para estos fotocatalizadores corresponde al X2-550.

Comparando la actividad del semiconductor X2-550 ($260.76 \pm 17.11 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$) con la del TN-550 ($9.67 \pm 0.50 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$) y el TNi-550 ($237.19 \pm 4.05 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$) en la Figura 4. 1 (B), se observa que el aumento de producción de hidrógeno conseguida en los fotocatalizadores desarrollados en este trabajo con respecto a la de los fotocatalizadores de óxidos de titanio solo ($4.05 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$) (E. Pulido Melián et al., 2013) se debe a la sinergia de ambos precursores, de Ni y N, aunque, se requerirá de una mayor investigación. Puesto que el N, al contrario que el Ni, no se ha detectado en los fotocatalizadores sintetizados como se indicará más adelante, no se puede hablar de efecto del N sino de su precursor, carbonato de amonio, en el proceso de síntesis.



Serie/Tª	400	550	600	650	700
X1	183.22 ± 8.86	252.89 ± 20.29	183.14 ± 8.34	95.42 ± 4.58	100.52 ± 9.23
X2	184.65 ± 5.42	260.76 ± 17.11	213.97 ± 19.90	143.67 ± 1.69	31.78 ± 3.44
X3	139.25 ± 23.01	232.02 ± 2.91	163.7 ± 4.81	75.1 ± 5.87	15.22 ± 2.22

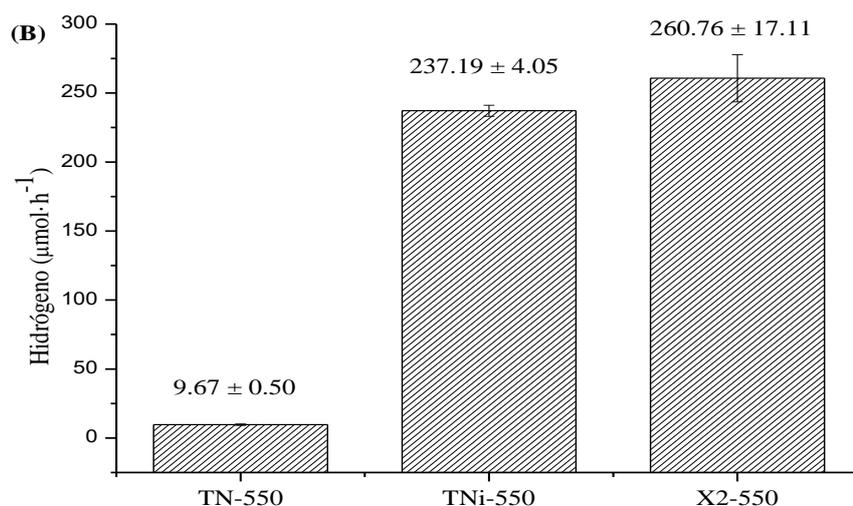
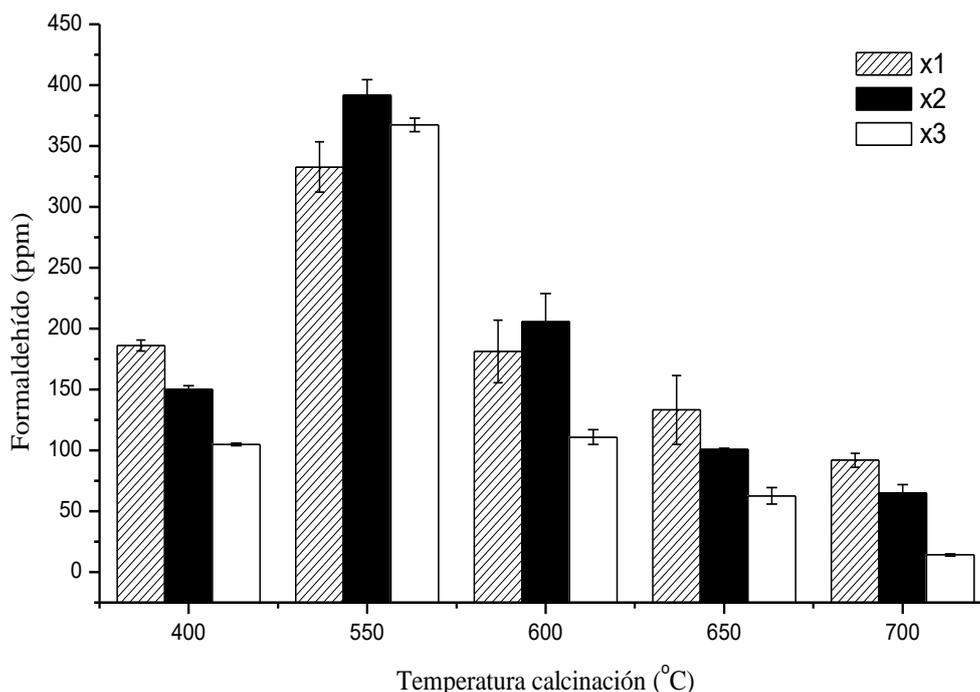


Figura 4. 1.-A) Producción de hidrógeno de las tres series de fotocatalizadores y B) producción de hidrógeno de TNi-550, TN-550 y X2-550.

Los intermedios de reacción líquidos, reportados en la bibliografía de la fotooxidación del metanol, son el formaldehído y el ácido fórmico (Breiter , 1967). Se observa en el Figura 4. 2 que la concentración de formaldehído sigue la tendencia de la producción de hidrógeno teniendo un máximo en 550°C que para la serie X2 corresponde a una concentración de 391.61 ± 12.67 ppm. Para la medida del ácido fórmico de las muestras X1, X2 y X3 calcinadas a diferentes temperaturas, se intentó primeramente analizar con HPLC y no habiendo sido detectado se procedió al uso del Kit de ácido fórmico de la casa Megazyme®. Sin embargo, con el Kit tampoco fue detectado el ácido fórmico en estas muestras concluyendo que su concentración es a su límite de detección (0.09 ppm).



	400	550	600	650	700
X1	186.19 ± 4.52	332.67 ± 20.63	181.41 ± 25.7	133.23 ± 28.21	91.92 ± 5.79
X2	149.99 ± 3.00	391.61 ± 12.77	205,50 ± 23.43	100.59 ± 1.15	65 ± 6.77
X3	104.74 ± 1.07	367.39 ± 5.65	110.93 ± 5.95	62.66 ± 6.86	14.17 ± 0.90

Figura 4. 2.-.-Concentración de formaldehído para las tres series de fotocatalizadores.

La determinación del carbono orgánico total (TOC) que se analizó al inicio y final de la reactividad mediante el equipo mencionado en el capítulo de “materiales, técnicas analíticas y metodología”. En todos los experimentos llevados a cabo a lo largo de este capítulo no existe diferencia significativa entre el TOC inicial y el TOC final, después de las 8 horas de reacción. No se produce una mineralización cuantitativa con respecto a la carga orgánica inicial, lo que indica que el metanol (25% vol.) se encuentra muy en exceso respecto al rendimiento de la reacción en el tiempo ensayado.

5.3.1 Modificación superficial del semiconductor

En base a las mejoras en la fotoactividad que se pueden conseguir por la presencia de Pt en la superficie de los fotocatalizadores de TiO₂, ya descrita en el capítulo 3 de este

documento, el fotocatalizador X2-550, que ha dado la mayor actividad de los fotocatalizadores de las series X1, X2 y X3, se ha modificado con Pt fotodepositado en su superficie. El catalizador ha sido platinizado a diferentes porcentajes en peso con respecto al TiO₂. Inicialmente se comenzó con un porcentaje en peso del 1.33% Pt que se fue disminuyendo a medida que aumentaba la reactividad hasta encontrar la cantidad óptima. Así pues, finalmente se ensayaron los siguientes porcentajes en peso de Pt: 0.27, 0.53 y 1.33%; cuyos resultados de actividad se muestran en el Figura 4. 3.

Se observa, como al menor porcentaje ensayado, 0.27% en peso de platino, la producción del fotocatalizador es de $643.57 \pm 6.64 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$. Al ir aumentando el porcentaje de Pt en superficie se advierte como hay un descenso de la producción y a continuación se mantiene constante. La cantidad producida por el siguiente porcentaje ensayado, 0.53%_{p/p} Pt, es de $532.37 \pm 5.38 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$, y por último una producción de $534.16 \pm 26.33 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ para el de contenido de 1.33%_{p/p} Pt. Por tanto, al aumentar el contenido de platino superficial sobre el fotocatalizador, se produce un descenso de la actividad debido a que el Pt en exceso puede actuar como centros de recombinación de los electrones y huecos, así como puede haberse depositado sobre los centros activos del fotocatalizador. Además, a porcentajes altos las partículas de Pt se aglomeran en clústeres, provocando un descenso en el grado de dispersión del Pt sobre el semiconductor. Parece ser que partículas de Pt pequeñas y dispersas dan mejores resultados que grandes y con poco grado de dispersión (Ikuma & Bessho, 2007; Millard & Bowker, 2002).

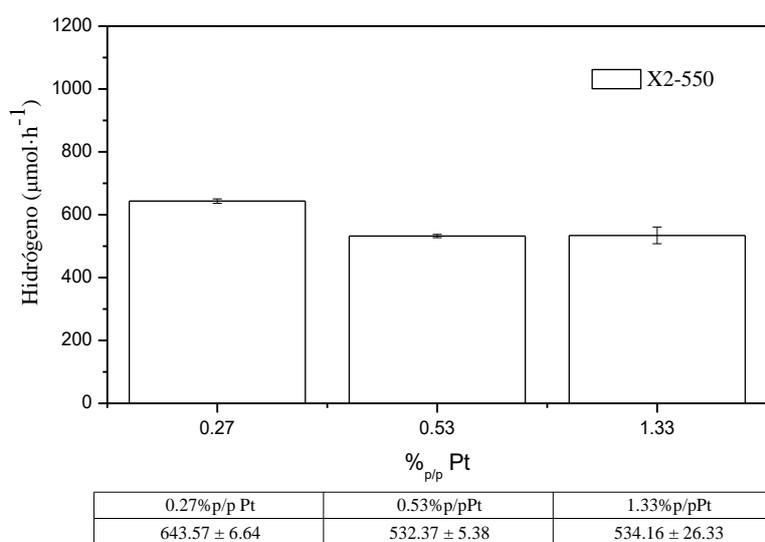


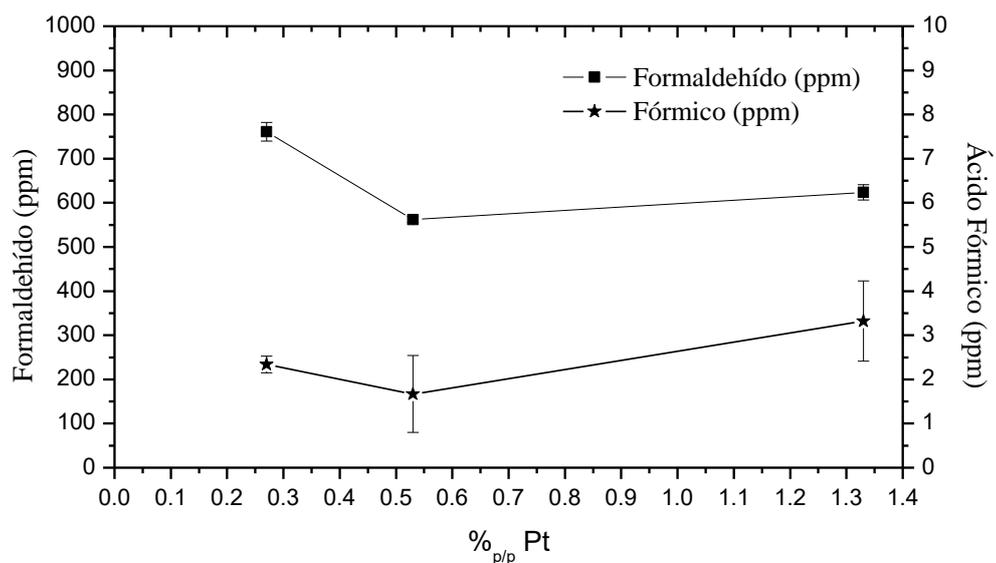
Figura 4. 3.-Producción de hidrógeno del catalizador X2-550 platinizado

Si se comparan los resultados obtenidos en reactividad entre los fotocatalizadores X2-550 sin platinizar ($260.76 \pm 17.11 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$) y el mejor de los platinizados X2-550-0.27%_{p/p} Pt ($643.57 \pm 6.64 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$), se aprecia que la fotodeposición de platino mejora claramente la reactividad.

En la Figura 4. 4, se muestran las concentraciones de los intermedios de oxidación del metanol, como son, el formaldehído y el fórmico. Estos fueron medidos al final de las 8 horas de fotoactividad. Se observa que la tendencia evolutiva, tanto del ácido fórmico como del formaldehído, es idéntica. Los valores de las concentraciones son más elevados para las muestras de fotocatalizador con el menor porcentaje de platino, luego descienden para el fotodepositado con 0.53%_{p/p} Pt y vuelven a aumentar ligeramente para el fotocatalizador con 1.33%_{p/p} Pt.

Se advierte, un aumento en los valores de las concentraciones de ambos intermedios para el fotocatalizador con mayor cantidad de platino en superficie. Aunque el máximo del formaldehído se obtuvo en los ensayos realizados con las muestras del fotocatalizador modificado con 0.27%_{p/p} Pt (761.01 ± 21.13 ppm), hay que destacar que para las muestras de mayor contenido de platino en superficie (1.33%_{p/p} Pt), se alcanza un valor cercano a 623.48 ± 17.29 ppm y para este mismo semiconductor se llega a detectar un valor de concentración de ácido fórmico de 3.30 ± 0.91 ppm, el más alto de la serie.

Tal y como se puede observar, el máximo valor de concentración de estos intermedios está ligeramente desplazado hacia un fotocatalizador con mayor carga de Pt. Esto puede ser debido a que las cinéticas de oxidación del metanol y de oxidación del formaldehído y del ácido fórmico se ven diferentemente afectadas por la mayor o menor presencia de Pt sobre el fotocatalizador. Así pues, para el fotocatalizador con 0.27% en peso de Pt sucede que a pesar de generarse más tasa horaria de producción de hidrogeno, hay indicios de una menor acumulación de ácido fórmico que se debe estar oxidando a CO₂, a una velocidad mayor que para el caso del fotocatalizador con 1.33%_{p/p} Pt donde se produce una mayor acumulación de este intermedio.



	0.27% p/pPt	0.53% p/pPt	1.33% p/pPt
Ác. Fórmico	2.3 ± 0.19	1.7 ± 0.87	3.3 ± 0.91
Formaldehído	761.01 ± 21.13	562.02 ± 6.53	623.48 ± 17.29

Figura 4. 4.-Concentración de formaldehído y ácido fórmico para el catalizador X2-550 platinizado

Una vez expuestos los valores de la actividad de los semiconductores, se muestran los resultados de caracterización para poder discutirlos y relacionarlos.

4.4 Caracterización, resultados y discusión

Como ya hemos descrito anteriormente, las series de fotocatalizadores X1, X2 y X3 se refieren a los fotocatalizadores obtenidos mediante la síntesis descrita en el capítulo 3, a la que se ha añadido nitrato de níquel y carbonato de amonio como precursores de Ni y N, respectivamente.

En la Tabla 4. 1, se muestran los resultados de superficie y porosidad para las tres series de fotocatalizadores. Se observa que los sólidos resultantes de las síntesis poseen superficies muy altas entre 374 y 470 m²·g⁻¹. Produciéndose una reducción entre el 60 y 74% al ser calcinados a 400°C que llega en torno al 90% a 550°C.

Tabla 4. 1.-Superficie BET y volumen de poro para las tres series de fotocatalizadores.

	X1		X2		X3	
	superficie/ m ² .g ⁻¹	poro/ cm ³ .g ⁻¹	superficie/ m ² .g ⁻¹	poro/ cm ³ .g ⁻¹	superficie/ m ² .g ⁻¹	poro/ cm ³ .g ⁻¹
sin calcinar	415.0	0.470	470.3	0.512	374.9	0.403
400	105.2	0.263	128.2	0.274	148.8	0.269
550	40.9	0.165	50.3	0.183	41.8	0.131
600	15.6	0.0751	26.3	0.124	17.9	0.0712
650	12.6	0.0741	13.9	0.0742	6.3	0.0379
700	2.9	0.0128	4.1	0.0269	1.5	0.0068

La evolución del volumen de poro es bastante similar para las tres series. En las tres columnas de la Tabla 4. 1 se observa que a medida que aumenta la temperatura de calcinación, el volumen de poro va disminuyendo, siendo menor que 0.1 cm³.g⁻¹ para temperaturas mayores de 550°C.

Aparentemente, la mayor diferencia para las tres series es que la serie X3 presenta una disminución de la superficie y del volumen de poro más intensa a temperaturas superiores a 600°C que las otras dos series.

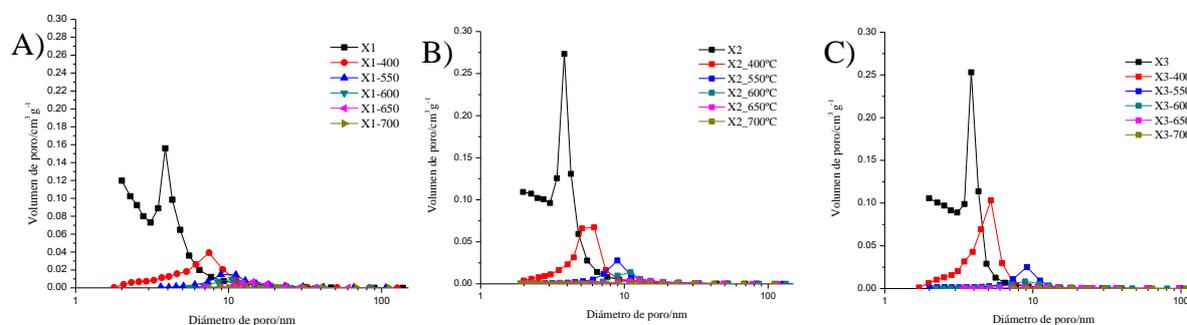


Figura 4. 5. Distribución de volumen de poro para las series A) X1, B) X2 y C) X3.

En la Figura 4. 5, se muestra la distribución de volumen de poro para las tres series. Se observa que, dentro de cada serie, el diámetro de poro más probable se ve desplazado hacia tamaños mayores con la temperatura de calcinación. Las tres series comienzan con un diámetro de poro más probable centrado en 3.8 nm que se desplaza a 7.4 nm a 400°C, para X1, a 6.2 nm para X2 y a 5.2 nm para X3 y a, aproximadamente, 9 nm para 550°C en las tres series. Sin embargo, pese a esas similitudes en la evolución de los diámetros

de poro más probables, se observa que las distribuciones son más anchas y achatadas para la serie X1 con respecto a la X2 y X3 que tienen formas más parecidas.

En la Tabla 4. 2, se muestran las áreas superficiales y volumen de poro de la serie modificada con platino mediante fotodeposición. En la primera columna se muestra el área superficial y el volumen de poro del semiconductor X2-550 modificado con 0.27% en peso de platino. En la segunda columna, el mismo catalizador, pero con 0.53% en peso de platino, para estos casos tanto la superficie como el volumen de poro son similares. Para el semiconductor con el porcentaje mayor de platino (1.33%_{p/p} Pt) cuenta con un área superficial 1.4 veces mayor que el de la primera columna y 1.59 veces mayor que el segundo semiconductor. El volumen de poro de este último es también mayor, aproximadamente 1.5 veces. Es curioso que, en esta serie, el semiconductor con mayor cantidad de Pt es el más parecido en área superficial y volumen de poro al semiconductor X2-550 sin ser modificado con metal, donde su área superficial es de 50.3 m²·g⁻¹ y el volumen de poro de 0.183 cm³·g⁻¹. Por tanto, la adición de platino en los dos semiconductores de menor porcentaje de este metal reduce tanto el área superficial como el volumen de poro, sin embargo, para el de mayor cantidad de metal esta área superficial y volumen de poro se mantiene con respecto al catalizador sin modificar.

Tabla 4. 2.-Superficie BET y volumen de poro para los fotocatalizadores modificado superficialmente con Pt.

X2-550-0.27% _{p/p} Pt		X2-550-0.53% _{p/p} Pt		X2-550-1.33% _{p/p} Pt	
superficie/ m ² ·g ⁻¹	poro/ cm ³ ·g ⁻¹	superficie/ m ² ·g ⁻¹	poro/ cm ³ ·g ⁻¹	superficie/ m ² ·g ⁻¹	poro/ cm ³ ·g ⁻¹
38.09	0.099	33.53	0.089	53.17	0.147

En la Tabla 4. 3, se presentan los resultados de tamaño promedio de las fases cristalinas presentes para el TiO₂, anatasa y rutilo, y el porcentaje de fase anatasa para las tres series. Se observa que, para las tres series, la evolución del incremento del tamaño de fases es muy similar. Además, la fase rutilo aparece para las tres series en los 600°C, que es un valor acorde con el rango de temperaturas que se recoge en la bibliografía para la transición de fases anatasa-rutilo (MacKenzie, 1975) y es solo ligeramente menor que la recogida para la síntesis sin precursores (Pulido Melián, y otros, 2013). Una vez que aparece la fase rutilo se observa que la ratio rutilo:anatasa crece más rápido para la serie X3 que para la X2 y, en esta última, es mayor que las ratios de la serie X1. En la serie X3

pasamos de un 90.5% de anatasa a 600°C a 5.8% para X3-700 mientras que para X1-700 se tiene aún un 40.5% anatasa. Este efecto de transformación de fase (rutilización) es presumiblemente debido al Ni ya que también ha sido observado para otros estudios en los que se ha utilizado acetilacetonato de níquel como precursor de Ni (MacKenzie, 1975). Sin embargo, es llamativo aquí como, pese a aumentar la temperatura de calcinación, no se produce un mayor aumento de su cristal en la serie X3, llegando para todas las series calcinadas a 700°C a un tamaño de aproximadamente 80 nm.

Tabla 4. 3.- Tamaño de las fases anatasa y rutilo de TiO₂ y porcentaje de anatasa para las series X1, X2 y X3.

	X1			X2			X3		
	Anatasa /nm	Rutilo /nm	% anatasa	Anatasa /nm	Rutilo /nm	% anatasa	Anatasa /nm	Rutilo /nm	% anatasa
400°C	9.33	-	100	8.76	-	100	8.23	-	100
550°C	23.45	-	100	23.52	-	100	22.20	-	100
600°C	32.93	trazas	≈100	33.99	trazas	≈100	34.01	35.06	90.5
650°C	42.76	58.15	87	42.43	57.89	77.4	47.15	63.60	52
700°C	50.21	79.90	40.5	47.85	79.62	14	44.77	79.89	5.8

Anatasa y rutilo no son las únicas fases que aparecen en estas muestras. Se observa, además, la fase de titanato de níquel (NiTiO₃) (Rhombohedral card JCPDS no. 00-033-0960) que aparece a 600°C para la serie X1 y a 550°C para la serie X2 y X3. Justamente la producción comienza a descender en torno a estas temperaturas, lo que coincide con la aparición de la fase NiTiO₃ y la fase rutilo. En anteriores trabajos hemos visto que un bajo porcentaje de fase rutilo es positivo para la producción de hidrógeno (E.P. Melián et al., 2013) lo que nos lleva a que es la aparición de la fase NiTiO₃ la que produce un efecto negativo en la fotoactividad. Además, dentro de cada serie, esta fase, NiTiO₃, es más evidente a medida que aumenta la temperatura de calcinación. Esto es normal puesto que las NiTiO₃ bien cristalizadas requieren altas temperaturas de síntesis, unos 600°C (Lopes et al., 2009). Sin embargo, llama la atención que esta fase no ha sido reportada por otros estudios con síntesis sol-gel en las que, pese a calcinar a 800°C mantienen TiO₂ y NiO como únicas fases cristalinas, aunque apuntan que parte del Ni²⁺ sustituye al Ti⁴⁺ en la red cristalina (MacKenzie, 1975). Se ha estimado el tamaño de cristal de esta fase aplicando la ecuación de Scherrer al pico de difracción (104) para las series X2 y X3, y

se ha obtenido para ambas series una evolución muy similar con la temperatura. Desde 550°C a 650°C aumenta ligeramente desde 53 a 58 nm y en los siguientes 50°C se produce un aumento importante del tamaño del cristal llegando a 67 nm para 700°C.

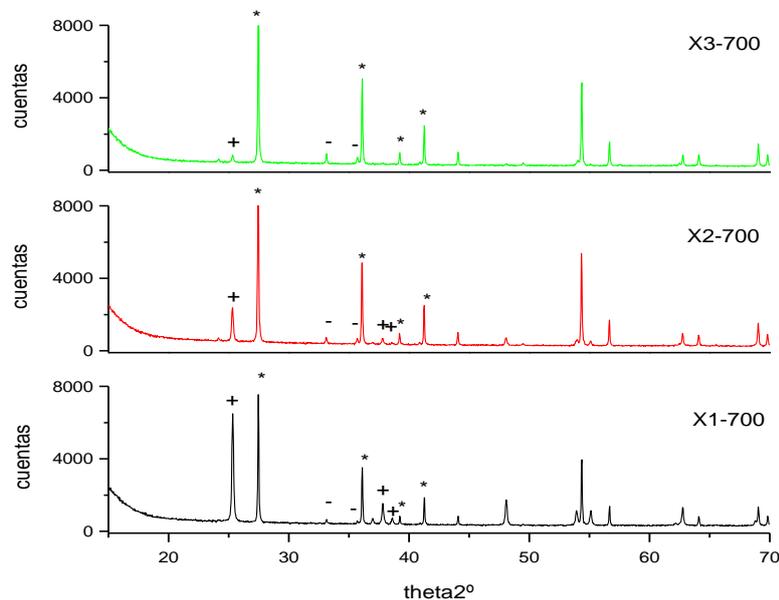


Figura 4. 6.- DRX de X1-700, X2-700 y X3-700. Se señalan algunos picos de difracción de anatasa (+), rutilo (*) y $NiTiO_3$ (-).

Por otra parte, no se observan los picos $2\theta = 36.4^\circ$ y 41.2° de la fase cristalina NiO. Que no se haya detectado no implica que no exista ya que en (MacKenzie, 1975) y (Ahmed, 2012) reportan en sus estudios, que con diferentes cargas de Ni, que hasta una concentración superior a 5% mol NiO no observan la presencia de NiO por DRX. Por tanto, el NiO puede no haberse puesto en evidencia por DRX simplemente por su bajo contenido y alta dispersión (Ku, Lin, & Hou, 2011).

Los resultados de los valores de band gap de cada uno de los semiconductores de las series X1, X2 y X3, tanto sin calcinar, como calcinados a varias temperaturas, se presentan en la Tabla 4. 4. Existe, en términos generales, un desplazamiento significativo del valor del band-gap hacia valores de longitud de onda mayor. En efecto, se pasa de valores de band-gap, para las muestras X1, X2 y X3 sin calcinar, en el entorno de 3.3 eV, a valores, para las series homólogas calcinadas a 400°C, cercanos a 2.88 eV, coincidentes con los publicados en (E.P. Melián et al., 2014). Este efecto es coincidente con lo

observado, esto es, al ir aumentando la temperatura, el valor del band-gap disminuye, desplazamiento que se puede apreciar en la Tabla 4. 4.

Para las temperaturas superiores a 400°C, no se observa un desplazamiento significativo del band gap, pero sí un importante aumento de absorción en el visible. Además, en general, se observa que la función de Kubelka Munk no se hace cero a altas longitudes de onda para ninguna de las muestras de las tres series, incluso para las muestras sin calcinación. De acuerdo con la Figura 4. 7D) donde se muestran los espectros de reflectancia para las muestras TNi-550 (muestra sin precursor de N) y TN-550 (muestra sin precursor de Ni), se concluye que esta absorbancia a altas longitudes es debida únicamente al Ni y no al N.

Tabla 4. 4.- Datos numéricos de Band Gap / eV de los semiconductores (TNNi) de las tres series sin calcinar y tras calcinación a 400°C, 550°C, 600°C, 650°C, 700°C.

Temperatura de calcinación	Serie X1	Serie X2	Serie X3
	Band Gap /eV	Band Gap /eV	Band Gap /eV
Sin calcinar	3.31	3.31	3.32
400	2.99	2.88	2.69
550	3.07	2.82	2.83
600	2.97	2.94	2.86
650	2.96	2.86	2.89
700	2.86	2.88	2.89

Tabla 4. 5.- Datos numéricos de Band Gap / eV de los semiconductores de las series X2 calcinado a 550°C y modificado en su síntesis, el primero con Ni pero sin N y el segundo con N pero sin Ni.

Comparativa semiconductores	Band Gap /eV
TNi-X2-550	2.98
TN-X2-550	3.14

Los valores en aumento de las absorbancias en la región del visible son incluso más importantes a medida que aumenta la temperatura de calcinación dentro de cada serie. Incluso, aparece una banda de absorción sobre 500 nm a 550°C. Esta banda es más evidente a esta temperatura para las series de mayor concentración de precursores y, en

general, va aumentando a medida que se incrementa la temperatura de calcinación. Puede atribuirse a la presencia de la fase NiTiO₃ ya que la aparición de la banda de absorción en el espectro de reflectancia difusa coincide con la detección de esta fase cristalina en los patrones de difracción obtenidos sobre las muestras de estos fotocatalizadores.

En la Figura 4. 7, se presentan los espectros de reflectancia difusa incluyendo al fotocatalizador comercial P25 a efectos comparativos. Se encuentran la serie X1 en la figura (A), la X2 en la (B), la serie X3 en la (C) y por último la serie X2 con su síntesis modificada, donde solo se añade uno de los precursores, el de nitrógeno o el de níquel. En dicha figura, se pueden apreciar significativamente los desplazamientos hacia el visible, para el caso de las muestras de microesferas calcinadas, en comparación con el espectro para el P25, y el que corresponde a las muestras de semiconductor sin calcinar. También se puede observar que la función Kubelka Munk, no se anula para longitudes de onda cercanas al IR, en todos los casos.

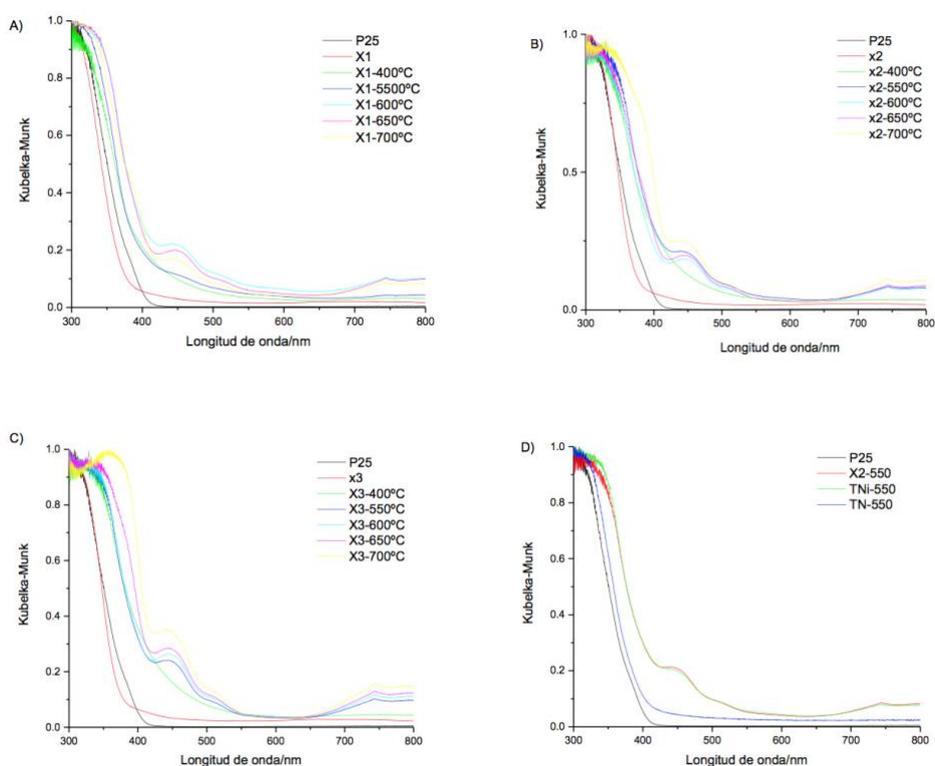


Figura 4. 7.-Espectros de reflectancia difusa de A) la serie X1, B) serie X2, C) serie X3 y D) comparativa de X2-550 con TNi-550 y TN-550. En todos se ha representado TiO₂ Aeroxide® P25 (P25) con fines comparativos.

En la Figura 4. 8 se muestra la serie X2 calcinada a 550°C, y modificada superficialmente con platino. En ella, se puede apreciar que, a medida que se añade platino a la superficie, se produce una mayor absorción en el visible.

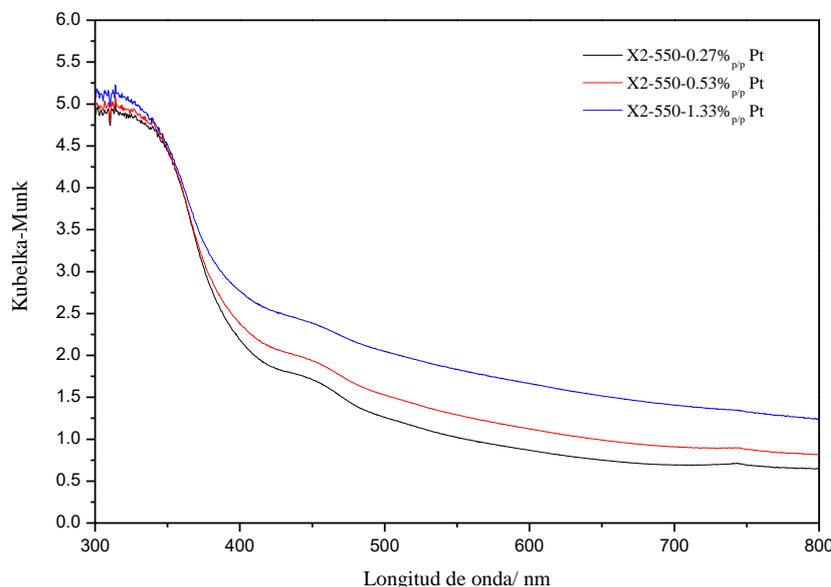


Figura 4. 8.-Espectros de reflectancia difusa de la serie X2 modificada superficialmente con diversos porcentajes en peso de platino.

En la Figura 4. 9, se muestran imágenes de TEM de las muestras seleccionadas de la serie X2: X2-400, X2-550 y X2-700. Se observa como las partículas se encuentran muy agregadas y como el tamaño de las partículas aumenta con la temperatura de calcinación poniendo en evidencia una importante heterogeneidad de tamaños a 700°C.

Por otra parte, se realizó un muestreo de EDX en cada una de estas muestras. Para la muestra X2-400, se observa que la señal Ni es más intensa que para X2-550 y X2-700, lo que indica una mayor concentración de éste en las partículas analizadas. Los ratios Ni/Ti para las 4 zonas analizadas de X2-400 son: 0.022; 0.028; 0.019; 0.039. Estos resultados indican una alta homogeneidad en la distribución del Ni en la muestra. Esto está de acuerdo con que la fase NiO no fuese observada por DRX debido a su gran dispersión. Para X2-550 de los 8 análisis realizados se obtienen 3 zonas en las que el Ni no ha sido detectado, 3 en las que se hace muy difícil de cuantificar debido a que su señal prácticamente se confunde con el ruido dando valores en torno a Ni/Ti 0.006 y 2 zonas en las que el Ni es abundante con relaciones Ni/Ti de 0.012 y 0.013. Por último, para el

caso de X2-700 de las 5 zonas muestreadas, en 4 no se ha detectado y solo en una se ha conseguido detectar Ni con una relación Ni/Ti de 0.016.

De estos análisis se deduce que a medida que aumenta la temperatura de calcinación el Ni se encuentra más localizado y no tan disperso en el volumen de la muestra. Esto está en concordancia con que a las mayores temperaturas el Ni se encuentra formando la fase NiTiO₃ tal y como se ha mostrado por DRX.

Por otra parte, hay que indicar que el N no fue detectado por EDX en ninguna de las muestras analizadas.

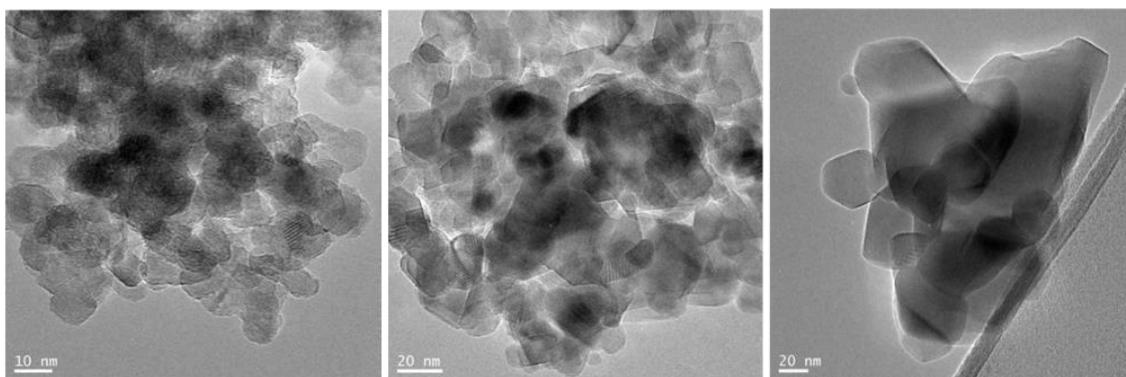


Figura 4. 9.-Imágenes de TEM de X2-400, X2-550 y X2-700.

Los fotocatalizadores X2-550 con platino fotodepositado fueron estudiados por microscopia electrónica de barrido con sonda EDAX. En la Figura 4. 10 y Figura 4. 11 se muestra el detalle del fotocatalizador X2-550-0.27%_{p/p} Pt, por ser el que presentaba mayor actividad. En la Tabla 4. 6, se presentan los valores porcentuales de Pt detectados para las muestras de los tres semiconductores de la serie X2-550. Los resultados concuerdan con el hecho de que se ha depositado la cantidad requerida, para cada fotodeposición.

Tabla 4. 6.- Datos de platino (Pt) en superficie obtenidos con el microscopio electrónico de barrido (SEM) para la serie sol-gel (X2-550) fotodepositadas “ex situ” con platino.

Teórico/ % _{p/p} Pt	Real/ % _{p/p} Pt
X2-550-0.27% _{p/p} Pt	0.2
X2-550-0.53% _{p/p} Pt	0.5
X2-550-1.33% _{p/p} Pt	1.3

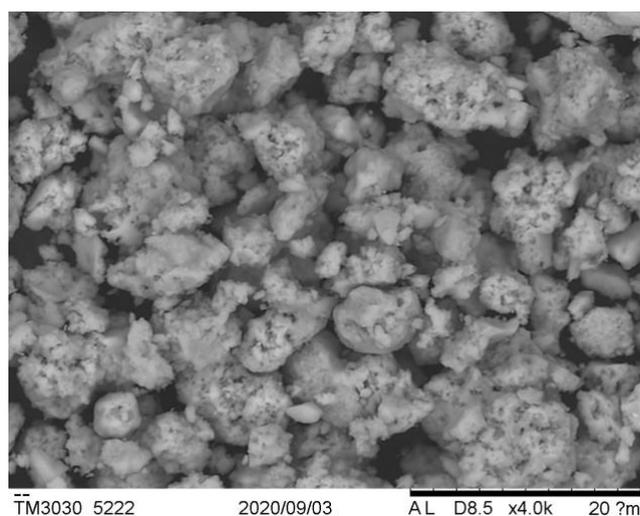


Figura 4. 10.- Imagen SEM del semiconductor X2-550-0.27%_{p/p}Pt

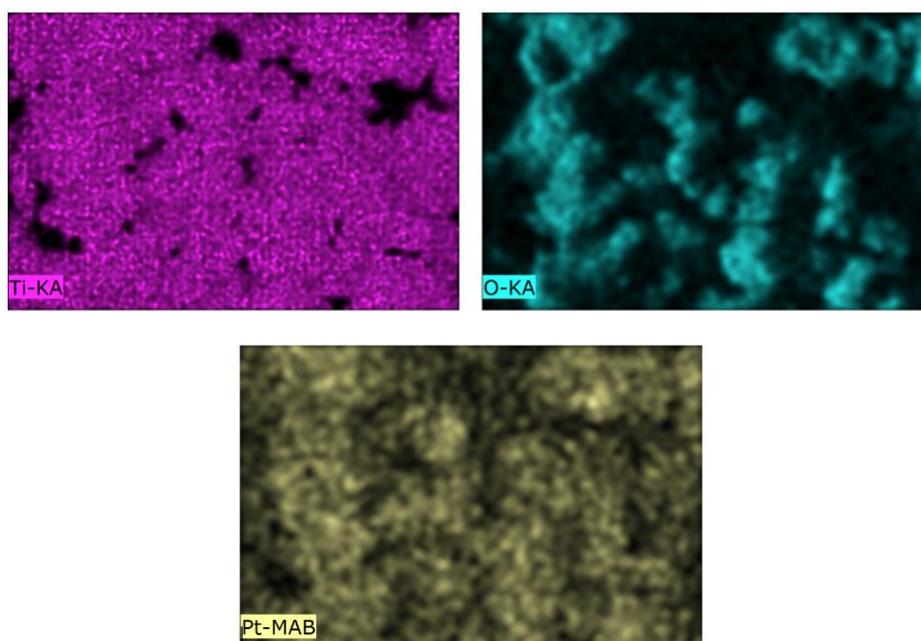


Figura 4. 11.- Mapa EDAX del semiconductor SG700-0.27%_{p/p}Pt

Con la técnica de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), se desea estudiar la superficie de los semiconductores. Según algunos autores (Rodríguez, Candal, Estrada, & Blesa, 2005), es necesaria la existencia de agua adsorbida sobre la superficie del semiconductor para que la actividad sea sostenible. Según esta idea, el catalizador utiliza su agua superficial para generar los radicales $\cdot\text{OH}$, que es la especie considerada directamente responsable del ataque a la materia orgánica. Pero, por

otro lado, se tiene constancia también la importancia que tiene la molécula de agua en el mecanismo para producir hidrógeno, explicado en el capítulo 1 de este documento, ya que esta relacionada, junto al metanol, en la recuperación de las vacantes de oxígeno para que el proceso de producción de hidrógeno se pueda llevar a cabo.

En la Figura 4. 12, se indican los espectros del agua en fase gas, líquida y sólida (Al-Abadleh & Grassian, 2003). La banda sobre 1640 cm^{-1} se atribuye al modo $\delta(\text{H}_2\text{O})$ correspondiente al balanceo de los protones y la centrada a 3400 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones de tensión (νOH) asimétrica y simétrica del agua. En estado sólido donde existen más enlaces mediante puentes de hidrógeno la banda atribuida a la vibración $\delta(\text{H}_2\text{O})$ es casi inapreciable. En estado líquido donde existen menor número de enlaces mediante puentes de hidrógeno esta vibración está más permitida y se observa con una intensidad relativa cerca de tres veces menor que la correspondiente a las (νOH). En fase gas ambas son de la misma intensidad.

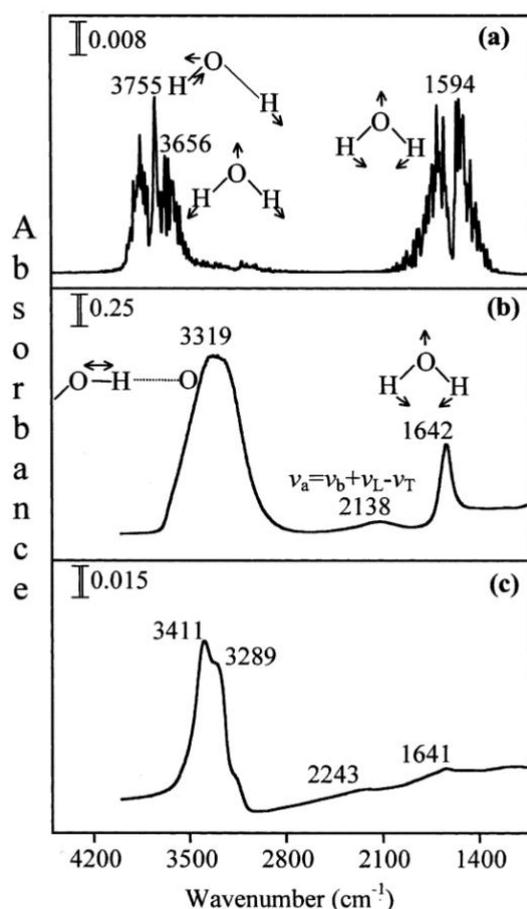


Figura 4. 12.-Espectro FTIR del agua en fase gas (a), fase líquida (b) y fase sólida(c). Fuente:(Colón et al., 2006)

Para evaluar la influencia en la superficie del semiconductor de la cantidad de precursor añadida en la síntesis, se observan las siguientes gráficas. En la Figura 4. 13 a) se presentan los FTIR de los fotocatalizadores X1-550, X2-550 y X3-550 que son los de mayor producción. En el caso de estos fotocatalizadores, la intensidad relativa de la banda a 1640 cm^{-1} es similar a la correspondiente (νOH). Esto indicaría una interacción del agua en la que la vibración $\delta(\text{H}_2\text{O})$ está igual de favorecida que la (νOH) como ocurre en el espectro del agua en fase gas (Figura 4. 12 a). Este tipo de interacción del agua con el fotocatalizador es débil, lo que permite que se lleve a cabo la reacción de producción de hidrógeno sin gran impedimento. En la Figura 4. 13 a) se da una propuesta de este tipo de interacción. Y en la Figura 4. 13 b) se muestran, en primer lugar, el espectro de TNi-550, y en segundo lugar el espectro de TN-550. El primero es similar, en cuanto a la interacción que da lugar, a los espectros mostrados en la Figura 4. 13 a). Además, este fotocatalizador obtiene una producción muy cercana a la obtenida con el mejor fotocatalizador de la serie X2 (X2-550).

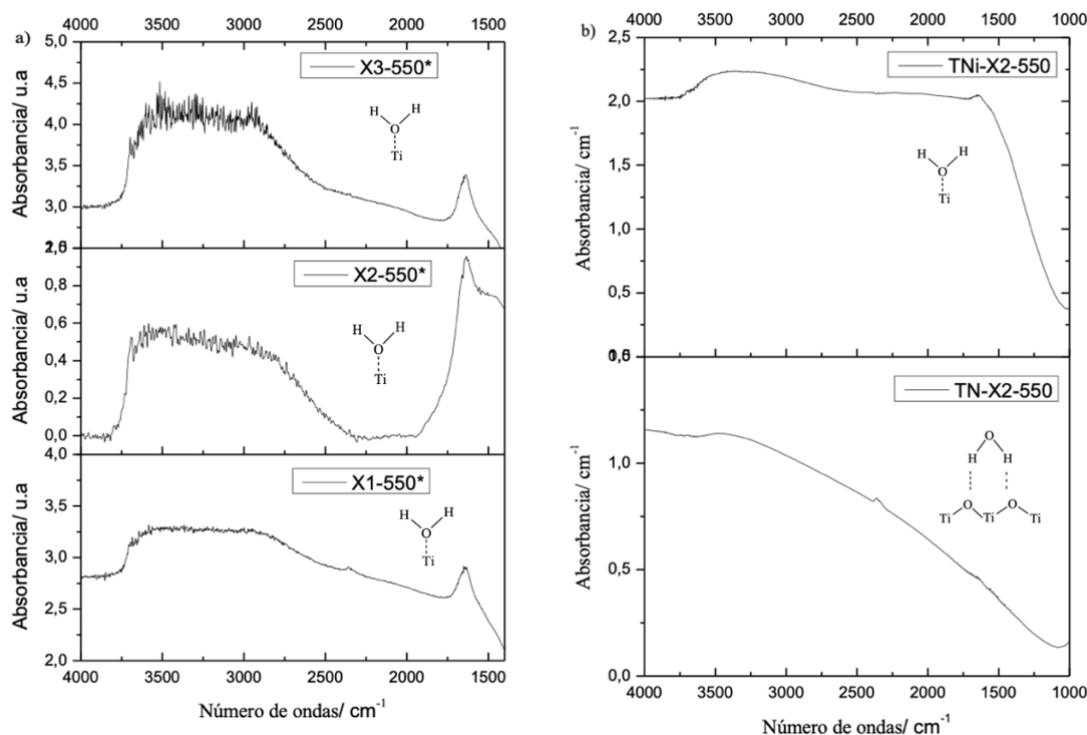


Figura 4. 13.- a) Espectro de FTIR de los fotocatalizadores X1-550*, X2-550* y X3-550*. b) Espectro de FTIR de los fotocatalizadores TNi-550* y TN-550* (* indica muestra al final de la reacción)

Por otra parte, en la Figura 4. 13 b) se muestra el espectro de TN-550 que resulta ser más parecido al del agua líquida ya que la banda a 1640 cm^{-1} es muy inferior a la banda correspondiente a las vibraciones (νOH). Este tipo de interacción es más fuerte y mostramos una propuesta en la Figura 4. 13 b). Este fotocatalizador resulta ser el de menor producción de hidrógeno y pensamos que pueda existir una correlación entre el modo de interacción del agua con la superficie del fotocatalizador y la fotoactividad. Sin embargo, se necesita de una mayor investigación en este aspecto en la que solo se compararan fotocatalizadores de TiO_2 puros. Además, resaltar que no se han observado bandas relativas al metanol o a sus intermedios de degradación en los FTIR al final de los experimentos.

Para estudiar la influencia de la modificación superficial al fotodepositar ex situ con platino, se ha seleccionado la serie X2 calcinada a 550°C por ser la que mejor actividad muestra en la producción de hidrógeno. En la Figura 4. 14, se observa como la línea base de cada uno de los semiconductores a los que se les añade platino en superficie se encuentra a absorbancias mayores que el semiconductor sin metal. Esto es un indicativo claro de que hay presencia de trampas de electrones superficiales o poco profundas (D. A. Panayotov & Yates, 2007; D. Panayotov & Yates, 2003; Szczepankiewicz, Colussi, & Hoffmann, 2000; Thompson & Yates, 2006).

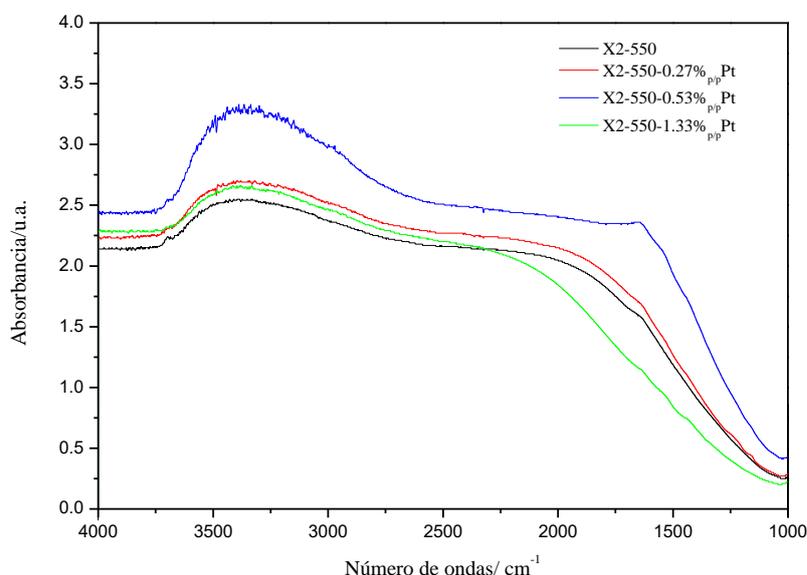


Figura 4. 14.-Interferograma comparativo de la serie X2 calcinada a 550°C y fotodepositado con tres porcentajes de platino ($0.27\%_{\text{p/p}}\text{ Pt}$, $0.53\%_{\text{p/p}}\text{ Pt}$, $1.33\%_{\text{p/p}}\text{ Pt}$) con el X2-550 sin platino

En la Figura 4. 15, se muestran los interferogramas tanto antes como después de reacción. En este caso, se puede ver como en todos los casos se encuentra el interferograma tras reacción (final) a absorbancias inferiores a los de antes de reacción (iniciales), a excepción del fotodepositado con 0.27% en peso de platino, que se encuentran prácticamente a iguales absorbancias hasta los 2250 cm^{-1} . Este consumo de electrones de las trampas superficiales poco profundas (STE), y que ocurre en todos los casos, aunque en mucha menor medida en el más productivo, podría estar relacionado con un aumento de las etapas de recombinación entre pares fotogenerados atrapados en superficie.

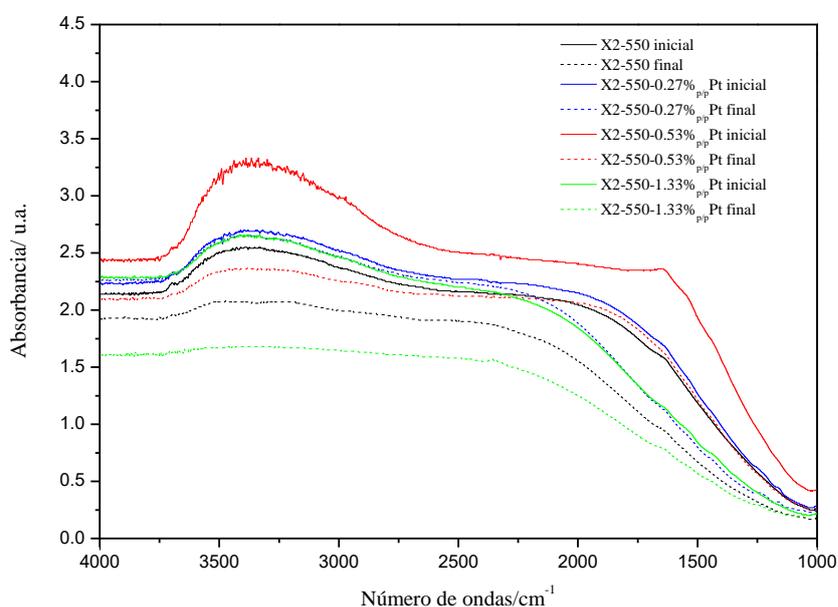


Figura 4. 15.- Interferograma comparativo de la serie X2 calcinada a 550°C y fotodepositado con tres porcentajes en peso de platino (0.27%_{p/p} Pt, 0.53%_{p/p} Pt, 1.33%_{p/p} Pt) antes y después de reacción

En la Figura 4. 16 A), se muestra una comparativa de la distribución del tamaño de partícula para el fotocatalizador calcinado a 550°C en las tres series. Se observa que la distribución es más ancha para la serie X1 y más estrecha para la X3. Además, para la serie X1 su centro de distribución está desplazado a 29 micras con respecto a las 12 micras de X2 y X3. Recordemos que también en cuanto a la distribución de la porosidad la serie X1 se mostraba algo diferente a las otras dos. En la Figura 4. 16 B), se muestra la distribución de tamaños de agregados para la serie X2. Se observa que prácticamente son distribuciones unimodales. El tamaño más probable para la muestra sin calcinar es de

18.74 μm que se va desplazando ligeramente a valores más bajos a medida que aumenta la temperatura de calcinación llegando a 7 micras a 600°C y permaneciendo prácticamente estable en torno a este valor para temperaturas superiores.

Observando la Figura 4. 16 C), se concluye que ambos precursores, de Ni y N, influyen en la distribución de tamaño de agregados del fotocatalizador. Se observa incluso para TNi-550 una distribución bimodal con un pico centrado a 20 μm , del mismo orden que el correspondiente para el resto de los fotocatalizadores, y el otro, centrado a un valor mucho mayor, 550 μm .

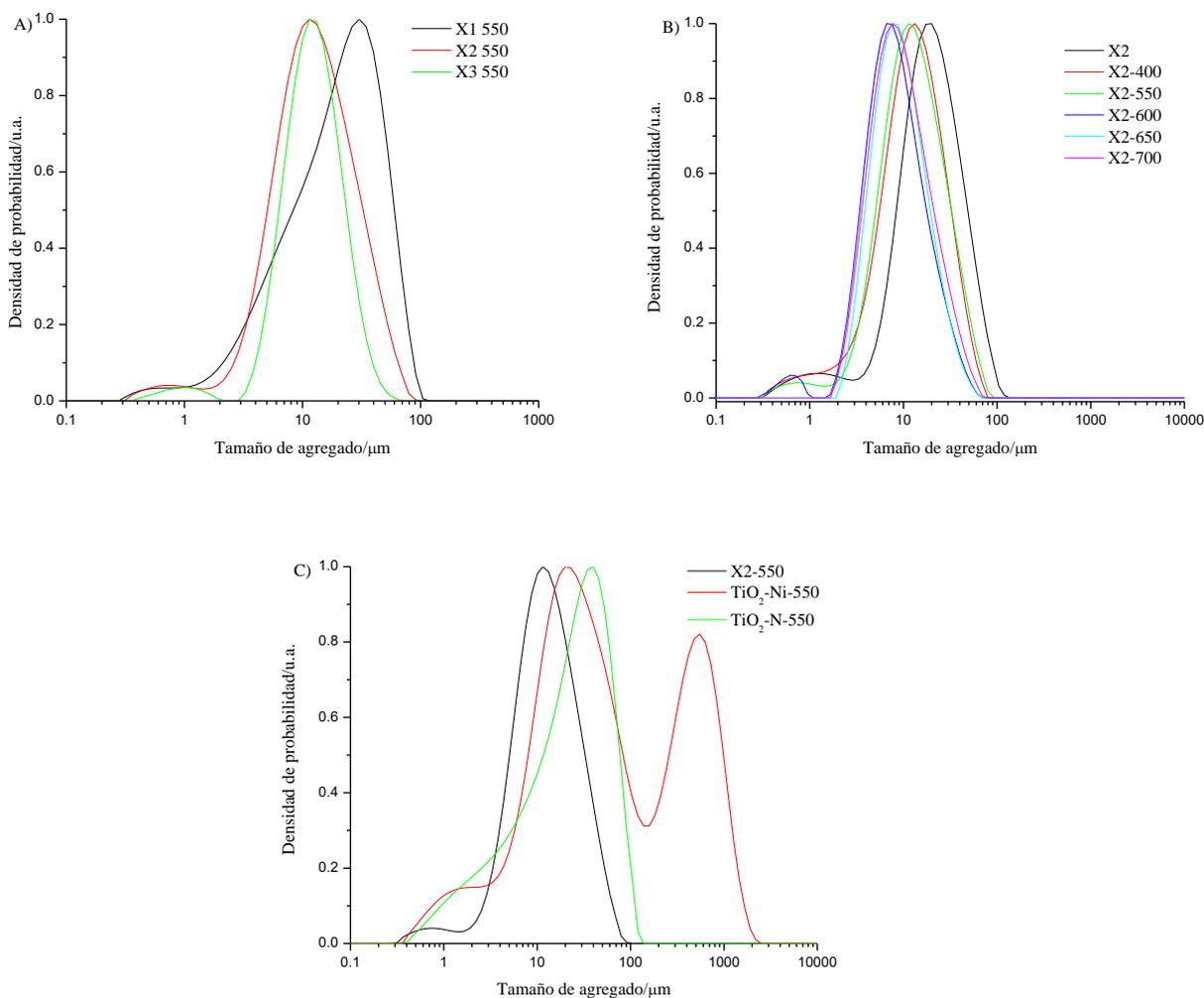


Figura 4. 16.- A) Comparación para 550°C de las tres series, B) Distribución de tamaño de agregados para la serie X2. C) Comparación de X2-550, TNi-550, TN-550.

La forma de las curvas de los Análisis Diferencial Térmico (TGA) y Análisis Diferencial Termogravimétrico (DTA) son similares para las tres series de muestras analizadas, por tanto, en la Figura 4. 17, únicamente, se muestran los análisis correspondientes a la serie X2 de 50 a 1200°C. Las curvas de TGA muestran dos regiones relevantes en pérdida de peso, de 50 a 180°C y de 180°C a 400°C. La primera es debida a la deshidratación y evaporación de sustancias orgánicas que intervienen en la síntesis. Y la segunda región, con una significativa pérdida de peso, corresponde a la volatilización y combustión de grupos hidroxilos y de las sustancias orgánicas. Hubo una pérdida de peso evidente en la curva de TGA antes de los 400°C. La pérdida total de peso es de 39.5%, 40.6% y 40.8% para las series X1, X2 y X3 respectivamente.

Las curvas de DTA presentan dos picos claramente exotérmicos dentro de la región de mayor pérdida de peso. El primero y mayor, alrededor de 215°C y el segundo, muy cercano a 266°C, debidos ambos a la descomposición de los compuestos orgánicos que participan en la síntesis, etanol, citratos y carbonatos. No se observa a mayores temperaturas ningún pico que pudiera indicar la descomposición endotérmica de los nitratos, ni de la formación exotérmica de NiO y NiTiO₃. Solo se intuye sobre los 350°C otro pequeño pico exotérmico que podría corresponder a la transformación de NiNO₃ a NiO (Ku et al., 2011) aunque la cantidad de NiO es tan pequeña que es normal que sea prácticamente indistinguible en este estudio.

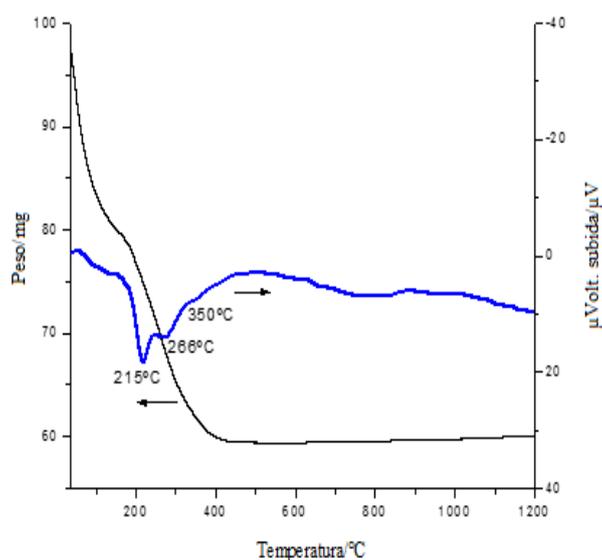


Figura 4. 17.-Análisis TGA (negra) y DTA (azul) para la serie X2.

En la Tabla 4. 7, se muestran los resultados de los análisis XPS de las muestras seleccionadas de la serie X2 sin calcinar y calcinadas a tres temperaturas distintas.

Tabla 4. 7.- XPS de las muestras X2, X2-400, X2-550 y X2-700

	X2		X2-400	
	posición/eV	% atómico	posición/eV	% atómico
Ti 2p	458.5	24.03	458.2	31.76
Ni 2p	855.6	0.52	855.6	1.4
O 1s	530.0	55.2	529.6	61.99
C 1s	284.6	19.05	284.6	4.31
N 1s	399.8	1.21	400.0	0.53
	X2-550		X2-700	
	posición/eV	% atómico	posición/eV	% atómico
Ti 2p	458.9	32.88	458.5	30.79
Ni 2p	855.5	0.79	855.8	1.89
O 1s	529.8	61.64	529.8	63.18
C 1s	284.6	4.11	284.6	3.67
N 1s	400.0	0.58	400.0	0.46

La energía de enlace de Ti (2p) y O(1s) están localizados en 458.5eV y 529.8 eV respectivamente y son valores que están de acuerdo con la bibliografía para TiO₂ (Colón et al., 2006). Además, se obtiene una ratio O/Ti alrededor de 2. Para el pico de O (1s), aparece un pequeño hombro adicional situado a menor energía de unión, para X2 y X2-400, que revela la presencia de grupos OH superficiales (Figura 4. 18).

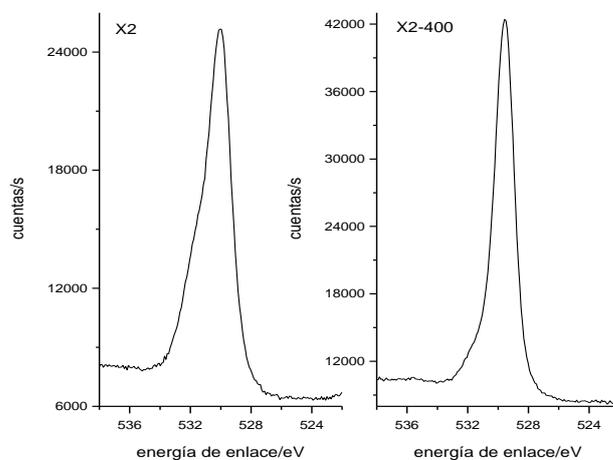


Figura 4. 18.-XPS del fotocatalizador X2 y X2 400

Se observa que, en la muestra sin calcinar, X2, hay un importante porcentaje de C y N. Éstos se deben a los precursores utilizados para la síntesis. Como se observa para X2-400, con el efecto de la temperatura de calcinación son reducidos enormemente. A mayores temperaturas la reducción es prácticamente insignificante lo que está de acuerdo con el análisis TGA donde se observó que la pérdida de peso se produce por debajo de 400°C.

La cantidad de nitrógeno en las muestras con post-calcinación son muy bajas (alrededor de 0.5% atómico) y podrían atribuirse incluso a contaminación atmosférica. En cualquier caso, la posición de la señal correspondiente a N(*1s*) se sitúa en 400 eV, lo que indica que la naturaleza del nitrógeno presente en la superficie corresponde a impurezas de nitrógeno procedentes de nitrato, amonio o nitrógeno atmosférico pero no a nitrógeno estructural ya que la energía de unión de Ti-N corresponde a 396 eV (Chen, Low, Samia, Burda, & Gole, 2005). Por tanto, coincide con los datos de reflectancia difusa, donde los cambios en el espectro de absorción con la temperatura de calcinación se deben a las especies de Ni ya que no se ha producido una incorporación de N en la estructura del fotocatalizador.

En cuanto al Ni, se observa un aumento del porcentaje atómico al pasar de X2 a X2-400 que se debe a la eliminación de las especies carbonadas y nitrogenadas en superficie, siendo ésta mucho más limpia a 400°C. A 550°C vuelve a disminuir para volver a aumentar a 700°C. Esta desaparición y aparición del Ni en la superficie lo atribuimos a los cambios estructurales por la aparición de la fase NiTiO₃ que sufre la muestra con el aumento de la temperatura.

Por otra parte, la muestra X2-550 después de la prueba fotocatalítica da resultados similares a los de la muestra inicialmente no observándose Ni⁰. Lo que indica que, aunque su reducción tuviera lugar durante la actividad fotocatalítica, el contacto posterior con el aire lo debiera haber oxidado (Yu, Hai, & Cheng, 2011). De los metalizados, se analiza el semiconductor X2-550-0.27%_{p/p} Pt, ya que fue el más productivo de la serie y se muestran los resultados XPS en la Tabla 4. 8.

Tabla 4. 8.- Resultados XPS de X2-550-0.27%_{p/p} Pt

X2-550-0.27% _{p/p} Pt		
	posición/eV	% atómico
Ti 2p	456.15	10.33
O 1s	529.08	33.12
C 1s	284.64	55.88
N 1s	399.22	0.59
Pt 4f	70.00	0.08
Ni 2p	855.50	0.64

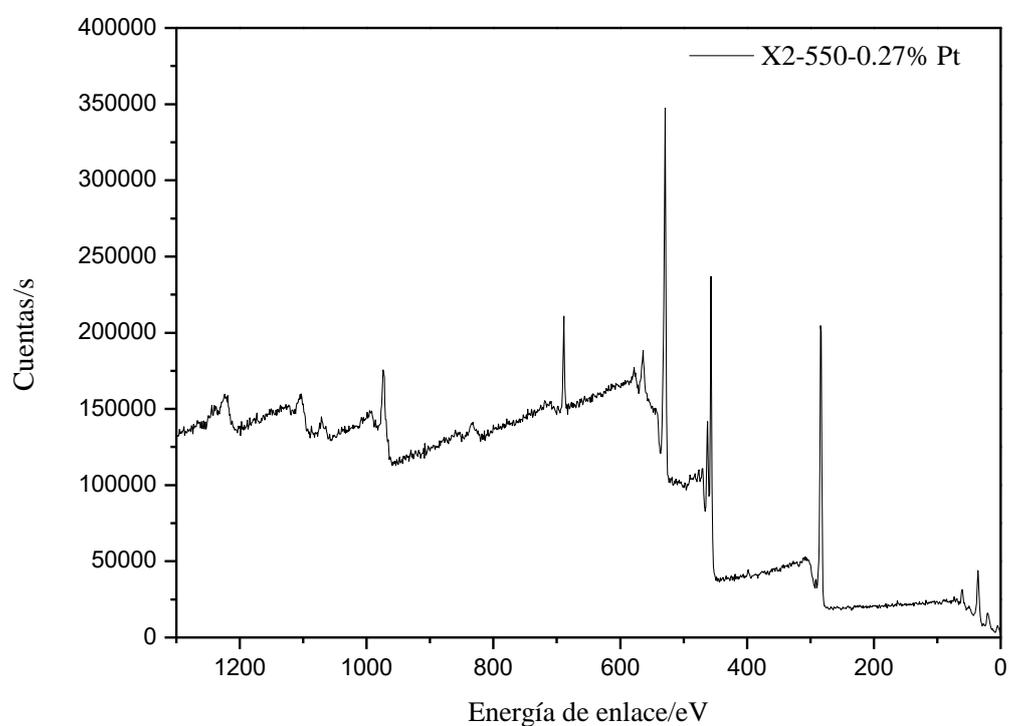


Figura 4. 19.-XPS general del semiconductor X2-550-0.27%_{p/p} Pt

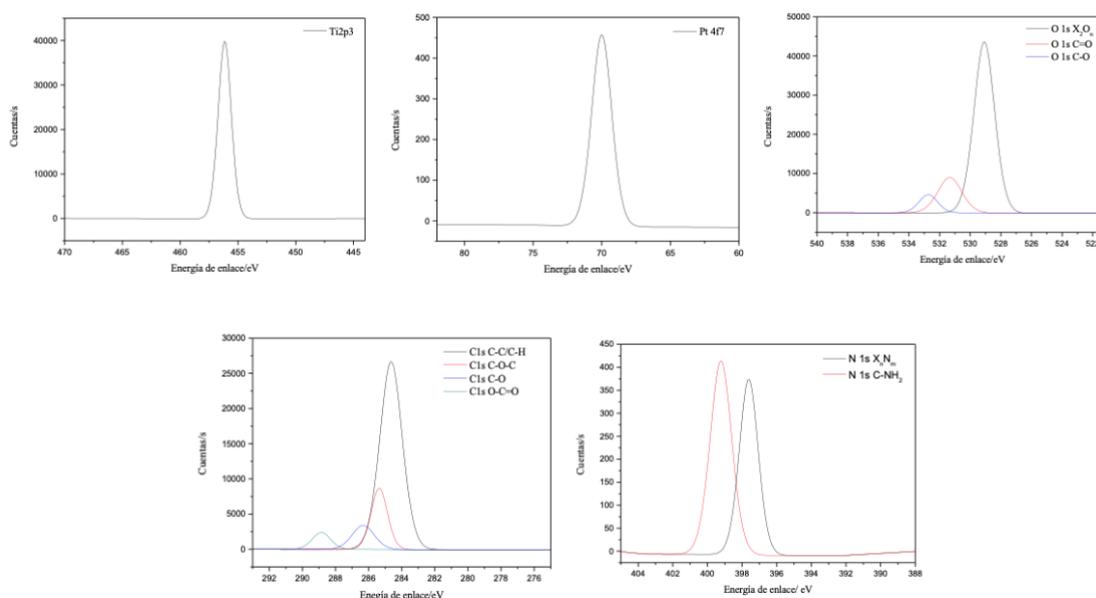


Figura 4. 20.-XPS de los elementos por separado que componen el semiconductor X2-550-0.27%_opp Pt

Para este semiconductor, la energía de enlace Ti ($2p$) y O ($1s$) están localizados en 456.15eV y 529.08 eV respectivamente y son valores que están de acuerdo con la bibliografía para TiO_2 (Colón et al., 2006). En este caso, en el que el semiconductor se encuentra modificado superficialmente con platino, se obtiene una ratio O/Ti alrededor de 3.20, mayor que para el semiconductor sin platino. Además, para el pico de O ($1s$), al igual que para el semiconductor sin metal, aparece un pequeño hombro adicional situado a menor energía de unión, que revela la presencia de grupos OH superficiales. El pico del C ($1s$) se localiza a 284.64 eV indicando la existencia en su mayoría de energía de enlaces C-C/C-H (Güzelçimen et al., 2020). Por otro lado, la posición de la señal correspondiente a N ($1s$) se sitúa en 399.22 eV, al igual que la muestra sin metalizar. La energía de enlace para el Pt ($4f$) en 70 eV hace referencia al platino en forma metálica con un porcentaje atómico de 0.08%.

Para comprobar la estabilidad de los fotocatalizadores se midió la presencia de Ni en la suspensión de algunos experimentos una vez finalizada la prueba fotocatalítica y alcanzado el equilibrio en oscuridad. En la Tabla 4. 9 se muestran algunos resultados de estos lixiviados metálicos. Se observa dentro de la serie X2 que a medida que aumenta la temperatura de calcinación la lixiviación es menor. Esto está de acuerdo con las observaciones estructurales hechas ya el Ni para los fotocatalizadores calcinados a

mayores temperaturas se encuentra más retenido al formar parte de la estructura cristalina de NiTiO₃ ya observada por DRX. Además, se muestran los resultados de las muestras calcinadas a 550°C de las tres series y se observa que para la misma temperatura los resultados son bastante similares.

Tabla 4. 9.- Concentración de Ni lixiviado por los fotocatalizadores de la serie X2 y X1-550 y X3-550 al final del ensayo fotocatalítico.

Fotocatálisis	[Ni] ppm
X1 550	1.37
X2 550	1.91
X3 550	1.29
X2 400	6.03
X2 600	0.56
X2 650	0.33
X2 700	0.44

4.5 Conclusiones

En este capítulo se ha estudiado el caso en el que se ha incorporado un precursor de níquel al proceso de síntesis sol-gel de TiO₂ obteniéndose los mejores resultados en producción fotocatalítica de hidrógeno, para las muestras de fotocatalizador calcinadas a 550°C con una producción de hidrógeno de $260.72 \pm 17.11 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$. A mayores temperaturas aparece la fase cristalina NiTiO₃ que parece jugar un importante papel como fase inhibidora de la producción fotocatalítica de hidrógeno para estos materiales de síntesis. Por otro lado, se observa que, a medida que se aplican temperaturas más bajas de calcinación, el material basado en TiO₂ obtenido está, únicamente compuesto, por la fase cristalina anatasa, pero al ir aumentando dicha temperatura, y en el entorno de los 600°C aparece la fase rutilo coincidiendo también con la formación de este titanato de níquel con un tamaño promedio de cristal de 55 nm para temperaturas entre 550°C y 650°C y creciendo su tamaño del dominio del cristalito hasta los 67nm, a 700°C.

Por otro lado, mediante la técnica de reflectancia difusa se observa que, en las muestras calcinadas a temperaturas más altas, muestran espectros con un incremento significativo en los valores de absorbancias en la región del visible, que no existe en las

temperaturas más bajas de calcinación, lo cual posiblemente esté relacionado con la formación de la fase de NiTiO₃. Con lo que se puede deducir que, para las muestras calcinadas a temperaturas superiores a los 600°C, la formación de este titanato de níquel (NiTiO₃) juega un papel importante en cuanto a la actividad del semiconductor a la hora de producir hidrógeno.

Respecto a la serie X2-500 modificada superficialmente con platino mediante fotodeposición, en resultados preliminares, se obtiene que la fotoactividad es más alta, alcanzando una producción de $643.57 \pm 6.64 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ para el catalizador X2-500 con tan solo 0.27% en peso de platino. Estos resultados concuerdan con lo que ya se habían consultado en la bibliografía (Hernández Rodríguez et al., 2017; Ikuma & Bessho, 2007; Pulido Melián et al., 2019; Sakata & Kawai, 1981; Sclafani & Herrmann, 1998).

4.6 Trabajos citados

- Ahmed, M. A. (2012). Synthesis and structural features of mesoporous NiO/TiO₂ nanocomposites prepared by sol-gel method for photodegradation of methylene blue dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 238, 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.04.010>
- Al-Abadleh, H. A., & Grassian, V. H. (2003). FT-IR study of water adsorption on aluminum oxide surfaces. *Langmuir*, 19(2), 341–347. <https://doi.org/10.1021/la026208a>
- Araña, J., Doña-Rodríguez, J. M., Portillo-Carrizo, D., Fernández-Rodríguez, C., Pérez-Peña, J., González Díaz, O., Macías, M. (2010). Photocatalytic degradation of phenolic compounds with new TiO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 100(1–2), 346–354. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.08.011>
- Chen, X., Low, Y., Samia, A. C. S., Burda, C., & Gole, J. L. (2005). Formation of oxynitride as the photocatalytic enhancing site in nitrogen-doped titania nanocatalysts: Comparison to a commercial nanopowder. *Advanced Functional Materials*, 15(1), 41–49. <https://doi.org/10.1002/adfm.200400184>
- Colón, G., Hidalgo, M. C., Munuera, G., Ferino, I., Cutrufello, M. G., & Navío, J. A. (2006). Structural and surface approach to the enhanced photocatalytic activity of sulfated TiO₂ photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 63(1–2), 45–59. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.09.008>
- González, D. Ó., Fernandez, R. C., Araña, M. F. J., Fernande, H. D., Dona, R. J. M., Portillo, C. D. A., & Perez, P. J. (2015). Procedimiento de obtencion de un fotocatalizador de dióxido de titanio.
- Güzelçimen, F., Tanören, B., Çetinkaya, Ç., Kaya, M. D., Efker, H. İ., Özen, Y., ... Özçelik, S. (2020). The effect of thickness on surface structure of rf sputtered TiO₂ thin films by XPS, SEM/EDS, AFM and SAM. *Vacuum*, 182(September). <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109766>
- Hernández Rodríguez, M. J., Pulido Melián, E., García Santiago, D., González Díaz, O., Navío, J. A., & Doña Rodríguez, J. M. (2017). NO photooxidation with TiO₂ photocatalysts modified with gold and platinum. *Applied Catalysis B: Environmental*, 205(x), 148–157. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.006>

- Hufschmidt, D., Bahnemann, D., Testa, J. J., Emilio, C. A., & Litter, M. I. (2002). Enhancement of the photocatalytic activity of various TiO₂ materials by platinisation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 148(1–3), 223–231. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00048-5](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00048-5)
- Ikuma, Y., & Bessho, H. (2007). Effect of Pt concentration on the production of hydrogen by a TiO₂ photocatalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(14), 2689–2692. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.09.024>
- Ku, Y., Lin, C. N., & Hou, W. M. (2011). Characterization of coupled NiO/TiO₂ photocatalyst for the photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solution. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 349(1–2), 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.08.006>
- Lopes, K. P., Cavalcante, L. S., Simões, A. Z., Varela, J. A., Longo, E., & Leite, E. R. (2009). NiTiO₃ powders obtained by polymeric precursor method: Synthesis and characterization. *Journal of Alloys and Compounds*, 468(1–2), 327–332. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.12.085>
- MacKenzie, K. J. D. (1975). The calcination of titania. IV: the effect of additives on the anatase-rutile transformation. *Transactions and Journal of the British Ceramic Society*, 74, 29–34.
- Melián, E. Pulido, Díaz, O. G., Méndez, A. O., López, C. R., Suárez, M. N., Rodríguez, J. M. D., Peña, J. P. (2013). Efficient and affordable hydrogen production by water photo-splitting using TiO₂-based photocatalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(5), 2144–2155. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.005>
- Melián, E.P., Díaz, O. G., Méndez, A. O., López, C. R., Suárez, M. N., Rodríguez, J. M. D., ... Peña, J. P. (2013). Efficient and affordable hydrogen production by water photo-splitting using TiO₂ based photocatalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(5). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.005>
- Melián, E.P., Suárez, M. N., Jardiel, T., Rodríguez, J. M. D., Caballero, A. C., Araña, J., Díaz, O. G. (2014). Influence of nickel in the hydrogen production activity of TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 152–153(1).

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.01.039>

Millard, L., & Bowker, M. (2002). Photocatalytic water-gas shift reaction at ambient temperature. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 148(1–3), 91–95. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00077-1](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00077-1)

Panayotov, D. A., & Yates, J. T. (2007). n-Type doping of TiO₂ with atomic hydrogen-observation of the production of conduction band electrons by infrared spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 436(1–3), 204–208.

<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.01.039>

Panayotov, D., & Yates, J. T. (2003). Electron exchange on TiO₂-SiO₂ photocatalysts during O₂ and organic molecule adsorption - The role of adsorbate electrophilicity. *Chemical Physics Letters*, 381(1–2), 154–162.

<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.09.004>

Pulido Melián, E., González Díaz, O., Doña Rodríguez, J. M., Colón, G., Navío, J. A., Macías, M., & Pérez Peña, J. (2012). Effect of deposition of silver on structural characteristics and photoactivity of TiO₂-based photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 127, 112–120. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.08.007>

Pulido Melián, E., Nereida Suárez, M., Jardiel, T., Calatayud, D. G., del Campo, A., Doña-Rodríguez, J. M., ... González Díaz, O. M. (2019). Highly photoactive TiO₂ microspheres for photocatalytic production of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(45), 24653–24666.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.230>

Rodríguez, J., Candal, R. J., Estrada, W., & Blesa, M. A. (2005). El fotocatalizador : síntesis, propiedades y limitaciones. *Tecnologías Solares Para La Desinfección y Descontaminación Del Agua*, 129–145. Retrieved from:

<https://www.psa.es/webesp/projects/solarsafewater/curso.php>

Sakata, T., & Kawai, T. (1981). Heterogeneous photocatalytic production of hydrogen and methane from ethanol and water. *Chemical Physics Letters*, 80(2), 341–344. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(81\)80121-2](https://doi.org/10.1016/0009-2614(81)80121-2)

Sclafani, A., & Herrmann, J. M. (1998). Influence of metallic silver and of platinum-silver bimetallic deposits on the photocatalytic activity of titania (anatase and rutile)

in organic and aqueous media. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *113*(2), 181–188. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00319-5](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00319-5)

Seck, E. I., Doña-Rodríguez, J. M., Fernández-Rodríguez, C., González-Díaz, O. M., Araña, J., & Pérez-Peña, J. (2012). Photocatalytic removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by using sol-gel synthesized nanocrystalline and commercial TiO₂: Operational parameters optimization and toxicity studies. *Applied Catalysis B: Environmental*, *125*, 28–34.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.028>

Szczepankiewicz, S. H., Colussi, A. J., & Hoffmann, M. R. (2000). Infrared spectra of photoinduced species on hydroxylated titania surfaces. *Journal of Physical Chemistry B*, *104*(42), 9842–9850. <https://doi.org/10.1021/jp0007890>

Thompson, T. L., & Yates, J. T. (2006). Surface science studies of the photoactivation of TiO₂ - New photochemical processes. *Chemical Reviews*, *106*(10), 4428–4453. <https://doi.org/10.1021/cr050172k>

Yu, J., Hai, Y., & Cheng, B. (2011). Enhanced photocatalytic H₂-production activity of TiO₂ by Ni(OH)₂ cluster modification. *Journal of Physical Chemistry C*, *115*(11), 4953–4958. <https://doi.org/10.1021/jp111562d>

Zhang, X., & Liu, Q. (2008). Visible-light-induced degradation of formaldehyde over titania photocatalyst co-doped with nitrogen and nickel. *Applied Surface Science*, *254*(15), 4780–4785. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.01.094>

***CAPÍTULO 5-ESTUDIO,
RESULTADOS Y DISCUSIÓN DEL
FOTOCATALIZADOR
NANOPARTICULADO SG700***

María Nereida Suárez Rodríguez

Tesis Doctoral | Universidad de Las Palmas de Gran Canaria

<i>CAPÍTULO 5 - Estudio, resultados y discusión del fotocatalizador nanoparticulado SG700</i>	175
5.1 Introducción _____	175
5.2 Síntesis del catalizador SG700 _____	175
5.3 Reactividad e intermedios de reacción _____	176
5.3.1 Semiconductor modificado superficialmente con platino fotodepositado _____	177
5.3.2 Semiconductor modificado superficialmente con níquel impregnado _____	178
5.3.3 Semiconductor modificado superficialmente combinando ambas técnicas, fotodeposición de platino e impregnación con níquel _____	181
5.4 Caracterización, resultados y discusión _____	183
5.5 Conclusiones _____	211
5.6 Trabajos citados _____	213

CAPÍTULO 5 - Estudio, resultados y discusión del fotocatalizador nanoparticulado SG700

5.1 Introducción

El catalizador que se estudia en este capítulo, es sintetizado en nuestro laboratorio y del cual existe una patente nacional desde julio de 2015 (González et al., 2015). En el capítulo cuatro se modificó su síntesis incorporando en ella precursores de Ni y N. Los resultados obtenidos en actividad no fueron tan buenos como se esperaba. Es por ello, que se ha decidido dedicar este capítulo al estudio en producción de hidrógeno de este catalizador sol-gel con metales incorporados en su superficie. Se ha depositado Pt por fotodeposición y Ni, alternativa más económica, por impregnación. Se ha seleccionado la temperatura de calcinación del catalizador base de 700°C por ser, de las diferentes temperaturas ya estudiadas, la que mejor resultado presentó. Además, los fotocatalizadores obtenidos son caracterizados por diversas técnicas, como superficie específica y distribución de tamaño de poro (BET), difracción de rayos X del polvo (DRX), espectroscopía de reflectancia difusa (DRS), microscopía electrónica de barrido (SEM) con microsonda analítica EDAX, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y espectrofotometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

5.2 Síntesis del catalizador SG700

La síntesis sol-gel a la que nos referimos en este apartado es la descrita en E.P. Melián *et al.*, 2013 y detallada en el capítulo tres de esta misma Tesis Doctoral. Como se puede apreciar, la forma de sintetizar este catalizador es la misma que la descrita para el catalizador TNNi, detallada en el capítulo anterior, aunque sin realizar ninguna alteración en el procedimiento de síntesis original, ya que la finalidad de este estudio es ver cómo afecta al semiconductor la modificación superficial.

Entre los metales nobles, se ha seleccionado Pt, ya que, en anteriores estudios, propios y de otros autores, se ha confirmado que ofrece muy buenos resultados (Oda et al., 2014; Pulido Melián et al., 2019; Sclafani & Herrmann, 1998; Vorontsov, Savinov, & Zhensheng, 1999; G. Wu et al., 2008). También se ha llevado a cabo la deposición de níquel, como alternativa más económica a los metales nobles. Esto permitirá comparar también el efecto del níquel al incorporarlo a la síntesis, tratado en el capítulo anterior, y,

el efecto del níquel depositado en la superficie de un fotocatalizador previamente sintetizado.

Por tanto, las modificaciones que se han llevado a cabo estas nanopartículas, denominadas SG700, han sido, la impregnación superficial con níquel y la fotodeposición con platino, ambos procesos detallados en el mismo capítulo tres, donde se explican las síntesis de los semiconductores. Se desea estudiar el efecto que producen tales modificaciones superficiales, en la actividad de producción fotocatalítica de hidrógeno. Estos fotocatalizadores serán denominados SG700 acompañado del porcentaje en peso del metal ensayado, definido para el platino como (SG700-%_{p/p} Pt) y (SG700-%_{p/p} Ni) para el Ni.

Para la fotodeposición del platino se prueban cinco porcentajes (0.13%_{p/p} Pt; 0.27%_{p/p} Pt; 0.4%_{p/p} Pt; 0.53%_{p/p} Pt; 0.80%_{p/p} Pt). Y para la deposición superficial del níquel mediante impregnación, se han realizado a varios porcentajes en peso (0.04%_{p/p}Ni; 0.15%_{p/p}Ni; 0.38%_{p/p}Ni; 0.6%_{p/p}Ni; 0.75%_{p/p}Ni; 1.16%_{p/p}Ni; 1.56%_{p/p}Ni y 1.96%_{p/p}Ni).

Una vez analizados los resultados de estas dos series, con Pt y con Ni, donde se tiene como óptimos, el modificado con 0.27% en peso de platino, con una actividad de $1613.54 \pm 25.78 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ y el impregnado con 0.6%_{p/p} Ni con una actividad de $399.22 \pm 4.99 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$. Se decide probar la sinergia de ambos metales, para ello se ensaya el SG700 combinando tres porcentajes en peso de platino (0.27; 0.4 y 0.53) con tres porcentajes en peso de níquel (0.15; 0.38; 0.6). Además, con la intención de estudiar el comportamiento de la actividad de las nanopartículas cuando se invierte el orden de adición de metal, se sintetizan dos nuevos semiconductores a los que se le realiza en primer lugar, una impregnación de Ni con 0.38% en peso de este metal y seguido, a uno se le fotodeposita 0.27%_{p/p} Pt y al otro 0.53%_{p/p} Pt.

5.3 Reactividad e intermedios de reacción

En este apartado se detallan los resultados obtenidos de la actividad del semiconductor SG700, para ello, se exponen primeramente los resultados obtenidos con el metal platino, seguido del metal níquel y finalmente el SG700 modificado con ambos.

5.3.1 Semiconductor modificado superficialmente con platino fotodepositado

La fotodeposición de platino para este semiconductor, se ha llevado a cabo ensayando varios porcentajes en peso de platino (0.13; 0.27; 0.4; 0.53; 0.8). El mejor resultado ha sido para los experimentos realizados con un 0.8%_{p/p} Pt ($1963.31 \pm 19.68 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$), pero si se analizan los resultados, el óptimo sería para el catalizador con 0.27%_{p/p} Pt ya que, con casi 3 veces menos de Pt, se obtiene una producción bastante buena ($1613.54 \pm 25.78 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$) siendo poca la diferencia de producción y además se reduce significativamente el gasto económico en la síntesis del fotocatalizador modificado con el platino (Figura 5. 1). Además, hay que destacar que la adición de este metal, para cualquiera de los porcentajes elegidos, mejora muchísimo la actividad con respecto del semiconductor sin metal (SG700), ya que su actividad en producción de hidrógeno es de $2.76 \pm 0.17 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$.

Respecto a los intermedios de reacción de esta serie modificada superficialmente con platino, se observa que, a excepción de los dos valores más altos de platinizado, se sigue la misma correlación que en la producción de hidrógeno, donde, al ir aumentando la cantidad de platino en superficie, aumenta también la cantidad de formaldehído, siendo el valor más alto para el SG700-0.4%_{p/p} Pt. El ácido fórmico se encuentra en menos cantidad en la disolución final tras la reacción, resultado esperado, ya que este segundo intermedio de reacción se produce una vez que se ha formado el formaldehído. Los resultados obtenidos para estos ensayos se muestran en la Figura 5. 1 y en la Tabla 5. 1

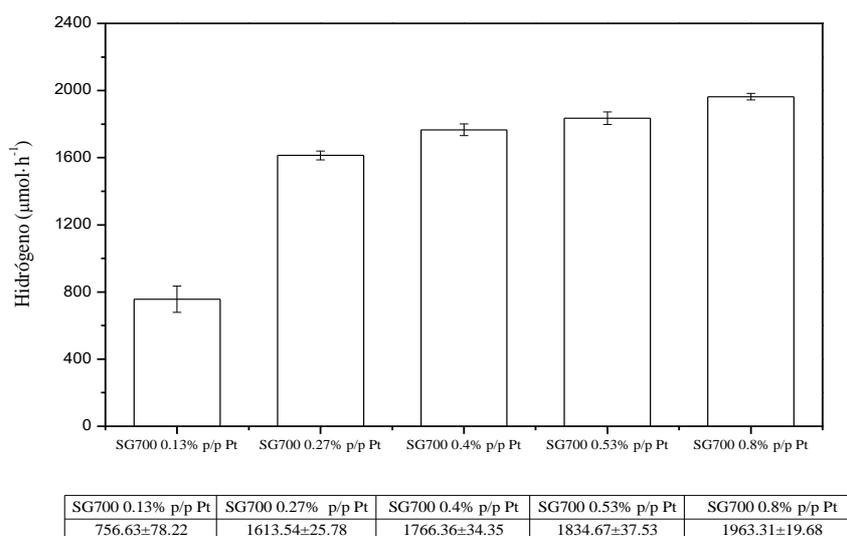


Figura 5. 1.-Producción de hidrógeno del SG700 platinizado

Tabla 5. 1.- Producción de hidrógeno, formaldehído y ácido fórmico del SG700 sin modificar y fotodepositado con platino

Fotodeposición/ % _{p/p} Pt)	Producción de H ₂ / μmol·h ⁻¹	Formaldehído/ ppm	Ácido fórmico/ ppm
SG700	2.76 ± 0.17	188.42 ± 4.03	0.96 ± 0.10
SG700-0.13%p/p Pt	756.63 ± 78.22	741.44 ± 22.68	5.77 ± 1.29
SG700-0.27%p/p Pt	1613.54 ± 25.78	2212.96 ± 9.07	16.63 ± 0.86
SG700-0.4%p/p Pt	1766.36 ± 34.35	2467.04 ± 239.96	15.92 ± 3.33
SG700-0.53%p/p Pt	1834.67 ± 37.53	2271.94 ± 287.85	18.97 ± 1.28
SG700-0.8%p/p Pt	1963.31 ± 19.68	1353.44 ± 26.72	23.51 ± 3.22

5.3.2 Semiconductor modificado superficialmente con níquel impregnado

Los porcentajes de níquel ensayados fueron: 0.04; 0.15; 0.38; 0.6; 0.75; 1.16; 1.56 y 1.96 (%_{p/p} Ni). En la Tabla 5. 2, se muestra el gráfico de barras con las actividades en producción de hidrógeno de cada semiconductor impregnado con Ni, además de los datos de la producción de hidrógeno, las concentraciones de formaldehído y ácido fórmico que se han obtenido. Se observó que la impregnación que mejor ha funcionado en la producción de hidrógeno ha sido la del catalizador correspondiente a una ratio de 1.16%_{p/p} Ni (462.64 ± 24.63 μmol·h⁻¹), pero si se compara la producción con la cantidad de níquel a utilizar, se puede decir que la mejor opción sería elegir el catalizador impregnado con 0.6%_{p/p} Ni (399.22 ± 4.99 μmol·h⁻¹) ya que, se obtiene una producción bastante parecida, utilizando aproximadamente dos veces menos de Ni. De los intermedios de reacción, se puede decir que prácticamente siguen la misma tendencia asociada con la producción de hidrógeno, manteniéndose en un rango aproximado de 300 a 700 ppm para el formaldehído y de 2 a 5 ppm para el ácido fórmico.

CAPÍTULO 5.- Estudio, resultados y discusión del fotocatalizador nanoparticulado SG700

Tabla 5. 2.- Producción de hidrógeno, formaldehído y ácido fórmico del SG700 impregnado con Ni.

Impregnación/ % _{p/p} Ni	Producción de H ₂ /μmol·h ⁻¹	Formaldehído/ ppm	Ácido fórmico/ ppm
SG700-0.04% _{p/p} Ni	79.54 ± 0.78	294.28 ± 31.25	2.77 ± 0.28
SG700-0.15% _{p/p} Ni	165.46 ± 6.25	385.02 ± 80.66	3.23 ± 1.66
SG700-0.38% _{p/p} Ni	253.81 ± 38.14	557.43 ± 0.06	2.09 ± 0.00
SG700-0.6% _{p/p} Ni	399.22 ± 4.99	689.01 ± 38.82	3.16 ± 0.38
SG700-0.75% _{p/p} Ni	287.30 ± 10.16	629.02 ± 0.06	3.06 ± 0.01
SG700-1.16% _{p/p} Ni	382.01 ± 20.41	664.81 ± 31.76	4.97 ± 0.99
SG700-1.56% _{p/p} Ni	443.04 ± 13.78	625.49 ± 44.87	2.88 ± 0.00
SG700-1.96% _{p/p} Ni	462.64 ± 24.63	645.65 ± 6.55	3.35 ± 0.09

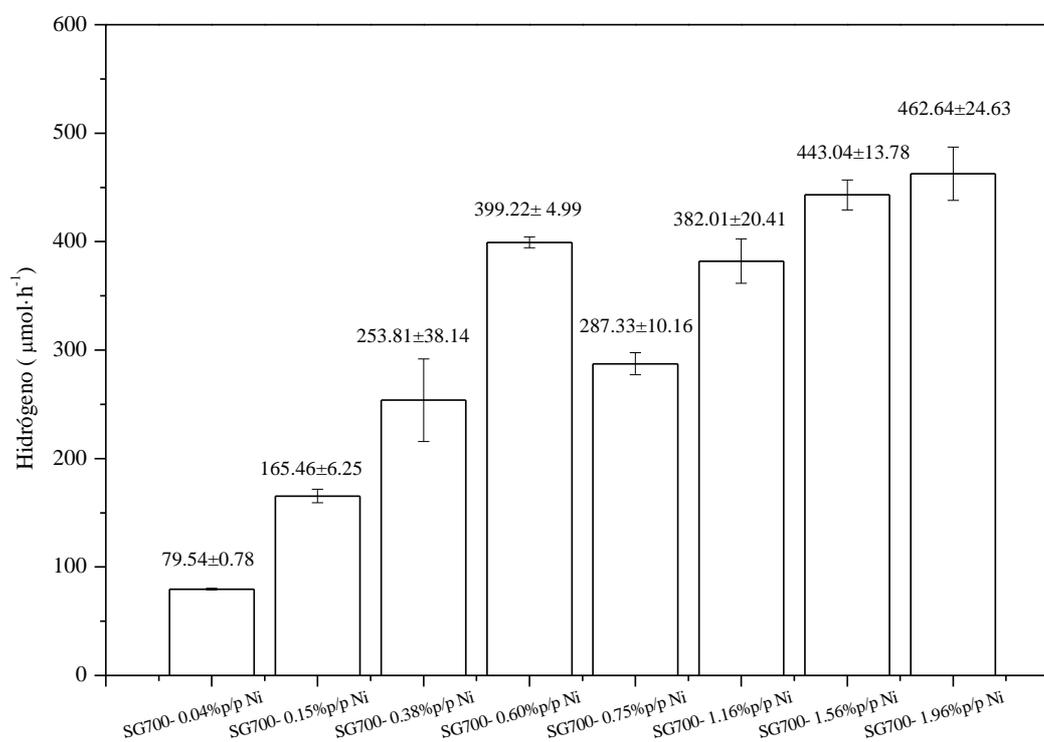


Figura 5. 2.-Producción de hidrógeno del SG700 impregnado con níquel

Si se comparan los resultados obtenidos de producción de hidrógeno del semiconductor estudiado en el capítulo 4 (TNNi), el semiconductor X2-550 con una actividad de $260.76 \pm 17.11 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$, y las nanopartículas SG700-0.6%_{p/p} Ni ($399.22 \pm 4.99 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$) se obtiene que la producción del catalizador impregnado es 1.5 veces mayor (Figura 5. 3). Además, es muy importante tener en cuenta que la cantidad de Ni utilizado para la serie X2 es 1.8 veces mayor (1.10%_{p/p} Ni) que la utilizada en la impregnación del catalizador SG700-0.6%_{p/p} Ni. Por ende, si comparamos los resultados obtenidos y descritos en el capítulo anterior, donde se pretendía introducir el níquel en la síntesis y los valores de producción de hidrógeno obtenidos al añadir el níquel impregnado superficialmente, se concluye que es mucho más efectivo tener un buen fotocatalizador puro de TiO₂ en términos de actividad y modificarlo superficialmente con níquel que incorporar este elemento al proceso de síntesis, ya que se pueden formar fases indeseables al optimizar la temperatura de calcinación, como hemos visto que ocurrió en ese caso.

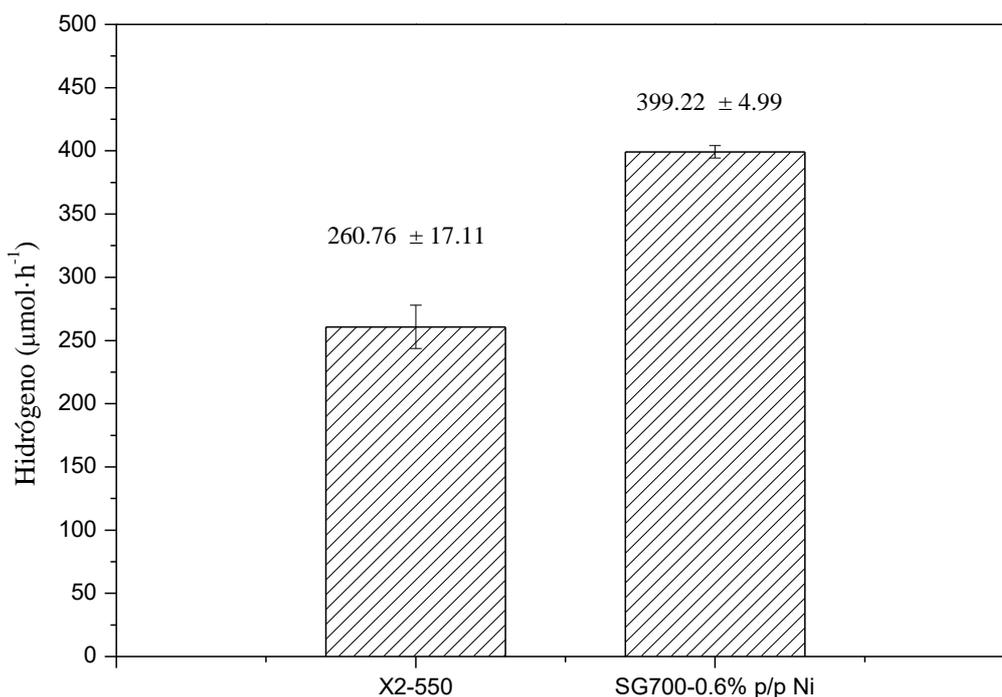


Figura 5. 3.- Comparativa de producción de hidrógeno entre los semiconductores X2-550 e impregnación SG700-0.6%_{p/p}Ni

5.3.3 Semiconductor modificado superficialmente combinando ambas técnicas, fotodeposición de platino e impregnación con níquel

Una vez estudiadas por separado las modificaciones con Pt y Ni del catalizador SG700, se ha decidido platinizar y seguidamente realizar un tratamiento de impregnación con Ni al mismo semiconductor y observar si existe sinergia entre ambos metales en los resultados de producción. Para esto se seleccionó tres porcentajes en peso de platino (0.27; 0.4 y 0.53) y tres porcentajes en peso de níquel (0.15; 0.38; 0.6). A la vista de los resultados obtenidos (Figura 5. 4), se observa que es más efectiva la actividad cuando el catalizador es sólo modificado superficialmente con platino que cuando se combinan los dos metales, ya que, la incorporación del Ni produce, en general, un descenso en la producción de hidrógeno.

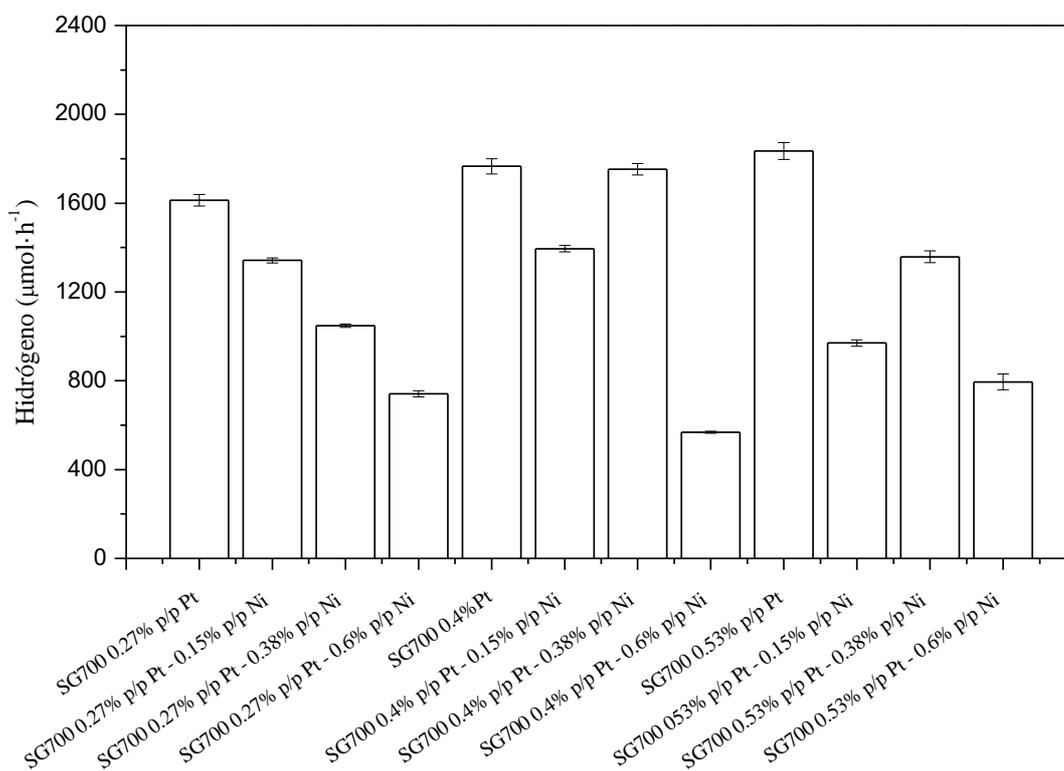


Figura 5. 4.- Semiconductor SG700 combinando el platinizado y el impregnado con Ni

CAPÍTULO 5.- Estudio, resultados y discusión del fotocatalizador nanoparticulado SG700

Tabla 5. 3.-Datos de producción de hidrógeno, formaldehído y ácido fórmico para el semiconductor SG700 combinando el platino y el níquel

Fotodeposición/ % _{p/p} Pt - Impregnación/% _{p/p} Ni	Producción de H ₂ /μmol·h ⁻¹	Formaldehído/ ppm	Ácido fórmico/ ppm
SG700-0.27% _{p/p} Pt -0.15/% _{p/p} Ni	1342.45 ± 11.38	941.49 ± 4.21	11.95 ± 0.78
SG700-0.27% _{p/p} Pt -0.38/% _{p/p} Ni	1047.91 ± 7.78	860.14 ± 18.96	10.06 ± 0.03
SG700-0.27% _{p/p} Pt -0.6/% _{p/p} Ni	741.12 ± 13.25	747.19 ± 42.56	9.38 ± 0.65
SG700-0.4% _{p/p} Pt-0.15% _{p/p} Ni	1395.03 ± 14.45	971.41 ± 37.51	9.71 ± 1.02
SG700-0.4% _{p/p} Pt-0.38% _{p/p} Ni	1752.63 ± 26.19	1084.79 ± 17.70	8.38 ± 1.18
SG700-0.4% _{p/p} Pt-0.6% _{p/p} Ni	567.73 ± 4.61	544.03 ± 2.95	8.27 ± 1.14
SG700-0.53% _{p/p} Pt -0.15% _{p/p} Ni	970.07 ± 14.55	759.41 ± 10.12	9.75 ± 0.36
SG700-0.53% _{p/p} Pt -0.38% _{p/p} Ni	1358.73 ± 26.51	977.73 ± 23.60	14.62 ± 0.43
SG700-0.53% _{p/p} Pt -0.6% _{p/p} Ni	795.13 ± 35.10	681.01 ± 18.55	7.24 ± 0.39
Impregnación/% _{p/p} Ni- Fotodeposición/ % _{p/p} Pt	Producción de H ₂ /μmol·h ⁻¹	Formaldehído/ ppm	Ácido fórmico/ ppm
SG700-0.38%Ni-0.27% _{p/p} Pt	1655.59 ± 57.41	1174.14 ± 6.74	13.47 ± 0.39
SG700-0.38% _{p/p} Ni -0.53% _{p/p} Pt	884.94 ± 69.50	3855.44 ± 45.22	0.23 ± 0.1637

Además, con la intención de estudiar el comportamiento de la actividad de las nanopartículas cuando se invierte el orden de adición de metal (ver dos últimas filas de la Tabla 5. 3). Se sintetizan dos nuevos semiconductores a los que se les realiza una impregnación de Ni con 0.38%_{p/p}, y a uno se le fotodeposita 0.27%_{p/p}Pt y al otro 0.53%_{p/p}Pt. Se eligió el porcentaje de 0.38% en peso de Ni por ser un valor intermedio con buenos resultados, y en el caso del platino, se escogieron los extremos, el menor y el mayor porcentaje de los empleados. No se realizaron más estudios de cambio en el orden de adición de los metales, porque se observó, al igual que en el otro caso, que no existía sinergia, ya que añadir los dos metales en el semiconductor, en general, la actividad producida era similar o no superaba la obtenida con el óptimo de platino solo (SG700-

0.27%_{p/p} Pt, $1613.54 \pm 25.78 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$), con lo que el Ni no está aportando una mejora al semiconductor.

Al estudiar los intermedios de reacción de todos los semiconductores con los dos metales en superficie (Tabla 5. 3), como era de esperar, en general, para los semiconductores que más hidrógeno producen, tienen tasas más altas de producción de formaldehído y ácido fórmico. Por lo general, para producciones de hidrógeno superiores a $1000 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ se obtienen valores promedio de formaldehído en torno a los 900-1000 ppm y valores promedio de ácido fórmico de entre 8 y 15 ppm. Con la excepción del catalizador SG700-0.38%_{p/p}Ni-0.53%_{p/p}Pt que alcanza una tasa de formaldehído de 3855.44 ± 45.22 ppm, muy elevada para la producción de hidrógeno obtenida ($884.94 \pm 69.50 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$).

En este semiconductor (SG700), tras el seguimiento con el TOC, del carbono orgánico total, tampoco se observa mineralización cuantitativa del metanol tras las ocho horas de producción de hidrógeno.

5.4 Caracterización, resultados y discusión

Una vez realizado el procedimiento de síntesis y modificaciones se ha caracterizado esta serie con diferentes técnicas para obtener la máxima información posible de estos semiconductores.

Las muestras para el análisis BET de este fotocatalizador fueron realizadas mediante la colaboración con la Universidad de Sevilla y la Universidad de Alicante. Al no disponer de este equipo en nuestras instalaciones no se pudieron analizar todas las muestras mediante esta técnica, sino que se envió una parte representativa del trabajo para su análisis.

En la Tabla 5. 4, se analizan los cinco porcentajes de platino ensayados. Para el níquel, de los ocho semiconductores, se escogieron tres muestras con porcentajes intermedios (Tabla 5. 5). De los once semiconductores con ambos metales juntos, se escogió, el más productivo de cada serie, es decir, el SG700-0.27%_{p/p} Pt-0.15%_{p/p} Ni, el SG700-0.4%_{p/p} Pt-0.38%_{p/p} Ni, y el SG700-0.53%_{p/p} Pt-0.38%_{p/p} Ni. Y, de los dos en los que se estudiaron el efecto de invertir la adición de los metales, el que mejor funcionó, fue el SG700-0.38%_{p/p} Ni-0.27%_{p/p} Pt (Tabla 5. 6).

CAPÍTULO 5.- Estudio, resultados y discusión del fotocatalizador nanoparticulado SG700

Tabla 5. 4.- Datos numéricos de la superficie BET y volumen de poro de algunos semiconductores sol-gel que ha sido modificados superficialmente con platino.

Muestras	Área superficial BET/ m ² ·g ⁻¹	Volumen de poro/ cm ³ ·g ⁻¹
SG700-0.13% _{p/p} Pt	23.70	0.129
SG700-0.27% _{p/p} Pt	21.99	0.117
SG700-0.40% _{p/p} Pt	18.21	0.128
SG700-0.53% _{p/p} Pt	17.76	0.135
SG700-0.80% _{p/p} Pt	20.32	0.108

Tabla 5. 5.- Datos numéricos de la superficie BET y volumen de poro de algunos semiconductores sol-gel que ha sido modificados superficialmente con níquel.

Muestras	Área superficial BET/ m ² ·g ⁻¹	Volumen de poro/ cm ³ ·g ⁻¹
SG700-0.38% _{p/p} Ni	23.41	0.117
SG700-0.6% _{p/p} Ni	23.27	0.120
SG700-1.96% _{p/p} Ni	34.61	0.070

Tabla 5. 6.- Datos numéricos de la superficie BET y volumen de poro de algunos semiconductores sol-gel que ha sido modificados superficialmente con ambos metales a la vez, platino y níquel.

Muestras	Área superficial BET/ m ² ·g ⁻¹	Volumen de poro/ cm ³ ·g ⁻¹
SG700-0.27% _{p/p} Pt-0.15% _{p/p} Ni	29.37	0.071
SG700-0.4% _{p/p} Pt – 0.38% _{p/p} Ni	27.86	0.035
SG700-0.53% _{p/p} Pt – 0.38% _{p/p} Ni	27.94	0.069
SG700-0.38% _{p/p} Ni – 0.27% _{p/p} Pt	23.49	0.065

Se observa que independientemente de la cantidad de Pt fotodepositada, el área superficial y la porosidad se mantiene en el mismo rango de valores (Tabla 5. 4). Sin embargo, el Ni a porcentajes muy altos (1.96%_{p/p}) sí modifica ambas características, aumentando el área superficial y reduciendo la porosidad (Tabla 5. 5) al igual, que la combinación de ambos metales (Tabla 5. 6).

Por Difracción de rayos X, se analizaron los dos mejores fotocatalizadores en actividad modificados con platino (0.27 y 0.8) % en peso, los dos más activos de los modificados con Ni (0.6 y 1.96) % en peso y tres semiconductores de los dos metales juntos, el mejor de cada serie (0.27%_{p/p} Pt-0.15%_{p/p} Ni), (0.4%_{p/p} Pt-0.38%_{p/p} Ni) y (0.53%_{p/p} Pt-0.38%_{p/p} Ni).

Con esta técnica se comprobó, que ni el procedimiento de deposición de Pt (Tabla 5. 7), ni del Ni (Tabla 5. 8), ni de ambos metales (Tabla 5. 9) produce la modificación de la estructura cristalina del SG700. Y, se observa que el tamaño promedio de los dominios de los cristalitos para la anatasa y rutilo son similares en los catalizadores, en torno a 38 nm y 58 nm respectivamente.

Tabla 5. 7. - Difracción de rayos X para los semiconductores más activos de esta serie Sol-Gel modificada superficialmente con platino mediante fotodeposición.

Fotocatalizador	Anatasa/%	Rutilo/%	T. cristal de anatasa/nm	T. cristal de rutilo/nm	Cristalinidad /%
SG700-0.27% _{p/p} Pt	90.4	9.6	38.5	58.4	90.8
SG700-0.8% _{p/p} Pt	87.5	12.5	38.2	54.9	83.1

Tabla 5. 8. - Difracción de rayos X para las mejores muestras del Sol-Gel modificado superficialmente con impregnación de níquel.

Fotocatalizador	Anatasa/%	Rutilo/%	T. cristal de anatasa/nm	T. cristal de rutilo/nm	Cristalinidad/ %
SG700-0.6% _{p/p} Ni	91.6	8.4	34.7	51.6	84.6
SG700-1.96% _{p/p} Ni	91.4	8.6	36.3	61.2	94.5

CAPÍTULO 5.- Estudio, resultados y discusión del fotocatalizador nanoparticulado SG700

Tabla 5. 9. - Difracción de rayos X para las mejores muestras del Sol-Gel modificado superficialmente con fodeposición de platino e impregnación con níquel.

Fotocatalizador	Anatasa/%	Rutilo/%	T. cristal de anatasa/nm	T. cristal de rutilo/nm	Cristalinidad/ %
SG700-0.27% _{p/p} Pt-0.2% _{p/p} Ni	90.7	9.3	38.5	63.1	87.3
SG700-0.4% _{p/p} Pt-0.5% _{p/p} Ni	90.6	9.4	37.8	57.1	90.1
SG700-0.53% _{p/p} Pt-0.5% _{p/p} Ni	89.5	10.5	37.4	68.2	87.8

Para estas nanopartículas el TiO₂ solo presenta las fases anatasa y rutilo, con un porcentaje de anatasa en torno al 90%. Los metales depositados, Pt y Ni, a los porcentajes en peso utilizados, no han podido ser detectados en DRX (Figura 5. 5). Sólo se distinguen las fases de anatasa y rutilo con sus picos principales (1,0,1) y (1,1,0) respectivamente. Los metales depositados sí se detectaron con el análisis composicional con la sonda EDAX, en el microscopio de barrido electrónico SEM-EDAX. No fue posible distinguirlos en las imágenes SEM debido a la baja resolución del equipo, pero con el análisis EDAX, el equipo es capaz de verificar la existencia de este metal, por lo que se confirma una efectiva deposición de los metales en superficie.

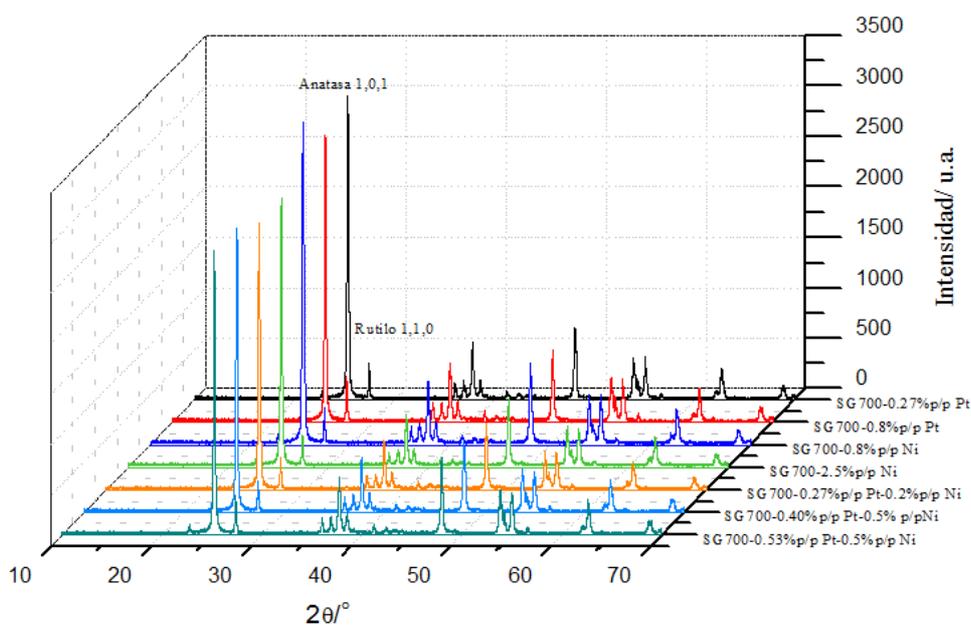


Figura 5. 5.- Recopilatorio de los semiconductores analizados con del programa cristalográfico DIFFRAC.EVA para analizar los datos del DRX (Bruker®).

Tras el estudio de los análisis EDAX se obtiene que el contenido de Pt medido es próximo y ligeramente inferior al valor teóricamente fotodepositado, logrando depositarse entre el 85 y 93% del metal, con excepción de dos de los semiconductores, uno, el fotodepositado con 0.27%_{p/p}Pt, donde se alcanza a fotodepositar el 54% del teórico, y el otro, el 0.53%_{p/p}Pt, donde se consigue un porcentaje en peso de 0.31, un 58% del deseado (Tabla 5. 10).

En la Figura 5. 6, se aprecia la imagen SEM realizada al semiconductor SG700-0.27%_{p/p}Pt en el microscopio electrónico de barrido con el que cuenta el CIDIA. En esta imagen es imposible ver partículas del metal debido a su tamaño, ya que son partículas muy pequeñas como para poder ser vistas en nuestro equipo. Sin embargo, al contar con la sonda EDAX, sí es posible realizar un mapa elemental, que permite observar la distribución del metal platino en la superficie del semiconductor. En la Figura 5. 7, se muestra el mapa elemental de este semiconductor, donde se observa que existe una alta homogeneidad del metal en la superficie de la muestra.

Tabla 5. 10.-Datos de platino (Pt) en superficie obtenidos con el microscopio electrónico de barrido (SEM) para la serie sol-gel (SG700) fotodepositadas con platino

Teórico/ % _{p/p} Pt	Real/ % _{p/p} Pt	Producción de hidrógeno / $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$
SG-700-0.13% _{p/p} Pt	0.07	756.63 \pm 78.22
SG-700-0.27% _{p/p} Pt	0.23	1618.77 \pm 25.78
SG-700-0.4% _{p/p} Pt	0.35	1766.36 \pm 34.35
SG-700-0.53% _{p/p} Pt	0.31	1834.67 \pm 37.53
SG-700-0.8% _{p/p} Pt	0.74	1986.47 \pm 19.68

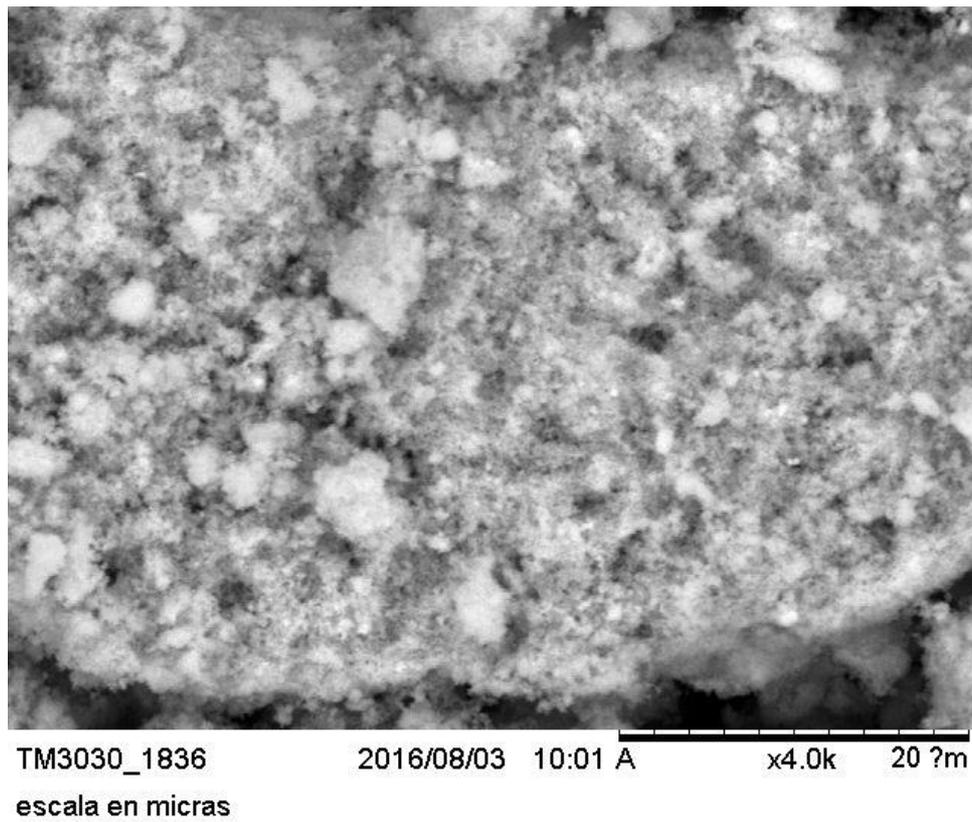


Figura 5. 6.- Imagen SEM del semiconductor SG700-0.27%_{p/p}Pt

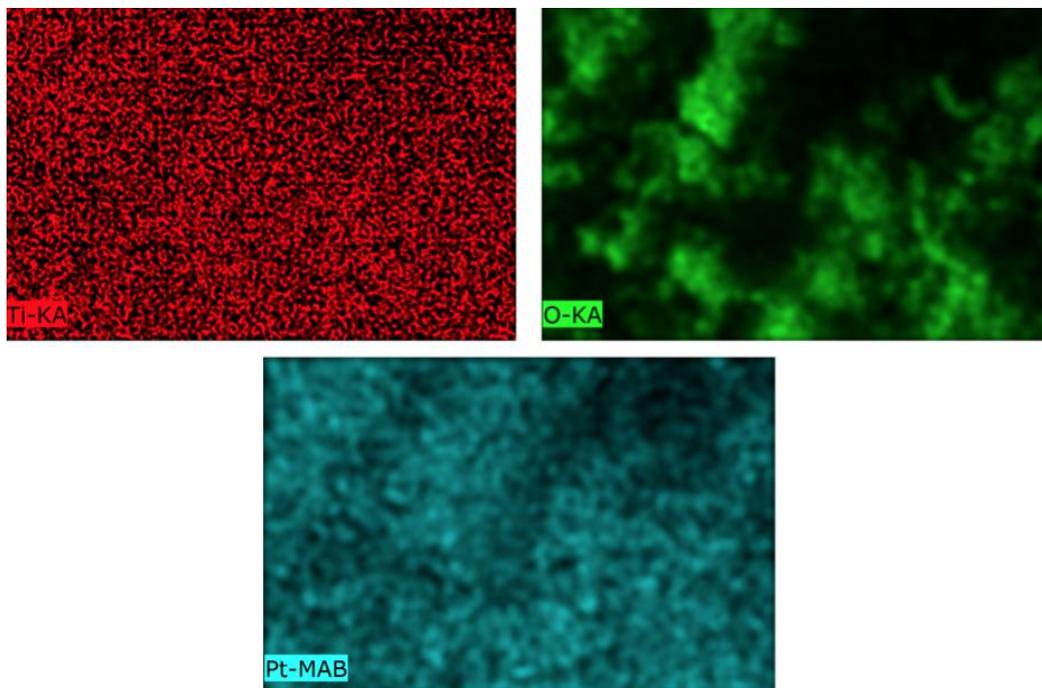


Figura 5. 7.- Mapa EDAX del semiconductor SG700-0.27%_{p/p}Pt

El análisis EDAX para el catalizador SG700 impregnado con níquel (Tabla 5. 11), desvela que, en general, en la mayoría de los casos se obtuvo la cantidad de níquel en superficie que se deseaba, entre un 92 y 100% de depósito respecto del teórico, con la excepción del catalizador SG700-0.15%_{p/p}Ni del que tan sólo se depositó un 60% de metal esperado.

En la Figura 5. 8 se muestra la imagen SEM realizada al semiconductor SG700-0.8%_{p/p}Ni en el microscopio, como es imposible ver el tamaño de estas partículas, se realiza el mapa elemental con la sonda EDAX. En la Figura 5. 9, se observa, como en el caso anterior, que la distribución de este metal en la superficie del semiconductor es homogénea.

Tabla 5. 11.- Datos de níquel (Ni) en superficie obtenidos con el microscopio electrónico de barrido (SEM)

Teórico/ % _{p/p} Ni	Real/ % _{p/p} Ni	Producción de hidrógeno / $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$
SG-700-0.04% _{p/p} Ni	0.04	79.54 \pm 0.78
SG-700-0.15% _{p/p} Ni	0.09	165.46 \pm 6.25
SG-700-0.38% _{p/p} Ni	0.38	253.81 \pm 38.14
SG-700-0.6% _{p/p} Ni	0.58	399.22 \pm 4.99
SG-700-0.75% _{p/p} Ni	0.71	287.30 \pm 10.16
SG-700-1.16% _{p/p} Ni	1.07	382.01 \pm 20.41
SG-700-1.56% _{p/p} Ni	1.51	443.04 \pm 13.78
SG-700-1.96% _{p/p} Ni	1.84	462.64 \pm 24.63

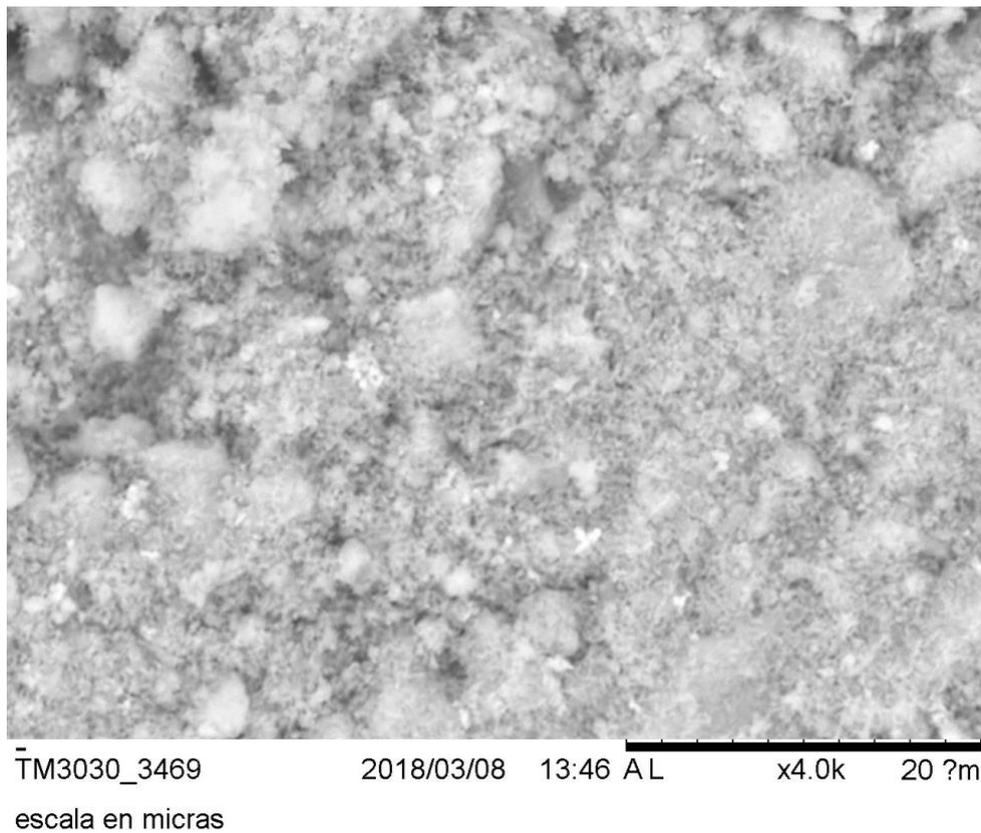


Figura 5. 8.-Imagen SEM del semiconductor SG700-0.6%_{pp}Ni

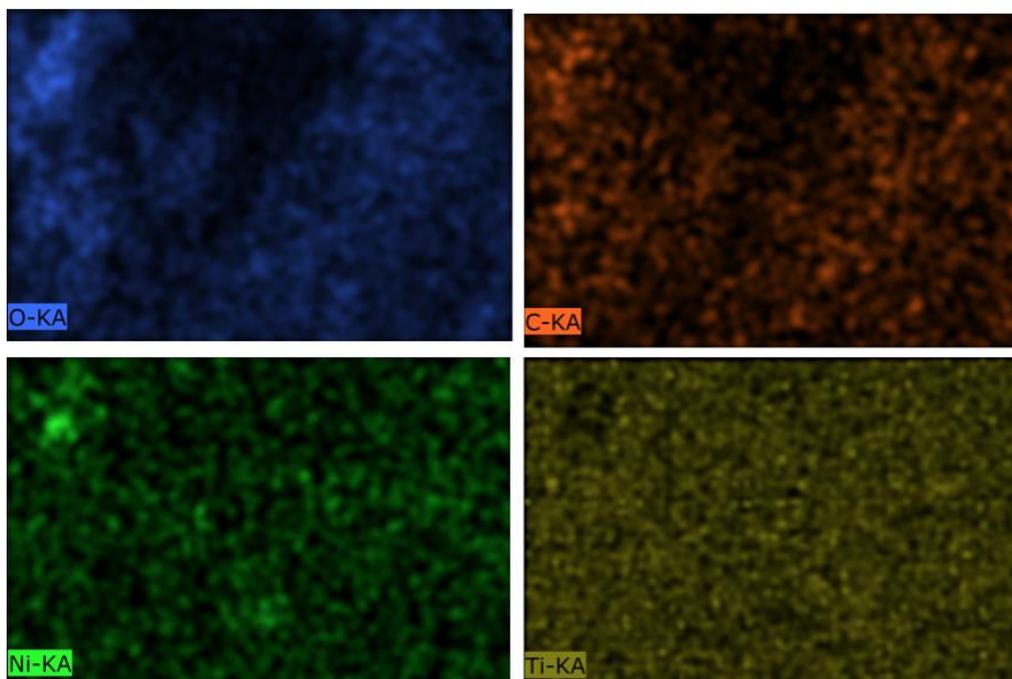


Figura 5. 9.- Mapa EDAX del semiconductor SG700-0.6%_{pp}Ni

Para la serie SG700 en la que el catalizador fue fotodepositado con platino, para a continuación, ser sometido a una impregnación con níquel. Se observa, durante el proceso de impregnación, una fase líquida con color. Esto nos hace sospechar que pudiera haber una pérdida de metales por lixiviación y que el rendimiento de la deposición se vea perjudicado. Para verificar esto, se analizaron las muestras en el microscopio electrónico de barrido.

En los datos recogidos en la Tabla 5. 12, se observa que los rendimientos de la serie modificadas con 0.27% en peso teórico, a medida que se le aumenta el porcentaje de Ni, el depósito de Pt desciende mientras que la cantidad depositada de Ni es más eficiente, coincidiendo esto con el descenso de la actividad del semiconductor. Siendo capaz de contar, el primero de ellos con un 85% de Pt (del teórico) en superficie, frente para a un 20% de Ni. A medida que la cantidad de Ni es aumentada, el porcentaje depositado de Pt desciende notablemente mientras que el % en peso de Ni llega a alcanzar un depósito del 60% para el semiconductor SG700-0.27%_{p/p}Pt -0.6%_{p/p} Ni.

Para la serie fotodepositada con 0.4%_{p/p} Pt, se alcanza un porcentaje medio para los tres, logrando depositar en superficie algo más de la mitad del esperado, destacando el semiconductor SG700-0.4%_{p/p} -0.38%_{p/p} Ni, donde se alcanza un 70% de platino en superficie del teórico. Respecto al Ni, el rendimiento es muy bajo para los dos primeros, pero óptimo en el tercero, llegando prácticamente a depositarse el 0.6% en peso de Ni. No obstante, esta alta cantidad de Ni depositada, se da, para el semiconductor que tiene menor actividad en producción de hidrógeno de todos los semiconductores de la tabla.

Para la última serie, donde se pretende depositar 0.53% en peso de platino, se logra alcanzar depósitos superficiales de este metal, superiores al 70%. Y, al igual que para las dos series anteriores, y, en los casos de los porcentajes más altos de Ni, se logra alcanzar mejor rendimiento de depósito de este metal, coincidiendo nuevamente con el descenso de la actividad de este.

De esta técnica, se concluye que efectivamente, ha debido haber pérdidas de metal platino al impregnar, sobre todo para los dos porcentajes más bajos de platino, ya que la mayoría son inferiores, a los obtenidos que cuando sólo se fotodepositaba. Respecto al níquel, se puede concluir que, los depósitos son más efectivos para los porcentajes más altos, ya que se consigue depositar mayor cantidad de este metal, aunque esto afecte claramente a la actividad del semiconductor, disminuyéndola en todos los casos donde el

porcentaje de níquel impregnado era alto. Por tanto, el platino favorece muchísimo la producción de hidrógeno. Al combinar el platino con el níquel, el segundo metal, no llega a favorecer la producción, ya que, a mayores porcentajes en peso de níquel impregnado, la producción desciende, con lo que no se puede decir que haya sinergia entre los metales.

Tabla 5. 12.- Datos de Pt y Ni en superficie obtenidos con el microscopio electrónico de barrido (SEM)

Teórico/ % _{p/p} Pt - % _{p/p} Ni	Real % _{p/p} Pt - % _{p/p} Ni	Producción de hidrógeno / $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$
SG-700-0.27% _{p/p} Pt-0.15% _{p/p} Ni	0.23- 0.03	1342.45 \pm 11.38
SG-700-0.27% _{p/p} Pt-0.38% _{p/p} Ni	0.18 - 0.35	1047.91 \pm 7.78
SG-700-0.27% _{p/p} Pt-0.6% _{p/p} Ni	0.11 - 0.42	741.12 \pm 13.25
SG-700-0.4% _{p/p} Pt-0.15% _{p/p} Ni	0.23- 0.10	1395.03 \pm 14.45
SG-700-0.4% _{p/p} Pt-0.38% _{p/p} Ni	0.28 - 0.03	1752.63 \pm 26.19
SG-700-0.4% _{p/p} Pt-0.6% _{p/p} Ni	0.21 - 0.59	567.73 \pm 4.61
SG-700-0.53% _{p/p} Pt-0.15% _{p/p} Ni	0.37 - 0.07	970.07 \pm 14.55
SG-700-0.53% _{p/p} Pt-0.38% _{p/p} Ni	0.46 - 0.28	1358.73 \pm 26.51
SG-700-0.53% _{p/p} Pt-0.6% _{p/p} Ni	0.42 - 0.53	795.13 \pm 35.10

En la Figura 5. 10 se muestra la imagen SEM realizada al semiconductor SG700-0.53%_{p/p}Pt-0.6%_{p/p}Ni por ser uno de los que mayor porcentaje de ambos metales presenta en el análisis de las series que combinan Pt-Ni. Como se ha comentado para los casos anteriores, es imposible ver los metales Pt y Ni con este equipo debido a sus tamaños, por eso en la Figura 5. 11 se expone el mapa elemental, donde se observa como la distribución de ambos metales, se encuentran distribuidos de forma uniforme y homogénea, incluso para los que tienen porcentajes más bajos.

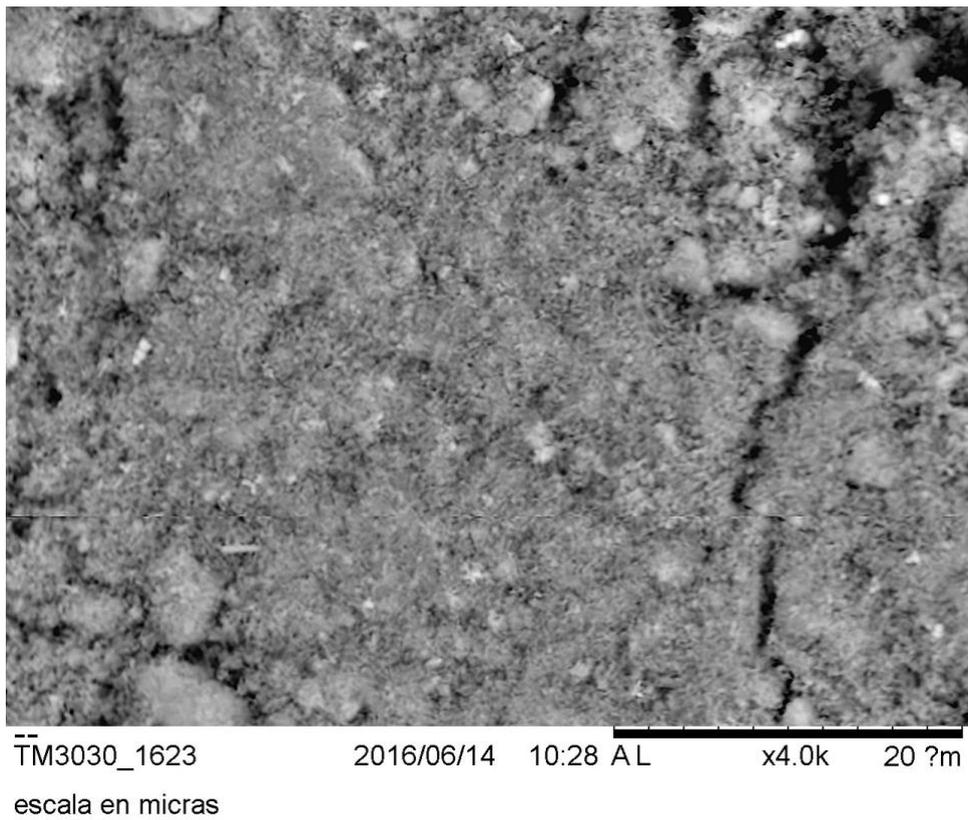


Figura 5. 10.- Imagen SEM del semiconductor SG700-0.53%_{p/p}Pt-0.6%_{p/p}Ni

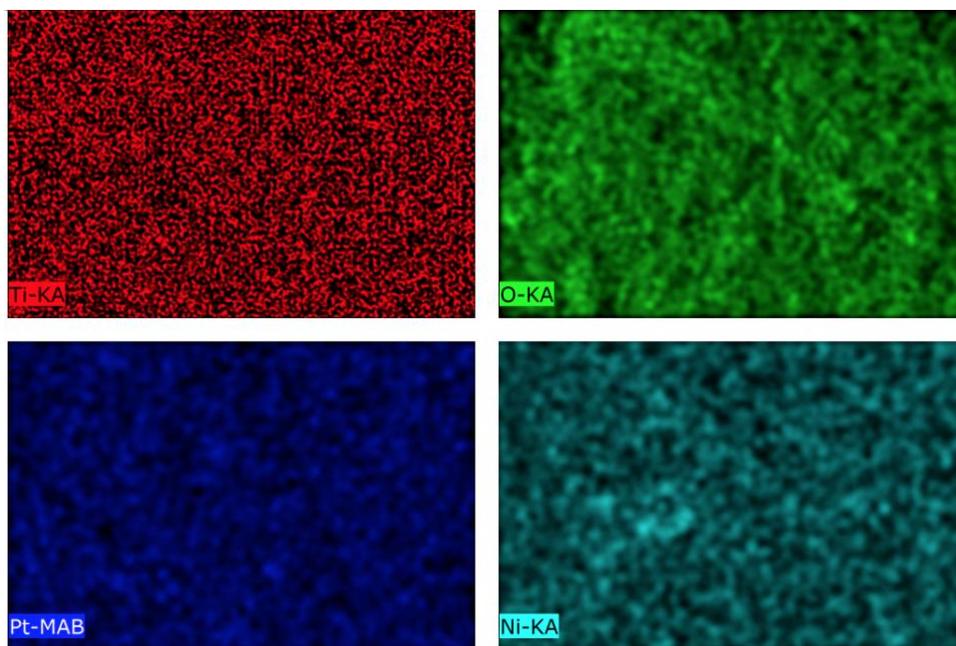


Figura 5. 11.- Mapa EDAX del semiconductor SG700-0.53%_{p/p}Pt-0.6%_{p/p}Ni

Seguidamente, en Tabla 5. 13 se exponen los datos de la composición obtenidos en el microscopio electrónico de barrido de los semiconductores que han sido modificados superficialmente, primero con impregnación de Ni y a continuación fotodepositados con Pt. Los resultados obtenidos, no han sido muy favorables, ya que, en ninguno de los dos casos. la cantidad de Ni a depositar ha sido la deseada, mientras que el porcentaje de Pt se encuentra cercano, pero sin llegar al objetivo. Por otro lado, se observa como el orden de la adición de los metales al dióxido de titanio influye, ya que, cuando se realiza la fotodeposición del platino y luego la impregnación de níquel, en todos los casos, se consigue que ambos metales queden depositados en superficie, sin embargo, a la inversa, cuando es el níquel impregnado en primer lugar, éste no es capaz de quedar retenido en superficie mientras que el platino sí que logra fotodepositarse, con lo que se intuye que al añadir el platino, el níquel parece que se “*libera*” de la superficie, porque si recordamos el semiconductor que sólo fue impregnado con 0.38% en peso de Ni, esta impregnación, se llevó a cabo con un éxito del 100%, y, al añadirle el platino fotodepositado, este níquel prácticamente desaparece. Respecto a la actividad de los catalizadores, evidentemente se ve afectada, casi no se ha podido incorporar nanopartículas de níquel, por lo que la actividad se ve influenciada en gran medida por la cantidad de platino en superficie.

En la misma Tabla 5. 13, se observa como se logra una actividad de $1655.59 \pm 57.41 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$, con tan solo un 0.11% en peso de platino y apenas un 0.01% en peso de Ni, cuando para el SG700-0.27%_{p/p}Pt con un 0.23% de Pt en superficie, se alcanzó los $1618.77 \pm 25.78 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$. Esto indica que el porcentaje de Pt aún se podría reducir algo más manteniendo la alta producción de hidrógeno. Además, si estudiamos el caso del SG-700-0.4%_{p/p} Pt-0.38%_{p/p} Ni con un actividad de $1752.63 \pm 26.19 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ (Tabla 5. 12), vemos que la producción de hidrógeno vuelve a mantenerse alta porque prácticamente no se deposita Ni. Esto vuelve a confirmar que la presencia de Ni en fotocatalizadores con Pt no aporta un efecto positivo en términos de producción de hidrógeno.

En la Figura 5. 12 se expone la imagen SEM realizada al semiconductor SG700-0.38%_{p/p} Ni – 0.27%_{p/p} Pt, en la que se observa la morfología del semiconductor, sin poder visualizar los depósitos de los metales. Y en la Figura 5. 13 se muestra la distribución de los elementos principales de este semiconductor, en este caso el único metal de los depositados presente en la muestra es el platino, que se encuentran disperso de forma uniforme y homogénea en la superficie del semiconductor.

CAPÍTULO 5.- Estudio, resultados y discusión del fotocatalizador nanoparticulado SG700

Tabla 5. 13.- Datos de Ni y Pt en superficie obtenidos con el microscopio electrónico de barrido (SEM)

Teórico/ % _{p/p} Ni - % _{p/p} Pt	Real % _{p/p} Ni - % _{p/p} Pt	Producción de hidrógeno / $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$
SG-700-0.38% _{p/p} Ni-0.27% _{p/p} Pt	0.01 - 0.11	1655.59 \pm 57.41
SG-700-0.38% _{p/p} Ni-0.53% _{p/p} Pt	0.00 – 0.09	884.94 \pm 69.50

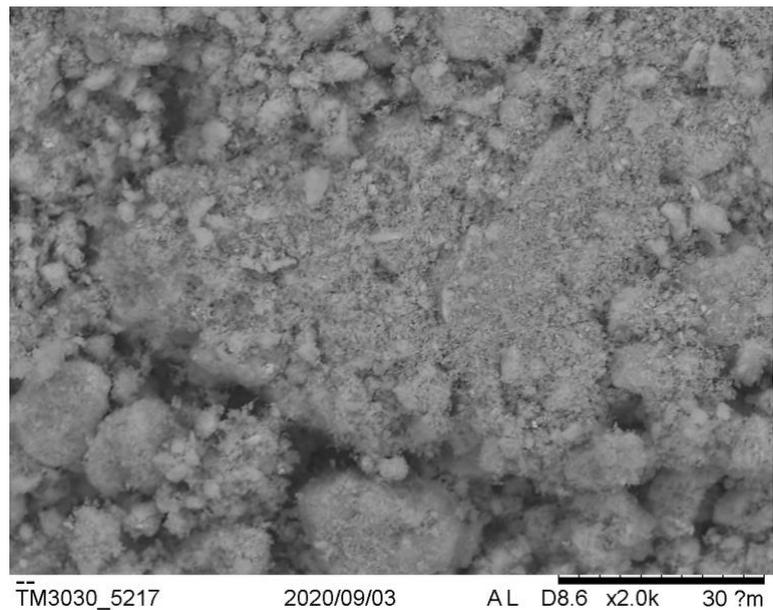


Figura 5. 12.- Imagen SEM del semiconductor SG700-0.38%_{p/p} Ni – 0.27%_{p/p} Pt

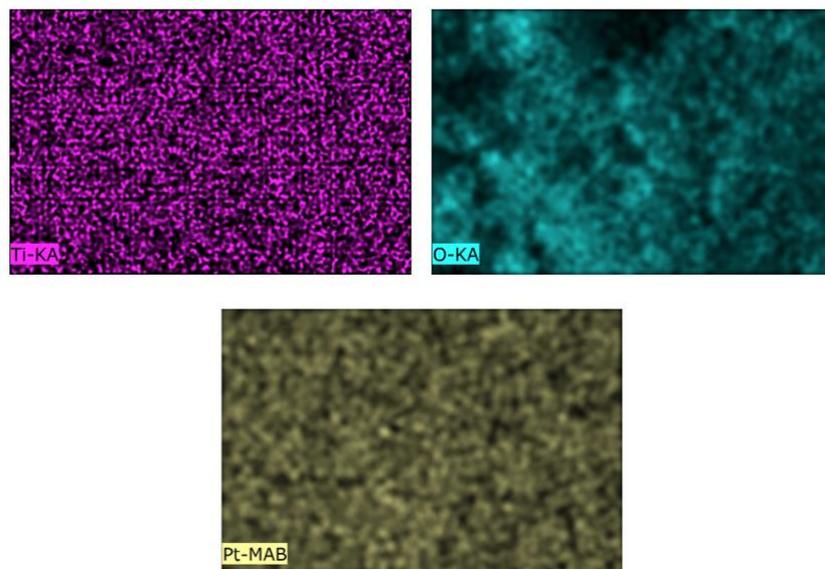


Figura 5. 13.- Mapa EDAX del semiconductor SG700-0.38%_{p/p} Ni-0.27%_{p/p} Pt

A continuación, se exponen los gráficos de DRS donde se representa la función de Kubelka-Munk frente a la longitud de onda de los semiconductores SG700 modificados superficialmente con metales.

De acuerdo con la Figura 5. 14 se observa un aumento de la absorción en el visible a medida que aumenta la cantidad de Pt en superficie, sin embargo, este aumento no es tan evidente en el caso del níquel (Figura 5. 15).

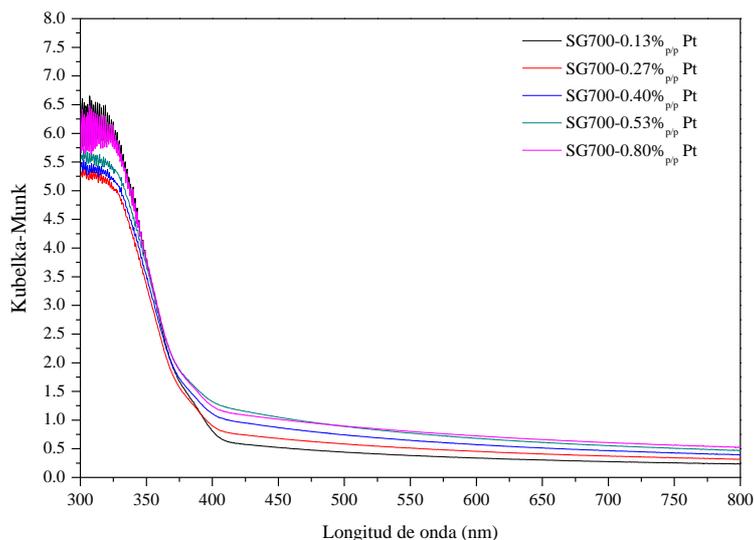


Figura 5. 14- Representación de la función de Kubelka-Munk frente a la longitud de onda para el catalizador sol-gel fotodepositado con platino.

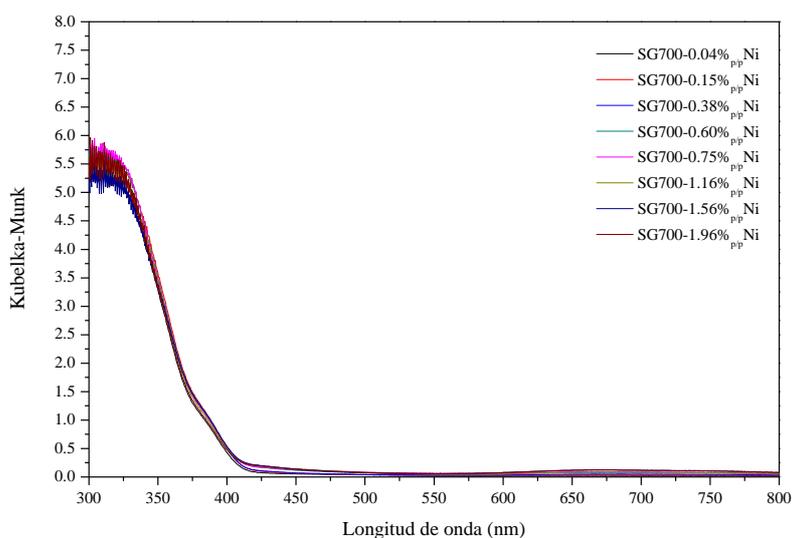


Figura 5. 15-Representación de la función de Kubelka-Munk frente a la longitud de onda para el catalizador sol-gel impregnado con níquel.

En la Figura 5. 16, se observa cómo, de las tres series, a medida que se aumenta la cantidad de Pt, el desplazamiento hacia el visible se hace es más evidente, como sucedía cuando teníamos solo platino.

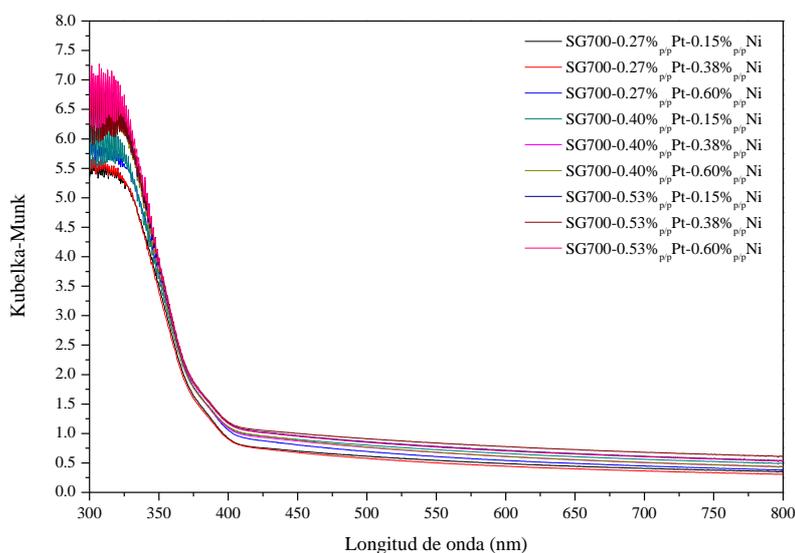


Figura 5. 16- Representación de la función de Kubelka-Munk para el catalizador sol-gel fotodepositado con platino seguido de impregnación con níquel.

Mediante la técnica FTIR, se van a estudiar las interacciones en superficie de los siguientes fotocatalizadores: Muestras de los dos semiconductores con mejor actividad en producción de hidrógeno modificados mediante fotodeposición externa superficial a partir de un precursor de platino, el SG700-0.27%_{p/p}Pt ($1613.54 \pm 25.78 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$) y el SG700-0.80%_{p/p}Pt. Muestras de los dos fotocatalizadores con los mejores comportamientos fotocatalíticos de los que contienen níquel impregnado, SG700-0.6%_{p/p}Ni ($399.22 \pm 4.99 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$) y SG700-1.96%_{p/p} Ni ($462.64 \pm 24.63 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$). Y, muestras del fotocatalizador que fue más eficiente con una combinación de ambos metales en superficie SG700-0.4%_{p/p}Pt-0.38%_{p/p} Ni ($1752.63 \pm 26.19 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$).

En primer lugar, se han obtenido los interferogramas de las muestras de los dos semiconductores modificados con platino, y se comparan con el SG700 sin metalizar. En la Figura 5. 17, se muestran los espectros correspondientes a la situación previa a la reacción, y en la Figura 5. 18, se muestran los interferogramas de las muestras ensayadas pre- y post-reacción.

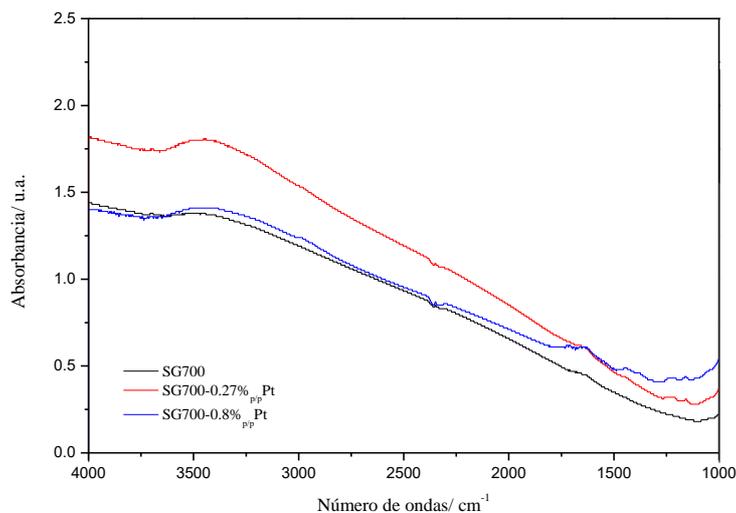


Figura 5. 17.- Espectros FTIR comparativos antes de reacción, del SG700, y los modificados superficialmente con 0.27 y 0.8% en peso de platino.

En la Figura 5. 17, se pueden destacar las siguientes observaciones, antes de que los fotocatalizadores se sometan a los ensayos fotocatalíticos:

- Las bandas que generalmente se atribuyen a la adsorción de agua 3600 y 1600 cm^{-1} , son significativamente poco intensas en el fotocatalizador sin modificar superficialmente con Pt, sobre todo la que corresponde a 1600 cm^{-1} .
- La modificación superficial con Pt prácticamente no altera significativamente, las bandas del agua mencionadas.

En lo que se refiere a la línea base del que contiene menor cantidad de metal se encuentra a absorbancias mayores, mientras que las muestras del fotocatalizador con más cantidad de metal presentan una línea base, similar a las correspondientes con el fotocatalizador sin metalizar en el intervalo de números de onda entre 4000 y 2000 cm^{-1} . En la región correspondiente con los valores inferiores de números de onda, la línea base del metalizado al 0.8%_{p/p} de Pt sube ligeramente (2000 y 1000 cm^{-1}).

El hecho de que el 0.27% Pt se encuentre por encima del que no contiene metal en superficie, puede ser indicativo de la posible presencia vacantes de oxígeno o de trampas de electrones superficiales (fase rutilo), o subsuperficiales (fase anatasa) (STE, por sus siglas en inglés, Shallow Traps Electron), o, también consideradas como trampas electrónicas poco profundas (D. A. Panayotov & Yates, 2007; D. Panayotov & Yates,

2003; Szczepankiewicz, Colussi, & Hoffmann, 2000; Thompson & Yates, 2006). En estas “barreras energéticas” donde están los electrones atrapados podrían producirse las transferencias de electrones, desde los orbitales ocupados por el TiO₂ (las bandas de valencia) hacia los orbitales 5d del Pt. Esto indicaría, en la mayoría de los casos, una mayor actividad de los semiconductores, y, en este caso se cumple, ya que ambos semiconductores con platino son mucho más activos que el semiconductor sin platino. Tal y como se mencionó con anterioridad, las señales FTIR correspondiente a las muestras de los tres fotocatalizadores reflejan unas bandas de adsorción de agua poco intensas, incluso para el fotocatalizador sin metalizar.

En la Figura 5. 18, se muestran los interferogramas FTIR, antes y después de efectuar la reacción, en ellos se observa que, los correspondientes a las muestras de semiconductores con platino en superficie tras la reacción (final, línea de trazo discontinuo en la figura), presentan la línea base con valores de absorbancias, significativamente inferiores que aquellos que se obtuvieron antes de la reacción (inicial, línea de trazo continuo en la figura). El descenso de la línea base que se produce tras la reacción se puede atribuir al consumo de electrones de las trampas superficiales poco profundas, o de las vacantes de oxígeno (Shallow Trapped Electrons, STE) (D. A. Panayotov & Yates, 2007; D. Panayotov & Yates, 2003; Szczepankiewicz et al., 2000; Thompson & Yates, 2006). Esta disminución en las STE podría estar asociada a los procesos de fotorreducción predominantes en las condiciones fotocatalíticas ensayadas bajo ausencia de oxígeno.

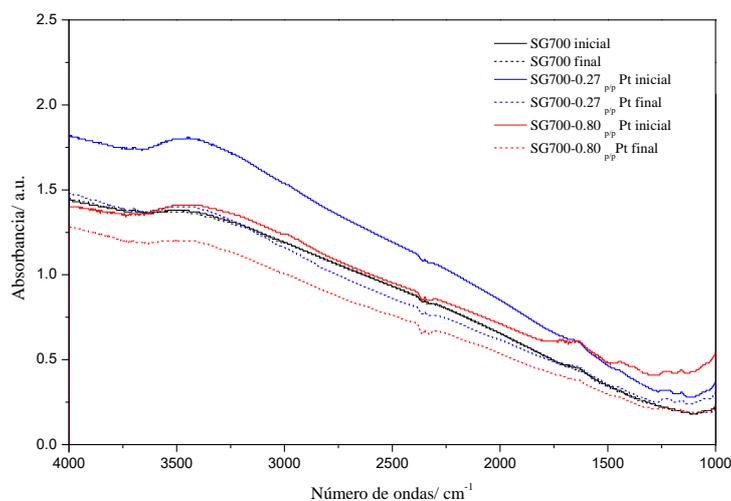


Figura 5. 18.- Espectros FTIR comparativos antes y después, del SG700 y los modificados superficialmente con 0.27 y 0.8% en peso de platino.

Al estudiar el semiconductor SG700, pero impregnado con níquel presenta, en cuanto a la línea base, un comportamiento bastante similar al estudiado en las muestras con fotodeposición de platino. Ahora bien, también se ponen de manifiesto algunas diferencias que se deben destacar.

En efecto, en la Figura 5. 19 se aprecia como la línea base de los metalizados con Ni se encuentra a absorbancias mayores que la del SG700 sin metalizar, esto suele ser indicio de la presencia intensa de vacantes de oxígeno o de trampas de electrones (STE). Además, estas muestras de fotocatalizador impregnadas con Ni, presentan, a diferencia de las muestras metalizadas con Pt, las bandas de adsorción del agua, en 3600 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} , significativamente más intensas que las de las muestras con Pt, y, lógicamente, mayores que las muestras del fotocatalizador sin metalizar. También se observan unas bandas en 3700 cm^{-1} y 1500 cm^{-1} debidas a restos de los precursores de síntesis.

Tal y como se verá en el apartado de la caracterización de las muestras mediante XPS, el estado de oxidación prevalente para el Ni en estas muestras modificadas con dicho metal es el divalente (Ni^{2+}). Por lo que en la superficie del fotocatalizador modificado van a predominar óxidos de Ni del tipo NiO. Está descrito en la bibliografía que las heterouniones NiO/TiO₂ son del tipo *p-n*. O sea, que el óxido NiO se comportaría como un semiconductor tipo hueco, mientras que el TiO₂ prefiera a los portadores de carga negativa (Ibupoto, Abbasi, Liu, Alsalhi, & Willander, 2014; Pansri, Supruangnet, Nakajima, Rattanasuporn, & Noothongkaew, 2020). Estas heterouniones *p-n* se usan en fotocátalisis heterogénea, tanto para foto-oxidar como para fotorreducir sustancias, y tienen la ventaja de disminuir la tasa de recombinación de los portadores de carga (e^-/h^+). Por lo tanto, en las heterouniones con NiO podría producirse una mayor adsorción de moléculas de agua, a través de los átomos de oxígeno, dado que son centros ácidos de Lewis. Esto podría favorecer los procesos de adsorción disociativa tanto del agua como del agente de sacrificio. No obstante, los que se corresponden con el metanol, deberían provocar la presencia de las bandas correspondientes a los derivados alcoxi del alcohol, y éstas no han sido detectadas claramente (Range, 2015) 2844 y 2948 cm^{-1} para el CH₃OH; 2822 y 2926 cm^{-1} para el alcoxi CH₃O. Además, de las bandas en $1000-1200\text{ cm}^{-1}$ debidas al C-O (W. C. Wu, Chuang, & Lin, 2000).

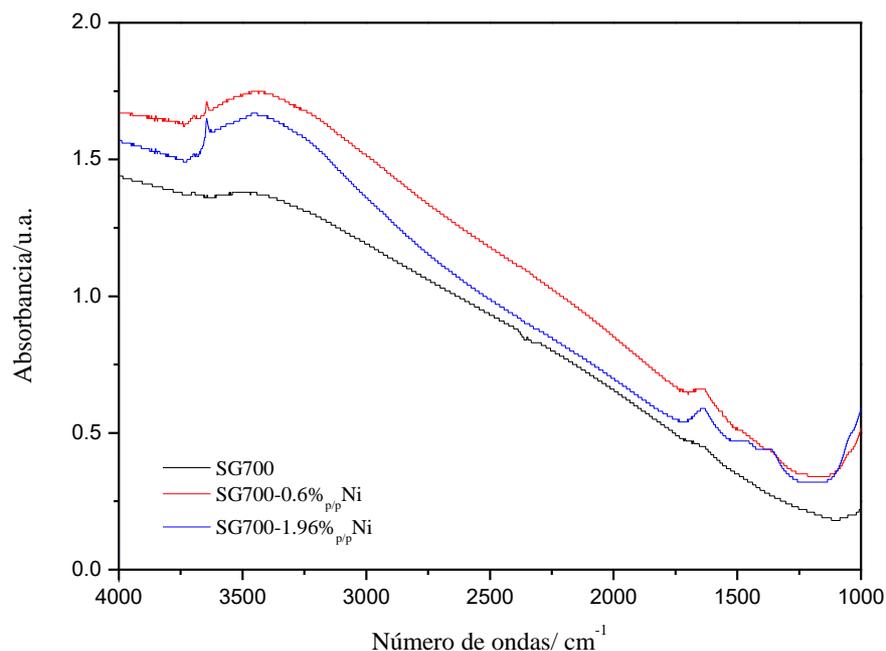


Figura 5. 19.- Espectros FTIR antes de reacción, del SG700, y los modificados superficialmente con 0.6 y 1.96% en peso de níquel.

De manera similar a lo que sucedía con los interferogramas obtenidos para los fotocatalizadores modificados con platino antes y después de reacción, en la Figura 5. 20 se observa como la línea base tras la reacción (final) de los semiconductores impregnados con níquel, se encuentran a niveles más bajos que la línea base de los fotocatalizadores antes de reacción. Por lo que se cree que sucede el mismo efecto debido a la adsorción del metanol y posterior reacción, y lo que esto conlleva, a un consumo de la vacante de oxígeno o trampas de electrones. La adsorción del metanol debería llevar aparejada la presencia de señales de alcoxi en los patrones FTIR, el hecho de que no se detecten se puede atribuir a la rápida oxidación a formaldehído, que es altamente soluble en el medio de reacción. En este caso, si se aprecia una significativa disminución en las bandas de adsorción del agua.

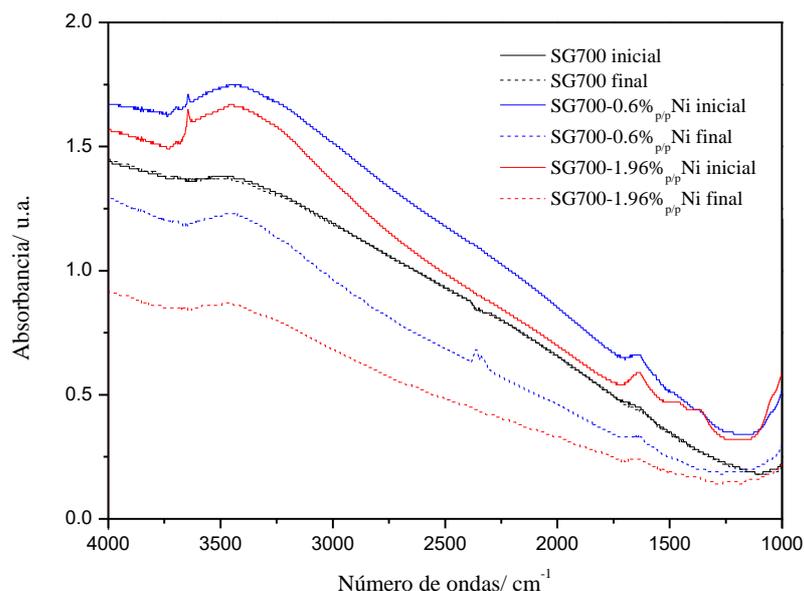


Figura 5. 20.- Espectros FTIR antes y después de reacción, del SG700, y los modificados superficialmente con 0.6 y 1.96% en peso de níquel.

En la Figura 5. 21, se comparan los espectros antes y después de reacción de los semiconductores, SG700 y el fotodepositado con 0.4% en peso de platino seguido de impregnación con 0.38% en peso de Ni.

A la vista de la mencionada, Figura 5. 21, se puede deducir que el orden en el proceso de síntesis, primero fotodepositar Pt y luego impregnar Ni, es importante, ya que, si se comparan los interferogramas estos fotocatalizadores mixtos (Pt y Ni), con los correspondientes a los metalizados únicamente con Pt, el patrón FTIR es semejante. Esto puede ser una evidencia adicional, del efecto de adsorción de agua intenso que tiene el Ni impregnado. Al fotodepositar primero con el Pt, el agua no se adsorbe con la misma intensidad que cuando se impregna sólo con Ni. Parece claro que el Pt ha ocupado los sitios preferenciales para la adsorción de agua.

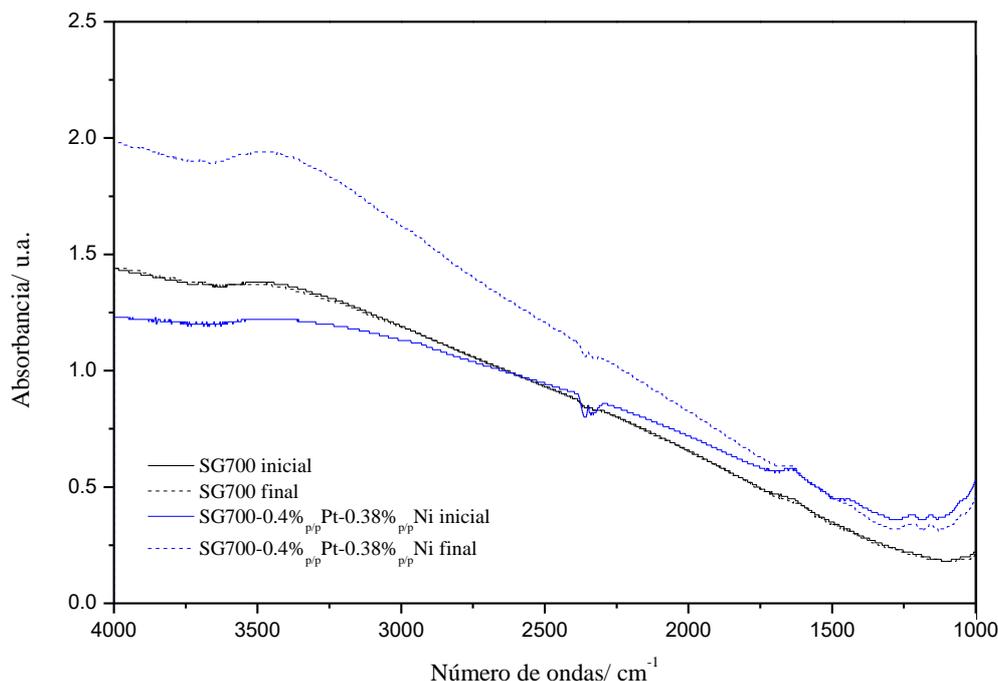


Figura 5. 21.- Espectros FTIR antes y después de reacción, del SG700, y el modificado superficialmente con 0.4% de platino con 0.38% en peso de níquel.

Se observa como el que contiene los dos metales en superficie, actúa de manera distinta a cuando se encuentra sólo con platino o sólo con Ni. Puesto que la línea base tras el ensayo (final) se encuentra a absorbancias mayores que la del semiconductor antes de la reacción (inicial). Además, se observa que tras la reacción existe un aumento en la banda 3600 cm^{-1} correspondiente al agua.

Tal y como se discutirá, más adelante, en el capítulo de las Microesferas modificadas superficialmente con nanopartículas de Pt, la explicación del mecanismo de producción fotocatalítica de hidrógeno consistía en que el agente de sacrificio se adsorbía liberando un ion hidrógeno en centros cercanos a la nanopartícula metálica, y que los iones hidrógenos así liberados eran transportados por el agua hacia los centros de fotorreducción. O sea, el papel del agua es más bien un “vehículo” transportador de estos iones. Se debe recordar que la movilidad de los iones hidrógeno es elevadísima en este medio acuoso. Los iones hidrógeno son reducidos por los fotoelectrones atrapados en las bandas de conducción o en las STE o en las nanopartículas de Pt (Bahruji, Bowker, Davies, & Pedrono, 2011; Chen et al., 2007). Estos últimos autores citados, (Bahruji et al., 2011), establecieron unas reglas generales para averiguar qué intermedios de reacción se producen en el fotorreformato catalítico en función de los alcoholes que se emplean

como agentes de sacrificio. La primera de esas reglas establece que el alcohol debe tener átomos de hidrógeno en el carbono unido al grupo alcohólico. Además, en los trabajos de (Bahruji et al., 2011; Chen et al., 2007) y en el de (D. A. Panayotov et al., 2013) se confirma que el primer paso del proceso de fotorreformado catalítico de producción de hidrógeno, a parte de la fotoexcitación del semiconductor, es la captura del hueco fotogenerado por parte del metanol. La adsorción del metanol se produce incluso en oscuridad, y suele ser una adsorción disociativa. Bajo irradiación UVA y condiciones anóxicas, se favorece la inyección de electrones procedentes del alcohol (grupos metoxi) hacia los huecos, provocando un efecto estabilizador para los electrones fotogenerados presentes en la banda de conducción, así como los que se encuentran en las trampas (D. A. Panayotov et al., 2013). Por lo que el aumento de la línea base de los catalizadores después de entrar en contacto con el medio de reacción puede ser debido a la adsorción del metanol sobre el fotocatalizador.

Al ir avanzando con el estudio, se desea obtener información mediante la técnica de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), ya que este análisis nos devuelve datos sobre la composición, tanto cualitativa como cuantitativa, que además permite determinar el estado químico de los elementos en la superficie de un material. Debido a que en nuestro centro de investigación no contamos con este equipo es necesario enviar a analizar las muestras a otro centro, lo que conlleva un alto coste económico. Por esta razón, como ya se mencionó anteriormente, resulta imposible analizar todos los catalizadores sintetizados, así que, se ha seleccionado un grupo catalizadores para intentar obtener la máxima información posible.

En la Tabla 5. 14, se muestran los valores recogidos tras el análisis del semiconductor SG700 fotodepositado con 0.27% en peso de platino, óptimo en producción de hidrógeno de los modificados con platino. Este semiconductor mantiene una relación O/Ti mayor a 2, común en los TiO₂, pero tiene un porcentaje demasiado alto de carbono (39.79), lo que podría indicar que el catalizador no quedó bien limpio tras los lavados realizados al finalizar la síntesis. Ç

Tabla 5. 14.- XPS del semiconductor SG700 fotodepositado con 0.27% en peso de platino

SG700-0.27% _{p/p} Pt		
	posición/eV	% atómico
Ti 2p	458.24	17.12
O 1s	529.58	43.03
C 1s	284.94	39.79
Pt 4f	70.39	0.06

En la Figura 5. 22 se observa el espectro de XPS relativo a la región 4f del platino para el semiconductor SG700-0.27%_{p/p}Pt. La región Pt 4f está formada por un doblete correspondiente a las señales de los picos 4f_{7/2} y 4f_{5/2}. La energía de enlace del Pt 4f_{7/2}, para el platino metálico, Pt⁰, se encuentra en valores cercanos a 70.5 eV (Murcia, Navío, & Hidalgo, 2012; Vorontsov et al., 1999), mientras que las formas oxidadas (Pt⁴⁺/Pt²⁺) se encuentran en valores de energía de enlace cercanos a 75.5 eV y 72.4 eV, respectivamente (Vorontsov et al., 1999). Para la muestra SG700-0.27%_{p/p}Pt, tenemos la señal del pico 4f_{7/2} en 70.39 eV lo que hace evidente la presencia de Pt⁰ en la muestra.

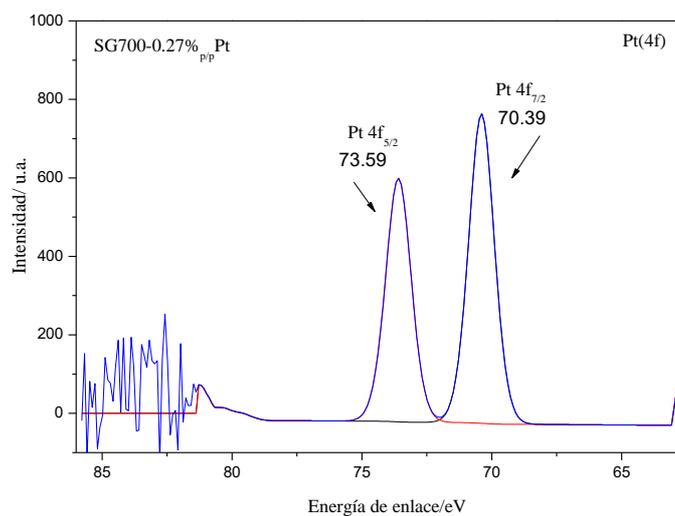


Figura 5. 22.-Espectro del platino en la región Pt(4f) del SG700-0.27%_{p/p}Pt

En la Tabla 5. 15 se muestran las energías de enlace y porcentajes atómicos de los elementos que componen a los semiconductores SG700 modificados con, (0.6 y 1.96)% en peso de Ni, mediante impregnación del metal. Ambos óptimos en el estudio de la actividad de producción de hidrógeno.

La relación O/Ti es superior a 2 para los dos semiconductores. En esta muestra también se aprecia la alta cantidad de carbono presente en las dos muestras, entre un 37.95 y un 39.02%, lo que indica claramente que estas muestras se quedaron con impurezas tras el proceso de lavado. Esto se ha visto en las tres muestras analizadas hasta el momento, lo que indica que el proceso que se utilizó de lavado mediante sucesivas adiciones de agua ultrapura y filtrado, no fue lo suficiente eficiente.

Tabla 5. 15.- Resultados XPS de las muestras del catalizador sol-gel calcinado a 700°C impregnado con Ni

	SG700-0.6% _{p/p} Ni		SG700-1.96% _{p/p} Ni	
	posición/eV	% atómico	posición/eV	% atómico
Ti 2p	458.27	16.14	457.98	15.49
O 1s	529.51	43.29	529.36	44.17
C 1s	284.58	39.02	284.58	37.95
Ni 2p	855.31	1.54	854.45	2.40

En la Figura 5. 23 se muestran los espectros XPS del Ni 2p para las muestras SG700-0.6%_{p/p}Ni y SG700-1.96%_{p/p}Ni. Los espectros de Ni 2p son muy similares para los dos semiconductores estudiados. En estos, se aprecian cuatro picos principales en la zona entre 850-886 eV, de los cuales, dos de ellos, que se corresponden a los picos principales, situados a energías de enlace (855.31 eV y 854.45 eV) para el pico Ni 2p_{3/2} y de (872.24 eV y 872.12 eV) para el pico Ni 2p_{1/2}, para las muestras SG700-0.6%_{p/p}Ni y SG700-1.96%_{p/p}Ni, respectivamente. En base a los parámetros reportados por Biesinger et al. (Biesinger et al., 2011), parece ser que los dos picos observados de Ni 2p se corresponden con Ni²⁺, ya que, las energías de enlace próximas a 855.5 eV, (855.31 eV y 854.45 eV para nuestros semiconductores), suelen estar adscritos a especies de NiO o Ni(OH)₂

(Anandan, Lana-Villarreal, & Wu, 2015; Inceesungvorn, Teeranunpong, Nunkaew, Suntalelat, & Tantraviwat, 2014). Además, el Ni^{2+} es paramagnético, lo que se detecta por la presencia de satélites adicionales a valores de energías de enlaces por encima de los picos de Ni $2p_{3/2}$ y Ni $2p_{1/2}$, evidenciando la presencia de Ni^{2+} en ambas muestras. La complejidad de la zona del Ni $2p$ debido a estos multipletes y satélites hacen difícil la asignación de los estados de oxidación del Ni, ya que aparecen muy cercanos unos a otros. No obstante, la presencia de satélites adicionales a los dos picos principales permite establecer la presencia de Ni^{2+} , sin que se pueda indicar si es atribuible a NiO o $\text{Ni}(\text{OH})_2$. De este estudio, lo que sí resulta evidente es que, el pico de Ni $2p_{3/2}$ que, en las muestras con (0.6 y 1.92)%_{p/p} de Ni aparece a 855.31 eV y 854.45 eV respectivamente, puede atribuirse a especies de NiO, según las publicaciones por Helmer entre otros (Helmer, 1972; Luna et al., 2016).

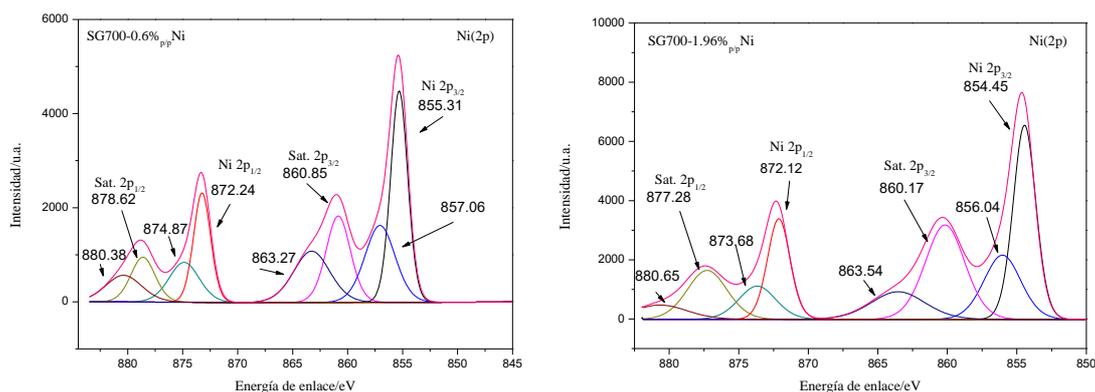


Figura 5. 23.- Espectro del Ni en la región Ni(2p) de los semiconductores SG700-0.6%_{p/p}Ni y SG700-1.96%_{p/p}Ni

Finalmente, se analizaron por XPS los semiconductores SG700-0.27%_{p/p} Pt-0.15%_{p/p} Ni y SG700-0.4%_{p/p} Pt-0.38%_{p/p} Ni, por ser dos de los semiconductores más activos en producción de hidrógenos dentro de sus respectivas series. Los datos se muestran en la Tabla 5. 16, donde se observa que la relación O/Ti es superior a 2 para los dos semiconductores, correspondiéndose con el TiO_2 . Respecto a los porcentajes atómicos de carbono, todos se encuentran con valores demasiado altos, al igual que para los anteriores casos, confirmando que la limpieza no fue la adecuada.

Tabla 5. 16.- Resultados XPS de las muestras del catalizador sol-gel calcinado a 700°C fotodepositado con Pt y seguido de impregnación con Ni.

	SG700-0.27% _{p/p} Pt- 0.15% _{p/p} Ni		SG700-0.4% _{p/p} Pt- 0.38% _{p/p} Ni	
	posición/eV	% atómico	posición/eV	% atómico
Ti 2p	458.47	20.22	458.29	15.58
O 1s	529.72	51.76	529.54	41.69
C 1s	284.64	27.45	284.64	42.42
Pt 4f	70.29	0.07	70.28	0.10
Ni 2p	855.46	0.52	854.87	0.20

En la Figura 5. 24 y la Figura 5. 25 se observan los espectros de XPS relativo a las regiones Pt 4f y Ni 2p, para los semiconductores SG700-0.27%_{p/p}Pt -0.15%_{p/p}Ni y SG700-0.4%_{p/p}Pt -0.38%_{p/p}Ni.

En ambos casos se observa como la región Pt (4f) está formada por un doblete correspondiente a las señales de los picos 4f_{7/2} y 4f_{5/2}. Como vimos anteriormente en el caso del SG700-0.27%Pt, la energía de enlace del Pt (4f)_{7/2}, para el platino metálico, Pt⁰, se encuentra en para valores cercanos a 70.5 eV (Murcia et al., 2012; Vorontsov et al., 1999), mientras que las formas oxidadas (Pt⁴⁺/Pt²⁺) se encuentran en valores de energía de enlace cercanos a 75.5 eV y 72.4 eV, respectivamente (Vorontsov et al., 1999). Para estos semiconductores, SG700-0.27%_{p/p}Pt-0.15%_{p/p}Ni y SG700-0.4%_{p/p}Pt-0.38%_{p/p}Ni, tenemos señales para los dos picos, la señal del 4f_{7/2} (70.29 y 70.28 eV) y la correspondiente señal del 4f_{5/2} (72.7 eV y 73.48) respectivamente, lo que hace evidente la presencia de Pt⁰ en la muestra.

En la Figura 5. 24 y en la Figura 5. 25 se pueden observar los espectros de Ni 2p del SG700-0.27%_{p/p}Pt -0.15%_{p/p}Ni y del SG700-0.4%_{p/p}Pt -0.38%_{p/p}Ni. En ellos se aprecian cuatro picos principales en la zona entre 850-886 eV, de los cuales, dos de ellos, que se corresponden a los picos principales, situados a energías de enlace (855.46 eV y 854.87 eV) para el pico Ni 2p_{3/2} y de (872.57 eV y de 872.42 eV) para el pico Ni 2p_{1/2},

de las muestras SG700-0.27%_{p/p}Pt-0.15%_{p/p}Ni y SG700-0.4%_{p/p}Pt-0.38%_{p/p}Ni, respectivamente.

En base a los parámetros reportados en (Biesinger et al., 2011), parece ser que los dos picos observados de Ni 2p se corresponden con Ni²⁺, ya que, las energías de enlace próximas a 855.5 eV, (855.46 eV y 854.87 eV, para nuestros semiconductores), suelen estar adscrito a especies de NiO o Ni(OH)₂ (Anandan et al., 2015; Inceesungvorn et al., 2014). Además, el Ni²⁺ es paramagnético, lo que se detecta por la presencia de satélites adicionales a valores de energías de enlaces por encima de los picos de Ni 2p_{3/2} y Ni 2p_{1/2}, evidenciando la presencia de Ni²⁺. La complejidad de la zona del Ni 2p debido a estos multipletes y satélites hacen difícil la asignación de los estados de oxidación del Ni, ya que aparecen muy cercanos unos a otros. No obstante, esta presencia de satélites adicionales a los dos picos principales permite establecer la presencia de Ni²⁺, sin que se pueda indicar si es atribuible a NiO o Ni(OH)₂. De este estudio, lo que sí resulta evidente es que, el pico de Ni 2p_{3/2} que aparecen a (855.46 eV y 854.87 eV), para el SG700-0.27%_{p/p}Pt -0.15%_{p/p}Ni y del SG700-0.4%_{p/p}Pt -0.38%_{p/p}Ni, respectivamente pueden atribuirse a especies de NiO, según las publicaciones por Helmer entre otros (Helmer, 1972; Luna et al., 2016).

Al comparar los espectros Ni 2p de los dos últimos semiconductores, se ha observado que, la muestra SG700-0.4%_{p/p}Pt -0.38%_{p/p}Ni, en la región 860-eV-865 eV cuenta con un satélite menos correspondiente al pico Ni 2p_{3/2}, mientras que el pico con energía de enlace 861.35 eV cuenta con una alta intensidad. Al consultar en bibliografía (Rawool et al., 2018) se ha visto que este hecho reafirma la existencia de la especie NiO en esta muestra.

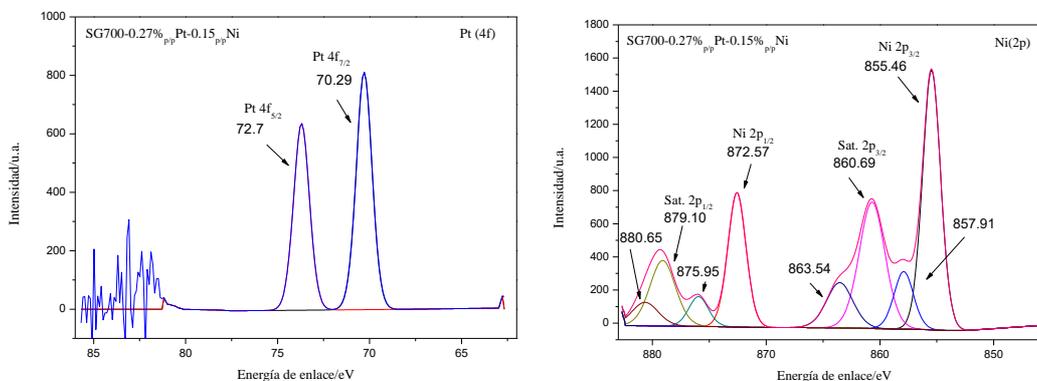


Figura 5. 24.- Espectro de las regiones Pt(4f) y Ni(2p) del semiconductor SG700-0.27%_{p/p}Pt -0.15%_{p/p}Ni

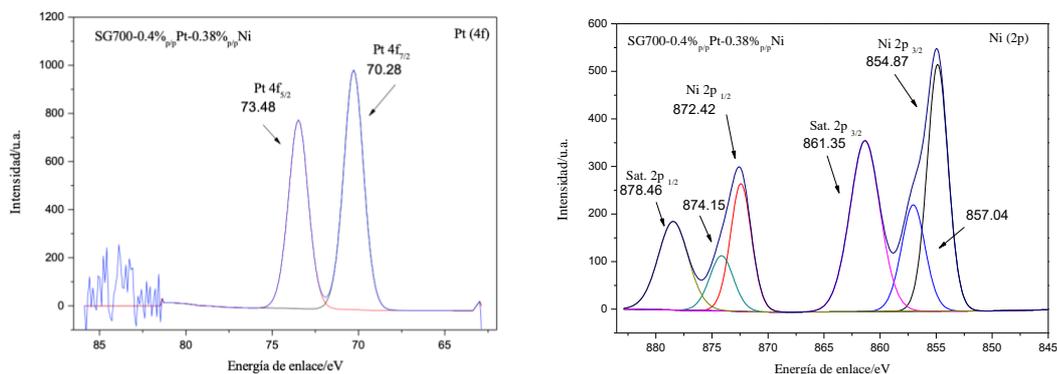


Figura 5. 25.- Espectro de las regiones Pt(4f) y Ni(2p) del semiconductor SG700-0.4%_{p/p}Pt -0.38%_{p/p}Ni

Para finalizar el estudio de caracterización, se han analizados los lixiviados metálicos de algunas muestras modificadas en primer lugar con fotodeposición de platino, seguido de impregnación con Ni. El análisis fue realizado una vez finalizado el ensayo fotocatalítico y alcanzado el equilibrio en oscuridad.

En la Tabla 5. 17 se recogen las concentraciones en ppb y, totales, en referencia a los isótopos que se indican en la tabla. Como se puede comprobar, las cantidades lixiviadas, en general, son muy bajas para ambos metales, en algún caso indetectable, destacando la del fotocatalizador SG700-0.27%_{p/p} Pt-0.38%_{p/p}Ni, en el cual ha lixiviado 3.389 ppb (0.0033 ppm). Por lo que la mayor cantidad de metal perdido, según análisis EDAX, se habrá eliminado durante los lavados del semiconductor antes de realizar las experiencias.

Tabla 5. 17.- Concentraciones de lixiviado de níquel y platino para el semiconductor SG700 modificado con ambos metales a la vez.

Muestra	⁶⁰ Ni /ppb	¹⁹⁵ Pt/ ppb
SG700-0.27% _{p/p} Pt-0.15% _{p/p} Ni	0.429	0.098
SG700-0.27% _{p/p} Pt-0.38% _{p/p} Ni	3.389	0.041
SG700-0.4% _{p/p} Pt-0.38% _{p/p} Ni	0.429	Indetectable

5.5 Conclusiones

En este capítulo se ha modificado superficialmente el catalizador sol-gel calcinado a 700°C (SG700), el cual inicialmente en “desnudo” ofreció una actividad de $2.76 \pm 0.17 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$. Para ello, se han utilizados dos técnicas, fotodeposición mediante adición de un precursor de platino e impregnación de níquel. Además, se ha realizado algunos ensayos con la combinación de ambas técnicas para estudiar la sinergia de los metales.

De los catalizadores modificados con platino, los de mayor producción fueron los semiconductores con 0.8%_{p/p}Pt y 0.27%_{p/p}Pt con las producciones de $1963.31 \pm 19.68 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ y $1613.54 \pm 25.78 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ respectivamente. En este caso, se toma como el más eficiente el semiconductor con 0.27% en peso de platino ya que con casi tres veces menos de metal la diferencia en la producción es de $350 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$.

Así mismo, hay que tener en cuenta que esta producción viene expresada en $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ ya que en el ensayo sólo se utiliza 0.2 gramos de catalizador, si ésta es expresada por gramos de catalizador la producción del tomado como óptimo de platino, alcanzaría aproximadamente los $8065 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, que si lo comparamos con algunos resultados publicados (Huang, Chang, & Wey, 2010; Obregón & Colón, 2014; Zhao et al., 2020), es un valor bastante bueno.

Por otro lado, con los semiconductores impregnados con níquel, pasa algo parecido, ya que el mejor resultado de producción ($462.64 \pm 24.63 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$) se obtiene con un porcentaje en peso de níquel de 1.96. Sin embargo, se considera adecuado elegir como óptimo el impregnado con 0.6% en peso de níquel ya que su producción es de $399.22 \pm 4.99 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ siendo la aportación metálica tres veces menor.

Respecto al estudio de la sinergia de ambos metales en superficie del semiconductor, no dieron los resultados deseados. Tras el estudio se observó que, de las combinaciones realizadas con ambos metales donde primero se fotodepositaba seguido de impregnación, el que devolvió mejores resultados fue el SG700-0.4%_{p/p} Pt-0.38%_{p/p} Ni con una actividad de $1752.63 \pm 26.19 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$. Para el caso inverso, donde se impregnó y luego se fotodepositó el semiconductor con más éxito fue el SG700-0.38%Ni-0.27%_{p/p}Pt con una actividad de $1655.59 \pm 57.41 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$. Tendiendo en cuenta que, con el semiconductor al que sólo se le fotodepositó 0.27% en peso de este metal, se obtiene

resultados igual de destacables que cuando se combinan Pt y Ni, es fácil deducir que la adición de Ni no esta beneficiando a la producción de hidrógeno.

Por tanto, en este estudio se ha observado que el semiconductor sintetizado mediante el método sol-gel y calcinado a 700°C es capaz de producir hidrógeno sin ser modificado superficialmente por metales, que al añadirle tanto níquel como platino, o ambos a la vez, su producción mejora con respecto al sin metalizar. Pero es mucho mejor fotodepositar sólo con platino, ya que el Ni no aporta mejora respecto a la actividad de este sol-gel.

5.6 Trabajos citados

- Anandan, S., Lana-Villarreal, T., & Wu, J. J. (2015). Sonochemical synthesis of mesoporous NiTiO₃ ilmenite nanorods for the catalytic degradation of tergitol in water. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54(11), 2983–2990. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b00027>
- Bahruji, H., Bowker, M., Davies, P. R., & Pedrono, F. (2011). New insights into the mechanism of photocatalytic reforming on Pd/TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 107(1–2), 205–209. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.07.015>
- Biesinger, M. C., Payne, B. P., Grosvenor, A. P., Lau, L. W. M., Gerson, A. R., & Smart, R. S. C. (2011). Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science*, 257(7), 2717–2730. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>
- Chen, T., Feng, Z., Wu, G., Shi, J., Ma, G., Ying, P., & Li, C. (2007). Mechanistic studies of photocatalytic reaction of methanol for hydrogen production on Pt/TiO₂ by in situ fourier transform IR and time-resolved IR spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(22), 8005–8014. <https://doi.org/10.1021/jp071022b>
- González, D. Ó., Fernandez, R. C., Araña, M. F. J., Fernande, H. D., Dona, R. J. M., Portillo, C. D. A., & Perez, P. J. (2015). Procedimiento de obtencion de un fotocatalizador de dióxido de titanio.
- Helmer, J. (1972). Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena: Preface. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 143(2-3 SPEC. ISS.), 41. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2004.10.010>
- Huang, B. S., Chang, F. Y., & Wey, M. Y. (2010). Photocatalytic properties of redox-treated Pt/TiO₂ photocatalysts for H₂ production from an aqueous methanol solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(15), 7699–7705. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.05.103>
- Ibupoto, Z. H., Abbasi, M. A., Liu, X., Alsalhi, M. S., & Willander, M. (2014). The synthesis of NiO/TiO₂ heterostructures and their valence band offset determination. *Journal of Nanomaterials*, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/928658>
- Inceesungvorn, B., Teeranunpong, T., Nunkaew, J., Suntalelat, S., & Tantraviwat, D.

- (2014). Novel NiTiO₃/Ag₃VO₄ composite with enhanced photocatalytic performance under visible light. *Catalysis Communications*, 54, 35–38. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.05.015>
- Luna, A. L., Novoseltceva, E., Louarn, E., Beaunier, P., Kowalska, E., Ohtani, B., ... Colbeau-Justin, C. (2016). Synergetic effect of Ni and Au nanoparticles synthesized on titania particles for efficient photocatalytic hydrogen production. *Applied Catalysis B: Environmental*, 191, 18–28. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.008>
- Melián, E. P., Díaz, O. G., Méndez, A. O., López, C. R., Suárez, M. N., Rodríguez, J. M. D., Peña, J. P. (2013). Efficient and affordable hydrogen production by water photo-splitting using TiO₂ based photocatalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(5). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.005>
- Murcia, J. J., Navío, J. A., & Hidalgo, M. C. (2012). Insights towards the influence of Pt features on the photocatalytic activity improvement of TiO₂ by platinisation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 126, 76–85. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.07.013>
- Obregón, S., & Colón, G. (2014). Improved H₂ production of Pt-TiO₂/g-C₃N₄-MnO_x composites by an efficient handling of photogenerated charge pairs. *Applied Catalysis B: Environmental*, 144, 775–782. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.07.034>
- Oda, H., Yamashita, A., Minoura, S., Okamoto, M., Morimoto, T., Ortega Méndez, J. A., ... Hidalgo, M. C. (2014). Insights towards the influence of Pt features on the photocatalytic activity improvement of TiO₂ by platinisation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147(2 SPEC. ISS.), 76–85. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.07.013>
- Panayotov, D. A., Desario, P. A., Pietron, J. J., Brintlinger, T. H., Szymczak, L. C., Rolison, D. R., & Morris, J. R. (2013). Ultraviolet and visible photochemistry of methanol at 3D mesoporous networks: TiO₂ and Au-TiO₂. *Journal of Physical Chemistry C*, 117(29), 15035–15049. <https://doi.org/10.1021/jp312583w>
- Panayotov, D. A., & Yates, J. T. (2007). n-Type doping of TiO₂ with atomic hydrogen-

observation of the production of conduction band electrons by infrared spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 436(1–3), 204–208.

<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.01.039>

Panayotov, D., & Yates, J. T. (2003). Electron exchange on TiO₂-SiO₂ photocatalysts during O₂ and organic molecule adsorption - The role of adsorbate electrophilicity. *Chemical Physics Letters*, 381(1–2), 154–162.

<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.09.004>

Pansri, S., Supruangnet, R., Nakajima, H., Rattanasuporn, S., & Noothongkaew, S. (2020). Band offset determination of p-NiO/n-TiO₂ heterojunctions for applications in high-performance UV photodetectors. *Journal of Materials Science*, 55(10), 4332–4344. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-04305-x>

Pulido Melián, E., Nereida Suárez, M., Jardiel, T., Calatayud, D. G., del Campo, A., Doña-Rodríguez, J. M., González Díaz, O. M. (2019). Highly photoactive TiO₂ microspheres for photocatalytic production of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(45), 24653–24666.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.230>

Range, W. (2015). List of Common Vibrational Group Frequencies (cm⁻¹).

Rawool, S. A., Pai, M. R., Banerjee, A. M., Arya, A., Ningthoujam, R. S., Tewari, R., ... Bharadwaj, S. R. (2018). pn Heterojunctions in NiO:TiO₂ composites with type-II band alignment assisting sunlight driven photocatalytic H₂ generation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 221(August 2017), 443–458.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.09.004>

Sclafani, A., & Herrmann, J. M. (1998). Influence of metallic silver and of platinum-silver bimetallic deposits on the photocatalytic activity of titania (anatase and rutile) in organic and aqueous media. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 113(2), 181–188. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00319-5](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00319-5)

Szczepankiewicz, S. H., Colussi, A. J., & Hoffmann, M. R. (2000). Infrared spectra of photoinduced species on hydroxylated titania surfaces. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(42), 9842–9850. <https://doi.org/10.1021/jp0007890>

Thompson, T. L., & Yates, J. T. (2006). Surface science studies of the photoactivation of

TiO₂ - New photochemical processes. *Chemical Reviews*, 106(10), 4428–4453.
<https://doi.org/10.1021/cr050172k>

Vorontsov, A. V., Savinov, E. N., & Zhensheng, J. (1999). Influence of the form of photodeposited platinum on titania upon its photocatalytic activity in CO and acetone oxidation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 125(1–3), 113–117. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(99\)00073-8](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(99)00073-8)

Wu, G., Chen, T., Su, W., Zhou, G., Zong, X., Lei, Z., & Li, C. (2008). H₂ production with ultra-low CO selectivity via photocatalytic reforming of methanol on Au/TiO₂ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(4), 1243–1251. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.12.020>

Wu, W. C., Chuang, C. C., & Lin, J. L. (2000). Bonding geometry and reactivity of methoxy and ethoxy groups adsorbed on powdered TiO₂. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(36), 8719–8724. <https://doi.org/10.1021/jp0017184>

Zhao, X., Xie, W., Deng, Z., Wang, G., Cao, A., Chen, H., Yang, C. (2020). Salt templated synthesis of NiO/TiO₂ supported carbon nanosheets for photocatalytic hydrogen production. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 587(December 2019), 124365.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124365>

***CAPÍTULO 6 - ESTUDIO,
RESULTADOS Y DISCUSIÓN DEL
FOTOCATALIZADOR CON
MORFOLOGÍA DE
MICROESFERAS***

María Nereida Suárez Rodríguez

Tesis Doctoral | Universidad de Las Palmas de Gran Canaria

CAPÍTULO 6.- Estudio, resultados y discusión del fotocatalizador con morfología de microesferas

<i>CAPÍTULO 6 - Estudio, resultados y discusión del fotocatalizador con morfología de microesferas</i>	221
6.1 Introducción	221
6.2 Síntesis de las microesferas	222
6.3 Reactividad e intermedios de reacción	222
6.3.1 Semiconductor sin modificación superficial	222
6.3.2 Semiconductor modificado superficialmente con platino y oro fotodepositado	223
6.3.3 Semiconductor modificado superficialmente con ambas técnicas combinadas, fotodeposición de platino e impregnación con níquel	229
6.4 Caracterización, resultados y discusión	232
6.5 Conclusiones	263
6.6 Trabajos citados	265

CAPÍTULO 6 - Estudio, resultados y discusión del fotocatalizador con morfología de microesferas

6.1 Introducción

En esta parte del trabajo, se estudió la actividad fotocatalítica en la producción de hidrógeno de un catalizador de TiO_2 con morfología de microesferas. Este catalizador se sintetizó mediante procesos de hidrólisis y condensación a partir del precursor tetrabutoxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OBut})_4$) y se calcinó a diversas temperaturas, pero nos centraremos en las estudiadas con mayor profundidad, que fueron las de 150°C , 400°C y 630°C .

Las microesferas fueron estudiadas con y sin modificación superficial con metales mediante fotodeposición o impregnación y en algunos casos ambas técnicas conjuntas. Las muestras fueron caracterizadas por SEM, DRX, área específica BET, FTIR, XPS y mediciones de reflectancia difusa (DRS).

Como se verá a lo largo del capítulo, las tasas de producción más altas se obtuvieron para los fotocatalizadores modificados con metal. En un primer lugar, se estudió las microesferas calcinadas a las tres temperaturas con dos porcentajes en peso de oro (0.4% y 1.5%) y dos porcentajes en peso de platino (0.27% y 1%). A continuación, se seleccionaron las microesferas calcinadas a 400°C , por ser la temperatura óptima, para hacer un estudio con un mayor número de porcentajes tanto de platino como de oro. En general, la producción de hidrógeno aumentó con la carga de Au, alcanzando una tasa de $1118.79 \pm 3.86 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ para el fotocatalizador con un porcentaje de 1.5% en peso de oro, Au. Sin embargo, una tasa de producción mayor se obtiene con el platino, Pt, con solo 0.27% en peso y fue casi el doble que, con Au, es decir, $2124.11 \pm 7.74 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$. Al probar la actividad con otro metal como el níquel (Ni), se observa que el rendimiento de estas microesferas calcinadas a 400°C no es tan bueno como para los otros dos metales, pero aún así se obtiene una producción aceptable, alcanzando $348.75 \pm 3.10 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ para 0.38% en peso de níquel. Por último, se prueba la combinación de platino y níquel, con la finalidad de ver si existe sinergia entre los dos metales. El resultado fue una producción de hidrógeno significativamente mayor que la obtenida con níquel únicamente, ya que

combinando 0.27%_{p/p} Pt y 0.04%_{p/p} Ni se obtiene una producción de 1315.84 ± 21.51 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$, pero, también, notablemente menor que la obtenida con las muestras de microesferas de TiO₂ modificadas únicamente con platino.

Hay que tener en cuenta, como ya se ha mencionado en otras ocasiones, que la cantidad ensayada de semiconductor es de 0.2 gramos con lo que habría que incrementar cinco veces la producción para obtener dicha producción escalada para un gramo de semiconductor.

6.2 Síntesis de las microesferas

Este catalizador como ya se ha comentado en la introducción, ha sido sintetizado mediante procesos de hidrólisis y condensación a partir del precursor Ti(OBut)₄ con posterior calcinación, escogiendo para el estudio las muestras calcinadas a 150°C, 400°C y 630°C. Esta síntesis ha sido realizada por el Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC de Madrid), por tanto, la elaboración con más detalle de dichas microesferas se puede consultar en (Jardiel et al., 2013). Sin embargo, la modificación superficial de estas microesferas con Au, Pt y Ni y los ensayos de producción de hidrógeno se han realizados en el *Centro Instrumental Químico-Físico para el Desarrollo de Investigación Aplicada* (CIDIA), por el *Grupo de Fotocatálisis y Espectroscopía para Aplicaciones Medioambientales* (FEAM), que pertenece al *Instituto de Estudios Ambientales y Recursos Naturales* (i-UNAT), de la ULPGC.

6.3 Reactividad e intermedios de reacción

Al usar metanol como agente de sacrificio los intermedios de reacción, en la fase líquida, que se producen en la reacción son: ácido fórmico y formaldehído.

6.3.1 Semiconductor sin modificación superficial

En la Figura 6. 1 se representan las producciones de hidrógeno de los fotocatalizadores sin modificar superficialmente con metales. La baja porosidad y la fuerte disminución del valor del área superficial (Tabla 6. 1), podrían ser los motivos por los que las producciones de hidrógeno son muy pequeñas para M630, 0.79 ± 0.009

$\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ a pesar de tener una la relación de fases anatasa-rutilo a la que muchos autores atribuyen la alta actividad del P25 (Hurum, Agrios, Gray, Rajh, & Marion C. Thurnauer, 2003). Para M400 se obtiene una producción de $5.68 \pm 0.186 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$, mayor que la del P25 que es de $4.0 \pm 0.067 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ (E. Pulido Melián et al., 2014). Sorprende, por otra parte, la alta producción del catalizador M150, que alcanza $24.64 \pm 0.1576 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ valor éste que es mucho mayor que otras producciones publicadas para catalizadores comerciales nanoparticulados de TiO_2 sin modificar. Esta producción es más de 5 veces que la obtenida cuando se emplea el comercial P25 sin modificar.

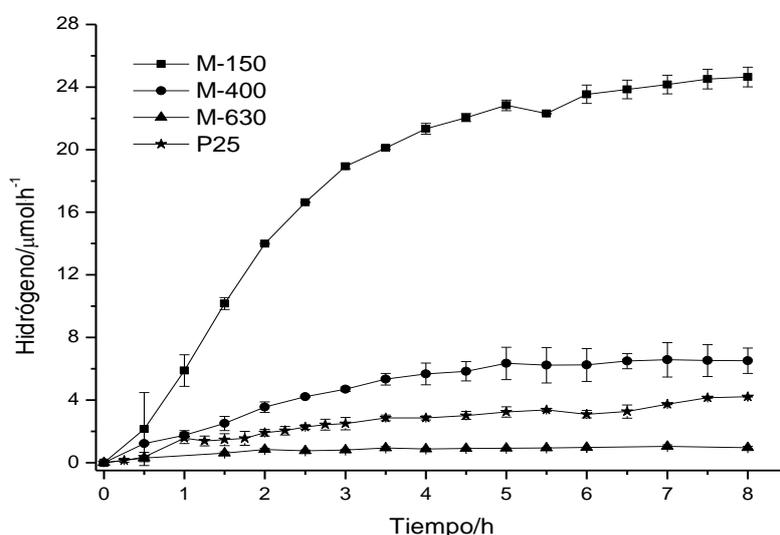


Figura 6. 1.-Perfiles de producción de hidrógeno de las microesferas M150, M400 y M630

6.3.2 Semiconductor modificado superficialmente con platino y oro fotodepositado

Los resultados de los tests de fotoactividad en producción de hidrógeno de las microesferas M150, M400 y M630 modificadas con depósitos metálicos, muestran que a pesar de que M150 ofreció la mejor producción, en ausencia de depósitos metálicos, en este caso se obtuvieron actividades más altas para el M400 que para el M150 y el M630.

Con objeto de comparar el efecto del Au y Pt sobre los fotocatalizadores M150, M400 y M630, los porcentajes metálicos que se han incorporado son: $0.4\%_{\text{p/p}}$ y $1.5\%_{\text{p/p}}$ de Au y $0.27\%_{\text{p/p}}$ y $1.0\%_{\text{p/p}}$ de Pt.

Hay que destacar que, una vez modificadas superficialmente con los metales las microesferas calcinadas a las tres temperaturas, las calcinadas a 400°C, M400, destacaron de forma interesante con respecto a las microesferas M150 y M630, tanto para las modificadas con oro como con platino. En estas microesferas fotodepositadas con dos porcentajes de Au (Figura 6. 2), a mayor contenido de metal la actividad también aumenta. Se obtienen los óptimos de actividad en producción de hidrógeno en el M400-0.4%_{p/p} Au, $966.25 \pm 31.23 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$, mientras que para las muestras M400-1.5%_{p/p} Au, se alcanzan valores medio de tasa de producción de hidrógeno de $1118.79 \pm 3.86 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$. Para el Pt (Figura 6. 3), se observa cómo las microesferas M150 y M400 alcanzan la mayor producción con tan sólo 0.27%_{p/p} Pt. Sin embargo, el M630, alcanza el máximo con el 1%_{p/p} Pt. El óptimo se halla en las microesferas calcinadas a 400°C, alcanzando una producción de $2124.11 \pm 7.74 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ con tan solo 0.27%_{p/p} Pt. En las muestras modificadas superficialmente con platino es significativo que se alcance esta alta producción con un porcentaje tan bajo, ya que, normalmente, los porcentajes de platino óptimos suelen ser del orden de 1%_{p/p} o mayores. Así pues, tenemos el caso del TiO₂ Aeroxide Evonik P25 que para alcanzar una producción similar necesita 1%_{p/p} de Pt (E.P. Melián et al., 2013; Zhu, Kao, Tang, Chang, & Wu, 2016).

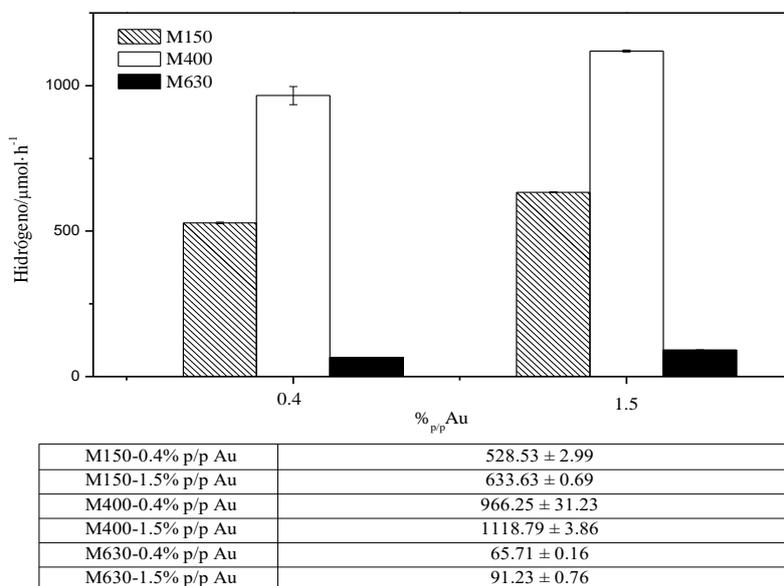


Figura 6. 2.-Microesferas a 150, 400 y 630°C fotodepositados a 0.4%_{p/p} de Au y 1.5%_{p/p} Au

CAPÍTULO 6.- Estudio, resultados y discusión del fotocatalizador con morfología de microesferas

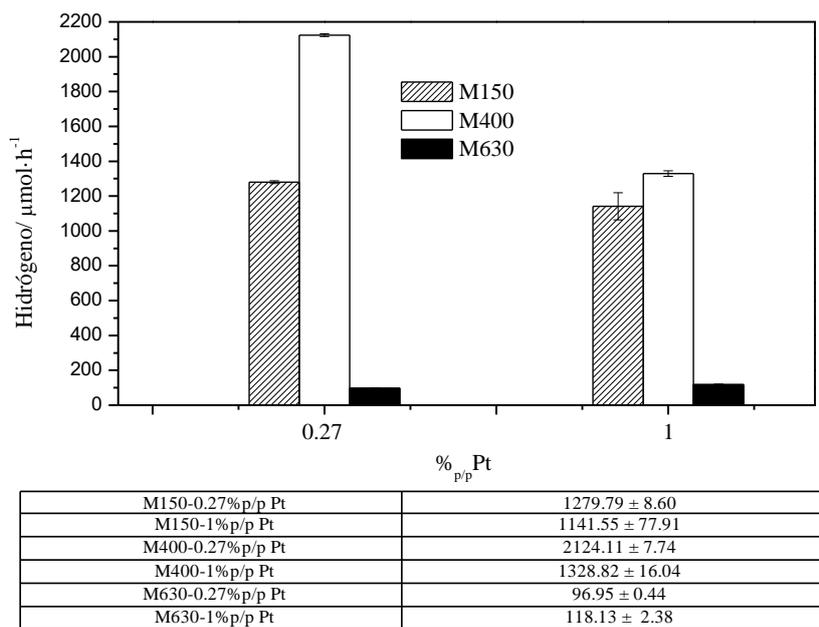


Figura 6. 3.-Microesferas a 150, 400 y 630°C fotodepositados a 0.27%_{p/p} Pt y 1.0%_{p/p} Pt

En base a estos resultados se seleccionó el fotocatalizador M400 para hacer un barrido más amplio de porcentajes de carga superficial de estos metales (Figura 6. 4). Para ello, se realiza un estudio más exhaustivo de los semiconductores modificados, tanto para el platino como para el oro, se observa que efectivamente el platino es más eficiente que el oro, y que, entre los cinco porcentajes en peso probados para el platino (%_{p/p} Pt: 0.13, 0.27, 0.53, 1.00, 2.10), existe un máximo de producción para el 0.27% en peso de platino. Mientras que, en el caso del oro, de los cinco porcentajes en peso ((%_{p/p} Au: 0.1, 0.2, 0.4, 0.8 1.5) se observa que existe un máximo en el 1.5% en peso de Au, pero se toma como óptimo el 0.4% de Au, ya que la producción es bastante similar mientras que el gasto de metal es de casi cuatro veces menos.

Por otro lado, se han medido los intermedios de reacción líquidos resultantes de la reacción de estos fotocatalizadores, obteniéndose concentraciones entre 2100-3400 ppm y 1000-2100 ppm de formaldehído, para M400-Pt y M400-Au, respectivamente; mientras que, para el ácido fórmico, los valores se encuentran en el intervalo entre 11-40 ppm y 3-18 ppm, respectivamente, para M400-Pt y M400-Au.

CAPÍTULO 6.- Estudio, resultados y discusión del fotocatalizador con morfología de microesferas

En resumen, se obtiene que, las producciones son mayores para las modificaciones superficiales con Pt que con Au, lo que está de acuerdo con las concentraciones de intermedios de oxidación del metanol observados para ambos casos (Held & Dryer, 1994).

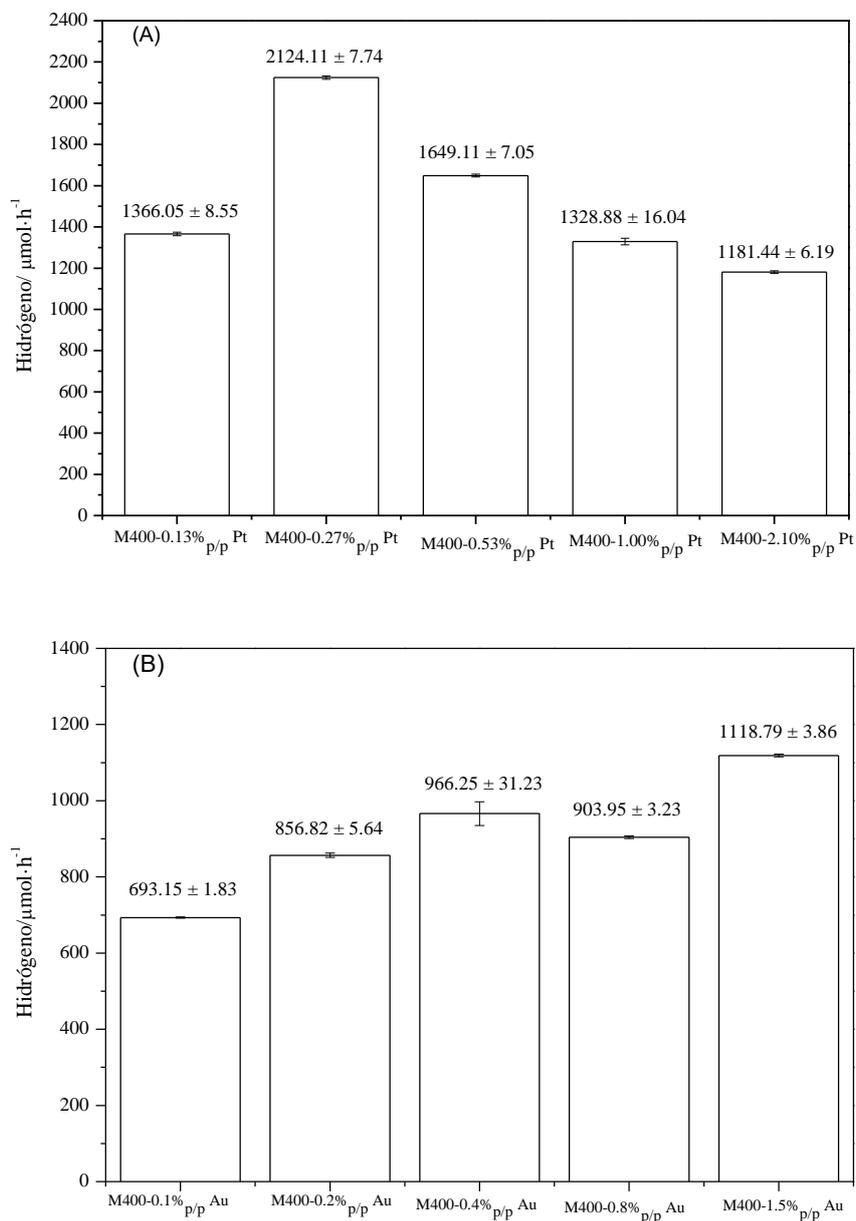


Figura 6. 4.-Producción de hidrógeno de los fotocatalizadores modificados con Pt (A) y Au (B).

Se ha observado que el mecanismo por el que se lleva a cabo la reacción de producción de hidrógeno en las microesferas modificadas con platino y oro, son diferentes (Pulido Melián et al., 2019). En las microesferas modificadas con Pt se requiere la presencia de huecos en la superficie de TiO₂ para la adsorción del agente de sacrificio, y que en las cercanías existan heterouniones entre el TiO₂ y las nanopartículas de Pt, que permitan una eficaz transferencia de fotoelectrones hacia éstas. Dichos electrones procedentes, o bien, de la banda de conducción o de las STE (trampas poco profundas) del TiO₂. Si se produce la fotodeposición a porcentajes elevados de platino, se podría producir una significativa disminución de fotohuecos disponibles, lo que conllevaría a la consiguiente rebaja en la adsorción de metanol y, por lo tanto, una reducción en la tasa de producción horaria de hidrógeno. Esta razón podría explicar la mayor producción de hidrógeno para las muestras de fotocatalizadores (M400-Pt) con una baja carga de Pt en superficie. En el caso de las microesferas modificadas con Au, se encontró un aumento constante en la producción de hidrógeno a medida que aumentaba el porcentaje de Au. Esto podría estar relacionado con un mecanismo diferente de fotorreformación catalítica de metanol en presencia de Au, basado, como sostienen algunos autores (Bowker, Millard, James, & Soares, 2004; Rosseler et al., 2010; Rossetti, 2012), en la adsorción del metanol en la partícula de Au. Esto permite una mayor disponibilidad para la adsorción de metanol que no sea a través de los huecos fotogenerados. Sin embargo, las vacantes de oxígeno deben estar disponibles para permitir que el agua regenere la superficie del semiconductor. Si las partículas de Au cubren toda la superficie del semiconductor, o una parte importante de éste, la producción de hidrógeno disminuirá o cesará, lógicamente.

6.3.2.1 Semiconductor modificado superficialmente con níquel impregnado

Una vez estudiado el catalizador M400 con platino y oro, se ha realizado el estudio del mismo catalizador, pero con impregnación de níquel, para observar su comportamiento, ya que se trata de un metal más económico y que en bibliografía se ha visto que da buenos resultados (Dostanić, Lončarević, Pavlović, Papan, & Nedeljković, 2019).

Durante el estudio de la reactividad de las microesferas impregnadas con níquel se ha visto que su producción es más baja que para el caso en el que se fotodeposita con Au o Pt. Para un porcentaje en peso de 0.38% se ha obtenido una producción de 348.75 ± 3.10 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$. Respecto a los intermedios de reacción, en fase líquida, se obtuvieron valores de ácido fórmico de 2-5 ppm y de 400-780 ppm para el formaldehído.

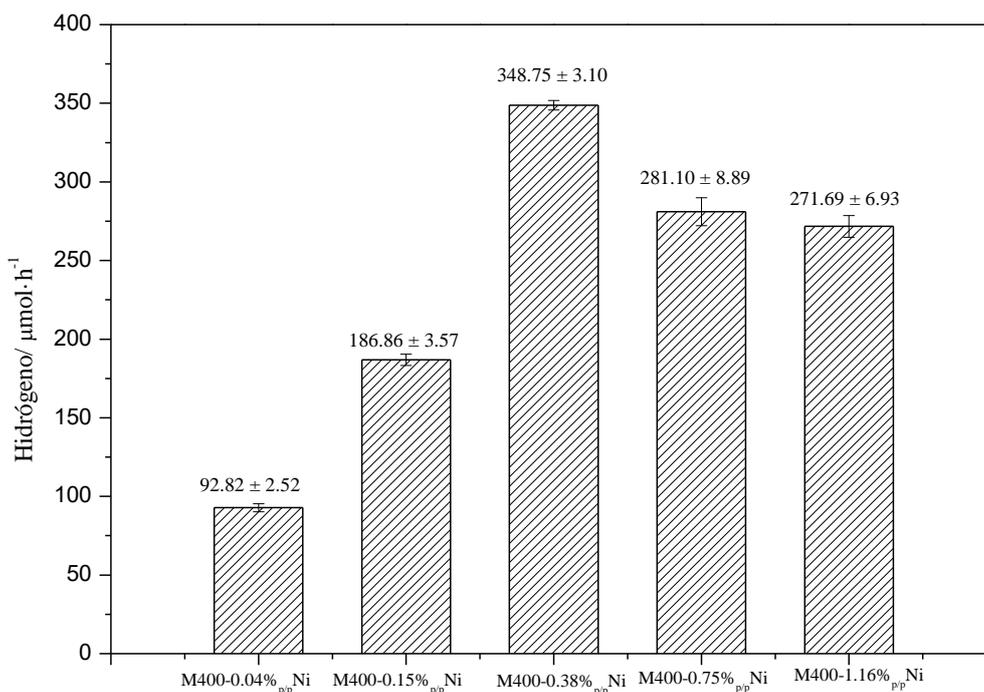


Figura 6. 5-Producción de hidrogeno de las microesferas impregnadas con níquel

En el caso de las muestras de fotocatalizador modificado superficialmente con Ni, se podría proponer un mecanismo similar al que sucede con las muestras de fotocatalizador basado en microesferas de TiO_2 modificadas con Pt. Se sabe, por la interpretación de los espectros XPS (vistos tanto en el capítulo anterior, como se verá, en éste), que el estado de oxidación predominante para el Ni depositado es el divalente, o sea, Ni^{2+} . Es decir, el Ni preferentemente se encontrará en superficie formando óxidos u oxihidróxidos de Ni^{2+} , los cuales actuarían como aceptores de electrones, mientras que el metanol es adsorbido en los huecos disponibles en la superficie del TiO_2 . Es decir, estas especies de Ni, sobre todo el NiO, actuarían como semiconductores tipo *p* y generarían heterouniones, en superficie con el TiO_2 , tipo *p-n* (Ibupoto, Abbasi, Liu, Alsalmi, &

Willander, 2014; Pansri, Supruangnet, Nakajima, Rattanasuporn, & Noothongkaew, 2020), lo que favorecería la separación de los portadores de carga, y, por lo tanto, disminuiría la tasa de recombinación de los pares fotogenerados, lo que justificaría el empleo del Ni como modificador superficial del TiO₂. Por otro lado, se observa que, de forma similar al caso de la modificación con Pt, al ir aumentando la cantidad de níquel impregnado, podría verse mermada la tasa horaria de producción de hidrógeno, posiblemente por una disminución de huecos directamente disponibles en la superficie del semiconductor TiO₂, complicando así la adsorción de metanol.

6.3.3 Semiconductor modificado superficialmente con ambas técnicas combinadas, fotodeposición de platino e impregnación con níquel

A la vista de los resultados obtenidos, se diseñaron las experiencias oportunas para combinar las modificaciones superficiales metálicas, tanto con Pt como con Ni. Dado que el platino era el metal que dotaba a las muestras de microesferas de TiO₂ con una mayor tasa de producción de hidrógeno, y, concretamente, con la carga de Pt al 0.27% en peso, se impregnaron las correspondientes muestras del fotocatalizador M400-0.27%_{p/p} Pt con Ni. Se diseñaron estratégicamente tres porcentajes en peso de Ni (0.04%; 0.15% y 0.38%) para la impregnación. Las muestras obtenidas se ensayaron fotocatalíticamente y se observó, que la producción de hidrógeno de las muestras obtenidas aumentó significativamente la correspondiente al fotocatalizador M400 únicamente impregnado con níquel. No obstante, el promedio de la tasa de producción de hidrógeno de estas muestras fue significativamente menor al correspondiente catalizador M400-0.27%_{p/p} Pt ($2124.11 \pm 7.74 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$), con modificación sólo de Pt. Por tanto, esto nos hizo pensar que quizás en el proceso de impregnación estábamos perdiendo platino en el lixiviado de lavado. Sin embargo, se probó impregnar con 0.38%_{p/p} Ni y seguidamente fotodepositar con 0.27%_{p/p} de Pt y se observó que la producción era prácticamente la misma.

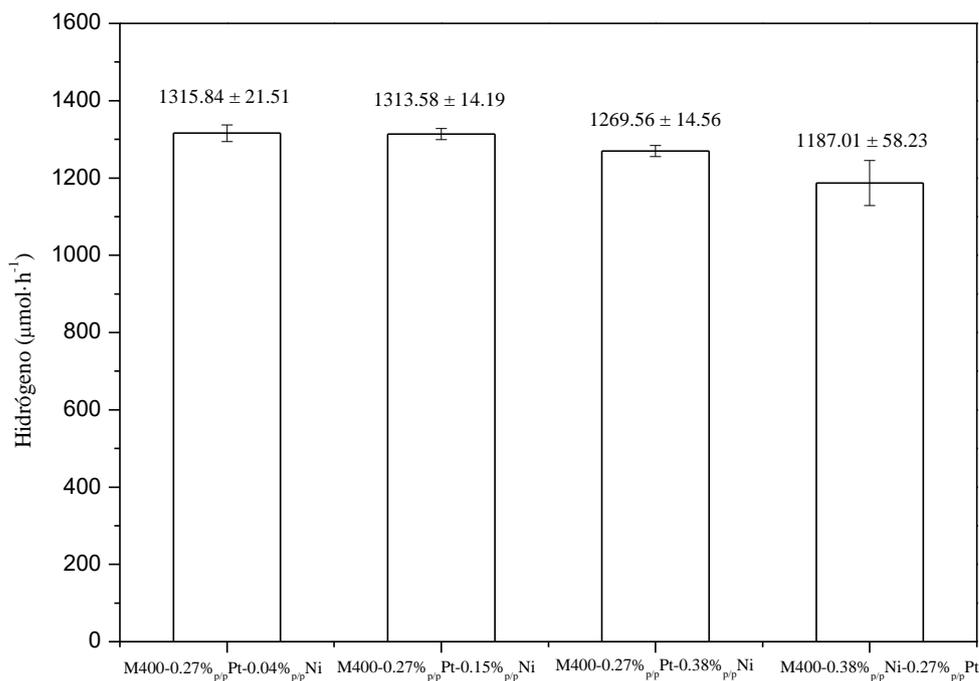


Figura 6. 6- Microesferas fotodepositadas e impregnadas superficialmente.

Respecto a los valores de los intermedios de reacción en fase líquida de estos catalizadores son más elevados para el formaldehído, 3100-3500 ppm, mientras que para el ácido fórmico rondan 13-23 ppm.

A la vista de los resultados, cuando tenemos Pt y Ni en el medio, el hecho de que tanto si se fotodeposita primero como después, el resultado es similar. Esto podría estar indicando que se están produciendo reacciones de reducción competitivas con la producción de hidrógeno, estos aceptores de fotoelectrones puede que compitan con los iones hidronio, reduciendo la concentración de éstos, complicando la reacción de producción de hidrógeno. En este caso, tanto el Pt como el Ni, pueden aceptar fotoelectrones, el primero para portarlos y originar los procesos de reducción de especies, y el segundo para reducirse. En este último caso, los fotoelectrones compiten claramente con el proceso de producción de hidrógeno. Y, esto es así, porque los fotoelectrones que son capturados por las especies de Ni(II), requieren dos etapas monoeléctricas, para conseguir nanopartículas de Ni(0). Es sobre estas nanopartículas metálicas, en donde se

debe desarrollar el proceso de formación de ad-átomos de hidrógeno, primero, a partir de los iones hidronio, para que, posteriormente, se formen, por difusión y unión entre ad-átomos, las moléculas de H₂. Esto originaría, tal y como se dijo anteriormente, una rebaja en la producción de hidrógeno significativa. Y también, podría indicar una posible interferencia en el proceso de adición de un metal con el otro. Lo que, sí parece claro, a la vista de las concentraciones de intermedios de reacción en fase líquida, donde existe una oxidación vía huecos del metanol, que los cambios en las adiciones de los metales provocan relativamente el mismo uso de los huecos por parte del metanol, ya que sus concentraciones son similares a las del semiconductor cuando está modificado sólo con platino. Y, además, las microesferas tienen un tamaño promedio que es 3 órdenes de magnitud mayor que las nanopartículas obtenidas por sol-gel y descritas en el capítulo 5, lo que implica una mayor disponibilidad de centros activos.

En el caso en el que se encuentran ambos metales en la superficie del semiconductor, al incidir el fotón en la micropartícula, los electrones pasan de la banda de valencia a la banda de conducción, creando huecos que son ocupados por el metanol adsorbido, y, posiblemente, debido al nivel de Fermi del Pt (1eV) (Shen et al., 2016), los fotoelectrones de la banda de conducción del TiO₂, se transfieren a las nanopartículas de Pt. En ellas, sin mediar ninguna otra etapa, se produce la reducción de los iones hidronio que vayan llegando por difusión hasta estas “antenas electrónicas” facilitando la producción de hidrógeno. A su vez, con la presencia simultánea de especies de Ni²⁺, consideradas algunas de ellas como semiconductores tipo *p* (NiO), dada la difusión de portadores tipo hueco, éstos pueden, o bien, reaccionar con el agua (H₂O) del medio formando especies tipo NiOH⁻ y liberando iones H⁺ al medio, o bien, capturar los electrones térmicos (STE) para reducirse, en dos etapas, a especies de Ni(0), o bien adsorber metanol y provocar la oxidación en los huecos difundidos desde el TiO₂ en las interfases donde se forman las heterouniones entre *n*-TiO₂ y *p*-NiO (Pansri et al., 2020).

6.4 Caracterización, resultados y discusión

Se ha realizado el análisis de las medidas de superficie específica y distribución de tamaño de poro de las microesferas calcinadas a (150, 400 y 630°C) que se muestran en la Tabla 6. 1 han sido calcinadas, M150, durante 24 horas a 150°C, mientras que M400 y M630 durante 1 hora a las temperaturas consignadas de 400 y 630, todas con una rampa de 1°C·min⁻¹.

Tabla 6. 1.-Características de superficie BET y volumen de poro de las microesferas y del P25 calcinadas a diferentes temperaturas

Fotocatalizador	Superficie BET (m ² ·g ⁻¹)	Vol. de poro (cm ³ ·g ⁻¹)
M150	196.36	0.2089
M400	77.52	0.0681
M630	1.098	0.0048
P25	48.6	0.176

Como se puede apreciar en la tabla anterior, a medida que se aumenta la temperatura de calcinación en las microesferas también disminuye la superficie específica del catalizador, así como también los valores de porosidad asociados. Comparando el catalizador M400, el cual ha sido calcinado a una temperatura intermedia, se ve que posee un valor de superficie específica mayor que la del catalizador de referencia (P25) aunque su porosidad sí es inferior a la de éste.

Se observa en la Figura 6. 7 B una importante disminución de la mesoporosidad con el aumento de la temperatura, aunque la forma de la distribución permanece igualmente centrada en torno a 4 nm para los catalizadores M150 y M400. Por su parte, el catalizador calcinado a 630°C ve eliminada completamente su porosidad y su superficie específica reducida a 1.098 m²·g⁻¹.

CAPÍTULO 6.- Estudio, resultados y discusión del fotocatalizador con morfología de microesferas

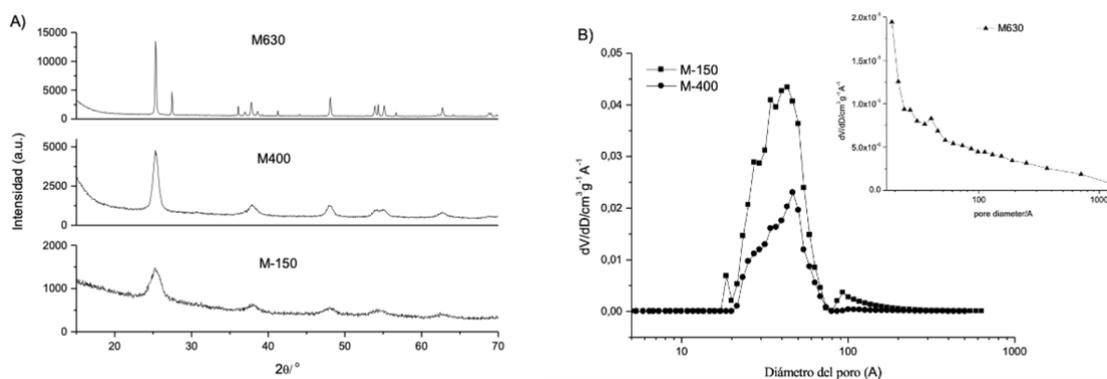


Figura 6. 7- DRX (A) y (B) distribución del volumen de poros para microesferas calcinadas a diferentes temperaturas

Tabla 6. 2.-Características de superficie BET y volumen de poro de las microesferas calcinadas a 400°C y modificadas superficialmente con metales

Fotocatalizador	Superficie BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Vol. de poro ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
M400-0.27% _{p/p} Pt	100.10	0.140
M400-0.40% _{p/p} Au	95.88	0.141
M400-0.38% _{p/p} Ni	91.80	0.180
M400-0.27% _{p/p} Pt -0.04% _{p/p} Pt	102.95	0.148

En la Tabla 6. 2, se muestran los datos de los parámetros de los ensayos de las isotermas BET para las muestras a 400°C y modificadas superficialmente con metales, donde se observa que los valores de las áreas específicas y volúmenes de poro, en general, son muy similares. La muestra impregnada con Ni es la que expone el área más baja ($91.80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) y el volumen de poro más alto ($0.180 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$).

En la

Tabla 6. 3 se recogen las características estructurales obtenidas por Difracción de rayos X (DRX) de las microesferas calcinadas a las diferentes temperaturas, así como las características del fotocatalizador Aeroxide Evonik TiO_2 P25 con fines comparativos.

CAPÍTULO 6.- Estudio, resultados y discusión del fotocatalizador con morfología de microesferas

Tabla 6. 3.-DRX de las microesferas y del P25 calcinadas a diferentes temperaturas

Fotocatalizador	Anatasa/ %	Rutilo/ %	T. cristal de anatasa/ nm	T. cristal de rutilo/ nm
M150	100	0	3.64	-
M400	100	0	9.37	-
M630	75	25	46.96	73.43
P25	79	21	23.00	44.00

Las muestras seleccionadas para analizar por esta técnica de (DRX) han sido tres del catalizador en microesferas a distintas temperaturas de calcinación y el P25 sin calcinar, con fines comparativos. Se observa que las microesferas calcinadas a 150°C, que como hemos visto, presentan valores de superficie específica elevados, han desarrollado cierto grado de cristalinidad de acuerdo a su patrón de difracción representado en la Figura 6. 7 A. Las microesferas calcinadas a una temperatura de 400°C solo presentan fase anatasa y, finalmente, las muestras calcinadas a 630°C, presentaron además, un pequeño porcentaje de fase rutilo del 25%. Este porcentaje de fase rutilo es muy cercano al que presenta el fotocatalizador de referencia en fotocatálisis, TiO₂ (P25), a cuya alta actividad contribuye esa relación de fases anatasa:rutilo de alrededor de 80:20 que conlleva una mejor separación electrón-hueco (Hurum et al., 2003; Z. Liu et al., 2007).

Por otro lado, la incorporación de estos metales platino y oro (Pt y Au) a la superficie no produce ninguna modificación en su patrón cristalino de acuerdo con su difractograma DRX, tal y como se refleja en la Figura 6. 8. Todos los picos corresponden a la anatasa del TiO₂ excepto los marcados que corresponden a platino y oro metálicos que se han confirmado por XPS.

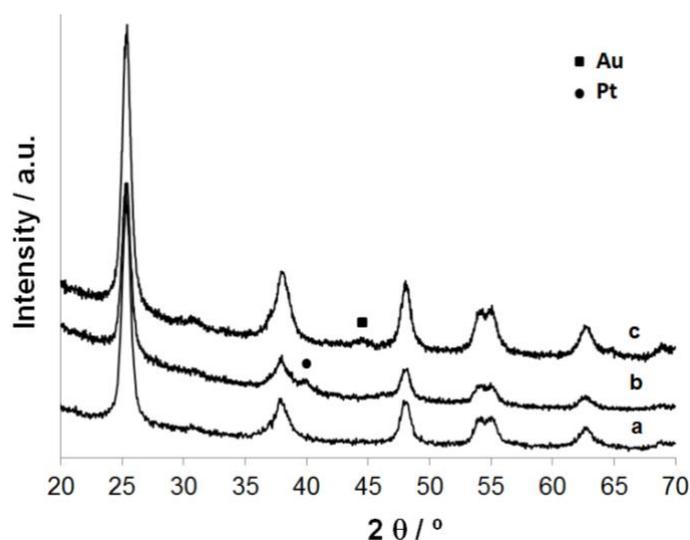


Figura 6. 8- DRX de la muestra M400 (a), M400-2.1 %Pt (b) y M400-1.5% Au (c).

Las microesferas calcinadas a diversas temperaturas fueron también analizadas por reflectancia difusa (DRS) para ver cómo afectaba el proceso de calcinación al semiconductor en estudio, en cuanto a sus propiedades optoelectrónicas, concretamente, los valores de sus band-gaps. Los resultados se muestran en la Tabla 6. 4, se puede apreciar cómo el band gap disminuye a medida que aumenta la temperatura de calcinación, por lo que se puede decir que existe un ligero desplazamiento hacia la región del visible (Figura 6. 9), asociado a la presencia de la fase rutilo, sobre todo, para las muestras calcinadas a 630°C.

Tabla 6. 4.-Reflectancia difusa (DRS) de las microesferas calcinadas a tres temperaturas y del P25 utilizado como referencia

Fotocatalizador	Band gap/ eV
M150	3.18
M400	3.15
M630	2.98
P25	3.18

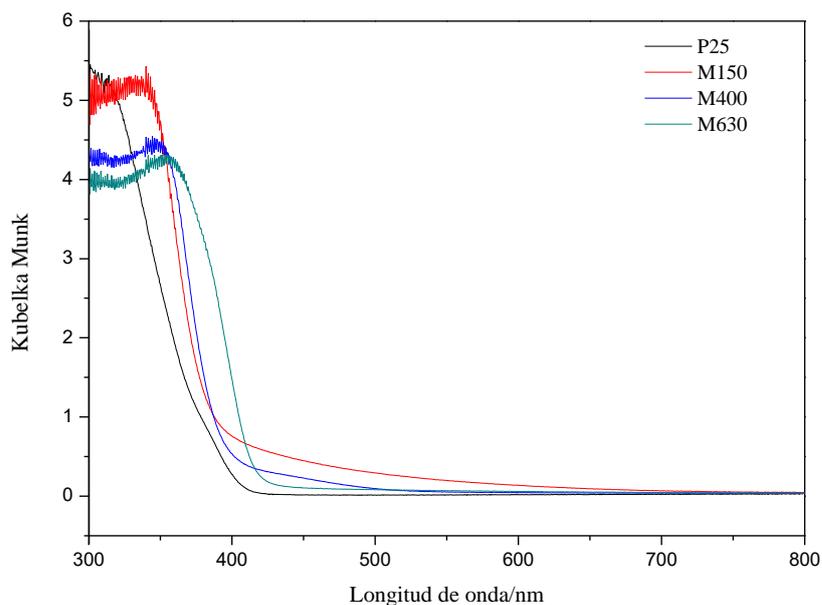


Figura 6. 9.-Reflectancia difusa de las microesferas calcinadas a (150, 400 y 630)^oC y el P25

Una vez calcinado y observando las distintas técnicas realizadas, se decidió analizar el semiconductor M400 fotodepositado con Pt y con Au por separado, para ver su comportamiento. En la Figura 6. 10, se aprecia la modificación de la absorción de acuerdo con la función de Kubelka Munk. Para ambos metales, se observa que, a medida que aumenta el contenido del metal hay un desplazamiento hacia la región visible (Zhu et al., 2016). Además, para el Au, se va definiendo una banda de absorción en el entorno de los 550 nm atribuida a la resonancia del plasmón superficial de Au (Ortega Méndez et al., 2014).

CAPÍTULO 6.- Estudio, resultados y discusión del fotocatalizador con morfología de microesferas

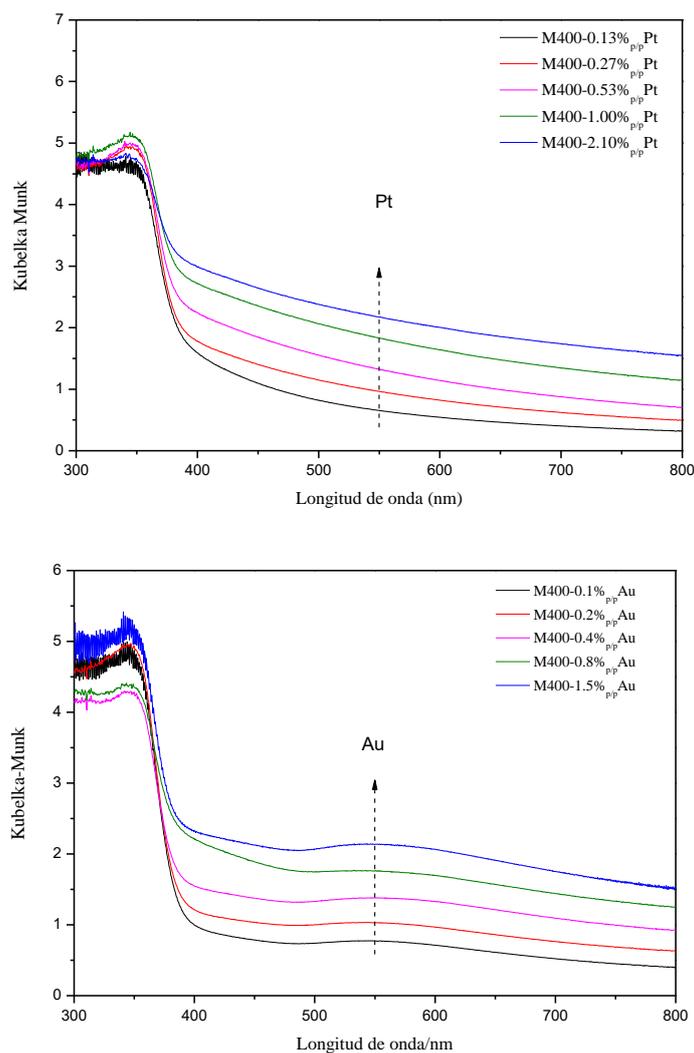


Figura 6. 10- Espectros de la función de Kubelka-Munk. Las flechas indican de menor a mayor contenido de metal ($\%_{p/p}$ Pt: 0.13; 0.27; 0.53; 1.0 y 2.1) ($\%_{p/p}$ Au: 0.10; 0.20; 0.40, 0.80 y 1.5).

En el análisis de las muestras de las microesferas calcinadas a 400°C e impregnadas a diferentes porcentajes en peso de níquel ($\%_{p/p}$ Ni: 0.04; 0.15; 0.38; 0.75; 1.16), no se observa un desplazamiento de la absorción en el visible tan acusado como para los otros metales (Figura 6. 11). Igualmente sucede con la muestra previamente fotodepositada con platino y posteriormente impregnada con diferentes porcentajes de níquel (Figura 6. 12).

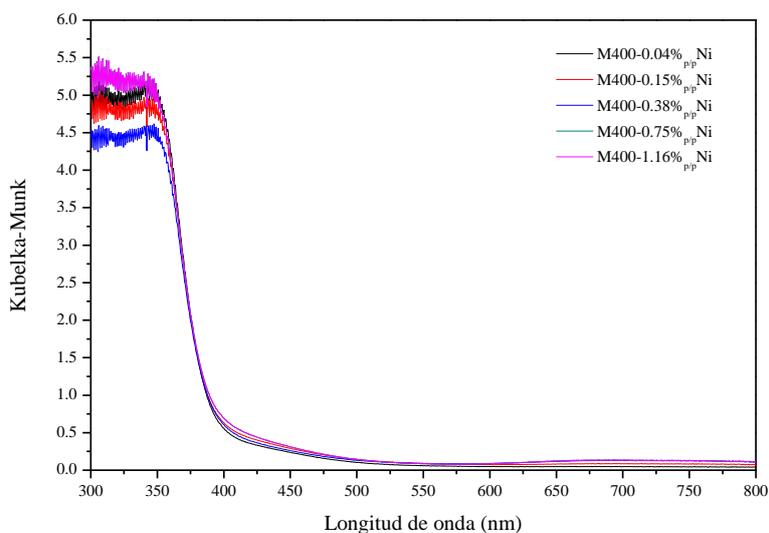


Figura 6. 11- Espectros de la función de Kubelka-Munk de las microesferas calcinadas a 400°C e impregnadas diferentes porcentajes en peso con níquel.

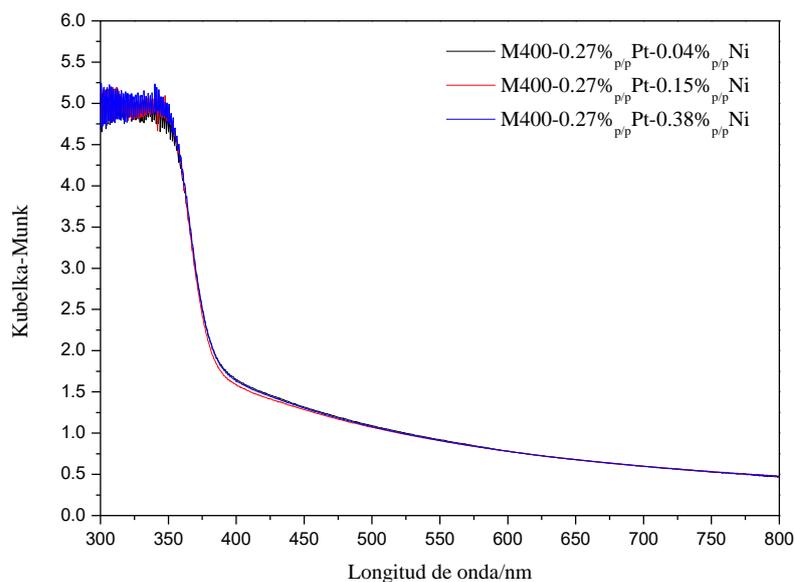


Figura 6. 12- Espectros de la función de Kubelka-Munk para las transmisiones indirectas, para microesferas calcinadas a 400°C metalizadas por fotodeposición de platino seguido de impregnación con níquel

CAPÍTULO 6.- Estudio, resultados y discusión del fotocatalizador con morfología de microesferas

En el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), se observa como este semiconductor ha adoptado perfectamente la forma esférica deseada, y que el tamaño de las partículas independientemente de la temperatura de calcinación de estas microesferas nanoestructuradas (M150, M400 y M630) es de aproximadamente 1-4 micras de diámetro compuestas de nanopartículas autoensambladas (Figura 6. 13). Este tamaño está dentro de la media de los tamaños reportados en la bibliografía para microesferas de TiO_2 de 1 a 8 micras (Du, He, & Zhao, 2009; S. Liu, Yu, & Jaroniec, 2010; Wang, Yang, Huang, & Kang, 2012).

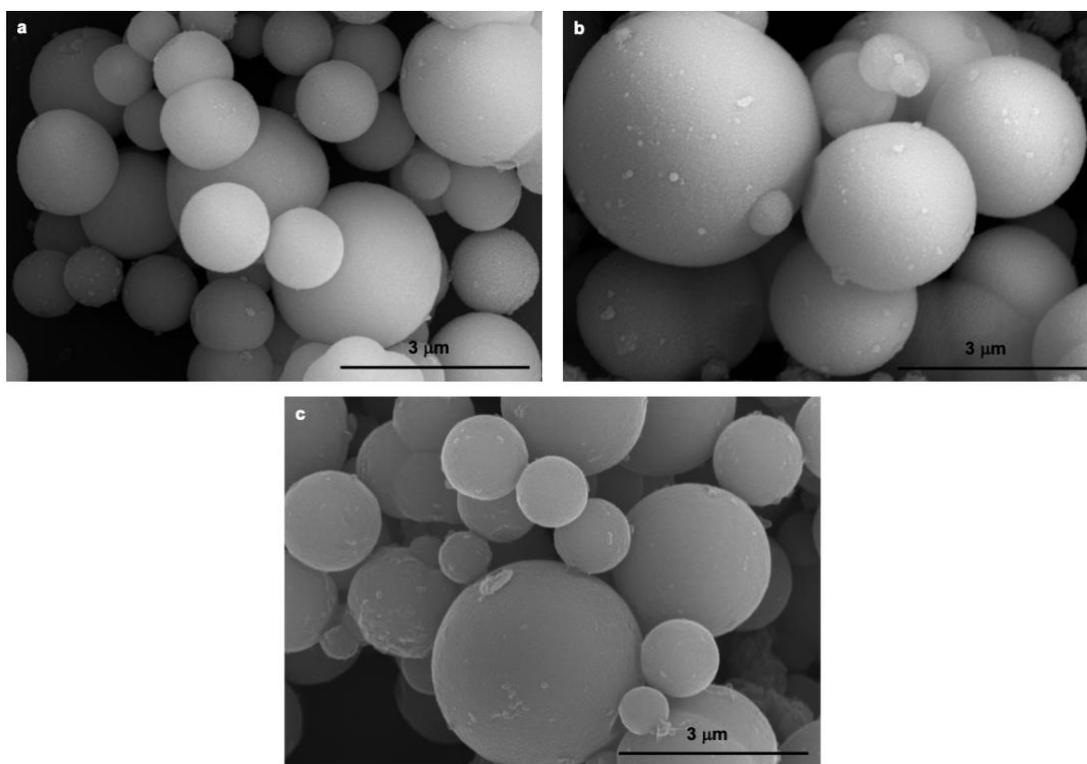


Figura 6. 13.-Micrografías obtenidas por FE-SEM de a) M150, b) M400 y c) M630

En la Tabla 6. 5 se muestran los resultados del análisis composicional EDAX de las microesferas modificadas con depósitos metálicos; 0.27 y 1 %_{p/p} Pt y, 0.4 y 1.5 %_{p/p} Au. En la primera columna se exponen los valores que se pretendían fotodepositar (teórico), en la segunda el porcentaje que se logró obtener con ésta técnica (real) y en la última la cantidad de hidrógeno producido. En el caso del Pt, aparentemente se han obtenido

CAPÍTULO 6.- Estudio, resultados y discusión del fotocatalizador con morfología de microesferas

rendimientos muy bajos de fotodeposición en el porcentaje teórico de 0.27 %_{p/p} para todas las temperaturas. En el oro, las fotodeposiciones más efectivas fueron para el fotocatalizador M150.

Tabla 6. 5.- Datos obtenidos con el microscopio electrónico de barrido (SEM) en las microesferas calcinadas a tres temperaturas diferentes y fotodepositadas en superficie con dos porcentajes de platino y oro.

Teórico/ % _{p/p} Pt	Real/% _{p/p} Pt	Producción de hidrógeno / $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$
M150-0.27% _{p/p} Pt	0.16	1278.79 \pm 8.60
M150-1.0% _{p/p} Pt	0.85	1141.55 \pm 77.91
M400-0.27% _{p/p} Pt	0.19	2124.11 \pm 7.74
M400-1.0% _{p/p} Pt	0.93	1328.82 \pm 16.04
M630-0.27% _{p/p} Pt	0.08	96.95 \pm 0.44
M630-1.0% _{p/p} Pt	0.70	118.13 \pm 2.38

Teórico/ % _{p/p} Au	Real/% _{p/p} Au	Producción de hidrógeno / $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$
M150-0.4% _{p/p} Au	0.39	528.53 \pm 2.99
M150-1.5% _{p/p} Au	1.29	633.63 \pm 0.69
M400-0.4% _{p/p} Au	0.26	966.25 \pm 31.23
M400-1.5% _{p/p} Au	1.05	1118.79 \pm 3.86
M630-0.4% _{p/p} Au	0.38	65.71 \pm 0.16
M630-1.5% _{p/p} Au	1.14	91.23 \pm 0.76

En la Tabla 6. 6, se muestran los datos recogidos del análisis composicional de las microesferas calcinadas a 400°C y fotodepositadas con diferentes porcentajes en peso de platino (0.13; 0.27; 0.53; 1.0; 2.1). Para los tres porcentajes más bajos las deposiciones han sido aproximadamente de un 60-70% de las cantidades deseadas. Para los dos porcentajes mayores la fotodeposición mejoran bastante, siendo estos depósitos más

CAPÍTULO 6.- Estudio, resultados y discusión del fotocatalizador con morfología de microesferas

cercanos al deseado, un 93% para 1.0%_{p/p} Pt y un 82% para el 2.1%_{p/p} Pt. En conclusión, se logra depositar más de la mitad del metal deseado para los porcentajes más bajos, y casi el total para los dos porcentajes mayores. Aún no siendo posible el depositar el 100% de metal, los valores en producción de hidrógeno son bastante buenos, sobre todo para M400-0.27 %_{p/p} Pt, con el que se consigue la máxima actividad.

Tabla 6. 6.- Datos obtenidos con el microscopio electrónico de barrido (SEM) en las microesferas calcinadas 400°C y fotodepositada con dos porcentajes de platino.

Teórico/ % _{p/p} Pt	Real/ % _{p/p} Pt	Producción de hidrógeno / $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$
M400-0.13% _{p/p} Pt	0.08	1366.05 \pm 8.55
M400-0.27 % _{p/p} Pt	0.19	2124.11 \pm 7.74
M400-0.53% _{p/p} Pt	0.35	1649.42 \pm 7.05
M400-1.0% _{p/p} Pt	0.93	1328.88 \pm 16.04
M400-2.1% _{p/p} Pt	1.74	1181.44 \pm 6.19

En la micrografía obtenida en el SEM (Figura 6. 14) se muestra la microesfera M400-0.27%_{p/p} Pt, por ser la que mejor actividad a devuelto a pesar de no contener la cantidad de metal que se deseaba. Se muestra su perfecta morfología esférica, y aunque no se aprecia el metal en la superficie, sí que en el mapa de los elementos (Figura 6. 15) se aprecia la uniformidad y homogeneidad en la distribución del metal.

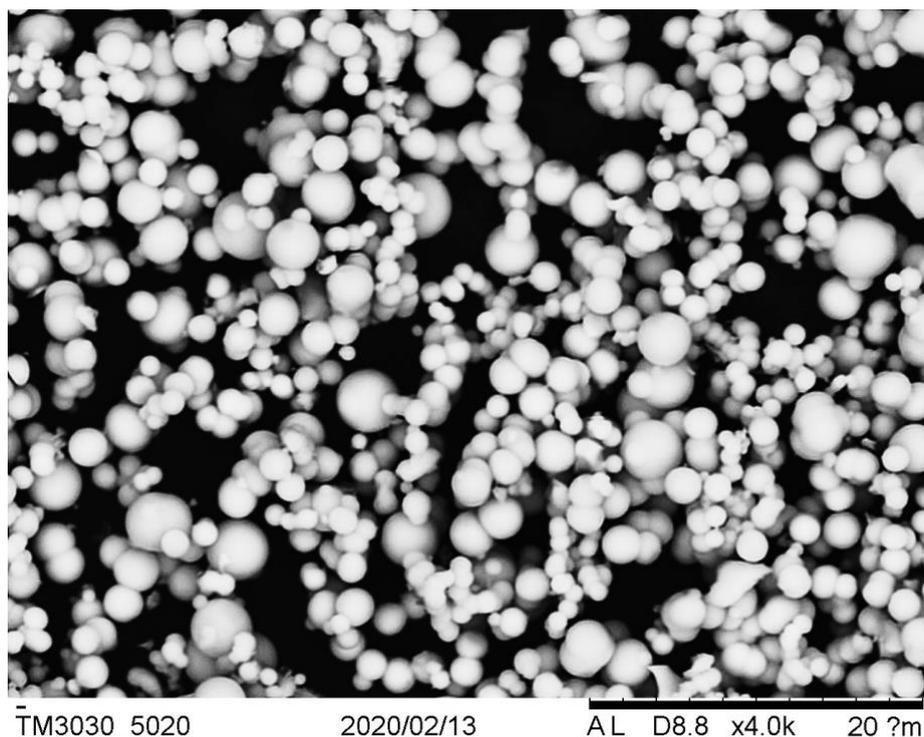


Figura 6. 14.- Micrografía SEM del M400-0.27%_{p/p} Pt.

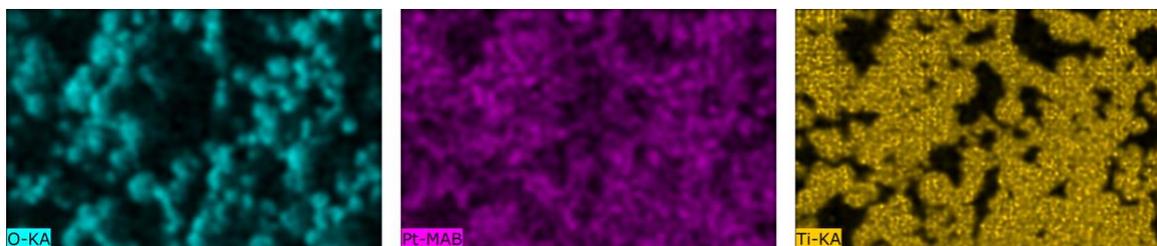


Figura 6. 15.- Mapa EDAX de la superficie del semiconductor M400-0.27%_{p/p} Pt.

En la Tabla 6. 7, se muestran los datos recogidos del análisis composicional de las microesferas calcinadas a 400°C y fotodepositadas con diferentes porcentajes en peso de oro (0.1; 0.2; 0.4; 0.8; 1.5). Para los dos porcentajes más bajos, la fotodeposición no fue buena, lográndose depositar 10 veces menos de la cantidad deseada para el 0.1%_{p/p} Au y menos de la mitad de la cantidad teórica para el 0.2%_{p/p} Au (un 45%). Para los tres porcentajes mayores se consigue depositar prácticamente entre el 65 - 70% del metal esperado.

CAPÍTULO 6.- Estudio, resultados y discusión del fotocatalizador con morfología de microesferas

Hasta el momento se puede decir que, las fotodeposiciones de metal platino, han sido más efectivas que las de oro.

Tabla 6. 7.- Datos obtenidos con el microscopio electrónico de barrido (SEM) en las microesferas calcinadas 400°C y fotodepositadas con dos porcentajes de oro.

Teórico/% _{p/p} Au	Real/% _{p/p} Au	Producción de hidrógeno / $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$
M400-0.1% _{p/p} Au	0.01	693.15 \pm 1.83
M400-0.2% _{p/p} Au	0.09	856.82 \pm 5.64
M400-0.4% _{p/p} Au	0.26	966.25 \pm 31.23
M400-0.8% _{p/p} Au	0.61	903.95 \pm 3.23
M400-1.5% _{p/p} Au	1.05	1118.79 \pm 3.86

En la Figura 6. 16, se muestra la micrografía obtenida en el SEM del semiconductor esférico metalizado con oro más activo en hidrógeno (M400-0.8%_{p/p} Au), y seguidamente su mapa de los elementos (Figura 6. 17) realizado con la sonda EDAX. No es posible identificar las partículas de oro, debido a su pequeño tamaño y la escasez de aumentos del equipo, sin embargo, en el mapa de los elementos, se observa la presencia del metal y la distribución homogénea del mismo en la superficie.

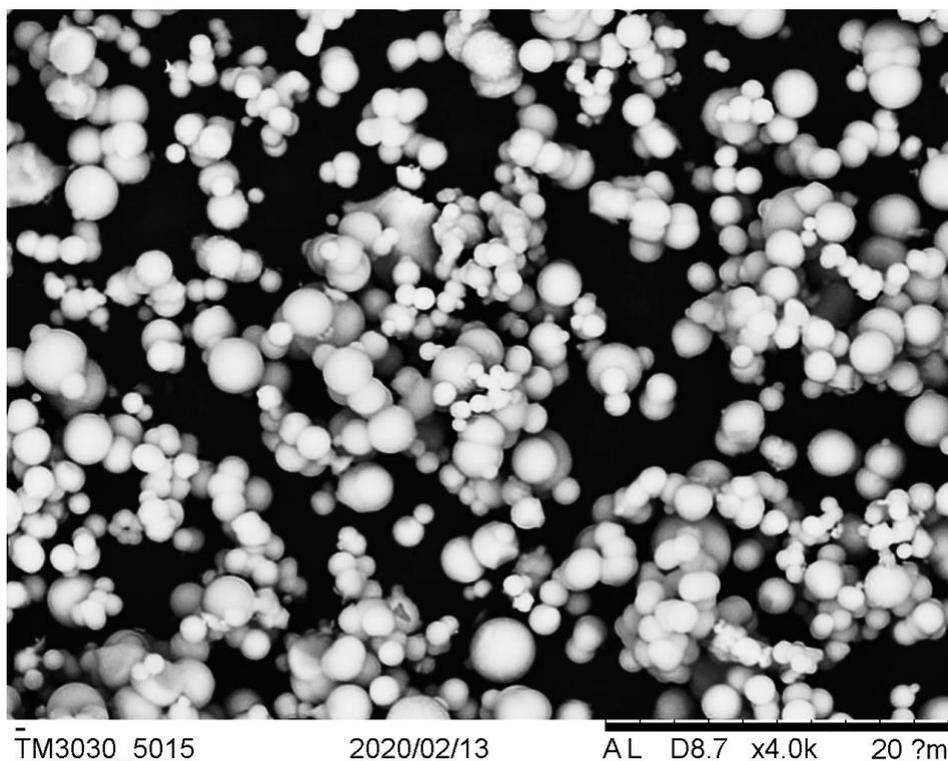


Figura 6. 16.- Micrografía SEM de las microesferas M400-0.8%_{pp}Au.

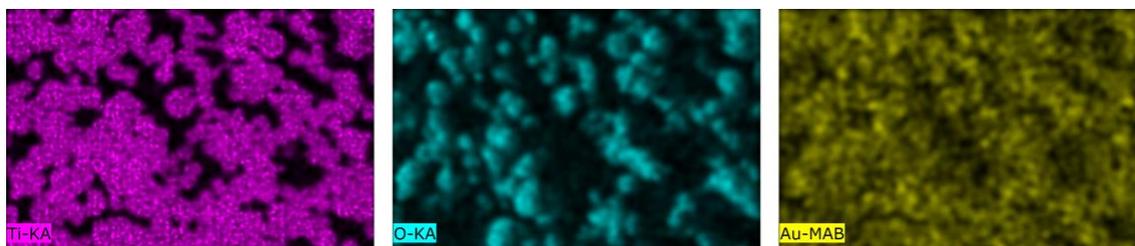


Figura 6. 17.- Mapa EDAX de la superficie del semiconductor M400-0.8%_{pp}Au.

Como ya se ha expuesto al inicio de este capítulo, los resultados obtenidos en producción de hidrógeno al utilizar la técnica de impregnación de níquel no fueron superiores a los obtenidos con platino u oro. Por ello, se analizan mediante esta técnica y así verificar si la cantidad depositada superficialmente se corresponde con la teórica.

En la Tabla 6. 8 se muestra que los resultados obtenidos por la impregnación de Ni, siendo éstos más efectivos que para platino u oro. Como para el caso de ambos metales analizados, para el Ni, también se cumple que el depósito del metal en superficie es más

CAPÍTULO 6.- Estudio, resultados y discusión del fotocatalizador con morfología de microesferas

eficiente para los de mayor porcentaje. En general, en esta serie modificada con níquel, el porcentaje más bajo de impregnación (75%) se consigue para el (0.04%_{p/p} Ni), este porcentaje de depósito va aumentando a medida que se aumenta la cantidad a depositar, hasta alcanzar un depósito del 89% para los dos porcentajes más altos de Ni, 0.75%_{p/p} Ni y 1.16%_{p/p} Ni.

A pesar de los buenos resultados sobre la aplicación de esta técnica para depositar Ni en la superficie de las esferas, se concluye que, al aumentar la cantidad de metal de níquel en superficie, cuando se alcanza un 0.38%_{p/p} Ni, la producción va a la baja, por lo que se deduce que las microesferas funcionan mucho mejor, al igual que con el platino, con menor cantidad de Ni en superficie, en este caso con 0.38% teórico en peso (0.30% real) se alcanza el óptimo.

Tabla 6. 8.- Datos obtenidos con el microscopio electrónico de barrido (SEM) en las microesferas calcinadas 400°C e impregnada con níquel.

Teórico/ % _{p/p} Ni	Real/ % _{p/p} Ni	Producción de hidrógeno / $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$
M400-0.04% _{p/p} Ni	0.03	92.82 \pm 2.52
M400-0.15% _{p/p} Ni	0.13	186.86 \pm 3.57
M400-0.38% _{p/p} Ni	0.30	348.75 \pm 3.10
M400-0.75% _{p/p} Ni	0.67	281.1 \pm 8.89
M400-1.16% _{p/p} Ni	1.04	271.69 \pm 6.93

En la Figura 6. 18, se muestra la micrografía obtenida en el SEM de las microesferas M400-0.38%_{p/p} Ni y en la Figura 6. 19, el mapa de los elementos de este mismo semiconductor, ya que fue el de mayor actividad de la serie. En estas figuras, se observa que la metodología para la deposición del níquel no modifica la morfología del material. Aunque con los medios disponibles no es posible distinguir las partículas del metal, con la sonda EDAX sí se pone en evidencia su presencia y su homogeneidad en el material a la escala presentada.

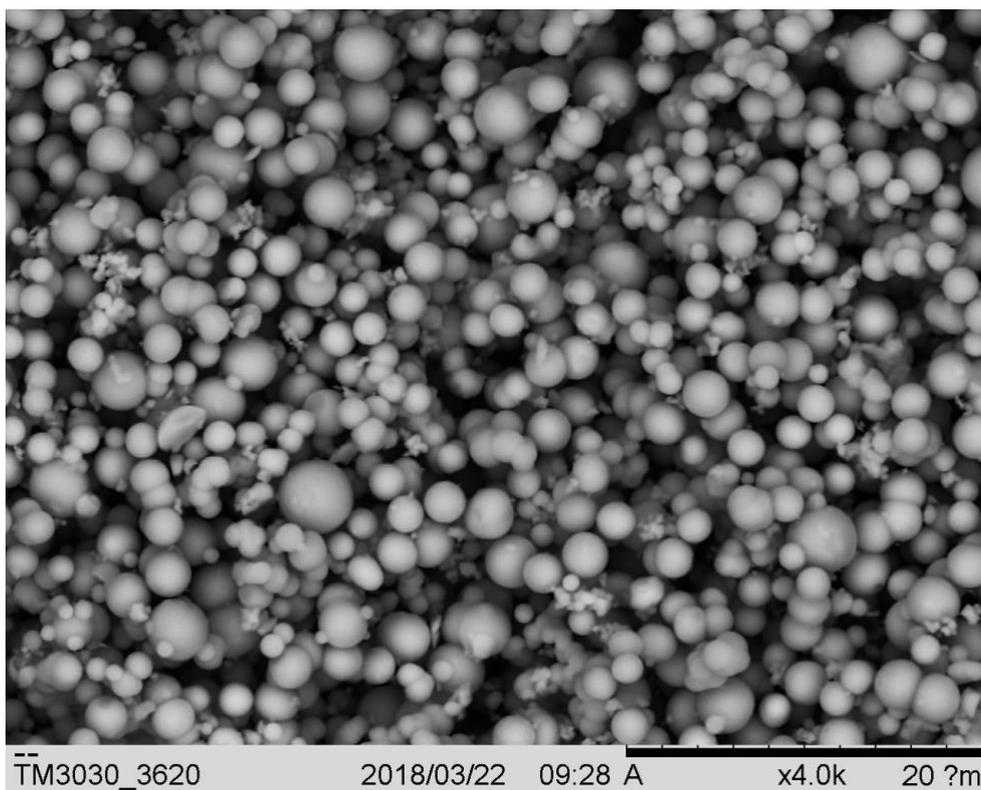


Figura 6. 18.- Micrografía SEM de las microesferas M400-0.38%_{pp}Ni.

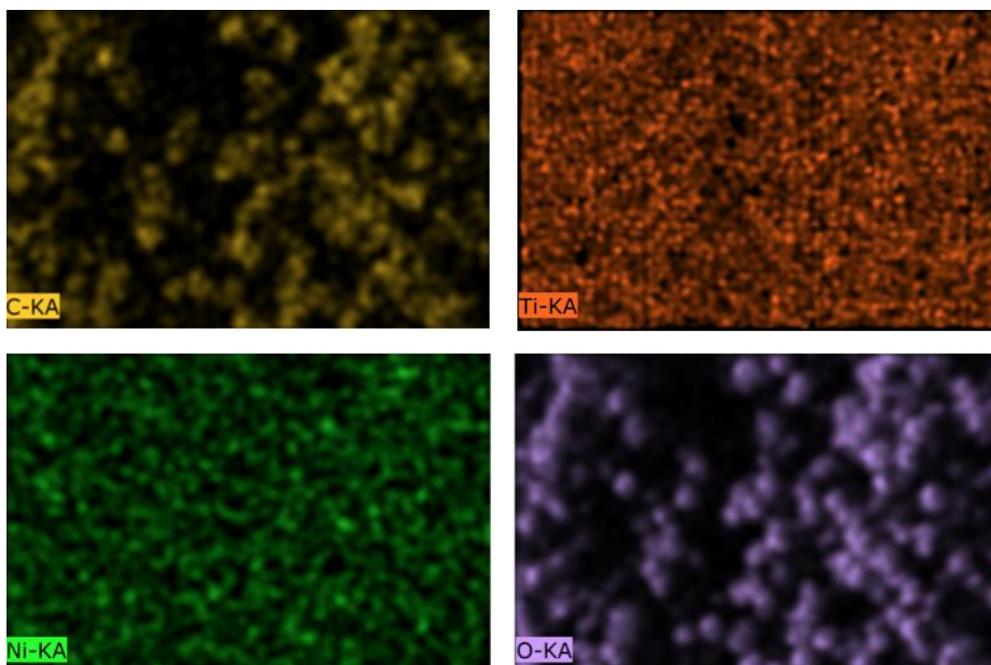


Figura 6. 19.- Mapa EDAX de la superficie del semiconductor, M400-0.38%_{pp}Ni.

CAPÍTULO 6.- Estudio, resultados y discusión del fotocatalizador con morfología de microesferas

En la Tabla 6. 9, se recogen los datos obtenidos en el microscopio electrónico de barrido (SEM) al analizar las microesferas calcinadas a 400°C y combinando Pt y Ni en superficie. Las tres primeras filas de la tabla se corresponden con los ensayos efectuados a las microesferas calcinadas a 400°C fotodepositadas con 0.27% en peso de Pt e impregnadas con tres porcentajes de en peso de níquel (0.04, 0.15 y 0.38). En la última fila de la tabla, se muestra el semiconductor obtenido tras de invertir el orden en la adición de los metales, manteniendo el 0.27% de platino, y escogiendo el mayor porcentaje para el Ni de los analizados en esta técnica, con objeto de comprobar si el orden en estas modificaciones superficiales afectaba a deposición del metal.

En los ensayos realizados en el laboratorio se observa que, durante los lavados del semiconductor tras la impregnación, se pierde parte del metal platinizado ya fotodepositado anteriormente. Esto se observa, ya que, durante el proceso de lavado el agua sale de color amarillo-anaranjado, y es esta una de las razones por la que se decide probar la adición de los metales de forma inversa y estudiar el efecto que se producía.

Tabla 6. 9.- Datos obtenidos con el microscopio electrónico de barrido (SEM) en las microesferas calcinadas 400°C para el estudio de la sinergia entre Pt y Ni.

Teórico /% _{p/p} Pt - /% _{p/p} Ni	Real /% _{p/p} Pt - /% _{p/p} Ni	Producción de hidrógeno / $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$
M400-0.27% _{p/p} Pt-0.04% _{p/p} Ni	0.16 - 0.03	1315.84 \pm 21.51
M400-0.27% _{p/p} Pt-0.15% _{p/p} Ni	0.14 - 0.15	1313.58 \pm 14.59
M400-0.27% _{p/p} Pt-0.38% _{p/p} Ni	0.08 - 0.35	1269.56 \pm 14.56
Teórico/ % _{p/p} Ni- % _{p/p} Pt	Real /% _{p/p} Ni - % _{p/p} Pt	Producción de hidrógeno / $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$
M400-0.38% _{p/p} Ni-0.27% _{p/p} Pt	0.04 - 0.10	1187.01 \pm 58.23

En los resultados mostrados en la Tabla 6. 9, para las muestras fotodepositadas seguidas de impregnación, se muestra que la cantidad de níquel impregnada es muy similar a la que se deseaba, sin embargo, el platino, como ya se sospechaba, es bastante más bajo, corroborándose la pérdida de este metal tras impregnar. Además, se observa que al ir aumentando la cantidad de Ni el platino depositado es menor.

En la muestra en la que se invierte el orden de adición de los metales, se impregna con 0.38%_{p/p} Ni ya que fue el mejor resultado en actividad de este metales cuando se impregna solo, y se fotodeposita con 0.27%_{p/p} Pt. En este caso, se observa que las cantidades depositadas de ambos metales son muy inferiores a las pretendidas. La deposición por impregnación es lábil y, se ve más afectada que la fotodeposición a que se lleve a cabo un proceso posterior. En cualquier caso, como se ha comentado anteriormente la producción de hidrógeno obtenida al depositar ambos metales juntos no es más efectiva, que usar sólo platino. Con lo que se concluye que, la adición de ambos metales, no aportan ni sinergia en la actividad, ni buen rendimiento en deposición.

En las siguientes imágenes, (Figura 6. 20 y Figura 6. 22) se muestran las micrografías obtenidas en el SEM de las microesferas M400-0.27%_{p/p}Pt-0.04%_{p/p}Ni y M400-0.38%_{p/p}Ni-0.27%_{p/p}Pt, respectivamente, donde en ambas, se observa la esperada forma esférica del semiconductor, al igual que es imposible identificar la presencia de los metales en superficie. Por ello, se añaden los mapas de los elementos de ambos semiconductores (Figura 6. 21 y Figura 6. 23), donde se puede observar la existencia del metal y su homogeneidad en la superficie.

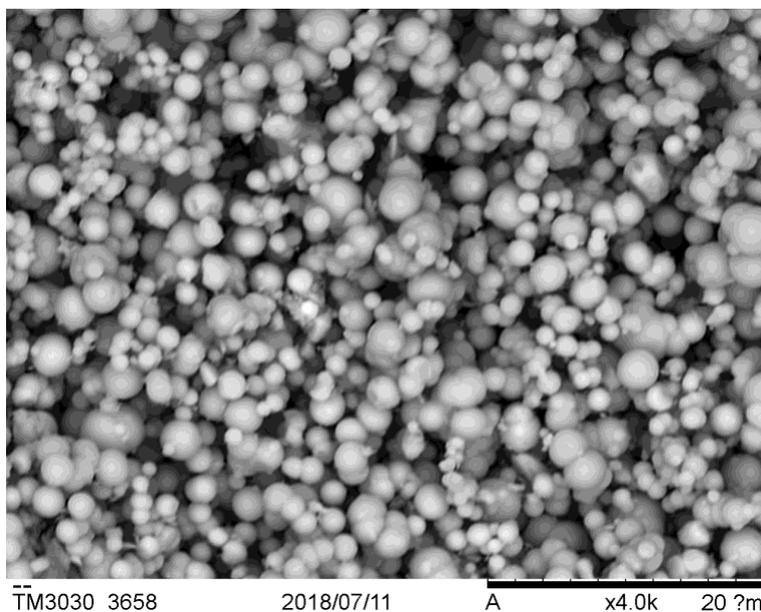


Figura 6. 20.-Micrografía SEM de las microesferas M400-0.27%_{p/p}Pt-0.04%_{p/p}Ni

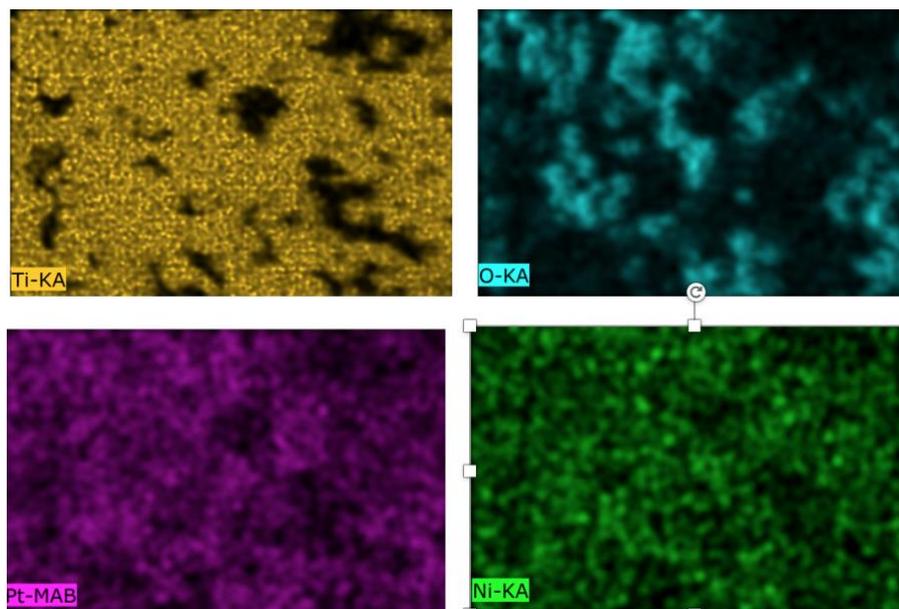


Figura 6. 21.- Mapa de la composición del semiconductor M400-0.27%_{p/p}Pt-0.04%_{p/p}Ni

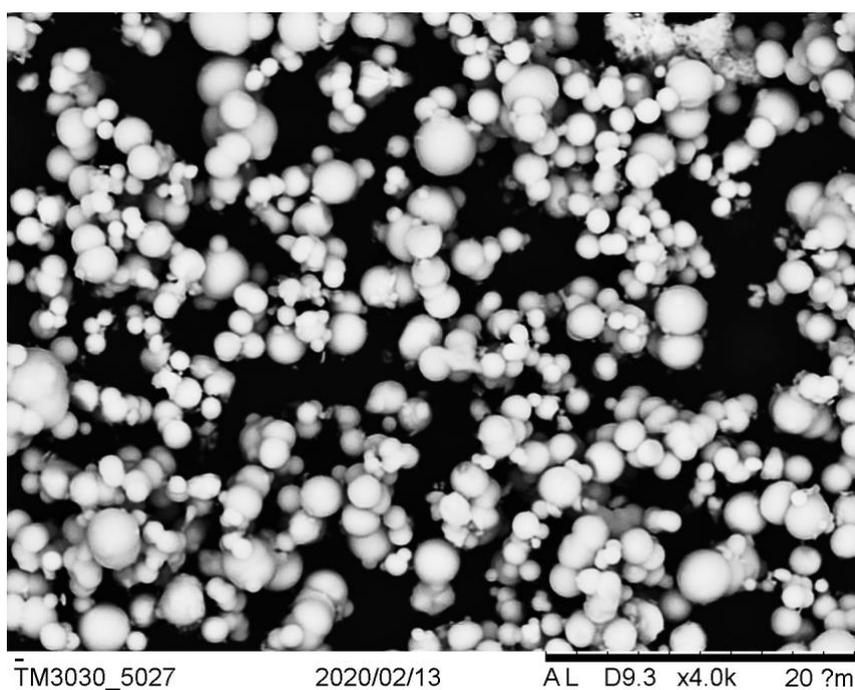


Figura 6. 22.- Micrografía SEM de las microesferas M400 -0.38% p/p Ni-0.27% p/p Pt

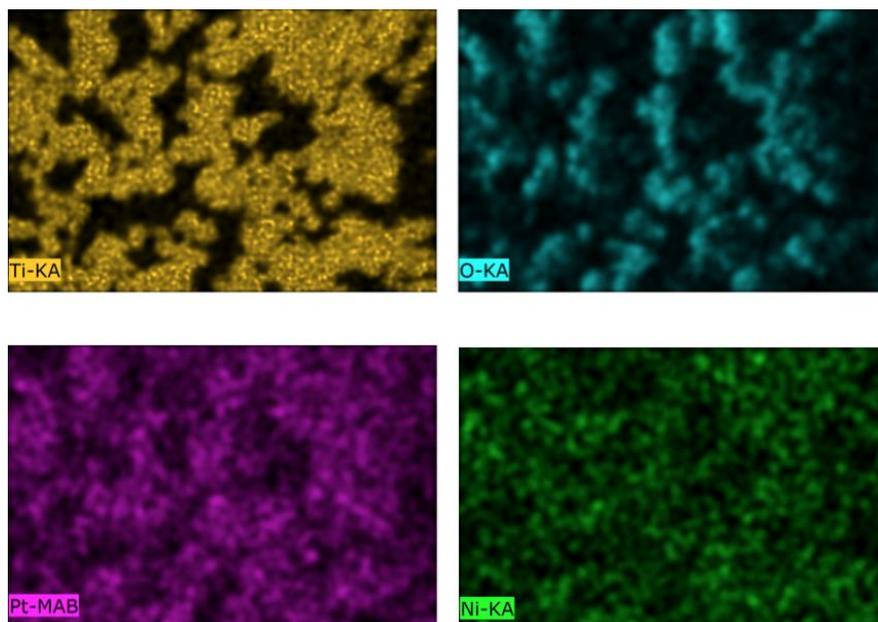


Figura 6. 23.- Mapa de la composición del semiconductor M400 -0.38%_{pp} Ni-0.27%_{pp} Pt

Por otro lado, mediante la Espectrofotometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) se pretende estudiar la superficie del semiconductor, y la presencia de grupos o centros de actividad, y observar cómo influye, en éstos, tanto la temperatura de calcinación como la adición de metales. Para comenzar con el estudio, se observa la influencia de la temperatura de calcinación en estas microesferas.

En la Figura 6. 24, se recogen los espectro de FTIR de los fotocatalizadores calcinados a 150°C, 400°C y 630°C sin metalizar antes (inicial) y después de reacción (final). Se observa una correlación entre las actividades y las posiciones de las líneas base. El aumento de la posición de la línea base en algunas de las muestras de fotocatalizadores ensayados, se ha correlacionado con la presencia de vacantes de oxígeno o trampas de electrones superficiales (Shallow Trapped Electrons, STE) o poco profundas (D. A. Panayotov & Yates, 2007; D. Panayotov & Yates, 2003; Szczepankiewicz, Colussi, & Hoffmann, 2000; Thompson & Yates, 2006). Si se comparan sólo, los espectros iniciales de los catalizadores, se observa como el M630 seguido del M400 registran líneas base más altas, con lo que presentan una superficie más reducida que el M150, indicando que estos catalizadores, especialmente el M630, presentan un mayor número de este tipo de trampas. El semiconductor M150, que como se mencionó en el párrafo anterior, es el

semiconductor que se encuentra con una línea base con valores más bajos de absorbancia y con unas bandas de adsorción del agua (3600 y 1600 cm^{-1}) más intensas, sobre todo en 1600cm^{-1} , esto puede estar asociado a que haya partículas en su superficie que no presenten vacantes de oxígeno y que, al interactuar con el agua, ésta se adsorba fuertemente y por ello la señal aumente. Se debe destacar también que, en las microesferas, las bandas de adsorción del agua son más nítidas e intensas que en el caso de las nanopartículas sintetizadas por sol-gel, caso del SG700 sin modificar.

Si comparamos los espectros antes (inicial) y después de reacción (final), se observa que tanto para el M400 como para el M630 (más acusado para éste), hay un descenso de la línea base, lo que indica que existe un consumo de estas trampas de electrones superficiales. Sin embargo, para el M150, sucede lo inverso, donde tras reacción, la línea base se encuentra por encima de la línea base del M150 antes de reacción. Esto puede quedar explicado por la adsorción de metanol utilizado como agente de sacrificio. En los trabajos de (Bahruji, Bowker, Davies, & Pedrono, 2011; T. Chen et al., 2007) y en el de (D. A. Panayotov et al., 2013) se confirma que el primer paso del proceso de fotorreformado catalítico de producción de hidrógeno, a parte de la fotoexcitación del semiconductor, es la captura del hueco fotogenerado por parte del metanol. La adsorción del metanol se produce incluso en oscuridad, y suele ser una adsorción disociativa. Posiblemente, las señales FTIR del metanol quedan enmascaradas bajo las bandas de adsorción del agua. Bajo irradiación UVA y en condiciones anóxicas, se favorece la inyección de electrones procedentes del alcohol (grupos metoxi) hacia los huecos, provocando un efecto estabilizador para los electrones fotogenerados presentes en la banda de conducción, así como los que se encuentran en las trampas (D. A. Panayotov et al., 2013). Así como, también se podría explicar, la rápida y elevada producción del intermedio formaldehído detectado en la fase líquida del medio de reacción. El aumento de la línea base de las muestras de los fotocatalizadores ensayados, después de entrar en contacto con el medio de reacción, debe ser considerado una clara evidencia de la adsorción del metanol sobre el fotocatalizador M150 (Figura 6. 24). Además, este comportamiento, parece estar relacionado, de acuerdo con (D. A. Panayotov et al., 2013), con la porosidad del material. Esta relación podría explicar lo observado en los interferogramas FTIR para las microesferas M150 (de mayor volumen de poro, 0.2089

$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), donde se aprecia la subida significativa de la línea base, lo que, indirectamente indica, la adsorción disociativa del metanol en los huecos fotogenerados de la superficie de TiO_2 en las condiciones del experimento. Al tiempo, que se aprecia la no variación de la línea base en el caso del M400 ($0.0681 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), y el efecto contrario en el caso del M630, donde la microesfera puede considerarse, prácticamente, lisa ($0.0048 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). La adsorción del metanol y la posterior reacción, en este último caso (M630), no sólo no provoca el aumento esperado de la línea base, sino que genera una disminución de ésta. En este último caso, este consumo de electrones de las trampas superficiales poco profundas (STE), y que sólo ocurre claramente en el M630, podría estar relacionado no sólo, con el consumo de las vacantes de oxígeno y de trampas de electrones superficiales o subsuperficiales, sino también, con un aumento de las etapas de recombinación entre pares fotogenerados atrapados en superficie.

En el caso del P25, utilizado comúnmente de referencia y añadido en el trabajo (Pulido Melián et al., 2019), el volumen del poro es prácticamente igual al del M150, por lo que, tras la adsorción del metanol, en las mismas condiciones experimentales que el resto, también se produce un incremento en la línea base. Esta situación también la han puesto de manifiesto, para el P25, en estudios de adsorción con agua, realizados por FTIR (Litke, Hensen, & Hofmann, 2017). En este trabajo, los autores correlacionan también la ruptura disociativa de la molécula de agua, con el incremento y la estabilización de las STE, por lo que se verifica también un aumento de la línea base en los interferogramas FTIR del TiO_2 con agua adsorbida. En el caso que nos ocupa, el medio de reacción contiene agua, mayoritariamente y, lógicamente, el agua, así como el metanol, van a participar en este tipo de adsorciones, ya sean moleculares, o disociativas, provocando los correspondientes incrementos en la línea base.

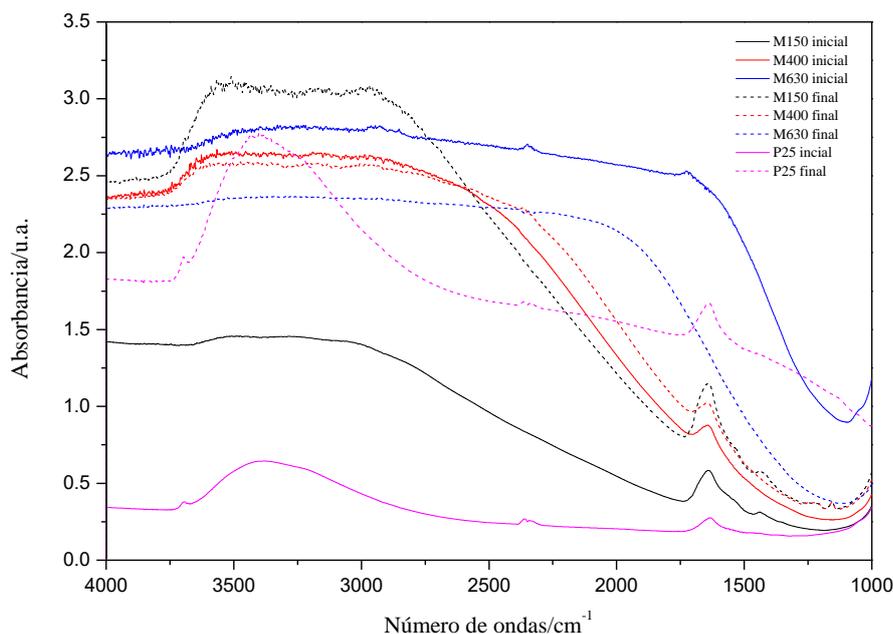


Figura 6. 24.- Espectro FTIR de los catalizadores antes y después de reacción

Sin embargo, el M150 produce más hidrógeno que el P25 (Pulido Melián et al., 2019), fundamentalmente, por varias razones:

- Tiene una mayor área específica y un volumen de poro ligeramente mayor.
- El fotocatalizador M150 tiene un tamaño de partícula mayor que el P25, micras frente a nanómetros, por lo que tendrá un área expuesta, al medio de reacción, por cada partícula, mayor. Esto le confiere una mayor hidratación e interacción con el agente de sacrificio, lo que se observa claramente en el interferograma post-reacción para este fotocatalizador (Figura 6. 24) con la subida de la línea base.
- La adsorción del agua y del metanol parece más intensa en el M150. En efecto, esta adsorción se puede observar en el ensanchamiento mayor de las bandas que se aprecia en la Figura 6. 24. Estas bandas se asocian al agua fisisorbida (Davydov A., 2003b). Las bandas del metanol quedan enmascaradas por las del agua, ya que están en el mismo intervalo de números de onda (Davydov A., 2003a).

Como se ha visto, los fotocatalizadores no modificados superficialmente con metales no presentan producciones de hidrógeno significativas, aunque las microesferas M150 y M400 han presentado producciones mayores que el fotocatalizador comercial P25 (Pulido Melián et al., 2019). Se sabe que la adición de metales nobles, en la proporción óptima sobre la superficie del TiO₂, producen varios efectos positivos para incrementar la producción: disminuyen la recombinación de los pares fotogenerados, reacciones, ya que actúan como “*captadores de electrones*”, y, además, rebajan el sobrepotencial de formación del hidrógeno en su superficie. Si a estos efectos positivos se les añade la presencia de un agente de sacrificio que actúa como “*captador de huecos*”, la velocidad de recombinación de los pares fotodisociados disminuye enormemente. Todo esto en ausencia de oxígeno, ya que el oxígeno compite más eficientemente por los electrones que el ion hidrógeno (E.P. Melián et al., 2013; Ortega Méndez et al., 2014). Las diferentes etapas presentadas en el mecanismo detallado en el capítulo 1 de este documento, tienen escalas de tiempo distintas, así la fotodisociación ocurre rapidísimo, en femtosegundo (*fs*), mientras que la recombinación entre 10 a 100 nanosegundo (*ns*). La reducción directa a través de los electrones necesita tiempos mayores, milisegundo (*ms*) y las reacciones de oxidación directa por huecos están en el orden de los 100 *ns* (Rossetti, 2012). Los electrones necesitan, por tanto, ser mantenidos durante más tiempo, lo que se consigue atrapándolos con ayuda de las nanopartículas metálicas. Cuando un metal con un valor de la función trabajo apropiada se deposita sobre la superficie de un semiconductor, los fotoelectrones generados migran hacia el metal. Las barreras Schottky (Llinskii, Prulskij, Silva-Andradc, & Chúvcz, 1998) que se forman en la interfase metal-semiconductor, actúan como una eficiente trampa de electrones fotogenerados que evitan la recombinación. Los electrones, atrapados en las partículas metálicas, reducen a los iones hidrógeno (Rossetti, 2012).

A continuación se estudian los espectros FTIR de las microesferas calcinadas a 150°C (M150), 400°C (M400) y 630°C (M630) con platino y oro. Y, seguidamente se estudia el Ni tan sólo con la calcinada a 400°C ya que fue la de mayor actividad para ambos metales. Con objeto de ver el efecto que producen las partículas de estos metales en la superficie de TiO₂, se realizaron los interferogramas FTIR de dos porcentajes para cada metal. La razón de centrarnos en estos porcentajes en peso para el Pt fue que el 1%

se encuentra muy frecuentemente en bibliografía como porcentaje bastante bueno para producir hidrógeno y el 0.27% en peso fue elegido ya que en este trabajo tuvo mayor rendimiento que otros porcentajes. En el estudio para el Au, se escoge el 1.5% en peso ya que fue en todos los casos el más productivo y el 0.4% por ser aunque no el más productivo, sí el que se consideró óptimo teniendo en cuenta la relación de producción frente a la cantidad de metal empleado. Y para el estudio de las microesferas calcinadas a 400°C (M400) con impregnación de níquel, se escogen los dos porcentajes de mayor actividad en producción de hidrógeno dentro de esta serie modificada con dicho metal (0.38 y 0.75)%_{p/p}Ni.

En la Figura 6. 25 A, se observa que el efecto de la fotodeposición del 1% en peso de Pt no es igual para las microesferas obtenidas. Así, en el M400, se observa una disminución de la línea base del espectro infrarrojo al depositarle el metal, esta disminución, se hace más significativa en el caso del catalizador M630. Esto parece indicar que existe una transferencia de los electrones presentes en las trampas del TiO₂ a los orbitales vacíos 5*d* del Pt. Esta disminución de la línea base, va acompañada por una deshidratación completa en el caso del M630, cosa que no sucede tan intensamente en el caso del M400, donde se aprecia la banda del agua con menos intensidad, pero detectable. Por el contrario, en el caso del M150, se observa que la deposición del metal produce un aumento de la línea base, es decir, en este caso, parece que tiene lugar una transferencia entre los electrones de orbitales ocupados del Pt hacia los orbitales del TiO₂. Este efecto evidencia una posible influencia de las características claramente diferentes de los parámetros superficiales para estos materiales. Una menor área específica, caso del M400 y del M630, puede agregar de forma más eficiente las nanopartículas del metal, dando lugar a clústeres de mayor tamaño, lo que podría explicar el trasvase de los electrones desde las trampas térmicas poco profundas hacia los clústeres metálicos. Esta clara diferencia en la naturaleza de la superficie de estos materiales podría explicar, que la interacción del metal con la microesfera de TiO₂ sea diferente y, con ello, también es de prever que sea distinto su efecto sobre el proceso fotocatalítico.

En el caso de la fotodeposición de 0.27% en peso de Pt (Figura 6. 25 A), en todos los casos, la línea base se encuentra a absorbancias menores que las del semiconductor

CAPÍTULO 6.- Estudio, resultados y discusión del fotocatalizador con morfología de microesferas

sin metal, coincidiendo este hecho con el 1% en peso de las esferas M400 y M630 y con el aumento de la producción que esto conlleva, si se entiende, que este desplazamiento viene asociado a la transferencia de los electrones desde los orbitales ocupados del TiO₂ hacia los orbitales del Pt, con lo que se disminuye la recombinación, aumentando la actividad del semiconductor. Hay que destacar que, para el M150, la producción para el porcentaje 1% en peso es menor que para el 0.27% en peso, es decir, es fiel a su comportamiento distinto a los de mayor temperatura de calcinación a pesar de ser el que mayor producción obtuvo cuando no tenía metal en superficie.

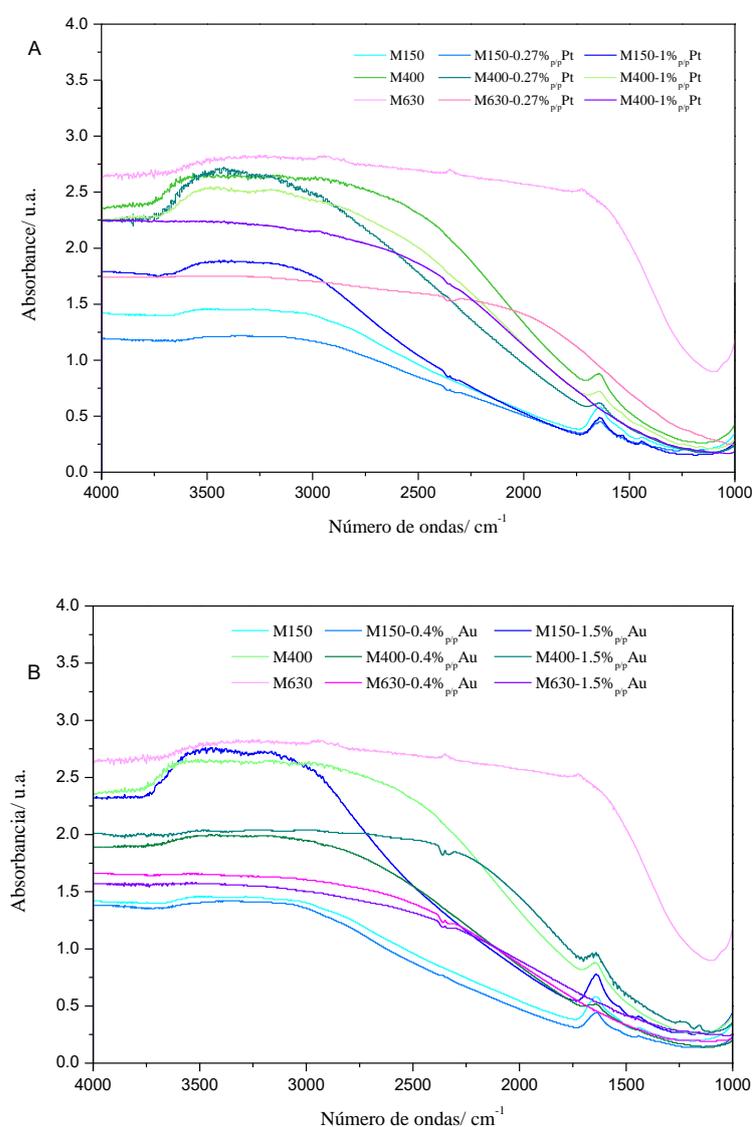


Figura 6. 25.-Espectro de FTIR de las microesferas calcinadas (150°C (serie Azul); 400°C (serie verde) y 630°C (serie rosa-violeta) iniciales y modificadas con Pt (A) y Au(B) después de la reacción.

En el caso de la fotodeposición con 0.4% y 1.5% en peso de Au (Figura 6. 25 B) el comportamiento fue similar que con Pt. En M150 con 1.5% en peso de Au, los agregados o nanopartículas de Au superficial transfieren electrones hacia las STE, esto se observa ya que existe un incremento de la línea base del correspondiente interferograma, esto favorece la presencia de agua adsorbida. Por el contrario, para los fotocatalizadores M400 y M630, se produce una transferencia de electrones hacia las partículas metálicas desde las STE que provocan el descenso de la línea base de sus correspondientes interferogramas, siendo el descenso más intenso para el caso de la muestra calcinada a 630°C, M630. Nuevamente se aprecia una completa pérdida en la intensidad de las bandas asignadas al agua en el caso del M630 y también, de forma significativa, en el caso del M400, lo que está de acuerdo con una mayor ocupación de los centros activos de la adsorción disociativa del agua por parte de los clústeres de Au. Esto último no sucede en el caso del M150, donde se aprecia un importante incremento en la intensidad de las bandas asignadas al agua adsorbida, probablemente debido a su mayor volumen de poro y área específica. Para el porcentaje de 0.4% en peso de Au, en todos los casos la línea base se encuentra a absorbancias mucho menores que la del semiconductor sin metal cumpliéndose el mismo planteamiento que lo ocurrido para el 0.27% en peso de Pt.

Seguidamente se expone el estudio realizado a estas microesferas modificadas superficialmente mediante impregnación con níquel. En la Figura 6. 26 se muestra que los interferogramas en los semiconductores a los que se le añade (0.38 y 0.75)% en peso de Ni en superficie. Al comparar los metalizados después de reacción, con el que no tiene este metal en superficie (antes de reacción), se observa como se produce un desplazamiento de la línea base hacia absorbancias menores, como se ha visto, este desplazamiento suele estar asociado a la transferencia de los electrones desde los orbitales ocupados del TiO₂ (STE) que se desplazan hacia los orbitales del metal, con lo que se disminuye la recombinación, aumentando la actividad del semiconductor.

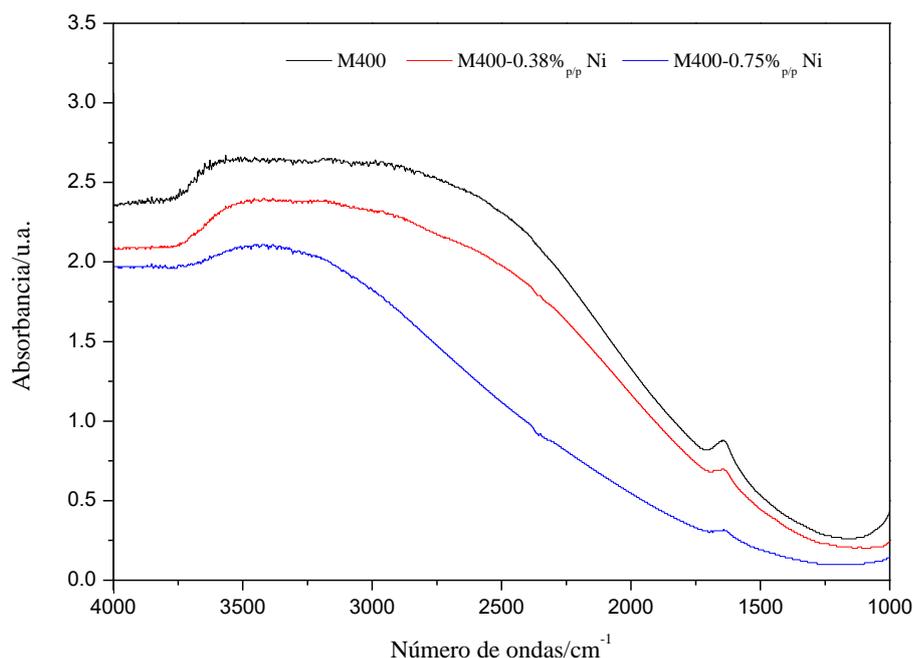


Figura 6. 26.- FTIR de las microesferas calcinadas a 400°C antes de reacción y modificada superficialmente con (0.38 y 0.75)% en peso de Ni después de reacción.

Para el análisis mediante la técnica FTIR de las microesferas calcinadas a 400°C modificada superficialmente con ambos metales a la vez (Pt y Ni), se ha escogido las microesferas M400-0.27%_{p/p}Pt-0.04%_{p/p} Ni, ya que, de todas las modificadas con ambos metales, tuvieron aproximadamente la misma actividad en producción de hidrógeno.

En la Figura 6. 27 se observa, como en el caso anterior, donde sólo se modificaba superficialmente con Ni, como se produce un desplazamiento de la línea base hacia absorbancias menores, como se ha visto, este desplazamiento suele estar asociado a la transferencia de los electrones desde los orbitales ocupados del TiO₂ (STE) que se desplazan hacia los orbitales del metal, con lo que se disminuye la recombinación, aumentando la actividad del semiconductor. Además, la adición de Pt, tal y como pasaba con la modificación superficial de las muestras de fotocatalizadores SG700, provocan una disminución en la intensidad de las señales correspondientes a la adsorción de agua, sobre todo en la banda de 1600 cm⁻¹.

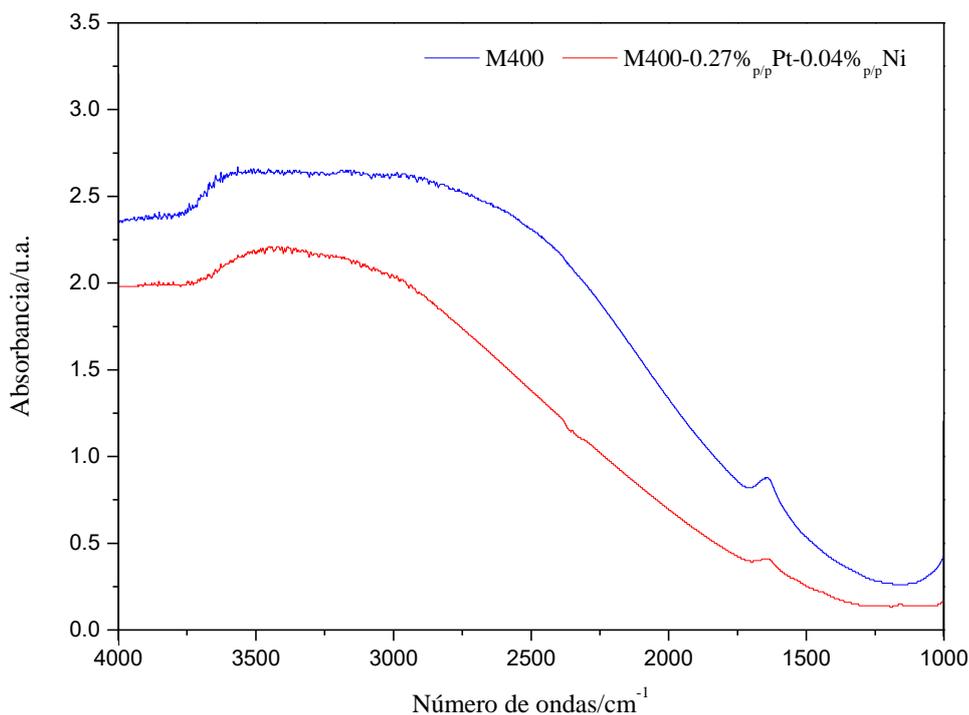


Figura 6. 27.- FTIR de las microesferas calcinadas a 400°C antes de reacción y modificada superficialmente con 0.27%_{p/p}Pt y 0.04%_{p/p}Ni después de reacción.

Con la finalidad de poder estudiar el estado químico de los elementos depositados en la superficie de los semiconductores se analizan las microesferas calcinadas a 400°C mediante la Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS). Para ellos se han realizado el estudio de los óptimos en actividad de producción de hidrógeno de las muestras modificadas con Pt, con Au, con Ni, y con la combinación de Pt-Ni.

En la Figura 6. 28 se presenta la región Pt (*4f*) formada por el doblete correspondiente a las señales de los picos $4f_{7/2}$ y $4f_{5/2}$ para el catalizador M400-0.27%_{p/p}Pt. La energía de enlace del Pt ($4f_{7/2}$), para el platino metálico, Pt⁰, se encuentra en valores cercanos a 70.5 eV (Murcia, Navío, & Hidalgo, 2012; Vorontsov, Savinov, & Zhensheng, 1999), mientras que las formas oxidadas (Pt⁴⁺/Pt²⁺) se encuentran en valores de energía de enlace cercanos a 75.5 eV y 72.4 eV, respectivamente (Vorontsov et al., 1999). Para este semiconductor, las señales son de muy baja intensidad, debido a la baja concentración del metal en muestra, sin embargo, la señal del $4f_{7/2}$ (60.91 eV) y la correspondiente señal del

CAPÍTULO 6.- Estudio, resultados y discusión del fotocatalizador con morfología de microesferas

$4f_{5/2}$ (73.86 eV) evidencian la presencia de Pt^0 en la muestra, no detectándose otras formas.

En la misma Figura 6. 28 se presenta la zona del oro para el catalizador M400-1.4%_{p/p}Au. La región del Au (4f) se caracteriza por un doblete correspondiente a las señales de los picos Au $4f_{7/2}$ y Au $4f_{5/2}$ con una separación de unos 3.7 eV (Jiang et al., 2010). El doblete correspondiente al oro metálico (Au^0) está localizado a energías de enlace cercanas a 84.0 eV para el Au $4f_{7/2}$ y 87.5 eV para el Au $4f_{5/2}$ (Herranz, Deng, Cabot, Liu, & Salmeron, 2011), mientras que el doblete de los estados oxidados del oro aparece a valores de energías de enlaces superiores (Au⁺ $4f_{7/2}$ (84.7 eV) y Au⁺³ $4f_{7/2}$ (85.2 eV)) (Dimitratos, Villa, Bianchi, Prati, & Makkee, 2006; Radnik, Mohr, & Claus, 2003). Para la muestra M400-1.5%_{p/p} Au se detecta este doblete correspondiente Au $4f_{7/2}$ y Au $4f_{5/2}$ con unas energías de enlace de (82.67 y 86.42) eV respectivamente confirmando la presencia de Au^0 en la muestra, sin detectarse otras formas.

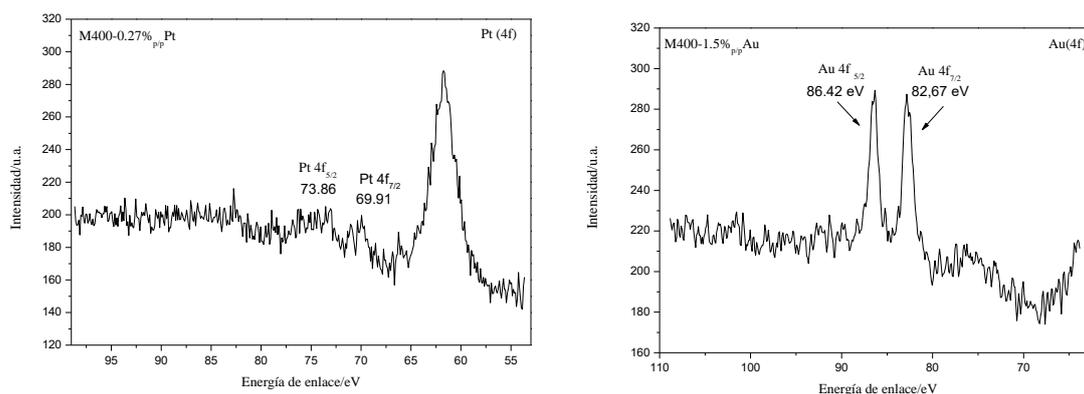


Figura 6. 28.- XPS de las microesferas calcinadas a 400°C modificadas con 0.27%_{p/p}Pt y 1.4%_{p/p}Au

En la Figura 6. 29 se muestra el espectro XPS del Ni 2p para la muestra M400-0.38%_{p/p}Ni. La región Ni 2p se caracteriza por cuatro picos en la zona entre 850-886 eV, de los cuales, dos de ellos, que se corresponden a los picos principales, situados a energías de enlace (855.36 eV) para el pico Ni $2p_{3/2}$ y de (873.3 eV) para el pico Ni $2p_{1/2}$. Los otros dos picos corresponden a picos satélites a valores de energías de enlace por encima de los principales. El pico Ni $2p_{3/2}$ puede atribuirse a especies NiO y/o a NiOOads (W. T. Chen et al., 2015; Helmer, 1972; Luna et al., 2016). El estudio por deconvolución ha permitido

establecer un pico muy próximo situado a 857.65 eV que, en principio, se pueden atribuir a especies de Ni^{3+} , (Biesinger et al., 2011). Por otro lado, no se observa señal a 852.3 eV lo que ratifica que no hay presencia de níquel metálico (Pompeo, Gazzoli, & Nichio, 2009).

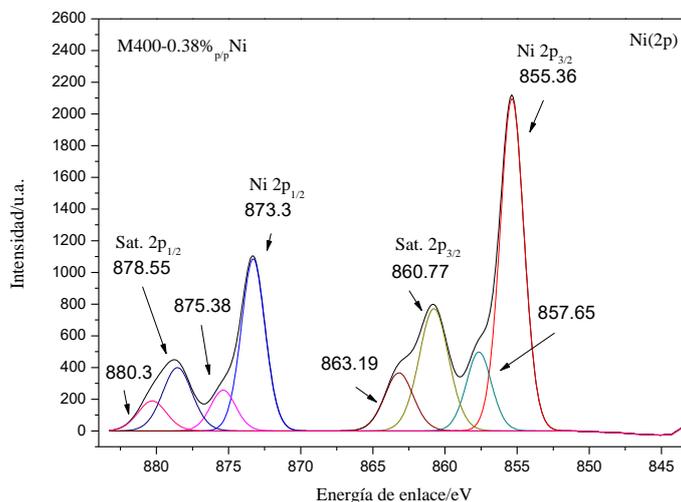


Figura 6. 29.- XPS de las microesferas calcinadas a 400°C modificadas con 0.38%_{p/p}Ni

En la Figura 6. 30 se muestra el estudio XPS del semiconductor M400-0.27%_{p/p}-0.04%_{p/p}Ni. En ella se observa como el níquel en la región Ni (2p) no pudo ser detectada, mostrándose el espectro donde solo se percibe ruido, sin poder determinar la existencia de algún pico que poder identificar, posiblemente debido a la poca cantidad de este metal en la muestra. Sin embargo, la región para el Pt (4f) si ha podido ser determinada.

La región Pt (4f) está formada por un doblete correspondiente a las señales de los picos 4f_{7/2} y 4f_{5/2}. La energía de enlace del Pt (4f)_{7/2}, para el platino metálico, Pt⁰, se encuentra en para valores cercanos a 70.5 eV (Murcia et al., 2012; Vorontsov et al., 1999), mientas que las formas oxidadas (Pt⁴⁺/Pt²⁺) se encuentran en valores de energía de enlace cercanos a 75.5 eV y 72.4 eV, respectivamente (Vorontsov et al., 1999). Para este semiconductor, tenemos señales para los dos picos, la señal del 4f_{7/2} (70.68 eV) y (73,86 eV) correspondiente a la señal del 4f_{5/2}, lo que hace evidente la presencia de Pt⁰ en la muestra.

CAPÍTULO 6.- Estudio, resultados y discusión del fotocatalizador con morfología de microesferas

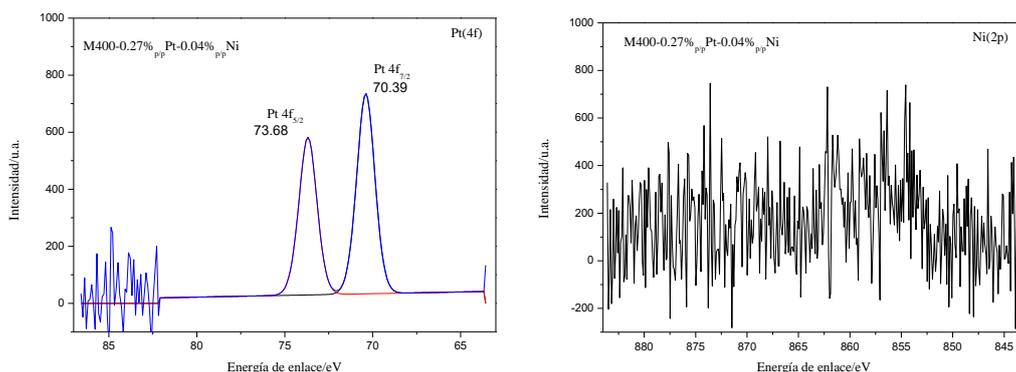


Figura 6. 30.- XPS de las microesferas calcinadas a 400°C modificadas con 0.27%_{p/p}Pt y 0.04%_{p/p}Ni

Para finalizar el estudio de caracterización, se han analizados los lixiviados metálicos de dos muestras, una de impregnación con Ni y otra con ambos metales. El análisis fue realizado una vez finalizado el ensayo fotocatalítico y alcanzado el equilibrio en oscuridad.

En la Tabla 6. 10 se recogen las concentraciones en ppb y, totales, en referencia a los isótopos que se indican en la tabla. Como se puede comprobar, al igual que para el capítulo anterior, las cantidades lixiviadas, son bastante bajas para ambos metales, siendo el máximo lixiviado para el Ni de 352.684 ppb (0.35 ppm) cuando se encuentra en compañía del Pt. De estos datos se deducen que la mayor cantidad de metal perdido, según análisis EDAX, se habrá perdido durante los lavados del semiconductor antes de realizar las experiencias.

Tabla 6. 10.-Concentraciones de lixiviado de níquel y platino para las microesferas

Muestra	⁶⁰ Ni /ppb	¹⁹⁵ Pt/ ppb
M400-0.38% _{p/p} Ni	6.598	-
M400-0.27% _{p/p} Pt -0.38% _{p/p} Ni	352.684	0.021

6.5 Conclusiones

Los fotocatalizadores sintetizados, con morfología de microesferas, dieron una de las tasas de producción de hidrógeno más altas para fotocatalizadores de TiO₂ sin modificaciones superficiales de todos los estudiados en esta Tesis Doctoral, $24.64 \pm 0.16 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$, incluso excediendo en 6 veces la tasa de producción promedio encontrada para las muestras ensayadas con el catalizador comercial Evonik P25.

La actividad fotocatalítica de las microesferas no modificadas en términos de producción de hidrógeno parece estar estrechamente relacionada con los parámetros estructurales, la hidroxilación de la superficie y el número de trampas electrónicas poco profundas.

En el caso de Au, la producción aumentó con la carga de metal, llegando a 1118.79 ± 3.86 a $1.5\% \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ con 1.5% en peso, mientras que con la incorporación de Pt esta tasa se duplicó con un contenido de metal 6 veces menor.

Las microesferas modificadas con Pt requieren la presencia de huecos en la superficie de TiO₂ para la adsorción del agente de sacrificio. La fotodeposición de una alta carga de platino da como resultado una disminución de huecos disponibles, con la consiguiente disminución en la adsorción de metanol y, por lo tanto, una reducción en la producción de hidrógeno. Esto explica porque la mayor producción de hidrógeno se logra con los catalizadores M400-Pt con una baja carga de Pt.

En el caso de las microesferas modificadas con Au, se encontró un aumento constante en la producción de hidrógeno a medida que aumentaba el porcentaje de Au. Con el fotocatalizador M400-Au, esto podría estar relacionado con un mecanismo diferente de fotorreformación catalítica de metanol en presencia de Au en lugar de Pt, basado, como sostienen algunos autores, en la adsorción del metanol en la partícula de Au. Esto permite una mayor disponibilidad para la adsorción de metanol que no sea en los huecos fotogenerados. Sin embargo, las vacantes de oxígeno deben estar disponibles para permitir que el agua regenere la superficie del semiconductor. Si las partículas de Au cubren toda la superficie del semiconductor o una parte importante de este, la producción de hidrógeno disminuirá o cesará lógicamente. La actividad de las

microesferas impregnadas con níquel, que sigue el mismo mecanismo que el Pt, es más baja que para los fotodepositados con Au o Pt, alcanzando su óptimo para 0.38% en peso de Ni.

Cuando las microesferas están modificadas juntamente con Pt y Ni, tanto si se fotodeposita primero como después, el resultado de la actividad es similar. Esto podría estar indicando que se están produciendo reacciones de reducción competitivas con la producción de hidrógeno, estos aceptores de fotoelectrones pueden que compitan con los iones hidronio, reduciendo la concentración de éstos, complicando la reacción de producción de hidrógeno. En este caso, tanto el Pt como el Ni, pueden aceptar fotoelectrones, el primero para portarlos y originar los procesos de reducción de especies, y el segundo para reducirse. En este último caso, los fotoelectrones compiten claramente con el proceso de producción de hidrógeno.

6.6 Trabajos citados

- Bahruji, H., Bowker, M., Davies, P. R., & Pedrono, F. (2011). New insights into the mechanism of photocatalytic reforming on Pd/TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 107(1–2), 205–209. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.07.015>
- Biesinger, M. C., Payne, B. P., Grosvenor, A. P., Lau, L. W. M., Gerson, A. R., & Smart, R. S. C. (2011). Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science*, 257(7), 2717–2730. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>
- Bowker, M., Millard, L., James, D., & Soares, J. (2004). Photocatalysis by Au Nanoparticles Reforming of Methanol 1.pdf, 3–6.
- Chen, T., Feng, Z., Wu, G., Shi, J., Ma, G., Ying, P., & Li, C. (2007). Mechanistic studies of photocatalytic reaction of methanol for hydrogen production on Pt/TiO₂ by in situ fourier transform IR and time-resolved IR spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(22), 8005–8014. <https://doi.org/10.1021/jp071022b>
- Chen, W. T., Chan, A., Sun-Waterhouse, D., Moriga, T., Idriss, H., & Waterhouse, G. I. N. (2015). Ni/TiO₂: A promising low-cost photocatalytic system for solar H₂ production from ethanol-water mixtures. *Journal of Catalysis*, 326, 43–53. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.03.008>
- Davydov A. (2003a). *Surface complexes of organic molecules*. (editor. M. spectroscopy of oxide catalyst surfaces. In: Sheppard NT, Ed.). John Wiley & Sons Ltd.
- Davydov A. (2003b). *The nature of oxide centers: spectra of oxide surfaces*. (editor. M. spectroscopy of oxide catalyst surfaces. Sheppard NT, Ed.). John Wiley & Sons Ltd.
- Dimitratos, N., Villa, A., Bianchi, C. L., Prati, L., & Makkee, M. (2006). Gold on titania: Effect of preparation method in the liquid phase oxidation. *Applied Catalysis A: General*, 311(1–2), 185–192. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.06.026>
- Dostanić, J., Lončarević, D., Pavlović, V. B., Papan, J., & Nedeljković, J. M. (2019). Efficient photocatalytic hydrogen production over titanate/titania nanostructures modified with nickel. *Ceramics International*, 45(15), 19447–19455.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.200>

Du, X., He, J., & Zhao, Y. (2009). Facile preparation of F and N codoped pinecone-like titania hollow microparticles with visible light photocatalytic activity. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(32), 14151–14158. <https://doi.org/10.1021/jp9056175>

Held, T. J., & Dryer, F. L. (1994). An experimental and computational study of methanol oxidation in the intermediate-and high-temperature regimes. *Symposium (International) on Combustion*, 25(1), 901–908. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(06\)80725-3](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80725-3)

Helmer, J. (1972). Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena: Preface. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 143(2-3 SPEC. ISS.), 41. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2004.10.010>

Herranz, T., Deng, X., Cabot, A., Liu, Z., & Salmeron, M. (2011). In situ XPS study of the adsorption and reactions of NO and O₂ on gold nanoparticles deposited on TiO₂ and SiO₂. *Journal of Catalysis*, 283(2), 119–123.

<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.06.022>

Hurum, D. C., Agrios, A. G., Gray, K. A., Rajh, T., & Marion C. Thurnauer. (2003). Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR. *J. Phys. Chem. B*, 107, 4545–4549.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1021/jp0273934>

Ibupoto, Z. H., Abbasi, M. A., Liu, X., Alsalhi, M. S., & Willander, M. (2014). The synthesis of NiO/TiO₂ heterostructures and their valence band offset determination. *Journal of Nanomaterials*, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/928658>

Jardiel, T., Calatayud, D. G., Rodríguez, M., Peiteado, M., Fernández-Hevia, D., & Caballero, A. C. (2013). Facile synthesis of hierarchical anatase microspheres. *Journal of Alloys and Compounds*, 551, 481–484.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.174>

Jiang, P., Porsgaard, S., Borondics, F., Kober, M., Caballero, A., Bluhm, H., ... Salmero, M. (2010). Room-temperature reaction of oxygen with gold: An in situ ambient-
266

- pressure x-ray photoelectron spectroscopy investigation. *Journal of the American Chemical Society*, 132(9), 2858–2859. <https://doi.org/10.1021/ja909987j>
- Litke, A., Hensen, E. J. M., & Hofmann, J. P. (2017). Role of Dissociatively Adsorbed Water on the Formation of Shallow Trapped Electrons in TiO₂ Photocatalysts. *Journal of Physical Chemistry C*, 121(18), 10153–10162. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b01151>
- Liu, S., Yu, J., & Jaroniec, M. (2010). Tunable photocatalytic selectivity of hollow TiO₂ microspheres composed of anatase polyhedra with exposed {001} facets. *Journal of the American Chemical Society*, 132(34), 11914–11916. <https://doi.org/10.1021/ja105283s>
- Liu, Z., Zhang, X., Nishimoto, S., Jin, M., Tryk, D. A., Murakami, T., & Fujishima, A. (2007). Anatase TiO₂ nanoparticles on rutile TiO₂ nanorods: A heterogeneous nanostructure via layer-by-layer assembly. *Langmuir*, 23(22), 10916–10919. <https://doi.org/10.1021/la7018023>
- Llinskii, A. V., Prulskij, T. A., Silva-Andradc, F., & Chúvcz, F. (1998). Visualización de la barrera Schottky en un semiconductor resistencia, 45(1hy), 97–107.
- Luna, A. L., Novoseltceva, E., Louarn, E., Beaunier, P., Kowalska, E., Ohtani, B., Colbeau-Justin, C. (2016). Synergetic effect of Ni and Au nanoparticles synthesized on titania particles for efficient photocatalytic hydrogen production. *Applied Catalysis B: Environmental*, 191, 18–28. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.008>
- Melián, E. Pulido, Suárez, M. N., Jardiel, T., Rodríguez, J. M. D., Caballero, A. C., Araña, J., ... Díaz, O. G. (2014). Influence of nickel in the hydrogen production activity of TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 152–153(1), 192–201. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.01.039>
- Melián, E.P., López, C. R., Méndez, A. O., Díaz, O. G., Suárez, M. N., Doña Rodríguez, J. M., ... Fernández Hevia, D. (2013). Hydrogen production using Pt-loaded TiO₂ photocatalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(27).

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.006>

Murcia, J. J., Navío, J. A., & Hidalgo, M. C. (2012). Insights towards the influence of Pt features on the photocatalytic activity improvement of TiO₂ by platinisation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 126, 76–85.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.07.013>

Ortega Méndez, J. A., López, C. R., Pulido Melián, E., González Díaz, O., Doña Rodríguez, J. M., Fernández Hevia, D., & Macías, M. (2014). Production of hydrogen by water photo-splitting over commercial and synthesised Au/TiO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, 439–452.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.09.029>

Panayotov, D. A., Desario, P. A., Pietron, J. J., Brintlinger, T. H., Szymczak, L. C., Rolison, D. R., & Morris, J. R. (2013). Ultraviolet and visible photochemistry of methanol at 3D mesoporous networks: TiO₂ and Au-TiO₂. *Journal of Physical Chemistry C*, 117(29), 15035–15049. <https://doi.org/10.1021/jp312583w>

Panayotov, D. A., & Yates, J. T. (2007). n-Type doping of TiO₂ with atomic hydrogen-observation of the production of conduction band electrons by infrared spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 436(1–3), 204–208.

<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.01.039>

Panayotov, D., & Yates, J. T. (2003). Electron exchange on TiO₂-SiO₂ photocatalysts during O₂ and organic molecule adsorption - The role of adsorbate electrophilicity. *Chemical Physics Letters*, 381(1–2), 154–162.

<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.09.004>

Pansri, S., Supruangnet, R., Nakajima, H., Rattanasuporn, S., & Noothongkaew, S. (2020). Band offset determination of p-NiO/n-TiO₂ heterojunctions for applications in high-performance UV photodetectors. *Journal of Materials Science*, 55(10), 4332–4344. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-04305-x>

Pompeo, F., Gazzoli, D., & Nichio, N. N. (2009). Stability improvements of Ni/ α -Al₂O₃ catalysts to obtain hydrogen from methane reforming. *International Journal of* 268

Hydrogen Energy, 34(5), 2260–2268.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.12.057>

Pulido Melián, E., Nereida Suárez, M., Jardiel, T., Calatayud, D. G., del Campo, A., Doña-Rodríguez, J. M., González Díaz, O. M. (2019). Highly photoactive TiO₂ microspheres for photocatalytic production of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(45), 24653–24666.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.230>

Radnik, J., Mohr, C., & Claus, P. (2003). On the origin of binding energy shifts of core levels of supported gold nanoparticles and dependence of pretreatment and material synthesis. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(1), 172–177.

<https://doi.org/10.1039/b207290d>

Rosseler, O., Shankar, M. V., Du, M. K. Le, Schmidlin, L., Keller, N., & Keller, V. (2010). Solar light photocatalytic hydrogen production from water over Pt and Au/TiO₂ (anatase/rutile) photocatalysts: Influence of noble metal and porogen promotion. *Journal of Catalysis*, 269(1), 179–190.

<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.11.006>

Rossetti, I. (2012). Hydrogen Production by Photoreforming of Renewable Substrates. *ISRN Chemical Engineering*, 2012, 1–21. <https://doi.org/10.5402/2012/964936>

Shen, Z., Xie, S., Fan, W., Zhang, Q., Xie, Z., Yang, W., ... Wang, Y. (2016). Direct conversion of formaldehyde to ethylene glycol: Via photocatalytic carbon-carbon coupling over bismuth vanadate. *Catalysis Science and Technology*, 6(17), 6485–6489. <https://doi.org/10.1039/c6cy01468b>

Szczepankiewicz, S. H., Colussi, A. J., & Hoffmann, M. R. (2000). Infrared spectra of photoinduced species on hydroxylated titania surfaces. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(42), 9842–9850. <https://doi.org/10.1021/jp0007890>

Thompson, T. L., & Yates, J. T. (2006). Surface science studies of the photoactivation of TiO₂ - New photochemical processes. *Chemical Reviews*, 106(10), 4428–4453. <https://doi.org/10.1021/cr050172k>

- Vorontsov, A. V., Savinov, E. N., & Zhensheng, J. (1999). Influence of the form of photodeposited platinum on titania upon its photocatalytic activity in CO and acetone oxidation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 125(1–3), 113–117. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(99\)00073-8](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(99)00073-8)
- Wang, J. G., Yang, Y., Huang, Z. H., & Kang, F. (2012). Interfacial synthesis of mesoporous MnO₂/polyaniline hollow spheres and their application in electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources*, 204, 236–243. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.12.057>
- Zhu, Z., Kao, C. T., Tang, B. H., Chang, W. C., & Wu, R. J. (2016). Efficient hydrogen production by photocatalytic water-splitting using Pt-doped TiO₂ hollow spheres under visible light. *Ceramics International*, 42(6), 6749–6754. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.047>

***CAPÍTULO 7 - ESTUDIO,
RESULTADOS Y DISCUSIÓN DEL
FOTOCATALIZADOR
NANOCINTAS***

Nereida Suárez Rodríguez

Tesis Doctoral | Universidad de Las Palmas de Gran Canaria

CAPÍTULO 7 - Estudio, resultado y discusión del fotocatalizador nanocintas	174
7.1 Introducción	174
7.2 Síntesis de las nanocintas	175
7.3 Reactividad e intermedios de reacción	176
7.3.1 Semiconductor modificado superficialmente con platino fotodepositado <i>in situ</i>	177
7.3.2 Semiconductor modificado superficialmente con níquel impregnado	178
7.3.3 Semiconductor modificado superficialmente combinando ambas técnicas, fotodeposición de platino e impregnación con níquel	178
7.3.4 Intermedios de reacción	180
7.4 Caracterización, resultados y discusión	183
7.5 Conclusiones	208
7.6 Trabajos citados	209

CAPÍTULO 7 - Estudio, resultado y discusión del fotocatalizador nanocintas

7.1 Introducción

En este capítulo se estudia el comportamiento en la actividad en producción de hidrógeno, así como la caracterización del semiconductor de TiO₂ con morfología de nanocintas. Para obtener dicho catalizador se parte de unas nanopartículas sintetizadas mediante el método sol-gel (Gonzalez et al., 2015; Rodriguez, Candal, Estrada, & Blesa, 2005). Seguido de una síntesis solvotermal con lo que se consigue transformar esas nanopartículas en nanocintas.

El semiconductor nanocintas obtenido tras este proceso solvotermal fue sometido a numerosos ensayos en los que se probó varias temperaturas de calcinación (400, 500, 600 y 700°C). Concluidos los ensayos se observó en el micro GC la existencia de actividad, pero no era posible cuantificarla, por lo que se le decidió fotodepositar con tres porcentajes en peso de platino a cada temperatura.

Tras los ensayos de las nanocintas fotodepositadas, se observa que de las cuatro temperaturas fotodepositadas, las nanocintas óptimas son las calcinadas a 600°C. Por ello, se escoge éste para modificarlo superficialmente con níquel, así como estudiar la sinergia entre ambos (Pt y Ni) y probar su actividad (González Díaz, 2015).

Teniendo en cuenta el largo proceso para la obtención de estas nanocintas y la poca cantidad obtenida en cada síntesis, se decide que en este caso, la modificación superficial para fotodepositar platino se va a realizar mediante un proceso *in situ* en el propio reactor de producción de hidrógeno, ya que se ha comprobado por otros trabajos realizados, en este centro, que para el platino es tan efectiva como realizarla previamente, *ex situ* (Acosta, 2014; Arminda González Santana, 2017). Por otro lado, la impregnación de níquel se seguirá realizando con el mismo método seguido hasta el momento (*ex situ*).

Finalmente, se realiza un breve estudio de sinergia de ambos metales, donde se fotodeposita *ex situ* 0.27%_{p/p}Pt y se impregna 0.15%_{p/p}Ni y a la inversa, donde usando las mismas cantidades de los metales, primero se impregna con Ni y seguidamente se fotodeposita *ex situ* con Pt. Este mismo proceso se intenta, pero añadiendo ambos metales a la vez *in situ* en el propio reactor de producción de hidrógeno.

Al realizar el estudio de su actividad tanto sin metal como al añadir metal, se obtiene que los resultados en producción de hidrógeno son los más bajos de todos los

semiconductores ensayados en esta Tesis Doctoral. Por su puesto, las nanocintas fueron sometidas a distintas técnicas analíticas y de caracterización para estudiar y entender el comportamiento de este semiconductor.

7.2 Síntesis de las nanocintas

El procedimiento seguido se detalla en el capítulo 3 de este documento. Este consiste en la síntesis sol-gel, la cual es calcinada a 700°C ya que se basa en el fotocatalizador (SG700) ensayado anteriormente (Melián et al., 2013; Portillo, 2013). Se decide partir de este semiconductor ya estudiado, no sólo por los buenos resultados obtenidos en su estudio, sino que se comprobó durante la realización de muchos ensayos que si se partía de un catalizador calcinado previamente las nanocintas que se obtenían eran mucho más efectivas con respecto a la actividad en producción de hidrógeno. Por tanto, se sintetiza un “stock” de este catalizador (SG700), pues se quería comenzar las experiencias partiendo de un semiconductor lo más homogéneo posible. A continuación, a partir de este sol-gel se lleva a cabo la síntesis solvotermal (ST).

Las nanocintas sintetizadas mediante el proceso descrito en el capítulo 3, han sido denominadas *H7NB* seguidas de la temperatura a la que han sido calcinadas tras el tratamiento solvotermal (*H7NB400*, *H7NB500*, *H7NB600*, *H7NB700*). Para las nanocintas calcinadas a cuatro temperaturas, el hidrógeno se detectó en el equipo, pero la señal fue insuficiente para ser cuantificado, en el micro GC, por tanto, se les aplicó un depósito metálico superficial de platino mediante fotodeposición *in situ*. Los depósitos metálicos fueron de 0.27%_{p/p} Pt, 0.53%_{p/p} Pt y 0.80%_{p/p} Pt para cada una de las temperaturas anteriores, quedando identificadas de la siguiente forma (*H7-NB(T^acal.)-%_{p/p} Pt*). Los resultados devueltos por el cromatógrafo revelan que, las nanocintas con mayor rendimiento son las calcinadas a 600°C. Y dentro de los porcentajes en peso de Pt, el mejor fue el menor de ellos (0.27%_{p/p}Pt), no solo para las calcinadas a 600°C sino para todas las temperaturas ensayadas.

Una vez visto que la temperatura de 600°C fue la que obtuvo mejores resultados para los porcentajes de platino estudiados, se realiza un estudio añadiendo un depósito superficial de níquel mediante la técnica de impregnado. Para este caso, los porcentajes de níquel empleados fueron (0.15%_{p/p} Ni, 0.38%_{p/p} Ni, y 0.6%_{p/p} Ni). Estas nanocintas fueron llamadas con la misma nomenclatura que para el platino, pero sustituyendo el metal Pt por Ni, (*H7-NB(T^acal.)-%_{p/p} Ni*).

Además, se realiza un pequeño estudio del orden de deposición de ambos metales escogiendo los porcentajes que mejor habían funcionado, 0.27%_{p/p} Pt y 0.15%_{p/p} Ni. Ambas deposiciones se realizaron fuera del sistema de reacción. De este estudio se concluyó que, cuando se usan los dos metales a la vez, para estas nanocintas, era mejor impregnar y luego fotodepositar. Sin embargo, en general, los mejores resultados del estudio se obtienen para las nanocintas calcinadas a esta temperatura (600°C) y modificadas con 0.27%_{p/p} Pt, mientras que las impregnadas con Ni devuelven los peores resultados del estudio.

Por último y como prueba extraordinaria, se decidió añadir ambos metales *in situ*, y que los metales se redujesen sobre la superficie de las nanocintas en la propia reacción de producción de hidrógeno. Normalmente para depositar en Ni en la superficie del TiO₂, se utiliza el método de impregnación o reducción química, pero no fotodeposición, aunque ya algunos autores han publicado datos usando esta técnica con el Ni (Rodríguez, Valenzuela, Pola, Tiznado, & Poznyak, 2012). Para esta prueba, primeramente, se añade al catalizador nanocintas, 0.27%_{p/p} Pt con 0.15%_{p/p} Ni, y se continua con la reacción de producción de hidrógeno empleada, usando como agente de sacrificio el metanol, e iluminando durante 24 horas con agitación. En este caso, se obtuvo mejor resultado que cuando se fotodepositó y luego se impregnó *ex situ*, pero peor que a su inversa. Así que se decide repetir, pero añadiendo más cantidad de níquel (0.38%_{p/p} Ni), por probar si producía cambios en la producción. Hay que mencionar que se decidió variar el níquel y no el platino, simplemente porque el platino había dado mejores resultados que el Ni. El resultado obtenido en esta experiencia fue que al añadir más cantidad de Ni, la producción de hidrógeno mengua. En los siguiente apartados se detallan cada uno de los proceso llevado a cabo con más detalle.

7.3 Reactividad e intermedios de reacción

En este apartado se exponen los resultados obtenidos primeramente de las nanocintas fotodepositadas *in situ* con tres porcentajes en peso de platino, seguido del estudio de la impregnación de este semiconductor con tres porcentajes en peso de níquel, y finalmente se expone un breve estudio de la sinergia de ambos metales.

7.3.1 Semiconductor modificado superficialmente con platino fotodepositado *in situ*

La fotodeposición de platino de este semiconductor se realiza de forma *in situ*, ya que con cada síntesis se obtiene muy poca cantidad de semiconductor y para el proceso de fotodeposición *ex situ* seguido en la tesis se estaba partiendo de 2 g.

Los fotocatalizadores modificados superficialmente con platino *in situ*, denominados H7-NB($T^{cal.}$)-%_{p/p} Pt, como ya se ha mencionado, se estudian para cuatro temperaturas y con tres porcentajes de platino (0.27%_{p/p} Pt, 0.53%_{p/p} Pt y 0.80%_{p/p} Pt). Estas fueron ensayadas varias veces, y se muestra el promedio de los resultados obtenidos en la Figura 7. 1. El fotocatalizador que alcanzó mayor actividad fue el calcinado a 600°C en cualquiera de los porcentajes, alcanzando su óptimo en el menor de los porcentajes de platino con $897.09 \pm 16.45 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ lo que equivale aproximadamente a $4024 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ cuando se ensaya para un gramo de catalizador. Es importante destacar que para las cuatro temperaturas el mejor porcentaje que funciona es el 0.27% en peso de platino, alcanzando, en cada una de las series, el máximo de producción.

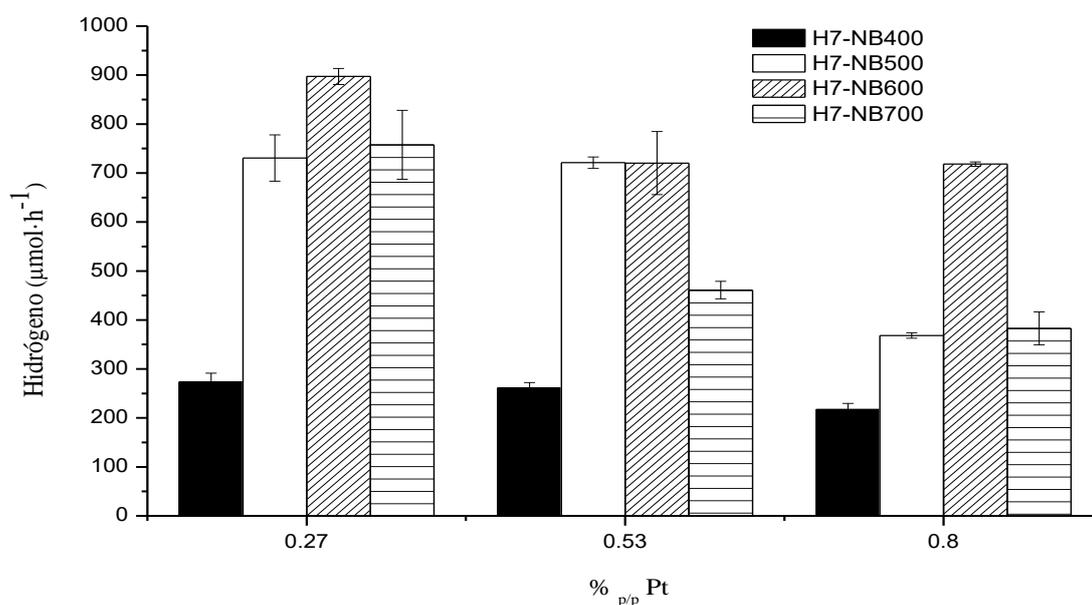


Figura 7. 1.-Producción de hidrógeno de las nanocintas a diferentes temperaturas de calcinación y varios porcentajes en peso de platino (%_{p/p} Pt: 0.27;0.53;0.80).

7.3.2 Semiconductor modificado superficialmente con níquel impregnado

Las muestras de las nanocintas calcinadas a 600°C y modificadas superficialmente con níquel, denominadas $H7-NB(T^{cal.})-\%_{p/p} Ni$, fueron impregnadas con tres porcentajes distintos de níquel (0.15%_{p/p} Ni, 0.38%_{p/p} Ni, y 0.6%_{p/p} Ni). Los resultados obtenidos, en esta serie modificada con níquel, son valores bastante bajos y similares entre ellos, pero por destacar uno de ellos, se podría decir que, el óptimo se obtuvo en las nanocintas con menor cantidad de níquel impregnado con 0.15%_{p/p} Ni ($132.22 \pm 7.00 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$). Como se puede observar en la Figura 7. 2, la producción es bastante pareja para los tres porcentajes, aunque desciende muy ligeramente a medida que aumenta la cantidad del níquel. Estos resultados fueron mucho más bajos que los obtenidos con el platino.

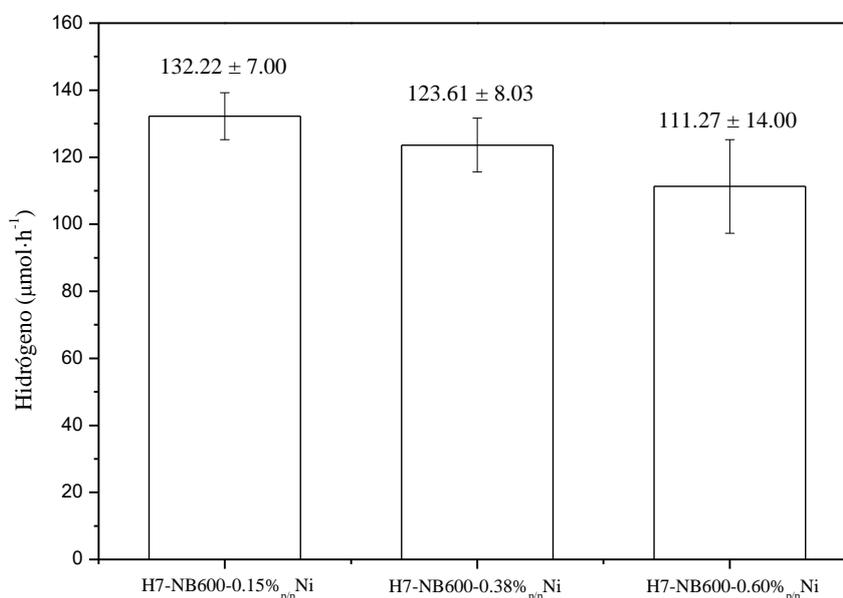


Figura 7. 2.-Producción de hidrógeno de las nanocintas calcinadas a 600°C e impregnadas con tres porcentajes en peso de níquel (%_{p/p} Ni: 0.15;0.38;0.6).

7.3.3 Semiconductor modificado superficialmente combinando ambas técnicas, fotodeposición de platino e impregnación con níquel

Las nanocintas para el estudio sinérgico fueron calcinadas a 600°C y modificadas superficialmente con 0.27%_{p/p} Pt y 0.15%_{p/p} Ni por ser estos porcentajes los que mejores resultados presentaron. Se fotodepositó platino (0.27%_{p/p} Pt) de forma *ex situ* y, a continuación, se impregnó con níquel 0.15%_{p/p} Ni, éstas fueron denominadas como *H7-*

NB600- 0.27%_{p/p} Pt-0.15%_{p/p} Ni - *ex situ*. Seguidamente se realizó la inversa de este proceso, donde las nanocintas calcinadas a 600°C, fueron impregnadas con Ni (0.15%_{p/p} Ni) y luego fotodepositadas *ex situ* con platino con 0.27%_{p/p} Pt, denominadas (H7-NB600-0.15%_{p/p} Ni-0.27 %_{p/p}Pt - *ex situ*). Tras evaluar la actividad de estos dos semiconductores se deduce que ambas actividades son significativamente eficientes, pero las nanocintas funcionaron mejor añadiendo primero el níquel, y posteriormente el platino *ex situ*, donde su actividad fue de $643.71 \pm 9.01 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$, y de $312.06 \pm 9.38 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ para su inversa (fotodeposición *ex situ* seguido de impregnación).

Tras estos resultados se decide observar el comportamiento del semiconductor cuando ambos metales son añadidos *in situ* en el reactor y que los metales se redujesen sobre la superficie de las nanocintas en la propia reacción de producción de hidrógeno. Esto se prueba añadiendo 0.27%_{p/p} Pt junto a 0.15%_{p/p} Ni, obteniendo en este caso, una pequeña mejora en el resultado ($326.96 \pm 11.81 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$) si se compara con las que se fotodepositaron *ex situ* y luego se impregnaron, pero peor que a su inversa (níquel impregnado seguido de fotodeposición *ex situ* de platino).

Viendo estos resultados (Figura 7. 4), se decide repetir el proceso, pero añadiendo más cantidad de níquel (0.38%_{p/p} Ni) por probar si producía cambios en la producción, pero en este caso, la actividad desciende notablemente ($132.82 \pm 4.69 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$). A medida que comienza el experimento de 24 horas con agitación continua se observa como durante las primeras horas del ensayo la producción evoluciona favorablemente, pero aproximadamente a partir de las tres horas la producción comienza a descender. Ya que, en este segundo caso, con mayor cantidad de Ni, el catalizador se deposita en las paredes del reactor quedando adherido e impidiendo el paso de luz hacia la suspensión (Figura 7. 3), lo que supone, como es lógico, un descenso de la tasa de producción horaria de hidrógeno. Además, se tuvo muchos problemas en el intento de recuperar el semiconductor por lo que éste semiconductor, a diferencia del primero, no se pudo rescatar para realizar los análisis con las técnicas de caracterización en la que se necesitaban las muestras en forma de polvo. Con este ensayo se descartó la opción de seguir con las pruebas mediante este método, ya que se estaba perdiendo catalizador.



Figura 7. 3.-Reactor con SG700-0.27%_op/pPt-0.38%_op/pNi, en el que se quedó pegado el fotocatalizador al vidrio y no pudo ser recuperado.

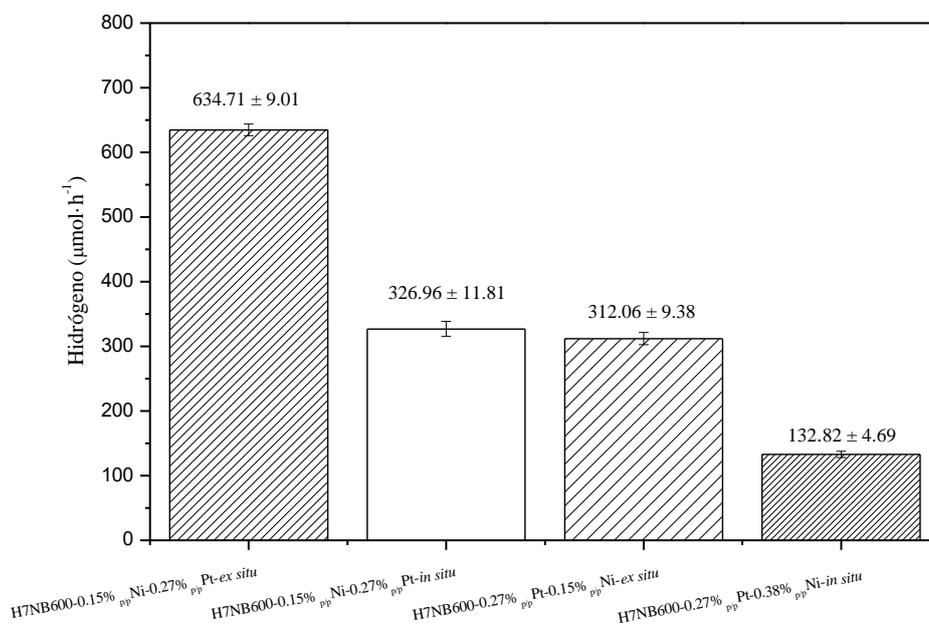


Figura 7. 4.-Comparativa de la producción de hidrógeno independientemente del orden de modificación de la superficie de las nanocintas calcinadas a 600°C fotodepositadas con Pt e impregnadas con Ni tanto “ex situ” como “in situ”.

7.3.4 Intermedios de reacción

Los intermedios de reacción líquidos, debido a la degradación del metanol utilizado, como agente de sacrificio, se encuentran en concordancia con la producción de hidrógeno, siendo valores más altos en aquellos semiconductores más activos en la producción de hidrógeno. Las tasas generales de formaldehído en las reacciones donde el metal añadido

fue el platino se encuentran entre 1400-3900 ppm siendo esta última la más alta y correspondiente al del semiconductor más productivo de la serie el H7NB600-0.27%_{p/p} Pt. Las tasas de éste subproducto de reacción, para los semiconductores modificados con níquel, se encuentran entre 1200-1300 ppm. Teniendo en cuenta que fue el semiconductor menos activo concuerda mucho con los resultados. Y respecto a los semiconductores modificados superficialmente con ambos metales, platino y níquel, la tasa de formaldehído ronda los 1300-3500 ppm.

Por otro lado, las tasas de ácido fórmico son mucho más bajas, como era de esperar, ya que este compuesto se trata de un subproducto del formaldehído. Para la serie de semiconductores que contiene platino en superficie, las tasas fluctúan entre 5-15 ppm. Para las modificadas con níquel el valor se encuentra entre 1.5-1.8 ppm y para los semiconductores que contienen platino y níquel en superficie ronda entre 4-15 ppm, valor muy similar al que solo contiene platino fotodepositado.

Tabla 7. 1.-Intermedios de reacción líquidos de los semiconductores fotodepositados con platino

Semiconductor	Ácido Fórmico / ppm	Formaldehído/ ppm
H7-NB400-0.27% _{p/p} Pt	5.35 ± 0.17	1798.59 ± 30.63
H7-NB400-0.53% _{p/p} Pt	9.98 ± 0.21	1527.26 ± 13.13
H7-NB400-0.80% _{p/p} Pt	5.41 ± 0.25	1448.49 ± 18.96
H7-NB500-0.27% _{p/p} Pt	11.48 ± 0.21	2319.37 ± 2.92
H7-NB500-0.53% _{p/p} Pt	14.45 ± 0.86	1066.30 ± 4.37
H7-NB500-0.80% _{p/p} Pt	9.43 ± 0.05	2069.92 ± 16.05
H7-NB600-0.27% _{p/p} Pt	7.56 ± 0.33	3863.46 ± 148.79
H7-NB600-0.53% _{p/p} Pt	9.66 ± 0.23	3041.45 ± 141.49
H7-NB600-0.80% _{p/p} Pt	4.53 ± 0.08	1655.20 ± 28.59
H7-NB700-0.27% _{p/p} Pt	7.96 ± 0.82	1827.43 ± 1.46
H7-NB700-0.53% _{p/p} Pt	10.81 ± 0.23	1770.88 ± 13.13
H7-NB700-0.80% _{p/p} Pt	5.50 ± 0.35	1992.61 ± 75.85

Tabla 7. 2.-Intermedios de reacción líquidos de los semiconductores impregnados con níquel

Semiconductor	Ácido Fórmico / ppm	Formaldehído/ ppm
H7-NB600-0.15% _{p/p} Ni	1.52 ± 0.17	1293.86 ± 1.46
H7-NB600-0.38% _{p/p} Ni	1.53 ± 0.04	1320.12 ± 14.58
H7-NB600-0.60% _{p/p} Ni	1.78 ± 0.03	1266.15 ± 4.38

Tabla 7. 3.-Intermedios de reacción líquidos de los semiconductores fotodepositados con platino e impregnados con níquel

	Semiconductor	Ácido Fórmico / ppm	Formaldehído/ ppm
In situ	H7NB600 -0.15% _{p/p} Ni- 0.27% _{p/p} Pt	4.24 ±0.18	3471.78 ± 29.17
In situ	H7NB600-0.27% _{p/p} Pt-0.38% _{p/p} Ni	15.44 ± 0.26	1340.54 ± 1.46
Ex situ	H7NB600-0.27% _{p/p} Pt-0.15% _{p/p} Ni	10.38 ± 0.19	1827.08 ± 5.23
Ex situ	H7NB600-0.15% _{p/p} Ni-0.27% _{p/p} Pt	12.87 ± 0.98	1782.30 ± 4.32

En el estudio de las nanocintas, se ha podido hacer el seguimiento de los intermedios de reacción en fase gaseosa, ya que, para los ensayos de este fotocatalizador se utilizó el microcromatógrafo de gases (490 Micro-GC). Los intermedios de reacción gaseosos detectados fueron: metano y etano. Hay que destacar que la aparición de los hidrocarburos metano y etano, implican la aparición de intermedios que proceden de la reducción del agente de sacrificio, por lo que son competidores de la reducción a hidrógeno, que es la que interesa en el proceso. Los flujos molares de metano y etano al cabo de las 8 horas de experiencia ascendían en general entre 178 - 198 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ de flujo molar y 88 - 118 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$, respectivamente. Prácticamente no se detectó CO₂ lo que sugiere una mineralización muy escasa del metanol. Respecto al monóxido de carbono, CO, fue indetectable para todos los casos.

En la Tabla 7. 4 se exponen los valores promedios de los intermedios de reacción gaseosos a destacar. Se separan por grupos, según condiciones de temperatura de calcinación y modificaciones superficiales con metales. En esta tabla, se muestran los resultados promedio de los semiconductores agrupados, en la primera columna, se expone el promedio de los calcinados a 400, 500, 600 y 700°C (*H7NBT^a*). En la segunda columna, los modificados superficialmente con 0.27; 0.53 y 0.8 % en peso de platino (*H7NB600-*

Pt). En la tercera los modificados mediante impregnación con 0.15; 0.38 y 0.6 % en peso de níquel (*H7NB600-Ni*) y finalmente los modificados superficialmente con ambos metales (*H7NB600-Pt-Ni*).

Tabla 7. 4.-Datos promedio de los gases intermedios de reacción del semiconductor nanocintas

	H7NBT ^a / μmoles·h ⁻¹	H7NB600-Pt/ μmoles·h ⁻¹	H7NB600-Ni/ μmoles·h ⁻¹	H7NB600-Pt-Ni/ μmoles·h ⁻¹
CH ₄	178.73	184.53	185.35	198.58
CO	0.00	0.00	0.00	0.00
CO ₂	0.00	1.71	0.00	0.32
C ₂ H ₆	114.36	117.63	102.97	88.69

7.4 Caracterización, resultados y discusión

Las medidas de superficie específica y distribución de tamaño de poro BET se realizaron mediante absorción/desorción de N₂ a 77K utilizando el equipo Micromeritics ASAP 2420. Las medidas realizadas en este equipo se realizaron mediante la colaboración con la Universidad de Sevilla. Al no disponer de este equipo en nuestras instalaciones, estas muestras se enviaron a Sevilla para ser analizadas. Como no existía la posibilidad de enviar a caracterizar todos los semiconductores sintetizados, se enviaron aquellas muestras que se consideraron que podían ofrecer más información sobre esta serie de catalizadores. Éstas fueron, las muestras de las nanocintas calcinadas a las cuatro temperaturas, de la serie modificada con platino se analizó la de 0.27% en peso de platino, para la serie modificada con níquel se escogieron 0.15 y el 0.38% en peso de Ni, el primero por ser el más activo, y el segundo por ser el valor intermedio de los tres porcentajes ensayados. Y para las nanocintas con los dos metales se probó el H7NB600-0.15%_{p/p} Ni-0.27%_{p/p} Pt *ex situ*, combinando los dos porcentajes de mayor actividad.

La Tabla 7. 5, muestra que en la serie de catalizadores calcinados a diferentes temperaturas (400, 500, 600 y 700°C), a medida que aumenta la temperatura de calcinación descende su área superficial, así como el volumen de poro del semiconductor. La distribución de volumen de poro se presenta en la (Figura 7. 5) y se observa que a medida que aumenta la temperatura, se produce un desplazamiento del diámetro de poro más probable a mayores valores, desde 3 a 5 nm.

Tabla 7. 5 – Superficie y volumen de poro de los semiconductores nanocintas a diferentes temperaturas de calcinación

Muestras	Área superficial/ m ² ·g ⁻¹	Volumen de poro/ cm ³ ·g ⁻¹
H7NB400	34.0	0.121
H7NB500	32.3	0.129
H7NB600	23.6	0.098
H7NB700	16.0	0.049

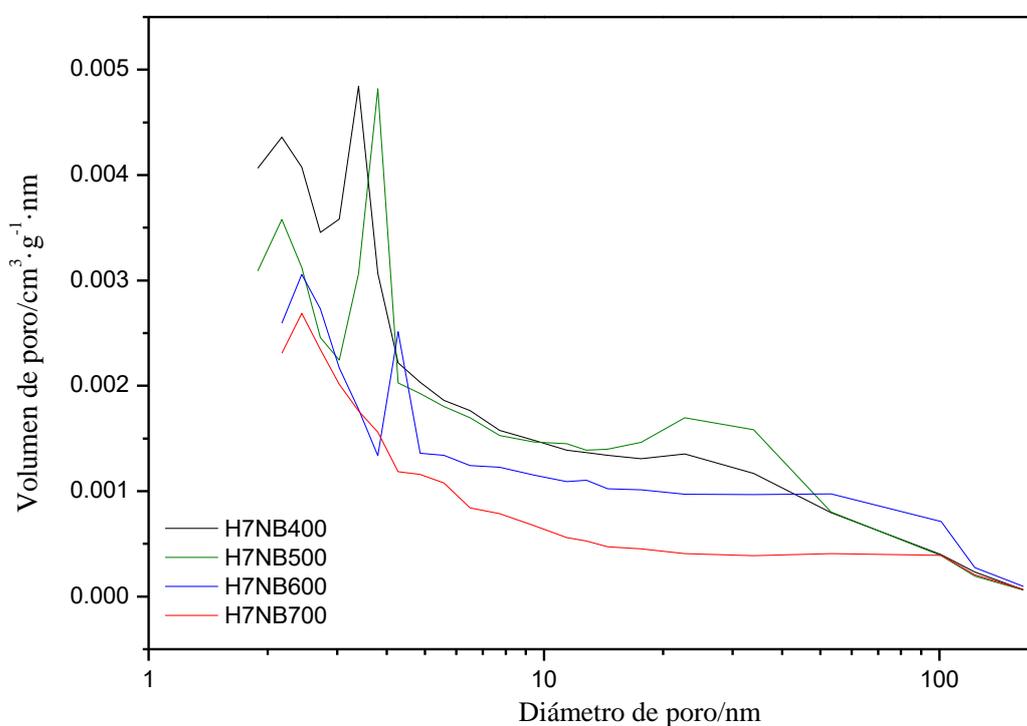


Figura 7. 5.-Distribución de tamaño de poro de catalizadores H7NB400, H7NB500, H7NB600 y H7NB700.

En la Tabla 7. 6, se exponen los datos de superficie y volumen de poro de las nanocintas calcinados a 600°C modificadas con metales.

Tabla 7. 6 - Superficie y volumen de poro de las nanocintas calcinados a 600°C y modificados superficialmente con metales.

Muestras	Área superficial/ m ² ·g ⁻¹	Volumen de poro/ cm ³ ·g ⁻¹
H7NB600-0.27% _{p/p} Pt	33.3701	0.1502
H7NB600-0.15% _{p/p} Ni	37.6020	0.080
H7NB600-0.38% _{p/p} Ni	30.0482	0.1127
H7NB600-0.15% _{p/p} Ni-0.27% _{p/p} Pt	25.7098	0.1236

En general si se comparan estos valores con los de las nanocintas H7NB600 sin metalizar, todos los metalizados tienen un área superficial mayor que éste. El volumen de poro de toda la serie es muy similar, destacando solamente que para el que contiene 0.15%_{p/p} Ni es algo más baja que el resto, incluyendo el propio H7NB600 sin metalizar. No podemos atribuir estos cambios con total seguridad al efecto del metal, ya que en la propia síntesis del TiO₂ base hay una cierta dispersión en estas magnitudes. Sin embargo, la distribución de volumen de poro tiene una forma similar para todos los catalizadores con un diámetro de poro más probable entre 4 y 5 nm (Figura 7. 6).

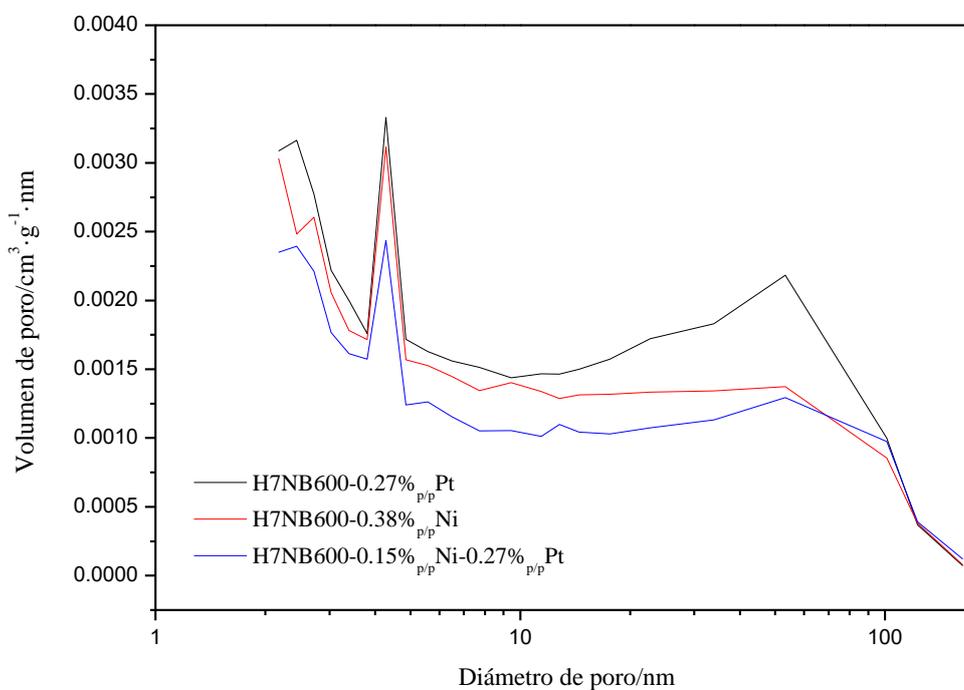


Figura 7. 6.- Distribución de tamaño de poro de catalizadores H7NB600 metalizados con Pt y Ni

En la Tabla 7. 7, se exponen los datos DRX obtenidos para las nanocintas calcinadas a las cuatro temperaturas (400, 500, 600 y 700°C) sin modificación superficial.

Tabla 7. 7.-DRX de las nanocintas calcinadas a 400, 500, 600 y 700°C

Fotocatalizador	Monoclínica/%	Anatasa/%	Rutilo/ %	T. cristal de monoclínica/ nm	T. cristal de anatasa/ nm	T. cristal de rutilo/ nm
H7NB400	100	-	-	19	-	-
H7NB500	100	-	-	18	-	-
H7NB600	67.9	32.1	-	21	26	-
H7NB700	-	99	1	-	44	73

En general, en las figuras donde se expone cada DRX de las nanocintas, se observa como a medida que aumenta la temperatura de calcinación, la fase TiO₂ (β) monoclínica (Chenchana et al., 2019; Cheng et al., 2020), es muy clara para los calcinados a 400 y 500°C, distinguible como dos picos en el ángulo 2θ en torno a 15°, mientras que para 600°C la intensidad de esos mismos picos decrece, a la vez que aparece el pico principal de anatasa situado en torno a 25°. Para el fotocatalizador calcinado a 700°C, estos picos principales correspondientes a la fase monoclínica desaparecen, formándose las fases de anatasa y rutilo del TiO₂. Respecto a la cristalinidad de los fotocatalizadores, ésta va en aumento a medida que aumenta la temperatura, siendo de 39.6% para la calcinadas a 400°C y de 76.5% para la temperatura de 700°C. A continuación, se hace un estudio más amplio para las nanocintas para cada temperatura.

En las nanocintas calcinadas a 400 y 500°C se observa como únicamente se ha podido detectar la fase monoclínica para ambos semiconductores, ya que a estas temperaturas no se encontraron señales correspondientes a la fase anatasa o rutilo. El resto de los picos no identificados se pueden atribuir a dióxido de titanio en morfología cúbica, hexagonal o triclínica, pero sin poder garantizar su asignación. El tamaño promedio del dominio del cristalito fue calculado por Scherrer usando el pico de orientación (0.2.0). Ambas cuentan con una tamaño de cristal similar, siendo para la muestra a 400°C de 19 nm y de 18 nm para la muestra calcinada a 500°C. Los espectros DRX de estas nanocintas se muestran en la Figura 7. 7 para las calcinadas a 400°C y, en la Figura 7. 8 para las calcinadas a 500°C.

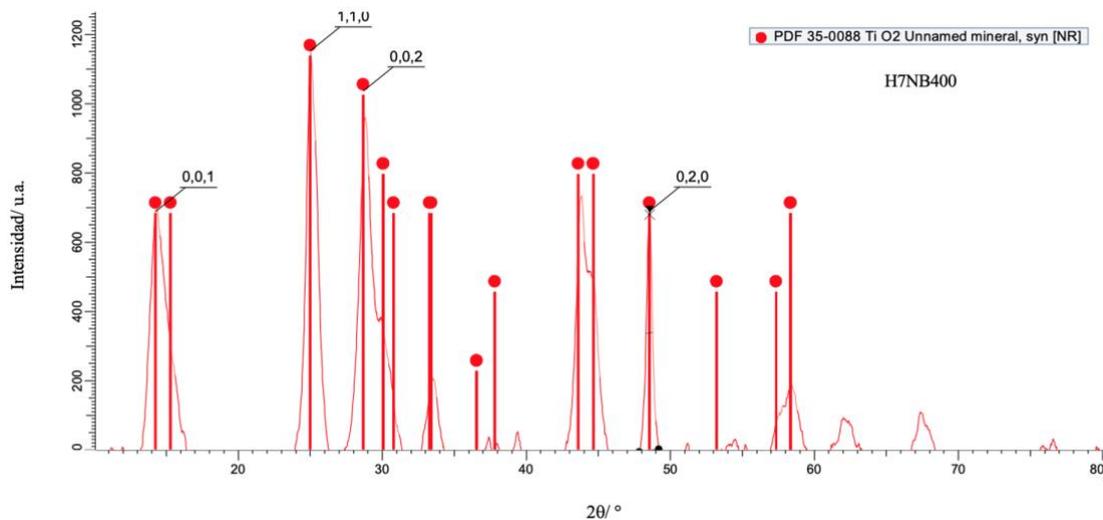


Figura 7. 7.-DRX de las nanocintas H7NB400

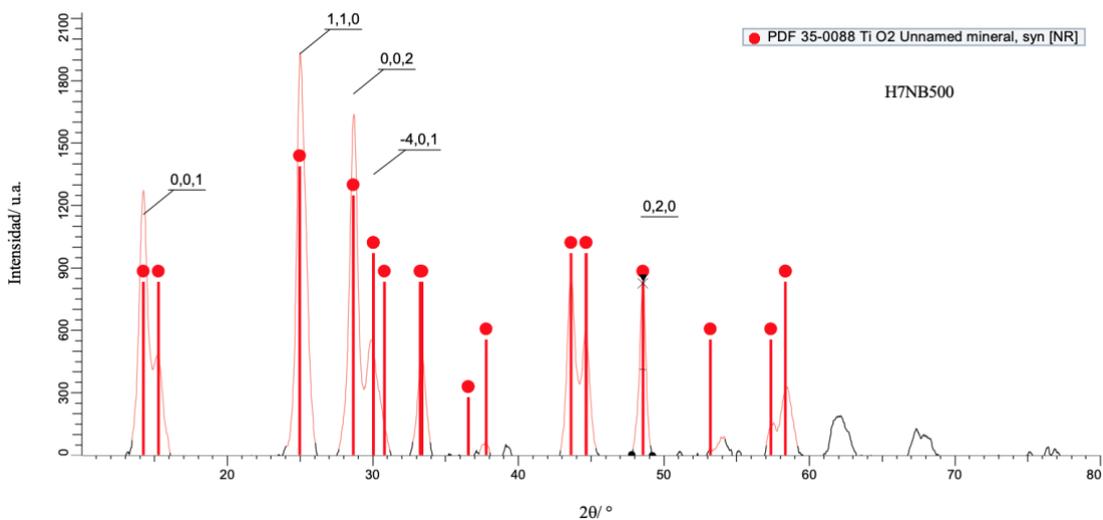


Figura 7. 8.-DRX de las nanocintas H7NB500

Cuando las nanocintas son calcinadas a 600°C, se hacen presentes las fases monoclinica (67.9%) y anatasa (32.1%), a esta temperatura no se encontraron reflexiones correspondientes de la fase rutilo. Los tamaños promedio de los dominios cristalinos se determinan con los picos (0.0.1) y (1.0.5) monoclinica y anatasa, respectivamente (Figura 7. 9). Y, se encuentran en torno a 21 nm para la fase monoclinica y de 26 nm para la fase anatasa.

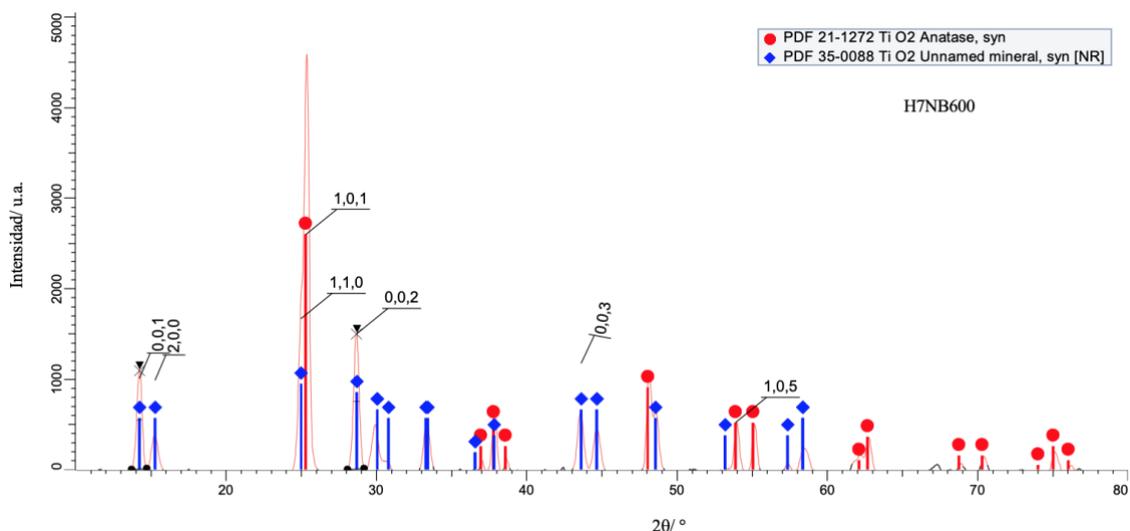


Figura 7. 9.-DRX de las nanocintas H7NB600

Para las nanocintas calcinadas a 700°C, no se encuentran reflexiones correspondientes a la fase monoclinica, pero si los picos correspondientes a la fase anatasa (99%) y fase rutilo (1%). Los tamaños promedio de dominios de los cristalitas son de 44 nm para la anatasa y de 73 nm para el rutilo, siendo determinados sobre los picos (1.0.1) para anatasa y (1.1.0) para rutilo (Figura 7. 10).

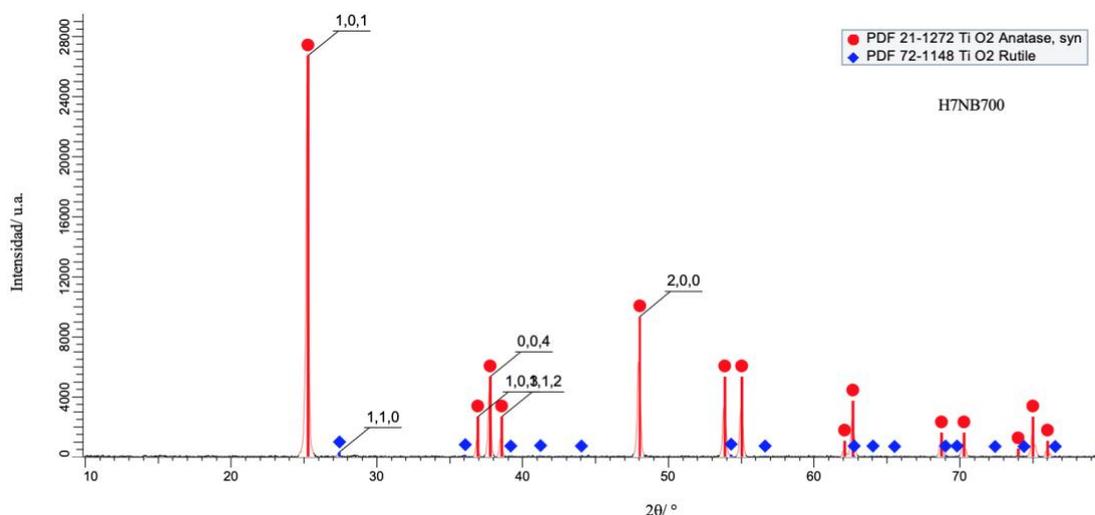


Figura 7. 10.-DRX de las nanocintas H7NB700

Como se ha visto en el estudio mediante DRX, en estas nanocintas se cuenta con una nueva fase del TiO_2 que no se había visto en ninguno de los catalizadores estudiados hasta el momento en este trabajo, esta es conocida como la fase TiO_2 (β) monoclinica. En

el capítulo 1 de esta Tesis Doctoral se habló las estructuras cristalinas más comunes de este TiO_2 , (anatasa, rutilo y brokita), y se muestra sus estructuras en la Figura 1.10.

Se sabe que dependiendo de la forma en que se establezcan los enlaces entre los octaedros unitarios que forman el TiO_2 , aparecen las cuatro modificaciones cristalinas mencionadas anteriormente. Donde la anatasa y el rutilo cristalizan en el sistema cristalino tetragonal, la brookita cristaliza en el sistema cristalino ortorrómbico y el β - TiO_2 cristaliza en el sistema cristalino monoclinico (Perales Martínez, 2015). En la Figura 7. 11 se muestra la estructura de la fase TiO_2 (β) monoclinica.

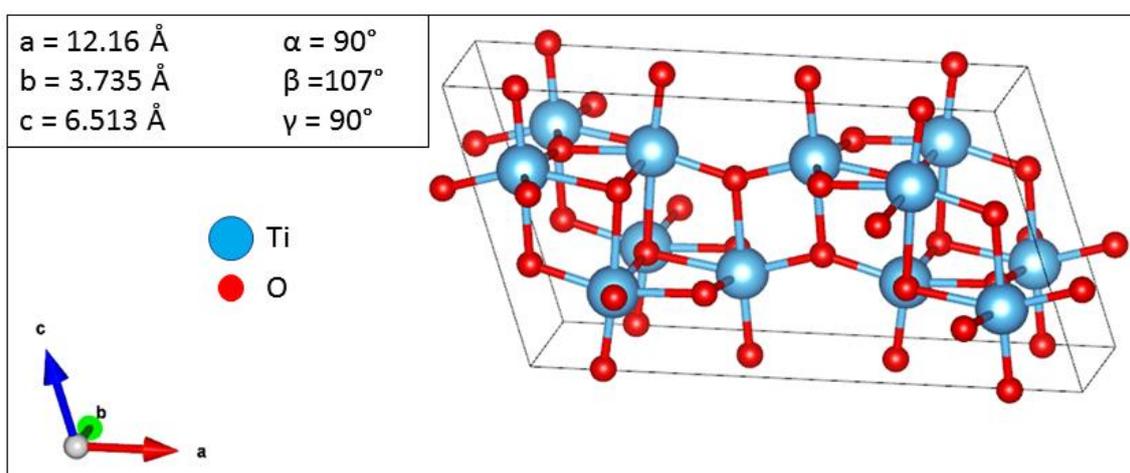


Figura 7. 11.-Estructura cristalina TiO_2 (β) monoclinica). Fuente: programa gratuito VESTA a partir del fichero CIF sacado de mp-554278: TiO_2 (monoclinic, $C2/m$, 12) (materialsproject.org).

A continuación, se exponen los resultados obtenidos mediante la técnica de Espectroscopía por Reflectancia Difusa más conocida por sus siglas en inglés *DRS*. Con esta técnica se determina el *band gap* de cada uno de las nanocintas sintetizadas.

En la Tabla 7. 8 se muestran los valores de band-gap de las nanocintas calcinadas a las cuatro temperaturas, y en la Figura 7. 12 se representa la función de Kubelka-Munk, se observa que a la longitud de onda de 375 nm se produce una inversión en la absorción relativa de los catalizadores a las distintas temperaturas de calcinación, así como, ninguno de los semiconductores presentan absorción significativa en el visible.

Tabla 7. 8.- Datos de Band Gap de las nanocintas a diferentes temperaturas de calcinación

Fotocatalizador	Band Gap/ eV
H7-NB400	3.08
H7-NB500	3.14
H7-NB600	3.16
H7-NB700	3.22

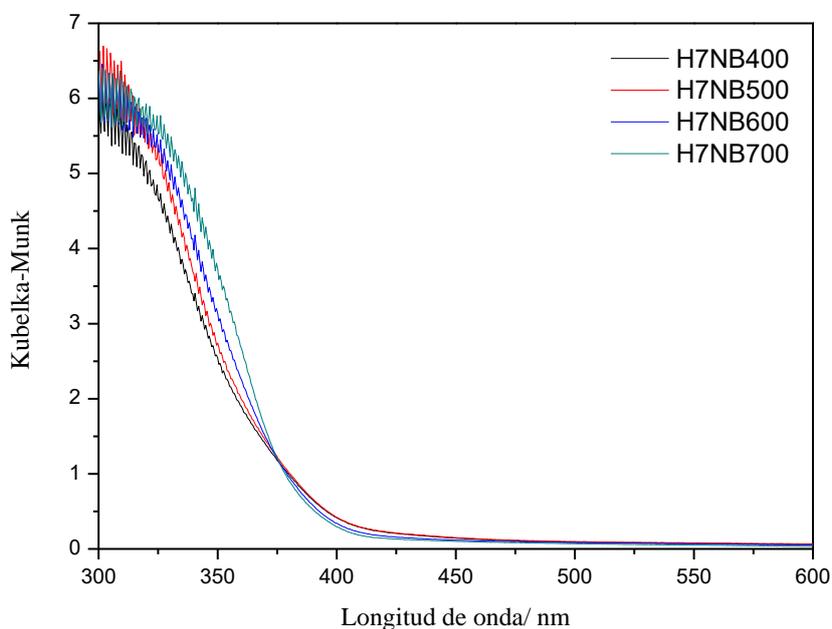


Figura 7. 12.- Función de Kubelka-Munk frente a la longitud de onda (nm) de las nanocintas calcinadas a 400°C, 500°C 600°C y 700°C.

En la Figura 7. 13, se muestra la absorción de las nanocintas calcinadas a las cuatro temperaturas: 400, 500, 600 y 700°C y, modificadas superficialmente con platino. Si observamos las gráficas detenidamente. En general, para todas las temperaturas de calcinación, a medida que se aumenta la cantidad de platino en superficie, se observa un ligero desplazamiento hacia la región del visible (Zhu, Kao, Tang, Chang, & Wu, 2016).

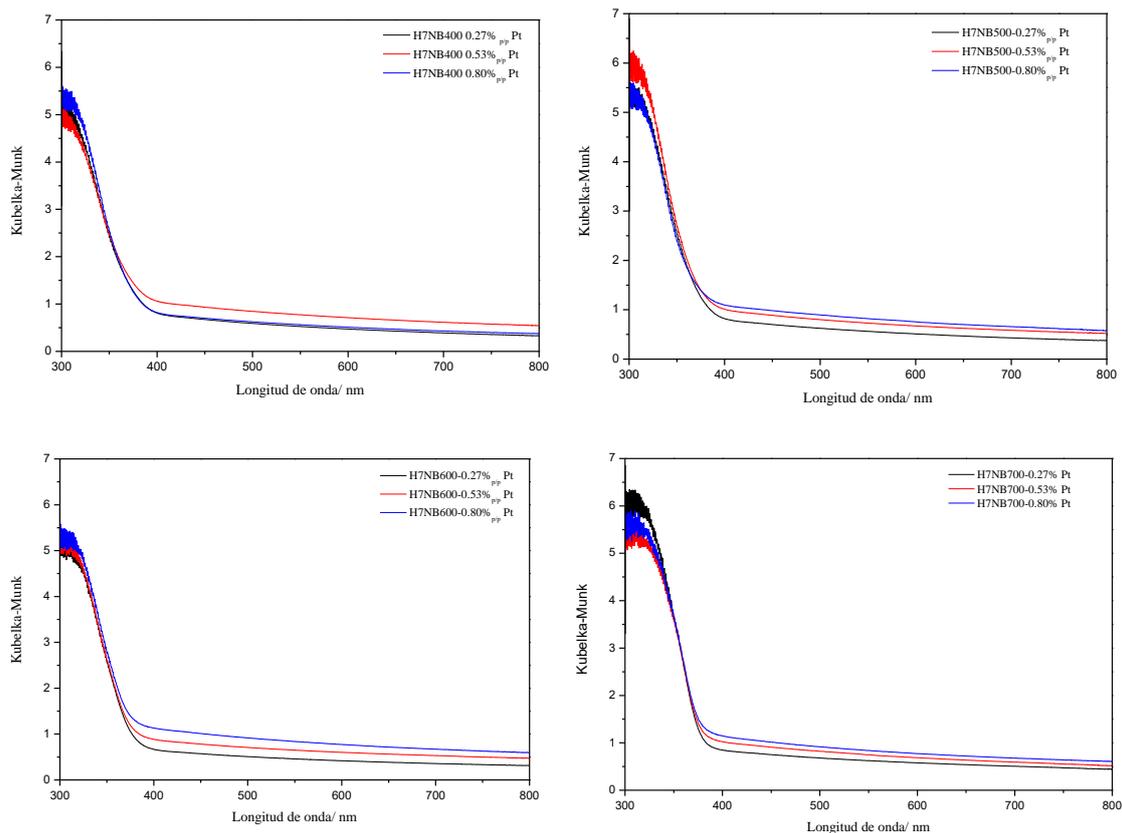


Figura 7. 13.- Espectros de la función de Kubelka-Munk frente a la longitud de onda (nm) de las nanocintas calcinadas a (400, 500, 600 y 700)°C y modificadas superficialmente con tres porcentajes en peso de platino [0.27 (negro); 0.53(rojo); 0.8(azul)].

En la Figura 7. 14 se recogen la función de Kubelka-Munk del catalizador modificado con tres porcentajes de Ni. En la figura se observa que prácticamente no se modifica por su presencia.

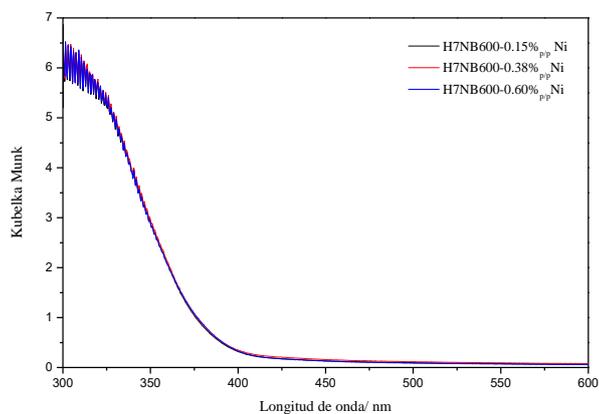


Figura 7. 14.- Espectros de la función de Kubelka-Munk frente a la longitud de onda (nm) de las nanocintas calcinadas a 600°C y modificadas superficialmente con tres porcentajes diferentes de níquel impregnado.

Por último, se muestran los valores de band gap de las nanocintas modificadas superficialmente combinando Pt y Ni y viceversa. En la Figura 7. 15, se observa como únicamente en las longitudes de onda entre 300 y 350 nm se observan ligeras diferencias entre los catalizadores. Además, la función Kubelka-Munk no llega a hacerse cero, al igual que sucede en los semiconductores que contienen platino en superficie, por tanto, en este aspecto sí que el platino tiene mayor influencia que el níquel. El semiconductor H7-NB600-0.27%_{p/p} Pt-0.38%_{p/p} Ni – *in situ* no se pudo caracterizar ya que el polvo se quedó adherido al vidrio del reactor.

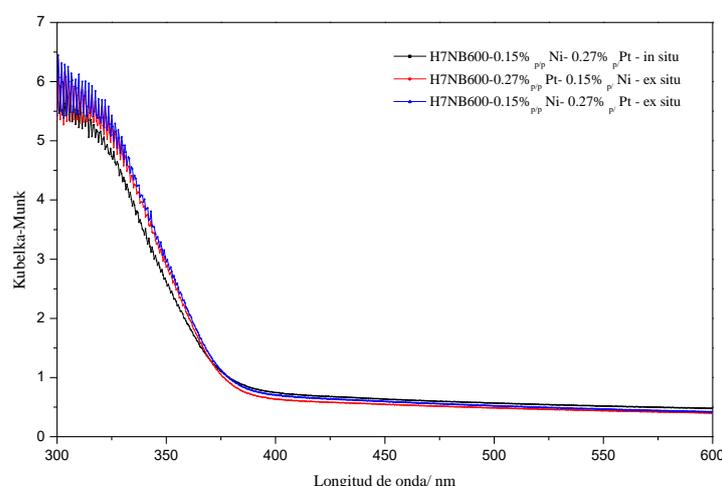


Figura 7. 15.- Función de Kubelka-Munk frente a la longitud de onda (nm) de las nanocintas calcinadas a 600°C y modificadas superficialmente con platino y níquel.

Dentro de las posibilidades que nos brinda la técnica de la Microscopía electrónica de barrido, más conocida como (SEM), una de ellas es poder observar la superficie del semiconductor y determinar si la síntesis se ha producido con éxito y se ha logrado la estructura en forma de nanocintas como se deseaba. Como se puede apreciar en la Figura 7. 18, se ha logrado el primer objetivo de obtener la morfología de nanocintas mediante el proceso de síntesis llevado a cabo. Otra de las posibilidades al alcance, es observar si se consigue depositar superficialmente la cantidad de metal que se deseaba, ya que, a simple vista, no se puede identificar si el metal se encuentra depositado en la superficie, para esto, se usa la sonda EDAX que permite determinar la composición.

En general, para todos los semiconductores modificados con metales, su micrografía SEM muestra que se ha conseguido con éxito la forma de nanocintas deseada, y aunque no es posible diferenciar en dicha imagen si hay metal en superficie, con el

mapa de la de la sonda EDAX, se confirma la existencia del metal y en todos los casos se encuentra distribuido de forma homogénea a los aumentos observados.

En primer lugar, se ha estudiado el catalizador en nanocintas calcinado a diferentes temperaturas y fotodepositado con platino. Se comprobado que el método de deposición no afecta a la morfología. Además, la fotodeposición del platino ha tenido lugar en general con altos rendimientos (Tabla 7. 9).

Tabla 7. 9.- SEM de la serie de nanocintas fotodepositadas “ex situ” con platino.

Teórico/% _{p/p} Pt	Real/% _{p/p} Pt	Producción de hidrógeno/ $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$
H7NB400-0.27% _{p/p} Pt	0.26	273.25 \pm 18.25
H7NB400-0.53% _{p/p} Pt	0.42	261.05 \pm 11.22
H7NB400-0.80% _{p/p} Pt	0.71	216.96 \pm 12.59
H7NB500-0.27% _{p/p} Pt	0.24	730.52 \pm 47.17
H7NB500-0.53% _{p/p} Pt	0.44	721.13 \pm 11.82
H7NB500-0.80% _{p/p} Pt	0.65	368.26 \pm 5.56
H7NB600-0.27% _{p/p} Pt	0.14	897.09 \pm 16.45
H7NB600-0.53% _{p/p} Pt	0.43	720.26 \pm 64.28
H7NB600-0.80% _{p/p} Pt	0.66	718.26 \pm 4.51
H7NB700-0.27% _{p/p} Pt	0.12	757.68 \pm 70.23
H7NB700-0.53% _{p/p} Pt	0.49	461.04 \pm 461.04
H7NB700-0.80% _{p/p} Pt	0.79	382.92 \pm 33.74

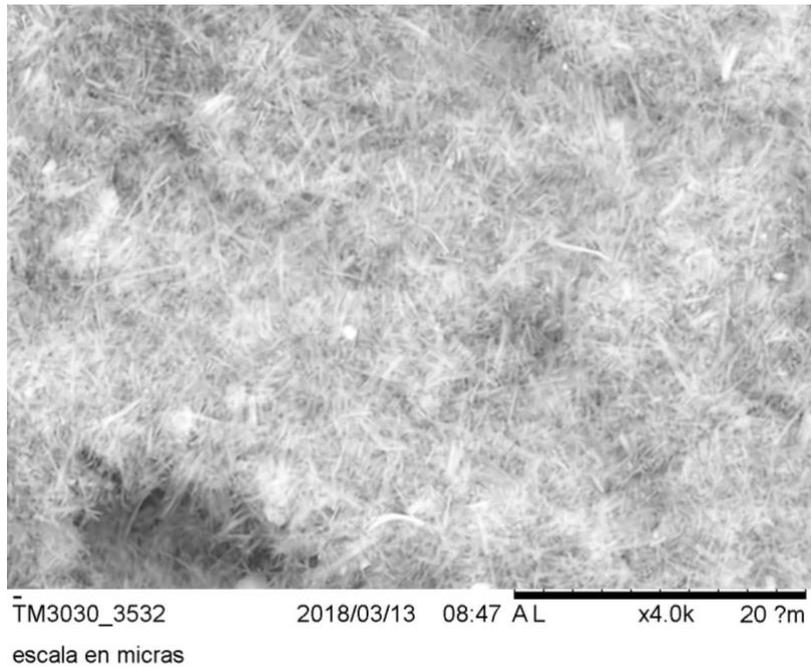


Figura 7. 16.- Micrografías obtenidas por SEM del semiconductor H7NB600-0.27%_{pp}Pt.

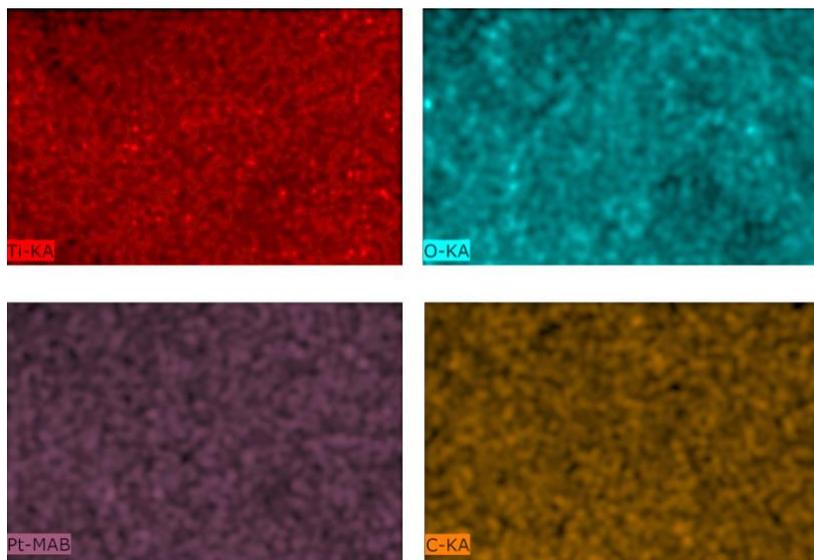


Figura 7. 17.- Mapa EDAX de la superficie del semiconductor H7NB600-0.27%_{pp}Pt

En la Tabla 7. 10 se presentan los resultados para la deposición de níquel. Aunque los rendimientos no son del 100% se mantiene la tendencia pretendida en el contenido, confirmando que a mayores contenidos de níquel la actividad disminuye.

Tabla 7. 10.- SEM de la serie de nanocintas impregnada con níquel

Teórico/ % _{p/p} Ni	Real/ % _{p/p} Ni	Producción de hidrógeno / $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$
H7NB600-0.15% _{p/p} Ni	0.12	132.22 \pm 7.00
H7NB600-0.38% _{p/p} Ni	0.37	123.61 \pm 8.03
H7NB600-0.6% _{p/p} Ni	0.48	111.27 \pm 14.00

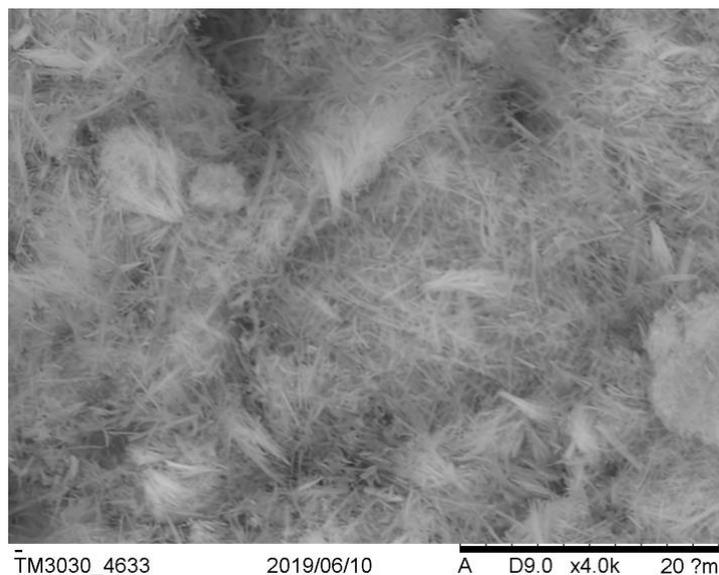


Figura 7. 18.- Micrografías obtenidas por SEM-EDAX de Imagen del H7NB600-0.15%_{p/p} Ni.

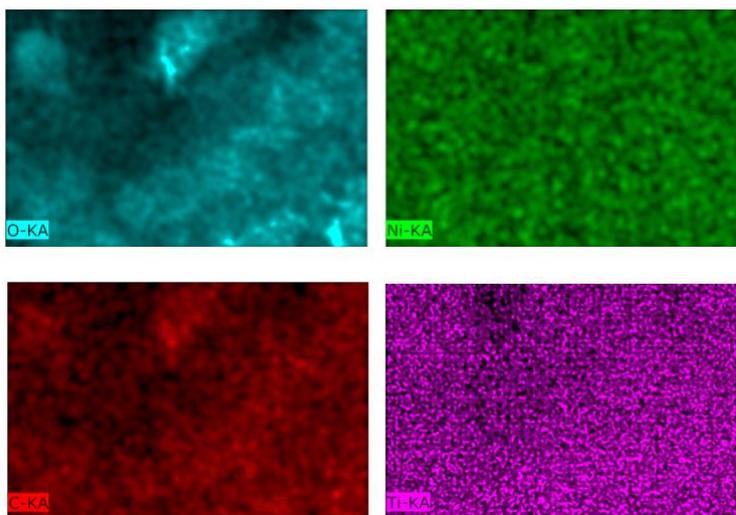


Figura 7. 19.- Mapa EDAX de la superficie del semiconductor H7NB600-0.15%_{p/p} Ni.

En la Tabla 7. 11 se muestran los semiconductores combinados con la fotodeposición de platino y la impregnación de níquel. Se ha comprobado que no existe sinergia en la actividad al añadir ambos metales. Como ya se ha mencionado en capítulos anteriores la deposición del níquel por impregnación resulta ser muy lábil y se ve muy afectada por tratamientos posteriores como la deposición de platino. Así pues, el catalizador H7NB600-0.15%_{p/p} Ni -0.27%_{p/p} Pt - ex situ ($634.71 \pm 9.01 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$) presenta muy poco níquel. Esto justifica que, teniendo muy parecido contenido en platino, presente mucha mayor actividad que el H7NB600-0.27%_{p/p} Pt -0.15%_{p/p}Ni - ex situ. Es claro que la co-presencia simultánea del níquel perjudica el efecto del platino. Para el caso de los *in situ*, se observa que en el semiconductor con porcentajes en peso teórico de (0.15%Ni y 0.27%Pt), las deposiciones metálicas fueron óptimas, incluso mejores que para el semiconductor *ex situ* con estas mismas cantidades teóricas. Por tanto, su actividad se ve inhibida por el alto contenido de níquel. El otro semiconductor (H7NB600-0.27%_{p/p} Pt - 0.38%_{p/p} Ni – *in situ*), no pudo ser analizado, ya que el sólido no se pudo recuperar por haber quedado pegado al vidrio del reactor, pero también se observa una actividad muy disminuida.

Tabla 7. 11.- SEM de los semiconductores combinados con metales, Ni y Pt

Teórico (% _{p/p} Ni / % _{p/p} Pt)	Real (% _{p/p} Ni / % _{p/p} Pt)	Producción de hidrógeno / $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$
H7NB600-0.15% _{p/p} Ni -0.27% _{p/p} Pt - ex situ	0.09 / 0.11	634.71 ± 9.01
Teórico (% _{p/p} Pt / % _{p/p} Ni)	Real (% _{p/p} Pt / % _{p/p} Ni)	Producción de hidrógeno / $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$
H7NB600-0.27% _{p/p} Pt -0.15% _{p/p} Ni – ex situ	0.18 / 0.15	312.06 ± 9.38
Teórico (% _{p/p} Ni - % _{p/p} Pt)		
H7NB600-0.15% _{p/p} Ni -0.27% _{p/p} Pt - in situ	0.11 / 0.27	326.95 ± 11.81
H7NB600-0.27% _{p/p} Pt -0.38% _{p/p} Ni – in situ	No recuperado	132.82 ± 4.69

En la Figura 7. 20 se muestran las imágenes SEM del semiconductor H7NB600-0.15%_{p/p} Ni-0.27%_{p/p} Pt *in situ* (A) y H7NB600-0.15%_{p/p} Ni-0.27%_{p/p} Pt *ex situ* (B), no se aprecia prácticamente diferencia morfológica entre ellos. En la Figura 7. 21 se muestra el mapa EDAX realizado H7NB600-0.15%_{p/p} Ni-0.27%_{p/p} Pt *in situ* (A) y H7NB600-0.15%_{p/p} Ni-0.27%_{p/p} Pt *ex situ* (B), donde se muestra la existente homogeneidad sobre la superficie del semiconductor de ambos metales, platino y níquel.

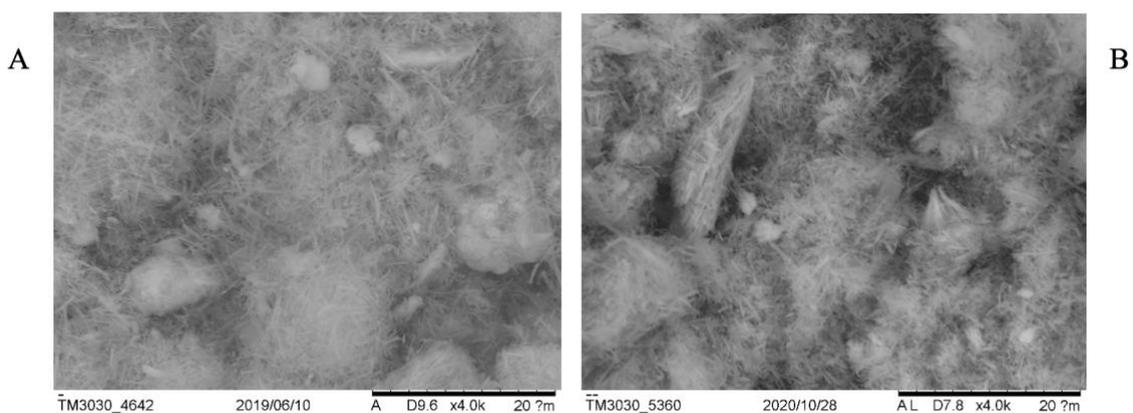


Figura 7. 20.- Micrografías obtenidas por SEM del semiconductor H7NB600-0.15%_{p/p} Ni-0.27%_{p/p} Pt in situ (A) y H7NB600-0.15%_{p/p} Ni-0.27%_{p/p} Pt ex situ (B).

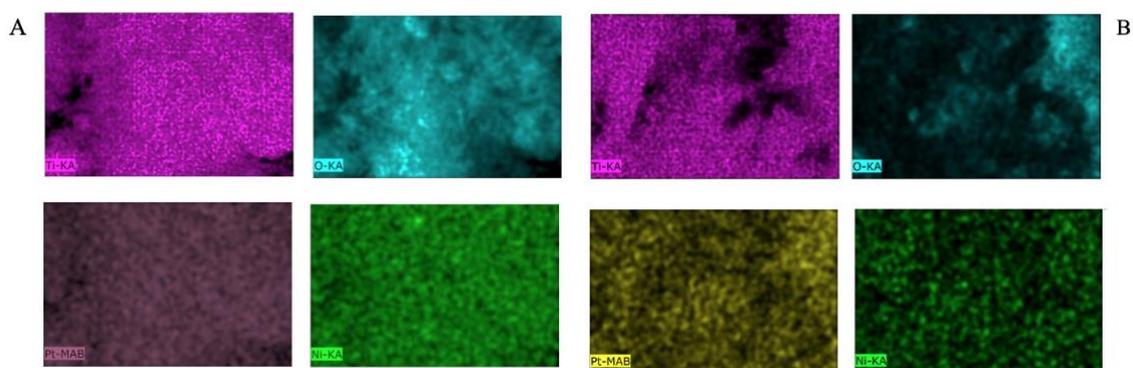


Figura 7. 21.- Mapa EDAX de la superficie de los semiconductores H7NB600-0.15%_{p/p} Ni-0.27%_{p/p} Pt in situ (A) y H7NB600-0.15%_{p/p} Ni-0.27%_{p/p} Pt ex situ (B).

Debido a problemas técnicos, sólo se ha podido obtener el XPS de la muestra H7NB600-0.2%_{p/p} Ni.

Tabla 7. 12.- XPS de la muestra H7NB600-0.15%_{p/p} Ni

H7NB600-0.15% _{p/p} Ni		
	posición/eV	% atómico
Ti 2p	458.32	18.03
O 1s	529.63	49.55
C 1s	284.59	32.07
Ni 2p	855.54	0.35

La muestra presenta señales correspondientes a Ti (2p), C (1s) y O (1s), debidas principalmente a especies TiO_2 . Existe una alta relación O/Ti, mayor de 2, precisamente debido a ese aumento de restos de especies de carbono, ya que como se puede apreciar en la existe un alto porcentaje atómico de carbono debido a restos de la síntesis.

En la Figura 7. 22 se muestra el espectro XPS del Ni 2p para la muestra H7NB600-0.15%_{p/p}Ni. El espectro de Ni 2p es muy similar al de los semiconductores estudiados en capítulos anteriores. En él se aprecia cuatro picos principales en la zona entre 850-886 eV, de los cuales, dos de ellos, que se corresponden a los picos principales, situados a energías de enlace (855.54 eV) para el pico Ni 2p_{3/2} y de (873.46 eV) para el pico Ni 2p_{1/2}.

Como ya se ha mencionado, en el trabajo de Biesingeret (Biesinger et al., 2011), expone que el pico de Ni 2p_{3/2} observado a energías de enlace de 855.54 eV se corresponde con Ni²⁺, y suele estar adscrito a especies de NiO o Ni(OH)₂ (Anandan, Lana-Villarreal, & Wu, 2015; W. T. Chen et al., 2015; Helmer, 1972; Inceesungvorn, Teeranunpong, Nunkaew, Suntalelat, & Tantraviwat, 2014; Luna et al., 2016). El estudio por deconvolución ha permitido establecer un pico muy próximo situado a 857.56 eV que, en principio, se pueden atribuir a especies de Ni³⁺, (Biesinger et al., 2011). Por otro lado, no se observa señal a 852.3 eV lo que ratifica que no hay presencia de níquel metálico (Pompeo, Gazzoli, & Nichio, 2009).

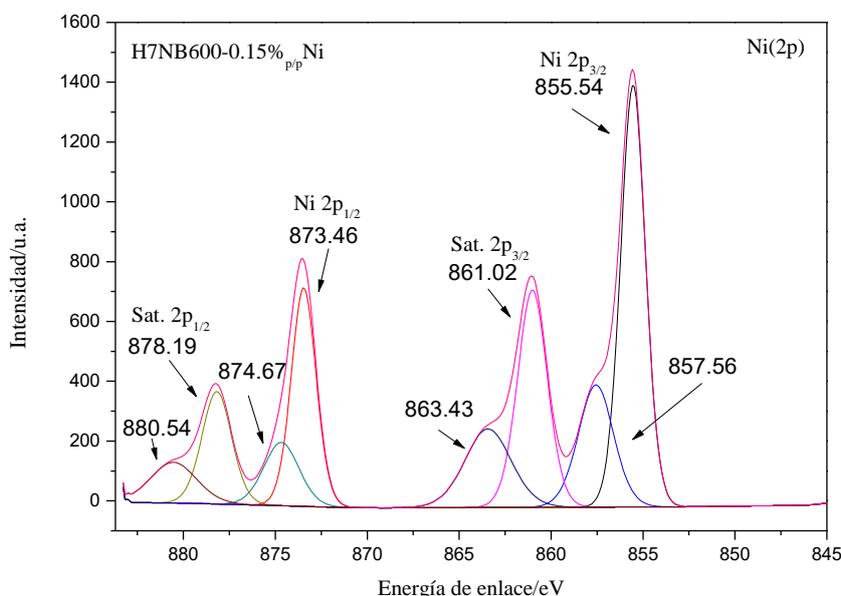


Figura 7. 22.-XPS de la región de Ni(2p) de la muestra H7NB600-0.15%_{p/p} Ni

Con el estudio de caracterización realizado hasta el momento, se sabe que, tanto el área superficial como el volumen de poro desciende notablemente al ir aumentando la temperatura de calcinación. Por otro lado, se obtiene que las más activas son la nanocintas calcinadas a 600°C modificadas con platino, pero no más que el fotocatalizador SG700 con platino, que es el punto de partida para la síntesis de estas nanocintas. El área superficial y el volumen de poro del SG700 frente al de las nanocintas varía un poco, siendo aproximadamente el área superficial de $23 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y el volumen de poro de $0.12 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ para el SG700-Pt, y aproximadamente un área superficial de $33 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y $0.15 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ para las nanocintas calcinadas a 600°C y modificadas con platino. Para ampliar el conocimiento obtenido hasta ahora de la superficie de estos semiconductores y con el fin de estudiar la influencia de la temperatura de calcinación en la superficie de las nanocintas, se acude la Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

En la Figura 7. 23, se muestran los interferogramas FTIR de las nanocintas calcinadas a las cuatro temperaturas mencionadas, antes de reacción. Se observa como a medida que aumenta la temperatura de calcinación, aumenta la posición de la línea base. En ese caso no es posible correlacionar esta línea base con la producción, ya que, a pesar de poder determinar en nuestro equipo que existía producción de hidrógeno, fue imposible cuantificarla por estar fuera del límite mínimo de detección. Sin embargo, ya sabemos por experiencia previa, al haber estudiado los semiconductores anteriores, y por lo publicado, que el aumento de la línea base en los fotocatalizadores antes de reacción, suele ser indicio de la presencia de vacantes de oxígeno o trampas de electrones superficiales poco profundas (D. A. Panayotov & Yates, 2007; D. Panayotov & Yates, 2003; Szczepankiewicz, Colussi, & Hoffmann, 2000; Thompson & Yates, 2006), indicativo de la presencia de actividad. Además, se observa como la nanocintas calcinadas a 600°C, tienen su línea base a mayor absorbancia que el resto, sobre todo a menores número de ondas. Que la línea base de la H7NB600 se encuentre a mayor absorbancia implica que la superficie de éste fotocatalizador está más reducida que la del resto, por lo que cuenta con mayor presencia de vacantes de oxígeno o trampas superficiales de electrones.

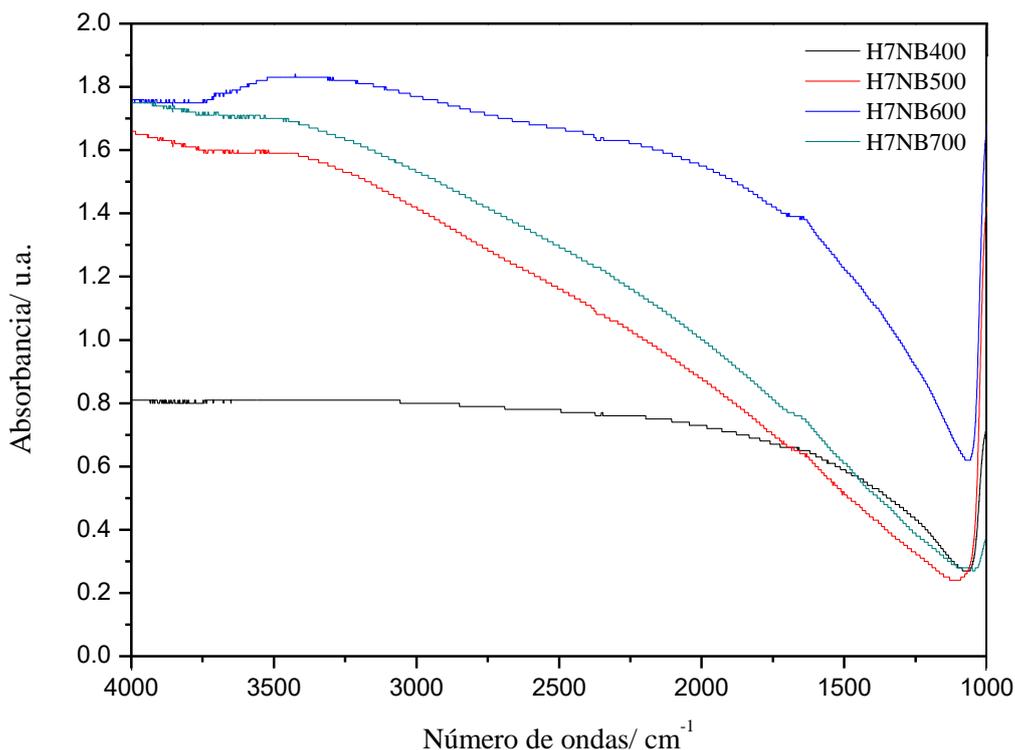


Figura 7. 23.- Representación de los espectros de las nanocintas calcinadas a 400°C, 500°C, 600°C y 700°C antes de la reacción.

Si se analiza el interferograma de H7NB600 antes y después de reacción (Figura 7. 24), se observa que existe una disminución de la línea base entre el inicio y el final de la reacción, ese descenso de la línea base tras reacción, podría estar indicando una disminución en las STE, que podría estar asociada a los procesos de fotorreducción predominantes en las condiciones fotocatalíticas ensayadas bajo ausencia de oxígeno. Con lo que, este sería un indicio de que la reacción de producción de hidrógeno se ha llevado a cabo, ya que existe un consumo de esas vacantes de oxígeno o trampas de electrones superficiales.

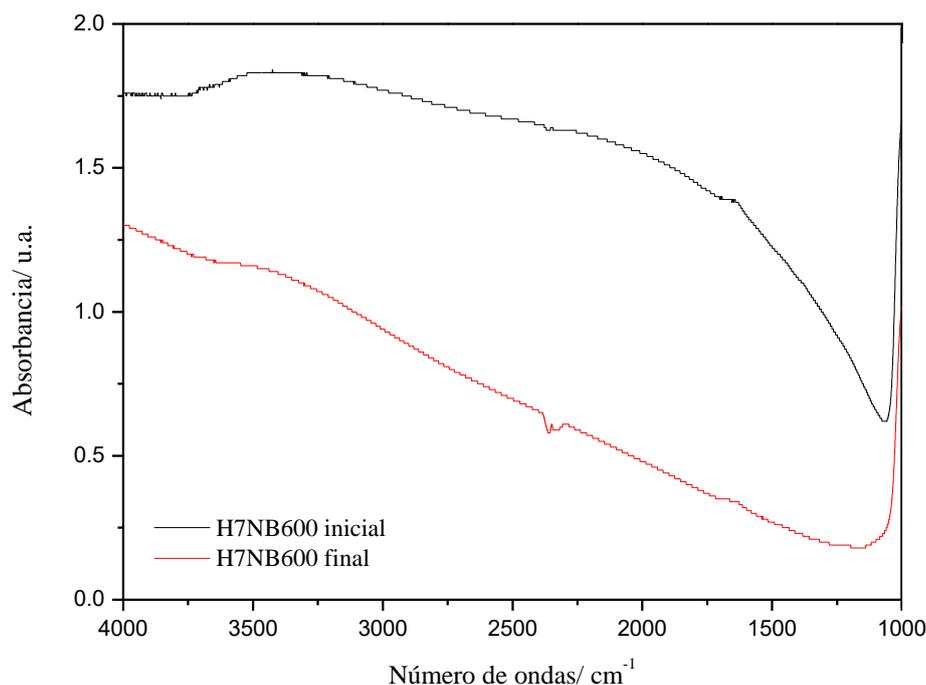


Figura 7. 24.- Interferograma comparativo de las nanocintas sin metalizar antes de reacción y tras reacción.

7.4.1.1 Influencia de la modificación superficial con platino

Al modificar la superficie de estos semiconductores, calcinados a diferentes temperaturas, el fotocatalizador que mejor reaccionó a todos los porcentajes de platino aplicados fue el calcinado a 600°C. Entre ellos, el que mejor resultados devolvió fue el 0.27%_{p/p} Pt (H7NB600-0.27%_{p/p} Pt) con una producción de $897.09 \pm 16.45 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$.

Si observamos los espectros estudiados en la Figura 7. 25 donde se comparan las nanocintas sin modificar, antes de reacción, y modificadas con 0.27% en peso de platino, después de reacción, se tiene una disminución de la línea base en los semiconductores al final de la reacción, lo que como hemos visto, podría suponer la clara presencia de vacantes de oxígeno o trampas de electrones superficiales o poco profundas que se han visto reducidas tras reacción. Además, como en casos anteriores, cuando los semiconductores son modificados con platino, no se aprecia, una alta hidratación en las bandas del agua en 3600cm^{-1} y 1600cm^{-1} , incluso después de reacción, tras el contacto con el agua y el agente de sacrificio.

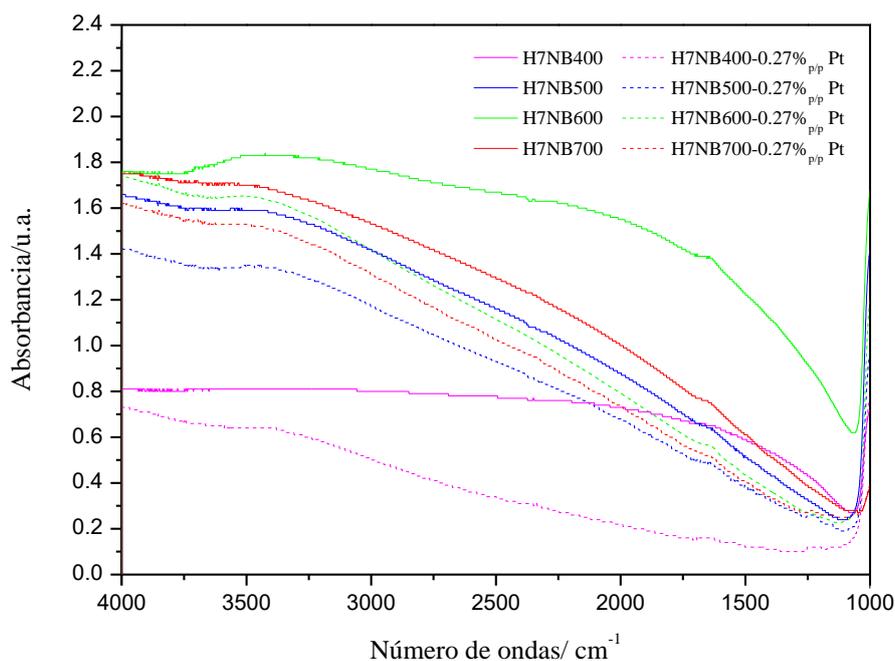


Figura 7. 25.- Interferograma comparativo de las nanocintas sin metalizar antes de reacción y metalizadas con Pt tras reacción

En la Figura 7. 26 donde se ha modificado con Ni, se observa al igual que la Figura 7. 25, donde se usó metal platino, que el espectro tras reacción queda a posiciones de la línea base bastante más bajas que antes de reacción, por lo que el semiconductor está siguiendo el mismo mecanismo que para el platino. Además, en este caso, cuando se modifica a las nanocintas con Ni, al igual que para el platino, tampoco se aprecia una alta hidratación en las bandas del agua, sin embargo, para el fotocatalizador SG700 modificado con Ni, estas bandas sí eran destacables por su abundante hidratación tras reacción. Para este caso, esto puede ser debido a la morfología de las nanocintas, ya que cuenta con una fase monoclinica, esto podría estar provocando un descenso en las señales del agua que no se aprecia tan acentuado en el sol-gel SG700 modificado con Ni. De este estudio se puede concluir que existe un consumo de vacantes de oxígeno o trampas de electrones superficiales STE, y que éstas, deben estar actuando de forma que exista una transferencia de electrones de los orbitales ocupados por el TiO₂ hacia los orbitales del platino (D. A. Panayotov & Yates, 2007; D. Panayotov & Yates, 2003; Szczepankiewicz et al., 2000; Thompson & Yates, 2006), puesto que efectivamente existe producción de hidrogeno.

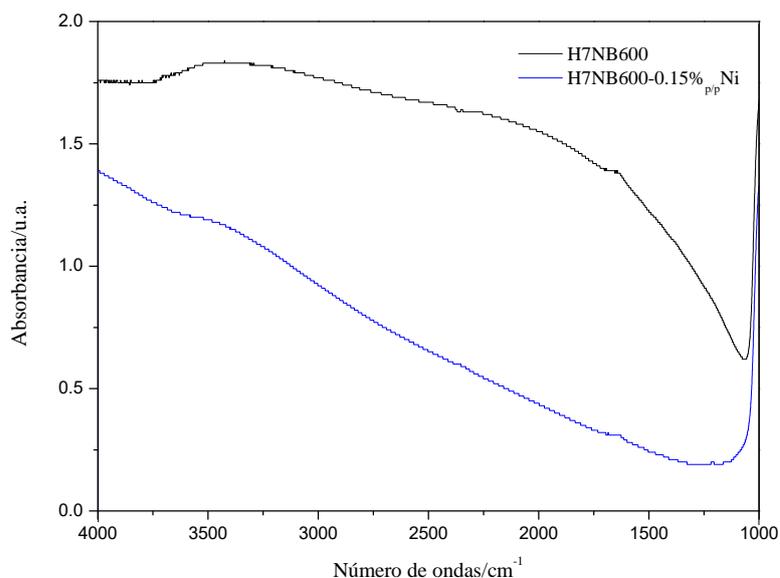


Figura 7. 26.- Interferograma comparativo de las nanocintas a 600°C sin metalizar antes de reacción y metalizada con Ni tras reacción.

En la Figura 7. 27 se muestran los interferogramas de las nanocintas calcinadas a 600°C antes y después de reacción, comparada con las nanocintas calcinadas a la misma temperatura modificada con Ni, antes y después de reacción. Para el caso del platino, este interferograma no era posible compararlo, ya que, al ser una fotodeposición *in situ* de Pt, no es posible tener un semiconductor antes de reacción modificado con este metal. Sin embargo, para el caso con impregnación con Ni, al ser un proceso *ex situ*, sí es posible compararlo. En esta figura se muestra como al igual que para el caso del platino, hay un descenso uniforme de la línea base que se mantiene hacia número de ondas más bajos. Además, como se comentó en párrafos anteriores, las bandas del agua en 3600 y 1600 cm^{-1} , aunque ya, en los fotocatalizadores antes de reacción no eran muy elevadas, después de reacción, tras estar en contacto con la suspensión de agua y metanol, estas bandas son aún menos prominentes.

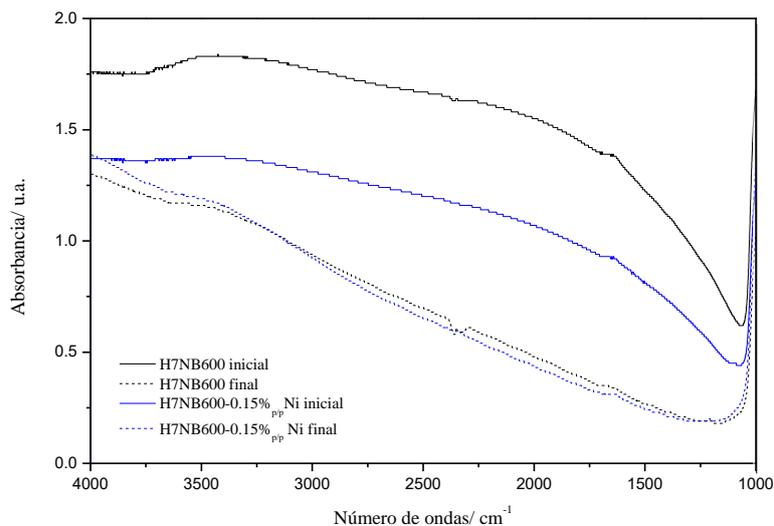


Figura 7. 27.- Interferograma comparativo de las nanocintas a 600°C sin metalizar antes y después de reacción, y metalizada con Ni antes y después de reacción.

En Figura 7. 28, se muestra el interferograma FTIR de las muestras que combinan platino y níquel en superficie. En el espectro, se comprueba, que todos los semiconductores ensayados tanto *ex situ* como *in situ* tras reacción tienen una línea base a absorbancias menores que las nanocintas sin metal antes de reacción. Además, al comparar los fotocatalizadores tras reacción, *ex situ* e *in situ*, se observa como el *in situ* tiene su línea de base bastante más baja que el resto. El hecho de que las líneas base se encuentren a absorbancias más bajas tras reacción, es indicativo de que ha existido un consumo de las vacantes de oxígeno o trampas de electrones subsuperficiales (D. A. Panayotov & Yates, 2007; D. Panayotov & Yates, 2003; Szczepankiewicz et al., 2000; Thompson & Yates, 2006), siendo esto, indicativo de la presencia de actividad, ya que no puede relacionarse la posición de la línea base con la mayor o menor producción, pero sí con una mayor disponibilidad de centros activos que pueden incrementar la actividad de determinados semiconductores en determinados procesos, o disminuirla. Por otro lado, se observa como no existe mucha diferencia entre las bandas del agua en 3600cm⁻¹ y 1600 cm⁻¹ del H7NB600 antes de reacción, y tras reacción.

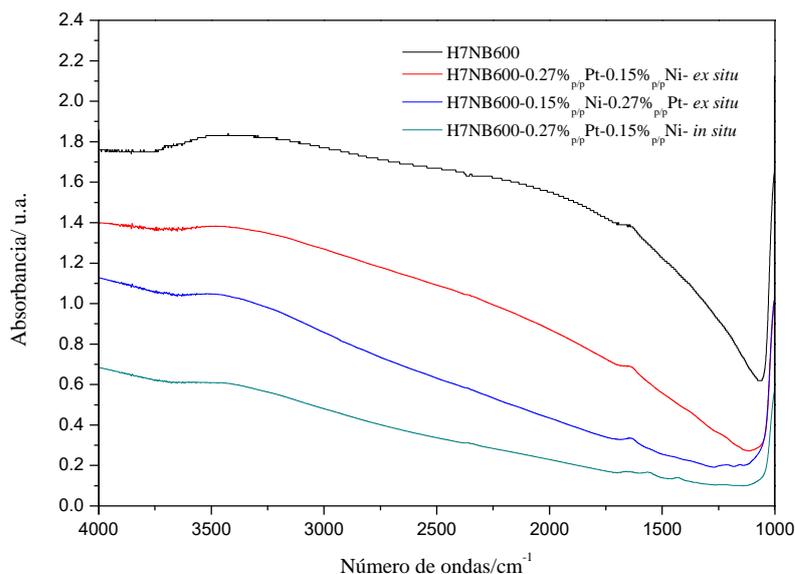


Figura 7. 28.- Interferograma comparativo de las nanocintas sin metalizar antes de reacción y metalizadas con Pt-Ni tras reacción, tanto ex situ como in situ.

En la Figura 7. 29, para un estudio más amplio de las nanocintas que contienen Pt y Ni en superficie (ex situ), se muestran los espectros FTIR de los semiconductores H7NB600-0.15%_{p/p} Ni – 0.27%_{p/p} Pt *ex situ* (color negro), y el H7NB600-0.27%_{p/p} Pt-0.15%_{p/p} Ni *ex situ* (color azul). Los iniciales (trazo lineal) representa al semiconductor antes de llevarse a cabo el experimento y los finales (trazo discontinuo) representan a los semiconductores tras finalizar la reacción de producción de hidrógeno.

En el fotocatalizador de color negro, el espectro tras la reacción (línea de trazo discontinuo en la Figura 7. 29) se obtiene una línea base con valores menores de unidades de absorbancias en comparación con el interferograma antes de la reacción inicial (línea negra de trazo continuo). El descenso de la línea base, que se produce tras la reacción, como ya se ha comentado, se puede atribuir al consumo de vacantes de oxígeno o de las trampas de electrones superficiales poco profundas (Shallow Trapped Electrons, STE) (D. A. Panayotov & Yates, 2007; D. Panayotov & Yates, 2003; Szczepankiewicz et al., 2000; Thompson & Yates, 2006). Esta disminución en las STE podría estar asociada a los procesos de fotorreducción predominantes en las condiciones fotocatalíticas ensayadas bajo ausencia de oxígeno. Por tanto, este consumo de electrones indicaría que se está llevando a cabo la reacción deseada, junto con otras que puedan competir con

reducción a hidrógeno. Además, este semiconductor coincide con el que obtuvo mejores resultados en actividad de los dos ($634.71 \pm 9.01 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$).

En el caso del semiconductor representado en color azul, que produjo la mitad de hidrógeno que el primero ($312.06 \pm 9.38 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$), se observa como, al inicio del espectro se observa como la línea base del final se encuentra más baja que la inicial, pero hay un intercambio de posición, quedando la línea base final por encima de la inicial. Además, entre el inicial y final de este fotocatalizador, se aprecia un aumento en la banda de agua en 1600 cm^{-1} en el espectro final, que puede estar indicando una adsorción de metanol (las bandas son indistinguibles, ya que podrían quedar enmascaradas por las del agua). La explicación del mecanismo de producción fotocatalítica de hidrógeno, para este caso, como ya se vio también para el caso del SG700 modificado con ambos metales (Pt-Ni), consistía en que el agente de sacrificio se adsorbía liberando un ion hidrógeno en centros cercanos a la nanopartícula metálica, y que los iones hidrógenos así liberados eran transportados por el agua hacia los centros de fotorreducción. Es decir, aquí, el papel del agua es más bien un “vehículo” transportador de estos iones. Los iones hidrógeno son reducidos por los fotoelectrones atrapados en las bandas de conducción o en las STE o en las nanopartículas de Pt (Bahruji, Bowker, Davies, & Pedrono, 2011; T. Chen et al., 2007). Además, en los trabajos de (Bahruji et al., 2011; T. Chen et al., 2007) y en el de (D. A. Panayotov et al., 2013) se confirma que el primer paso del proceso de fotorreformado catalítico de producción de hidrógeno, a parte de la fotoexcitación del semiconductor, es la captura del hueco fotogenerado por parte del metanol. La adsorción del metanol se produce incluso en oscuridad, y suele ser una adsorción disociativa. Bajo irradiación UVA y condiciones anóxicas, se favorece la inyección de electrones procedentes del alcohol (grupos metoxi) hacia los huecos, provocando un efecto estabilizador para los electrones fotogenerados presentes en la banda de conducción, así como los que se encuentran en las trampas (D. A. Panayotov et al., 2013). Por lo que el aumento de la línea base de este fotocatalizador (color azul) después de entrar en contacto con el medio de reacción puede ser debido a la adsorción del metanol sobre el fotocatalizador.

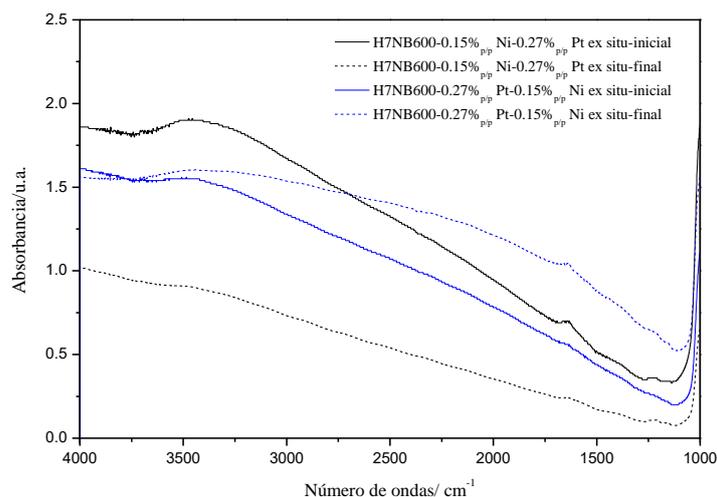


Figura 7. 29.- Interferograma comparativo de las nanocintas calcinadas a 600°C combinando Pt y Ni antes y después de los experimentos “ex situ”.

Para finalizar el estudio de caracterización, se han analizados los lixiviados metálicos de algunas muestras modificadas con Ni y con ambos metales a la vez. El análisis fue realizado una vez finalizado el ensayo fotocatalítico y alcanzado el equilibrio en oscuridad.

En la Tabla 7. 13 se recogen las concentraciones en ppb y, totales, en referencia a los isótopos que se indican en la tabla. Como se puede comprobar, las cantidades lixiviadas, en general, son bajas para ambos metales, mucho más baja para el platino que para el Ni. Las concentraciones más altas lixiviadas de Ni reportadas, son para las nanocintas modificadas con 0.6% en peso de Ni con un lixiviado de níquel de 2736.52 ppb (2.7 ppm) y para los fotocatalizadores que contienen ambos metales en superficie, con valores entre 1051.58 y 3069.32 ppb (1 y 3 ppm).

Tabla 7. 13.-Concentraciones de lixiviado de níquel y platino para el semiconductor nanocintas.

Muestra	⁶⁰ Ni /ppb	¹⁹⁵ Pt/ ppb
H7NB600-0.15% _{p/p} Ni	287.725	-
H7NB600-0.38% _{p/p} Ni	696.887	-
H7NB600-0.6% _{p/p} Ni	2736.52	-
H7NB600-0.15% _{p/p} Ni -0.27% _{p/p} Pt	1051.58	2.973
H7NB600-0.27% _{p/p} Pt -0.38% _{p/p} Ni	3069.32	4.561

7.5 Conclusiones

En este capítulo se ha podido estudiar una nueva morfología del semiconductor con base de TiO₂, este catalizador con forma de nanocintas, no ha sido el mejor de los probado, pero ha cumplido con la función de producir hidrógeno. Por lo que es posible modificar las nanopartículas y convertirlas mediante tratamientos químicos en nanocintas y conseguir que siga produciendo hidrógeno.

El cambio de morfología ha producido un cambio en la estructura del TiO₂, predominando para las temperaturas 400 y 500°C la fase monoclinica, y a medida que aumenta la temperatura, esta fase va desapareciendo, haciéndose visible la fase anatasa en el calcinado a 600°C y finalmente para las nanocintas calcinadas a 700°C, la fase monoclinica desaparece totalmente, quedando presente únicamente las fases anatasa y rutilo.

El semiconductor ha respondido con éxito a la modificación superficial con metales, tanto platino, níquel, como a la combinación de ambos. Siendo el platino, al igual que para los anteriores semiconductores, el de mayor éxito en la actividad de producción de hidrógeno.

Los semiconductores más activos obtenidos en esta serie han sido, el H7NB600-0.27%_{p/p} Pt con una producción de $897.09 \pm 16.45 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$, de los modificados con impregnación con níquel, el más destacado es el modificado con 0.15% en peso ($132.22 \pm 7.00 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$), y al combinar ambos metales, el que mejor resultado a devuelto ha sido el H7NB600-0.15%_{p/p} Ni-0.27%_{p/p} Pt - *ex situ* ($634.71 \pm 9.01 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$).

En la serie donde se combinan ambos metales, también se comprobó que funciona mejor añadir ambos metales de forma *ex situ*, y que se obtienen mejores resultados cuando se añade en primer lugar el metal Ni en lugar del Pt.

7.6 Trabajos citados

Acosta, A. (2014). *Memoria laboratorio*.

Anandan, S., Lana-Villarreal, T., & Wu, J. J. (2015). Sonochemical synthesis of mesoporous NiTiO₃ ilmenite nanorods for the catalytic degradation of tergitol in water. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54(11), 2983–2990. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b00027>

Arminda González Santana. (2017). *Producción de hidrógeno con TiO₂ comercial modificado in situ con Pt: escala de laboratorio y solar*.

Bahruji, H., Bowker, M., Davies, P. R., & Pedrono, F. (2011). New insights into the mechanism of photocatalytic reforming on Pd/TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 107(1–2), 205–209. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.07.015>

Biesinger, M. C., Payne, B. P., Grosvenor, A. P., Lau, L. W. M., Gerson, A. R., & Smart, R. S. C. (2011). Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science*, 257(7), 2717–2730. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>

Chen, T., Feng, Z., Wu, G., Shi, J., Ma, G., Ying, P., & Li, C. (2007). Mechanistic studies of photocatalytic reaction of methanol for hydrogen production on Pt/TiO₂ by in situ fourier transform IR and time-resolved IR spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(22), 8005–8014. <https://doi.org/10.1021/jp071022b>

Chen, W. T., Chan, A., Sun-Waterhouse, D., Moriga, T., Idriss, H., & Waterhouse, G. I. N. (2015). Ni/TiO₂: A promising low-cost photocatalytic system for solar H₂ production from ethanol-water mixtures. *Journal of Catalysis*, 326, 43–53. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.03.008>

Chenchana, A., Nemamcha, A., Moumeni, H., Doña Rodríguez, J. M., Araña, J., Navío, J. A., ... Pulido Melián, E. (2019). Photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over TiO₂ (B)/anatase nanobelts and Au-TiO₂ (B)/anatase nanobelts. *Applied Surface Science*, 467–468(October 2018), 1076–1087. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.175>

- Cheng, X., Shang, Y., Cui, Y., Shi, R., Zhu, Y., & Yang, P. (2020). Enhanced photoelectrochemical and photocatalytic properties of anatase-TiO₂(B) nanobelts decorated with CdS nanoparticles. *Solid State Sciences*, 99 (November 2019). <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.106075>
- Gonzalez, D. O., Fernandez, R. C., Arana, M. F. J., Fernande, H. D., Dona, R. J. M., Portillo, C. D. A., & Perez, P. J. (2015). Procedimiento de obtención de un fotocatalizador de dióxido de titanio dopado con platino, fotocatalizador obtenido por dicho procedimiento y uso dado al mismo.
- González Díaz, Ó. M. (2015). *Producción de hidrógeno a escala de laboratorio*. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.
- Helmer, J. (1972). Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena: Preface. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 143(2-3 SPEC. ISS.), 41. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2004.10.010>
- Inceesungvorn, B., Teeranunpong, T., Nunkaew, J., Suntalelat, S., & Tantraviwat, D. (2014). Novel NiTiO₃/Ag₃VO₄ composite with enhanced photocatalytic performance under visible light. *Catalysis Communications*, 54, 35–38. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.05.015>
- Luna, A. L., Novoseltceva, E., Louarn, E., Beaunier, P., Kowalska, E., Ohtani, B., ... Colbeau-Justin, C. (2016). Synergetic effect of Ni and Au nanoparticles synthesized on titania particles for efficient photocatalytic hydrogen production. *Applied Catalysis B: Environmental*, 191, 18–28. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.008>
- Melián, E. P., Díaz, O. G., Méndez, A. O., López, C. R., Suárez, M. N., Rodríguez, J. M. D., ... Peña, J. P. (2013). Efficient and affordable hydrogen production by water photo-splitting using TiO₂-based photocatalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(5), 2144–2155. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.005>
- Panayotov, D. A., Desario, P. A., Pietron, J. J., Brintlinger, T. H., Szymczak, L. C., Rolison, D. R., & Morris, J. R. (2013). Ultraviolet and visible photochemistry of methanol at 3D mesoporous networks: TiO₂ and Au-TiO₂. *Journal of Physical Chemistry C*, 117(29), 15035–15049. <https://doi.org/10.1021/jp312583w>

- Panayotov, D. A., & Yates, J. T. (2007). n-Type doping of TiO₂ with atomic hydrogen- observation of the production of conduction band electrons by infrared spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 436(1–3), 204–208. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.01.039>
- Panayotov, D., & Yates, J. T. (2003). Electron exchange on TiO₂-SiO₂ photocatalysts during O₂ and organic molecule adsorption - The role of adsorbate electrophilicity. *Chemical Physics Letters*, 381(1–2), 154–162. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.09.004>
- Pompeo, F., Gazzoli, D., & Nichio, N. N. (2009). Stability improvements of Ni/ α -Al₂O₃ catalysts to obtain hydrogen from methane reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(5), 2260–2268. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.12.057>
- Portillo, D. (2013). Síntesis de nuevos fotocatalizadores y estudio de su eficiencia en la eliminación de contaminantes fenólicos, (3), 1–371.
- Rodríguez, J., Candal, R. J., Estrada, W., & Blesa, M. A. (2005). El fotocatalizador : síntesis, propiedades y limitaciones. *Tecnologías Solares Para La Desinfección y Descontaminación Del Agua*, 129–145. Retrieved from: <https://www.psa.es/webesp/projects/solarsafewater/curso.php>
- Rodríguez, J. L., Valenzuela, M. A., Pola, F., Tiznado, H., & Poznyak, T. (2012). Photodeposition of Ni nanoparticles on TiO₂ and their application in the catalytic ozonation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 353–354, 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.11.001>
- Szczepankiewicz, S. H., Colussi, A. J., & Hoffmann, M. R. (2000). Infrared spectra of photoinduced species on hydroxylated titania surfaces. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(42), 9842–9850. <https://doi.org/10.1021/jp0007890>
- Thompson, T. L., & Yates, J. T. (2006). Surface science studies of the photoactivation of TiO₂ - New photochemical processes. *Chemical Reviews*, 106(10), 4428–4453. <https://doi.org/10.1021/cr050172k>
- Zhu, Z., Kao, C. T., Tang, B. H., Chang, W. C., & Wu, R. J. (2016). Efficient hydrogen

production by photocatalytic water-splitting using Pt-doped TiO₂ hollow spheres under visible light. *Ceramics International*, 42(6), 6749–6754. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.047>