



**D. Antonio Nizado Benítez Vega SECRETARIO/A DEL
DEPARTAMENTO DE Ingeniería de Procesos DE LA
UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA,**

CERTIFICA,

Que el Consejo de Doctores del Departamento en su sesión de fecha *23/11/15*... tomó el acuerdo de dar el consentimiento para su tramitación, a la tesis doctoral titulada "Producción de Hidrógeno mediante Fotocatálisis Heterogénea" presentada por el/la doctorando/a D^a. Cristina Rodríguez López y dirigida por el Dr. D. Óscar Manuel González Díaz y la Dra. D^a. Elisenda Pulido Melián.

Y para que así conste, y a efectos de lo previsto en el Artº 6 del Reglamento para la elaboración, defensa, tribunal y evaluación de tesis doctorales de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, firmo la presente en Las Palmas de Gran Canaria, a *23* de *noviembre*..... de *2015*...



UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS
DE GRAN CANARIA

UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA

Departamento: INGENIERÍA DE PROCESOS

Programa de doctorado: INGENIERÍA AMBIENTAL Y DESALINIZACIÓN

Título de la Tesis

**PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE
FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA**

Tesis Doctoral presentada por D^a. Cristina Rodríguez López

Dirigida por el Dr. D. Óscar Manuel González Díaz

Codirigida por el Dra. D^a. Elisenda Pulido Melián

El Director,

La Codirectora,

La Doctoranda,

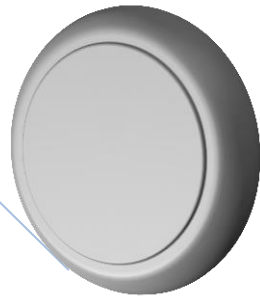
Las Palmas de Gran Canaria, a 13 de noviembre de 2015.

Índice

1	Introducción general.....	3
1.1	Hidrógeno	8
1.2	Producción de hidrógeno mediante fotocatalisis heterogénea.....	12
1.2.1	Adición de dadores de electrones	16
1.2.1.1	Metanol.....	18
1.2.1.2	Etanol.....	19
1.2.1.3	Etilenglicol	21
1.2.1.4	Glicerol.....	22
1.2.2	Fotodeposición de metales nobles	24
1.2.3	Influencia de otros parámetros en la producción de H ₂	27
1.2.3.1	La temperatura en la actividad fotocatalítica	27
1.2.3.2	Tamaño de partícula y concentración del fotocatalizador.....	28
1.2.3.3	Efecto del pH.....	29
1.2.3.4	Intensidad de la luz.....	30
1.3	Objetivos generales de la tesis	31
2	Materiales, instrumentos y metodología.....	39
2.1	Reactivos y técnicas de síntesis	39
2.2	Técnicas de caracterización de los fotocatalizadores.....	47
2.2.1	Determinación del área superficial por el método BET.....	47
2.2.2	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	47
2.2.3	Espectroscopía UV/Vis por reflectancia difusa (DRS): energía de separación de bandas.....	48
2.2.4	Difracción de rayos X (DRX) de polvo: fases cristalinas y grados de cristalinidad.....	50
2.2.5	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	51

2.2.6	Espectroscopía Raman	51
2.2.7	Espectroscopía de Fotoelectrones Rayos-X (XPS).....	53
2.2.8	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	53
2.2.9	Analizador de tamaño de agregados de partículas	54
2.3	Técnicas de análisis	55
2.3.1	Espectrofotometría UV-Vis	55
2.3.2	Análisis de la concentración de Carbono Orgánico Total	59
2.3.3	Análisis mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)	59
2.3.3.1	Cromatografía Iónica.....	60
2.3.4	Cromatografía de gases (GC).....	60
2.3.5	Sistema y montaje de los reactores fotocatalíticos	62
2.4	Determinación de la eficiencia cuántica	65
2.5	Condiciones del ensayo	67
3	Producción fotocatalítica de H₂ mediante semiconductores de TiO₂	67
3.1	Introducción	71
3.2	Descripción de los fotocatalizadores empleados	73
3.3	Caracterización de los fotocatalizadores.....	75
3.3.1	Difracción de Rayos X.....	76
3.3.2	TEM	79
3.3.3	Determinación del área superficial por el método BET.....	82
3.3.4	FTIR.....	86
3.3.5	RAMAN.....	90
3.3.6	Tamaño de agregados	94
3.3.7	Espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa (DRS)	96
3.3.8	XPS	98
3.4	Producción de Hidrógeno e intermedios del agente de sacrificio.....	99
3.5	Conclusiones	105

4 Producción de H₂ mediante fotocatalizadores fotodepositados con partículas de Pt y Au.....	109
4.1 Caracterización de los fotocatalizadores.....	111
4.2 Difracción de Rayos X.....	116
4.3 TEM Y SEM-EDX	121
4.4 Determinación del área superficial por el método BET	128
4.5 FTIR.....	135
4.6 Tamaño de agregados	138
4.7 Espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa (DRS)	141
4.8 Producción de Hidrógeno e intermedios de la foto-oxidación.	144
4.9 Conclusiones.....	155
5 Estudio comparativo de diferentes alcoholes en la producción de H₂ con fotocatalizadores fotodepositados con Pt al 2.1% wt.....	161
5.1 Actividad fotocatalítica de Kronos vlp 7000 (KR).....	165
5.2 Actividad fotocatalítica de SG750.....	172
5.3 Reutilización de los fotocatalizadores	183
5.4 Fotoactividad bajo radiación solar.....	188
5.5 Conclusiones.....	190
6 Conclusiones generales y líneas futuras.....	195
7 Agradecimientos.....	201
8 Referencias bibliográficas	205
9 Anexo I. Publicaciones Científicas.....	245



1. Introducción General



1 Introducción general

La fotocatalisis heterogénea es una disciplina que incluye un amplio rango de reacciones, que pueden englobarse como procesos de oxidación-reducción inducidos por la luz, con ayuda de un sólido que actúa como fotocatalizador y que suele ser un semiconductor. La aplicación más frecuente de la fotocatalisis heterogénea es la de la eliminación de contaminantes, dispersos o disueltos, tanto en efluentes acuosos como gaseosos. Como dicha eliminación de contaminantes, preferentemente sustancias orgánicas, puede ser considerada como una oxidación completa, es por ello que la fotocatalisis heterogénea se incluye, en la actualidad, como una de las Técnicas Avanzadas de Oxidación (TAO) (N. Serpone, 1989). Como se ha dicho anteriormente, para llevar a cabo esta técnica se utiliza un semiconductor químicamente activo, de amplio ancho de banda, conocido como fotocatalizador. Existen recopiladas más de 1200 referencias sobre este tema en un trabajo de Blake, D.M.¹.

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC)² define el término fotocatalisis como la reacción catalítica que implica la absorción de radiación por medio de un catalizador. Los fotocatalizadores pueden adsorber simultáneamente dos reactivos, captadores de electrones y/o captadores de huecos, por lo que pueden ser foto-reducidos y/o foto-oxidados con el curso de una activación fotónica, respectivamente. La activación fotónica del material fotocatalizador produce una transición electrónica de un electrón desde la capa de valencia, banda de valencia (HOMO del semiconductor), BV, hacia la banda de conducción (LUMO del semiconductor), BC. Esta fotodisociación provocada por la excitación fotónica de la partícula del semiconductor genera la formación de un par electrón-hueco. Si se consigue que la partícula de semiconductor activada no retorne al estado fundamental, esto es, si se consigue que el par fotodisociado migre sin recombinarse hasta los límites de fase de la partícula del semiconductor, el par así, eficientemente separado, puede actuar independiente sobre los sustratos adsorbidos que experimentarían la reducción y la oxidación con el electrón y el hueco,

respectivamente. El fotocatalizador más empleado en fotocatálisis heterogénea es el óxido de titanio (IV), TiO_2 . Entre los distintos semiconductores presentes en la naturaleza, el TiO_2 es el que mayor éxito ha tenido en su aplicación en estos procesos y así se refleja en la **Figura 1.1** en la que se recogen el incremento en el número total de publicaciones desde los años 1995-2003.

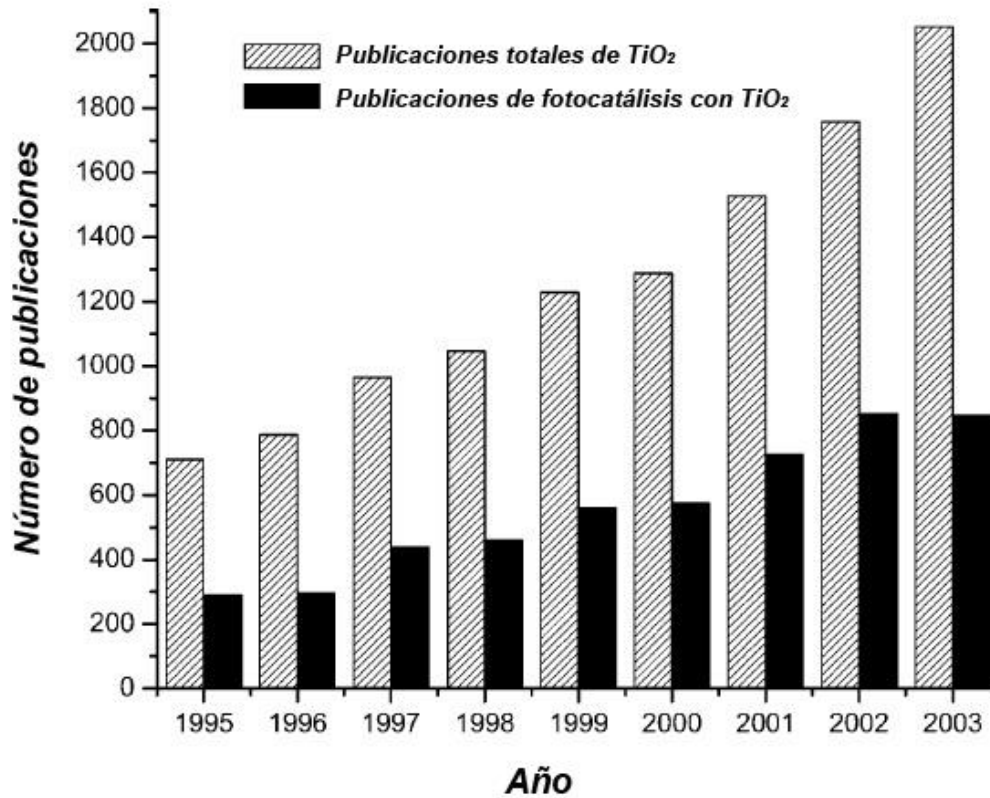


Figura 1.1. Número de publicaciones alcanzadas al año de TiO_2 /fotocatálisis con TiO_2

El TiO_2 se caracteriza por ser un semiconductor tipo N debido a las vacantes de oxígeno que presenta. Como todo fotocatalizador, el TiO_2 se caracteriza por su capacidad de adsorber simultáneamente dos reactantes que pueden ser oxidado y reducido a través de una activación fotónica a través de un proceso eficiente de absorción de luz de una determinada energía ($h\nu \geq E_g$). El proceso de activación por luz de longitud de onda adecuada, se expresa mediante la siguiente reacción:



La eficiencia de estos semiconductores que actúan como fotocatalizadores viene determinada entre otros aspectos, por la diferencia de energía entre la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC). Surge así el concepto de banda de energía prohibida o band-gap, E_g , como la cantidad de energía, para que un electrón salte desde la banda de valencia a la banda de conducción del semiconductor. Cuando el fotocatalizador recibe la energía de un fotón con una energía $h\nu \geq E_g$, se produce la mencionada transición del electrón del semiconductor desde la banda de valencia a la banda de conducción. Al mismo tiempo, en la banda de valencia, se forma una vacante, un *hueco* por cada electrón que la abandona. Estas dos partículas, tal y como se mencionó anteriormente, constituyen el par electrón-hueco, que pueden recombinarse, desprendiendo energía en forma de calor o de fotones, en el interior de la partícula, o bien, migran con rapidez a la superficie del catalizador, donde se pueden recombinar, o participar en reacciones redox con sustancias adsorbidas en la superficie del fotocatalizador. La recombinación no produce ningún efecto deseado para las aplicaciones que se derivan de la activación fotónica de las partículas del semiconductor, por lo que debe evitarse que se produzca o minimizarse al máximo. En otras palabras, la partícula de catalizador, la fase sólida del proceso de fotocátalisis heterogénea, requiere ser excitada mediante radiación de una determinada longitud de onda, en el caso del TiO_2 estaríamos hablando de la región correspondiente al Ultravioleta Cercano, UVA. Además, se precisa que el resultado de la excitación, el par electrón-hueco, tenga *tiempo* para migrar a la frontera de fase de la partícula de semiconductor, de forma que pueda el par interactuar de forma independiente con los sustratos del electrolito que se han adsorbido o están en la interfase electrolito-semiconductor, tal y como se puede apreciar en la **Figura 1.2**, donde el sustrato dador de electrones (reductor) interactúa con el hueco fotogenerado y el fotoelectrón lo hace con el sustrato receptor de electrones (oxidante).

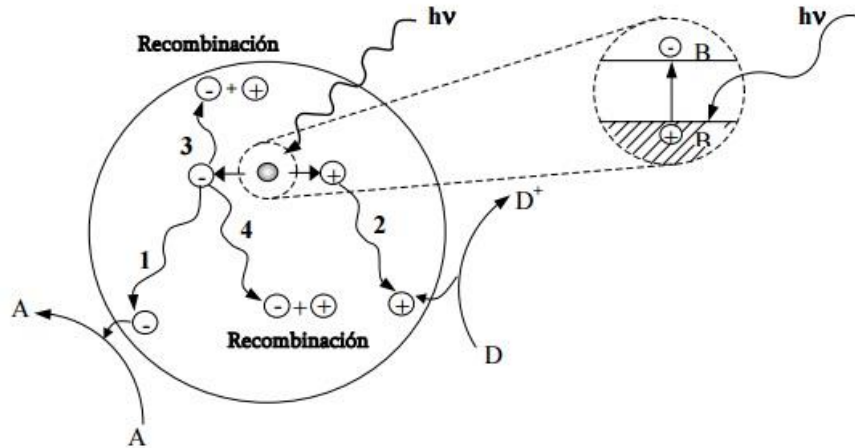


Figura 1.2. Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación (UV-Visible) cuando un fotón incide sobre una partícula de fotocatalizador con una longitud de onda superior a la de su band gap, dando lugar a la generación de un par electrón-hueco. (1) El electrón migra a la superficie y reduce al aceptor de electrones, A. (2) Migración del hueco y oxidación del dador de electrones, D. (3) y (4) Recombinación del par electrón-hueco.

Existen cuatro estructuras polimorfas del TiO_2 presentes en la naturaleza, anatasa (tetragonal), brookita (orto-rómbica), rutilo (tetragonal) y TiO_2 (B) (monoclínico). De entre ellas, las que presentan actividad fotocatalítica son las fases anatasa y rutilo.

Figura 1.3. Ambas estructuras pueden describirse en cadenas de octaedros de TiO_6 , siendo la diferencia entre ellas la distorsión de cada octaedro y el patrón de unión de las cadenas. Debido a las diferencias en la red cristalina de estas dos fases del TiO_2 se producen diferentes densidades y estructuras de las bandas electrónicas, dando lugar a diferentes band gaps (de 3.20 eV para la anatasa y 3.02 eV para la rutilo). Es por ello que el umbral de absorción de las fases anatasa y rutilo del TiO_2 para muestras bien cristalizadas corresponde a 384 y 410 nm respectivamente³.

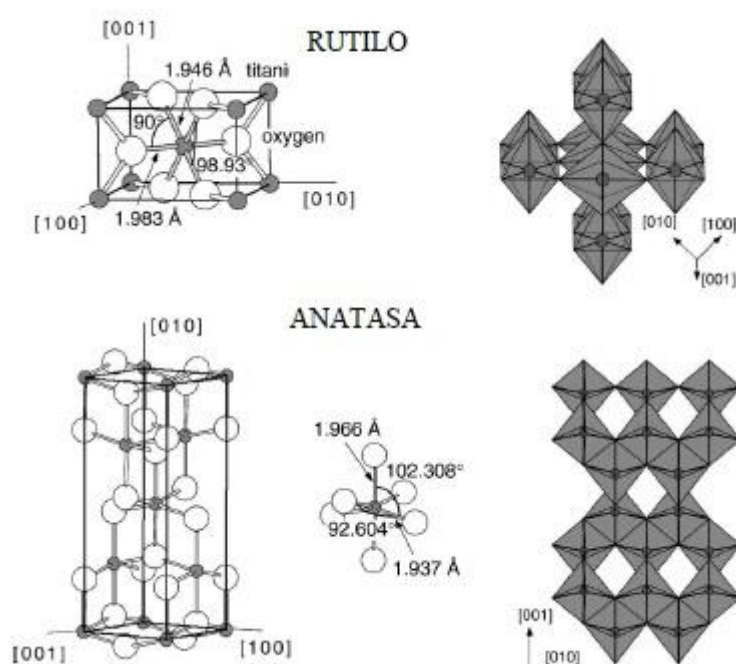


Figura 1.3. a) anatasa y b) rutilo del TiO_2 ⁴.

Uno de los factores más importantes que repercute en la actividad fotocatalítica del TiO_2 es la forma del cristal ⁵. La forma anatasa está generalmente considerada como la que posee mayor actividad fotocatalítica debido a su alta densidad de oxígeno superficial frente a la baja recombinación que sufren los pares electrón/hueco fotogenerados. La anatasa se forma a bajas temperaturas (300–550 °C) y se va transformando en rutilo paulatinamente a medida que se va incrementando la temperatura. La transformación suele tener lugar entre los 600 y 1100°C, dependiendo del tamaño de partícula y del método de síntesis empleado. A parte de la estructura cristalina, hay otros factores que condicionan la actividad fotocatalítica como son: el tamaño y la porosidad de las partículas, su área superficial y la concentración de grupos hidroxilos ⁶ en la superficie del semiconductor.

Combinando la forma de anatasa con la forma de rutilo se puede mejorar la actividad fotocatalítica del TiO_2 , algo semejante a lo que ocurre cuando se acopla otro material

semiconductor al TiO_2 para reducir la tasa de recombinación de los huecos y electrones fotogenerados⁷.

Todos estos parámetros que influyen en la eficiencia fotocatalítica del TiO_2 derivan en interesantes aplicaciones de la Fotocatálisis Heterogénea de entre las cuales destacamos dos por su relevancia y por los buenos resultados obtenidos hasta ahora. La primera es la eliminación inespecífica de contaminantes en efluentes acuosos y gaseosos favoreciendo la oxidación (presencia de oxígeno y/u otros co-oxidantes) y la segunda la producción de H_2 usando condiciones anóxicas y atrapando los huecos con agentes de sacrificio captadores de huecos, para que los fotoelectrones reduzcan al ion hidrógeno. Este último es uno de los objetos de estudio de este trabajo de Tesis Doctoral en el que se emplean diferentes fotocatalizadores con diferentes composiciones de fases en la producción de H_2 mediante *Water-Splitting*. El concepto de la descomposición del agua fue demostrado por Fujishima y Honda⁸ en 1972 usando una célula foto-eléctroquímica.

1.1 Hidrógeno

Primer elemento de la tabla periódica. En condiciones normales es un gas incoloro, inodoro e insípido, compuesto de moléculas diatómicas, H_2 . El átomo de hidrógeno, símbolo H, consta de un núcleo de unidad de carga positiva y un solo electrón. Tiene número atómico 1 y peso atómico de 1.00797 uma. 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.

La energía es un requerimiento esencial para el desarrollo de las naciones y es por ello que su obtención es un factor clave en el que se centran todos los debates actuales. A esto se suma el agotamiento de las reservas de petróleo debido al uso extensivo y prolongado de éste y sus derivados como fuente energética, que además han

8

resultado ser causantes del calentamiento global. Es por ello, que las fuentes de energía renovables son el objeto de estudio en la actualidad⁹. Actualmente El hidrógeno es considerado un "*vector energético*", que es como llaman los expertos a estos *contenedores químicos* de energía, que permiten transportarla y convertirla después en otras formas de energía, aunque del que se genera hoy en día un bajo porcentaje de aproximadamente el 4% se obtiene a través de la electrólisis del agua siendo el resto obtenido a partir de combustibles fósiles¹⁰. El H₂ es uno de los dos elementos naturales que se combinan para dar lugar al agua y como se mencionó más arriba un portador o vector y no una fuente de energía debido a que se necesita una gran cantidad de ésta para extraerlo del agua. Es útil como una fuente de energía compacta en células de combustible y baterías. Muchas empresas están trabajando duro para desarrollar tecnologías que, de una manera eficiente, puedan explotar el potencial de la energía del hidrógeno ya que actualmente se considera como un vector energético ideal para el futuro. Existen otros métodos para la obtención del hidrógeno como por ejemplo, a partir del reformado por vapor del gas CH₄, a partir de aceite, gasolina y metanol¹¹. El problema es que en algunos de estos procesos se emiten grandes cantidades de CO₂ y otros subproductos a la atmósfera.

El hidrógeno también se puede obtener a partir de la biomasa de dos maneras diferentes. Se puede gasificar, como el carbón, o puede ser realizada a través de pirólisis, un proceso en el que la biomasa es descompuesta por el calor para formar un aceite que luego es reformado con vapor¹². Ambos procedimientos son, sin embargo, relativamente sensibles al precio y el tipo de la materia prima y la distancia que necesita para ser transportada, aunque si la biomasa de residuos está disponible el coste del hidrógeno puede ser competitivo. Esta situación puede aplicar en las regiones rurales del mundo en vías de desarrollo, donde el exceso de biomasa es un recurso relativamente abundante.

No obstante, el método más prometedor parece ser la electrólisis, que implica el uso de electricidad para la rotura de una molécula de agua en hidrógeno y oxígeno, con el inconveniente de que el uso de electricidad implica un elevado coste que supera de tres a cinco veces a la obtención de hidrógeno a partir de combustibles fósiles. Es por

ello que se plantea la sustitución de la electricidad por fuentes de energías renovables como la energía solar y del viento ¹³.

En la combustión de H₂ el producto obtenido es el vapor de agua, lo que lo hace interesante desde el punto de vista medioambiental, por no liberar subproductos que contaminen la atmósfera.

Debido a su abundancia resulta un elemento fácilmente disponible en la naturaleza, aunque su obtención sigue implicando un gran esfuerzo tecnológico a optimizar.

El H₂ producido a partir de fuentes fósiles será siempre poco limpio ya que en su elaboración se emitirá, cuando menos, CO₂ y nada renovable, por lo que todos los sistemas basados en ellas serán, como mucho, tecnologías de transición. A esto podemos añadir el análisis de costes, ya que los expertos siguen produciendo H₂ a partir del reformado porque en los análisis económicos encuentran alta rentabilidad y la producción de H₂ obtenida es elevada.

Una vez obtenido el H₂ con el nivel de pureza adecuado, se estaría ante un buen combustible, dado que es capaz de proporcionar más energía por unidad de masa que cualquier otro conocido: 33.3 kW·h por kg, frente a los 13.9 kW·h del gas natural o los 12.4 kW·h del petróleo, por ejemplo. Como vector energético presenta una serie de ventajas frente a otras energías así como una serie de desventajas que también han de tenerse en cuenta.

Una de las principales desventajas que presenta es el volumen del gas generado para su transporte. El H₂ puede ser almacenado tanto en estado sólido como gaseoso. Sin embargo para su uso en automóviles, es necesario desarrollar un sistema de almacenaje de a bordo seguro. Aunque para el caso de los vehículos y sus sistemas a bordo de H₂ se han explorado numerosas tecnologías que permitan su aplicación a éstos, existen ciertos hitos como el de la seguridad, coste, capacidad, volumen de almacenamiento y masa del almacenamiento, que necesitan ser resueltos antes de que se pueda dar su uso comercial. De entre todos, el hito principal es el de la seguridad. Existen varios sistemas de almacenamiento, dependiendo del estado de este elemento ¹⁴.

Una posible solución al problema pasa por reducir el volumen del H₂ como se reduce el volumen de todos los gases: comprimiéndolo, o enfriándolo hasta licuarlo. Técnicamente, lo más sencillo es comprimirlo a una presión de 200-350 bares, pero el hidrógeno sigue ocupando muchísimo: a 200 bares, almacenar los 4 kg exigiría un depósito de 250 L. El desarrollo de nuevos materiales, composites de fibras de carbono con polímeros o aluminio, por ejemplo, está permitiendo almacenarlo a presiones de hasta 700 bares, que permiten embarcar mayor cantidad con menos volumen.

La electrólisis fotovoltaica del agua es un método considerado cada vez más competitivo para la obtención de H₂, ya que se está consiguiendo disminuir sus costes a medida que la tecnología avanza, sin embargo el uso de semiconductores con un band-gap pequeño pueden causar serios impactos en el medio ambiente⁹. De manera alternativa, aunque todavía en fase de investigación y desarrollo, se puede realizar la escisión de la molécula de agua (*Water-Splitting*)¹⁵.

Figura 1.4, a través de la fotocatalisis heterogénea, empleando TiO₂ como semiconductor, para la producción de H₂. Se trata de una vía prometedora, de bajo coste y amigable con el medio ambiente y con la posibilidad de utilizar la luz solar¹⁶.

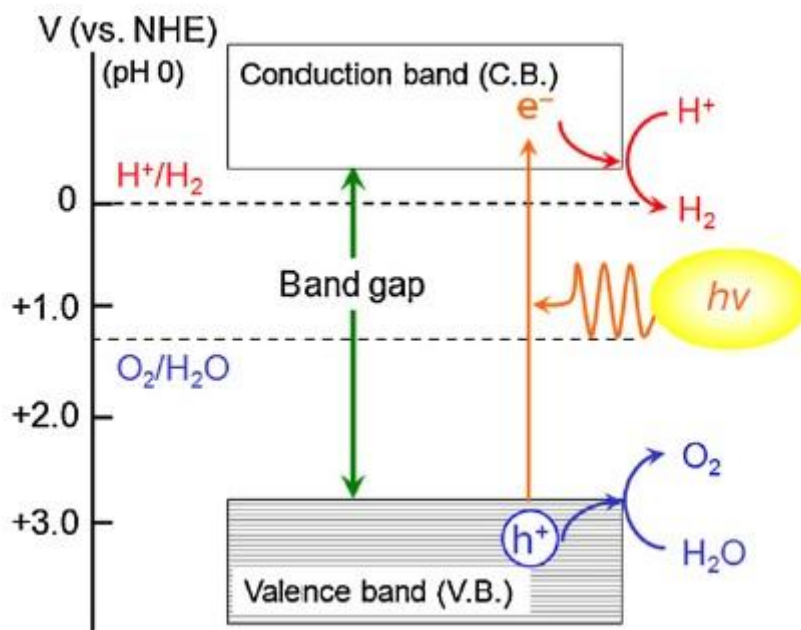


Figura 1.4. Esquema de producción de H_2 mediante *water-splitting* en un semiconductor ¹⁷.

1.2 Producción de hidrógeno mediante fotocatalisis heterogénea.

Hasta ahora la fotocatalisis se ha enfatizado en el hecho de la purificación de aguas y del aire, pero cada vez toman más peso, y son más numerosas las investigaciones en torno a la utilización de la fotocatalisis para la producción de hidrógeno ^{18,19}. En ambos procesos, se hace necesario, la activación de la partícula de fotocatalizador mediante la irradiación con fotones de la longitud de onda adecuada, y que se produzca la correspondiente fotogeneración de pares electrón/hueco, sin embargo la utilización de dichos pares, así como el proceso presenta ciertas diferencias entre sí. En el caso de la producción de hidrógeno por esta vía fotocatalítica, los fotoelectrones que se encuentran en la banda de conducción (BC) son de enorme importancia puesto que son los encargados de reducir a los iones hidrógeno del medio a moléculas de H_2 . La banda de conducción debe ser más negativa que el nivel de evolución del hidrógeno (EH_2/EH_2O , potencial Redox respecto al ENH y a $pH=0$ en condiciones estándar = 0.0V) para que sea posible la producción de H_2 , mientras que la banda de valencia debería

ser más positiva que el nivel de oxidación del H₂O (EO₂/H₂O, potencial Redox respecto al ENH y a pH=0 en condiciones estándar = 1.23V) para la producción de oxígeno a partir del agua mediante fotocátalisis. Todos aquellos fotocatalizadores que cumplan estas condiciones se suponen capaces de producir hidrógeno, sin embargo, algunos causan fotocorrosión²⁰ y, por tanto, no son aptos para la producción de H₂. Aunque actualmente el TiO₂ presenta una sólida actividad fotocatalítica y alta estabilidad química, lo que lo hace el fotocatalizador más ampliamente usado, existen una serie de inconvenientes en el proceso de producción de H₂ a partir de luz solar o radiación UVA artificial debido a las siguientes razones:

- i) Rápida recombinación de los pares de electrones/huecos fotogenerados
- ii) La alta energía requerida para la descomposición de la molécula de H₂O en H₂ y O₂
- iii) La incapacidad para utilizar la luz visible. Debido al bandgap de 3.2 eV sólo es aprovechable la luz UVA, suponiendo esto un aprovechamiento del 4% de la energía de radiación solar.
- iv) La presencia de O₂. Debido a que la dupla REDOX O₂/O₂^{•-} tiene un potencial respecto al ENH y a pH=0 de -0.137 V, se reduce primero que los iones hidrógeno.

En la **tabla 1.1** se recogen las ventajas y desventajas del uso del semiconductor TiO₂ durante el proceso de producción de H₂ mediante water-splitting.

Tabla 1.1. Ventajas y desventajas del fotocatalizador TiO_2 en el proceso de producción de H_2 mediante Water-splitting²¹.

<i>Ventajas</i>	<i>Desventajas</i>
<i>Alta estabilidad fotoquímica</i>	<i>La rápida recombinación de pares electrón/hueco</i>
<i>Ecológico en la producción de H_2</i>	<i>El bandgap limita el uso del TiO_2 en la región del visible</i>
<i>Alta estabilidad frente a la fotocorrosión</i>	<i>Un elevado sobrepotencial²² de H_2 sobre la superficie de TiO_2 termina por inactivar el fotocatalizador durante la producción de H_2</i>
<i>No tóxico</i>	
<i>Abundante y barato</i>	
<i>Producción fácil mediante procedimientos químicos tales como el método sol-gel</i>	

Para la resolución de algunos de estos inconvenientes, se investigan y utilizan estrategias para aumentar la actividad fotocatalítica de los semiconductores y para la mejora de su respuesta ante la luz visible. Algunos ejemplos de éstas son la utilización de agentes dadores de electrones, depósitos de partículas de metales nobles en la superficie de los semiconductores, implantación de iones metálicos en la estructura reticular del semiconductor (dopado catiónico), adición de sales carbonatadas, dopado aniónico, etc. Se podría decir, *grosso modo*, que las técnicas de mejora en la producción fotocatalítica de H_2 se basan en la adición de aditivos químicos o en la modificación del fotocatalizador. En este estudio de tesis se presentan algunas de estas técnicas para el aumento de la eficacia fotocatalítica para la producción de hidrógeno, y se establecen las comparaciones pertinentes.

Como la escisión completa de la molécula de agua (descomposición) es una reacción imposible de lograr debido a su naturaleza endergónica, generalmente se suele recurrir a la adición de un agente de sacrificio para llevar a cabo la actividad fotocatalítica para la oxidación o reducción del agua.

Uno de los agentes de sacrificio más usados es el metanol, aunque en este trabajo se utilizaron otros agentes de sacrificio como son el etanol, el etilenglicol y glicerol. Las reacciones que utilizan reactivos de sacrificio no son "*en general*" reacciones que impliquen la escisión de la molécula de agua, pero se llevan a cabo a menudo como reacciones de pruebas para el *Water-Splitting*. Se puede decir con más precisión que el proceso que tiene lugar, en presencia de compuestos orgánicos, responde más al concepto que los ingleses denominan *Photocatalytic-Reforming Reaction*, es decir, se trata de una especie de reacción de reformado fotocatalítico de los compuestos orgánicos que se usan como agentes de sacrificio, que suelen ser con preferencia alcoholes o ácidos alifáticos. Cuando se lleva a cabo la reacción fotocatalítica en presencia de un dador de electrones como el metanol, los huecos fotogenerados en la banda de valencia oxidan irreversiblemente al metanol en lugar del H_2O , facilitando así la reducción de agua por los electrones de la banda de conducción, siempre y cuando la parte inferior de la banda de conducción del fotocatalizador se encuentre por encima del potencial de reducción del agua y siempre que no haya oxígeno que es mejor aceptor de electrones que el ion hidrógeno. Esta última es otra de las razones de emplear agentes de sacrificio, evitar que el agua se oxide con los huecos ya que se libera O_2 que provocaría el consumo posterior de los fotoelectrones en vez de hacerlo los iones hidrógeno.

Por otro lado, en presencia de un aceptor de electrones tales como los cationes plata, Ag^+ , los electrones fotogenerados en la banda de conducción van irreversiblemente a reducir a los aceptores de electrones en lugar de a los iones hidrógeno, H^+ (siempre que hablemos de condiciones anóxicas, por ello se suele utilizar un gas de arrastre inerte que evacúe las moléculas de O_2 disuelto), promoviendo así la oxidación del agua por los huecos de la banda de valencia, siempre y cuando la parte superior de la banda de valencia del fotocatalizador sea más positiva que el potencial de oxidación del agua²³.

Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la capacidad de un fotocatalizador tanto a reducir y oxidar el agua por separado no garantiza la capacidad de lograr la descomposición total del agua sin agentes de sacrificio.

1.2.1 Adición de dadores de electrones

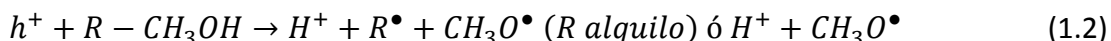
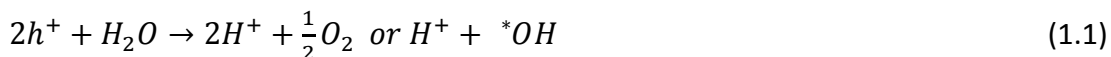
La reacción de escisión directa del agua en H_2 y O_2 tiene una eficacia muy baja en fotocatalisis debido a la rápida reacción de recombinación y, por tanto, el incremento en la producción de hidrógeno se puede obtener mediante la adición de "*agentes de sacrificio*", que actúan como reactivos que capturan los huecos, facilitando, indirectamente, la reducción del agua por los fotoelectrones de la banda de conducción^{24,25} produciendo un aumento de la eficiencia cuántica²⁶.

Estas sustancias se oxidan a productos que son menos reactivos frente al hidrógeno. Y puesto que no se genera el oxígeno en el medio procedente de la oxidación directa del agua en los huecos, la reacción de reducción de O_2 que compite con la reducción de los iones hidrógeno, se inhibe, siendo este el motivo por el cual se trabaja en condiciones anóxicas. Resulta pues, de gran interés, combinar la producción fotocatalítica de H_2 con la degradación de los contaminantes para lograr un coste eficiente además de generar procesos sostenibles. La lista de agentes de sacrificio que han sido puestos a prueba en la producción de H_2 es extremadamente larga. Incluyen compuestos sulfurados (H_2S , Na_2S , Na_2SO_3 , $Na_2S_2O_3$), hidracinas y aminas alifáticas (trietilamina, trietanolamina) alcoholes alifáticos (metanol, etanol, isopropanol) y ácidos carboxílicos (EDTA, ácido fórmico, oxálico), y otros compuestos orgánicos, en particular aquellos que proceden de los procesos de fermentación de la biomasa²⁷⁻²⁹. De entre dichos compuestos orgánicos una gran variedad de han sido usados en la actualidad como dadores de electrones para la producción fotocatalítica de H_2 , incluyendo tanto los alcoholes ya mencionados^{30,31}, como polialcoholes³², azúcares, ácidos orgánicos así como compuestos alifáticos y compuestos aromáticos. Muchos de estos compuestos son contaminantes, y que tras sufrir una oxidación en el proceso fotocatalítico, son degradados a compuestos menos tóxicos repercutiendo por tanto en la conservación del medio ambiente, por tanto, explorar la posibilidad de combinar la degradación de estos reactivos mediante un proceso de producción de H_2 se convierte en un reto que podría desembocar hacia un proceso altamente eficiente y de bajo coste.

Los electrones cedidos por estos compuestos se utilizan en la reducción de los protones del medio para producir las moléculas de H₂, siempre que no haya oxígeno en la suspensión o medio de reacción, como ya se ha mencionado. No cabe duda de que la elección del agente de sacrificio repercute en la tasa de producción de H₂³³. Los alcoholes son compuestos en los que se está centrando gran atención³⁴, ya que la presencia de grupos OH en sus moléculas es esencial para el proceso que ocurre durante el reformado fotocatalítico. La importancia de los grupos hidroxilos en superficie está relacionada con dos aspectos: la captación de los huecos y los centros de adsorción para reactivos (sustratos) e intermedios³⁵. Los alcoholes de pequeño tamaño molecular sobre todo, se enlazan con los átomos de titanio para formar alcóxidos, dando lugar a interacción que es central para que luego se desencadene el proceso de reformado fotocatalítico³⁶.

En general, la producción fotocatalítica de H₂ en presencia de un alcohol, se ve favorecida por la presencia de átomos de hidrógeno unidos al carbono alcohólico. Los pasos para la producción de H₂ fotocatalítico a partir de alcoholes se consideran una disociación de los hidrógenos unidos al carbono alcohólico que da lugar a la formación de un aldehído a partir de alcoholes primarios³⁷. Bahruji et al. concluyen que la tasa de producción de H₂ no incrementa con la longitud de la cadena de los alcoholes, y que por tanto la producción de este gas no viene de la liberación de todos los átomos de hidrógeno que se liberan en el alcohol.

Respecto a la producción fotocatalítica en mezclas de alcohol y agua, se concluye diciendo que los H⁺ son generados por la interacción de los huecos con los donadores de electrones, es decir, en el caso de la mezcla alcohol-agua, con ambos^{38,39}. La oxidación de estas dos sustancias se describe en las siguientes reacciones, siendo la segunda la especificada para el caso de cualquier alcohol y el metanol:



Estas dos reacciones, (que no abarcan todas las posibilidades^{38, 40,41}), explican cómo los iones H^+ se generan por la oxidación del agua y del alcohol. Los subproductos generados, inician otras reacciones y más producción de H_2 junto con más subproductos⁴². En general la siguiente regla se puede aplicar para predecir los productos que se obtendrán del reformado fotocatalítico de un alcohol⁴³:

- i) Tiene que existir al menos un hidrógeno enlazado directamente al carbono alcohólico.
- ii) Los grupos alquilo vecinos al grupo alcohólico producen el correspondiente alcano.
- iii) Los grupos metilenos entre grupos alcohólicos se oxidan completamente a CO_2 .

1.2.1.1 Metanol

El metanol es un compuesto orgánico volátil (COV) ampliamente usado como un disolvente industrial y un reactivo para preparar una amplia variedad de productos químicos. El metanol alcanza un nivel tóxico de concentración en el aire, a temperatura ambiente y la sobreexposición conduce a náuseas, pérdida de coordinación y somnolencia⁴⁴. Es ampliamente conocido como una buena fuente de hidrógeno debido a su bajo punto de ebullición y a su alto ratio H/C⁴⁵. Su uso como agente de sacrificio en la reacción de producción de hidrógeno tiene un doble propósito. En primer lugar aumentar la producción de H_2 considerablemente y en segundo lugar conseguir que durante el proceso de degradación del alcohol, éste sea descompuesto/mineralizado en sustancias menos tóxicas. Normalmente en mezclas acuosas es un buen captador de huecos y rinde con mayor eficiencia que otros

compuestos⁴⁶. Su potencial de oxidación es 0.02V, un valor más bajo que el correspondiente al del agua, $EO_2/H_2O=1.23$ V a $pH=0$.

Para la reacción de descomposición fotocatalítica del agua en presencia del metanol se propone un mecanismo de reacción descrito por varios autores⁴⁷, en que se forman además de diversos radicales, diferentes intermedios (formaldehído, ácido fórmico). La oxidación del alcohol vía huecos genera protones susceptibles de ser reducidos a moléculas de H_2 generándose esta molécula en todos los pasos tal y como sugieren algunos autores^{48,49}.



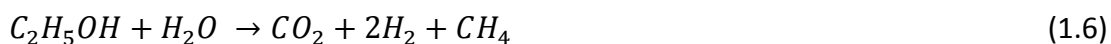
La reacción global fue sugerida y confirmada mediante Sakata y Kawai^{31,50} en la que se deduce un ratio de producción de 3 moles de H_2 por mol de metanol^{30,31}. Como intermedios de degradación aparecen el formaldehído, el ácido fórmico y en última instancia el CO_2 . En la literatura se describe como el agente de sacrificio más competente como captador de huecos³².

1.2.1.2 Etanol

Es un alcohol volátil que al igual que el metanol es ampliamente usado en industria como disolvente para lacas, barnices, perfumes y condimentos; como medio para reacciones químicas, y para recristalizaciones. Es un compuesto importante en la síntesis y puede ser obtenido por fermentación de biomasa o hidrólisis de celulosas, proceso que dista del de la obtención de combustibles fósiles. Es fácil de almacenar y transportar debido a su relativa⁵¹ baja volatilidad y a su baja toxicidad⁵².

Existen dos métodos catalíticos diferentes para la obtención de H_2 a partir de etanol. Uno de estos sistemas trabaja en condiciones de oscuridad, requiriendo calor como fuente de energía ^{53,54}. El otro sistema obedece a la utilización de los procesos fotocatalíticos, que son objeto de estudio en este trabajo de Tesis Doctoral, donde como ya se ha hablado la luz solar puede ser utilizada como fuente de energía ⁵⁵.

Para la producción de H_2 mediante fotocatalisis muchos autores defienden la utilización etanol como agente de sacrificio por ser más sostenible y renovable que el metanol ⁵⁶. Como en el metanol, existen cierta similitudes en las reacciones aunque también algunas diferencias. Para el etanol algunos autores³⁷ describen una reacción global de oxidación que se corresponde con la siguiente ecuación:



Los intermedios generados tras la oxidación del etanol son el CO_2 , el acetaldehído, el ácido acético y el metano y el etano. Existen pocos autores que describan las rutas de formación del metano, atribuyéndolas a posibles descarboxilaciones del ácido acético o la hidrogenación del CO_2 ³⁹ aunque hay autores que afirman que el acetaldehído puede seguir dos rutas, siendo una de ellas la que lleva a la generación del ácido acético, limitando la generación de H_2 pero propiciando la formación de metano ^{57,58}.

Está registrado en otros estudios que el acetaldehído se produce por la oxidación de las especies etóxido, formadas por adsorción disociativa de etanol en la superficie de TiO_2 , consumiendo así los huecos producidos por la irradiación del material fotoactivo⁵⁹.

De acuerdo al mecanismo sugerido por Sakata y Kawai, los pasos intermedios podrían ser los siguientes:



Se describe una posible ruta que se establece para la formación del metano es mediante la hidrogenación del CO₂ de acuerdo a :



Hay autores que atribuyen la formación de etano a una posible combinación de dos radicales metilo generados como resultado de la decarboxilación del ácido acético⁶⁰.

El mecanismo de la reacción completa para la producción de H₂ a partir una solución acuosa de etanol se puede resumir como dos reacciones competitivas, tal y como se muestra en las siguientes ecuaciones⁶¹:



1.2.1.3 Etilenglicol

El etilenglicol es un alcohol dihidroxilado simple y se produce principalmente por óxido de etileno en la industria. En los últimos años, el estudio sobre la conversión catalítica de celulosa en etilenglicol ha hecho grandes progresos^{62,63}, ofreciendo así una garantía de materia prima para la producción de H₂ a través del reformado de dicho alcohol. La reacción estequiométrica para el reformado de este alcohol se describe como la siguiente:



Otro mecanismo intermedio que se propone es en el que un hidrocarburo oxigenado puede formar alcanos a través de escisión de enlaces C-O, seguido por una hidrogenación⁶⁴:



Se pueden encontrar intermedios que se generan tras la degradación del etilenglicol, tanto en fase líquida como en fase gaseosa según Liu et al. En la fase gaseosa detectan alcanos que van desde el metano hasta el butano, así como CO₂ y CO. En la fase líquida llegan a detectar diferentes compuestos como son: metanol, etanol, acetona y 2-propanol.

1.2.1.4 Glicerol

El glicerol es un polialcohol usado como agente de sacrificio adecuado para mejorar la eficiencia de producción de H₂ debido a su disponibilidad en gran cantidad en la industria como un subproducto principal de la transesterificación del aceite vegetal para biodiésel^{65,66}. Los compuestos intermedios que se pueden formar, a partir de la oxidación del glicerol, en un sistema catalítico, van a depender de la naturaleza del metal utilizado (Pt, Pd, Au) y del medio de reacción. Existen estudios que demuestran que la basicidad del medio de reacción mejora la selectividad del proceso de oxidación en comparación medios ácidos o neutros.

En el proceso de reformado fotocatalítico del glicerol a H₂ se generan diferentes intermedios de degradación tales como el propilenglicol, gliceraldehído, dihidroxiacetona, oxopropanol, acetaldehído, acetona, etanol y metanol. Algunos de estos intermedios se encuentran en la fase líquida y otros en fase gaseosa tal y como evidencian algunos autores⁶⁷.

En la **figura** 1.4 se describe las posibles rutas del reformado fotocatalítico del glicerol. Es una ruta mucho más complicada y con más subproductos detectables tanto en fase líquida como en fase gaseosa⁶⁸. El glicerol puede ser deshidrogenado en el grupo OH

primario o secundario, principalmente a 2,3-dihidroxiopropanal y 1,2-dihidroxi-2-propanona respectivamente. En el caso de la deshidrogenación en el grupo OH primario, la degradación del esqueleto de la molécula pasa por la oxidación del grupo aldehídico y una rápida carboxilación, resultando en una considerable producción de CO₂. La mineralización de este agente de sacrificio es favorecida por la presencia de grupos OH también en las moléculas de los subproductos generados, permitiendo así su adsorción a la superficie del fotocatalizador de TiO₂ y su reacción con los huecos fotogenerados.

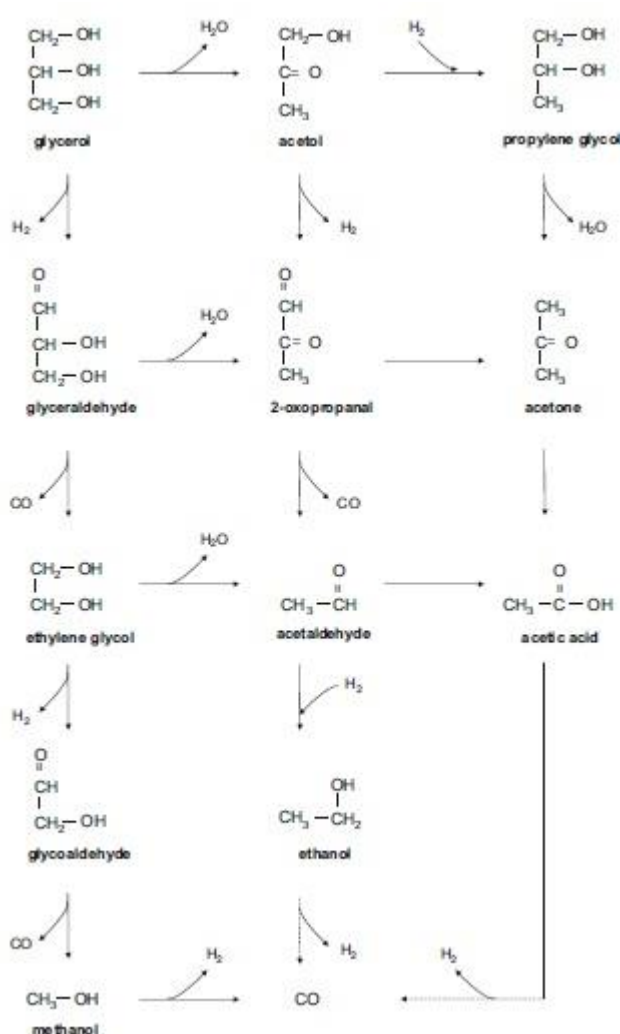


Figura 1.4. Ruta de oxidación del glicerol mediante reacciones de reformado fotocatalítico en presencia de TiO₂⁶⁹.

En general, los alcoholes terminan oxidándose a CO_2 y los productos intermedios correspondientes a aldehídos y ácidos carboxílicos, que no actúan de manera tan eficiente en el papel de atrapar huecos. Como consecuencia, durante el consumo eficiente del agente de sacrificio si se incrementa la concentración de productos intermedios ineficientes, la capacidad de atrapar huecos va siendo inhibida. Esto podría ser una de las explicaciones a la disminución gradual de la tasa de producción de H_2 con el tiempo ⁷⁰.

1.2.2 Fotodeposición de metales nobles

La fotodeposición es un proceso que comprende la reducción de iones metálicos procedentes de sales o de ácidos solubles en medio acuoso, y que son fácilmente reducibles mediante los electrones fotogenerados durante la activación del fotocatalizador. Esto provoca un depósito de agregados de partículas metálicas sobre la superficie del fotocatalizador. Al tiempo, que suele emplearse un agente de sacrificio que actúa como reductor de los huecos fotogenerados en la banda de valencia. Según algunos estudios^{71,72} este proceso de incorporación de partículas metálicas mejora la actividad fotocatalítica del TiO_2 . La modificación con co-catalizadores metálicos es efectiva a la hora de suprimir el efecto de recombinación de los pares electrón/hueco. Básicamente producen una rectificación de la barrera Schottky con el TiO_2 , sirviendo como puntos catódicos en la evolución del H_2 . Tanto el metal elegido, como la carga de éste, su dispersión sobre las partículas de TiO_2 y las propiedades del mismo fotocatalizador influyen en la actividad fotocatalítica y por ende en las tasas de producción de H_2 en sistemas formados por agua y alcoholes, que se emplean como agentes de sacrificio⁷³. Es fundamental la comprensión y entendimiento de estos factores y su impacto individual sobre la producción fotocatalítica.

En este trabajo de Tesis Doctoral se han utilizado como metales a fotodepositar: Au y Pt en diferentes concentraciones, aunque en la literatura se mencionan otros metales fotodepositados sobre fotocatalizadores como son el Pd, Cu, Ag, Cr, Rh ⁷⁴.

Los niveles de Fermi de los metales nobles son más bajos que los correspondientes al TiO_2 , por lo que los electrones foto-excitados serán transferidos desde la banda de conducción a las partículas metálicas depositadas⁷⁵ en la superficie del TiO_2 , mientras que los huecos fotogenerados en la banda de valencia permanecen en el TiO_2 . Esta situación reduce la posibilidad de la recombinación electrón-hueco, como ya hemos visto, favoreciendo así la eficiencia de las reacciones fotocatalíticas. Este suceso favorece la producción de H_2 ya que los electrones transferidos a las partículas metálicas reducen los protones³⁹.

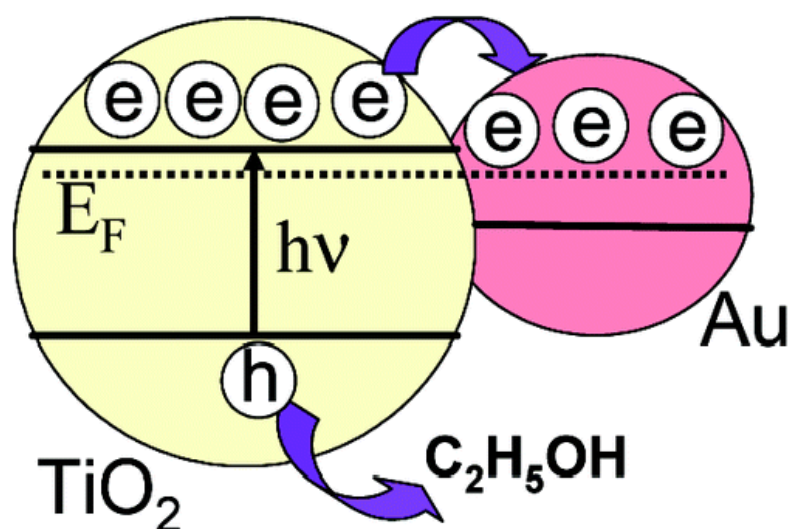
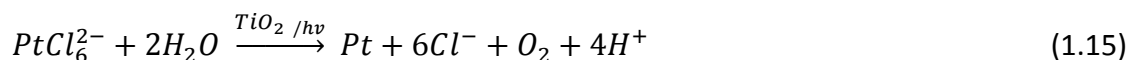


Figura 1.5. Esquema en el que se muestra el cambio en el nivel de Fermi a potenciales más negativos debido a la distribución de cargas entre el semiconductor y las nanopartículas del metal⁷⁶.

Platino

A continuación se escribe la reacción global del método de fotodeposición de Pt sobre TiO_2 , en el que se reduce la molécula de hexacloroplatino y se oxida la molécula de agua por la acción de los huecos.



Hay autores que proponen diferentes mecanismos durante el proceso de fotodeposición⁷⁷⁻⁷⁹. El primer mecanismo afirma que la reducción se produce antes que la aglomeración que forma el cristal. El segundo, sin embargo, propone que tanto la aglomeración y reducción ocurren simultáneamente en forma alternada.

Oro

Es otro de los metales que se ha usado como metal de fotodepósito con profusión en la actualidad en este campo de la fotocatalisis, resultando ser altamente efectivo. Hay diferentes autores que han estudiado la fotodeposición de oro sobre dióxido de titanio, encontrando que el tamaño de las nanopartículas de oro fotodepositadas depende del tiempo de irradiación y de la intensidad de la fuente de luz^{80,81}. Un tiempo de irradiación muy prolongado y una alta intensidad no solo incrementan la velocidad de fotodeposición y la carga de oro sobre TiO_2 , sino que también aumentan el tamaño de las partículas.

A su vez, la actividad catalítica del oro parece depender del tamaño de las partículas, de la dispersión superficial, del soporte y del método de preparación empleado. Las partículas de oro depositadas que poseen una forma hemisférica y tamaño menor a 5 nm, muestran una mayor actividad⁸². La dispersión de las nanopartículas y la interacción entre el precursor y el TiO_2 dependen del proceso de preparación. El método de impregnación para dispersar el oro sobre un soporte no crea un catalizador

de oro activo y tampoco parece llevar a una alta dispersión del mismo. Existen cuatro métodos de deposición de partículas de oro inferiores a 5 nm recogidos en la literatura: la co-precipitación, la deposición-precipitación, la pulverización y la deposición mediante vapor químico, de entre las cuales la deposición-precipitación registra los mejores resultados en cuanto a actividad fotocatalítica⁸³. Esta alta actividad se atribuye más a la forma de las partículas que a su tamaño. Este método crea partículas hemisféricas mientras que los demás dan como resultado partículas esféricas con una pobre dispersión⁸³.

1.2.3 Influencia de otros parámetros en la producción de H₂.

1.2.3.1 Temperatura en la actividad fotocatalítica

Debido a la activación fotónica, los procesos fotocatalíticos no necesitan calor y operan a temperatura ambiental. La verdadera energía de activación, E_t , es cero, mientras que la energía de activación aparente, E_a , es a menudo muy baja (unos pocos $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) en el rango de temperaturas (20°C-80°C). A muy bajas temperatura (-40°C-0°C), y también a temperaturas por encima de 80°C, la actividad disminuye. Este comportamiento puede ser explicado fácilmente por el mecanismo de *Langmuir-Hinshelwood* (Ecuación 1.16). La disminución de temperatura favorece la adsorción, puesto que es un proceso que viene acompañado por liberación de energía

$$r = \frac{k \cdot K \cdot C}{1 + K + C + \sum_{i=1}^n K_i C_i} \quad (1.16)$$

La fracción de la superficie cubierta por el sustrato, θ , tiende a la unidad mientras KC llega a ser $\gg 1$. Además, la baja temperatura también favorece la adsorción de los intermedios, la desorción de los cuales tiende a ser el paso limitante de la velocidad. Por el contrario cuando la temperatura aumenta por encima de 80°C, la adsorción de

los reactivos está claramente desfavorecida y, por ende, se convierte en el paso limitante de velocidad del proceso.

Sin embargo, otros autores demuestran que hay un rango determinado de temperatura entre los 60-80°C como intervalo óptimo para la actividad fotocatalítica empleando TiO_2 ⁸⁴. Fuera de este rango de temperaturas, la adsorción-desorción de los sustratos-intermedios se ve desfavorecida, resultando por tanto en una disminución de la actividad fotocatalítica del TiO_2 ^{86,87}.

En líneas generales la temperatura de operación es diferente para diferentes materiales con lo cual este factor es fácilmente modulable para mejorar la actividad fotocatalítica.

1.2.3.2 Tamaño de partícula y concentración del fotocatalizador

La producción de H_2 generalmente aumenta cuando el fotocatalizador presenta una mayor área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme y una forma esférica de partícula^{88,89}, junto con una ausencia de porosidad interna. También influye el hecho de que sean resistentes a la fotocorrosión. En cuanto a la carga del catalizador, se supone que cuanto mayor sea la cantidad de catalizador, mayor será la eficiencia obtenida, sin embargo, la turbidez provocada en el medio dificulta también la difusión de la radiación⁹⁰. La concentración de catalizador óptima debe determinarse, a fin de evitar el exceso de catalizador y asegurar así la total absorción de los fotones de manera eficaz⁹¹. Una concentración elevada del catalizador podría provocar la dispersión de la radiación y la reducción de la penetración de radiación en la disolución disminuyendo su eficiencia⁹².

1.2.3.3 Efecto del pH

Entre los factores que hay que considerar para que las condiciones de reacción no varíen, se debe destacar también el control del pH. La alteración de este valor provoca la variación de la situación relativa de los niveles de energía de las bandas de valencia y conducción, y también de los valores de potencial asociados a las duplas REDOX implicadas en los procesos de oxidación y reducción que suceden durante la producción fotocatalítica de hidrógeno⁹³. La actividad de los iones hidrógeno que se refleja mediante la escala de pH se considera una herramienta para evaluar los mecanismos de diferentes reacciones en las que intervienen especies orgánicas e inorgánicas. La producción de H₂ mediante fotocatalisis heterogénea es una de ellas. Ya sabemos que para la oxidación del agua, el potencial de la banda de valencia debe ser más positivo que +1.23 eV (H₂O/OH) y que por tanto las posiciones de ambas bandas, de valencia y de conducción, en una disolución acuosa, dependen del pH⁹⁴. Esto es, que el cambio del pH en un sistema fotocatalítico desplaza las duplas REDOX, afectando así a la capacidad foto-oxidante y foto-reductora del semiconductor.

Algunos autores^{95,96} afirman con sus estudios que el estado de la carga del óxido depende del pH en la disolución. En un sistema con TiO₂ suspendido encuentran que la tasa de la reacción cambia dependiendo del estado de la carga del reactante en la disolución. Nada et al.⁹⁷ encontraron que se producía más H₂ en un medio ácido que básico. A valores de pH ácidos, existe una concentración más elevada de iones hidrógeno adsorbidos en la superficie del semiconductor, por lo que la posibilidad de reducción de H⁺ a H₂ a través de la banda de conducción del fotocatalizador de TiO₂ aumenta. Sin embargo otros autores como Lin et al.⁹⁸ muestran resultados de mejores tasas de producción de H₂ a valores de pH cercanos a la neutralidad, 6.5, y que se aproximan al valor del pH en el punto cero de carga (PCC) del fotocatalizador TiO₂ (6.3). Esto significa que para valores de pH por debajo del PCC, la densidad de carga superficial predominante en el catalizador es de tipo positivo, por lo que los iones hidrógeno hidratados tendrán más complicado adsorberse en esa superficie con excedente de carga positiva. El valor del pH del medio, por tanto, juega un papel

importante en las interacciones de tipo electrostático que se pueden dar entre las partículas del fotocatalizador y los sustratos. De ahí que este valor de pH va a condicionar los procesos de adsorción, entre el fotocatalizador y los sustratos, que son cruciales en la cinética heterogénea. Es importante tener en cuenta, para el fotocatalizador el valor del PCC (caso de semiconductores anfotéricos) y para los sustratos elegidos los valores de pK_a , con objeto de elegir el valor de pH óptimo para el proceso fotocatalítico.

1.2.3.4 Intensidad de la luz

La velocidad de degradación fotocatalítica depende en gran medida de la absorción de radiación por parte del fotocatalizador ⁹⁹. Algunos autores^{100,101} observaron un aumento de la velocidad de degradación a partir de un aumento en la intensidad de la radiación durante la degradación fotocatalítica. Una de las características más interesantes de la fotocatálisis es la posibilidad de utilizar radiación solar como fuente de radiación UV, sobre todo en la región UVA, ya que esto disminuye de forma importante el coste energético del proceso¹⁰². Desafortunadamente, sólo el 5% de la radiación solar total irradiante es lo suficientemente energética como para causar un efecto fotocatalítico efectivo ¹⁰³. Por otra parte, la intensidad de la radiación incidente puede disminuir debido a la reflexión de la luz y la transmisión, perdiéndose en forma de calor durante el proceso. De acuerdo con la Figura 1.6, hay una zona de flujo de fotones para la cual la velocidad de la reacción del proceso fotocatalítico, evoluciona de acuerdo a una cinética de primer orden con respecto a este parámetro de flujo, otra en donde se produce una disminución del orden hasta 0.5, y finalmente, en condiciones de exceso de flujo, la velocidad de la reacción se vuelve independiente a este parámetro. Normalmente, se tiende a trabajar en condiciones en las que hay flujo en exceso de fotones.

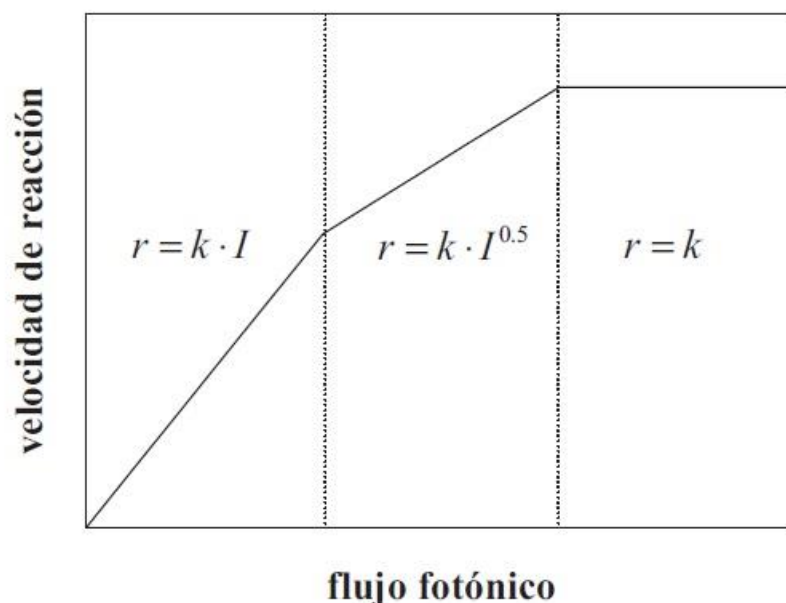


Figura 1.6. Relación entre la velocidad de degradación fotocatalítica y la intensidad de radiación recibida

104

1.3 Objetivos generales de la tesis

Se pone de manifiesto, por lo descrito hasta ahora, las ventajas que implica el uso de fotocatalizadores en reacciones cuyo fin es la resolución de problemas de tipo medioambiental, tales como la descontaminación de efluentes acuosos o gaseosos. Sin embargo, de entre las múltiples aplicaciones que presenta el uso de este tipo de semiconductores (remoción de trazas metálicas, destrucción de compuestos orgánicos, desinfecciones de aguas, degradación de materia orgánica natural, tratamiento de agua de mar), este trabajo se centra en el uso de estas reacciones para la obtención de uno de los vectores energéticos en auge y más limpios que existen en la actualidad, el H_2 . En primer lugar, se llevó a cabo un barrido de diferentes fotocatalizadores comerciales de TiO_2 (**KR**, **DP**, **HB**, **ML**, **KM**) con sus características fisicoquímicas y optoelectrónicas sin modificar, con el objetivo de tratar de relacionar sus propiedades con su efectividad en la producción de hidrógeno. Paralelamente al empleo de los fotocatalizadores comerciales, se llevó a cabo los ensayos con fotocatalizadores de

síntesis que se obtuvieron siguiendo una metodología que se describe en el capítulo 2, “Materiales, instrumentos y metodología”.

En el capítulo 3, “Producción fotocatalítica de H₂ mediante semiconductores de TiO₂”, al tiempo que se profundiza en la caracterización de los fotocatalizadores empleados, se presentan los resultados obtenidos para la producción de H₂ durante los experimentos llevados a cabo en disoluciones acuosas que contenían el agente de sacrificio modelo por excelencia, el metanol. La comprensión de los diversos factores que afectan a la actividad fotocatalítica permite lograr un mejor diseño de experimentos con el fin de lograr el objetivo de una producción sostenible de una energía limpia y emergente como es el H₂.

Caracterización y estudio de la actividad en producción de H₂ de fotocatalizadores de TiO₂ comerciales y sintetizados.

Este estudio dio lugar a la publicación **“Efficient and affordable hydrogen production by water photo-splitting using TiO₂-based photocatalysts”**, **International Journal of Hydrogen Energy**.

El hecho de utilizar fotocatalizadores “desnudos” conlleva una limitación que ya ha sido observada por otros autores y que se ha descrito en numerosas ocasiones, y es la dificultad de combatir la rápida recombinación de los pares electrón/hueco. Partiendo de esta base, numerosos estudios centran sus esfuerzos en estudiar el comportamiento de los fotocatalizadores una vez que son modificados mediante diversas técnicas como son el dopado (aniónico, catiónico) o la fotodeposición de partículas metálicas en su superficie.

En relación a los buenos resultados que se observan otros autores a partir de la modificación superficial del TiO₂ mediante técnicas de fotodeposición, en este trabajo se decidió realizar un estudio de la actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores seleccionados, tras haber sido modificados mediante la fotodeposición de partículas de metales nobles. Para este trabajo se eligieron el Pt y el Au, debido a su eficiencia contrastada en la producción de hidrógeno. Junto con los correspondientes ensayos de fotoactividad, se hicieron experimentos de caracterización con objeto de correlacionar los parámetros estructurales de los fotocatalizadores modificados con la presencia de las partículas metálicas y con las tasas de producción de H₂ obtenidas.

Estudiar la influencia de la fotodeposición de partículas de metales nobles (Pt y Au) en las propiedades y en la actividad en producción de H₂ de los fotocatalizadores de TiO₂ seleccionados. .

Los resultados y su discusión derivada se detallan en el capítulo 4 “Producción de H₂ mediante fotocatalizadores fotodepositados con partículas de Pt y Au” de esta Tesis Doctoral y dio lugar a las dos publicaciones siguientes:

“Production of hydrogen by water photo-splitting over commercial and synthesised Au/TiO₂ catalysts” J.A. Ortega Méndez, Cristina R López, E Pulido Melián, O González Díaz, J.M. Doña Rodríguez, D. Fernández Hevia, M. Macías, Applied Catalysis B: Environmental y **“Hydrogen production using Pt-loaded TiO₂ photocatalysts”** E. Pulido Meliaán*, Cristina R. López, A. Ortega Méndez , O. González Díaz, M. Nereida Suárez, J.M. Doña Rodríguez, J.A. Navío, D Fernández Hevia, International journal of hydrogen energy.

La importancia de la generación de un vector energético como alternativa de energía limpia a los combustibles fósiles no deja de ser uno de los objetivos principales de este trabajo. Es innegable la necesidad y urgencia de conseguir resultados satisfactorios

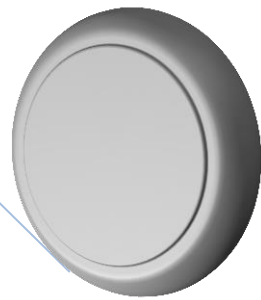
para los próximos años, donde necesitaremos otras opciones. La fotocatalisis está permitiendo dar pasos esperanzadores en ese aspecto. En la desventaja de usar agentes de sacrificio, pudiera encontrarse la ventaja: El hecho de usar agentes de sacrificio, o lo que es lo mismo, sustancias dadoras de electrones para evitar la recombinación del par electrón/hueco fotogenerados, hace que la producción de hidrógeno por fotocatalisis heterogénea presente el efecto de aprovecharla como proceso de eliminación de residuos.

La degradación de estos contaminantes durante la reacción y el seguimiento de los intermedios generados se materializa en el capítulo 5, "Estudio comparativo de diferentes alcoholes en la producción de H₂ con fotocatalizadores fotodepositados con Pt al 2.1% wt.", donde se eligieron dos de los fotocatalizadores más representativos para nuestros objetivos, Kronos vlp 7000 y el fotocatalizador sintetizado en nuestro laboratorio, y posteriormente calcinado a 750 °C. El seguimiento de su actividad bajo el efecto de diferentes agentes de sacrificio, a diferentes concentraciones y con cambios en los valores de pH del medio, muestran interesantes resultados que se publicaron en dos artículos en las revistas: *Applied Catalysis A: General* y *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, respectivamente, bajo el nombre de **"Study of the photocatalytic activity of Pt-modified commercial TiO₂ for hydrogen production in the presence of common organic sacrificial agents"** y **"Comparative study of alcohols as sacrificial agents in H₂ production by heterogeneous photocatalysis using Pt/TiO₂ catalysts"**.

Otro de los objetivos es la comprobación de la reutilización de dichos fotocatalizadores con el fin de abaratar costes de operación. Los resultados son también alentadores y también se recogen en dichas publicaciones. No se deja atrás el hecho de que uno de los principales aspectos que mantienen a la fotocatalisis en una fase de investigación y desarrollo es la falta de actividad de los materiales bajo luz visible. En este estudio se probaron diferentes agentes de sacrificio en suspensión acuosa con uno de los fotocatalizadores comerciales más potencialmente activos en la región del visible, el Kronos vlp7000 modificado con Pt. Este fotocatalizador comercial además posee la característica de poseer C en su composición.

Estudiar la eficiencia en la producción de H₂ y la eliminación de contaminantes orgánicos haciendo el seguimiento de los intermedios de degradación.

Puesta a prueba del sistema mediante estudios de reutilización y actividad bajo radiación solar.



2. Materiales, instrumentos y metodología



2 Materiales, instrumentos y metodología

2.1 Reactivos y técnicas de síntesis

Para el desarrollo de cualquier trabajo de investigación es necesario el uso de métodos y técnicas de análisis adecuadas. En este capítulo se detallan las características tanto de los métodos y las técnicas empleadas como de los reactivos y fotocatalizadores utilizados durante el estudio efectuado.

Fotocatalizadores

Los fotocatalizadores utilizados en este estudio se pueden agrupar en dos categorías, los sintetizados en nuestro laboratorio y los comerciales, marcados con un asterisco en la **Tabla 2.1**. Los fotocatalizadores comerciales son manufacturados por diferentes empresas internacionales que los suministran, como es el caso de Kronos vlp 7000, denominado en este trabajo como **KR** y suministrado por KRONOS, HOMBIKAT UV 100 (**HB**) elaborado por la empresa Sachtleben Chemie GmbH, Evonik P25 (**DP**) de industrias Evonik, Kemira TiO₂ suministrado por la empresa Kemira (**KM**) y finalmente Millenium de Millennium Inorganic Chemicals (**ML**). Los diferentes fotocatalizadores sintetizados en nuestro laboratorio se han obtenido mediante dos procesos diferentes de síntesis, como son el método sol-gel seguido de tratamiento térmico por calcinación a diferentes temperaturas y el método sol-gel seguido de tratamiento hidrotermal y que se describirán en detalle en esta sección. Los primeros se denominan **SGx** donde x es la temperatura de calcinación en °C y los segundos por **HT**.

Tabla 2.1. Fotocatalizadores sintetizados en el laboratorio y fotocatalizadores comerciales (*)

Nombre Fotocatalizador	Porcentaje de anatasa%
SG	100 (amorfo)
SG400	100
SG500	100
SG600	100
SG650	96
SG700	88
SG750	62
SG800	6
SG900	0
HT	100
*HB	100
*ML	100
*KR	100
*DP	82

Reactivos de la fotodeposición

Algunos de los fotocatalizadores se sometieron a un proceso de fotodeposición de partículas metálicas (Pt y Au) a diferentes porcentajes. Dicho proceso de fotodeposición de ambos metales se llevó a cabo sobre los fotocatalizadores en estudio seleccionados, utilizando ácido hexachloroplatínico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck 40% Pt) para el Pt y ácido tetracloroáurico $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ para el Au siguiendo una modificación del método descrito por Kraeutler y Bard¹⁰⁵. Se prepararon las suspensiones de los diferentes fotocatalizadores para una carga de $2 \text{ TiO}_2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, añadiendo isopropanol como agente de sacrificio (0.3 M) y las cantidades apropiadas de H_2PtCl_6 y de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ para la obtención de los diferentes porcentajes de partículas depositadas en la superficie. En el caso del Pt, los porcentajes variaron desde el 0.5 hasta el 2.1% en peso. En el del oro desde el 0.4 hasta el 6% también en peso. Para favorecer el acercamiento de las partículas de Au a la superficie de fotocatalizador, el procedimiento de fotodeposición se realizó a valores de pH ácidos, por debajo de 5. A estos valores de pH tenemos una superficie de TiO_2 con predominio

de densidad superficial de carga positiva, y al ácido precursor en forma aniónica, lo que conduciría a una fuerte interacción entre el catalizador y el sustrato aniónico precursor, lo que favorece la fotorreducción de los aniones tetracloroauratos (III) sobre el catalizador, dando como resultado una mayor eficiencia en la fotodeposición de las partículas de Au. A valores de pH elevados, la densidad de carga superficial negativa del fotocatalizador, impide el acercamiento de los aniones precursores del Au^{39,106}.

En el caso del Pt, trabajando a valores de pH por encima del $pK_a = 3.8$ (ácido hexacloroplatínico) y por debajo del punto de carga cero del TiO_2 garantizamos que el precursor se encuentre en forma aniónica $PtCl_6^{2-}$ y que la superficie del fotocatalizador tenga predominio de densidad superficial de carga positiva. Estas condiciones son más complicadas de mantener en este caso que en el caso de la fotodeposición con Au. Además, el ácido precursor del Pt, experimenta con facilidad hidratación e hidrólisis. Esto podría explicar los bajos rendimientos alcanzados en su fotodeposición. Es decir, la fotodeposición de Pt se debe realizar a pH mayores a 3.8 y con valores inferiores a 6.3 (PCC del TiO_2), de ahí que un buen valor de pH sea 5.

Bajo un flujo continuo de nitrógeno (para garantizar las condiciones anóxicas, y que los fotoelectrones no sean consumidos por el oxígeno del aire), las fotodeposiciones se efectuaron iluminando durante 6 h, con una lámpara de mercurio de media presión (400 W) y con un flujo fotónico equivalente a $2.6 \cdot 10^{-7}$ einstein $\cdot s^{-1} \cdot L^{-1}$ obtenido por integración entre 200-400 nm. La recuperación del fotocatalizador modificado se hace mediante filtración utilizando un filtro de nitrocelulosa Milipore 0.45 μm y posterior secado en un horno a 110 °C durante toda una noche. El fotorreactor empleado provisto de iluminación interna de la casa Photochemical Reactors Ltd., es de borosilicato con una capacidad de 400 mL. La lámpara se introduce en el interior de una camisa de cuarzo que se mantiene refrigerada por un baño crio-termostático marca HETO, provisto de una cabeza reguladora de temperatura que se mantuvo a una temperatura de consigna constante de 20 °C \pm 1 °C.

Tabla 2.2. Reactivos empleados en la fotodeposición.

<i>Reactivos</i>	<i>Referencia comercial</i>
2-propanol	Panreac 99.8%
H ₂ Cl ₆ Pt· 6H ₂ O	Merck 40%Pt
HAuCl ₄ · 3H ₂ O	Sigma-Aldrich 99.9%

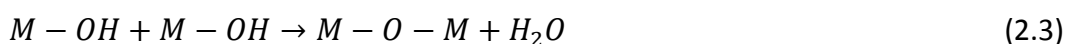
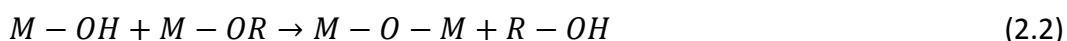
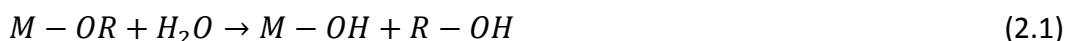
Reactivos de la síntesis

Las nanopartículas de TiO₂ son ampliamente utilizadas en diversas aplicaciones industriales y de investigación, tales como: Directamente como fotocatalizadores, o como materia prima en la fabricación de productos cerámicos, pigmentos etc. Las partículas de este material tienen interesantes propiedades, entre las que destaca su empleo como material que aumenta la eficiencia catalítica en determinadas reacciones. Para la obtención de este material se siguen diversos métodos de síntesis¹⁰⁷. En este trabajo de Tesis Doctoral interesa su vertiente como fotocatalizador, y para su síntesis se ha optado por el empleo de las dos estrategias mencionadas anteriormente: Método sol-gel y método hidrotermal.

1. Método sol-gel

Un método sol-gel es un procedimiento que se basa en la obtención, previamente, de una suspensión coloidal, que se usa con mucha frecuencia como ruta de síntesis de materiales cerámicos. Esta ruta presenta un estadio intermedio que incluye un estado sol y/o gel. Este método conlleva la formación de una red polimérica con enlaces metal-oxo. Los precursores pueden ser sales inorgánicas o compuestos orgánicos, alcóxidos metálicos principalmente que forman soles en disolución, esto es una suspensión estable de partículas sólidas coloidales (diámetros entre 1-100 nm) en un

líquido. Para que un sol pueda existir, las partículas, sólidas, más densas que el líquido que las rodea, deben ser suficientemente pequeñas para que las fuerzas responsables de su dispersión sean más grandes de la fuerza de gravedad ¹⁰⁸. Los alcóxidos metálicos resultan ser precursores muy comunes debido a que reaccionan eficazmente con el agua. Esta reacción se denomina hidrólisis y corresponde a una reacción del tipo sustitución nucleofílica bimolecular S_N2 . Comienza con el ataque nucleofílico por parte del par de electrones del átomo de oxígeno del H_2O sobre el metal del alcóxido produciéndose a continuación la protonación del resto alcoxi, formando un alcohol que constituye un buen grupo saliente, al recuperarse la carga. Todo esto se produce en un solo paso concertado, de ahí que la reacción sea un mecanismo bimolecular. Según la cantidad de agua que exista en el medio la reacción de hidrólisis puede ser completada hasta que todos los grupos OR (alcoxi) sean reemplazados por grupos OH o detenerse mientras el metal es parcialmente hidrolizado ¹⁰⁹.



donde R representa un protón u otro radical alquilo y M= Si, Ti, Zr, Al, etc.

Dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse en una reacción conocida como condensación. Por definición, la condensación libera una pequeña molécula tal como agua o alcohol. Este tipo de reacción puede continuar hasta construir moléculas mayores mediante el proceso de polimerización.

Tras las diversas etapas de mezcla, hidrólisis, condensación y polimerización, estos soles evolucionan a geles. El gel obtenido es una red porosa sólida interconectada tridimensionalmente que se expande a través de un medio líquido y está únicamente limitada por las dimensiones del recipiente que lo contiene. Su naturaleza dependerá

de la coexistencia entre la red sólida y el medio líquido: si éste está compuesto mayoritariamente por agua el gel correspondiente se define como hidrogel; si la fase líquida está principalmente compuesta por alcohol el gel se define como alcogel. El proceso de gelación, se produce cuando la dispersión homogénea presente en el sol inicial se rigidiza. Este proceso previene el desarrollo de heterogeneidades dentro del material.

Las ventajas importantes de esta técnica de síntesis son la obtención de materiales con una gran homogeneidad y un alto grado de pureza, el empleo de bajas temperaturas de procesamiento con el consiguiente coste económico, una mayor y mejor uniformidad de la distribución de fases en los sistemas multicomponentes, un mayor control de la morfología y del tamaño de partículas desde las etapas iniciales de la preparación, con la posibilidad de preparar nuevos materiales cristalinos y no cristalinos, y la obtención de películas delgadas y recubrimientos con mayor facilidad. Desde el punto de vista medioambiental es importante ya que el estado coloidal sólido en un medio líquido evita la contaminación por la dispersión eventual de polvo en el ambiente. La limitación que presenta esta técnica, está en el coste de los precursores, especialmente los alcóxidos metálicos, que económicamente no pueden competir con la producción de partículas por el método de oxidación en llama proceso basado en la combustión con O_2 en una llama de una mezcla de H_2 y $TiCl_4$ ¹¹⁰. Una ventaja que presenta el método sol-gel frente a otros como son el hidrotermal y la deposición por vapores químicos (*CVD, Chemical Vapour or Vapor Deposition*) es la producción de materiales con mayor área superficial¹¹¹. En este proceso se sigue el procedimiento descrito en¹¹² aunque en este estudio se fijó la cantidad de ácido cítrico a $9.83 \cdot 10^{-2}$ M en la mezcla de etanol-agua. A grandes rasgos el método consiste en ir añadiendo gota a gota, una disolución de ratio molar 50:3.5 de etanol Panreac (99.5%) y butóxido de titanio Aldrich (97%), respectivamente, con otra de ratio molar 50:60.8:0.36 compuesta por agua, etanol y ácido cítrico (Panreac 99.5%).

El tiempo de mezcla se extiende durante tres horas tras las cuales, la disolución final se agita durante 30 min y permanece en reposo y en oscuridad durante 48 horas: Fase que se denomina de envejecimiento. Posteriormente, el fotocatalizador se seca a una

temperatura de 105°C durante 24 h. Tras este tratamiento, y para evitar la presencia de agregados heterogéneos en cuanto a distribución de tamaño promedio, se procede a un tamizado con una malla de 63 μm . Los agregados que pasan la luz de malla son calcinados en placas de porcelana en rampas de temperatura programadas de 2 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ que finalizan en las temperaturas de calcinación deseadas. Una vez alcanzada la temperatura deseada se mantiene el proceso en la mufla durante 3 h.

2. Método hidrotermal

Permite obtener partículas nanocristalinas de TiO_2 bien cristalizadas y con menos impurezas superficiales y defectos, bajo condiciones térmicas suaves (373.15-573.15K) y en un sistema cerrado (presión superior a 0.1 MPa) permitiendo que algunos reactivos puedan ser recuperados y reutilizados después de enfriarlos, lo que lo hace un método de síntesis respetuoso con el medio ambiente.

La fase, tamaño, morfología de partícula y cristalinidad pueden ser fácilmente controlados por las condiciones hidrotermales: pH, temperatura, presión, tiempo de envejecimiento, concentración de las sustancias empleadas y naturaleza del disolvente y del cualquier aditivo.

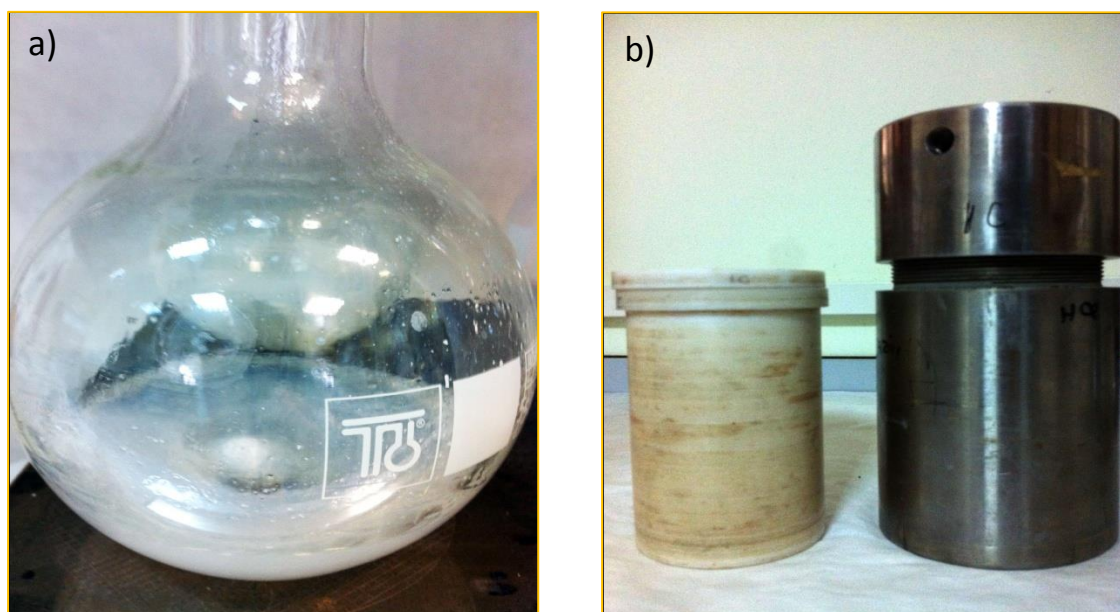


Figura 2.1. Técnicas de síntesis. Método Sol-Gel a) e Hidrotermal b).

Los materiales obtenidos por tratamiento hidrotermal suelen presentar mayor estabilidad en contra de la transformación de fase cristalina y de crecimiento del cristal^{113,114}. Se cree que los factores que pueden contribuir a esta estabilidad son, el pequeño tamaño de partícula, la mejor cristalinidad y el menor grado de aglomeración de las partículas.

El reactor hidrotermal que se muestra en la **Figura 2.1 b)** consta de un vaso de teflón de 180 mL, que se introduce en un cilindro de acero provisto de una pieza superior con rosca que encaja de tal manera que el cierre es hermético. Se estima que la presión alcanzada en el interior para un volumen de 150 mL es de unos 198.48 kPa¹¹⁵.

Tabla 2.3. Reactivos utilizados en la síntesis (método sol-gel).

Reactivos	Referencia comercial
<i>Butóxido de titanio (IV)</i>	Aldrich 97%
<i>Etanol</i>	Panreac 99.5%
<i>Ácido Cítrico Anhidro</i>	Panreac 99.5%

Agentes de sacrificio:

Tal como se describió en la Introducción de esta memoria de tesis, para la producción de H₂ se emplean varios reactivos en calidad de agentes de sacrificio:

Tabla 2.4. Reactivos utilizados como agentes de sacrificio

Reactivos	Referencia comercial
<i>Metanol</i>	Panreac 99.9%
<i>Etanol</i>	Panreac 99.5%
<i>Etilenglicol</i>	Panreac 99%
<i>Glicerol</i>	Sigma-Aldrich 99%

2.2 Técnicas de caracterización de los fotocatalizadores

2.2.1 Determinación del área superficial por el método BET

La determinación del área superficial BET (Brunauer_Emmet-Teller)^{116,117}, de las muestras se ha realizado en un analizador Micromeritics ASAP 2010. Los datos se obtienen de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno, a la temperatura de ebullición del N₂ líquido (77.35 K). El área superficial BET fue calculada asumiendo una sección de cruce de 0.162 nm² para la molécula de nitrógeno. El cálculo de la distribución de tamaños de mesoporos se realizó aplicando el método de Barret-Joyner-Halenda (BJH)¹¹⁸ a la rama de desorción de las isotermas, usando la ecuación de Halsey¹¹⁹ y asumiendo un modelo de poro cilíndrico. La valoración de posible microporosidad se realizó por representación de la curva t (Ecuación 2.4),¹²⁰ usando la correlación de Harkins-Jura para t (espesor de la capa adsorbida) como función de p/p_0 . Las muestras, pesadas con exactitud, se desgasificaron previamente a las medidas a 423.15 K durante una hora, bajo vacío en corriente de He seco.

$$t = \left[\frac{13.9900}{0.0340 - \log\left(\frac{p}{p_0}\right)} \right]^{0.5} \quad (2.4)$$

2.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Para el estudio de las muestras por microscopía electrónica de transmisión se ha utilizado un Microscopio Electrónico Zeiss EM 910 (Carl ZEISS, Germany) equipado con Cámara Digital Proscan Slow-scan CCD-Camera para TEM (Fa. Proscan Elektronische Systeme GmbH, Germany) y software Soft Imaging System (Germany). También se utilizó un equipo JEOL JEM 2100 para las imágenes con alta resolución (HR-TEM).

La preparación de las muestras para su observación consistió en la dispersión en etanol por ultrasonidos y su deposición sobre rejillas de cobre cubiertas por una película delgada de grafito. Mediante esta técnica se puede observar las microestructuras de las muestras a escala de algunas decenas de nanómetros tal y como se presenta en el capítulo de resultados¹²¹⁻¹²³.

2.2.3 Espectroscopía UV/Vis por reflectancia difusa (DRS): energía de separación de bandas

Los espectros de reflectancia difusa fueron registrados utilizando un espectrofotómetro Varian modelo Cary 5E equipado con una esfera integradora y usando PTFE (Poli-Tetra-Flúor-Etileno) como referencia. Las medidas de reflectancia difusa se han expresado mediante la función de Kubelka-Munk, que relaciona la reflectancia difusa del material (R), con los coeficientes de absorción (α) y de dispersión (s):

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{\alpha}{s} \quad (2.5)$$

Una vez transformados con la función de Kubelka-Munk, los espectros han sido normalizados con respecto a la referencia de PTFE, para ello se ha usado un método diferencial de obtención de los espectros de reflectancia difusa con línea base tomada para cada espectro de muestra de fotocatalizador. Se ha usado para ello, un sistema porta-muestra con ventana de cuarzo con transparencia desde 200 hasta 2000 nm, y un cilindro con depósito de referencia de PTFE con cubierta de cuarzo de las mismas características que la ventana porta-muestra. Se toma el espectro de la referencia, el del fondo, para obtener la línea base y, por último, el de la muestra.



Figura 2.2. Porta-muestras y referencia usados para la obtención de espectros de reflectancia difusa.

A partir de los espectros de reflectancia difusa expresados por la función de Kubelka-Munk, 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 por representación de la función:

$$\begin{aligned} & [F(R_{\infty})E]^{1/2} \text{ vs. } E \\ E &= \frac{1240}{\lambda} (\text{eV}) \end{aligned} \quad (2.6)$$

Siendo E la energía de la radiación expresada en electrón-Voltio. La extrapolación de la porción lineal de esta función a ordenada igual a cero da una estimación del valor del umbral de energías prohibidas.

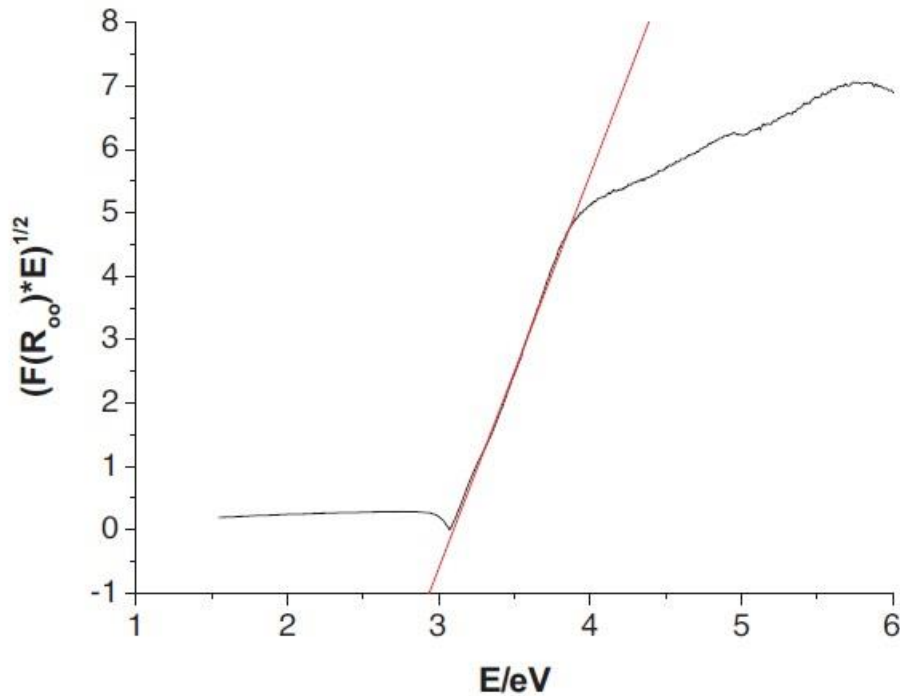


Figura 2.3. Ejemplo de la obtención gráfica del valor de band gap para una muestra de TiO_2 comercial de DP mediante transiciones indirectas.

2.2.4 Difracción de rayos X (DRX) de polvo: fases cristalinas y grados de cristalinidad

La caracterización estructural de todas las muestras se ha realizado por la técnica de difracción de rayos X de polvo. Los difractogramas han sido obtenidos en un modelo Siemens D-501, empleando la radiación K_{α} del Cu ($\lambda = 1.5432 \text{ \AA}$) con filtro de Ni y monocromador de grafito. El tamaño de los cristales en las diferentes fases fue estimado a partir de la ampliación de la línea correspondiente a los picos de difracción de rayos-X usando la ecuación de Scherrer. Los picos fueron ajustados usando una función de pseudo-Voigt.

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (2.7)$$

Donde k es la constante de Scherrer, que depende de la forma de los cristales, λ es la longitud de onda de la radiación de rayos X, B es la anchura del pico a mitad de altura y θ = Ángulo de difracción ¹²⁴.

2.2.5 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

El equipo utilizado ha sido de la marca Thermo Scientific, modelo Nicolet iS10. La región registrada se ha establecido fundamentalmente entre los 1000 y los 4000 cm^{-1} y colocando los fotocatalizadores entre dos ventanas de CaF_2 para su medida.

Mediante el análisis de infrarrojos se pretende conocer la distribución de los grupos hidroxilos en la superficie del catalizador, ya que éstos actúan como centros activos y son los que les confieren su comportamiento característico. Esto se refleja en las bandas de absorción que aparecen en cada espectro realizado a cada fotocatalizador utilizado para este estudio. También nos da noción de si existen restos de precursores o la existencia de intermedios de degradación como especies adsorbidas en su superficie¹²⁵.

2.2.6 Espectroscopía Raman

La técnica Raman está englobada entre las técnicas de espectroscopía vibracional, y se basa en la vibración de enlaces moleculares. Para que una molécula sea activa en el Raman, el grado de libertad debido a la vibración debe provocar un cambio en la

polarizabilidad de la molécula. El Raman mide la emisión energética de una muestra y tiene una resolución espacial muy amplia. Se utilizó un modelo con microscopio Thermo Scientific DRX Raman con láser verde ($\lambda = 532 \text{ nm}$) como fuente de excitación bombeado por un diodo tipo DPSS. Normalmente, la muestra se ilumina con un rayo láser. La luz del punto iluminado se recoge con una lente y se envía a través de un monocromador. Las longitudes de onda cercanas a la línea láser, debidas a la dispersión elástica de Rayleigh, son filtradas, mientras que el resto de la luz dispersada es enviada y recogida en el detector.

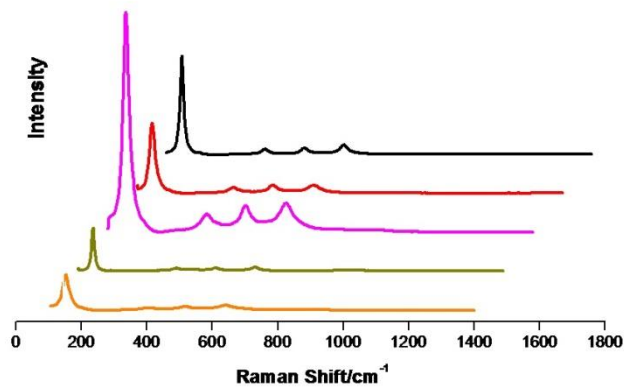


Figura 2.4. Espectro Raman para diversas muestras de TiO₂ con diferentes composiciones de anatasa y rutilo.

Para el caso de muestras de TiO₂ se obtiene una información cualitativa acerca de los fonones activos (E_g)^{126,127} representados por bandas típicas de la composición de anatasa y rutilo. Esta información resulta complementaria a la obtenida mediante la técnica de difracción de Rayos X.

2.2.7 Espectroscopía de Fotoelectrones Rayos-X (XPS)

Los espectros fueron obtenidos con un equipo Leybold Heraeus LHS-10 provisto de un analizador de electrones hemisférico (EA-200 MCD) equipado con un cañón de rayos X con ánodo dual de aluminio y magnesio, y dotado de precámara de preparación (150 °C, $< 2 \cdot 10^{-8}$ Torr) y cañón de iones para desbastado superficial. Las señales que se obtienen se recogen en un ordenador Hewlett-Packard modelo 1000E. Las muestras se prepararon en un portamuestras plano de superficie $6 \times 12 \text{ mm}^2$, manteniéndolas en la cámara de análisis a una presión residual de 10^{-9} Torr para evitar la adsorción de agua en el sólido y evaluar así solo el oxígeno contenido en la muestra estudiada. La energía del analizador se mantuvo en el modo de energía constante a 50 eV, y como fuente de excitación se empleó la $K\alpha$ del aluminio ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$) a 120 W y 30 mA. Como referencia interna se utilizó la señal del carbono 1s (284.6 eV) de impurezas presentes.

La espectroscopía de rayos X de fotoelectrones (XPS) se usa ampliamente para proporcionar información valiosa sobre la composición química y la estructura electrónica de las superficies del fotocatalizador. El análisis de estas características en función de la preparación y condiciones de reacción es muy útil para entender y mejorar el rendimiento de los fotocatalizadores, y en el desarrollo de nuevos sistemas fotocatalíticos¹²⁸.

2.2.8 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En este trabajo se empleó un microscopio Hitachi S-4800 equipado con un detector de energías dispersivas de Rayos X (EDX) modelo XFlash 4010, Bruker-AXS para microanálisis semicuantitativo de las muestras. Las muestras se dispersaron en etanol por ultrasonido y fueron depositadas sobre las rejillas de cobre sin necesidad de posterior recubrimiento de oro. La información principal que se extrae de estos análisis

es de carácter morfológico aunque también se obtuvo información acerca de la dispersión de las partículas metálicas fotodepositadas en los fotocatalizadores¹²⁹.

2.2.9 Analizador de tamaño de agregados de partículas

Se determinó el tamaño medio de agregados de partículas mediante un analizador modelo Beckman Coulter LS 13 320 que emplea la difracción de láser basado en la teoría de la dispersión de la luz de Mie y utilizando la aproximación de Fraunhofer¹³⁰.

La teoría de Mie describe la interacción de la luz con una partícula de tamaño arbitraria como una función del ángulo de dispersión, dado que la longitud de onda y la polarización de la luz son conocidas y que la partícula es lisa, esférica, homogénea y con un índice de refracción conocido. Esta teoría es más compleja que la teoría establecida por Fraunhofer, en que representa todas las posibles interacciones entre las partículas y la luz, siendo sin embargo, sólo aplicable a las esferas.

La difracción de Fraunhofer es sólo una forma simplificada de la teoría de Mie con la condición límite de que el diámetro de las partículas debe ser $\gg 1$ nm.

La teoría de Fraunhofer sólo se puede utilizar para partículas que son mucho mayores que la longitud de onda de la luz (normalmente > 30 nm) y no transparentes.

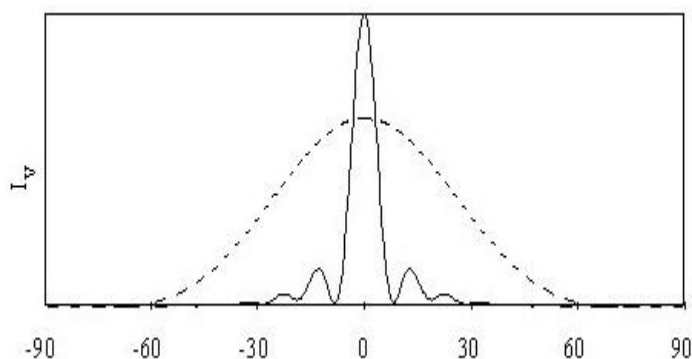


Figura 2.5. Esquema de un patrón de dispersión de partículas esféricas de diferentes tamaños.

2.3 Técnicas de análisis

Para la determinación cualitativa/cuantitativa de algunos analitos se han empleado diversas técnicas de análisis y que se detallan en esta sección.

2.3.1 Espectrofotometría UV-Vis

La espectrofotometría es una de las técnicas experimentales más utilizadas para la detección específica de moléculas. Se caracteriza por la medida de la absorbancia (A)¹³¹ de disoluciones que están contenidas en celdas transparentes a la región de luz empleada. Su sensibilidad y su aplicabilidad es útil en moléculas de distinta naturaleza (contaminantes, biomoléculas, etc.) y estados de agregación (sólido, líquido, gas). Los fundamentos físico-químicos de la espectrofotometría son relativamente sencillos.

Su determinación consiste básicamente en medir la intensidad del haz de radiación que se va atenuando a medida que atraviesa la cubeta que contiene la muestra, debido a la absorción de fotones por parte de ésta. El grado de absorción (absorbancia) depende de la intensidad inicial de radiación, de la concentración de moléculas, así como de la naturaleza del absorbente a través de su coeficiente de extinción molar.

El espectrofotómetro, en lugar de la intensidad, mide la absorbancia (A), que se define mediante la Ley de Beer-Lambert para la longitud de onda del máximo de absorción, de acuerdo con la relación:

$$A_i = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon_{\lambda,i} \cdot b \cdot C_i \quad (2.5)$$

Siendo I e I_0 las intensidades de la radiación emergente a la longitud de onda del máximo para la muestra y el blanco, respectivamente; donde $\varepsilon_{\lambda,i}$ es el coeficiente de extinción molar o absorptividad molar para el analito i medido a la longitud de onda del máximo de absorción; b es el ancho de la cubeta de medida en cm, y C_i es el valor de la concentración molar del analito i en la muestra analizada.

Determinación de formaldehído

Durante la producción de H_2 se generan diferentes intermedios de degradación que se analizan mediante diferentes técnicas que en algunos casos conllevan la utilización de unos reactivos que ayudan a la determinación de los mismos.

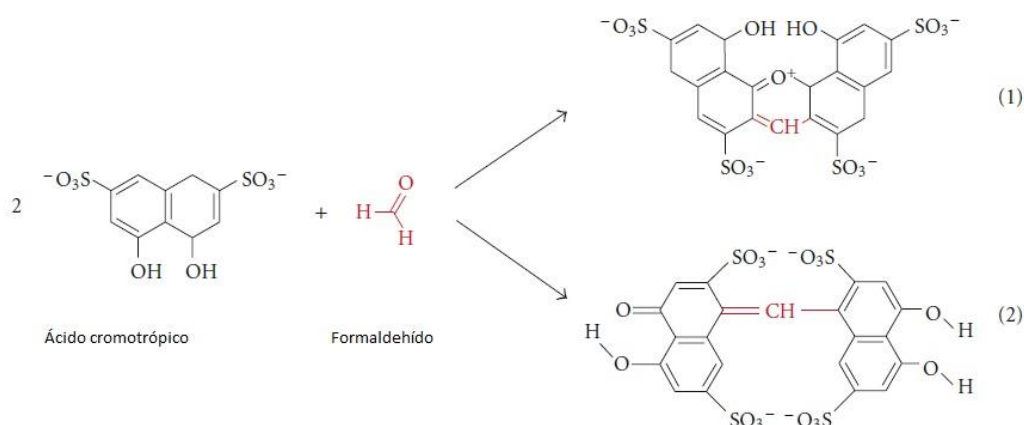


Figura 2.6. Complejos formados durante la reacción ácido cromotrópico-formaldehído. La estructura monocatiónica del dibenzoxantilio es la molécula más probable ¹³².

El formaldehído ^{133,134} en concreto, se identifica a partir de un método que favorece la reacción de este compuesto con el ácido 1,8-dihidroxi-naftalen-3,6-disulfónico (ácido cromotrópico) en un medio de ácido sulfúrico, formándose un compuesto de color violeta, cuantificable espectrofotométricamente a una longitud de 570 nm, siguiendo

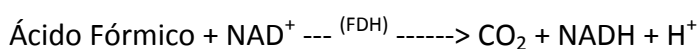
una variación del método **3500: Formaldehyde by VIS** (31). La preparación del método consistió en tomar 4 g de ácido cromotrópico disuelto en 100 ml de H_2SO_4 de los cuales se toman 2.4 mL, a los que se añade 1.4 mL de agua Milli-Q y 200 μl de la muestra previamente diluida (100 μL en 10 mL H_2O). También se prepara un blanco en el que variamos la cantidad de agua Milli-Q a 1.6 mL. Las disoluciones se llevan a ebullición durante 10 minutos para ayudar a la reacción en la que se forma el complejo entre el formaldehído presente en las muestras y el ácido cromotrópico dando lugar al cromógeno observable en la **Figura 2.7**. Las medidas se han realizado en un espectrofotómetro modelo He λ ios γ (Thermo Electron Corporation), y la cuantificación se lleva a través de una curva de calibrado de formaldehído previamente estandarizado, realizada en las mismas condiciones.



Figura 2.7. Formación del cromógeno formaldehído-ácido cromotrópico con su característico color violeta.

Determinación de ácido fórmico:

Para el caso de la determinación del ácido fórmico se utilizaron dos técnicas. Una fue a través de espectrofotometría con la ayuda del KIT de fórmico Megazyme para concentraciones menores de 30 ppm y la otra fue mediante el uso de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) para el caso de concentraciones más elevadas. El uso del KIT comercial Megazyme, se basa en el principio de que en la presencia de la coenzima NAD^+ , el ácido fórmico es oxidado a CO_2 mediante la enzima formiato deshidrogenasa (32) (FDH) con la concurrente formación de NADH.



La cantidad de NADH formada es estequiométrica con la cantidad de ácido fórmico. Es el NADH lo que se mide mediante el incremento de absorbancia a 340 nm. El límite de detección es de $0.0932 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Tabla 2.5. Reactivos utilizados para la determinación de formaldehído y de ácido fórmico.

<i>Reactivos</i>	<i>Referencia comercial</i>
H_2SO_4	Panreac 96%
Ácido cromotrópico	Panreac, grado PA-ACS
Formaldehído	Panreac 35-40% p/v
NAD^+	Megazyme
Formiato de Sodio	Megazyme, 2 g
Formiato deshidrogenasa	Megazyme, 1.4 mL
Disolución reguladora de pH	Megazyme, pH 7.6

2.3.2 Análisis de la concentración de Carbono Orgánico Total

El seguimiento de la concentración de Carbono Orgánico Total se ha medido con el fin de observar la mineralización de los intermedios de degradación generados durante la producción de H₂. Las medidas se realizaron al comienzo y final de cada experimento con un equipo Shimadzu TOC-5000A. Estos equipos pueden oxidar de forma efectiva todos los compuestos orgánicos disueltos en agua, tanto aquellos de bajo peso molecular como macromoleculares. El método consiste en oxidación por combustión catalítica a 680°C utilizando un catalizador de Pt soportado en alúmina (P/N638-60116) y un detector IR.

2.3.3 Análisis mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

La cromatografía líquida de alta resolución resulta una técnica altamente efectiva para la separación de especies no volátiles o termolábiles debido a su alta sensibilidad. Para la determinación ácido fórmico a concentraciones superiores a las obtenidas mediante el KIT de ácido fórmico anteriormente descrito, y otros ácidos obtenidos como intermedios de degradación como son el ácido acético se utilizó la cromatografía líquida. El equipo utilizado pertenece a la casa comercial Varian con una bomba Pro Star (isocrática) y un detector espectrofotométrico UV-Visible, exactamente un detector tipo Diode-Array (matriz de diodos) que permitió realizar espectros a medida que se verificaba el análisis cromatográfico.

Se hizo uso de una columna de ácidos Supelco-Gel C-610H de 300 mm x 7.8mm, provista de una precolumna adecuada. Como fase móvil se empleó una disolución acuosa de H₃PO₄ al 0.1 %vol. a un flujo de 1 mL·min⁻¹ a temperatura ambiente. Bajo estas condiciones cromatográficas, la presión en cabeza de columna alcanzó un valor de 40 atm. Las concentraciones de cada uno de los analitos se calcularon en base a las correspondientes curvas de calibrado que se efectuaron bajo las mismas condiciones.

2.3.3.1 Cromatografía Iónica

Es una forma de cromatografía líquida ¹³¹ que permite el análisis de trazas de aniones y cationes mediante adsorción selectiva basado en el uso de resinas de intercambio iónico. Al introducir una muestra los iones se separan debido a las retenciones que sufren al interactuar con la fase fija de la que constan las columnas analíticas. Una vez se separa la muestra pasa a un detector donde se obtiene y registra la señal a un tiempo determinado de retención. Al igual que en otras técnicas cromatográficas el resultado se muestra en cromatogramas.

Los principales aniones inorgánicos y orgánicos que se detectan mediante esta técnica suelen ser los fluoruros, cloruros, nitritos, bromuros, nitratos, fosfatos, sulfatos, bromatos, cloritos, cloratos, y algunos aniones procedentes de ácidos orgánicos como el fórmico, acético, oxálico, cítrico, tartárico, láctico, sórbico y benzoico.

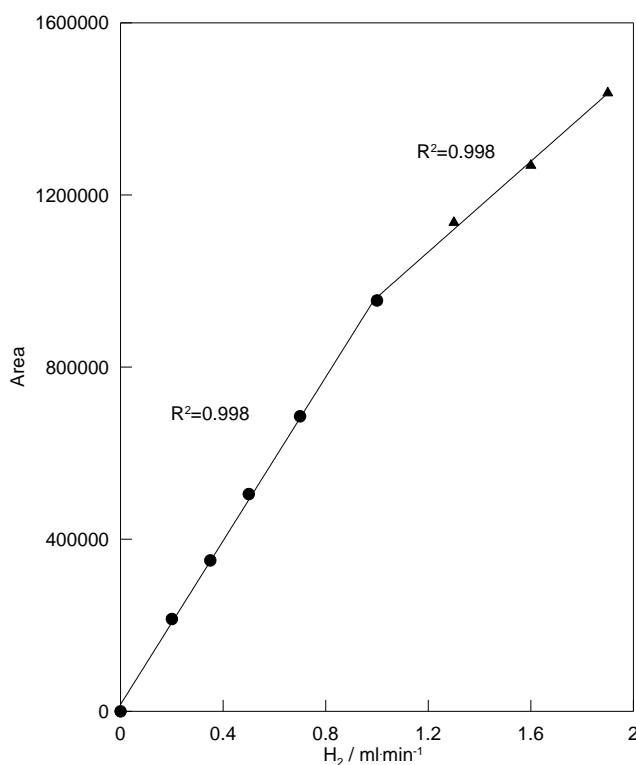
En este trabajo de Tesis Doctoral, se ha utilizado un cromatógrafo iónico Dionex compuesto de 4 módulos. El detector de conductividad ED50 Electrochemical Detector, la bomba GP50 Gradient Pump, la cámara para la columna LC25 Chromatography Oven y el automuestreador AS40 Automated Sampled. La columna utilizada fue una Ion PAC AS11-HC, con una fase móvil 30 mM de NaOH para la detección de ácido fórmico.

2.3.4 Cromatografía de gases (GC)

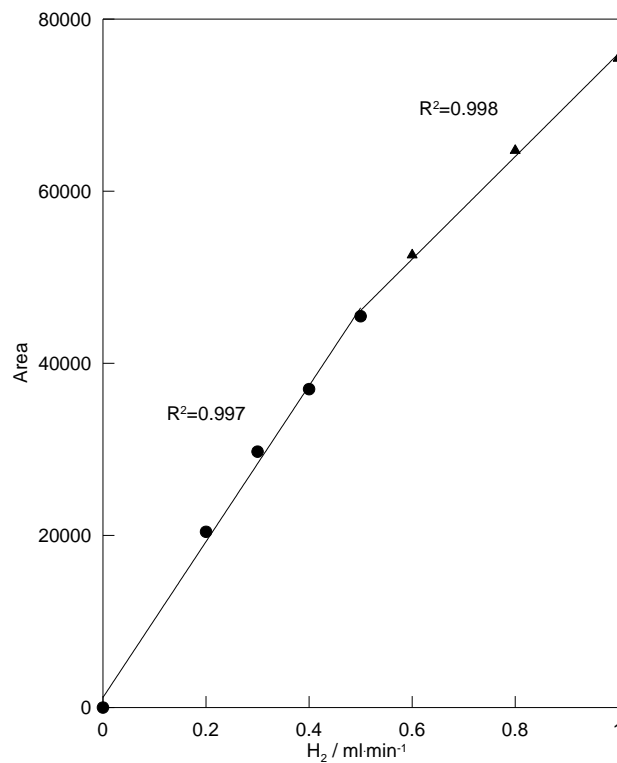
El seguimiento de la producción de H₂ se llevó a cabo mediante cromatografía de gases. En el transcurso de esta tesis doctoral se emplearon dos cromatógrafos, ambos, operando de forma continua. El primero de ellos es un cromatógrafo de gases (GC Varian Star 3600) equipado con válvula de inyección, una columna capilar Molsieve 5A y un detector de conductividad térmica. El gas de arrastre utilizado es N₂ que lleva el H₂ producido en el reactor hasta el cromatógrafo a un flujo de 3.65 mL·min⁻¹.

El segundo fue un micro-cromatógrafo de gases 490 Agilent MicroGC equipado con válvula de inyección y provisto de dos canales de medida. Dichos canales constan de dos columnas: Una de ellas de tamiz molecular tipo Molsieve para el análisis de gases permanentes, y otra tipo Pora Plot U, capaz de separar moléculas orgánicas sencillas hasta C3, y CO₂. El micro-cromatógrafo de gases dispone de un sistema de micro-detector universal no destructivo de conductividad térmica, TCD. El gas de arrastre utilizado es He que lleva el H₂ producido en el reactor hasta el cromatógrafo a un flujo de 10 mL·min⁻¹, controlado por un controlador de flujo másico de la marca Intelligent Digital Flowmeter de Bronckhorst, calibrado para dicho gas portador.

Las áreas de los cromatogramas fueron convertidas a flujo de hidrógeno mediante las correspondientes rectas de calibrado que se realizaron previamente bajo las mismas condiciones experimentales. Dichas rectas presentan dos tramos con pendientes diferentes pero con coeficientes de regresión del 0.998 y se representan en las **gráficas 2.1. y 2.2**



Gráfica 2.1. Recta de calibrado para la producción de H₂ de las muestras fotodepositadas con Pt.



Gráfica 2.2. .Recta de calibrado para la producción de H₂ de las muestras fotodepositadas con Au.

2.3.5 Sistema y montaje de los reactores fotocatalíticos

Los reactores fotocatalíticos recibieron iluminación externa a través de lámparas Philips HB175 equipadas cada una de ellas con cuatro tubos fluorescentes CLEO de 15 W y colocadas a 15 cm del reactor. Las lámparas emiten entre 300 y 400 nm con un máximo de 365 nm, es decir, se trata de lámparas que irradian en la región UV cercana del espectro, radiación UVA.

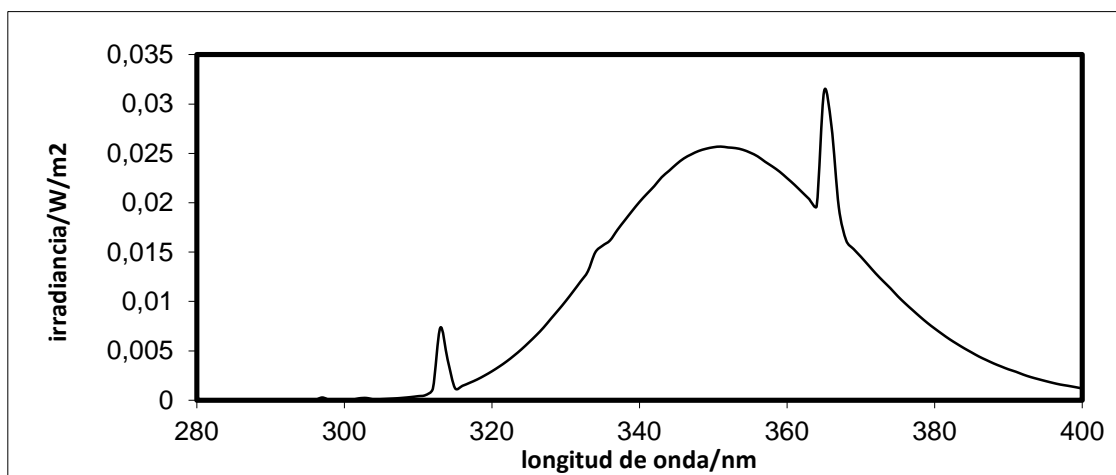


Figura 2.8. Espectro de irradiancia de la lámpara Philips HB 175 suministrado por Philips.

El diseño del fotorreactor de vidrio al borosilicato y suministrado por Trallero & Schlee ha sido llevado a cabo por nuestro grupo y consiste en una modificación profunda de los fotorreactores basados en frascos lavadores o borboteadores. La cabeza de suministro de gas inerte consta de tres bocas de vidrio con tubos de 6 mm de diámetro. Esto permite la incorporación del gas inerte a través de una de ellas directamente a la suspensión en reacción (permitiendo la eliminación del oxígeno disuelto, y una vez conseguida dicha evacuación, mantener el suministro de N_2/He en el espacio en cabeza con objeto de servir como gas de arrastre para los gases producidos durante la reacción de *foto-splitting*. El fotorreactor dispone de una boca adyacente lateral colocada aproximadamente a $1/5$ de la parte superior del fotorreactor. A través de esta boca es factible introducir reactivos o extraer muestras del espacio en cabeza mientras el proceso está en marcha.

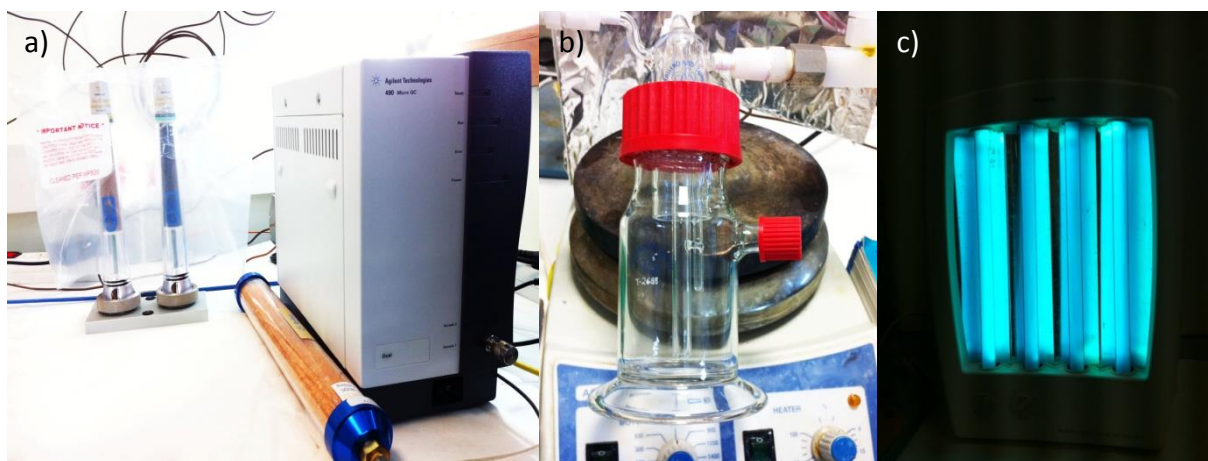


Figura 2.9. Detalles del montaje en a) cromatógrafo de gases, b) producción de H_2 fotorreactor y c) modelo de lámpara de iluminación empleada.

En la **Figura 2.9** se muestra un esquema del montaje llevado a cabo para la experimentación. Se dispuso de un reactor fotocatalítico en el que se introdujo la suspensión de fotocatalizador en una disolución acuosa conteniendo al agente de sacrificio. Para facilitar los procesos de transferencia de masa entre los reactivos disueltos y las partículas de sólido, se sometió el sistema a una agitación constante mediante un agitador magnético. Una vez purgado el sistema mediante el mismo gas portador, hasta no obtener señal de O_2 , se procedió a la iluminación mediante las fuentes descritas, iniciándose así la actividad fotocatalítica bajo radiación UVA. De la cabeza del fotorreactor se encauzó el flujo de H_2 generado hacia el detector del cromatógrafo de gases mediante un flujo regulado por controladores de flujo másico del gas portador obteniéndose un cromatograma correspondiente a la señal generada por el producto/s generado/s.

Un tercer cromatógrafo fue utilizado en la detección de acetaldehído. El modelo Shimadzu, GC2010 Plus y provisto de un detector FID y de una columna CP-WAX 52 CB (0.25 mm x 30m). Para la cuantificación de este intermedio se elaboró como siempre una curva de calibrado siguiendo las mismas condiciones experimentales.

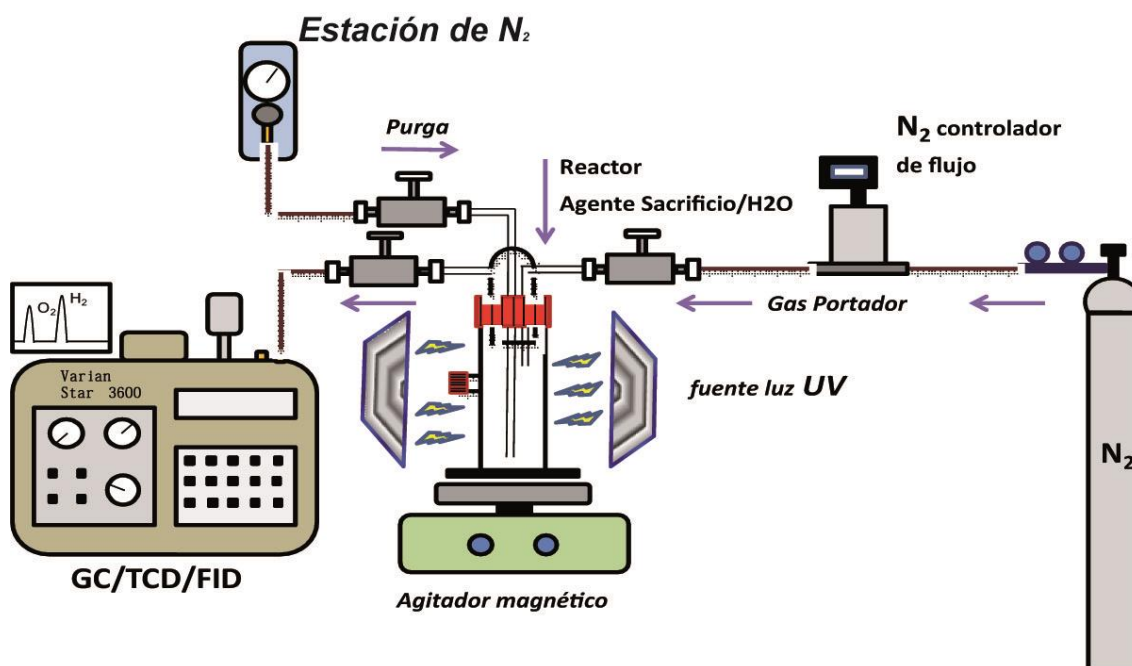


Figura 2.10. Esquema del montaje utilizado para la producción y toma de datos de H₂

2.4 Determinación de la eficiencia cuántica

Las eficiencias cuánticas fueron calculadas para los fotocatalizadores más significativos de acuerdo a la ecuación (2.6)¹³⁵. De acuerdo con dicha ecuación, es necesario conocer, mediante algún procedimiento de medida, el denominador de la expresión, es decir, el flujo de fotones incidente. Este flujo fotónico, se ha medido en este trabajo con ayuda de un espectrorradiómetro OCEAN OPTICS HR2000+ calibrado con una lámpara de referencia UVA-visible apta para la región espectral donde son activos los fotocatalizadores estudiados. La determinación de los espectros de irradiancia absoluta permitió la obtención, por integración de dicho espectro, en el rango de 300-400 nm, del flujo de fotones incidente sobre el extremo de un cable de fibra óptica con blindaje coaxial y provisto, en el extremo expuesto a la radiación, de un dispositivo corrector de coseno. El cable de fibra óptica, con una elevada transmisividad en el rango de 190 a 1800 nm, llevó dicha radiación hasta el espectrorradiómetro calibrado. El cable de fibra óptica empleado tenía un diámetro de sección circular de 600 μm , y se situó en un punto equivalente a la posición del fotorreactor, teniendo en cuenta la disposición de las lámparas fue posible obtener un valor promedio para dicho flujo de

fotones. Debido a que la disposición del fotorreactor y del conjunto de lámparas empleadas no se modificó a lo largo de todo el trabajo experimental, el parámetro relativo al flujo de fotones no debe variar. No obstante, se hicieron medidas comprobatorias para su verificación a intervalos regulares en función de la vida media útil del conjunto de lámparas. Para estas comprobaciones, se usó como alternativa de medida la que proporciona el optómetro GRASEBY que, provisto de un fotodiodo de silicio (HAMAMATSU) en su extremo, da una medida más rápida de la irradiancia en términos de potencia, pero no en términos de flujo de fotones. Si en cualquier momento de la investigación, las lámparas presentaban una disminución significativa en la potencia irradiada medida con este dispositivo, se procedía al cambio de las mismas. Durante todas las experiencias, el conjunto de lámparas mantuvo una potencia media alrededor de 9 mW. Una vez obtenido el denominador de la expresión contenida en la ecuación (2.6), es factible estimar la eficiencia cuántica para los diferentes fotocatalizadores ensayados en producción de hidrógeno, de esta forma se obtuvieron los siguientes valores para este parámetro: **KR** (2.18% QE), **HT** (0.94%QE), **SG400** (0.34 QE), **SG700** (1.07 QE) y **SG900** (0.05 QE). Destacar que la ecuación (2.6) debe ser considerada como una eficiencia cuántica aparente, dado que se considera que todos los fotones que inciden son activos, es decir, provocan producción de hidrógeno. Esto no es verdad, lógicamente, pero cuando se trata de comparar la actividad de distintos fotocatalizadores sometidos a la misma reacción y en las mismas condiciones, resulta de mucha utilidad.


$$QE(\%) = \frac{\text{número electrones generados}}{\text{número fotones incidentes}} \times 100 = \frac{\text{número moléculas } H_2 \times 2}{\text{número fotones incidentes}} \times 100 \quad (2.6)$$

2.5 Condiciones del ensayo

Para los ensayos, se prepararon disoluciones acuosas de alcohol con un fotocatalizador en suspensión disueltas en el fotorreactor de borosilicato descrito anteriormente, a un volumen de disolución (200 mL). El volumen de la concentración de agente de sacrificio (metanol) con el que se iniciaron los experimentos fue de 25v/v % de metanol) y una carga de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de fotocatalizador. El valor del pH en los ensayos realizados en los Capítulos 3 y 4 se ajustó a 5 por ser considerado el pH óptimo, ya que al haberse empleado diferentes fotocatalizadores con diferentes valores de PCC, resultó imposible optimizar este valor para el conjunto de todos ellos, por lo que se decidió emplear el habitual de la Fotocatálisis Heterogénea. Para ver el verdadero efecto del pH, es necesario, además, que los reactivos que se usan para modificarlo, contengan contraiones que no afecten al proceso. Como modificadores del pH se han empleado disoluciones acuosas de concentración conocida de hidróxido de sodio y ácido clorhídrico o sulfúrico. Los reguladores de pH basados en sustancias orgánicas deben ser evitados porque actuarían como agentes de sacrificio no controlados, o pudieran ser sumideros de radicales $\text{HO}\cdot$, que provocarían limitaciones importantes en los procesos de mineralización de los agentes de sacrificio empleados. La disolución se mantuvo en agitación continua.

En posteriores ensayos se procedió a variar la concentración de los agentes de sacrificio empleados. En el caso del metanol y del etanol se realizaron ensayos a 1.22, 2.45, 4.89, 6.12, 7.34, 9.79, 13.05, y 24.47 y 17.06 (M) respectivamente. Para el etilenglicol las concentraciones empleadas fueron de 1.22, 7.34, 12.23 y 17.78 (M). Para el glicerol fueron de 1.22, 7.34, 8.53 y 10.13 (M).

Las cargas de fotocatalizadores también se variaron: 0.5, 1, 1.5 y $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, y el pH se ajustó, para algunos experimentos en valores distintos al valor de 5, estos ensayos excepcionales se realizaron a valores de 3,7 y de 9.



3. Producción de Hidrógeno mediante semiconductores de TiO₂

3 Producción fotocatalítica de H₂ mediante semiconductores de TiO₂

3.1 Introducción

En este capítulo se desarrollará una breve descripción del papel que han desempeñado los fotocatalizadores de TiO₂ en los procesos asociados a la producción fotocatalítica de hidrógeno.

Durante el proceso fotocatalítico la absorción de un fotón por parte del TiO₂ conlleva la excitación de un electrón desde la banda de valencia, a la banda de conducción produciéndose un par de partículas fotodisociadas denominado par electrón-hueco. El electrón en la banda de conducción podría reaccionar con sustancias aceptoras de electrones y el hueco que queda en la banda de valencia estaría disponible para reaccionar con sustancias donadoras de electrones. Para que estos procesos se produzcan es necesario que las partículas fotodisociadas sean capaces de migrar hasta la superficie de las partículas de semiconductor, sin recombinarse. Se entiende por recombinación el proceso por el que el par de partículas fotodisociadas se unen liberando el excedente de energía en forma de calor, y devolviendo el semiconductor a su estado de menor energía.

En 1972 Fujishima y Honda⁸ publican un montaje experimental a partir del cual consiguen obtener H₂ mediante la reacción de descomposición del agua, lo que se ha dado en llamar en inglés "*Water Photo-Splitting*". En este trabajo, se utilizan células fotoelectroquímicas formadas por un ánodo fotoactivo basado en una fina película de un semiconductor (TiO₂) depositado sobre una superficie pulida de Pt, que mantiene

un contacto electrónico a través de un conductor con un cátodo de Pt. Al irradiar con el fotoánodo de TiO₂, y producirse en el semiconductor la fotodisociación en pares electrón/hueco, se consiguió que en el fotoánodo se oxidara el agua a O₂ y por reducción de ésta en el cátodo se produjera H₂. Este experimento fue el comienzo de una serie de investigaciones que continúan hoy en día y que se encaminan a encontrar una estrategia viable para producir H₂ con este procedimiento. Una de estas áreas de investigación que se centran en la producción de Hidrógeno es la Fotocatálisis Heterogénea. Dicha estrategia constituye el fundamento de este trabajo de Tesis Doctoral.

A día de hoy, la eficiencia de conversión directa de la energía solar en H₂ por Fotocatálisis Heterogénea, y por escisión de la molécula de agua, sigue siendo baja. Además, de la necesidad de mantener condiciones anóxicas para que el oxígeno no compita con las moléculas de agua por los electrones, nos encontramos con otros factores que disminuyen la eficiencia que son: la recombinación de los pares electrón/hueco, la reversibilidad de la reacción de combinación de H₂ y O₂, y a la gran inversión en energía que requiere esta reacción desfavorable desde el punto de vista termodinámico (proceso químico endergónico, $\Delta G^0 = 237 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Otro importante inconveniente que hay que añadir, reside en la incapacidad de los fotocatalizadores sintetizados, en la actualidad, para aprovechar la región visible del espectro, debido a que la fotoexcitación del semiconductor más usado como fotocatalizador, el TiO₂, se produce en el rango del UV (300 – 400 nm), región denominada UVA. Esto limita enormemente la eficiencia de los fotocatalizadores en el aprovechamiento de la radiación solar para la producción de H₂.

El hecho de que surjan estos inconvenientes hace necesaria la búsqueda de soluciones que permitan incrementar el aprovechamiento de los fotocatalizadores para producir H₂, entre las cuales destaca el uso de agentes de sacrificio que actúen como dadores de electrones. En este trabajo de investigación, se utilizará como un recurso continuo para llevar a cabo la ruptura de la molécula de agua mediante la incidencia de luz en presencia de fotocatalizadores basados en TiO₂, dando lugar al fenómeno ya descrito

en la Introducción general, conocido como Reformado Fotocatalítico (Photocatalytic Reforming)

En la Introducción general ya se explicó en detalle el mecanismo de acción de un agente de sacrificio y su papel en la fotocatalisis para la producción de H₂, además de un análisis de los diversos tipos de agentes de sacrificio más utilizados por su eficiencia, entre los que destaca el metanol. Además, el empleo de agentes de sacrificio permite conseguir un objetivo adicional y es la posibilidad de poder eliminar un contaminante presente en el medio acuoso.

Para la reacción de descomposición fotocatalítica del agua en presencia del metanol se ha establecido un mecanismo de reacción propuesto por varios autores y que se describe en la Introducción General. Se acepta que dicho mecanismo se inicia preferentemente a través de la oxidación del metanol por los huecos fotogenerados, lo que se conoce como foto-oxidación directa o vía directa. En contraste con la vía indirecta, que se produce a través de los radicales hidroxilos que se generan, a partir de la oxidación en los huecos de las moléculas de agua o de los iones hidróxido adsorbidos.

3.2 Descripción de los fotocatalizadores empleados

En este capítulo se estudiaron fotocatalizadores basados en TiO₂ tanto sintetizados en el laboratorio como comerciales. A muestras de estos catalizadores se les ha sometido a una serie de técnicas de caracterización, evaluándose, posteriormente sus eficiencias, al realizar los correspondientes ensayos fotocatalíticos de producción de H₂. La caracterización se ha llevado a cabo para tratar de revelar todas aquellas propiedades que pudieran relacionarse, en última instancia, con los resultados obtenidos en la producción de hidrógeno donde se incorpora como agente de sacrificio el metanol.

Tal y como se ha detallado con antelación el proceso de síntesis empleado para obtener fotocatalizadores de TiO₂ es el del método sol-gel. Con el objeto de obtener

materiales con estructura cristalina parte del material amorfo obtenido en la síntesis fue sometido a tratamiento hidrotérmico y otra parte a calcinación. El tratamiento hidrotérmico se llevó a cabo a 150 °C durante 24 horas. Al catalizador obtenido de esta manera se le asignó la nomenclatura **HT**. Para las calcinaciones se seleccionaron varias temperaturas comprendidas entre 400°C y 900°C. A esta serie de fotocatalizadores se la ha denominado con el acrónimo **SGx** (**SG**, se corresponde con las siglas del método sol-gel, y **X** denota la temperatura en la escala centígrada empleada).

Entre los fotocatalizadores comerciales seleccionados para este estudio, se eligió el denominado Kronos vlp 7000 (**KR**). Se trata de un fotocatalizador que a diferencia de los demás está diseñado para absorber radiación de longitud de onda mayor a 400 nm¹³⁶. Este fotocatalizador es TiO₂ modificado con C¹³⁷ y no muestra bandas características de carbonatos en FTIR. Existen estudios que demuestran la considerable actividad fotocatalítica que presenta este fotocatalizador en condiciones de radiación visible¹³⁸. En ese mismo trabajo de Manassero et al. se evalúa también la capacidad de EVONIK P25 (**DP**), que ha sido utilizado también en este trabajo de Tesis Doctoral como fotocatalizador comercial, en las mismas condiciones, mostrando una eficiencia de eliminación muy baja, incrementándose dicha eficiencia bajo irradiación de luz UV.

El resto de los fotocatalizadores empleados son Millenium (**ML**), Kemira (**KM**), y Hombikat (**HB**) cuyas características estructurales serán estudiadas junto con la de los demás fotocatalizadores en este capítulo. La mayoría de ellos son referenciados como fotocatalizadores utilizados para estudios de la eliminación de contaminantes^{112, 139,140}, sin embargo pocos de estos fotocatalizadores comerciales se han empleado en la producción de H₂ mediante fotocatalisis. Por ello, en este capítulo de Tesis Doctoral se ha comenzado realizando ensayos fotocatalíticos sistemáticos de fotocatalizadores comerciales y sintetizados en el laboratorio en las mismas condiciones experimentales.

3.3 Caracterización de los fotocatalizadores

El conocimiento de las características morfológicas, texturales, ópticas y estructurales de los fotocatalizadores permite esclarecer cuál puede ser el comportamiento fotocatalítico de éstos. Durante la caracterización se utilizan diferentes técnicas que ya se han descrito en el capítulo Materiales, Instrumentos y Metodología.

En la **Tabla 3.1** se muestra parte de la caracterización tanto de los fotocatalizadores de sintetizados en este trabajo de Tesis Doctoral, como de los comerciales. En dicha tabla, se puede apreciar que los fotocatalizadores **SGx** presentan una importante reducción del valor del área específica al incrementar la temperatura, además de que se produce una significativa reducción de la proporción de anatasa, incrementándose subsecuentemente, el tamaño del cristal para ambas fases, rutilo y anatasa¹, tal y como se describe en la literatura^{141,142}.

Los fotocatalizadores de la serie **SGx** están formados exclusivamente por anatasa 100% siempre que su temperatura de calcinación esté por debajo de 600 °C (inclusive). Esto se cumple en toda la serie, excepto en el fotocatalizador **SG** sin calcinación, donde el patrón de difracción de rayos X mostró la ausencia completa de cristalinidad (**Figura 3.1c**). Por otra parte, el fotocatalizador **HT**, mostró una estructura cristalina formada enteramente por cristales de anatasa.

Tabla.3.1. Características de los fotocatalizadores

Fotocatalizador	%Anatasa	Anatasa /nm	Rutilo/ nm	band-gap /eV	S _{BET} /m ² ·g ⁻¹	Volumen poro /cm ³ ·g ⁻¹
SG	100 (amorfo)	-	-	3.38	390 ± 2	0.608
SG400	100	13	-	3.22	61.2 ± 0.2	0.344
SG500	100	19	-	3.23	37.4 ± 0.1	0.209
SG600	100	33	-	3.22	23.84 ± 0.03	0.185
SG650	96	38	45	3.20	23.71 ± 0.03	0.149
SG700	88	45	55	3.16	19.92 ± 0.03	0.125
SG750	62	54	54	3.10	17.42 ± 0.02	0.071
SG800	6	66	87	2.99	6.17 ± 0.04	0.024
SG900	0	-	96	2.98	1.0 ± 0.1	-
HT	100	6	-	3.11	224.2 ± 0.5	0.206
HB	100	9	-	3.26	202 ± 1	0.343
ML	100	21	-	3.27	75.9 ± 0.1	0.307
KR	100	7	-	3.24	259 ± 2	0.392
DP	82	23	44	3.18	48.6 ± 0.1	0.176
KM	0	-	68	3.00	10.5 ± 0.1	0.034

De entre los fotocatalizadores comerciales seleccionados para este estudio, sólo **DP** presentó una combinación de cristales de anatasa/rutilo en una proporción de 82/18 respectivamente ^{143,144} ya que todos los demás presentan una composición del 100% de cristales de anatasa, excepto **KM**, que fue el único constituido exclusivamente por fase rutilo.

3.3.1 Difracción de Rayos X

Dentro de las tres estructuras polimorfas más prevalentes para el TiO₂: anatasa, rutilo, y brookita, la anatasa y el rutilo son las que presentan mayor fotoactividad ¹⁴⁵. De entre estas dos últimas la anatasa resulta ser más adecuada en el caso de producción de H₂ mediante fotocatalisis ¹⁴⁶. Ambas estructuras, anatasa y rutilo, pueden describirse mediante cadenas de octaedros de TiO₆, siendo la diferencia entre ellas la distorsión de cada octaedro y el patrón de unión de las cadenas ¹⁰⁴. Los picos de difracción correspondientes a la fase rutilo aparecen a 27°, 36° y 55°, mientras que los

de la anatasa se observan a 25°, 37°, 48°, 54° y 63° concordando con los espectros estándar JCPDS n.º.: 88-1175 y 84-1286 respectivamente.

Del análisis de los difractogramas de la **Figura 3.1** que se ha realizado para los distintos fotocatalizadores que se estudian en este capítulo se extrae la información referente a las fases cristalinas presentes, la relación entre las fases y el tamaño de cristal quedando la información recogida en la **Tabla 3.1**.

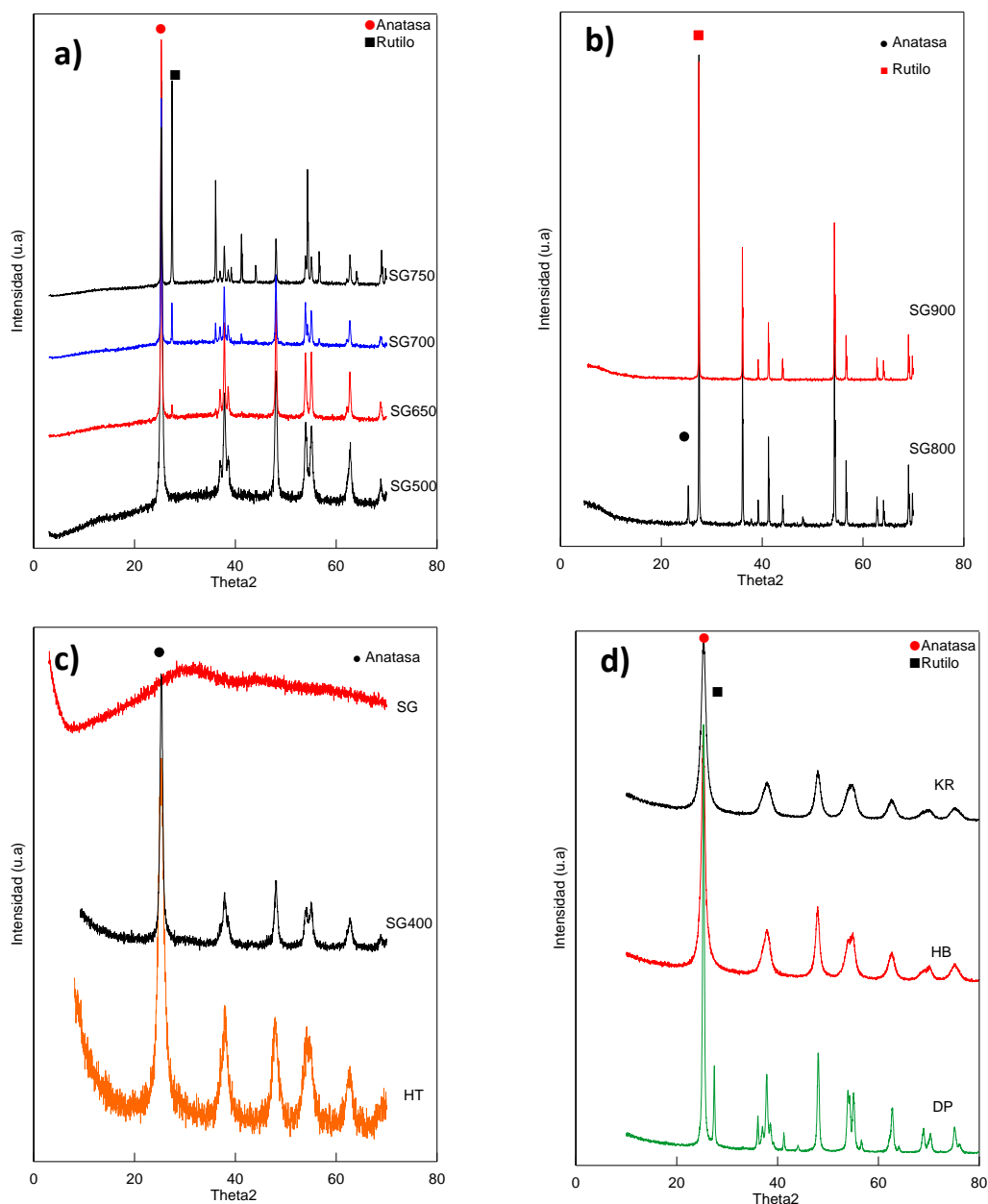


Figura 3.1. Análisis de XRD de los fotocatalizadores sintetizados a) *SG500*, *SG650*, *SG700*, *SG750*, b) *SG800* y *SG900*, c) *SG*, *SG400*, *HT* y comerciales d) (*KR*, *DP* y *HB*).

En la **Figura 3.1 a), b) y c)** se muestran los difractogramas de los fotocatalizadores de la serie **SGx**. No se observa la fase brookita para ninguna muestra. Se aprecia claramente que la transición desde la fase anatasa hacia la fase rutilo empieza a suceder a partir de los 600°. Esto, concuerda con la bibliografía consultada que destaca que dicha transición de fase, anatasa-rutilo, se haya en el amplio intervalo térmico desde 618°C a 1000 °C^{147,148}. En la **Figura 3.2** se representa la evolución del porcentaje de rutilo a medida que la temperatura de calcinación de los fotocatalizadores sintetizados aumenta. Los porcentajes aumentan hasta alcanzar el 94% en la temperatura de 800°C y un 100% ya a los 900°C.

En la **Figura 3.1 c)** se muestra el difractograma del material directamente obtenido en la síntesis sol-gel sin haber sido sometido a ningún tratamiento posterior, **SG**. Se aprecia cómo es un material totalmente amorfo que ya sea por tratamiento hidrotermal o calcinación adquiere estructura cristalina. El tamaño del cristal de anatasa aumenta progresivamente con la temperatura de calcinación desde los 13 nm hasta los 38 nm, en el intervalo de temperaturas comprendido entre 400°C-650°C. A esta última temperatura, tal y como se comentó anteriormente, es a la que se registra una pequeña aparición de fase rutilo con un porcentaje del 4%. A partir de los 650 °C ya se comentó cómo el proceso de conversión hacia la fase rutilo aumenta paulatinamente.

Por otra parte, el fotocatalizador de la serie **HT** presenta otras características diferentes. A pesar de estar formado en un 100% de fase anatasa, los cristales obtenidos tienen un tamaño de 6 nm. Este hecho, junto con el de su elevada área superficial lo convierte en un fotocatalizador con cierta semejanza estructural al fotocatalizador comercial **KR**, aunque este último está dopado con C. En la **Figura d)** se representan algunos fotocatalizadores comerciales donde cabe destacar la presencia de rutilo en **DP** en el pico situado a aproximadamente $2\theta = 27.5^\circ$, además de una alta definición en los picos del difractograma a diferencia de lo observado en **KR** y **HB**. Esto

es debido a la alta cristalinidad del primero, tal y como se puede contrastar con los datos obtenidos del TEM.

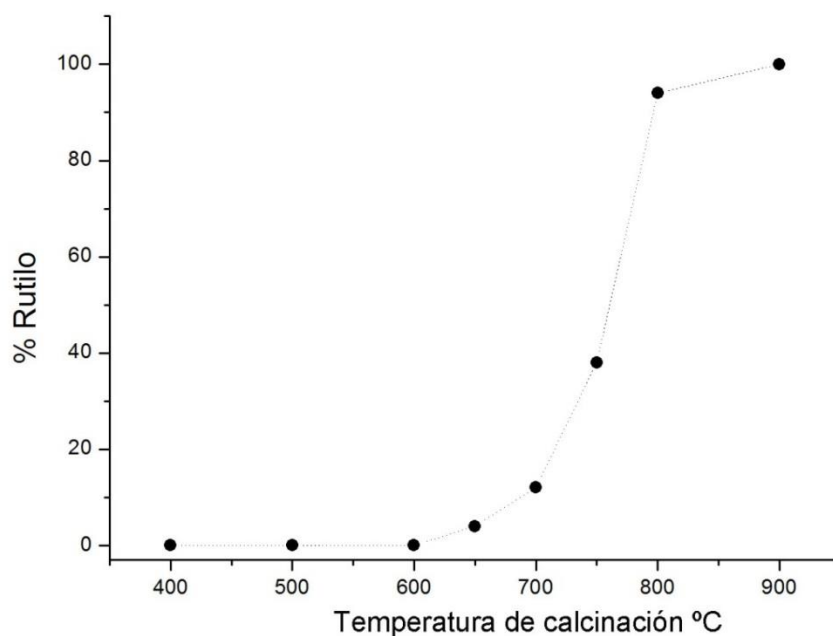


Figura 3.2. Evolución del porcentaje de rutilo con la temperatura de calcinación para la serie **SGx**.

3.3.2 TEM

El tamaño de partícula es otra de las características que influye notablemente en la fotoactividad del fotocatalizador, influyendo en la absorción y la dispersión de la luz y en la dinámica de la conducción de carga. Para recopilar esta información se hace uso de la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM). Si bien es cierto que en la literatura se ha enfatizado la eficiencia fotocatalítica de la anatasa frente al rutilo, no todas las partículas en fase anatasa poseen las mismas propiedades. La manera en que se produce la cristalización de las caras que conforman el cristal de anatasa puede influir notablemente en la distribución de los centros activos ^{149,150}.

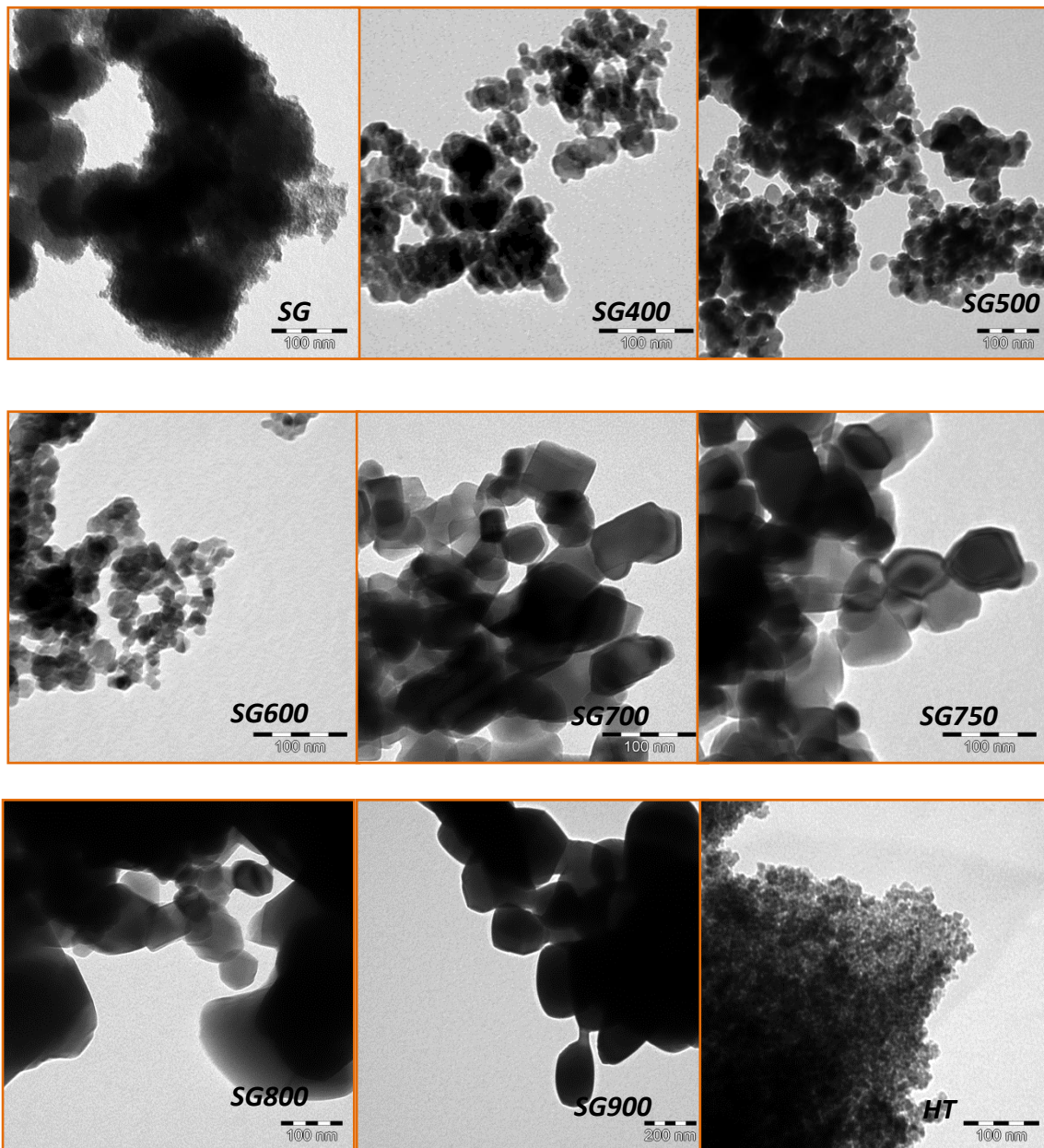


Figura 3.3. Imágenes de TEM de los fotocatalizadores sintetizados de la serie SGx y HT.

Gracias a la técnica de microscopía electrónica de transmisión (**Figura 3.3**) se puede apreciar de qué forma influye la temperatura de calcinación sobre el tamaño promedio de la partícula. Así pues, si observamos el fotocatalizador **SG**, se observan agregados de partículas redondeadas cada vez mayores hasta 600°C. A temperaturas mayores que ésta se observan partículas con una forma poliédrica de bipirámide de base

cuadrada truncada en que las caras principalmente expuestas son (101) y (001)¹¹². Para **SG700** las partículas bien definidas alcanzan tamaños de casi 100 nm mientras que para **SG400** apenas sí llegan a los 20 nm. El catalizador **HT** presenta una estructura parecida en cierto modo a los agregados observados en el **SG**, pero sin ser amorfo, ya que presenta estructura anatasa tal y como se ha constatado mediante DRX.

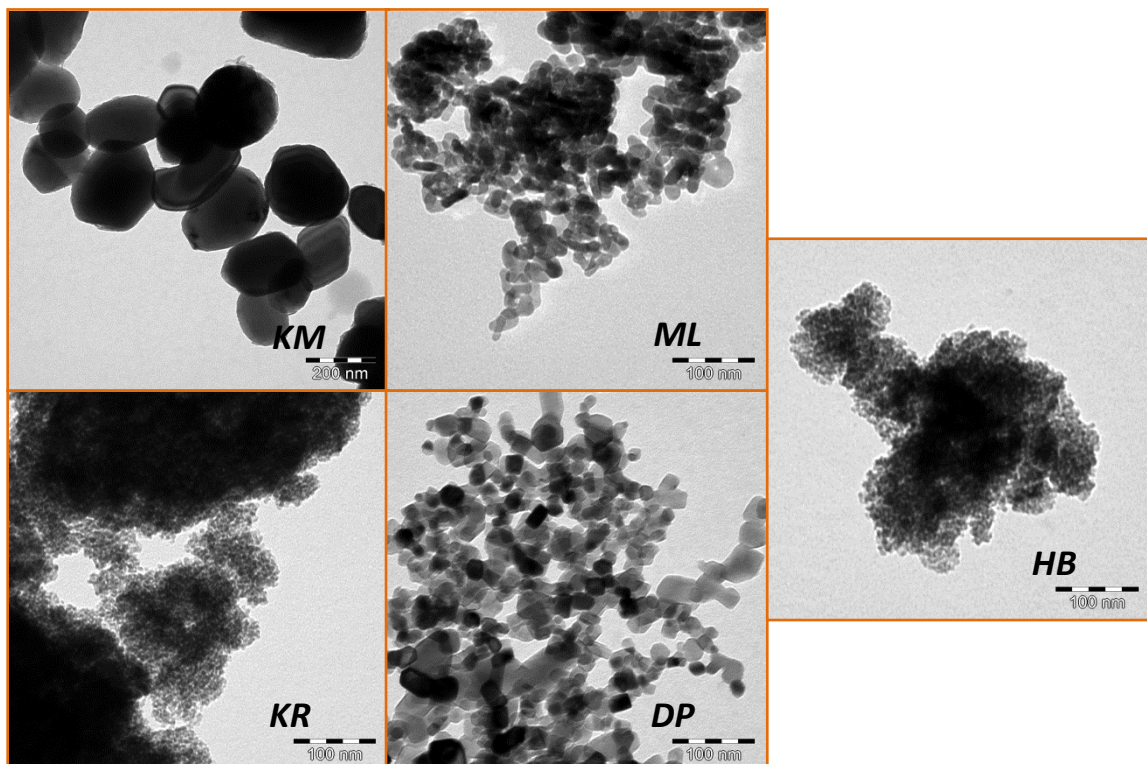


Figura 3.4. Imágenes de TEM de los fotocatalizadores comerciales.

Los fotocatalizadores comerciales (**Figura 3.4**) presentan partículas redondeadas. **KR** y **HB** son los que menor tamaño de partícula presentan, seguidos de **ML** y **DP**. El catalizador **KM** presenta el mayor tamaño de partícula llegando hasta casi los 200 nm^{143,144}. Las partículas de este catalizador parecen estar menos agregadas que las del catalizador **SG900** que también presenta una estructura cristalina 100% rutilo.

De lo observado en las imágenes TEM se puede establecer el siguiente orden creciente en función de los tamaños promedio de las partículas para los fotocatalizadores comerciales y para los sintetizados:

Fotocatalizadores comerciales → **HB ≈ KR < DP < ML < KM**
 Fotocatalizadores sintetizados → **HT < SG400 < SG500 < SG600 < SG700 < SG750 < SG800 < SG900**

3.3.3 Determinación del área superficial por el método BET

En la **Tabla 3.1** se muestran los volúmenes de poro y en la **Figura 3.5** las gráficas de distribución del tamaño de poro estimado a partir de las isothermas de adsorción-desorción para los fotocatalizadores sintetizados y los comerciales.

Se observa, a partir del valor promedio de los volúmenes de poros de la mencionada Tabla, que la serie sintetizada comienza con un valor de $0.608 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, que decae abruptamente a $0.344 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ de calcinación. No obstante, donde se aprecia una caída más notable en el valor promedio del volumen de poro es en el fotocatalizador **HT** que muestra un volumen de poro similar al de la muestra de **SG500**. En general los volúmenes de poro disminuyen con la temperatura de calcinación alcanzando valores por debajo de 0.1 para temperaturas que superan los $700 \text{ }^\circ\text{C}$. La **Figura 3.5** muestra las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno de los fotocatalizadores de TiO₂ sintetizados en el laboratorio.

La isoterma correspondiente a la muestra de los fotocatalizadores englobados en la serie **HT** es del tipo IV de acuerdo con la clasificación de la IUPAC¹⁵¹. La existencia de microporosidad (valores de diámetros de poro inferiores a 2 nm) se pone de manifiesto para las bajas presiones relativas (P/Po) debido a los altos valores de

volumen de nitrógeno adsorbido. Además, un lazo de histéresis (tipo II) se observa en el rango de presión relativa de 0.4 - 0.8, con poros que poseen cuellos estrechos y cuerpos más amplios. En el caso de la serie **SGx** resulta más difícil asignar una tipología específica para las curvas de adsorción/desorción. La isoterma de la muestra SG puede asociarse a combinaciones de los tipos I y IV. A valores de presiones relativas más bajos, la isoterma muestra un volumen alto de adsorción indicando la presencia de microporosidad en el fotocatalizador, mientras que a presiones relativas altas se observa la existencia de un lazo de histéresis indicando mesoporosidad¹⁵². La forma del lazo de histéresis es del tipo H3 lo que corresponde a poros con hendiduras. Las muestras calcinadas de la serie **SGx** presentan una isoterma tipo III correspondiente a estructuras de poros poco desarrollados. Sin embargo, se observa un lazo de histéresis que comienza a presiones relativas altas a medida que la temperatura de calcinación aumenta.

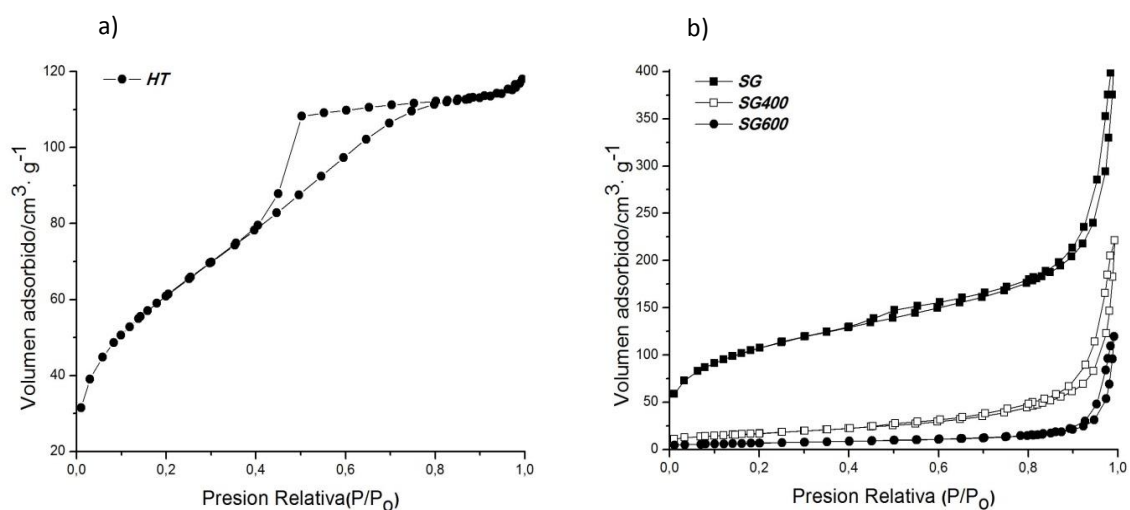


Figura 3.5. Isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno de los fotocatalizadores: a) HT y b) SG, SG400 and SG600.

De la **Figura 3.6** se observa que de los fotocatalizadores comerciales, **KR** exhibe un mayor volumen de poro, alcanzando un promedio de 0.392 cm³·g⁻¹ seguidos de **HB** y **ML**. En el caso del **DP** el volumen de poro es de casi la mitad del valor de los anteriores fotocatalizadores. Todos los fotocatalizadores, tanto comerciales como los sintetizados en el laboratorio, con alto porcentaje de rutilo dieron, como resultado datos de

porosidad despreciables. **KR** y **HB** tienen una curva de distribución de probabilidad de tamaño promedio de poro semejante, estando el valor medio en torno a 3.3 nm. El tamaño medio en el **ML** aumenta hasta un valor de 7.4 nm y para **DP** de 2.5 nm.

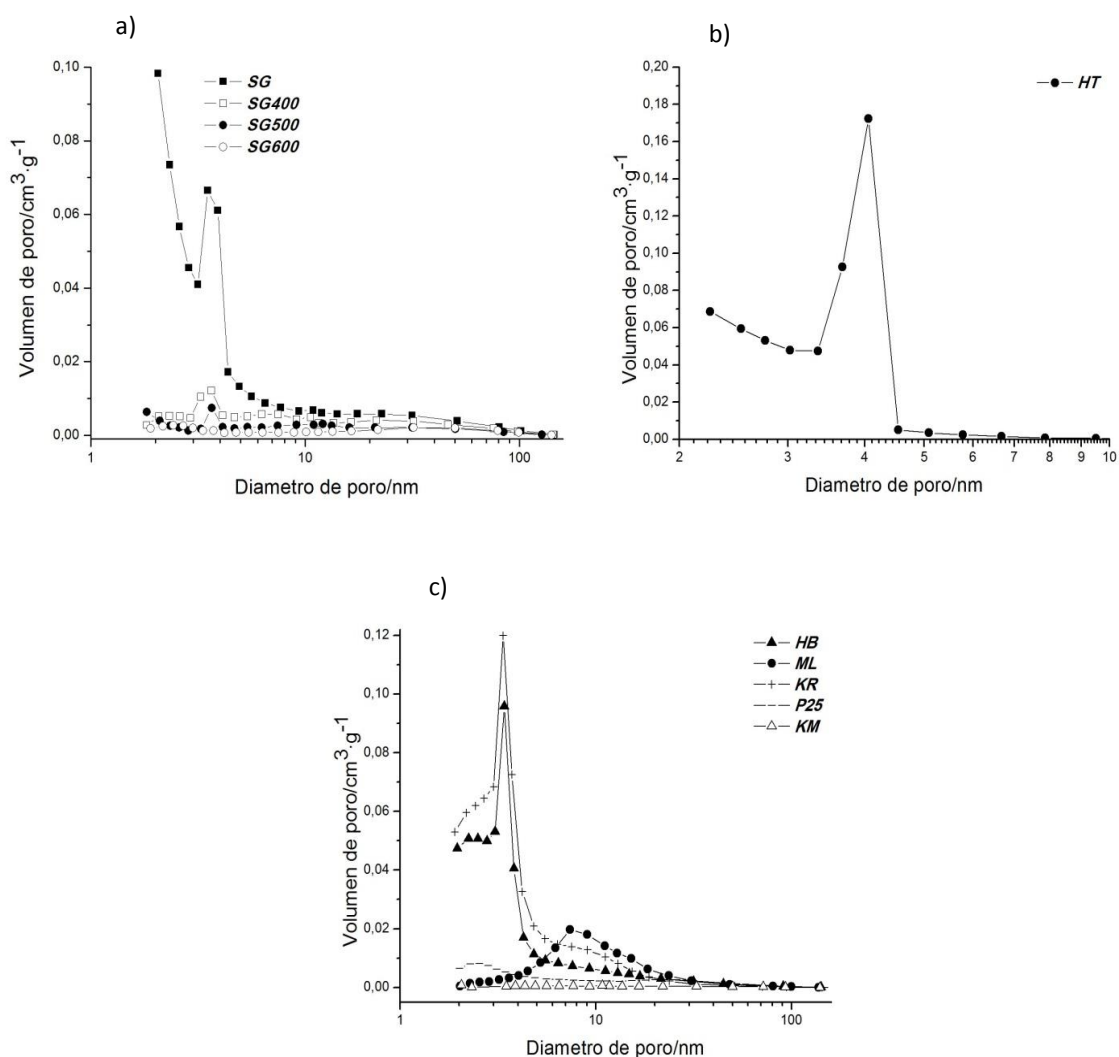


Figura 3.6. Distribución de diámetro de poro para los fotocatalizadores sintetizados y los comerciales.

En la **Tabla 3.1** también se recogen los valores de área superficial de los fotocatalizadores. La mayor área superficial dentro de la serie **SGx** se presenta para el sólido amorfo no sometido a calcinación que es de 390.0 m²·g⁻¹. Se observa que con la

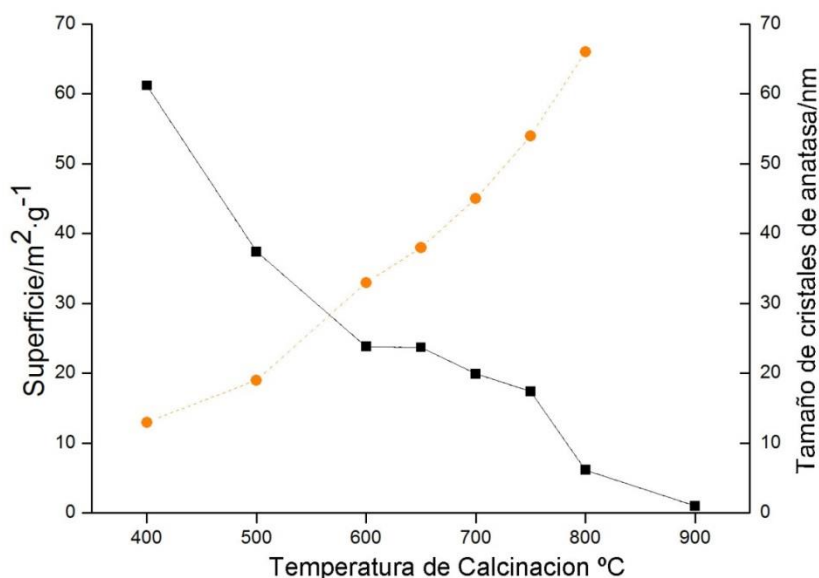


Figura 3.7. Evolución de la superficie y del tamaño de cristal anatasa con la temperatura de calcinación para los fotocatalizadores sintetizados.

calcinación a 400°C la superficie se ve ampliamente reducida hasta 61.2 m²·g⁻¹ sin embargo, el tratamiento hidrotérmal no reduce tanto el área superficial quedando en 224.2 m²·g⁻¹. Las menores áreas superficiales las presentan aquellas muestras calcinadas a 800 y 900 °C con valores de 6.2 y 1.0 m²·g⁻¹, respectivamente ¹⁵³. En la **Figura 3.7** se observa la evolución del área superficial y del tamaño de los cristales de anatasa con la temperatura. Parece pues, evidente, la tendencia a disminuir el área específica y a aumentar el tamaño del dominio cristalino con el aumento de temperatura de calcinación.

La medida de área superficial para el caso del fotocatalizador **DP**, fue de 48.6 m²·g⁻¹ correspondiendo con valores citados en la bibliografía de 49.2 m²·g⁻¹, y 50 m²·g⁻¹ ¹⁵¹ Para **KR** el valor obtenido se encuentra cerca del rango definido por la patente del mismo fotocatalizador ¹³⁶.

3.3.4 FTIR

En los espectros de FTIR de la **Figura 3.8** se observan varias bandas características de las superficies hidroxiladas y con agua adsorbida de los fotocatalizadores de TiO₂. Las bandas que se observan en la región de entre los 3300-3800 cm⁻¹ se asocian a vibraciones de estiramiento de los enlaces O-H de los grupos TiOH yTiOH₂¹⁵³⁻¹⁵⁵. Las bandas características de los grupos hidroxilos aparecen principalmente divididas en dos tipos, los aislados, que se detectan a valores de números de onda elevados (≈ 3700 cm⁻¹) y los agrupados a números de onda más bajos (3690-3000 cm⁻¹). La naturaleza y distribución de estos grupos moleculares contribuyen al comportamiento del fotocatalizador según varios autores^{112,140}. Los grupos hidroxilos juegan un papel principal en los primeros pasos de los procesos de fotodegradación ya que podrían estar implicados en la generación de radicales hidroxilos al oxidarse por medio de los huecos fotogenerados. Además, pueden actuar como centros de adsorción de los reactivos de los intermedios y de los productos de reacción¹⁵⁶.

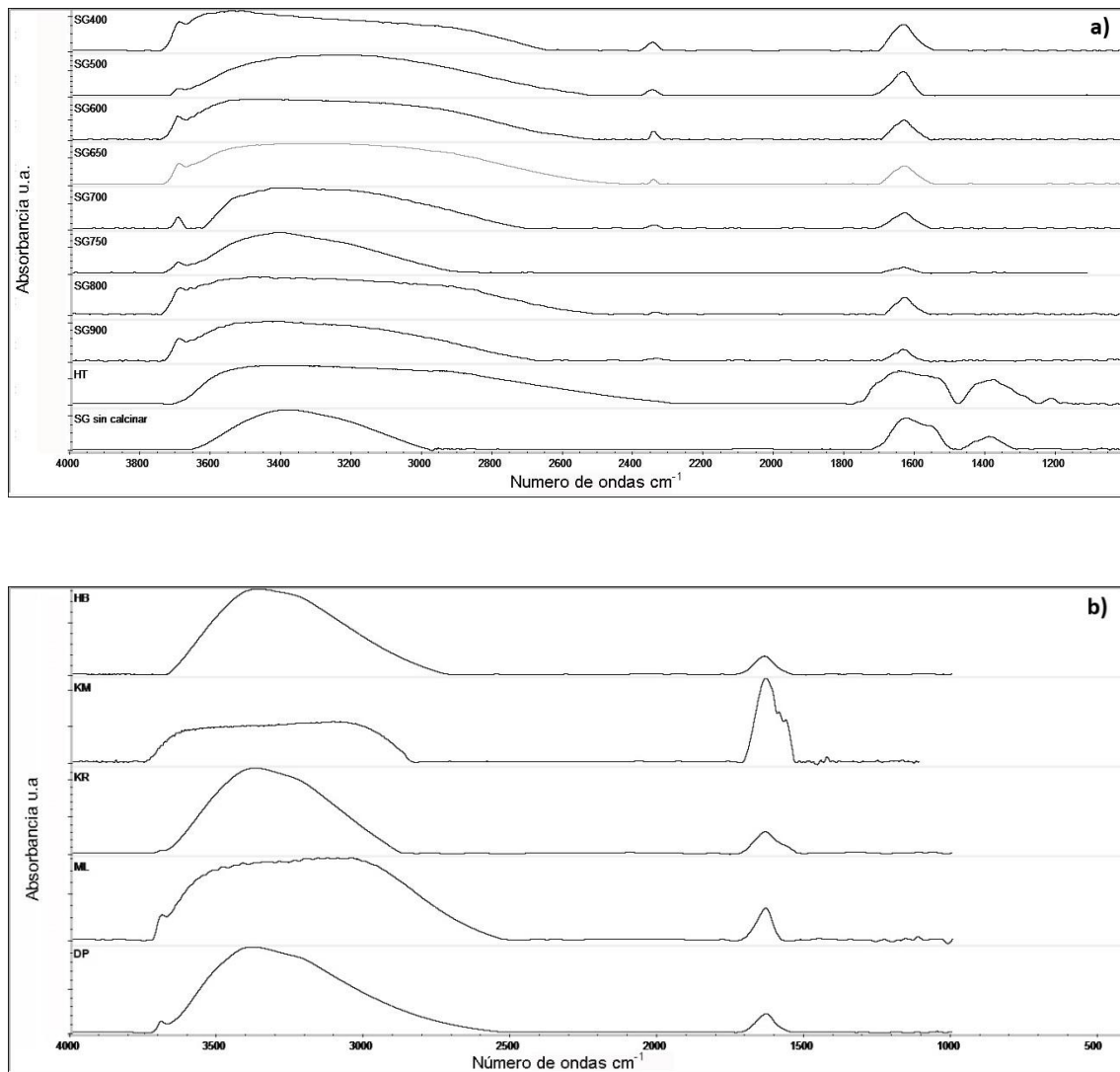


Figura 3.8. Espectros FTIR de los fotocatalizadores a) sintetizados en el laboratorio y b) comerciales.

Los hidroxilos aislados se suelen asociar con defectos estructurales o vacantes de oxígeno en la superficie del fotocatalizador. También se suelen encontrar en los límites de la partícula (vértices y/o bordes), y son considerados como los grupos más básicos y fotoactivos. Aunque hay mucha discusión y controversia al respecto, se cree que los hidroxilos aislados surgen a partir de los denominados centros de ruptura de moléculas de sustrato. Dichos centros (break centers) de ruptura están formados por sitios ácidos de Lewis que se asocian a átomos de Titanio (IV) reticulares, y centros de Brönsted adyacentes a los anteriores que se atribuyen a los oxígenos puente (*bridging*), átomos de oxígeno bi-coordinados que se pueden encontrar, a su vez, unidos a átomos de hidrógeno, dependiendo del valor del pH del medio. Estos centros

de ruptura provocan la aparición de procesos de adsorción disociativa en moléculas como las del agua, o las de los alcoholes, generando la aparición de hidroxilos aislados¹⁵⁷.

Entre los hidroxilos agrupados, algunos autores describen dos dominios de adsorción bien definidos; uno de ellos, en el rango de 3600-3800 cm⁻¹ que se atribuye normalmente a los hidroxilos agrupados en superficie, y el otro, a 3350-3500 cm⁻¹, que se relaciona con las vibraciones de enlace ν_1 y ν_3 , (o tensión simétrica y asimétrica, respectivamente, de las moléculas de agua no disociadas que cambian el módulo del momento dipolar y por eso son activas en IR), en los cristales de anatasa, pero en la serie de fotocatalizadores sintetizados el ruido en la señal únicamente ha permitido detectar una única banda en esa región¹⁵⁸.

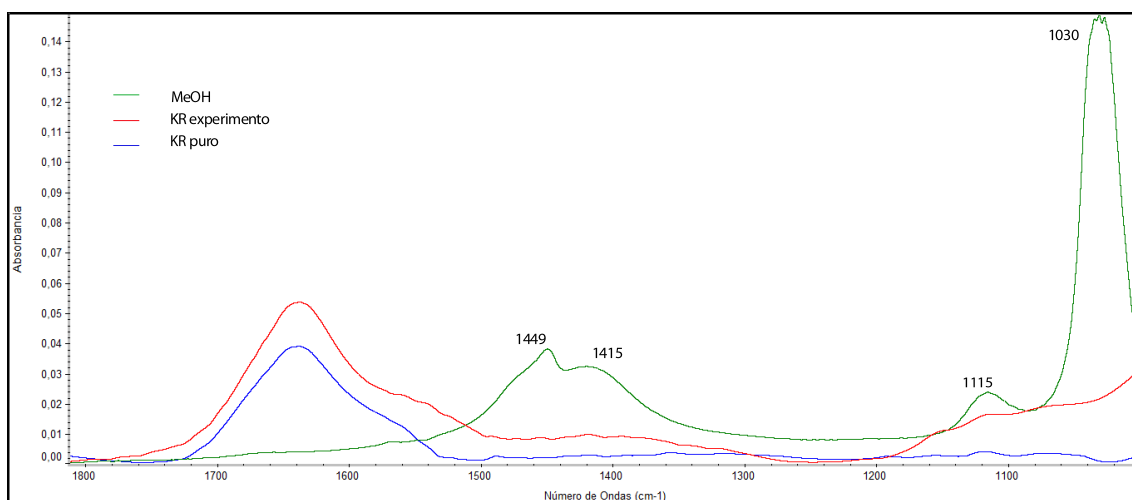


Figura 3.9. Espectros del fotocatalizador KR del fotocatalizador después de someterse a un experimento en disolución acuosa al 25 % v/v de MeOH, y el espectro del MeOH.

En los fotocatalizadores sintetizados y calcinados aparte de una única banda ancha atribuible a los hidroxilos agrupados observamos una banda centrada sobre 3700 cm⁻¹ atribuible a los hidroxilos aislados. Sin embargo, en el fotocatalizador **SG** y en el **HT**, esta banda no es apreciable. En el caso del **HT** esto podría atribuirse a la inexistencia

de vacantes de oxígeno o a que los defectos estructurales son menores comparados con los de los fotocatalizadores de la serie **SGx**. Otra banda común a todos los espectros que se encuentra aproximadamente a los 1640 cm⁻¹ es la banda del H₂O que aparece en simultáneo con la banda ancha a números de onda más elevados y que se ha mencionado anteriormente, cuyo origen también se encuentra en los cambios en el momento dipolar de las moléculas de agua no disociadas y adsorbidas superficialmente, bien a través de puentes de hidrógeno o a través de una interacción entre el oxígeno y el átomo de Ti(IV).

En los fotocatalizadores comerciales se observa una banda ancha entre los 3690-3000 cm⁻¹ correspondiente a los grupos de hidroxilos agrupados en todos los fotocatalizadores. Sólo se observa una pequeña banda debida a los hidroxilos aislados en los fotocatalizadores **ML** y **DP**¹⁴⁰. En el fotocatalizador **KR**, tal y como puede verse en la **Figura 3.8 b)**, también se aprecia dicha señal.

Con objeto de establecer el modo en el que interacciona el agente de sacrificio (metanol) con la superficie del fotocatalizador, se ha tomado una muestra del fotocatalizador **KR**, después de haber sido sometido al experimento de producción de hidrógeno con una disolución acuosa al 25% v/v en metanol. Una vez tomada la muestra, se filtró y se secó, y se le realizó el correspondiente espectro FTIR. Se eligió este fotocatalizador porque, como se verá más adelante, fue el que exhibió una mayor tasa horaria de producción de hidrógeno. En la **Figura 3.9** se muestra su interferograma FTIR junto con el del metanol y el del fotocatalizador sin usar. Como se puede ver, no se observan bandas de adsorción ni del metanol, ni de los intermedios de reacción sobre la superficie del fotocatalizador¹⁰².

Con respecto a las bandas de referencia del metanol podemos destacar que:

- La señal de 1030 cm⁻¹ se debe al “*stretching*” (estiramiento) del enlace C-O.
- La señal de 1115 cm⁻¹ es la debida al balanceo del grupo CH₃. Movimiento a un lado y a otro de los enlaces C-H .

- La señal de 1415 cm⁻¹ es la que se corresponde con el “*bending*” (doblamiento) del ángulo C-O-H.

- La señal de 1449 cm⁻¹ que también se describe en 1450 cm⁻¹ es la deformación del grupo metilo.

Todas estas señales correspondientes a la referencia del metanol puro, han desaparecido totalmente, salvo la señal a 1115 cm⁻¹ que suele atribuirse a los grupos metilos que pudieran estar unidos a la red de átomos de carbono superficial que hay sobre el **KR**.

3.3.5 RAMAN

La espectroscopia Raman ha sido aplicada en la literatura con respecto a la composición estructural de TiO₂ desde un punto de vista cualitativo o semi-cualitativo por todos los efectos que pueden provocar cambios en las señales^{159,160}. Cualquier intento por desarrollar un análisis cuantitativo termina apoyándose en la técnica de DRX^{126,161,162}.

La **Figura 3.10** corresponde a la señal Raman emitida por los fotocatalizadores comerciales. **KM** muestra las señales típicas del TiO₂ compuesto íntegramente por rutilo, mientras que **HB, ML y KR** muestran las de anatasa. En la **Tabla 3.2** se presentan los números de onda a los que corresponden los picos de estos espectros de **KM y HB** comparados con valores citados en la bibliografía. La señal de anatasa más intensa¹⁶³ se detecta a 144 cm⁻¹.

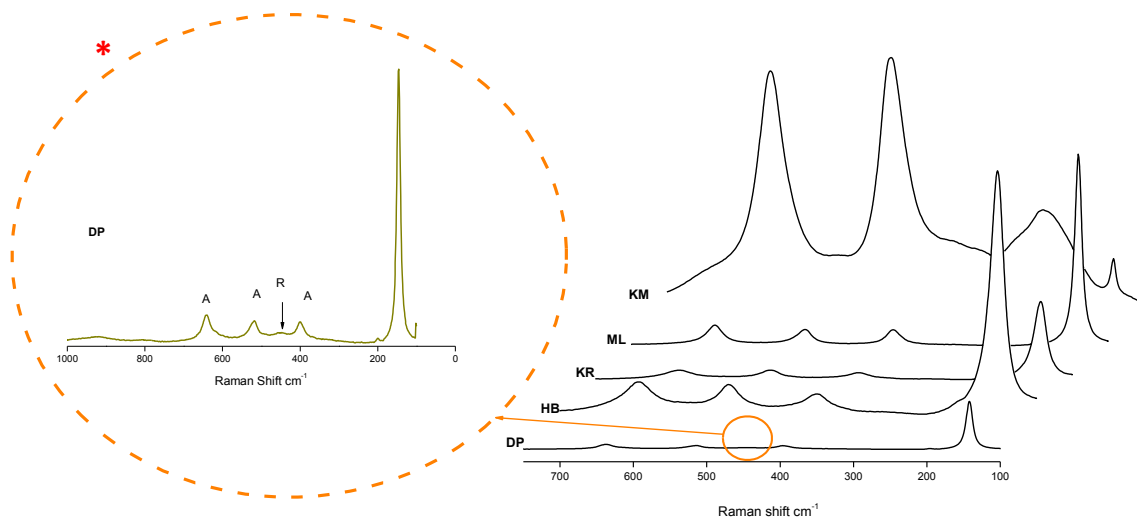


Figura 3.10. Espectros de Raman para los fotocatalizadores comerciales. *Detalle del fotocatalizador **DP**.

En el **KR** no se observa ninguna anomalía debida a la modificación por átomos de C en su estructura. **DP** es el único de esta serie compuesto de anatasa y de un pequeño porcentaje de rutilo, que es apreciable en la banda característica de los 448-451 cm⁻¹ correspondiente al modo E_g de la fase rutilo¹⁶⁰.

En la **Figura 3.11** se muestran los espectros Raman de los fotocatalizadores de la serie **SGx**. En el fotocatalizador **SG750** se observan las bandas características de la anatasa a 634, 512, 392 y 192 cm⁻¹, y otras señales características del rutilo como la banda a 448 cm⁻¹ correspondiente al modo E_g (Ver **Figura 3.12**). Sin embargo, la difracción de rayos X nos desvela la aparición de la fase rutilo desde los 650°C.

Otra pequeña discrepancia entre estas dos técnicas, que se debe tener en cuenta, es que mientras que en el espectro de **SG900** existen indicios de una mínima señal de anatasa a 144 cm⁻¹ (ver **Figura 3.13 a**) en los datos obtenidos para DRX a esa temperatura de calcinación sólo se observó rutilo. En definitiva, se ha encontrado una mayor sensibilidad de la espectroscopía Raman con respecto al DRX para la fase anatasa pero menor para la fase rutilo.

Tabla 3.2. Comparación de las señales de Raman de anatasa y rutilo de los fotocatalizadores **HB** y **KM** con las obtenidas en la bibliografía.

Fase cristalina	Señales de Raman							
	cm ⁻¹							
Anatasa ^a	796	640	515	448	398	320	198	147
Anatasa ^b		639	519	513	399		197	144
Anatasa* (HB)		643	519		399			153
Rutilo ^a	827	612	448	360-	235	144		
Rutilo*				320				
Rutilo* (KM)		616	451	331	242	148		

^aBalachandran, U. Eror, G¹²⁷, ^bOhsaka T¹⁶⁴, *Muestras analizadas en este estudio, **HB** y **KM**

En la **Figura 3.12 a)** se pone de manifiesto como en la serie **SGx** existe una relación lineal entre la intensidad de la señal Raman y el tamaño del cristal de anatasa extraído desde DRX, que se puede traducir en un aumento de la sensibilidad de la señal de Raman para fotocatalizadores con mayor tamaño de cristal.

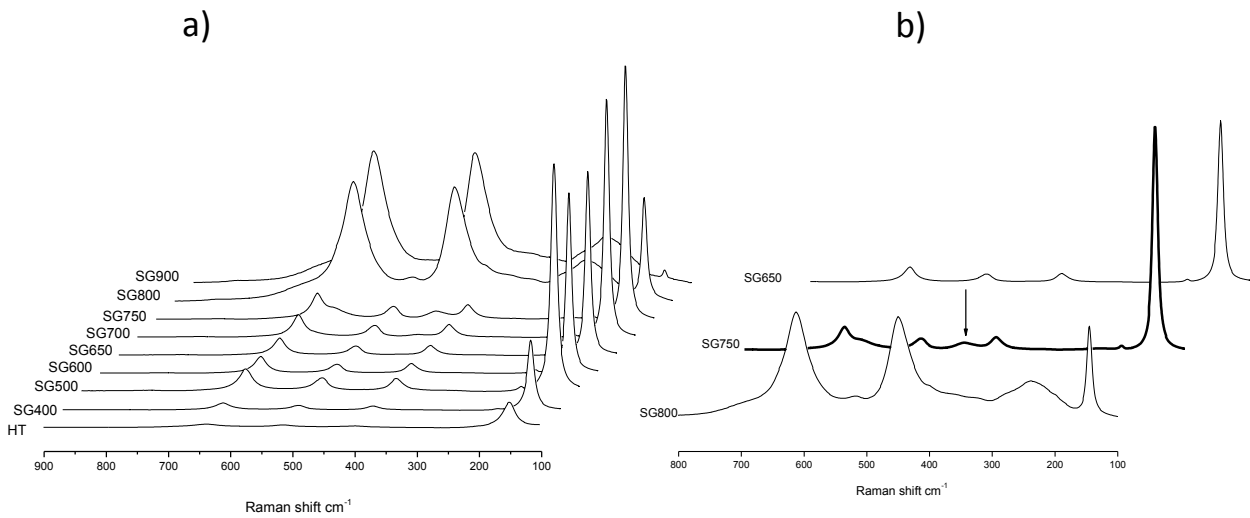


Figura 3.11. Espectros de Raman para los fotocatalizadores a) de la serie SGx. Detalle del espectro para SG750 b).

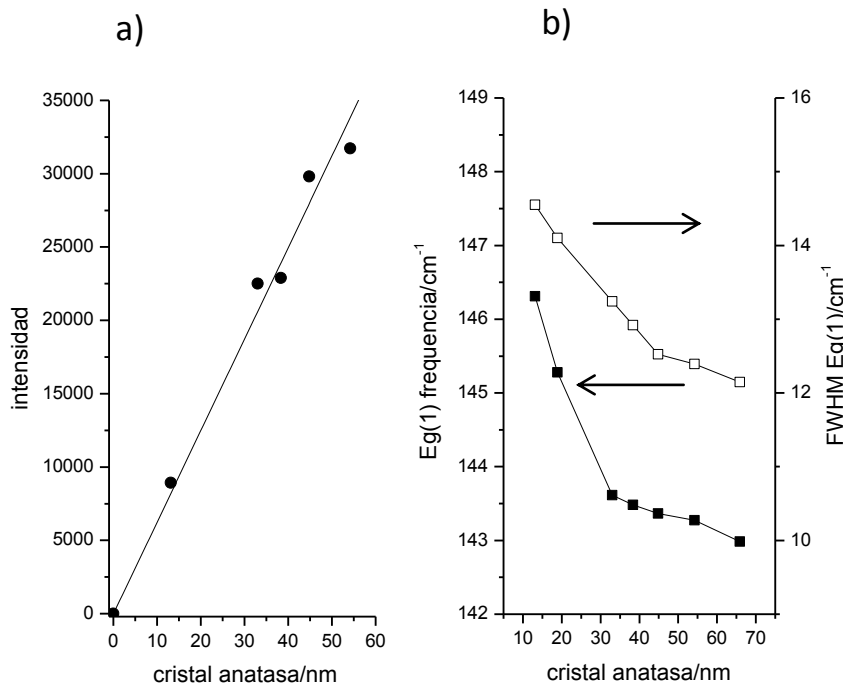


Figura 3.12. a) Relación entre la intensidad de la señal Raman del modo $E_g(1)$ de la anatasa a 144 cm^{-1} y el tamaño del cristal extraído de DRX y b) relación entre el ancho a mitad de la altura (FWHM) del pico de difracción de la anatasa (101) y la frecuencia $E_g(1)$ de la anatasa y el tamaño del cristal extraído de DRX para SGx

La frecuencia y el ancho de banda del modo E_g de la anatasa a 144 cm^{-1} también varían con el tamaño del cristal como puede verse en la **Figura 3.12 b)**. El valor de la frecuencia cae linealmente hasta tamaños de anatasa de 45 nm. Por encima de este valor, prácticamente no se observa más desplazamiento de la señal. Por su parte, el ensanchamiento del pico disminuye marcadamente hasta tamaños de cristal de 33 nm mientras que para tamaños mayores la disminución es más progresiva. Se observa que el fotocatalizador **SG700**, que corresponde a una temperatura en torno a la cual se manifiesta la fase rutilo, marca el límite a partir del cual las dependencias de la frecuencia y ancho de la señal con el tamaño de cristal son más insignificantes.

3.3.6 Tamaño de agregados

En la **Figura 3.13** se recoge la distribución del tamaño de agregados en disolución acuosa de todos los fotocatalizadores comerciales. El **HB** es el único en el que se aprecia una distribución bimodal del tamaño de los agregados en torno $1\text{ }\mu\text{m}$ y a $20\text{ }\mu\text{m}$. Los demás fotocatalizadores siguen una tendencia similar con agregados dentro de un intervalo de $0.8\text{-}6\text{ }\mu\text{m}$.

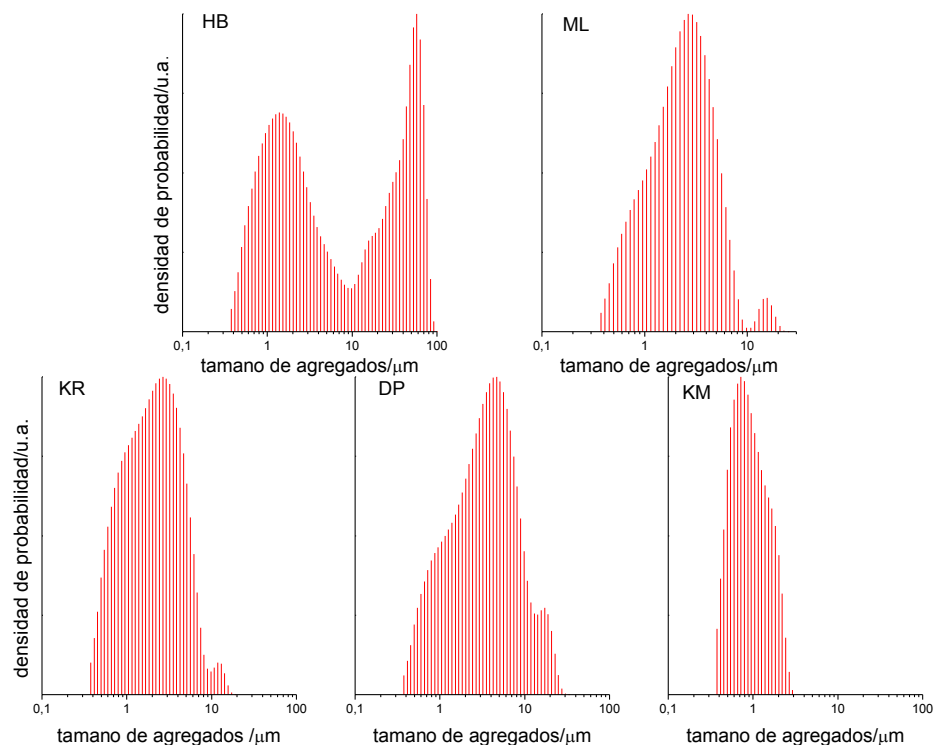


Figura 3.13. Distribución del tamaño de agregados en los fotocatalizadores comerciales.

En la **Figura 3.14**, se recoge esta misma información para los fotocatalizadores sintetizados. Para la serie **SGx**, se observa que el diámetro de agregados más probable se sitúa sobre las 40 μm . A medida que aumenta la temperatura de calcinación, hasta los 700°C, la distribución se va estrechando en torno a este valor. A 750°C, que coincide con una considerable presencia de fase rutilo (34%), se vuelve a producir un ensanchamiento de la distribución. Por su parte la serie **HT** presenta una distribución muy similar a la de **SG400**.

También se observa que los fotocatalizadores sintetizados presentan mayor tamaño de agregados que los comerciales, hecho que se ratifica por la mayor rapidez de sedimentación del fotocatalizador sintetizado a partir de la suspensión acuosa tras el proceso de reacción fotocatalítica. Este hecho constituye una ventaja técnica a la hora de recuperar el fotocatalizador tras la reacción. Es decir, la rapidez de sedimentar el

sólido en un proceso heterogéneo, siendo el sólido el catalizador, siempre constituye un beneficio económico, con respecto a la necesidad de incluir operaciones básicas de separación, más o menos costosas, a la hora de recuperar el fotocatalizador de la fase líquida, una vez terminado el proceso.

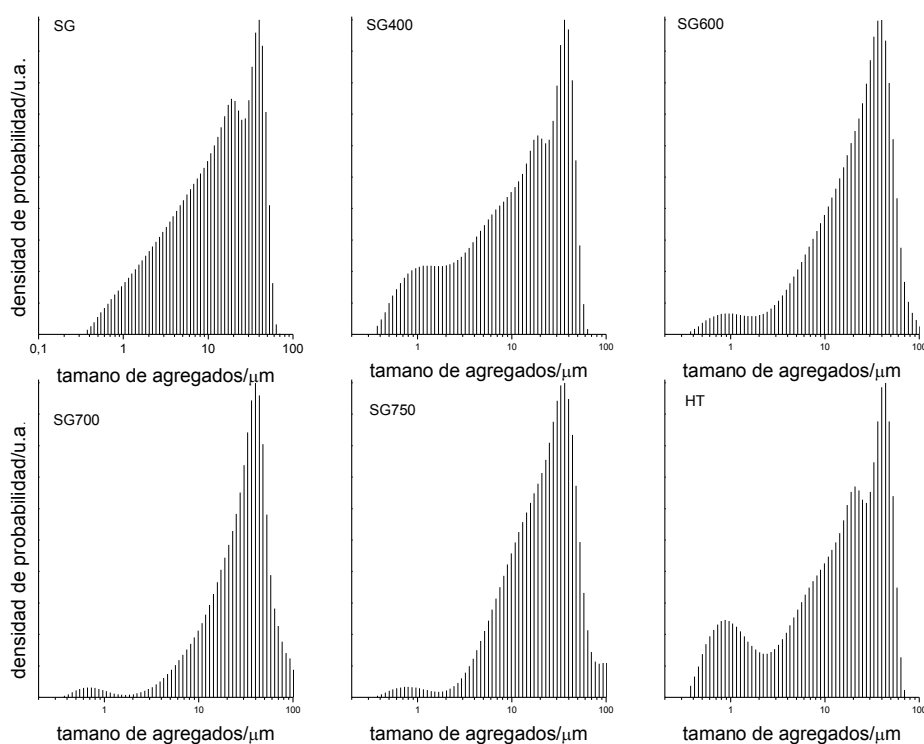


Figura 3.14. Distribución del tamaño de agregados en los fotocatalizadores sintetizados.

3.3.7 Espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa (DRS)

El empleo de la espectroscopia de Reflectancia Difusa permite la determinación de los valores de band-gap para los materiales con características semiconductoras que se suelen usar profusamente en la Fotocatálisis Heterogénea. Los electrones pasan de la banda de valencia, formada por los orbitales 2p del oxígeno, a la banda de conducción, formada por los orbitales $3d_{t2g}$ de los cationes Ti^{4+} , mediante la irradiación de fotones¹⁶⁵. Determinar el valor de energía mínima necesaria para generar el par electrón-

hueco, la energía de band-gap, es uno de los parámetros que contribuyen a la caracterización completa de dichos materiales.

A partir de los resultados de reflectancia difusa (**Figuras 3.15 y 3.16**), y utilizando el método desarrollado por Tandon y Gupta¹⁶⁶ descrito en el Capítulo 2, Materiales, Instrumentos y Metodología, se estimaron los valores de band-gap de cada uno de los fotocatalizadores expresados en eV, tal y como se refleja en la **Tabla 3.1**. En la serie **SGx** se observa una tendencia que coincide con el aumento en la temperatura de calcinación y por tanto, en la evolución del ratio anatasa/rutilo. En general, los valores de band-gap en los fotocatalizadores formados por anatasa pura, se estabilizan en torno a valores de 3.2 eV. A medida que aumenta el porcentaje de rutilo en la composición el valor de band-gap disminuye ligeramente, siendo el valor más bajo el correspondiente a **SG900** (2.98 eV). Este band-gap es muy similar, como es lógico, al valor encontrado para las muestras de fotocatalizador comercial **KM**, formado por rutilo puro con un valor de 3.00 eV. Los valores señalados coinciden con los publicados tanto para las muestras formadas únicamente por anatasa como para las formadas por rutilo (3.23 eV and 3.02 eV respectivamente)^{167,168}. En base a lo anterior, se puede inferir fácilmente que los valores de band-gap en aquellos fotocatalizadores que presentan mezclas de anatasa y rutilo estarán comprendidos entre los de la anatasa y rutilo puros. **HT**, a pesar de ser anatasa pura tiene un valor de band-gap similar a los de **SG700** y **SG750**, un hecho que puede ser atribuido a su menor tamaño promedio del dominio cristalino, y por tanto se correlaciona con una mayor discretización en los niveles energéticos¹⁶⁹. Para las muestras ensayadas con los fotocatalizadores comerciales, **ML** presenta el valor de band-gap más elevado (3.27 eV), seguido de **HB** (3.26 eV). En **DP** se obtuvo un dato de band-gap de 3.18 eV¹⁷⁰ muy similar al del fotocatalizador sintetizado **SG700** (3.16 eV) cuyo contenido en anatasa (88%) resulta ser casi idéntico al que presenta la muestra del comercial **DP** (86%).

En general, se observa que los valores de band-gap mostrados en la **Tabla 3.1**, están fuertemente relacionados con el tamaño promedio del dominio cristalino¹⁷¹ y con la

evolución de la relación de fases anatasa/rutilo capaces de modificar las propiedades optoelectrónicas del material.

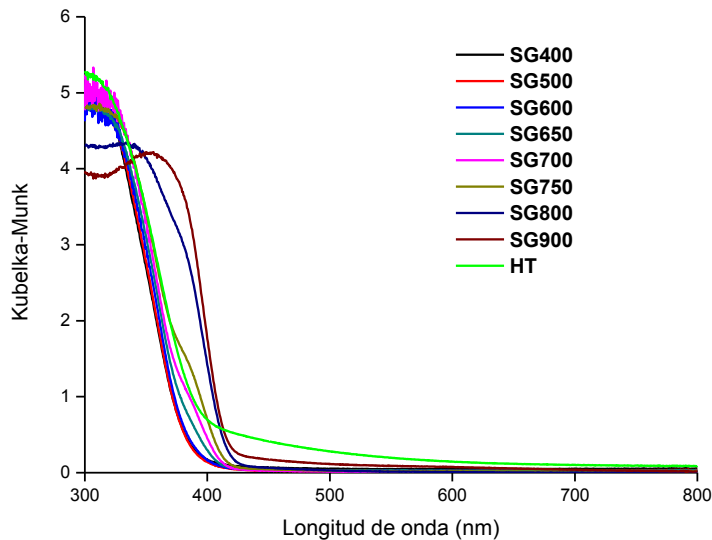


Figura 3.15. Espectros de reflectancia difusa de las serie *SGx* y *HT*.

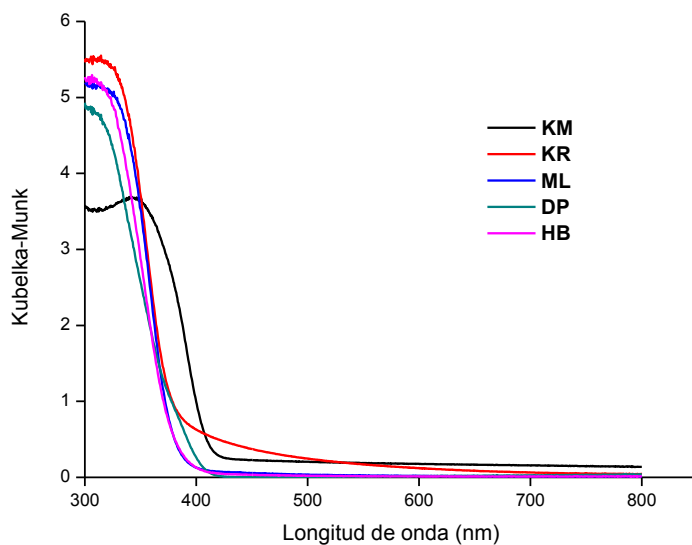


Figura 3.16. Espectros de reflectancia difusa de los fotocatalizadores comerciales.

3.3.8 XPS

El estudio de la superficie de los fotocatalizadores TiO₂ se ha realizado por espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X (XPS). En la **Tabla 3.3** se presentan los resultados obtenidos para estas muestras, es decir, los valores de las energías de enlace de Ti y O, así como la relación atómica de los dos elementos.

Tabla 3.3. Resultados de las medidas de Ti y O realizadas por XPS para las muestras de los fotocatalizadores

<i>Fotocatalizador</i>	<i>Ti (2p_{3/2})</i>	<i>O (1s)</i>	<i>Relación O/Ti</i>
DP	458.4eV	529.0eV	1.89
KR	458.4 eV	529.7eV	1.91
HB	458.6 eV	530.0 eV	1.91
SG400	458.5eV	529.0eV	1.99
SG750	458.3eV	529.6eV	1.76
HT	458.5eV	529.0eV	2.10

Los valores de la energía de enlace del pico principal (relativo al Ti 2p_{3/2}) están recogidos en la primera columna de la **Tabla 3.3**. El valor observado, 458.3±0.1 eV, se corresponde con la señal del Ti⁴⁺ del TiO₂. Los cálculos de la relación atómica O/Ti realizados con los resultados XPS indican que la relaciones obtenidas se alejan un poco de la estequiométrica (O/Ti≈2), en determinados fotocatalizadores, evidenciando la presencia de vacantes de oxígeno asociadas con la existencia de estados Ti³⁺ excepto en el caso del **HT** donde el valor es 2.1. La muestra que más se aleja de la relación estequiométrica para el oxígeno en superficie es la del fotocatalizador sintetizado **SG750** y la siguiente es la muestra del fotocatalizador comercial **DP**. La señal de oxígeno registra valores de 529.7 eV excepto en **HB** cuyo valor es de 530 tal y como se refleja en la Tabla 3.3.

3.4 Producción de Hidrógeno e intermedios del agente de sacrificio

Para el estudio de fotoactividad de los fotocatalizadores se ha seleccionado una disolución acuosa de metanol como agente de sacrificio debido a su amplio uso en otros estudios y a sus buenos resultados¹⁷²⁻¹⁷⁶. Debido a la mínima actividad fotocatalítica del TiO₂ para producir el conocido fenómeno de “Photo-Splitting” del

agua directamente, es decir, producir H₂ con agua pura^{31,177,178}, se realiza el estudio sobre estos medios mixtos³¹. La razón se debe a la alta efectividad que muestra el alcohol a la hora de sufrir la foto-oxidación directa a través de los huecos fotogenerados, dado que el metanol posee un potencial de reducción 0.02 V menor que el del H₂O, $E_{O_2/H_2O}^0 = 1.23$ V a pH = 0 con respecto al ENH. De todos los agentes de sacrificio, el metanol ha resultado ser el más efectivo en la captura superficial de los huecos fotogenerados¹⁷⁹. Para determinar la velocidad de producción de H₂ utilizando metanol, se muestra como ejemplo la **Figura 3.17**. En la que se observa la tendencia de inicial del aumento de la producción de H₂ hasta su llegada a un nivel de estabilización. En esta **Figura**, se ha representado, como ejemplo, el comportamiento fotocatalítico del fotocatalizador **KR**, por ser el que obtuvo mejores resultados en estos ensayos de fotoactividad. Se observa como la velocidad de producción presenta un máximo al cabo de los 300 minutos, aproximadamente, alcanzando un valor máximo de 22.45 $\mu\text{moles}\cdot\text{h}^{-1}$ que prácticamente se mantiene constante con el tiempo.

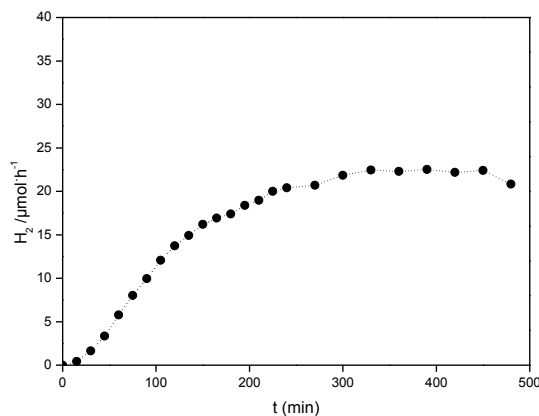


Figura 3.17. Producción de H₂ del fotocatalizador **KR** durante 8 h de experimento en una disolución acuosa al 25% v/v de metanol.

En este capítulo se comienza haciendo un barrido de fotocatalizadores con este agente de sacrificio para evaluar su eficiencia y su fotoactividad, al tiempo que se controla los intermedios generados durante la reacción. La disolución acuosa del agente de sacrificio se establece a una concentración relativamente alta de 0.463 moles en 200 mL (25% v/v) de disolución en un reactor ya descrito en el Capítulo 2.

Según la **Figura 3.18**, la mayor producción de H₂ de entre los fotocatalizadores sintetizados para este estudio, se obtuvo con el **SG700** seguido del **SG750** con unos valores de producción de 10.73 y 8.46 $\mu\text{moles}\cdot\text{h}^{-1}$, respectivamente. Ambos poseen una composición mayoritariamente formada por anatasa pero con un pequeño porcentaje de rutilo (88:45 y 62:54), tal y como se confirmó mediante DRX. El **HT** también destacó en la producción de H₂ con un valor de estabilización de 9.39 $\mu\text{moles}\cdot\text{h}^{-1}$ siendo la composición de éste 100% anatasa, confirmando la teoría de algunos autores de que la anatasa permite una mejor reducción de H⁺ a H₂¹⁸⁰. Las áreas específicas de los calcinados a 700 y 750°C difieren enormemente del fotocatalizador sintetizado mediante el método **HT**, cuya área resultó ser 11 veces superior.

En la **Figura 3.18**, se muestran los valores de las tasas de producción horaria de H₂ en $\mu\text{moles}\cdot\text{h}^{-1}$, en el eje de ordenadas de la izquierda, y la concentración final de formaldehído en partes por millón (ppm) medida en la fase acuosa, tras los ensayos de 8 horas, en el eje de ordenadas de la derecha.

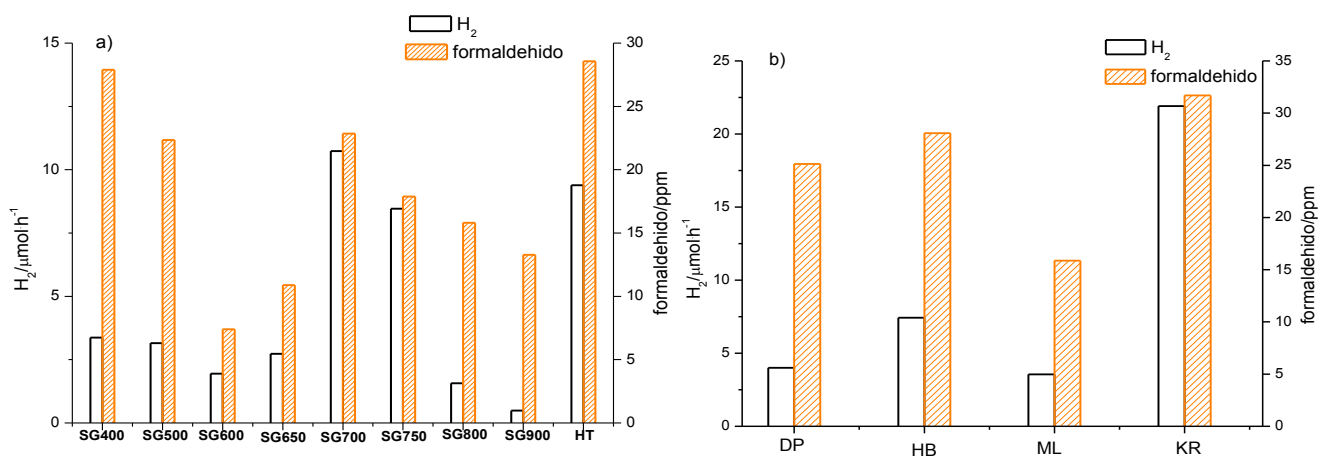


Figura 3.18. Producción de H₂ ($\mu\text{moles}\cdot\text{h}^{-1}$) y concentración de formaldehído (ppm) en fotocatalizadores sintetizados a) y comerciales b).

De entre los comerciales la máxima producción se obtuvo con **KR** seguido de **HB**, **DP** y **ML** (Figura 3.18). Los dos primeros presentan una composición formada únicamente por anatasa al igual que **ML**, pero este último presenta un área específica que es casi unas 3 veces menor, aproximadamente. **DP** muestra una producción de unos 4.0 $\mu\text{moles}\cdot\text{h}^{-1}$. En la Figura 3.18 no se ha representado **KM**, dado que no se detectó producción alguna, al igual que en el caso del fotocatalizador amorfo **SG** cuyos ensayos también resultaron improductivos. A la vista de estos resultados, parece razonable inferir, tal y como se cita en la literatura, que la estructura cristalina influye notablemente en la fotoactividad¹⁸¹ en combinación con el área específica. En el **KR** se dan las circunstancias idóneas para una elevada producción, aunque no es un fotocatalizador puro, es modificado con C.

Las concentraciones determinadas de intermedios de la oxidación del metanol son muy bajas, comparadas con la concentración inicial del agente de sacrificio, y son menores de 35 ppm para el formaldehído. La concentración de formaldehído en el caso de la serie **SGx** muestra una máxima producción para los ensayos realizados con el fotocatalizador **SG400** (aproximadamente de unos 30 ppm) Figura 3.18. La concentración de este intermedio disminuye a medida que se aumenta la temperatura de calcinación, llegando en un primer lugar a un mínimo en el fotocatalizador **SG600** (aproximadamente 8 ppm), tras el cual aumenta su concentración en **SG650** hasta **SG700** (10 y 23 ppm respectivamente) donde vuelve a repetirse la tendencia de disminución a medida que aumenta la temperatura de calcinación. Se observa que la concentración de formaldehído está en relación directa con la producción de hidrógeno, es decir, se obtienen concentraciones menores de este intermedio en aquellos fotocatalizadores que exhiben una menor producción de hidrógeno. En el caso del **HT** las concentraciones medidas de este intermedio son parecidas a las generadas en los ensayos realizados con el **SG400**.

Otro intermedio, al que se le hizo especial seguimiento al finalizar las experiencias, fue el ácido fórmico. Dicho intermedio sólo se pudo detectar en los ensayos realizados con el fotocatalizador **KR** (4.0 ppm), y con el **HT** (1.9 ppm). Se da la circunstancia que ambos fotocatalizadores fueron los que mayor tasa horaria molar de H₂ alcanzaron.

En la **Figura 3.19**, se muestra la relación que existe entre estos los dos parámetros mencionados, (estructura cristalina y área específica) y la producción. Se observa que para los fotocatalizadores **SG700** y **SG750** de la serie **SGx**, presentan una mayor producción de H₂ para unos tamaños de área específica intermedios con respecto a los de más fotocatalizadores de la serie **SGx**.

En el caso de los fotocatalizadores sintetizado y comercial, **HT** y **KR**, existe una tendencia similar en cuanto sus características estructurales. Ambos presentan la misma composición de fase, anatasa pura, elevados valores en sus correspondientes áreas específicas, y un tamaño promedio pequeño de cristal.

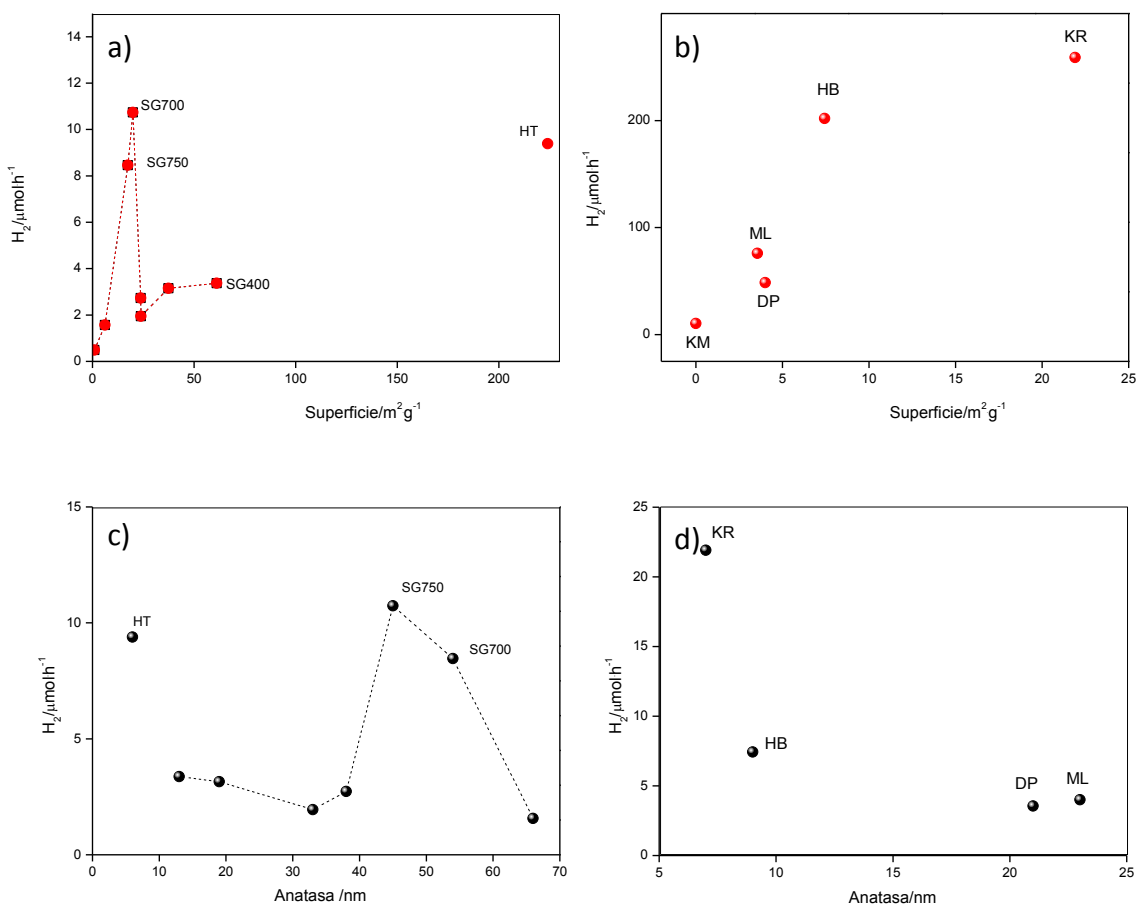


Figura 3.19. Relación entre la producción de H₂ (μmoles·h⁻¹) y el área específica de los fotocatalizadores sintetizados a) y de los comerciales b), y el tamaño de los cristales de anatasa (nm), c) de los sintetizados y comerciales d).

Podemos concluir por tanto que los sintetizados de la serie **SGx** al tener áreas específicas menores producen más cuando tienen un contenido de rutilo determinado. En la **Figura 3.20** se representa la producción de H₂ obtenida por área y gramo de fotocatalizador empleado. Las máximas producciones en base a estos parámetros son las del sintetizado y posteriormente calcinado **SG700** y **SG750**, y de las de **DP** y **KR**. Se observa cómo los primeros dan valores de hasta un orden de magnitud superior a los fotocatalizadores comerciales.

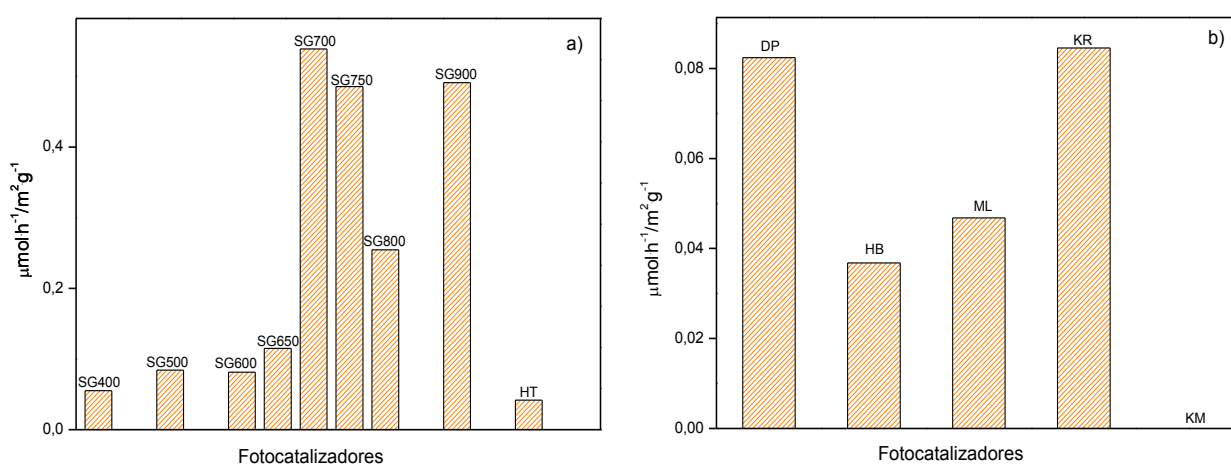


Figura 3.20. Producción de H₂ (μmoles·h⁻¹) por área y por gramo (m²·g⁻¹) de los fotocatalizadores sintetizados a) y de los comerciales b).

Cabe destacar que no se detectó ningún cambio significativo en el valor del pH tras las ocho horas de experimento lo cual demuestra la escasa mineralización del agente de sacrificio. Este resultado junto al obtenido, a través de la valoración del Carbono Orgánico Total, en una alícuota tomada al final de la experiencia, y que fue prácticamente invariable también con respecto al valor medido inicial, sugieren, de nuevo, la escasísima mineralización del agente de sacrificio. Esta misma cuestión se ratifica por el hecho de que en fase gas los niveles de CO₂ no llegaron a ser detectables aunque de acuerdo con la literatura^{28,30} la reacción de oxidación del metanol finaliza con el CO₂ como producto final. Todas estas consideraciones prueban que el agente

de sacrificio ha estado en todas las experiencias en una situación de reactivo en exceso.

3.5 Conclusiones


Se han sintetizado fotocatalizadores mediante el método sol-gel e hidrotermal para probar su fotoactividad en disoluciones acuosas de metanol para producir H₂. Se probaron también fotocatalizadores comerciales, de entre los cuales **KR**, caracterizado por estar modificado con carbono, resultó ser el más eficiente, con 21.90 μmoles·h⁻¹. Todos ellos fueron caracterizados mediante diferentes técnicas instrumentales.

Se concluye que aquellos fotocatalizadores con una proporción determinada entre las fases de anatasa y rutilo (porcentaje bajo de rutilo) y una forma de partícula definida y poliédrica (bipirámide truncada), junto con aquellos formados únicamente por la fase anatasa, pequeño tamaño de cristal y área específica elevada, produjeron las mayores tasas horarias molares de H₂.

La escasa presencia de resultados en la literatura en torno a producción de H₂ en fotocatalizadores de TiO₂ puros, y las cantidades de H₂ producidas muestran la necesidad de profundizar y mejorar la eficiencia de dichos fotocatalizadores, por ejemplo, aplicando determinadas modificaciones sobre el fotocatalizador, como es la fotodeposición de partículas metálicas en su superficie, como se mostrará en el Capítulo 4.

Se presenta un análisis detallado de los resultados derivados de este capítulo en la publicación que se adjunta en el Anexo I de este trabajo bajo el nombre de:

Pulido Melián,E.; González Díaz,O.; Ortega Méndez,A.; López,Cristina R.; Nereida Suárez,M.; Doña Rodríguez,J.M.; Navío,J.A.; Fernández Hevia,D.; Pérez Peña,J. **Efficient and affordable hydrogen production by water photo-splitting using TiO₂-based photocatalysts**, *International Journal of Hydrogen Energy* , 2013, 38, 5, 2144-2155



**4. Producción de
Hidrógeno mediante
fotocatalizadores
fotodepositados con
partículas de Pt y Au**

4 Producción de H₂ mediante fotocatalizadores fotodepositados con partículas de Pt y Au.

Muchas son las referencias que se pueden encontrar en la literatura en las que se ha puesto a prueba la eficiencia de los fotocatalizadores de TiO₂ en producción de H₂ mediante la deposición de partículas metálicas en su superficie.¹⁸²⁻¹⁸⁵ De hecho, es sabido que el nivel de la energía de Fermi de los metales nobles es normalmente más bajo en energía que la de la banda de conducción del semiconductor TiO₂¹⁸⁶. Los electrones promovidos desde la banda de valencia a la de conducción pueden migrar fácilmente, siendo capturados por estas partículas de metal, favoreciendo así el mantenimiento de los huecos fotogenerados en la banda de valencia del TiO₂ durante más tiempo, o sea, se impide o minimiza la tasa de recombinación electrón-hueco^{187,188}. Además, parece ser que la presencia de estas partículas provoca un desplazamiento hacia la región del visible del band-gap, en otras palabras, el valor de este nivel de energía prohibida de los fotocatalizadores con depósitos de metales en superficie es desplazado hacia longitudes de ondas mayores¹⁸⁹ que las que corresponden normalmente a la zona en la que son activos, la región UVA (Ultravioleta Cercano). No obstante, este desplazamiento debe ser considerado con cierta cautela debido a que los metales no están incorporados en la estructura del fotocatalizador como para que sea un desplazamiento hacia el rojo en sentido estricto de la excitación del electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción.

En este capítulo, se seleccionaron los fotocatalizadores que presentaron mejores resultados en producción de H₂ utilizados en el capítulo 3. De entre los comerciales se tomaron **DP**, **HB** y **KR**. De entre los sintetizados se eligió a **SG400**, **SG750** y el **HT**.

Con objeto de favorecer también la minimización de la tasa de recombinación entre los pares fotodisociados (par electrón/hueco), que sucede en el fotocatalizador, se introduce el metanol como agente de sacrificio, al igual que en los experimentos realizados en el capítulo anterior a un 25% v/v de volumen. Los alcoholes son reconocidos captadores de huecos (*hole scavengers*), formando gracias a la

participación de los grupos hidroxilos superficiales con los correspondientes del alcohol, alcóxidos en la superficie de TiO₂¹⁹⁰ y liberándose agua.

Tal y como se conoce en diversos estudios realizados¹⁹¹, el resultado de la presencia de partículas de metales nobles aumenta la eficiencia del fotocatalizador. Las más estudiadas son el Pt, Pd, Ag y Au de entre las cuales se ha elegido el Pt y Au para esta parte del trabajo de tesis doctoral, a diferentes porcentajes de carga 0.5, 1.0 y 2.1% en el caso del Pt y 0.2, 0.4, 0.8, 2 % en el caso del Au. En algunos se aumentó hasta 4 y 6 % Au (**KR** y **SG750**).

La fotodeposición es un proceso ya descrito en el apartado 1.2.2 de esta memoria y que se resume como¹⁹² la deposición de metal sobre materiales semiconductores mediante la reducción de los iones metálicos por los electrones de la banda de conducción. La fotodeposición tiene lugar en, o cerca de, donde se produce el par fotoexcitado, por lo que los electrones que son excitados alcanzan los depósitos del metal desde la banda de conducción, favoreciendo una mayor fotorreducción del metal a partir del precursor presente en la disolución. Presenta ventajas frente a otros métodos como la impregnación, método en el que generalmente se impregnan grandes áreas del fotocatalizador mediante una disolución acuosa de una sal del metal que se quiere depositar, seguido de un proceso de evaporación por aire caliente, y exposición a una atmósfera reductora de H₂. Las partículas resultantes del metal que resultan sobre el fotocatalizador presentan distribuciones muy heterogéneas con una amplia variabilidad de tamaños. Además, no es cuantitativo quedando parte del metal sin llegar a depositarse en la superficie. Aunque se han desarrollado muchas técnicas nuevas para mejorar la dispersión de las partículas metálicas y controlar las distribuciones de los tamaños de las partículas^{193,194} la cantidad de recubrimiento del metal por lo general siempre ha sido baja y el rendimiento de la conversión del precursor metálico a metal, también. Por lo tanto, en este Trabajo de Tesis Doctoral, se ha optado por la fotodeposición, que parece mostrar mejores resultados, debido al mayor rendimiento en la fotorreducción del precursor metálico.

Tal y como se describe en la literatura, parece que la fotodeposición de estas partículas metálicas sobre la superficie del fotocatalizador contribuye a una mejora en su actividad¹⁹⁵. Dicho aumento en la fotoactividad parece depender en gran medida del sustrato presente en reacciones de eliminación y en las propiedades y densidad de carga del metal fotodepositado. El Pt parece ser uno de los metales que mejoran la eficiencia de los fotocatalizadores en la producción de H₂, junto con el Au¹⁹⁶⁻¹⁹⁸. En este sentido, el oro ha sido considerado como un catalizador poco activo. Sin embargo, distintos estudios¹⁹⁹ han encontrado que cuando éste se encuentra altamente disperso o como óxido metálico reducible, presenta una alta actividad. El papel del óxido de metal es estabilizar las nanopartículas de oro y hacer que la reacción tenga lugar en la superficie de oro. Aunque sigue habiendo un continuo debate sobre la causa de esta alta actividad de oro, se acepta que la actividad final de oro depende del tamaño de partículas, propiedades del soporte (semiconductor o aislante), procedimiento de preparación y las condiciones de pretratamiento del fotocatalizador²⁰⁰.

Parece ser que las partículas de Pt provocan la presencia de defectos de estado Ti³⁺ en el band-gap permitiendo así que los electrones salten desde la banda de valencia a estos estados, y desde estos estados al nivel de Fermi del metal con menos energía. El Pt parece ser uno de los metales más activos actuando como trampa de electrones fotogenerados debido a la formación de la barrera de Schottky que se forma al contacto del metal con el semiconductor¹⁹⁵ por lo que el Pt captura electrones y disminuye el potencial H⁺/H₂.

4.1 Caracterización de los fotocatalizadores

En este apartado, se realiza un análisis de las características texturales, ópticas, morfológicas y estructurales de los fotocatalizadores tal y como se hizo en el capítulo anterior para los fotocatalizadores sin depósitos metálicos. Así pues, el objetivo es ver la influencia que pueda tener el proceso de fotodeposición en las características de los fotocatalizadores. Dichos fotocatalizadores son los mismos que se seleccionaron previamente en el trabajo publicado como **“Efficient and affordable hydrogen**

production by water photo-splitting using TiO₂-based photocatalysts" . *Int J Hydrogen Energy*. 2013;38(5):2144-2155.

En las **Tablas 4.1** y **4.2** se recogen parte de la caracterización de los catalizadores con y sin Pt a diferentes cargas. En la **Tabla 4.1** para los fotocatalizadores comerciales y en la **Tabla 4.2** para los fotocatalizadores no comerciales.

Tabla 4.1. Características de los fotocatalizadores comerciales y fotodepositados con Pt.

Fotocatalizadores	S _{BET} /m ² ·g ⁻¹	Volumen de poro cm ³ ·g ⁻¹	%Anatasa	Anatasa/nm	Rutilo/nm	band gap/eV
HB	202.0	0.343	100	10.74	-	3.26
HB-0.5	266.8	0.422	100	10.44	-	3.21
HB-1.0	250.6	0.380	100	10.57	-	3.20
HB-2.1	276.5	0.413	100	10.88	-	3.18
DP	47.2	0.176	79	23.76	34.09	3.18
DP-0.5	45.4	0.432	77	23.38	35.55	2.97
DP-1.0	50.2	0.460	77	23.73	38.67	2.90
DP-2.1	49.2	0.488	78	23.65	34.83	2.83
KR	242.4	0.392	100	7.91	-	3.24
KR-0.5	290.1	0.420	100	8.06	-	3.21
KR-1.0	278.6	0.402	100	8.01	-	3.17
KR-2.1	280.6	0.407	100	8.02	-	3.20

Tabla 4.2. Características de los fotocatalizadores sintetizados y fotodepositados con Pt.

Fotocatalizadores	S _{BET} /m ² ·g ⁻¹	Volumen de poro cm ³ ·g ⁻¹	%Anatasa	Anatasa/nm	Rutilo/nm	band gap/eV
HT	205.4 ± 0.3	0.221	100	7.30	-	3.11
HT-0.5	218.5 ± 0.5	0.163	100	7.43	-	2.88
HT-1.0	194.6 ± 0.8	0.138	100	7.27	-	2.72
HT-2.1	247.6 ± 0.6	0.151	100	6.57	-	*
SG400	64.2 ± 0.2	0.344	100	13.95	-	3.22
SG400-0.5	62.16 ± 0.06	0.343	100	13.97	-	3.16
SG400-1.0	70.3 ± 0.2	0.395	100	13.57	-	3.16
SG400-2.1	74.8 ± 0.4	0.367	100	13.48	-	3.12
SG750	15.2 ± 0.1	0.102	73	45.46	61.25	3.10
SG750-0.5	17.69 ± 0.08	0.102	75	44.50	62.30	3.09
SG750-1.0	18.54 ± 0.06	0.0986	73	44.49	60.08	3.07
SG750-2.1	17.94 ± 0.04	0.0730	72	44.86	60.38	3.01

***No fue posible obtener medida**

En líneas generales, se observa que el porcentaje de anatasa permanece constante, y que sin embargo existen variaciones en las medidas tomadas de algunos de los parámetros de caracterización de los fotocatalizadores, a medida que se varía el porcentaje de Pt fotodepositado en su superficie. Cabe destacar principalmente la disminución que se observa en los valores de band-gap a medida que se aumenta el contenido del metal en la superficie de los fotocatalizadores. También sigue una tendencia de disminución los valores del volumen del poro. Éstas y otras observaciones se analizan en profundidad en los siguientes apartados en los que se describen con detalle los resultados obtenidos para cada una de las técnicas de caracterización empleados.

En las **Tablas 4.3 y 4.4**, se resumen, análogamente, las características de los fotocatalizadores seleccionados por su actividad, comerciales y sintetizados, con y sin Au.²⁰¹.

En las tablas se observa, como el contenido de anatasa no se ve modificado por el proceso de fotodeposición. Sí se observa una pequeña disminución del band-gap a

medida que aumentamos el porcentaje del contenido en Au, que disminuyen entre 0.07 a 0.59 eV, dependiendo del fotocatalizador. Esta disminución está provocada por el efecto de los plasmones de Au y consecuentemente por el desplazamiento del espectro de absorción hacia la región del visible ²⁰². Las disminuciones del band-gap encontradas son muy similares a las descritas por otros autores con distintos fotocatalizadores, en este sentido, este cambio de band gap no parece originar ningún efecto en la actividad del fotocatalizador ^{202,203}.

Los fotocatalizadores de mayor área superficial son aquellos cuya estructura es 100 % anatasa, tanto en el caso de los comerciales como en el de los sintetizados, excepto en el caso del SG400, que siendo su composición 100% anatasa, muestra un área superficial unas 4 veces menor al resto. Solo los fotocatalizadores **DP** y **SG750** muestran rutilo en su composición, siendo este último el que mayor porcentaje posee con un 27%.

Tabla 4.3. Características de los fotocatalizadores comerciales fotodepositados con Au.

Fotocatalizadores	S _{BET} /m ² ·g ⁻¹	Volumen de poro cm ³ ·g ⁻¹	%Anatasa	Anatasa/nm	Rutilo/nm	band gap/eV
HB	280	0.343	100	9.00	-	3.26
HB-0.4	302.8	0.337	100	8.79	-	3.22
HB-0.8	301.8	0.356	100	8.95	-	3.22
HB-2	245.1	0.362	100	10.45	-	3.19
KR	259	0.392	100	7.00	-	3.24
KR-0.4	290.8	0.413	100	8.02	-	3.20
KR-0.8	236.1	0.364	100	7.99	-	3.22
KR-2	263.7	0.392	100	8.03	-	3.14
KR-4	259.1	0.376	100	8.013	-	3.10
KR-6	297.3	0.434	100	8.07	-	3.06
DP	48.6	0.176	82	23.00	44.00	3.21
DP-0.2	47.9	0.39	82.46	23.47	34.38	2.90
DP-0.4	47.7	0.35	81.89	23.50	34.69	2.94
DP-0.8	48	0.4	80.35	23.41	33.30	2.95
DP-2	46.8	0.35	81.89	23.38	34.70	2.77

Tabla 4.4 .Características de los fotocatalizadores sintetizados fotodepositados con Au.

Fotocatalizadores	S _{BET} /m ² ·g ⁻¹	Volumen de poro cm ³ ·g ⁻¹	%Anatasa	Anatasa/nm	Rutilo/nm	band gap/eV
SG400	61.2	0.344	100	13.95	-	3.26
SG 400-0.2	67.7	0.304	100	13.12	-	3.22
SG 400-0.4	69.1	0.283	100	13.16	-	3.22
SG 400-0.8	65.1	0.287	100	13.16	-	3.19
SG 400-2	59.4	0.234	100	13.17	-	3.24
SG750	17.42	0.071	73	45.46	61.25	3.20
SG 750-0.4	17.0	0.069	68.29	44.14	55.28	3.22
SG 750-0.8	17.1	0.062	68.17	44.77	56.58	3.14
SG 750-2	15.9	0.067	63.46	44.95	56.64	3.10
SG 750-4	15.7	0.060	64.18	44.75	56.98	3.06
HT	224.2	0.206	100	7.43	-	3.21
HT-0.2	203.3	0.215	100	7.07	-	2.90
HT-0.4	161.2	0.131	100	7.03	-	2.94
HT-0.8	164.5	0.167	100	7.05	-	2.95
HT-2	169.5	0.173	100	7.02	-	2.77

El aumento de la carga de Au provoca en el HB, KR y SG400 un ligero aumento del área superficial respecto al fotocatalizador no fotodepositado. Por el contrario, el DP y el **SG750** prácticamente no modifican su área superficial. En cambio en el HT sí se aprecia una disminución del área de 224.3 a 169.5 m²·g⁻¹. En cuanto al volumen de poro, tenemos al **SG750** como un fotocatalizador no poroso, con un valor prácticamente constante e invariable de 0.0658±0.005 cm³·g⁻¹. Para el **SG400** y el **HT** la tendencia es a disminuir el tamaño de poro, en cambio para el **DP** se aprecia la tendencia inversa. En el **KR** y **HB** prácticamente el tamaño de poro permanece inalterable. En este sentido hay que destacar que las disminuciones de las áreas superficiales para **SG400** y **HT** coinciden con la disminución del volumen de poro.

4.2 Difracción de Rayos X

En los difractogramas de los fotocatalizadores de la **Figura 4.2 a) y b)** se observa como en el caso de **KR y HB** la composición consiste en anatasa únicamente tal y como muestra el ángulo de difracción de la señal correspondiente al pico principal a aproximadamente $2\theta = 25^\circ$ (JCPDS card No. 78-2486)²⁰⁴. La adición de metal a la superficie de este fotocatalizador no altera la composición de la fase anatasa en ninguno de los porcentajes estudiados. En el fotocatalizador **DP** formado por dos fases anatasa en la posición anteriormente descrita y rutilo (pico a aproximadamente $2\theta = 27.5^\circ$) (JCPDS card No. 87-0710)²⁰⁵, el porcentaje de composición de anatasa o rutilo tampoco se ve modificado por la presencia de Pt que es en torno al 77%.

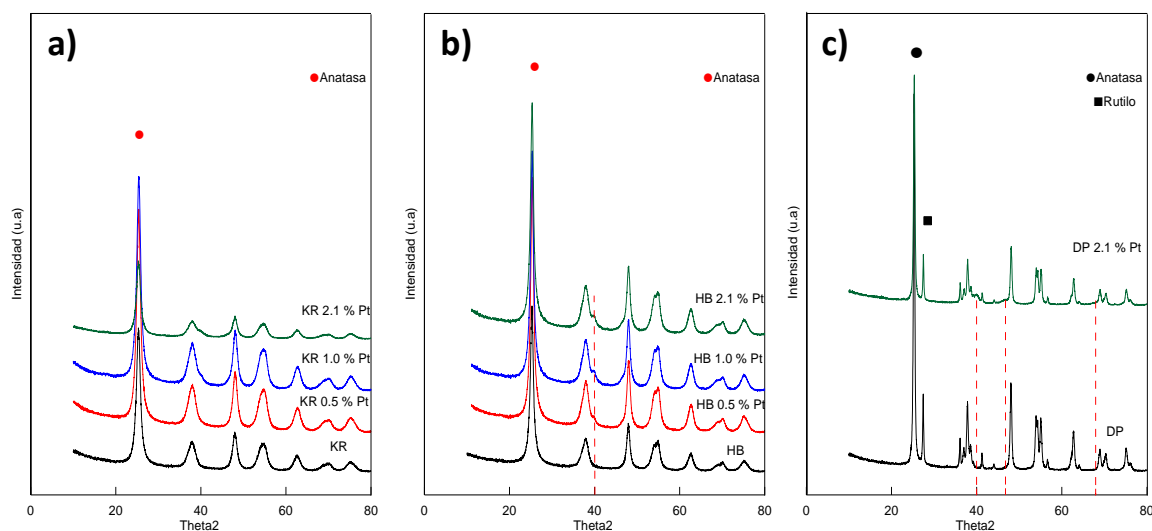


Figura 4.1. Análisis de DRX de los fotocatalizadores comerciales a) KR y b) HB y c) DP con distintos porcentajes de Pt (0.5, 1 y 2.1% wt.).

La alta definición de los picos del difractograma del fotocatalizador **DP** indican la alta cristalinidad de la muestra, además de observarse los picos de difracción característicos en la presencia de partículas de Pt $2\theta = 40.041, 46.535$ y 67.861° al

porcentaje del 2.1% lo cual está en concordancia con lo estudiado por otros autores²⁰⁶

Se podría concluir que tras observar los resultados obtenidos del análisis mediante difracción de rayos X, se aprecia como la fotodeposición de partículas metálicas de Pt no produce modificaciones en el tamaño del cristal o el porcentaje de las fases de anatasa o rutilo de cada fotocatalizador, al igual que lo estudiado por otros autores¹³. Además, se encuentra coincidencia entre los valores obtenidos aquí y los reportados por otros autores (ver **Tabla 4.3**).

Tabla 4.3. Comparación del tamaño del cristal de anatasa de los fotocatalizadores DP y HB

Muestra	Tamaño del cristal de anatasa (nm)
DP*/DP	22*/23
DP 0.5*/ DP 0.5	21*/23
DP 1*/ DP 1	24*/23
HB*/HB	13*/10
HB 0.5*/HB 0.5	10*/10
HB 1*/HB 1	9*/10

*Tesis doctoral²⁰⁷

En los fotocatalizadores sintetizados tampoco se observaron variación en la composición de las fases, ni en los tamaños cristalinos. Sin embargo, cabe mencionar que existen autores²⁰⁸ que afirman que en fotocatalizadores de TiO₂ sintetizados mediante la técnica sol-gel, el hecho de la existencia de Pt en algunos casos sí que se podría favorecer la transformación de fase de anatasa a rutilo. Este hecho es explicado por el fenómeno de deshidroxilación²⁰⁹ o por la existencia de Pt en estado PtO₂ que tiene la misma estructura cristalina que el rutilo y por tanto favorecería el crecimiento de estos cristales.

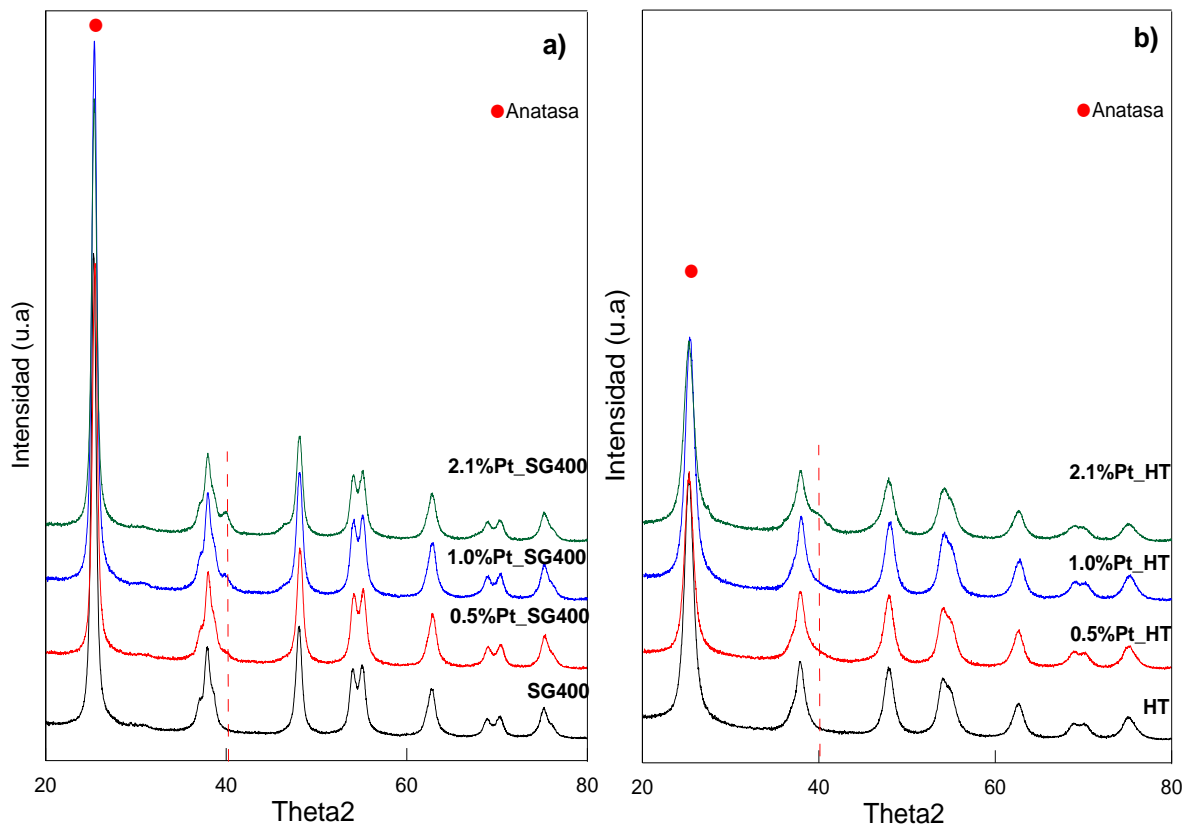


Figura 4.2. Difractogramas correspondientes a los fotocatalizadores sintetizados a) SG400 y b) HT.

De la información recogida en los difractogramas de la **Figura 4.2** se deduce que la cristalinidad de los fotocatalizadores **SG400** y **HT** es baja debido a la escasa definición de los picos. Ambos catalizadores presentan un porcentaje del 100% anatasa. Sin embargo, para el fotocatalizador **SG750** (**Figura 4.3**) se calcularon porcentajes muy similares a los obtenidos para el fotocatalizador **DP** (ver **Tabla 4.1**). Los picos de difracción del Pt $2\theta = 40.041$ grados, se pusieron en evidencia en los patrones de difracción a partir del 1% de Pt, siendo fácilmente observables en casi todos los fotocatalizadores al 2.1%.

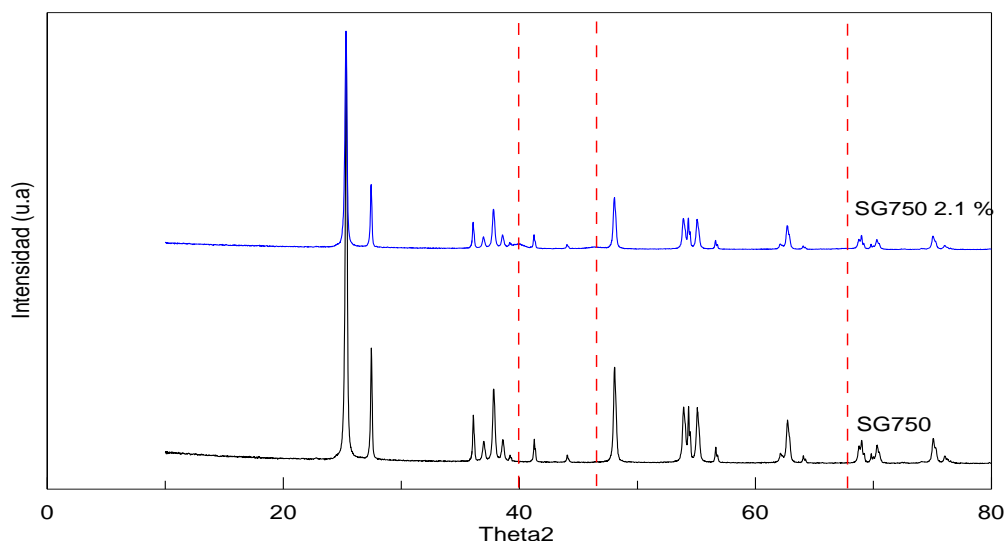


Figura 4.3. Señales de difracción correspondientes al estado Pt⁰ del fotocatalizador al 2.1% Pt-SG750.

En la **Figura 4.4** se representa los análisis de XRD realizados a los fotocatalizadores de **KR** (**Figura 4.4.a**) y **SG750** (**Figura 4.4.b**) con distintos porcentajes de carga de Au fotodepositado. Para el **KR** destacan los picos correspondientes a la anatasa que son $2\theta \cong 25.34^\circ, 38.17^\circ, 48.33^\circ, 54.55^\circ, 62.80^\circ$, estos corresponden a la las caras (101), (004), (200), (105) y (204) respectivamente ²¹⁰. Para el **SG750** tenemos además los picos correspondientes a la fase cristalina rutilo $2\theta \cong 27.40^\circ$ y 30.06° que corresponden a la cara (110) y (101) respectivamente.

De los DRX observamos como la presencia de Au en la superficie del fotocatalizador mediante el método de fotodeposición no produce ninguna modificación de la estructura cristalina. Si bien sí se observan picos adicionales al catalizador y que se atribuyen a la presencia del Au metálico ²¹¹ depositado en la superficie. Los picos corresponden a los ángulos de difracción de $2\theta \cong 44.4^\circ, 64.6^\circ$ y 77.6° , los cuales pertenecen a los planos Au (111), Au (200), Au (220) respectivamente (JCPDS card. No. 01-1174). La señal de Au sobre la superficie de los fotocatalizadores solo fue apreciable a partir de las concentraciones al 2% de Au (**Figura 4.4.d**), siendo el pico con mayor nitidez el $2\theta \cong 44.4^\circ$. A concentración de Au demasiado baja ($< 0.8\%$), los picos de oro

no se aprecian con nitidez debido a la débil señal que está por debajo del límite de detección del instrumento. Según algunos autores las limitaciones de DRX para las partículas de oro reducido corresponden con un tamaño de partícula menor de 5 nm

212

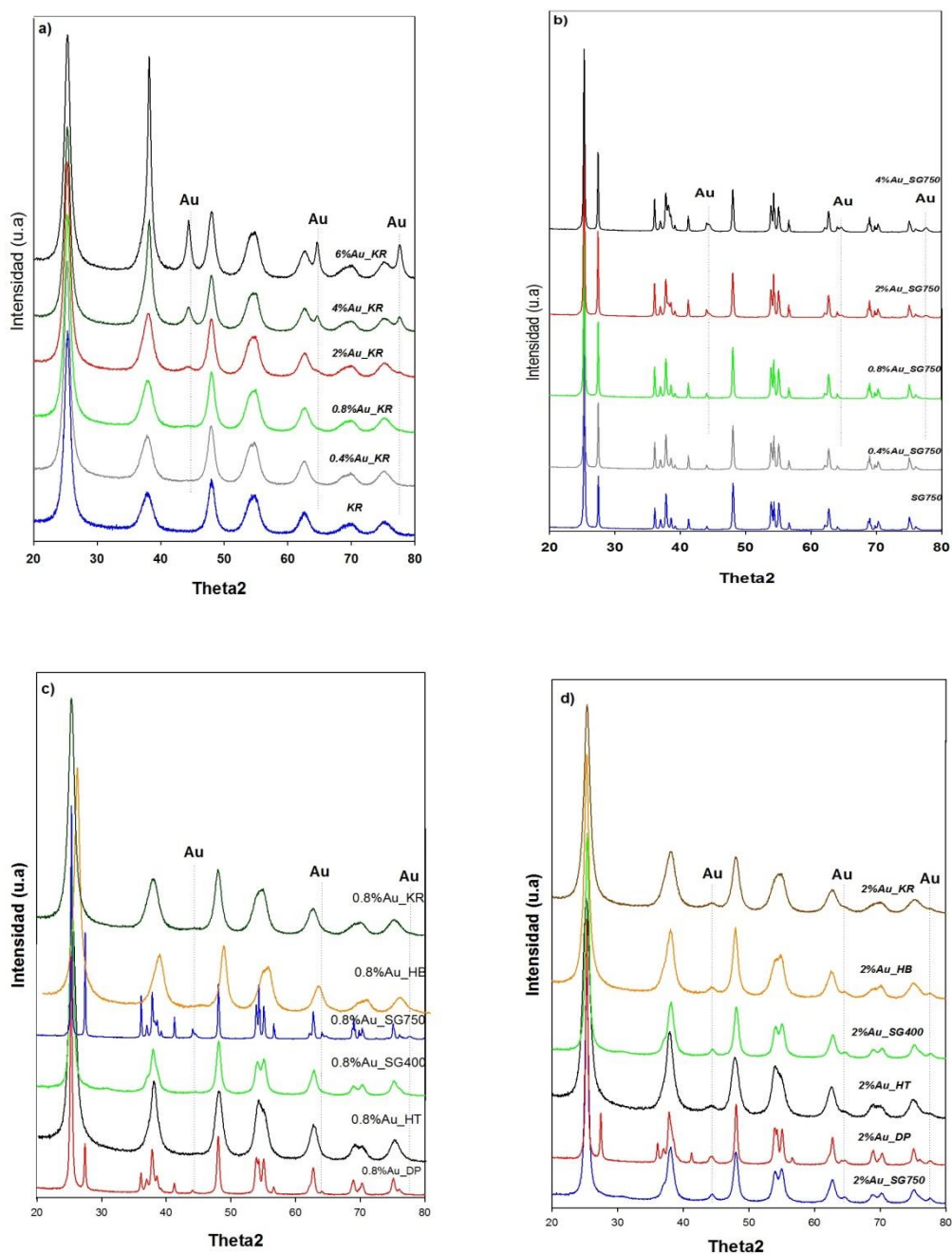


Figura 4.4. Difractogramas de los fotocatalizadores KR (a) y SG750 (b) para diferentes cargas de Au fotodepositado. Difractogramas para los fotocatalizadores más productores de H₂ (c) y fotocatalizadores al 2% de Au (d).

4.3 TEM Y SEM-EDX

Se sabe que, en teoría, la eficiencia del metal fotodepositado como trampa de electrones debería mejorar con una mayor dispersión de partículas y un menor tamaño promedio de las mismas ¹⁹⁵ y ²¹³. En este sentido, las técnicas de microscopía electrónica, tal y como se ha destacado en el capítulo anterior, son de gran ayuda a la hora de verificar estas condiciones morfológicas y texturales en las muestras de fotocatalizador fotodopado. Esto es debido a que mientras más pequeñas sean las partículas de metal, mayor será la fracción de átomos de metal expuestos en superficie, y por lo tanto mayor será la accesibilidad de las moléculas de reactivos disponibles para los fotocatalizadores.

En efecto, a partir de la caracterización por técnicas de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se pueden inferir dichos resultados, y ver hasta qué punto la morfología y tamaño de las partículas metálicas pueden contribuir a una mayor actividad fotocatalítica.

Se muestran los resultados de TEM para aquellos fotocatalizadores con mayor cristalinidad y con diferentes porcentajes en peso de partículas de Pt. En el caso del **KR**, **HB** y el **HT** hay una menor cristalinidad, presentando una morfología que dificulta la visualización de la partícula de Pt mediante esta técnica, sin embargo, el color gris que presentan las mencionadas muestras, a simple vista, constituye un indicio, más que evidente, de la presencia de metal.

En las **Figuras 4.5, 4.6 y 4.7** se muestran las imágenes más nítidas de los cristales de los fotocatalizadores **SG750**, **SG400** y **DP** con resoluciones de 100kV donde se percibe claramente las partículas de Pt depositadas en la superficie de dichos cristales, como puntos de color oscuro. En el caso del **SG750** a 2.1% de Pt se llegan a ver claramente,

incluso, los clústeres desarrollados, con aspecto dendrítico, que contienen los aglomerados de partículas de Pt.

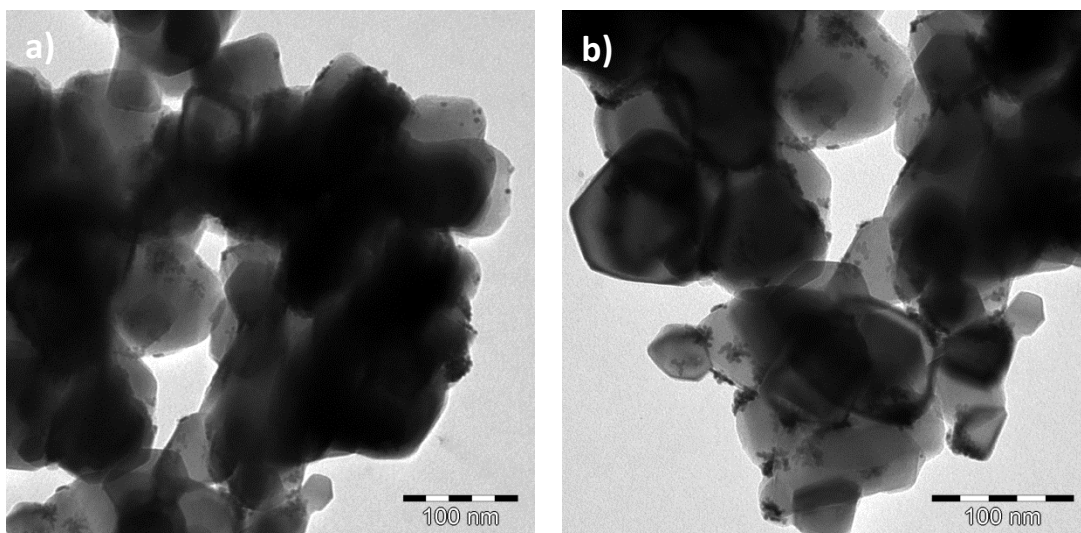


Figura 4.5. Imágenes de microscopía de transmisión electrónica del fotocatalizador a) SG750 0.5% y b) SG750 2.1% de Pt.

En estas imágenes también se puede ver la morfología característica de la anatasa con su forma de bipirámide truncada de base cuadrada, con las facetas 001 y 101, y algunas formas características de la variedad rutilo con su faceta 100 con más o menos desarrollo.

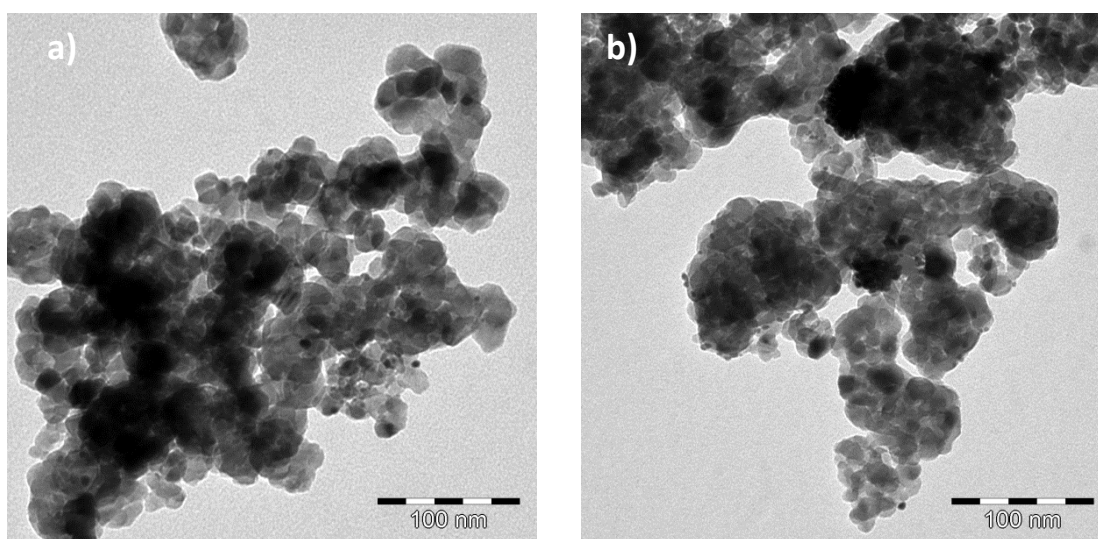


Figura 4.6. Imágenes de microscopía de transmisión electrónica del fotocatalizador a) SG400 0.5 y b) SG400 2.1 % de Pt.

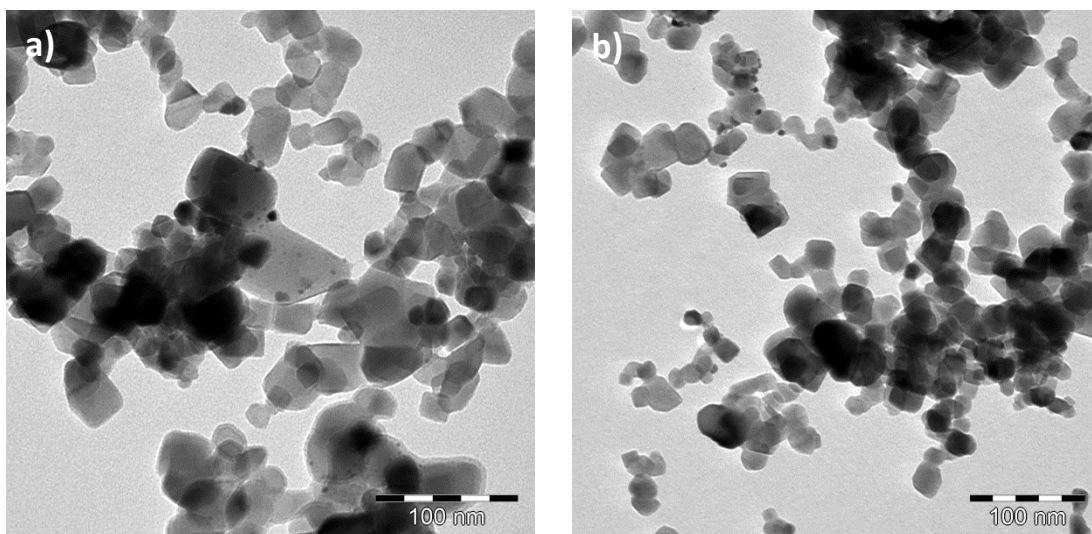


Figura 4.7. Imágenes de microscopía de transmisión electrónica del fotocatalizador a) **DP 0.5** y b) **DP 2.1** % wt. de Pt.

En los fotocatalizadores **SG750** y **DP** fue posible medir el tamaño de los depósitos de Pt y obtener un gráfico de las distribuciones para los diferentes porcentajes del metal, véase la **Figura 4.8**. Se puede observar como el tamaño de la partícula de Pt depositada para **DP 0.5%** presenta un tamaño de media menor a los 6 nm, mientras que para **DP 1.0%** y **DP 2.1%** los depósitos de partículas medidos superan los 15 y 19 nm respectivamente. Así también se observa que los mayores depósitos observados para el fotocatalizador **SG750** se encuentran presentes para el caso de un 0.5% de Pt con un tamaño promedio de 13 nm y que éste aumenta a medida que lo hace el contenido en Pt.

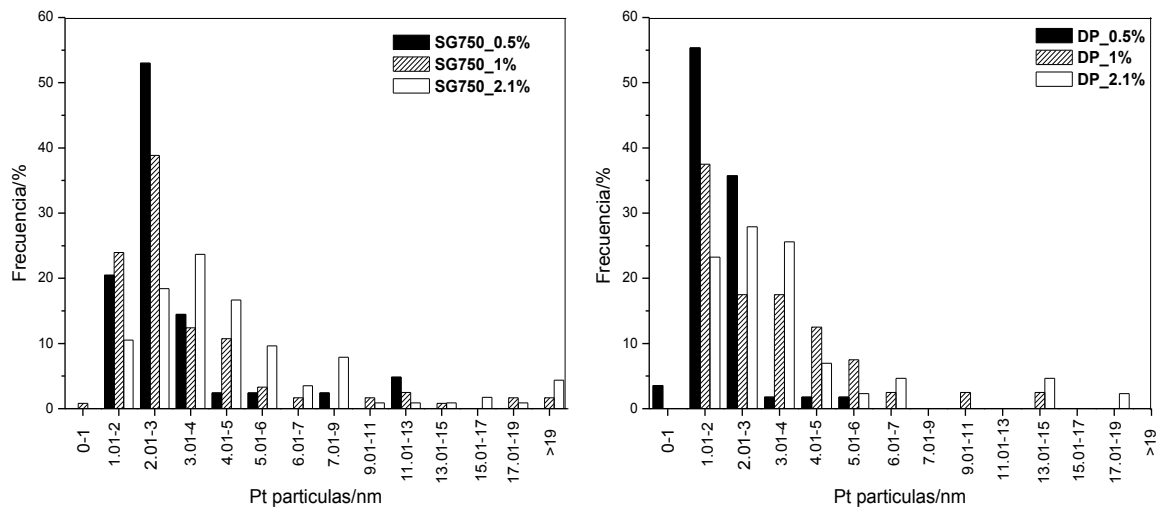


Figura 4.8. Tamaño de distribución de las partículas de Pt sobre las series de los fotocatalizadores **SG750** y **DP**.

Si comparamos las series de **SG750** y **DP** a los mismos porcentajes de Pt, se observa como la distribución para el fotocatalizador **SG750** al 0.5% de Pt presenta una mayor concentración de tamaños de depósitos entre 2-3 nm que coincide con el de fotocatalizador **DP**. Además, se observa la misma tendencia que con **DP**, a mayor contenido de Pt aparecen tamaños de depósitos mayores.

En las imágenes de SEM de la **Figura 4.9** se evidencia la presencia de partículas de Pt gracias a los resultados obtenidos para EDX ¹⁰⁴.

8.654/%P 1.963

En la **Figura 4.10** se muestran las imágenes de TEM y SEM tomadas a los diferentes fotocatalizadores para observar la distribución de partículas de oro a una carga del 2% sobre la superficie del fotocatalizador. Se encontró una excelente dispersión de las partículas de oro para los catalizadores **KR** y **SG750** así como para **HB** y **HT** a la vez que una mayor homogeneidad en la distribución de partículas. En cambio para el **DP** y el **SG400** se observan agregados de gran tamaño, principalmente en el **DP**, y consecuentemente una dispersión de las partículas de oro más ineficiente.

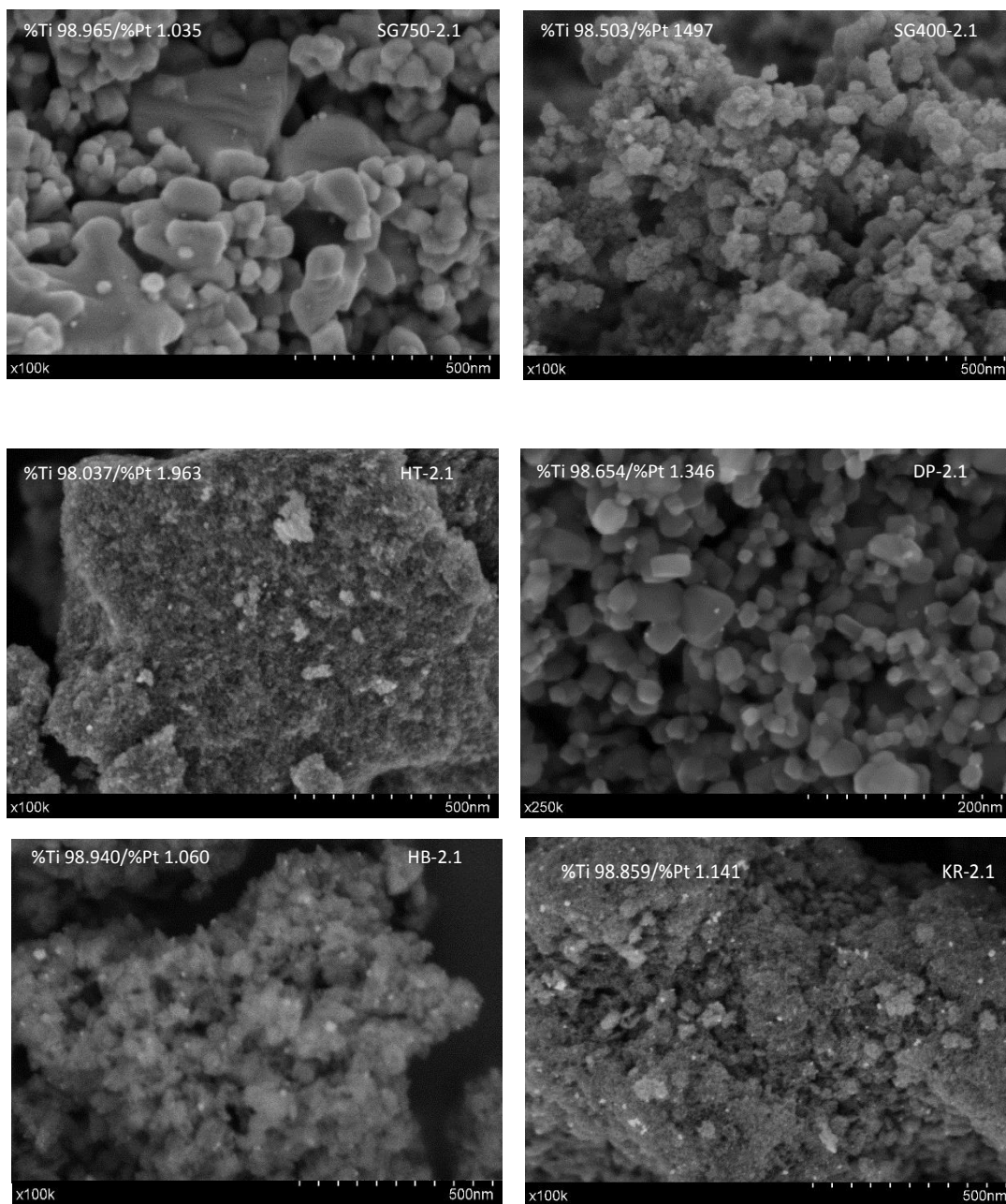


Figura 4.9. Imágenes SEM de los fotocatalizadores SG750-2.1%, SG400-2.1%, HT-2.1%, DP-2.1%, HB-2.1% y KR-2.1% wt. de Pt.

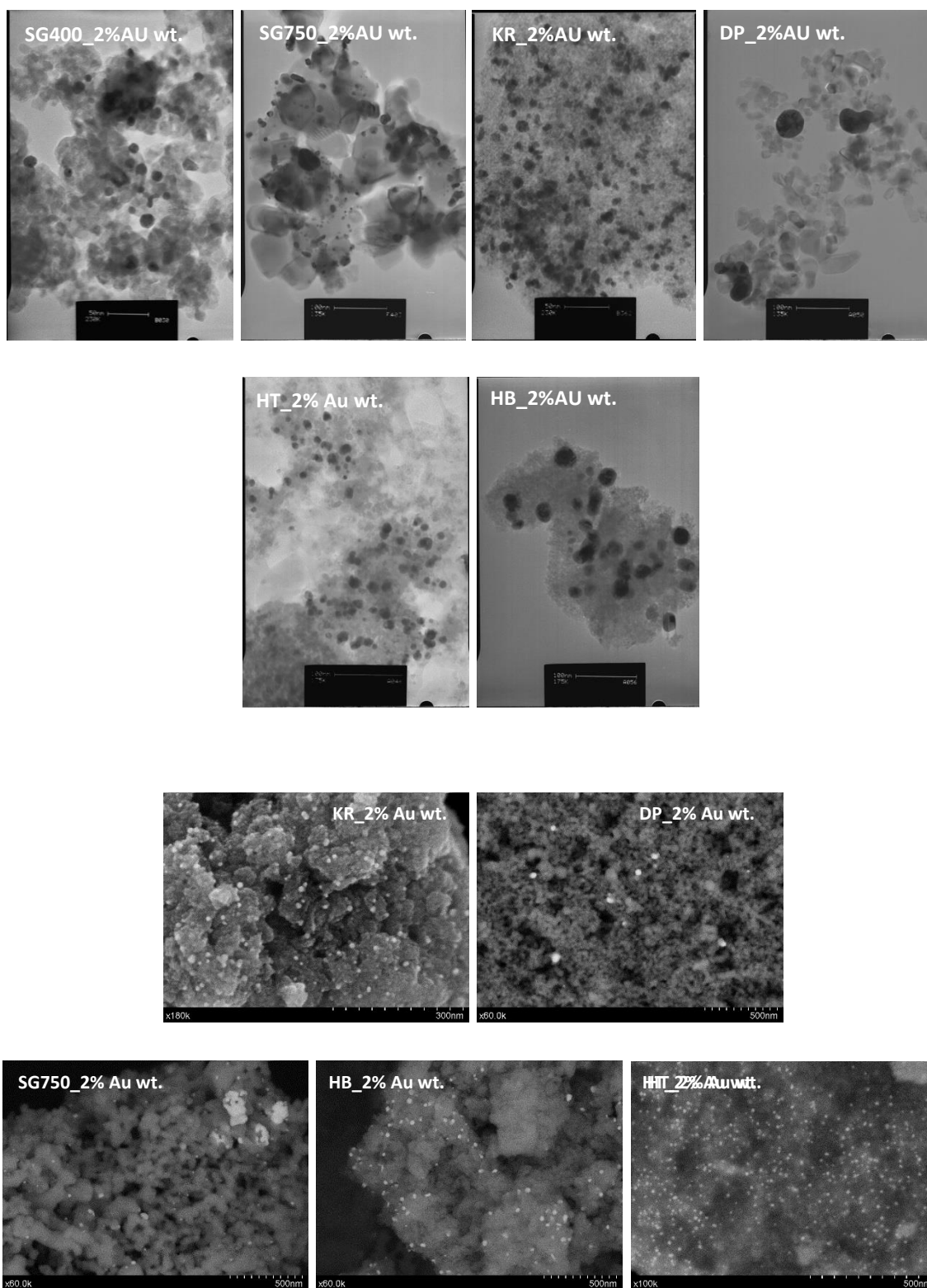


Figura 4.10. Imágenes TEM/SEM de los fotocatalizadores fotodepositados de Au al 2% wt.

En la **Figura 4.10** se muestran las imágenes de TEM y SEM tomadas a los diferentes fotocatalizadores para observar la distribución de partículas de oro a una carga del 2% wt. sobre la superficie del fotocatalizador. Se encontró una excelente dispersión de las partículas de oro para los fotocatalizadores **KR** y **HT** a la vez que una mayor homogeneidad en la distribución de partículas. En cambio para el **DP**, HB y el SG400 se observan depósitos más grandes, principalmente en el **DP**, que consecuentemente resulta en una dispersión de las partículas de oro mucho más pobre. En el **SG750** se distinguen agregados y pequeñas partículas dispersas sobre el fotocatalizador.

Lo comentado anteriormente resulta más evidente en las imágenes de SEM. Éstas muestran, para el **HT** y **KR** una excelente dispersión y distribución de las partículas de oro a lo largo de la superficie. Para el HB también se observa como la dispersión es buena, a pesar de los depósitos observados por TEM. También vemos para el **SG750** la formación de agregados de Au de gran tamaño en zonas aisladas .

En cuanto a la distribución de tamaños de partículas de Au mostradas en las **Figuras 4.11**, se observa como la serie de fotocatalizadores comerciales parece presentar una distribución de tamaños más heterogénea, presentando un amplio rango. Dicha heterogeneidad es patente entre los tamaños de partículas depositados en el **DP** y el **KR**, lo cual concuerda con lo observado en los resultados de TEM y SEM. En cambio para el **SG750** y **HT** predominan los tamaños de partículas inferiores a 10 nm. En el caso de las muestras tipo **SG400** prevalece principalmente el tamaño de partícula de Au cercano a 20 nm tal y como se evidenció con los resultados de SEM.

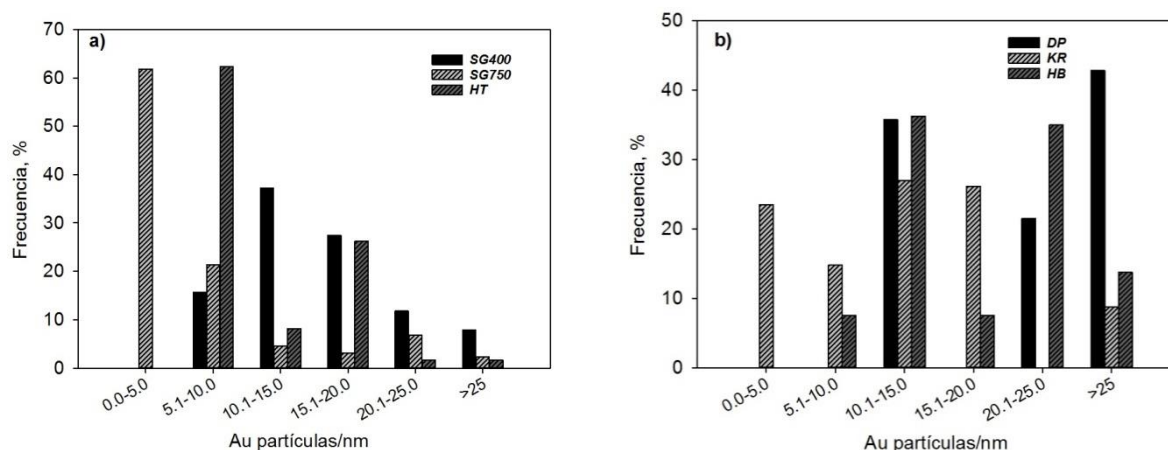


Figura 4.11. Tamaño de distribución de las partículas de Au sobre las series de los fotocatalizadores sintetizados a) HT, SG400 y SG750 y los comerciales b) DP, KR y HB.

Esto parece coincidir con lo visto en las imágenes tanto de TEM como de SEM para KR, HB y HT, SG400 y SG750, no así para el DP. Además, observando los datos de distribución de partículas donde se muestra cómo para el DP el tamaño está por encima de 25 nm, se ve que coincide con las imágenes de TEM, en las que se observan grandes tamaños de agregados. También vale la pena señalar que la distribución del tamaño de partículas de Au debería ser generalmente simétrica, independiente del método de preparación, según muestran otros trabajos en los que se han utilizado distintos métodos para soportar las partículas de Au²¹⁴.

4.4 Determinación del área superficial por el método BET

Según algunos autores la deposición de partículas metálicas en los fotocatalizadores induce a un cambio apreciable en el área superficial. Para las muestras analizadas en

este capítulo se observa, en general, un aumento de los valores de área superficial entre las muestras sin metal y las que contienen Pt y Au fotodepositado. En el caso del Pt, se observa en general un ligero aumento de área en las muestras con mayor contenido de estas partículas metálicas en superficie (ver **Tabla 4.2**)

Las variaciones en el área superficial están relacionadas con los volúmenes de poro (**Figuras 4.9-4.12**). Para el caso del Pt, solo para los fotocatalizadores HT y **SG750** se observa una ligera disminución de superficie que se traduce en una disminución de volumen de poro. En el **HT** se observa un lazo de histéresis que define a esta isoterma como del *tipo IV*, y que resulta ser característica de sólidos mesoporosos. El diámetro de poro más probable para **HT** decae desde 3.9 nm hasta 3.5 nm. En la zona de mesoporosidad de este fotocatalizador el volumen de poro se corresponde a valores bajos en torno a 2 y 5 nm.

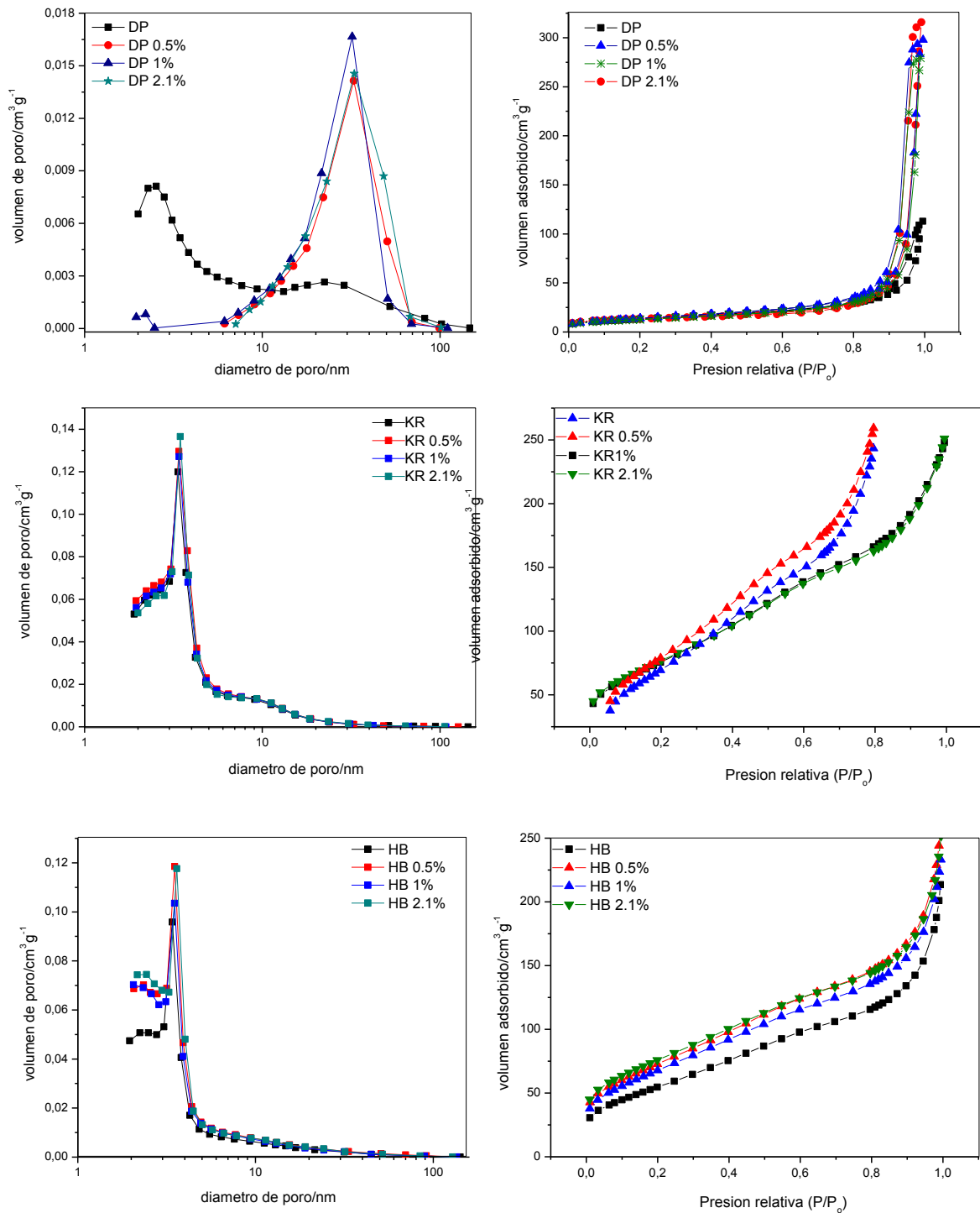


Figura 4.9. Distribución del volumen de poro e isothermas de adsorción-desorción de las series DP, KR y HB sin y con Pt.

En el caso del **SG750** el volumen del poro también disminuye con el aumento de carga de Pt aunque la forma de la distribución del tamaño de poro y los diámetros más probables permanece sin cambios a excepción de un ligero aumento que se observa en alta mesoporosidad y macroporosidad. Para **SG400**, el volumen de poro permanece prácticamente sin cambios, con sólo un ligero aumento observado por la presencia de Pt. La forma de distribución de tamaño de poro permanece inalterada y la baja mesoporosidad no desaparece.

En el caso de los fotocatalizadores comerciales siguen siendo **KR** y **HB** los que presentan una mayor área superficial, mientras que **DP** sigue mostrando un valor cuatro veces menor a los de las muestras anteriormente mencionadas. Tanto para **KR** como para **HB** el área superficial específica fue mayor en presencia de Pt, lo cual también sucede para el volumen de poro aunque de manera muy ligera. Si nos fijamos en las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno de la **Figura 4.9** se observa como el fotocatalizador **DP** corresponde a una isoterma de tipo II propia de materiales no porosos. **DP** también sufre un aumento de su área superficial con la presencia de Pt. Como se aprecia en la **Figura 4.9** la presencia de Pt en la superficie del fotocatalizador **DP** aumenta el volumen de poro de manera considerable mientras que la porosidad por debajo de 7 nm desaparece habiendo a su vez un incremento en la distribución del diámetro de poros en torno a los 30 nm, lo que se considera como una alta mesoporosidad.

Con respecto al Au, se observa que un aumento de la carga de éste provoca en los fotocatalizadores **HB**, **KR** y **SG400** un ligero aumento del área superficial, que va desde 21.8, 38.3 a 3.9 m²·g⁻¹ respectivamente, respecto a los mismos no dopados, aunque a altas cargas de Au la tendencia es a la inversa. Por el contrario, el **DP** y el **SG750** prácticamente no modifican su área superficial. En cambio en el **HT** si se aprecia una disminución del área de 224.3 a 169.5 m²·g⁻¹. Para el **SG400** y el **HT** la tendencia es a disminuir el volumen de poro, en cambio para el **DP** se aprecia la tendencia inversa. En el **KR** y **HB** prácticamente el volumen de poro permanece inalterable. En este sentido

hay que destacar que las disminuciones de las áreas superficiales para **SG400** y **HT** coinciden con la disminución del volumen de poro.

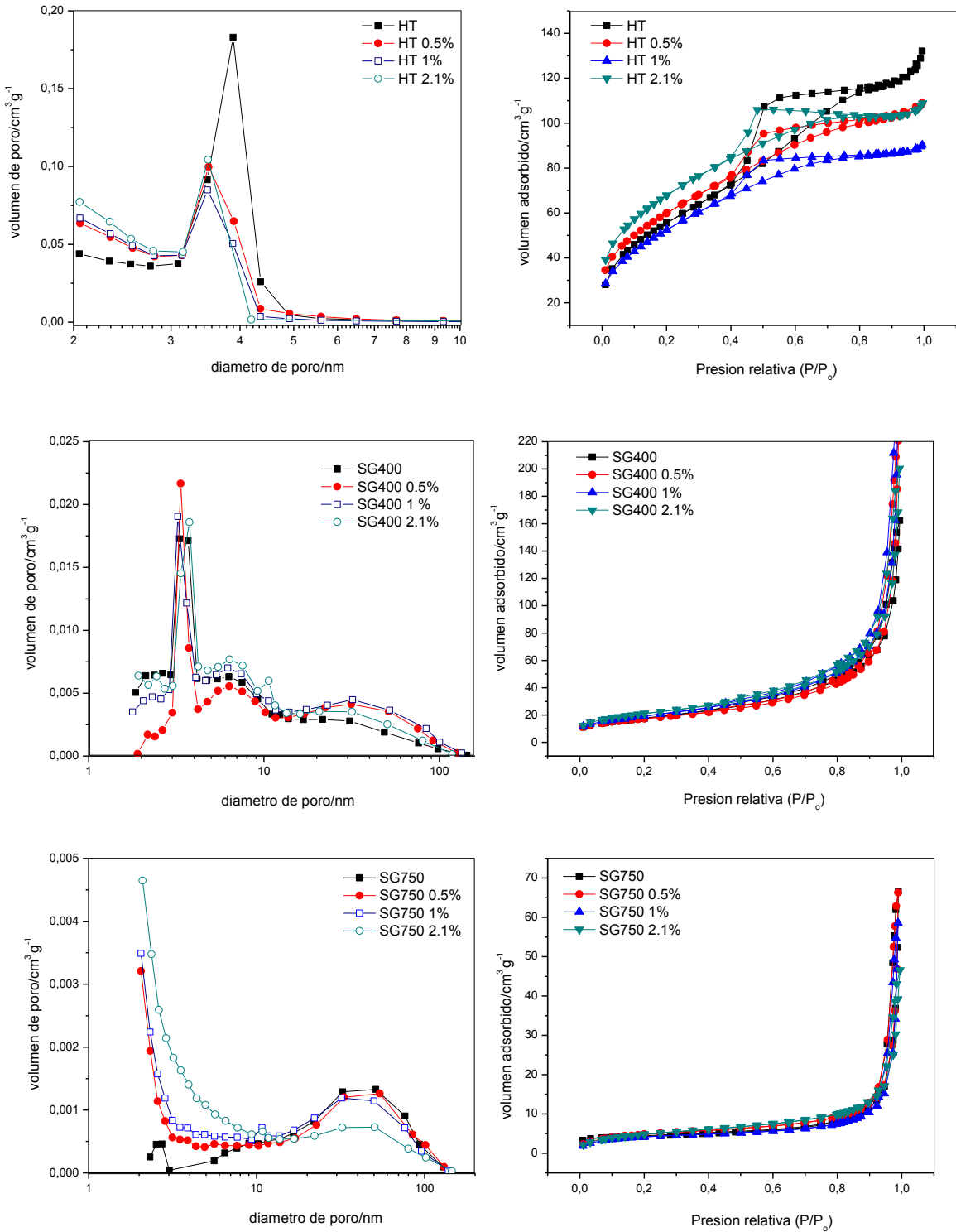


Figura 4.10. Distribución del volumen de poro e isothermas de adsorción-desorción de las series HT, SG400 y SG750 sin y con Pt.

En relación a lo comentado anteriormente, se muestra, en la **Figura 4.12**, la distribución del volumen de poro para los distintos fotocatalizadores. En ellas se aprecia, como la serie sintetizada no modifica prácticamente la distribución del volumen de poro tras el proceso de fotodeposición con Au, siendo los valores de tamaño de poro más probable para **SG750** de 2 nm y para **HT** y **SG400** de 3.8 nm. Toda distribución del volumen de poro en este caso pertenece a la región de mesoporosidad baja. El caso más significativo lo presenta el **DP**, donde pasa de la región de macroporosidad con los porcentajes de 0.2 y 0.4 % Au wt. a mesoporosidad con el porcentaje de 0.8 % Au, para luego volver a la misma región de macroporosidad con el 2% Au wt., pasando de un diámetro de poro más probable de 31.49 nm a 2.45 nm y luego volver a 31.49 nm. Para el **HB** no se aprecia modificación en el volumen de poro como se deduce de los valores de la **Tabla 4.3**, en cambio en la **Figura 4.11**, se muestra una pequeña modificación en cuanto a la disminución del volumen del tamaño de poro de 2 nm a un tamaño centrado en torno a 3.5 nm a concentraciones del 2% de Au wt. Fotodepositado.

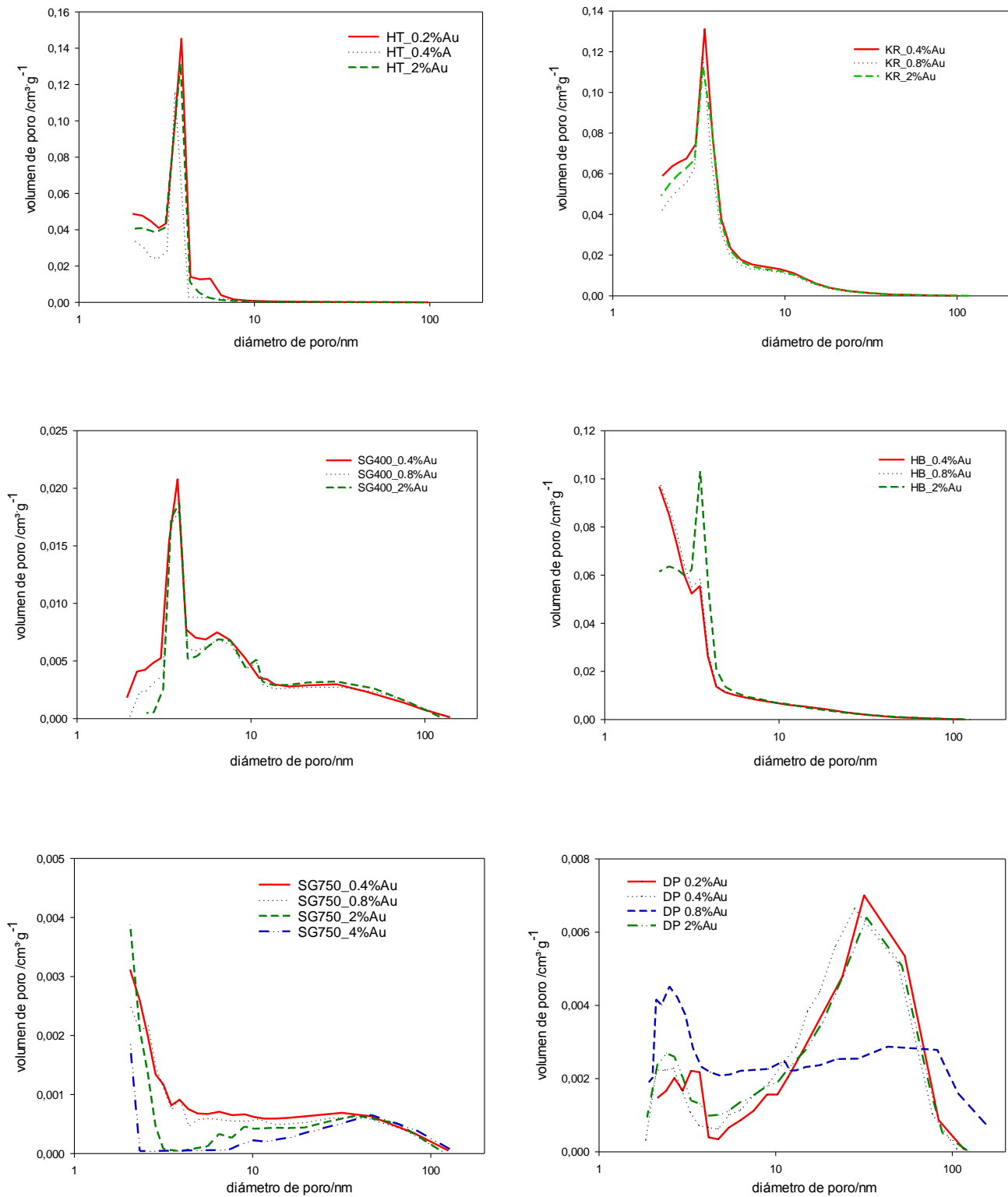


Figura 4.11. Distribución del volumen de poro de los fotocatalizadores HT, KR, SG400, HB, SG750 y DP sin y con Au a diferentes % wt.

4.5 FTIR

En el fotocatalizador comercial **DP** y el sintetizado **SG400** y **SG750** sin fotodeposición de partículas de Pt la banda de los grupos de hidroxilos aislados se observa a 3698 cm^{-1} tal y como se indicó en el capítulo anterior. Estos grupos hidroxilos son considerados los más fotoactivos y se encuentran preferentemente en la superficie de la cara (001) de la estructura de TiO₂, además de asociarse frecuentemente con defectos superficiales^{194,215}.

Se puede ver en la **Figura 4.13 (2.)** como la banda de los hidroxilos aislados está afectada por el Pt fotodepositado en superficie. A medida que la cantidad de Pt aumenta esta banda ve reducida su intensidad. Podría deberse a que el Pt ocupa estos sitios en la superficie del TiO₂, o a que estos grupos hidroxilos fueran consumidos durante el proceso de fotodeposición. En los casos de **DP** y **SG400** esta banda sigue presente con las mayores concentraciones de Pt. En el caso de **SG750**, esta banda desaparece de la muestra de fotocatalizador con la menor carga de porcentajes de Pt (0.5%) (**Figura 4.12**).

La banda ancha situada entre 3690 y 3000 cm^{-1} y atribuida a los hidroxilos agrupados y a moléculas de agua adsorbidas (relacionadas con las vibraciones de estiramiento del enlace H-O, tanto asimétrico como simétrico), disminuye en intensidad en el fotocatalizador **SG750**. Lo mismo sucede con el fotocatalizador **HT**. Sin embargo, en **HB** y **KR** no se aprecian cambios cualitativos como resultado de la presencia de Pt en superficie. La alteración de la superficie hidroxilada del semiconductor anfotérico TiO₂, se pone en evidencia, del mismo modo, al realizar las medidas de pH en la suspensión acuosa en la que se encuentra el fotocatalizador modificado por la presencia de Pt, comparado con las medidas correspondientes a la suspensión en la que las muestras de los fotocatalizadores no se han modificado con Pt.

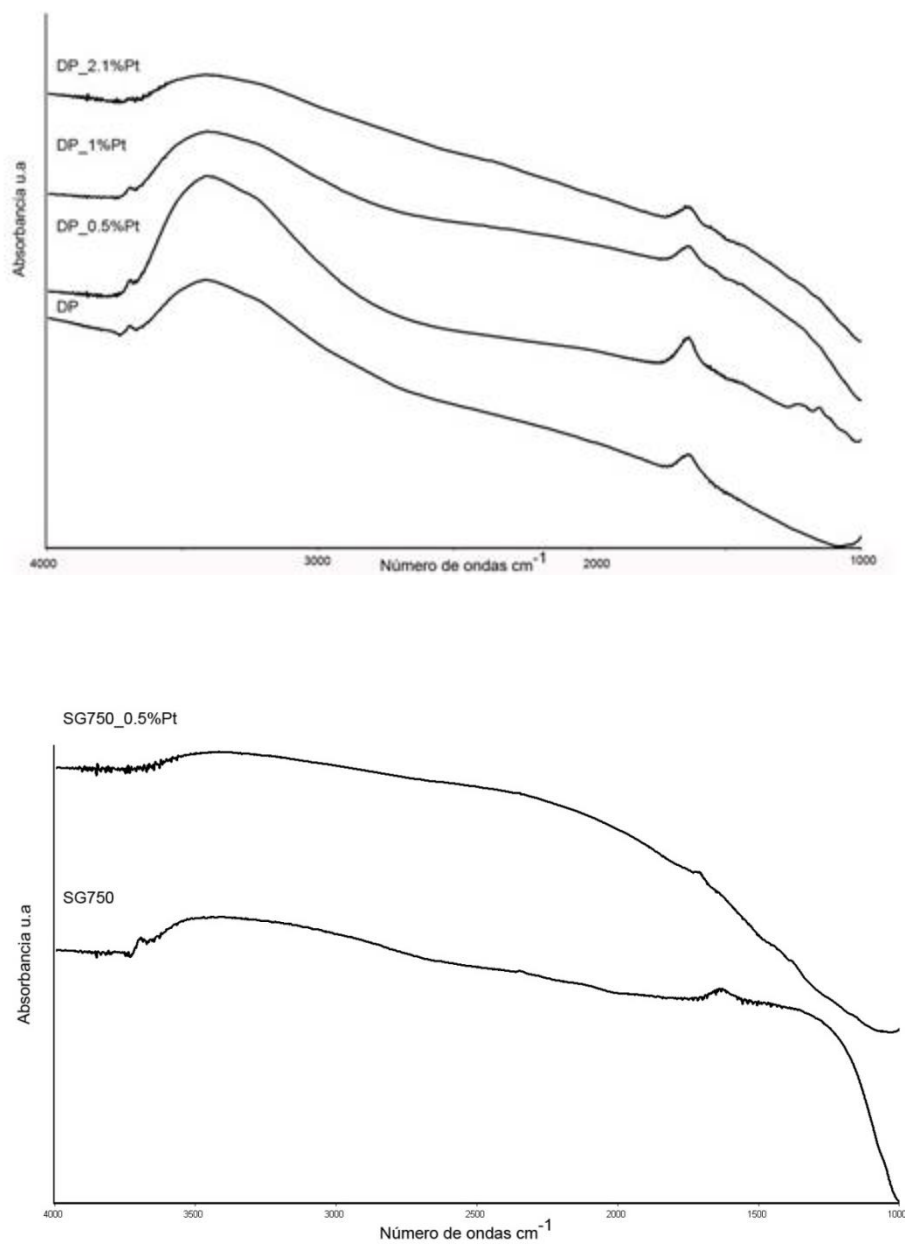


Figura 4.12. Espectros FTIR de los fotocatalizadores SG750 (1) y DP (2) fotodepositados con diferentes porcentajes de Pt.

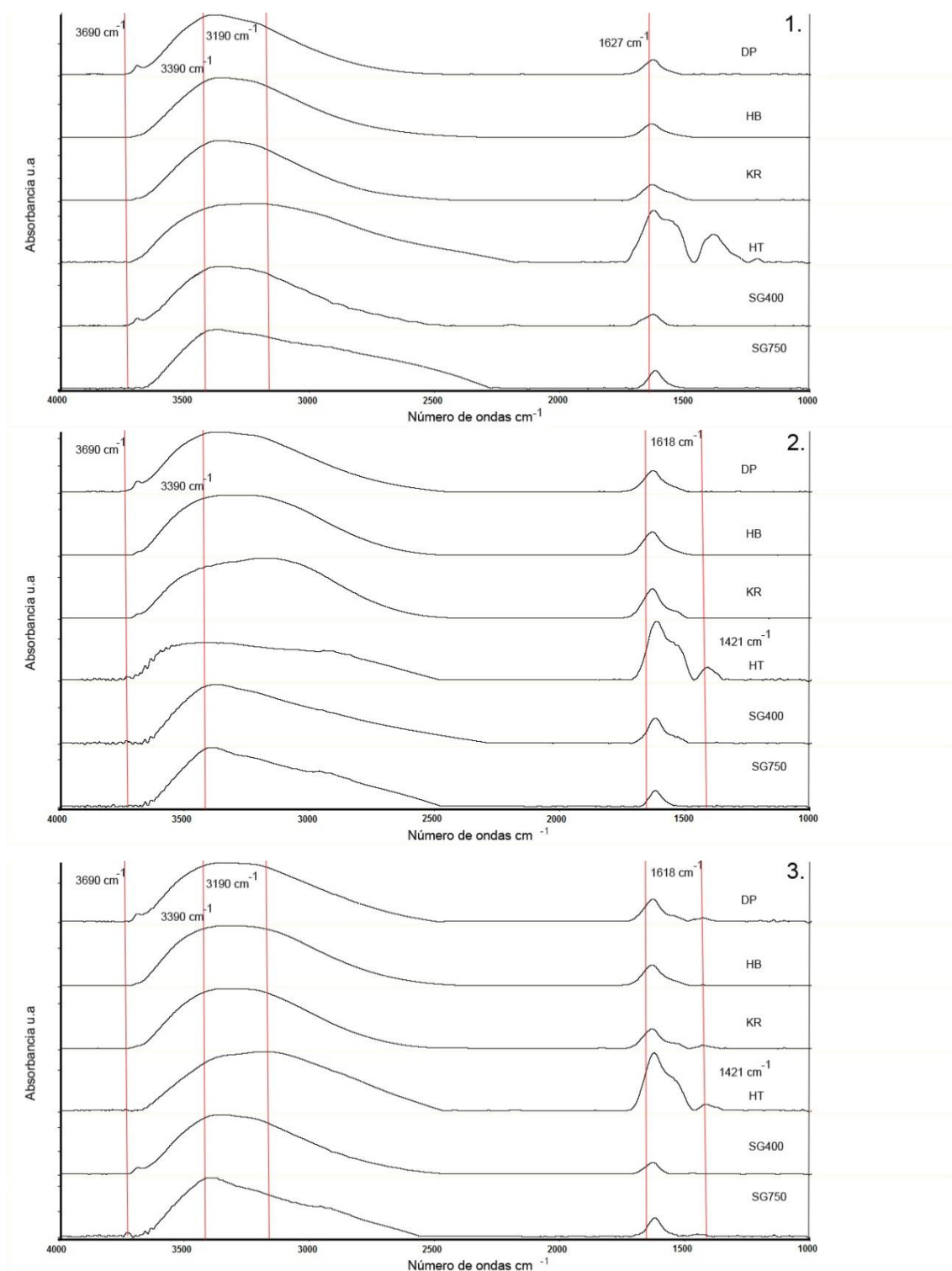


Figura 4.13. (1.) Espectros de FTIR de catalizadores sin modificar (2.) FTIR de catalizadores fotodepositados con Au al 0.8%. (3.) FTIR de catalizadores tras los experimentos (3.5 horas) fotodepositados con Au al 0.8%.

Para el caso de la fotodeposición de Au, no se observa la desaparición de la banda de los hidroxilos aislados para ninguno de los fotocatalizadores, SG400, **SG750** y **DP** (**Figura 4.13** (3.)). Tras los experimentos de producción de H₂ de 3.5 horas usando metanol como agente de sacrificio se observa un ensanchamiento de la banda a 1618cm⁻¹ junto con la aparición de una nueva banda a 1421 cm⁻¹ ²¹⁶ producto de la adsorción de formiatos provenientes de la generación de fórmico en el medio durante la reacción. Esto ocurre principalmente en los catalizadores comerciales, donde se han identificado las mayores concentraciones de este compuesto.

Otra posibilidad ya encontrada por otros autores es la presencia en la superficie del fotocatalizador de especies metoxi ²¹⁷⁻²¹⁹ cuyas bandas suelen encontrarse a 2923, 2814, 1125 and 1055 cm⁻¹, aunque éstas se suelen solapar con las bandas de los formiatos. También existe la posibilidad de la presencia de formaldehído sobre la superficie del fotocatalizador. Estas bandas suelen aparecer con un hombro a 1596 cm⁻¹, junto con bandas a 2731 y 2844 cm⁻¹, esto se suele asignar a formaldehído adsorbido sobre oro ²¹⁷. Teniendo en cuenta las concentraciones de este compuesto encontradas sobre todo en los fotocatalizadores comerciales haría que las bandas que aparecen en los espectros a 1568 cm⁻¹ tanto para **DP**, **KR** como **HB**, puedan atribuirse a la presencia de dicho compuesto.

4.6 Tamaño de agregados

En líneas generales se puede apreciar como la presencia de partículas de Pt altera la distribución de los tamaños de agregados. En los fotocatalizadores sin modificar, **SG400**, **SG750**, **KR**, y **HT**, se obtienen distribuciones del tipo unimodal. La presencia de este metal genera patrones de distribución de tamaños del tipo bimodal. Dichas distribuciones bimodales presentan un primer pico que coincide en posición con la unimodal de la muestra sin modificar, y un segundo pico que implica la presencia de agregados de mayor de tamaño. En el caso de **DP**, la distribución permanece unimodal aunque el tamaño de agregados si se ve afectado por la presencia de Pt, tendiendo a

formar agregados de mayor tamaño. **HB** presenta una distribución bimodal en su forma de TiO₂ sin modificación por el Pt, aunque el segundo pico se ve desplazado hacia tamaños de agregados mayores en el caso de su forma modificada por el metal. Los casos en los que la modificación de la superficie del fotocatalizador es más evidente se presentan en las muestras de **DP**, **HB KR** y **SG400** donde los agregados en sus formas modificadas, presentan un tamaño de hasta un orden de magnitud superior a las muestras sin modificar. Un ejemplo claro de ello es el fotocatalizador **DP** que sin fotodepositar, presenta distribuciones de tamaños de agregados en torno a las 100 μm , mientras que en las muestras con Pt los tamaños de los agregados alcanzan hasta los 2500 μm .

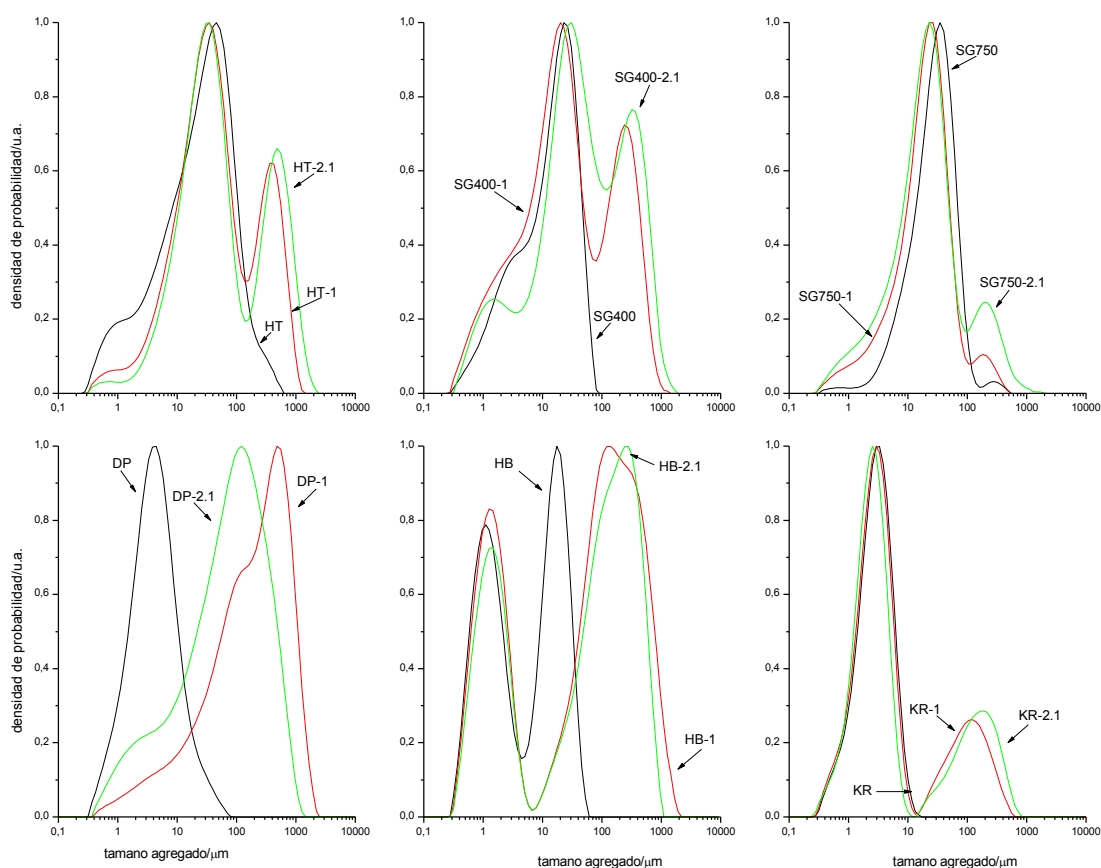


Figura 4.14. Distribución del tamaño de agregados en los fotocatalizadores modificados por la presencia de Pt al 1 y 2.1 %.

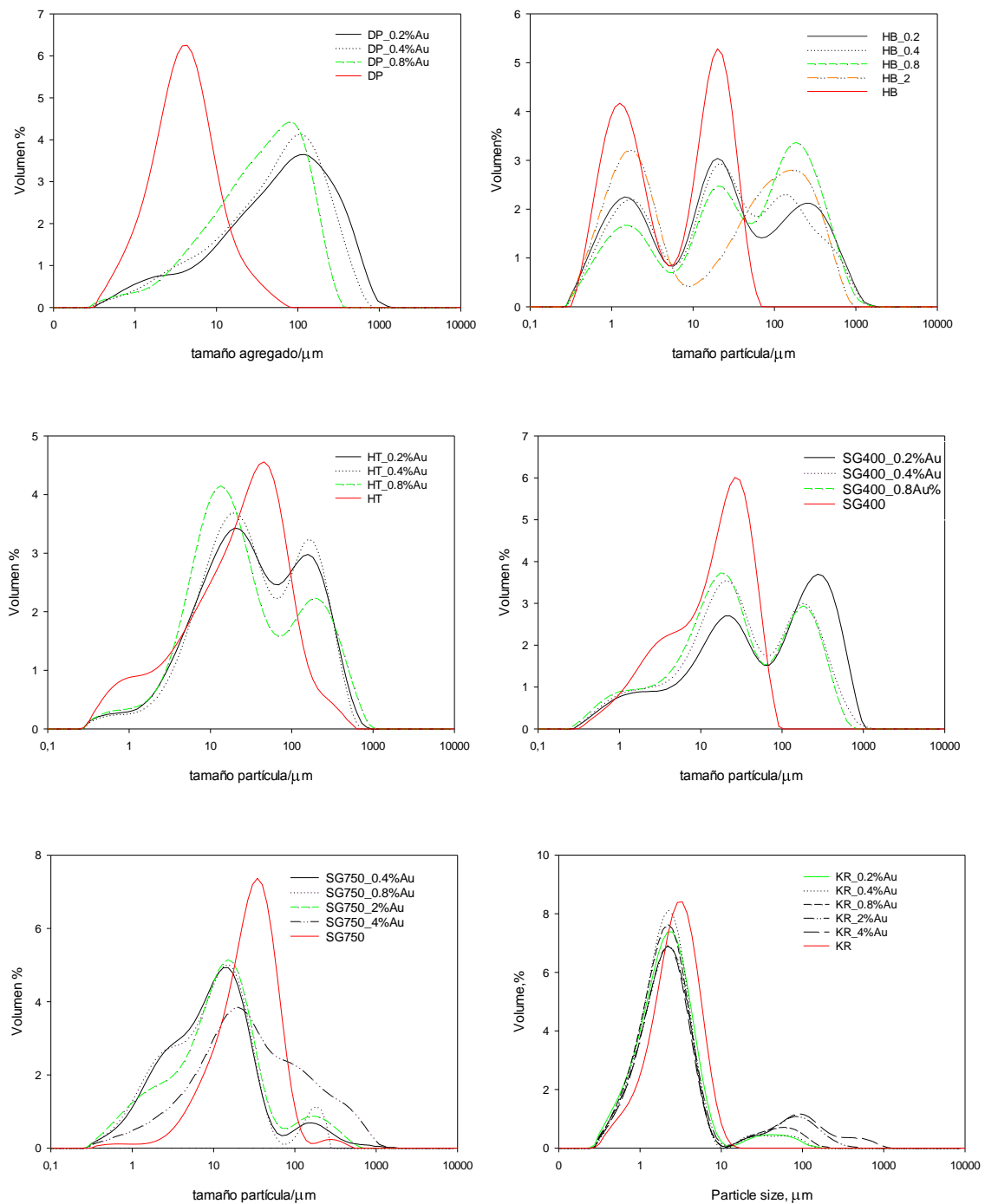


Figura 4.15. Distribución del tamaño de agregados en los fotocatalizadores modificados por la presencia de Au al 0.2, 0.4, 0.8, 2 y 4 % wt.

Se puede comprobar, como la presencia de nanopartículas de Au altera también la distribución del tamaño de agregados del fotocatalizador original. En la **Figura 4.15**, se puede apreciar como en el caso de los fotocatalizadores sintetizados como son el

SG400 y el **HT** pasan de tener una distribución unimodal a una bimodal a medida que aumenta la concentración de partículas de Au. En el **SG750**, se observa un ensanchamiento de la distribución.

En cuanto a los fotocatalizadores comerciales, se aprecia como **KR** prácticamente no se ve modificado por el efecto de la presencia de las partículas de Au. En cambio el **DP** muestra un desplazamiento a tamaños de agregados cercanos a 100 μm tras la fotodeposición.

En el caso del **HB**, se observa un cambio de una distribución bimodal a una distribución trimodal tras la fotodeposición, con tamaños de agregados entre 1, 10 y 100 μm.

4.7 Espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa (DRS)

En comparación con el TiO₂ sin fotodepositar, el TiO₂ con Pt muestra una cierta tendencia a la absorción en la región del visible.

Si observamos los espectros del UV-visible, se aprecian los mismos efectos en los fotocatalizadores sintetizados que en todos los fotocatalizadores comerciales, aunque los desplazamientos al rojo de la aparición del espectro no eran tan grandes en los fotocatalizadores comerciales como en la serie **HT**.

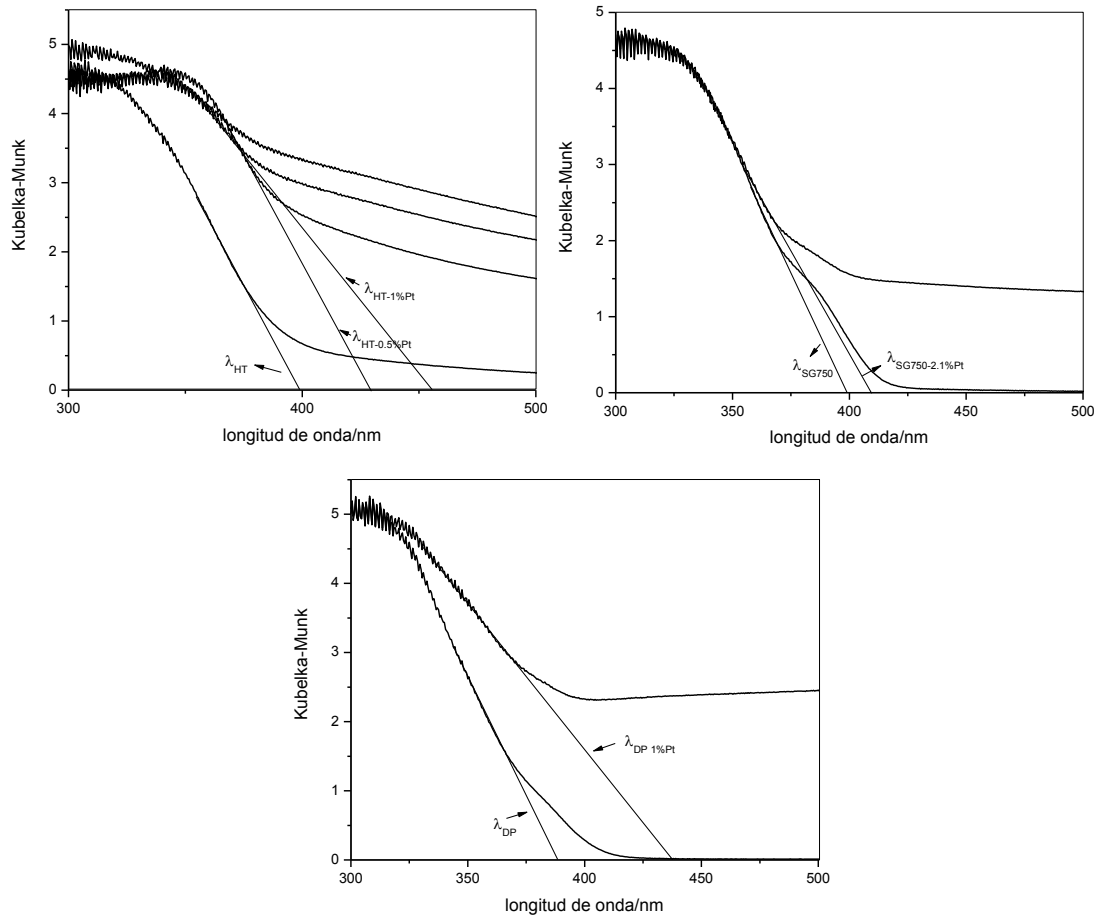


Figura 4.16. Espectros de reflectancia difusa de HT, DP y SG750 fotodepositados con Pt al 0.5, 1 y 2.1 % wt.

Analizando los valores calculados para el band-gap (Tabla 4.1 y 4.2) se ve claramente como sufre una ligera disminución que resulta ser directamente proporcional a la carga de Pt en los fotocatalizadores.

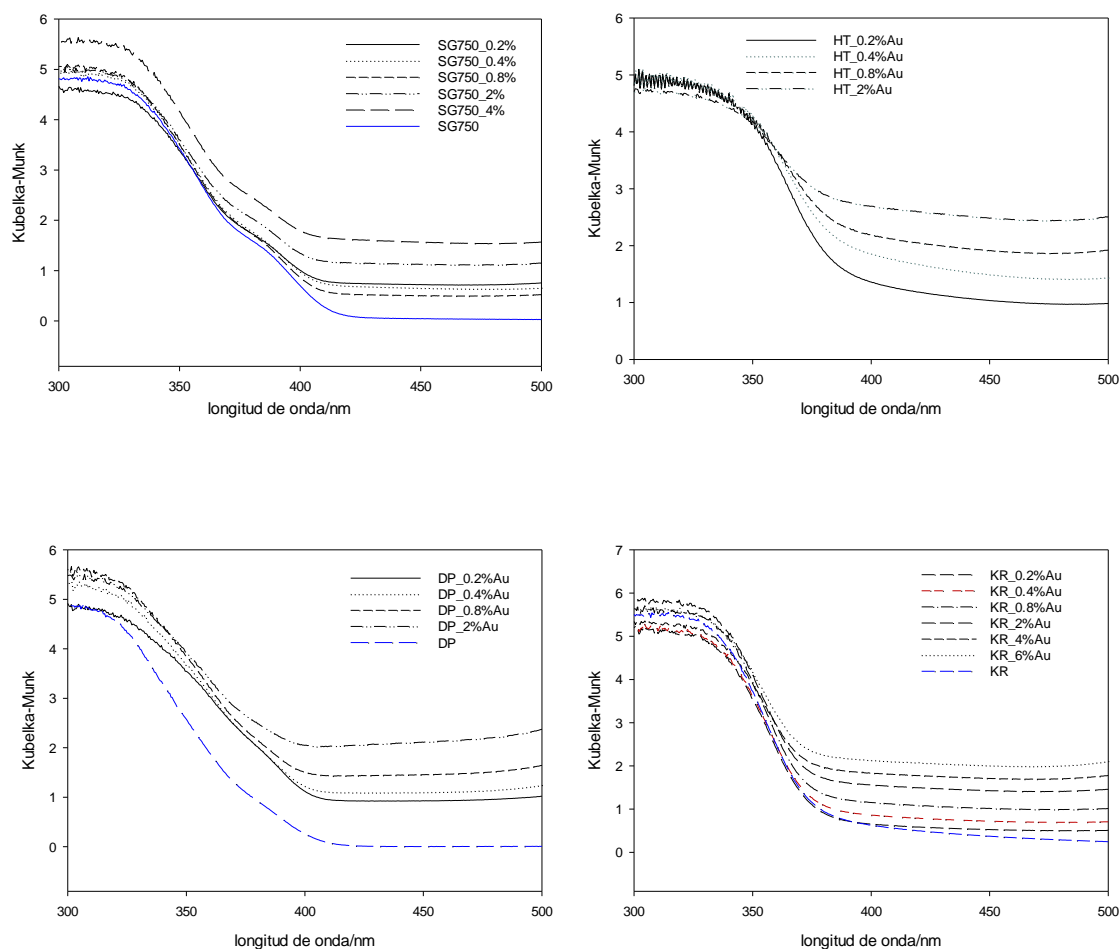


Figura 4.17. Espectros de reflectancia difusa de **SG750**, **HT**, **DP** y **KR** fotodepositados con Au a 0.2, 0.4, 0.8, 2 y 4% wt.

En la **Figura 4.17** se muestran los resultados del espectro de reflectancia difusa para las distintas series de fotocatalizadores a distintas cargas de Au. En todas las muestras se observa un desplazamiento de la absorción a la región de luz visible con una banda ancha que se centra en torno a 550 nm, provocado por la presencia de las nanopartículas de oro en la matriz del fotocatalizador, atribuido a la resonancia de los plasmones superficiales de Au, muy similares a los encontrados en otros fotocatalizadores²⁰³. Esta banda es muchos más evidente en los fotocatalizadores **HT**, **DP** y **KR**. Tanto en el **DP** como en el **HT**, se aprecia claramente el aumento de esta banda incluso a porcentajes de oro de 0.2% wt. Sin embargo, este hecho es más difícil de

observar en **KR**. Para los fotocatalizadores **HB**, **SG400** y **SG750** este hombro a 550 nm no resulta tan evidente como en el resto, y es el **HB** en el que parece afectar menos la presencia de Au.

4.8 Producción de Hidrógeno e intermedios de la foto-oxidación.

En este capítulo se estudia la eficiencia en la producción de H₂ variando la cantidad de platino y oro fotodepositada en la superficie de los fotocatalizadores comerciales y sintetizados. Cabe destacar que en general la producción de H₂ con partículas metálicas en superficie supera en dos órdenes de magnitud la de los fotocatalizadores sin Pt, que ya fue descrita en el capítulo anterior de esta Memoria de Tesis Doctoral, lo cual parece concordar con lo descrito por otros autores como Cui et al.²²⁰. En la **Tabla 4.5** se han comparado los resultados de la bibliografía entre fotocatalizadores fotodepositados mediante el mismo método y con porcentajes similares de Pt, observándose que los resultados coinciden prácticamente en el mismo orden de magnitud. De los resultados se deduce que el metanol actúa como un buen dador de electrones así como que las partículas de Pt catalizan eficientemente la reacción de producción de H₂.

Tabla 4.5. Comparación entre las producciones obtenidas para fotocatalizadores de TiO₂ fotodepositados con Pt.

Fotocatalizador	Tasa de producción de H ₂ (mmol · h ⁻¹ · g ⁻¹)
<i>Pt TiO₂ 0.5%*</i>	7.750
<i>Pt TiO₂ 1%*</i>	18.600
<i>HB 1%Pt</i>	12.185
<i>KR 0.5%Pt</i>	11.495

**(Chiarello)*¹⁰

En general, la tasa de producción de H₂ aumenta a medida que aumenta el contenido de Pt en el fotocatalizador modificado. Este aumento en la producción alcanza un máximo a partir del cual se observa un decrecimiento²²¹. Para el caso de los fotocatalizadores comerciales la producción resultó mayor que la de los sintetizados (**Figura 4.18**). Entre los sintetizados el fotocatalizador que mejores resultados obtuvo fue el **SG750**. De entre los tres fotocatalizadores sintetizados a 0.5% en peso de Pt, los resultados son muy parecidos, encontrándose entre un intervalo de 1150 y 1300 $\mu\text{moles}\cdot\text{h}^{-1}$. Sin embargo a porcentajes mayores las diferencias se hacen muy evidentes. **SG400** presenta un producción ligeramente mayor entre el contenido del 0.5 % y el 1.0% de Pt, y aumentando en un 2.1% llegando a alcanzar los 1505 $\mu\text{moles}\cdot\text{h}^{-1}$. Esto traducido en eficiencia cuántica representa un valor de un 17.1% QE. (**ec. 2.6**). Para el caso del fotocatalizador **SG750** la producción aumenta sensiblemente cuando se pasa de 0.5% a 1.0% de Pt permaneciendo prácticamente invariable en las muestras con un 2.1% de Pt, aproximadamente en el entorno de 1846 $\mu\text{moles}\cdot\text{h}^{-1}$ (20.99% QE). En el caso del fotocatalizador **HT** el comportamiento es opuesto a los casos anteriores, decreciendo la cantidad de H₂ producida a medida que se va aumentando la carga de Pt en su superficie, cayendo desde 1306 $\mu\text{moles}\cdot\text{h}^{-1}$ (14.86%QE) con una carga de 0.5% de Pt hasta 799 $\mu\text{moles}\cdot\text{h}^{-1}$ (9.09%QE) para el 2.1%.

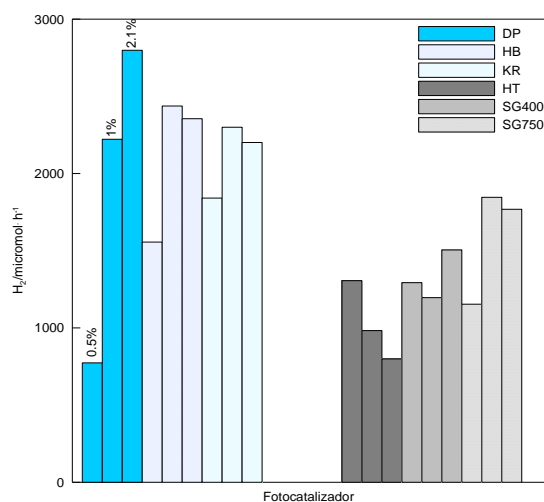


Figura 4.18. Representación de las producciones de H₂ de los fotocatalizadores **DP, HB, KR, HT, SG400** y **SG750** fotodepositados con diferentes porcentajes de Pt.

En los fotocatalizadores comerciales **KR** y **HB** la producción de H₂, ver **Figura 4.18**, aumenta desde el porcentaje 0.5% de Pt hasta el 1.0% volviendo a decaer ligeramente en el máximo (2.1%) alcanzando valores máximos de 2300 $\mu\text{moles}\cdot\text{h}^{-1}$ (26.16% QE) y 2437 $\mu\text{moles}\cdot\text{h}^{-1}$ (27.72% QE) respectivamente. La producción del fotocatalizador **DP** aumenta gradualmente hasta el porcentaje máximo de Pt (2.1%) donde también alcanza el máximo valor de producción de H₂ de entre todos los fotocatalizadores analizados en este capítulo, llegando a los 2798 $\mu\text{moles}\cdot\text{h}^{-1}$ (31.83 % QE).

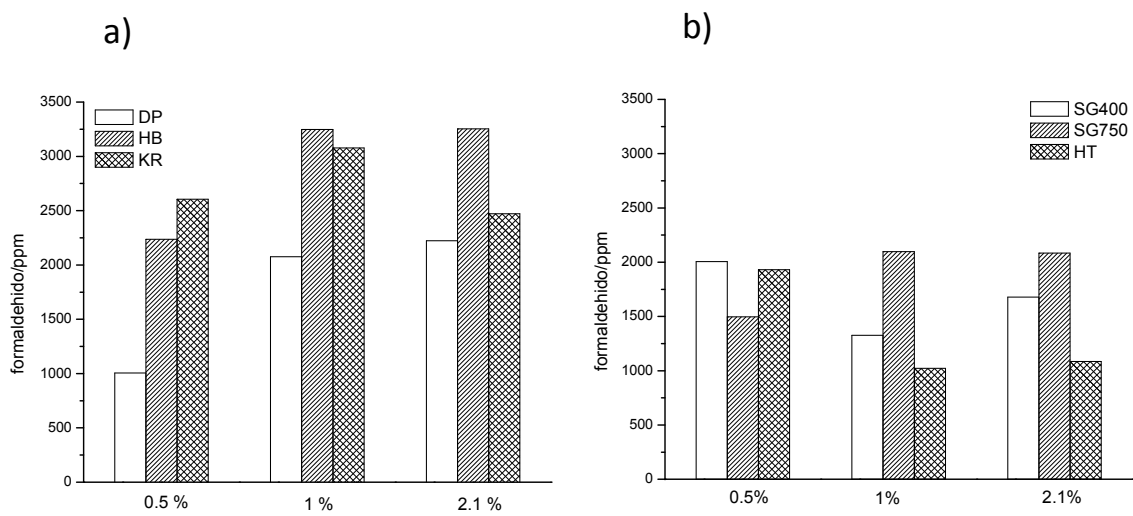


Figura 4.19. Concentraciones de formaldehído después de ocho horas de actividad de los fotocatalizadores comerciales a) y sintetizados b) con diferentes porcentajes de carga de Pt.

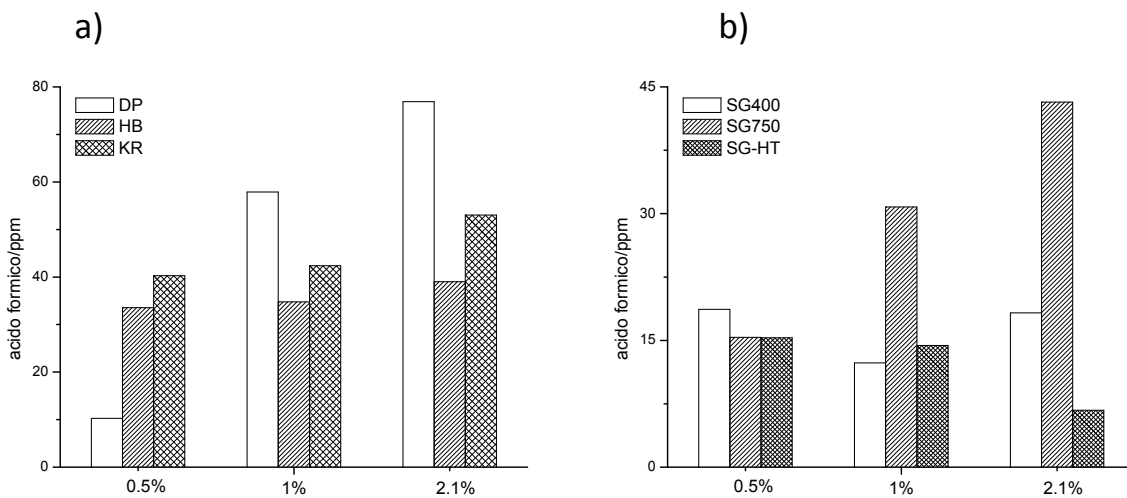


Figura 4.20. Concentraciones de ácido fórmico después de 8 horas de actividad de los fotocatalizadores comerciales a) y sintetizados b) con diferentes porcentajes de carga de Pt.

Los intermedios procedentes de la fotooxidación del metanol, como agente de sacrificio, y de acuerdo con la literatura son el formaldehído, el ácido fórmico y el CO₂. Las concentraciones medidas de ambos productos fueron mucho más elevadas que en caso de los fotocatalizadores sin fotodepositar. En las **Figuras 4.19 y 4.20** se presentan las cantidades de formaldehído y ácido fórmico cuantificadas respectivamente, tras haber sido analizadas las suspensiones líquidas del fotorreactor posteriores a los experimentos de fotoactividad de ocho horas. En la **Figura 4.19 a)** se presentan las concentraciones de formaldehído para los fotocatalizadores comerciales, las cuales siguen la misma tendencia que se analizó para la producción de H₂ en la **Figura 4.18**. Es decir, en aquellos ensayos donde se produce un aumento en la producción de H₂, también se produce un incremento en la concentración de formaldehído. Sin embargo, y a pesar de que el máximo productor de H₂ resultó ser **DP**, las máximas concentraciones de formaldehído se cuantificaron para **HB** y **KR**. Lo contrario sucede para el ácido fórmico **Figura 4.20 a)**, donde en **DP** es donde se registran los máximos sobre todo para las dos mayores porcentajes de carga de Pt al compararlos con los obtenidos para **HB** y **KR**. Esto podría sugerir que la oxidación de formaldehído a ácido fórmico resulta más eficiente en el fotocatalizador **DP** a más altos porcentajes de Pt, mientras que en los otros dos fotocatalizadores comerciales se acumula más contenido del aldehído. En general, las concentraciones de formaldehído y ácido fórmico para los fotocatalizadores sintetizados (**ver Figuras 4.19 b)** y **4.20 b)**) siguen la misma tendencia que en el caso de la producción de H₂. El fotocatalizador **SG750** aumenta la concentración de ácido fórmico a medida que aumenta la fotodeposición de Pt sobre su superficie, mientras que para el formaldehído las concentraciones permanecen constantes para las cantidades de 1.0% y 2.1% de Pt, lo cual podría indicar una preferencia oxidativa del formaldehído hacia el ácido fórmico, opuesta a la del metanol a formaldehído a altas deposiciones de partículas de metal.

Para todos los fotocatalizadores, tanto sintetizados como comerciales existe una caída en el valor del pH. Esta caída es explicada por *Hameed et al.*²²², y en dicho estudio nunca supera las 1.5 unidades tras ocho horas de producción. Con respecto al TOC, no

existen evidencias de un descenso en su valor, debido a las condiciones iniciales de elevada concentración del agente de sacrificio. Trabajamos en situación de exceso de agente de sacrificio.

Tras un intenso análisis de las características de los fotocatalizadores empleados y fotodepositados con Pt y Au, en este capítulo, y los resultados en la producción de H₂, mediante la adición de un agente de sacrificio que ha permanecido invariable en concentración, se deduce que la naturaleza y estructura del TiO₂ inicial es importante para, *a posteriori*, estudiar los efectos que produce la modificación de su superficie mediante la fotodeposición de pequeñas partículas de Pt y de Au. No se puede reseñar una carga óptima y concreta de Pt o Au cuya mejora o inhibición de la fotoactividad pueda ser extrapolada a todos los semiconductores de TiO₂ debido a la diversidad de características que presentan los fotocatalizadores. El incremento en la eficiencia fotocatalítica de un semiconductor de TiO₂ es explicada en la literatura atendiendo a tres claves fundamentales como son: La mejora debida a la disminución en la tasa de recombinación e⁻/h⁺, el aumento de la absorción en la región del visible traducida en la separación de los electrones de la banda de valencia hacia la de conducción y un incremento en la densidad superficial de los estados Ti³⁺ que tal y como reporta Sakhtivel et al.²²³ juegan un papel fundamental en la adsorción del agente de sacrificio (asociado probablemente a vacantes y defectos superficiales). En el caso del reformado fotocatalítico pueden ser perfectamente aplicables, sobre todo, en lo que se refiere a la adsorción del metanol sobre la superficie del fotocatalizador. Sin embargo, cualquier ruta cinética que lleve a la formación de oxígeno y que pudiera facilitar la fotoactivación, provocaría la inhibición en términos de la producción de H₂, puesto que el oxígeno competiría con los protones en la reducción a partir de los fotoelectrones generados. En nuestro caso, tanto la muestra **SG750** como la **DP** sin modificar presentan el mayor índice en vacantes de oxígeno, 1.76 y 1.89 respectivamente en las relaciones atómicas O y Ti. Es decir, en estas muestras habría una más que probable acumulación superficial de estados Ti³⁺. Estas características, pueden asociarse a la elevada eficiencia en la fotooxidación del agente de sacrificio, que presentan estas muestras, dado que se incrementaría las posibilidades de

adsorción-disociativa del metanol en estos defectos superficiales, provocando la correspondiente elevación en la tasa de producción de hidrógeno que muestran estos fotocatalizadores fotodopados con Pt.

Por otro lado, se han dado varias explicaciones en la bibliografía para el descenso de la producción de H₂ a medida que aumenta el porcentaje en peso de metales. La primera, ya mencionada anteriormente se basa en la posibilidad de que las partículas de Pt ocupen los centros de fotooxidación del metanol ²²⁴. Otras posibles explicaciones a este fenómeno son que las partículas de Pt actúen como centros de recombinación de pares electrón-hueco dispersos sobre la superficie del fotocatalizador ^{208,225,226}, los centros de adsorción del agente de sacrificio disminuyen y, por último, que se produzca una reducción en la absorción de luz ultravioleta ²²⁷. Ya se ha comentado que el porcentaje óptimo de carga de Pt resulta diferente para cada fotocatalizador. Parece que para **HB**, **KR** y **SG750** se encuentra entre el 1.0 y el 2.1%, para **DP** y **SG400** sobre 2.1% y para **HT** por debajo de 0.5%. **HB** y **KR** son los fotocatalizadores con mayor área superficial, la cual incrementa ligeramente debido a la presencia de Pt (más en el caso de **HB**), pero en ningún caso se ve afectada la porosidad o la hidroxilación de la superficie de manera significativa. La presencia del metal forma agregados de tamaños mayores. Tanto la producción de H₂ y, de manera lógica, sus intermedios de la fotooxidación aumentan notablemente con respecto a los fotocatalizadores sin modificar. La tendencia a aumentar para luego decaer ligeramente, en los niveles medidos de H₂ y formaldehído en **HB** y **KR** es la misma a medida que el contenido en Pt aumenta. La concentración de formaldehído encontrada a 0.5% en peso es ligeramente superior para la serie de **KR** y ligeramente superior también en los otros porcentajes para la serie de **HB**. Sin embargo la concentración de ácido fórmico más alta corresponde a la serie **KR**.

El fotocatalizador **HT** tiene características estructurales similares a **KR** y **HB**, debido a su elevada área superficial y a su composición formada enteramente por cristales de anatasa, aunque muestra una tendencia muy diferente en lo que a la producción de H₂ se refiere. Para **HT** la producción de H₂ mejora considerablemente con la presencia de Pt respecto a su forma sin modificar, aunque su óptimo de carga parece ser el

porcentaje más bajo 0.5% y su eficiencia disminuye a medida que se aumenta la carga de Pt sobre su superficie. El hecho de que posea un área superficial elevada superior a los 200 m²·g⁻¹ hace inviable la explicación de un exceso de Pt en su superficie. Sin embargo aunque la porosidad disminuye un poco con la presencia de Pt el volumen de poro es la mitad que el medido en **HB** y **KR** además de que el tamaño de los agregados en la suspensión acuosa es elevado, lo cual podría traducirse en una caída del área efectiva. La superficie del **HT** no se encuentra hidroxilada como en el caso de **HB** y **KR**, sin embargo la absorción de la radiación para la serie **HT** se ve sensiblemente modificada comparada con la de otros fotocatalizadores, al entrar en juego las partículas de Pt. La absorción resulta directamente proporcional al contenido de Pt en su superficie.

SG400 también presenta una formación 100% anatasa y su producción de H₂ aumenta notablemente desde 0.5 wt. % Pt to 2.1 wt.% Pt sin llegar a alcanzar las altas producciones de **HB** y **KR** a pesar de dicha cristalinidad. El hecho de que su área superficial sea casi tres veces menor que la de **HB** y **KR** puede ser la razón principal de su baja fotoactividad.

DP y **SG750** son definitivamente los fotocatalizadores más fotoactivos de los estudiados en este capítulo, de los comerciales y sintetizados respectivamente. A diferencia de los demás fotocatalizadores tienen rutilo en su composición cristalina y presentan una composición muy similar de aproximadamente 70:30 (Anatasa:Rutilo) lo que se ha aceptado como uno de los más fotoactivos. De estos dos fotocatalizadores, **DP** obtuvo la máxima producción de H₂ que presenta un área entre dos y tres veces superior a la exhibida por **SG750** y sus hidroxilos aislados persisten a la fotodeposición del Pt.

A la vista de los resultados obtenidos se estableció la siguiente serie decreciente en base a la producción obtenida:

DP (2.1%)>HB(1%)>KR(1%)>SG750(1%)>SG400(2.1%)>HT(0.5%)

Como se mencionó con anterioridad, para los fotocatalizadores fotodepositados con oro se utilizó otro cromatógrafo descrito en el capítulo de Materiales, instrumentos y 150

metodología. Por ello se realizó una nueva curva de calibrado con el fin de traducir los resultados de áreas a flujo de producción de H₂.

Para el caso del Au los resultados de producción H₂ para los distintos fotocatalizadores, comerciales y sintetizados, se muestran en la **Figura 4.22.**, a las distintas cargas de Au fotodepositado. Se aprecia como en los fotocatalizadores comerciales, el fotocatalizador **KR** destaca en producción de H₂ sobre el resto, en todo el intervalo de Au fotodepositado estudiado, con un máximo de producción de 1542.9 μmoles en 3.5 horas para un 0.8% wt. de Au. El **HB** es el siguiente fotocatalizador en producción de H₂, con un máximo en 0.8% wt de Au con 818.75 μmoles. De los fotocatalizadores comerciales, el que obtuvo una producción de H₂ más baja fue el **DP** con un máximo a 0.4% wt., de 363.9 μmoles y un valor similar de 352.68 μmoles para el 0.8%wt. En cuanto, a los sintetizados, el que más actividad presenta es el **SG750** al 2% wt. Au que alcanzó un valor de 723.1 μmoles de H₂ tras 3.5 horas. Para el **SG400** y el **HT** obtenemos un máximo de producción al 0.4% wt. 522.52 y 512.85 μmoles respectivamente.

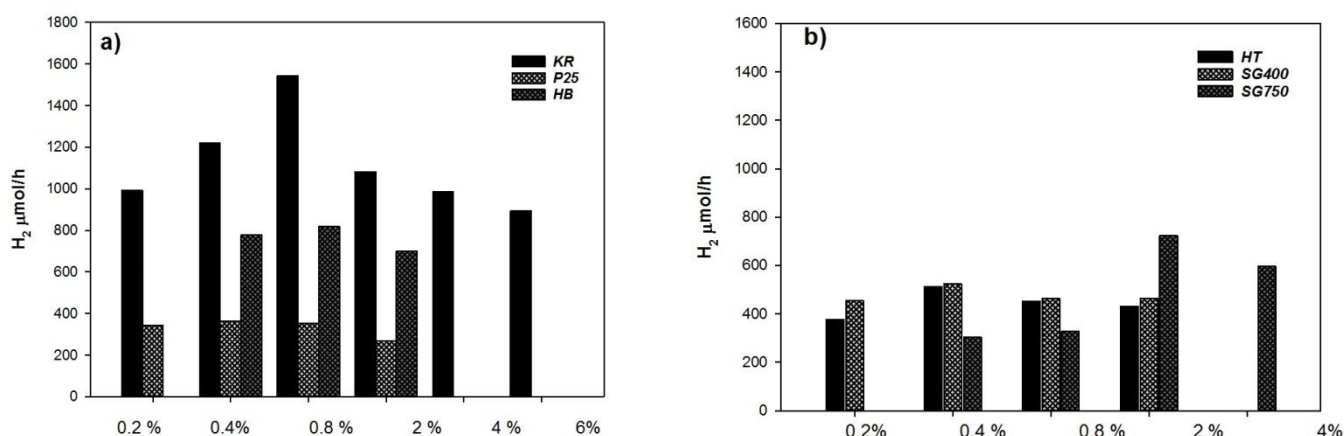


Figura 4.21. Producción de H₂ de los fotocatalizadores comerciales a) y sintetizados b) con diferentes porcentajes de carga de Au.

Los principales intermedios generados en la reacción de producción de H₂ a partir del metanol son el formaldehído, fórmico y el CO₂^{194,217,228,229}. Se puede apreciar en la

Figura 4.22, como el intermedio principal en todos los fotocatalizadores es el formaldehído. En el caso de **KR** se aprecia una disminución de la concentración de formaldehído a medida que aumenta la carga de Au, siendo la concentración máxima de éste, de 1038 mg·L⁻¹ a 0.2% Au wt. Para el resto de los fotocatalizadores comerciales la producción de formaldehído prácticamente es muy similar a todas las cargas de Au utilizadas oscilando entre los 183 y 293 mg·L⁻¹. El ácido fórmico por su parte se encuentra en menores concentraciones, pero sí resulta significativo que su comportamiento es similar a la tendencia de la producción de H₂ a medida que ésta aumenta también lo hace la concentración de ácido fórmico. Para el caso del ácido fórmico, el máximo de producción lo tenemos en 0.8% wt de Au con 547 mg·L⁻¹ para **KR**, este coincide con el máximo de producción de H₂. Para el **DP** tenemos una producción de fórmico menor, de 75.5 mg·L⁻¹ a 0.4% wt. de Au, que también coincide con su máximo de producción de H₂. Para **HB** tenemos una concentración de 285 mg·L⁻¹ en 0.4% wt. de Au, pero en este caso, no coincide con el máximo de producción de H₂, en este caso la concentración de ácido fórmico disminuye a medida que aumenta la carga de Au depositada.

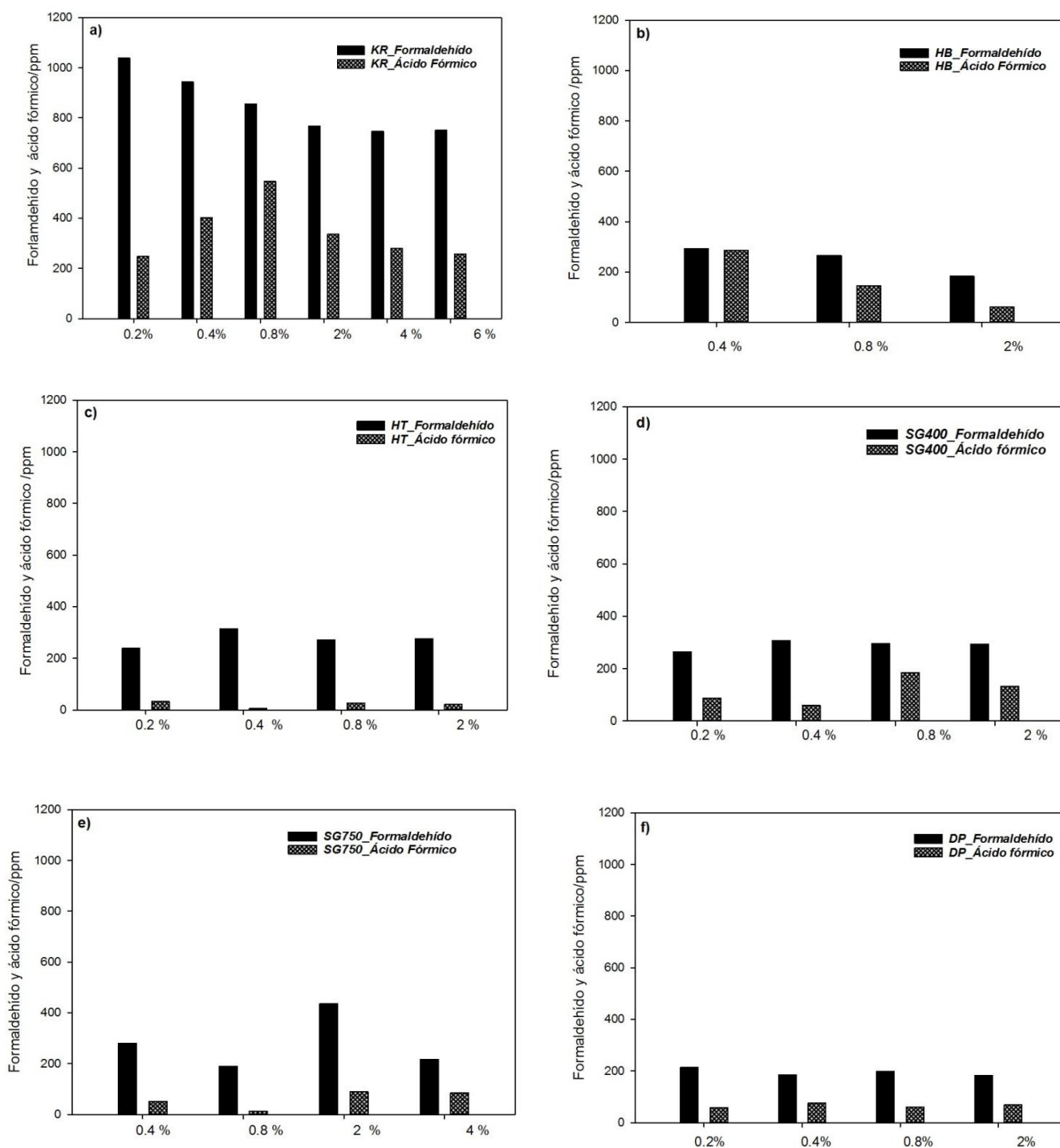


Figura 4.22. Producción de intermedios formaldehído y ácido fórmico para los fotocatalizadores KR, HB, HT, SG400, SG750 y DP.

La concentración de formaldehído para los catalizadores sintetizados fue muy similar a la encontrada en **HB** y **DP**. Así pues, La mayor concentración fue para **SG750** al 2% Au wt. con 436.5 mg·L⁻¹. Para **SG400** y **HT** se obtuvieron 306.6 mg·L⁻¹ y 313.6 mg·L⁻¹, respectivamente, para una carga en ambos de 0.4% Au wt. Estos máximos coincidían con la mayor concentración de H₂ en los distintos fotocatalizadores. Para el ácido fórmico se obtuvieron concentraciones de 184.9, 88.7 y 32.6 mg·L⁻¹ para los fotocatalizadores **SG400** 0.8% Au wt., **SG750** 2% Au wt. y **HT** 0.2% Au wt., respectivamente.

En cuanto a la generación de CO₂, los resultados se muestran en la **Figura 4.23**. Se puede apreciar como el CO₂ se forma en concentraciones similares tanto para los fotocatalizadores comerciales como los sintetizados. Se observa cómo es el **DP** el fotocatalizador que mayores concentraciones ha generado a 0.4 y 0.8 % de Au wt. Para el **KR** existe prácticamente una distribución muy similar a la obtenida tanto en producción de H₂, como en formación de los distintos intermedios. En el caso de **HB** el aumento de CO₂ coincide con el aumento de la carga de Au.

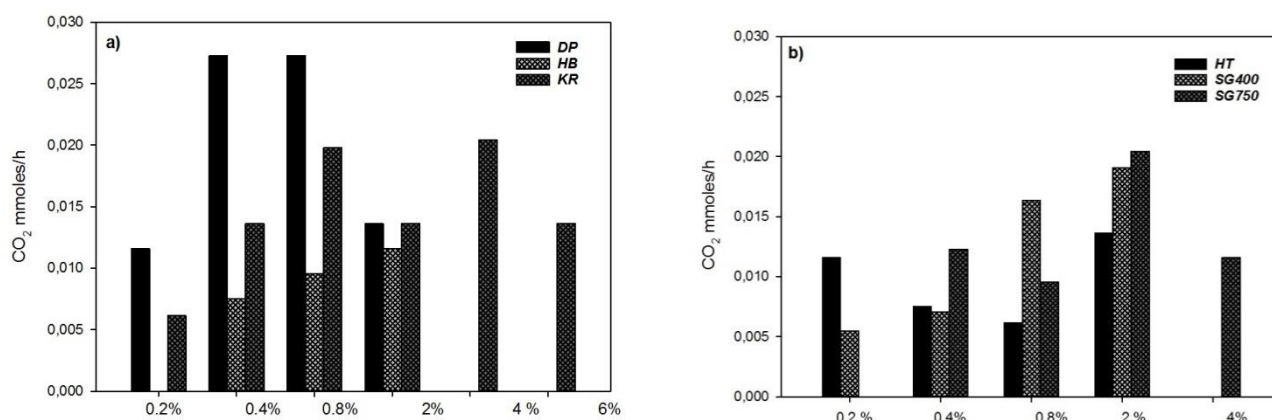


Figura 4.23. Flujo molar de CO₂ de los experimentos con los distintos catalizadores a) comerciales y b) sintetizados, a pH 5, MeOH al 25% v/v (V=75 mL) con 1g·L⁻¹ catalizador, 3.5 horas reacción.

Para los fotocatalizadores sintetizados, se aprecia como la máxima producción de CO₂ la tenemos en al 2% Au wt., en todos los fotocatalizadores. En el caso del **SG750** la máxima generación de CO₂ coincidió con la máxima producción de H₂.

Según distintos autores la reacción involucrada en la formación de CO₂, está muy influenciada por el valor de pH de la suspensión.²³⁰

En definitiva, tal y como ocurre con el Pt, se observa como la producción de H₂ aumenta hasta dos órdenes de magnitud cuando se fotodepositan partículas de Au sobre la superficie de los fotocatalizadores, siendo en general menores las producción que en el caso del Pt. Una posible explicación puede deberse a que las nanopartículas de oro juegan un importante papel sobre los sumideros de electrones, ralentizando o impidiendo la recombinación de los pares electrón-hueco, además de ofrecer nuevos sitios activos que implicarían un incremento sustancial del rendimiento de producción de H₂.

A la vista de los resultados, la producción máxima para los distintos catalizadores que se obtuvo sigue la siguiente relación general:

$$\mathbf{KR(0.8\%)} > \mathbf{HB(0.8\%)} > \mathbf{SG750(2\%)} > \mathbf{SG400(0.4\%)} > \mathbf{HT(0.4\%)} > \mathbf{DP(0.4\%)}$$

Los resultados obtenidos mostraron como el aumento de la carga de Au fotodepositado mejora la generación de H₂ de los catalizadores. En los fotocatalizadores comerciales (**DP**, **KR** y **HB**) y los sintetizados (**SG400** y **HT**) la carga óptima oscila entre el 0.4-0.8% de Au wt. En cambio **SG750** obtuvo su máxima producción cuando se alcanzó el 2% de Au wt.

4.9 Conclusiones

La deposición de partículas de Pt en la superficie de los fotocatalizadores no afecta a su composición de fases, permaneciendo inalterado el porcentaje de cristales de anatasa y/o rutilo de cada semiconductor.

Dichas partículas de Pt parecen influir ligeramente en la absorción de energía en la región del visible, lo que ha sido confirmado mediante análisis de reflectancia difusa.

La producción de H₂ aumenta en dos órdenes de magnitud con respecto a los fotocatalizadores sin modificar, siendo los comerciales ligeramente más productivos que los sintetizados en este estudio. El fotocatalizador más productivo resultó ser **DP** con un porcentaje de Pt del 2.1% y llegando a alcanzar los 2800 $\mu\text{moles}\cdot\text{h}^{-1}$, en lugar de **KR**, único fotocatalizador dopado con átomos de C en su estructura y máximo productor entre los fotocatalizadores sin modificar analizado en el capítulo anterior. Dicho fotocatalizador **DP** consta de un ratio determinado de las dos fases cristalinas, anatasa y rutilo. Además, el hecho de esta alta productividad podría achacarse a la continua presencia de hidroxilos aislados incluso a altas cargas de Pt en su superficie, a su considerable incremento en la porosidad a medida que aumenta la presencia de Pt y su tres veces mayor área superficial con respecto a por ejemplo el **SG750**. Éste último sigue resultando ser un fotocatalizador competitivo, ya que a pesar de tener un área superficial menor que éste último registra producciones de 1846 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ a 1.0 wt. % Pt, comparado con los 2222 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ de **DP**.

El efecto del Pt en la producción de H₂ fue diferente para cada fotocatalizador concluyendo que las características de la estructura del TiO₂ base son fundamentales, teniendo en cuenta que determinar el papel exacto que juega cada una de estas particulares características resulta difícil de determinar.

La producción de H₂ a partir de fotocatalizadores fotodepositados con Au mostró una alta actividad de hasta dos órdenes de magnitud mayor, respecto a los estudios con fotocatalizadores no depositados aunque menores que la obtenidas en los fotocatalizadores fotodepositados con Pt. La mayor producción de H₂ se observó en KR en todo el rango de Au estudiado. Esto podría deber a varias causas, como son el tener una composición íntegra de anatasa, un área superficial grande, un tamaño de partículas de oro pequeñas y una distribución homogénea de dichas partículas en su superficie. En el caso de los fotocatalizadores con fase anatasa/rutilo, se obtuvo una mayor producción con el fotocatalizador sintetizado **SG750** al 2% wt. de Au con 723.1

μmoles de H₂, superior al fotocatalizador comercial **DP** en todo su rango de Au fotodepositado estudiado. En este caso, es fundamental tanto el tamaño de los cristales de las fases cristalinas como de las partículas de Au. Los principales intermedios de degradación del metanol encontrados fueron el formaldehído y en menor medida el fórmico y el CO₂. La baja formación tanto del fórmico como del CO₂ podría estar limitada por el uso de pH ácido y por impedimento cinético debido a las partículas de Au.

El análisis de los resultados derivados de este capítulo se recogen en dos publicaciones tales como son:

“Production of hydrogen by water photo-splitting over commercial and synthesised Au/TiO₂ catalysts” J.A. Ortega Méndez, Cristina R López, E Pulido Melián, O González Díaz, J.M. Doña Rodríguez, D. Fernández Hevia, M. Macías, Applied Catalysis B: Environmental y **“Hydrogen production using Pt-loaded TiO₂ photocatalysts”** E. Pulido Melián*, Cristina R. López, A. Ortega Méndez, O. González Díaz, M. Nereida Suárez, J.M. Doña Rodríguez, J.A. Navío, D Fernández Hevia, International journal of hydrogen energy.



5. Estudio comparativo de diferentes alcoholes en la producción de Hidrógeno con fotocatalizadores

5 Estudio comparativo de diferentes alcoholes en la producción de H₂ con fotocatalizadores fotodepositados con Pt al 2.1% wt.

Tras los experimentos realizados en el Capítulo 4 de esta memoria de Tesis, queda patente la influencia de la deposición de partículas metálicas de Pt en la superficie de los fotocatalizadores en la actividad fotocatalítica para la producción de H₂. A pesar de las características estructurales particulares de cada fotocatalizador se concluyó la influencia de dicho cocatalizador incrementando la productividad en la formación de H₂. En este capítulo se hará un estudio intensivo sobre dos tipos de fotocatalizadores, uno comercial, el Kronos vlp7000 (**KR**) fotodepositado con partículas de Pt al 2.1% y otro sintetizado como es el **SG750**, también fotodepositado al 2.1 % con Pt..Ambos fotocatalizadores son sometidos al mismo proceso de reformado fotocatalítico que se ha venido realizando durante este trabajo, aunque se procede a variar los agentes de sacrificio, además de otros parámetros, con objeto de estudiar su productividad generando H₂.

Se han elegido **KR** y **SG750** como muestras representativas de las dos tandas de fotocatalizadores que hemos seleccionado de entre los comerciales y sintetizados.**KR** ha sido elegido de entre los fotocatalizadores comerciales por ser uno de los que mejores resultados ha presentado tal y como se presenta en el capítulo 4 y por poseer en su estructura átomos de C, que, *a priori*, le confiere la posibilidad de mostrar actividad fotocatalítica en el rango del visible, dado que sus fabricantes, de acuerdo con la patente¹³⁷, garantizan esta cualidad de absorción en la región del visible, del espectro solar, por parte del material. Este hecho será probado como parte del proceso experimental de este trabajo. Por su parte, **SG750** es uno de los fotocatalizadores sintetizados en el laboratorio que mejores resultados ha dado también en la producción de H₂.

Los agentes de sacrificio testados han sido metanol, etanol, etilenglicol y glicerol en un proceso de producción de hidrógeno realizado en un reactor de flujo continuo. El proceso se ha mantenido en seguimiento continuo durante 3.5 horas. Muchas de estas sustancias orgánicas han sido elegidas como agentes de sacrificio, dada su importante derivada como residuos industriales que son, tal y como se describió en el apartado de Introducción de esta memoria. Este hecho entronca con la filosofía de revalorización de un residuo industrial, minimizando los efectos de su acumulación y transformándolo, u obteniendo a partir de éste, un producto de valor como puede ser un portador de energía como el hidrógeno.

El objetivo de este capítulo es, por tanto, estudiar la actividad fotocatalítica, tanto de **KR** como de **SG750** fotodepositados con partículas de Pt, en la producción de H₂ mediante un análisis de optimización de diversos parámetros como son la carga de fotocatalizador, el pH, la naturaleza y concentración de agente de sacrificio. La reutilización de ambos fotocatalizadores también es estudiada, tal y como se explicará con más detalle, y será comparada con otros fotocatalizadores comerciales, como son Evonik P25 (**DP**) y el Hombikat UV-100 (**HB**). **KR** también es sometido a experimentos bajo radiación solar.

Tanto **KR** como **SG750** ya fueron caracterizados con anterioridad en el capítulo 4, sin embargo, se muestran, a continuación, y a modo de resumen unas tablas que contienen la información de ambos fotocatalizadores sin partículas de Pt fotodepositadas en su superficie y con una carga del 2.1 % a modo de comparación.

Tabla 5.1. Características del fotocatalizador **KR** sin fotodepositar y al 2.1% de Pt²³¹.

<i>Fotocatalizador</i>	<i>%anatasa</i>	<i>anatasa/nm</i>	<i>band-gap/eV</i>	<i>S_{BET}/m²·g⁻¹</i>	<i>Volumen de poro cm³·g⁻¹</i>
<i>KR</i>	100	7	3.24	258.60	0.392
<i>KR 2.1% Pt</i>	100	8.01	3.20	280.65	0.407

Ya se había destacado, con anterioridad, el elevado valor estimado para el área superficial que presenta el fotocatalizador **KR** (258.60 m²·g⁻¹) (ver **Figura 5.1**) y cómo la

fotodeposición de partículas de Pt eleva ligeramente este valor hasta $280.65 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. También el volumen de poro se ve incrementado ligeramente, tal y como se discutió en el capítulo 4. También el valor del band gap se ve modificado por la presencia de las partículas metálicas, traduciéndose en un aumento de la absorción de radiación en el rango del visible debido al Pt tal y como se puede observar en la **Figura 5.2 a)** y coincidiendo con otros autores ²³². La estructura cristalina permanece inalterada tal y como se vislumbra e la **Tabla 5.1** y en la **Figura 5.2 b)**. Este desplazamiento hacia el “rojo” no debe ser considerado como comportamiento intrínseco asociado a cambios en la estructura cristalina del TiO₂ (anatasa), sino a la presencia de elementos absorbentes de la radiación provocados por la presencia de los aglomerados metálicos superficiales (posible presencia de plasmones).

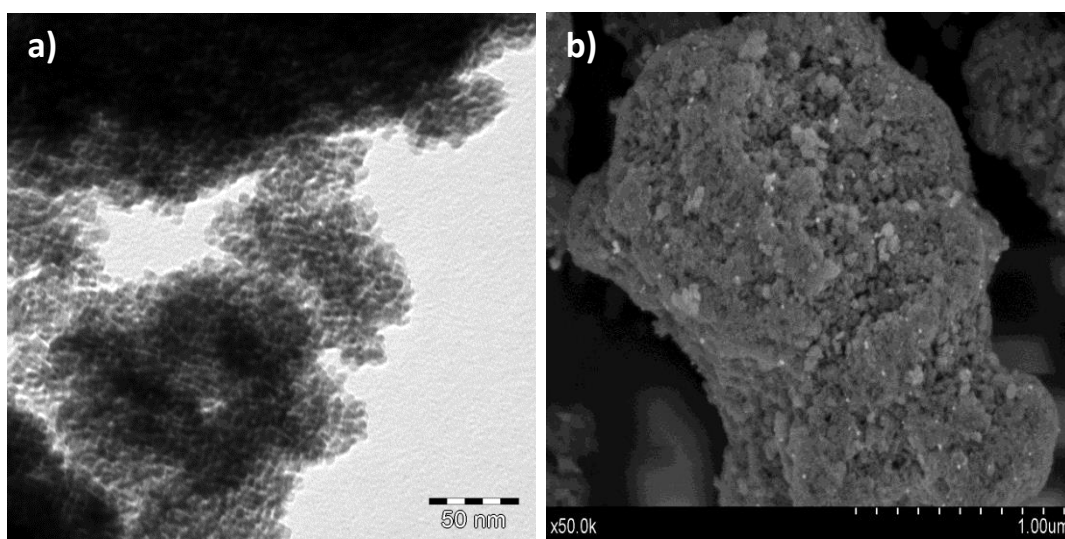


Figura 5.1. a) Imagen obtenida por TEM del fotocatalizador **KR** sin partículas de Pt. b) Imagen de SEM de **KR** con partículas de Pt, fotodepositadas en su superficie al 2.1%wt.

En la **Tabla 5.2** se muestran los datos más relevantes de la caracterización del fotocatalizador **SG750**, donde se observa, un pequeño valor del área específica que se corresponde con el elevado tamaño promedio de la partícula. También se observa que,

tras la deposición de partículas de Pt, se produce un ligero aumento en el valor de su superficie específica, aunque una disminución en el valor del volumen de poro (Ver **Figura 5.2.**). El valor del band gap disminuye ligeramente, lo cual es de esperar debido al efecto que ya mencionan otros autores que produce la fotodeposición de partículas metálicas produciéndose un aumento de la absorción de la radiación en el rango del visible ¹⁸⁹, desplazamiento hacia el “rojo” que no debe asociarse a ningún cambio intrínseco en la estructura de las fases cristalinas predominantes en este fotocatalizador.

Tabla 5.2. Características del fotocatalizador **SG750** sin fotodepositar y al 2.1% wt. de Pt²³¹.

<i>Fotocatalizador</i>	<i>%anatasa</i>	<i>anatasa/nm</i>	<i>band-gap/eV</i>	<i>S_{BET}/m²·g⁻¹</i>	<i>Volumen de poro cm³·g⁻¹</i>
<i>SG750</i>	73	45.46	3.10	15.2	0.102
<i>SG750 2.1% Pt</i>	72	44.86	3.01	17.94	0.073

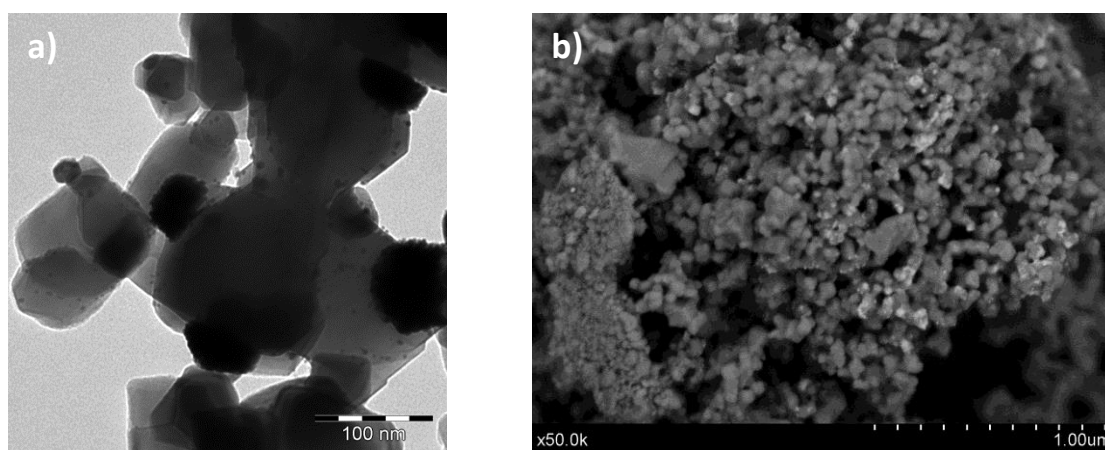


Figura 5.2. a) Imagen obtenida por TEM del fotocatalizador **SG750-2.1wt% Pt** e imagen de SEM de **SG750-2.1wt. Pt**.

5.1 Actividad fotocatalítica de Kronos vlp 7000 (KR)

Metanol :

Como se recogió en el capítulo 4, el metanol es uno de los agentes de sacrificio que mejores resultados de productividad presenta^{42,233-236}, en la actividad fotocatalítica con TiO₂ para la producción de H₂. Este es el primer agente de sacrificio elegido para este estudio de entre otros que se estudiarán más adelante.

La concentración del agente de sacrificio⁹⁸, el valor del pH⁹⁵ y de la carga del catalizador son factores importantes que influyen en la producción de H₂, es por ello, que estos parámetros se sometieron a estudios de optimización en relación a la actividad fotocatalítica. (Ver Figura 5.3)

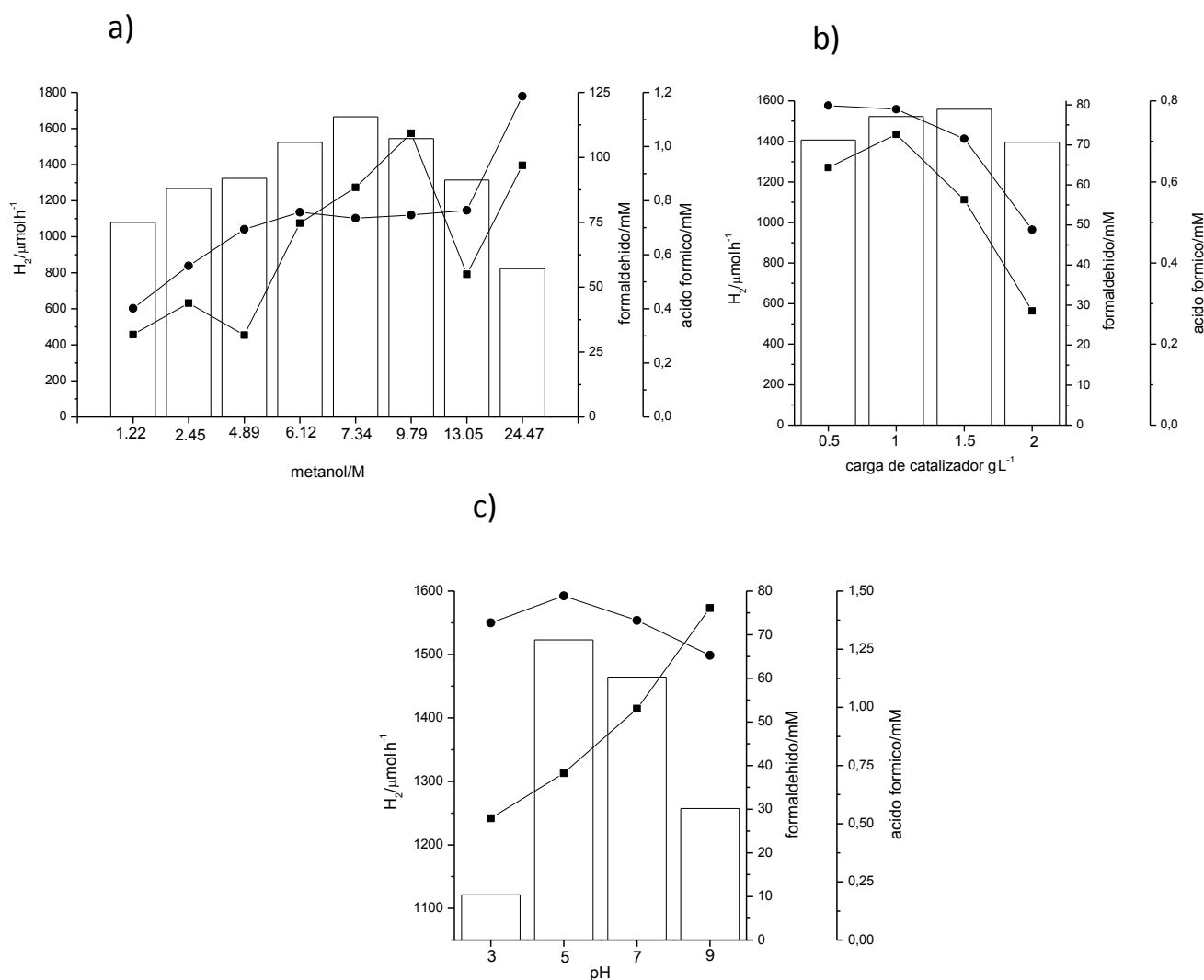


Figura 5.3. Producción de hidrógeno y concentraciones de formaldehído (●) y ácido fórmico (■) en función de a) concentración de Metanol (M), b) carga de catalizador (g·L⁻¹), c) valor de pH para el fotocatalizador KR modificado con 2.1% wt de Pt.

Los valores máximos de producción se alcanzaron a concentraciones del 7.4 M seguidas del 9.8 M y del 6.1 M, tal y como se aprecia en la **Figura 5.3 a)**.

En el rango de concentración de metanol de 1.22-13.05 M, la concentración de formaldehído asciende hasta la concentración de agente de sacrificio de 6.12 M y luego permanece prácticamente constante mientras que la concentración de ácido fórmico experimenta un incremento hasta la concentración del agente de 9.79 M y

luego decrece a 13.05 M. En los experimentos realizados con metanol puro, 100% v/v (concentración de metanol con un valor de 24.47 M), la tendencia a la disminución en los valores de la concentración de los intermedios detectados con el incremento de la concentración de agente de sacrificio, no se mantiene, y el valor de la concentración de ambos intermedios asciende notablemente.

Para la carga de catalizador el valor óptimo de producción de H₂ fue obtenido para 1 g·L⁻¹.

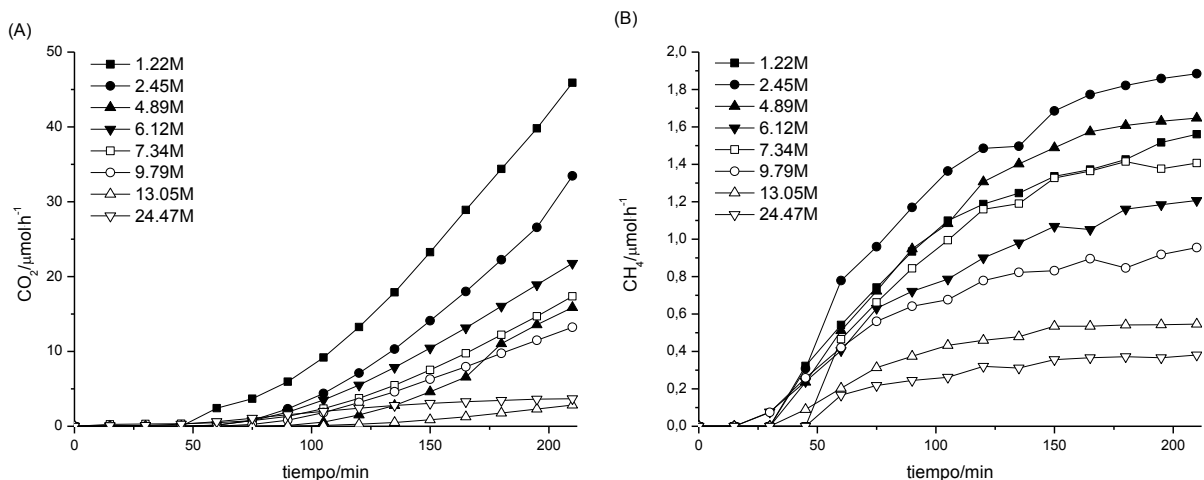


Figura 5.4. (A) Evolución del CO₂ y (B) CH₄ durante la actividad fotocatalítica de KR 2.1% wt. Pt usando diferentes contenidos de metanol en disolución acuosa como agente de sacrificio.

De los valores de pH (**Figura 5.3 c**) se deduce cómo la producción de H₂ se incrementa para valores ligeramente ácidos o neutros (pH=5 y pH=7). Dicha producción decae para los valores extremos de pH, lo que se correlaciona adecuadamente con lo encontrado en la bibliografía por otros autores^{39,214}.

En la **Figura 5.4 (A)**, se muestra el comportamiento del flujo molar horario del CO₂ en función del tiempo de reacción, para las diferentes concentraciones de metanol ensayadas. En dicha **Figura**, se puede apreciar cómo se produce un incremento notable en la tasa molar de este intermedio, con la disminución en el valor de la concentración de metanol. El flujo molar horario de CO₂ obtenido para los ensayos realizados con los valores de concentración mayores de metanol, 13.05 M y 24.7 M, experimenta una

notabilísima disminución y, dicho valor puede considerarse prácticamente constante (el valor no alcanza, al cabo de las 3.5 h, la tasa de 5 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$). Se detectó un flujo muy pequeño de CH₄ en cada experimento, como se muestra en la **Figura 5.4 b**).

A continuación, y de acuerdo con esta observación realizada, a modo de comparación, se procedió a ver la influencia de la concentración del resto de los agentes de sacrificio ensayados sobre la actividad fotocatalítica de producción de H₂. El resto de parámetros se mantuvo en los valores de optimización obtenidos en los ensayos con metanol.

Etanol

En los ensayos de producción de hidrógeno con este agente de sacrificio, y tal como se puede apreciar en la **Figura 5.5**, se observa como la producción de H₂ (tras las 3.5 h de experiencia) va ascendiendo hasta el ensayo con una concentración inicial de etanol de 4.89 M. Para este valor de concentración de etanol acuoso, se alcanzó una tasa al cabo del tiempo de reacción de 1378 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$. El flujo de hidrógeno permanece en valores constante en el rango de concentraciones de etanol que van de 4.89 M a 7.34 M decayendo la producción de hidrógeno para disoluciones acuosas de etanol con valores de concentración mayores.

Los intermedios detectados en fase acuosa para este agente de sacrificio fueron: acetaldehído²³⁷, ácido acético, CO₂, metano y etano. Los flujos de metano y etano fueron significativos e incluso, en el caso del primero, se obtuvieron valores mayores que los correspondientes al CO₂ (**Figura 5.7**). El hecho de que se produzca metano provoca la aparición de una reacción de fotorreducción que compite con la producción de hidrógeno, dado que el metano, en su formación, consume electrones fotogenerados e iones hidrógeno.

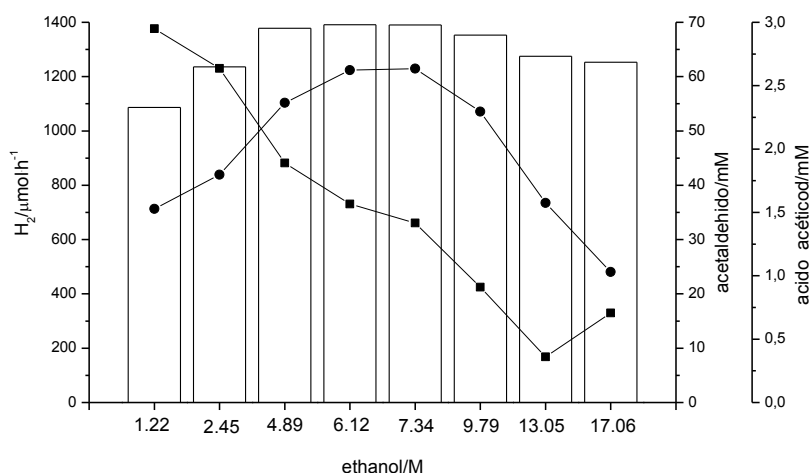


Figura 5.5. Producción de H₂, acetaldehído (●) y ácido acético (■) a diferentes concentraciones de etanol de KR 2.1% wt.Pt

La concentración de acetaldehído (**Figura 5.5**), se determinó en suspensión acuosa, y fue cuantificada en el rango de concentración entre 24 y 61 mM, variando con la misma tendencia que la producción de H₂. La concentración del ácido acético disminuyó desde 3 a 0.5 mM, a medida que la concentración del etanol iba en aumento.

Se puede ver en la **Figura 5.6** como el flujo de CO₂ decreció a partir de la concentración inicial de etanol, tal y como ocurrió con el metanol. En este caso se produjo una mineralización significativa a la concentración máxima de etanol 100% v/v, lo que concuerda con la alta tasa de producción de H₂ observada para esta concentración. No se detectó ni metano ni etano a esta concentración (100% v/v) pero sí fue detectado en los ensayos realizados a las otras concentraciones.

Mientras que los flujos de metano se detectaron a concentraciones bajas de etanol, lo contrario ocurre con el etano. Los flujos altos de este intermedio se evidencian a altas concentraciones de etanol.

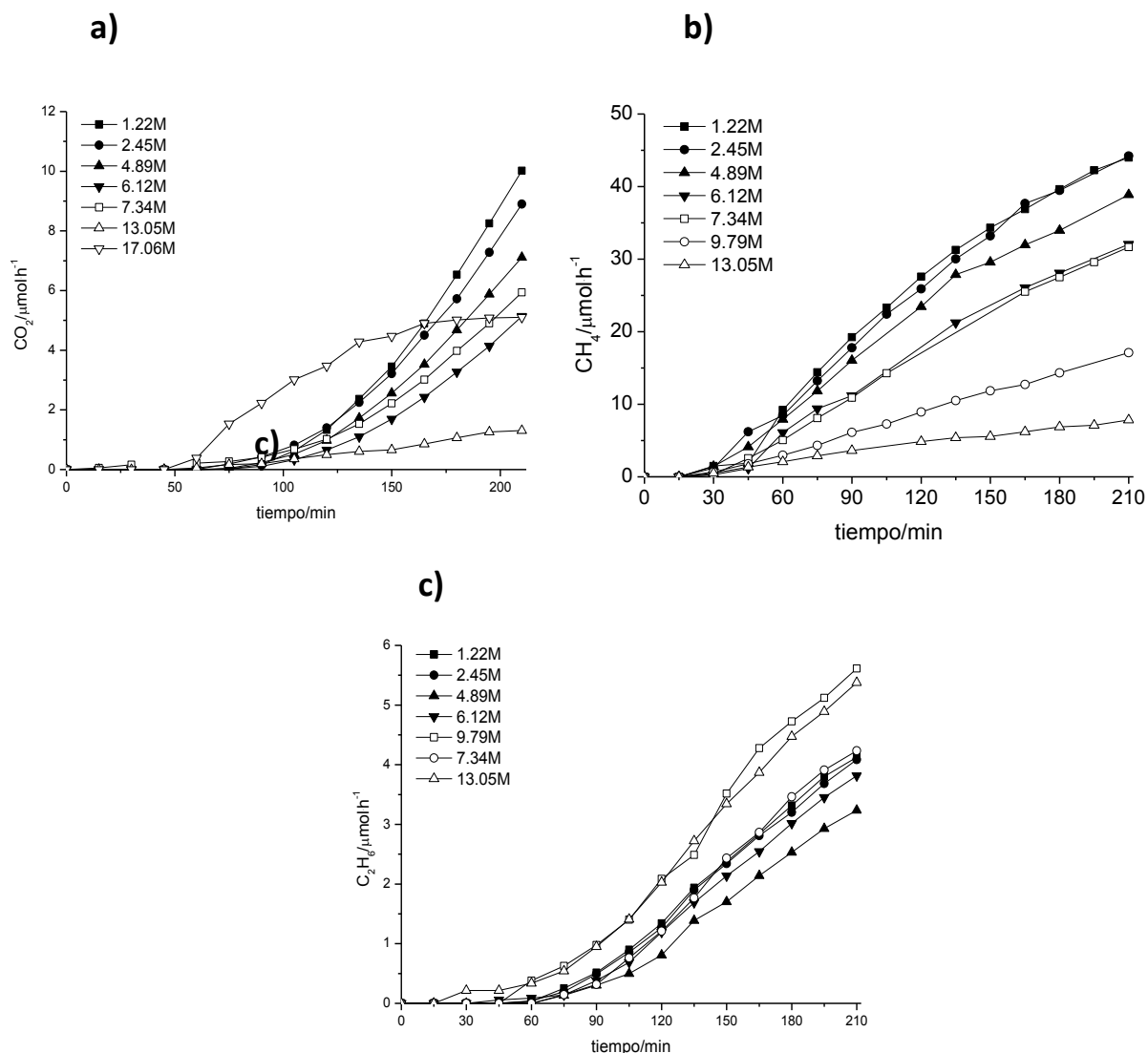


Figura 5.6. Evolución temporal del flujo molar de (a) CO₂, (b) CH₄ y c) C₂H₆ durante la actividad fotocatalítica de KR 2.1% wt. Pt usando suspensiones acuosas de etanol como agente de sacrificio.

El etanol parece perder eficiencia frente al metanol en la producción de H₂ que podría estar justificado por la mayor cantidad de subproductos o intermedios de degradación en la que deriva la reacción, tal y como se deduce también de la baja tasa de mineralización. En la literatura³⁷ se suele achacar este hecho a la longitud de la cadena de los alcoholes y por tanto a problemas estéricos que dificultan la aproximación a la superficie del fotocatalizador del agente dador de electrones.

Etilenglicol

Aunque la tasa de flujo de H₂ máximo alcanzada de 1347 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ fue para las concentraciones más bajas de etilenglicol, la producción obtenida es mayor que la que se obtuvo para los agentes de sacrificio metanol y etanol a la misma concentración. Cuando se compara el etilenglicol con el etanol, ambos alcoholes con dos carbonos, la presencia de más grupos OH parece no mejorar, en general, la eficiencia del proceso, una tendencia que sí ha sido observada en alcoholes que tienen tres carbonos²³⁸.

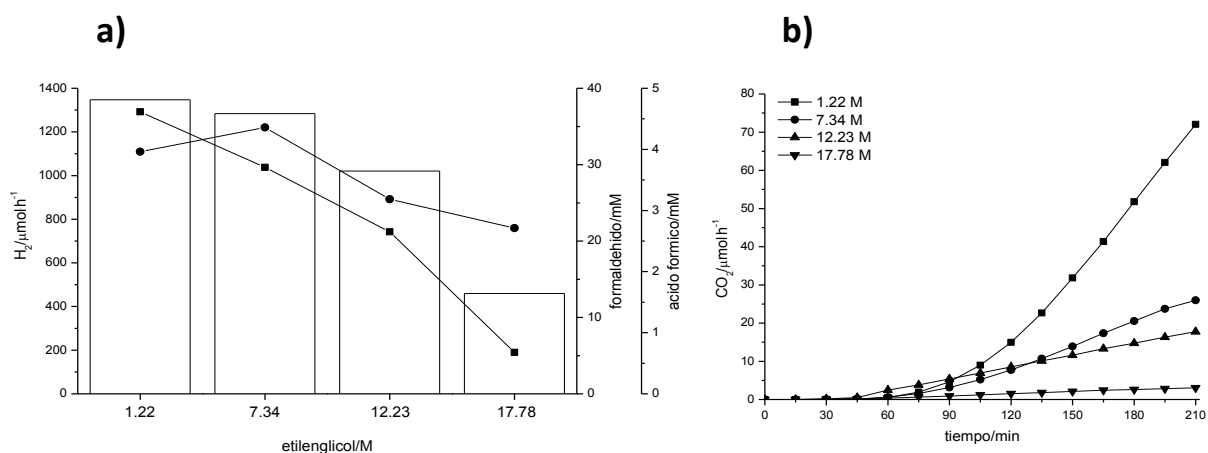


Figura 5.7. a) Producción de H₂, formaldehído y ácido fórmico a diferentes concentraciones de etilenglicol y b) evolución del CO₂ formado

De los intermedios gaseosos, la tasa de flujo de CO₂ cae a medida que la concentración de etilenglicol incrementa. Sólo se detectaron trazas de metano en las concentraciones más bajas de etilenglicol. Ver **Figura 5.7**.

Glicerol

Como se ve en la **Figura 5.8**, el flujo de hidrógeno permanece estable en un valor aproximado de 1300 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ para el rango de concentraciones entre 1.22 M y 8.53 M, tras el cual decrece. La concentración de intermedios, formaldehído y ácido fórmico decrece a medida que las concentraciones de glicerol van aumentando. En cuanto a los intermedios gaseosos, se observaron trazas de metano en todas las concentraciones y las tasas de flujo de CO₂ que fueron igual que las encontradas para el metanol y el etilenglicol. La formación de metano y etano no es tan marcada en los tres agentes de sacrificio en comparación con el etanol. No se pudo realizar la experimentación a una concentración del 100% v/v de glicerol debido a la viscosidad que presenta esta sustancia.

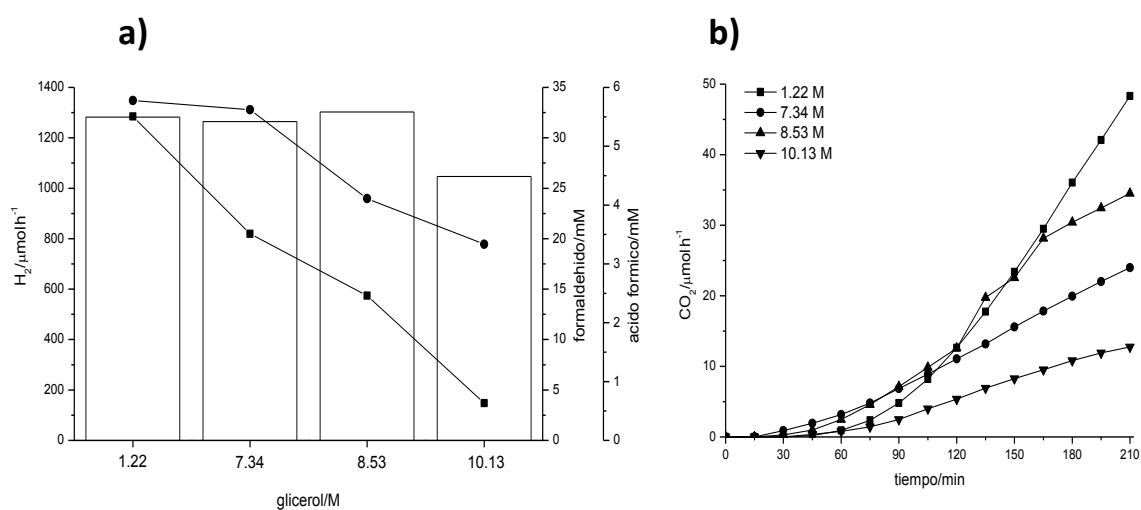


Figura 5.8. a) Producción de H₂, formaldehído y ácido fórmico a diferentes concentraciones de glicerol b) evolución del CO₂ formado.

5.2 Actividad fotocatalítica de SG750

Metanol

La actividad fotocatalítica para el fotocatalizador sintetizado **SG750**, se determinó de forma similar que para los ensayos realizados con el fotocatalizador comercial **KR**.

En general, en todas las experiencias realizadas se mantiene el mismo patrón de comportamiento para la producción de hidrógeno: se alcanza una tasa molar de producción horaria de H₂, aproximadamente a partir de la 1.5 h, y no observándose signos de agotamiento por parte del agente de sacrificio.

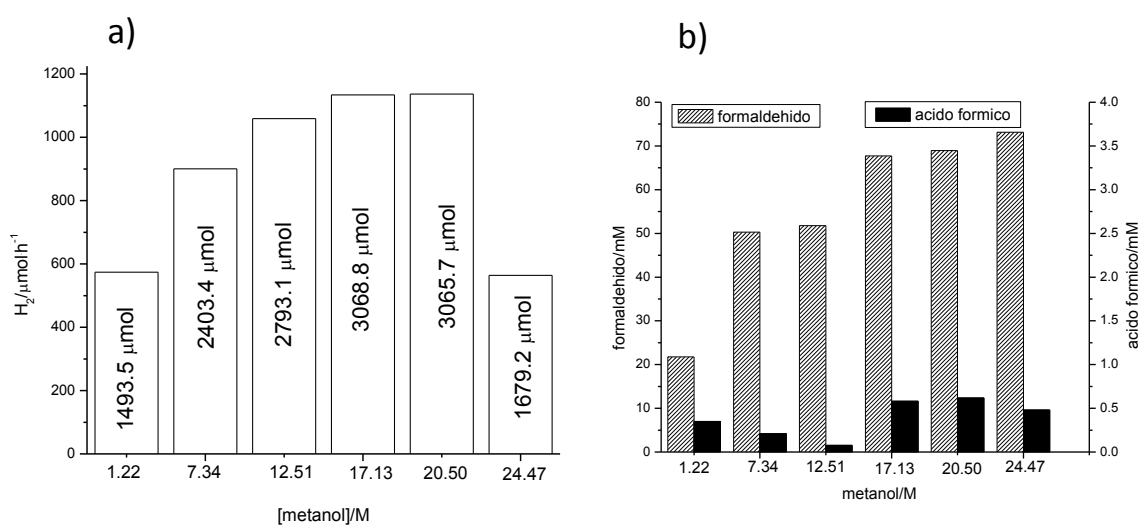


Figura 5.9. (a) Producción de H₂ y b) concentración de formaldehído y ácido fórmico en fase líquida tras la actividad fotocatalítica del **SG750** al 2.1% wt. de Pt para diferentes concentraciones de Metanol.

En la **Figura 5.9 a)** se presenta tanto el flujo molar horario de hidrógeno durante la etapa en la que se alcanza la estabilización en el valor del flujo molar horario de H₂, como los micromoles totales de H₂ generados en 3.5 horas en función de la

concentración de metanol inicial, obtenidos a partir de la integración de la evolución temporal de este flujo molar horario de H₂. Se observa que, a medida que aumenta el valor de la concentración del agente de sacrificio, la producción aumenta hasta un máximo de 1134 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$, que coincide con una concentración de 17.13 M (70% v/v). A valores de concentración superior para este agente de sacrificio, la producción se mantiene pero a una concentración de agente de sacrificio de 100 vol%, la producción disminuye significativamente, a los niveles de la menor concentración de metanol ensayada, siendo de 564 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$. En las disoluciones acuo-alcohólicas diluidas, la velocidad de producción de H₂ es proporcional a la concentración de metanol, mientras que dicha velocidad, para las disoluciones de concentración de metanol más elevadas, alcanza un valor constante⁴³. Este comportamiento, permite aplicar, para la velocidad de producción de H₂, en términos de la concentración inicial de agente de sacrificio, un modelo cinético dual como el de Langmuir-Hinshelwood.

En la **Figura 5.9 b)** se presentan las concentraciones de los principales intermedios de oxidación del metanol cuantificados en la suspensión al finalizar las 3.5 horas del test fotocatalítico. Se observa, en general, que la concentración de formaldehído aumenta progresivamente con la concentración de metanol y la producción de hidrógeno. Sin embargo, para el metanol puro, en que la producción de hidrógeno desciende a los niveles de la menor concentración de metanol ensayada, se observa una acumulación de formaldehído que supera en más de tres veces la observada para el ensayo realizado con una disolución de metanol de 1.22 M. Para cualquier concentración de metanol, las concentraciones de ácido fórmico medidas son bajas, menores de 0.62 mM, dos órdenes de magnitud inferiores a las de formaldehído. De hecho, de acuerdo a Selli et al.²³⁹, la formación de ácido fórmico se ve fuertemente inhibida en ausencia de agua, fuente principal de radicales hidroxilos.

Con respecto a los intermedios gaseosos, no se ha observado monóxido de carbono que sí ha sido observado por otros autores por tanto, en nuestro sistema los huecos parecen estar lo suficientemente disponibles para que el ácido fórmico se degrade más rápidamente por la captura de los huecos que por una catálisis térmica²⁴⁰. En fase

gaseosa, solo se han detectado metano y dióxido de carbono.

El metano se ha detectado para todas las concentraciones de metanol ensayadas aunque para 100% vol., solo se han observado trazas, parece que su formación es más importante con la presencia de agua. La formación de metano juega un papel negativo en la producción de hidrógeno ya que su formación consume H⁺ y electrones fotogenerados, la formación de una molécula de metano a partir de CO₂ consumiría 8 electrones²⁴¹.

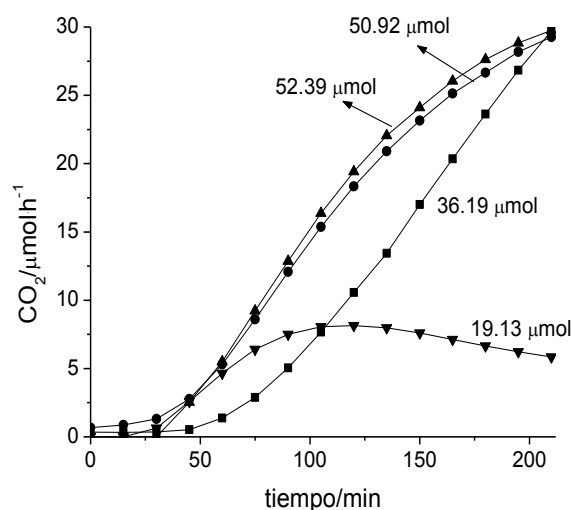


Figura 5.10. a) Evolución del CO₂ durante la actividad fotocatalítica de **SG750** 2.1% Pt wt. para Metanol.

En el caso del CO₂, los micromoles de CO₂ totales producidos en las 3.5 horas siguen la tendencia del hidrógeno producido. Tal y como puede apreciarse en la **Figura 5.10**, los perfiles de flujo molar son crecientes con el tiempo, salvo para el metanol puro, donde se observa que el flujo de CO₂ desciende tras alcanzar un máximo en el entorno de los 100 minutos de irradiación. El flujo molar de CO₂ producido para el ensayo con el metanol puro (100% v/v) a las 3.5 h de experiencia, es mucho menor que el obtenido

en el ensayo realizado con un valor de concentración de 1.22 M de metanol. Esto está en concordancia con que a un 100v/v% de metanol, el formaldehído se acumula, y el ácido fórmico y el CO₂ se ven inhibidos, pues parece probado que se necesita una cierta fracción de agua para poder conseguir la mineralización completa¹⁰. Esta acumulación de intermedios podría llevar a la pronta desactivación del catalizador.

Etanol

En el caso del etanol, los perfiles de los flujos molares de producción de hidrógeno tienen la misma forma que los observados para el metanol excepto para el 100%v/v donde inmediatamente después de alcanzar el máximo la producción desciende acusadamente (**Figura 5.12 a**)), representándose para este caso en la **Figura 5.11** el flujo obtenido en las 3.5 horas.

En la **Figura 5.11 a**), se observa que la producción de hidrógeno aumenta con la concentración de etanol hasta alcanzar un valor de 1089 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ que se corresponde con un valor de concentración de etanol de 7.34 M (43 % vol), a valores de concentración superiores, la producción de hidrógeno desciende.

Contrariamente a la idea extendida de que el metanol produce más que el etanol²⁴², habría que añadir, que se debería especificar a qué valor de concentración de agente de sacrificio se produce más hidrógeno. En este sentido, se encuentra en este trabajo de Tesis Doctoral que para la concentración más baja ensayada (1.22 M), el metanol es claramente superado por el etanol. Este hecho está en consonancia con lo observado y publicado por N. Strataki et al.⁴², donde se advierte que, a concentraciones bajas, el etanol es mejor productor de hidrógeno que el metanol.

Los intermedios para el etanol descritos en la literatura^{243,244} son CO₂, acetaldehído, ácido acético y metano.

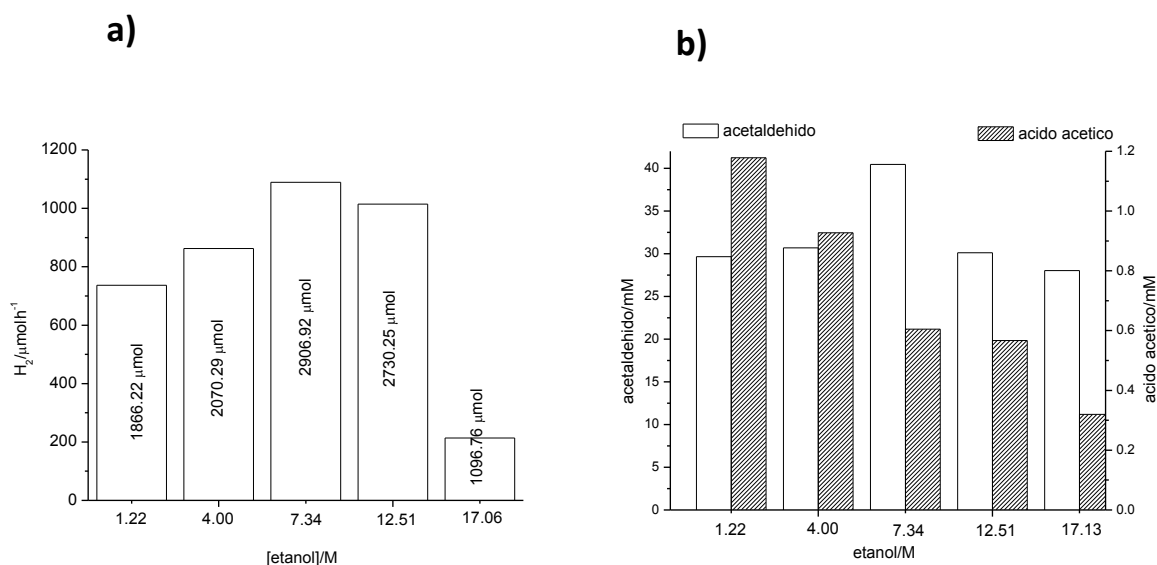


Figura 5.11. a) Producción de H₂, b) acetaldehído y ácido acético para diferentes concentraciones de Etanol para SG750 2.1% wt. Pt.

En la **Figura 5.11 b)**, se muestran los intermedios detectados y cuantificados en la fase acuosa, acetaldehído y ácido acético. Se observa que la concentración de acetaldehído crece con la producción de hidrógeno alcanzando un máximo de 40.5 mM para la disolución acuosa con concentración 7.34 M de etanol, para posteriormente disminuir, en consonancia con la disminución de la producción de hidrógeno, para las concentraciones mayores de agente de sacrificio. Sin embargo, la concentración de ácido acético es inferior en uno o dos órdenes de magnitud, a medida que aumenta la concentración inicial del agente de sacrificio.

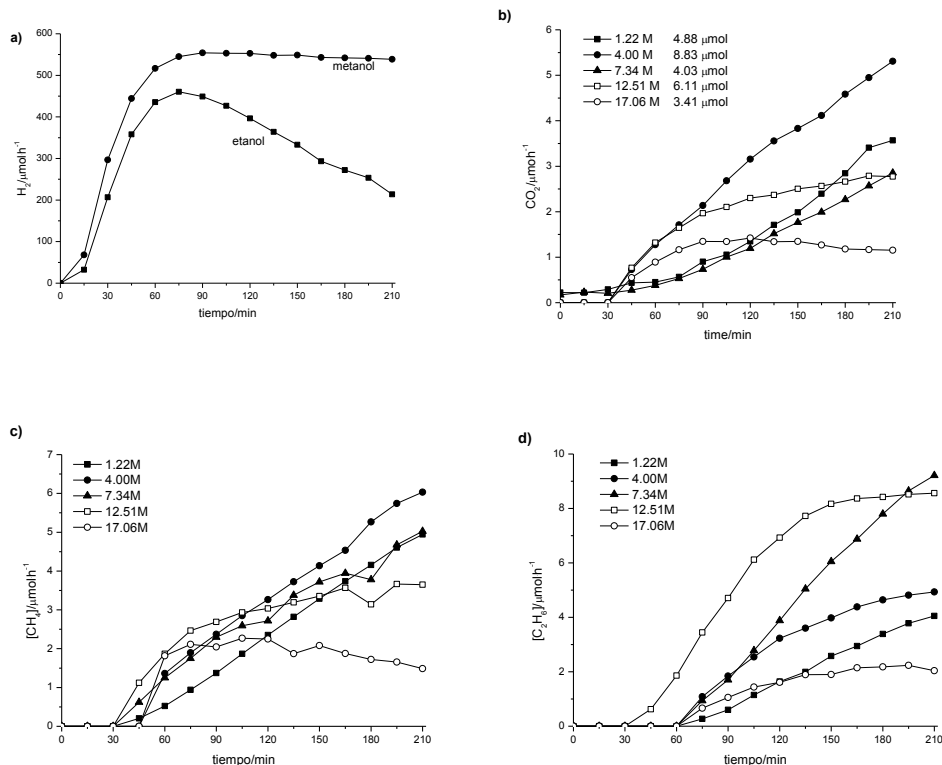


Figura 5.12. a) Evolución de H₂ para 24.47 M (100% v/v) de metanol y 17.06 M (100% v/v) de etanol con SG750 2.1% wt. Pt. Evolución del b) CO₂, c) CH₄ y d) C₂H₆ durante la actividad fotocatalítica de SG750 2.1% Pt para Etanol.

En la **Figura 5.12 b), c) y d)** se recogen los intermedios gaseosos detectados, CO₂, metano y etano. En general, los perfiles de flujo de los intermedios vs tiempo corresponden a líneas crecientes para las concentraciones bajas de agente de sacrificio. Sin embargo, a partir de 12.51 M la velocidad de producción de CO₂ disminuye a medida que aumenta el tiempo e incluso para 100vol% se observa como la curva alcanza un máximo y desciende lentamente. Esto último se correlaciona con la desactivación que el fotocatalizador sufre en presencia de un 100vol% de etanol (**Figura 5.12 a)**). La mineralización para el etanol es menor que la observada para el metanol. La menor tasa de producción de CO₂ así como, en general, las menores

producciones, se deben a la formación de otros subproductos que aparecen preferentemente derivados de reducciones, tal es el caso del metano y etano, que se producen en mayores tasas que las observadas en el caso del metanol. La formación de ambos consume electrones e iones hidrógeno, por lo que son reducciones claramente competitivas con la producción de hidrógeno

Etilenglicol

De acuerdo a la **Figura 5.13** se observa que para el caso del etilenglicol el máximo es de $675.3 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ para una concentración de 7.34 M que corresponde a una producción de 1985.60 μmol en 3.5 horas. Estas producciones de hidrógeno son aún más bajas que las obtenidas con el etanol. Esto no es extrapolable a lo observado por Fu et al. que al estudiar alcoholes de tres carbonos, concluyó a que a mayor número de grupos OH más producción de hidrógeno se produce debido a que la molécula con más grupos OH es más eficiente como atrapador de huecos²³⁸.

En este caso se ha analizado en la fase acuosa formaldehído y ácido fórmico y prácticamente siguen la misma tendencia que la producción de hidrógeno con respecto a la carga de agente de sacrificio.

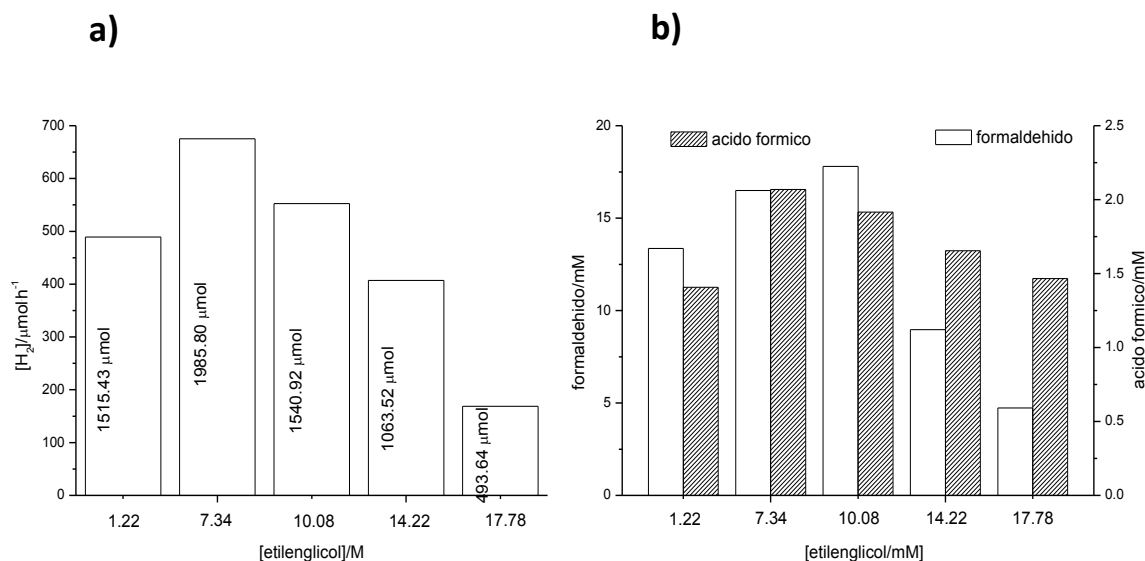


Figura 5.13 . a) Producción de H₂ y b) concentración de formaldehído y ácido fórmico en fase líquida tras la actividad fotocatalítica del SG750 al 2.1% wt. de Pt para diferentes concentraciones de etilenglicol.

En fase gaseosa sólo se ha detectado CO₂. No se han detectado trazas de metano como apuntan otros autores²¹⁴. Se observa como la mineralización a concentraciones bajas aumenta con la carga orgánica y a más altas concentraciones vuelve a disminuir (**Figura 5.14**). En este caso el máximo de mineralización coincide con el máximo de producción de hidrógeno y todos los intermedios seguidos tienen una tendencia de aumento y disminución similar a la del hidrógeno. Los valores más altos de CO₂ son intermedios entre los medidos para el metanol y el etanol. Las mayores mineralizaciones que se observan para el etilenglicol respecto al etanol pese a las menores producciones de hidrógeno se deben fundamentalmente a que en el etilenglicol no se observan productos de reducción como metano y etano. Además, en este caso no se observa la desactivación del catalizador cuando se usa un 100vol%.

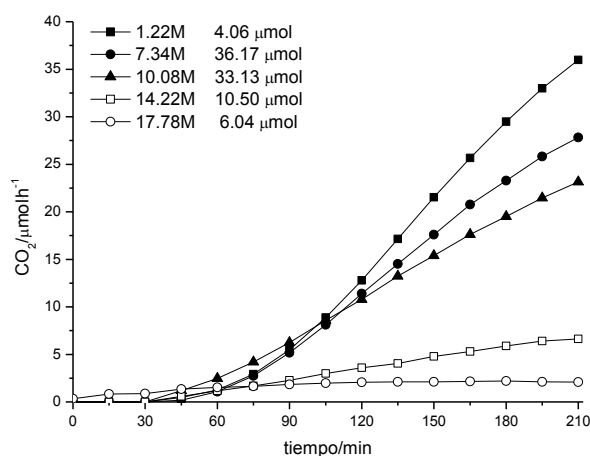


Figura 5.14. Evolución del CO₂ durante la actividad fotocatalítica de SG750 2.1% wt. Pt para etilenglicol.

Glicerol

Para este caso no ha sido posible hacer el 100v/v% del agente de sacrificio debido a la alta viscosidad del glicerol y la concentración más alta ensayada fue de 10.13 M. En la **Figura 5.15 a)** se observa los resultados de producción de hidrógeno. Al igual que para el etanol y etilenglicol el máximo de producción se obtiene para 7.34 M y corresponde a una producción de 592.7 µmol·h⁻¹ y 1663.03 µmol en 3.5 horas. Esta producción es la menor de las obtenidas. Esto se debe a que el glicerol es una molécula mayor y por tanto, el acercamiento a la superficie del catalizador es más limitado ²⁴⁵. Al ser un alcohol más complejo se puede formar una amplia cantidad de intermedios como ácido acético, metanol, dióxido de carbono, monóxido de carbono, acetol, acetaldehído, etanol, gliceraldehído, glicolaldehído, acetona y acroleína que han sido reportados en la bibliografía ^{65,69}. Por las metodologías seguidas en este trabajo solo se ha identificado en fase líquida formaldehído observando que tiene la misma tendencia que la producción de hidrógeno y sus concentraciones son parecidas a las observadas para el etilenglicol (**Figura 5.16 b**). No hemos detectado en fase gaseosa ni CO ni metano ni etano, solamente CO₂. Los flujos de CO₂ a las concentraciones más bajas de agente son altos alcanzando los 47 µmol·h⁻¹ (**Figura 5.16**). Se observan por tanto las

mineralizaciones más altas para las concentraciones más bajas, alcanzando un máximo en 4.00 M de 78.28 μmol y descienden bruscamente a más altas concentraciones de agente de sacrificio siendo de 11.28 μmol de CO₂ para 10.13 M.

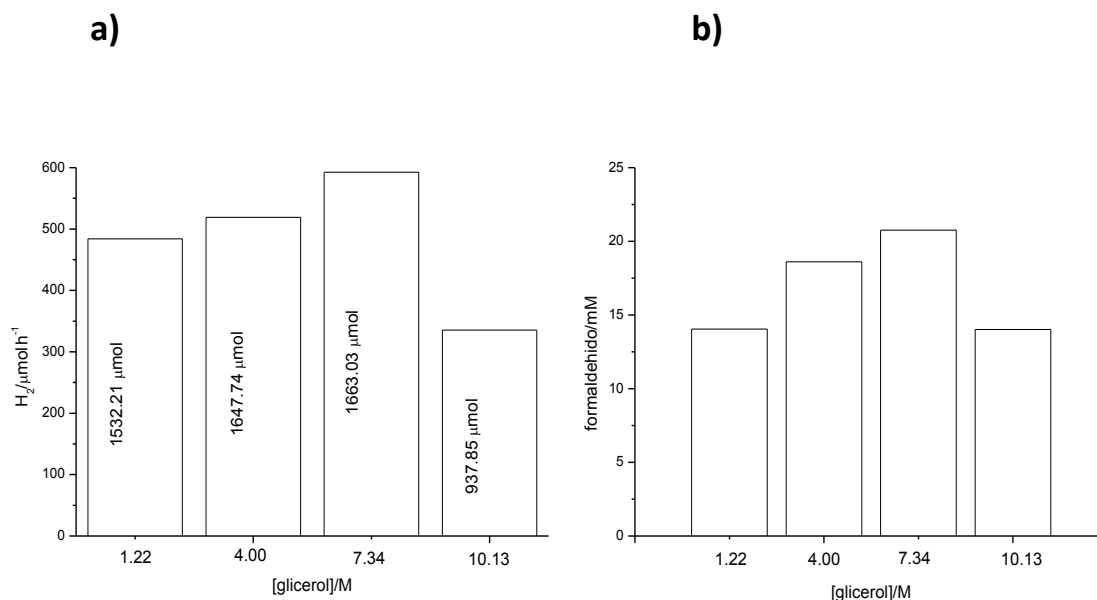


Figura 5.15. a) Producción de H₂ y b) concentración de formaldehído en fase líquida tras la actividad fotocatalítica del SG750 al 2.1% wt. de Pt para diferentes concentraciones de glicerol.

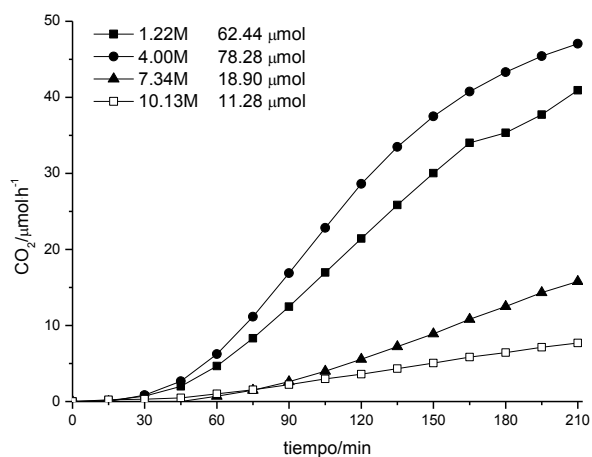


Figura 5.16. Evolución del CO₂ durante la actividad fotocatalítica de SG750 2.1% wt.Pt para glicerol.

5.3 Reutilización de los fotocatalizadores

En este apartado se ha estudiado la capacidad de reutilización de un fotocatalizador una vez que se agota el agente de sacrificio. La carga de agente de sacrificio con la que se trabajó fue de 0.011 M a fin de que el flujo de H₂ alcanzase el valor cero en tiempo experimentalmente asumible.

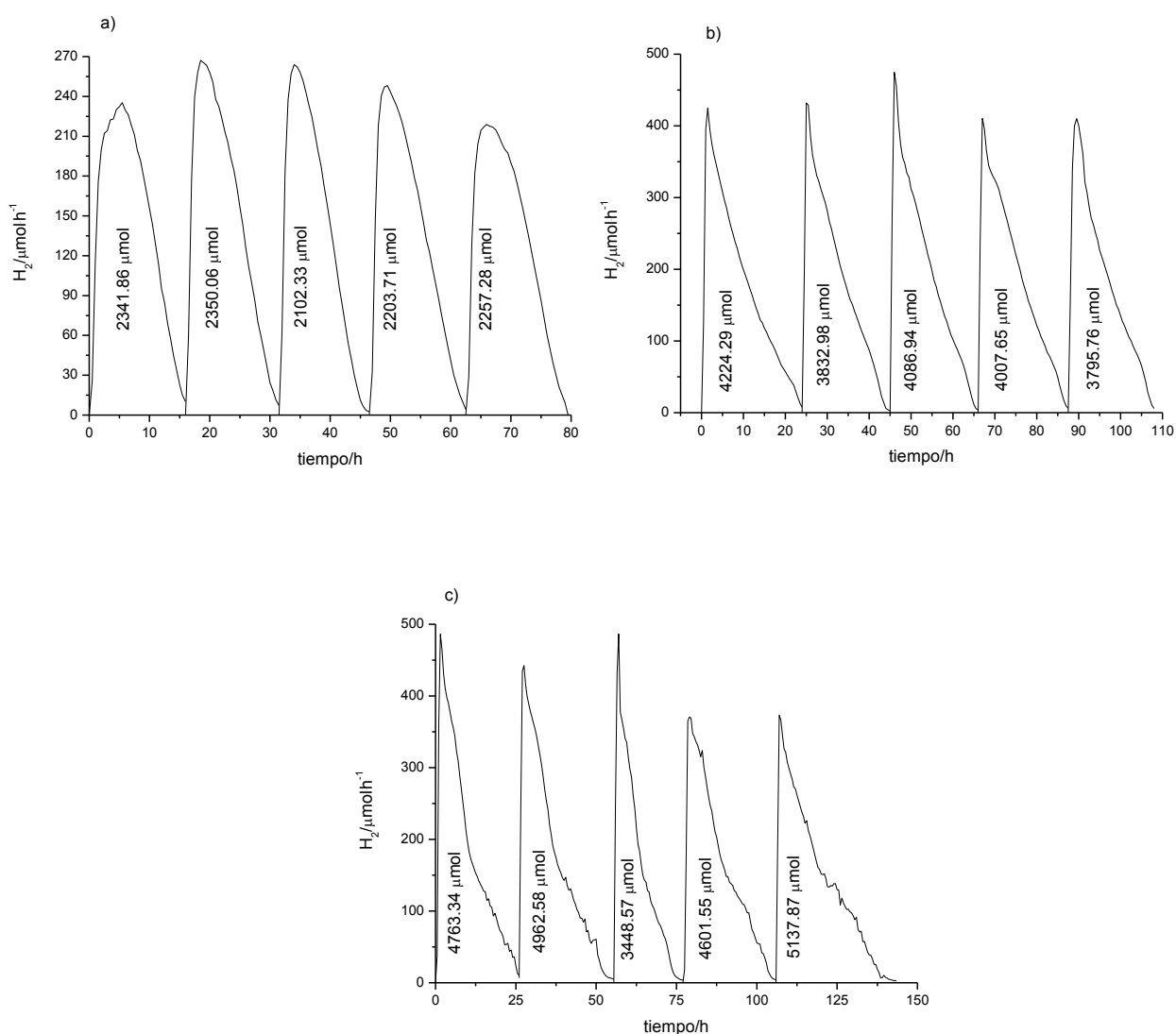


Figura 5.17. Ciclos de reutilización del fotocatalizador KR 2.1wt.% Pt. con (a) metanol, (b) etilenglicol y (c) glicerol. Se muestra el total de micromoles producidos.

En la **Figura 5.17** se muestran los resultados para el catalizador **KR** 2.1 wt.% Pt, en la **Figura 5.18** los correspondientes a otro fotocatalizador comercial de referencia, **DP** (Evonik P25) y en la **Figura 5.20** los correspondientes a **SG750** 2.1 wt.% Pt.

Para el **KR** se observa una tasa de producción estable (2200-2300 μ moles) de un ciclo al siguiente para el caso del metanol con un tiempo de unas 15 horas. Estos resultados son muy similares a los obtenidos para **DP**.

Sin embargo si comparamos los resultados de **KR** usando etilenglicol y glicerol con los obtenidos para **DP**, el **KR** muestra mejores producciones. Usando etilenglicol como agente de sacrificio, los ciclos con el fotocatalizador **KR** duran 20 horas, mientras que en comparación con **DP** se requieren 45 horas, o más, de iluminación para que el flujo molar del hidrógeno producido, descienda hasta 5 μ mol \cdot h⁻¹. De los tres agentes de sacrificio el glicerol requirió más tiempo para su completa eliminación. Esto concuerda por lo observado por P. Panagiotopoulou et al.⁶⁹ que observaron que se necesitaban más de 300 h para eliminar el glicerol contenido en 60 mL de una disolución 20 mM. La actividad del fotocatalizador **DP** decrece de un ciclo al siguiente necesitando más tiempo en cada ciclo subsiguiente para alcanzar la misma producción (de 62 h en el primer ciclo a más de 140 h en el tercero). Por otra parte, **KR** muestra una mayor reproducibilidad en término de actividad con ciclos que abarcan tiempo de cerca de 30 horas.

Para el **SG750**, en el caso del metanol se observa una producción estable de un ciclo a otro, de unos 2400 μ moles. El primer ciclo lleva un tiempo de 48 horas hasta mineralización de más del 90% de la carga inicial de agente de sacrificio, mientras que el resto de los ciclos llevan unas 14 horas. Fijándonos en los tiempos de los ciclos vemos que los del **DP** son similares a los del **SG750** a partir del segundo ciclo, de entre 13 y 14 horas. El primer ciclo del **DP** igualmente que para el **SG750** lleva más tiempo que el resto de los ciclos aunque en este caso solo es de 22 horas y no de 48 como en el caso del **SG750**.

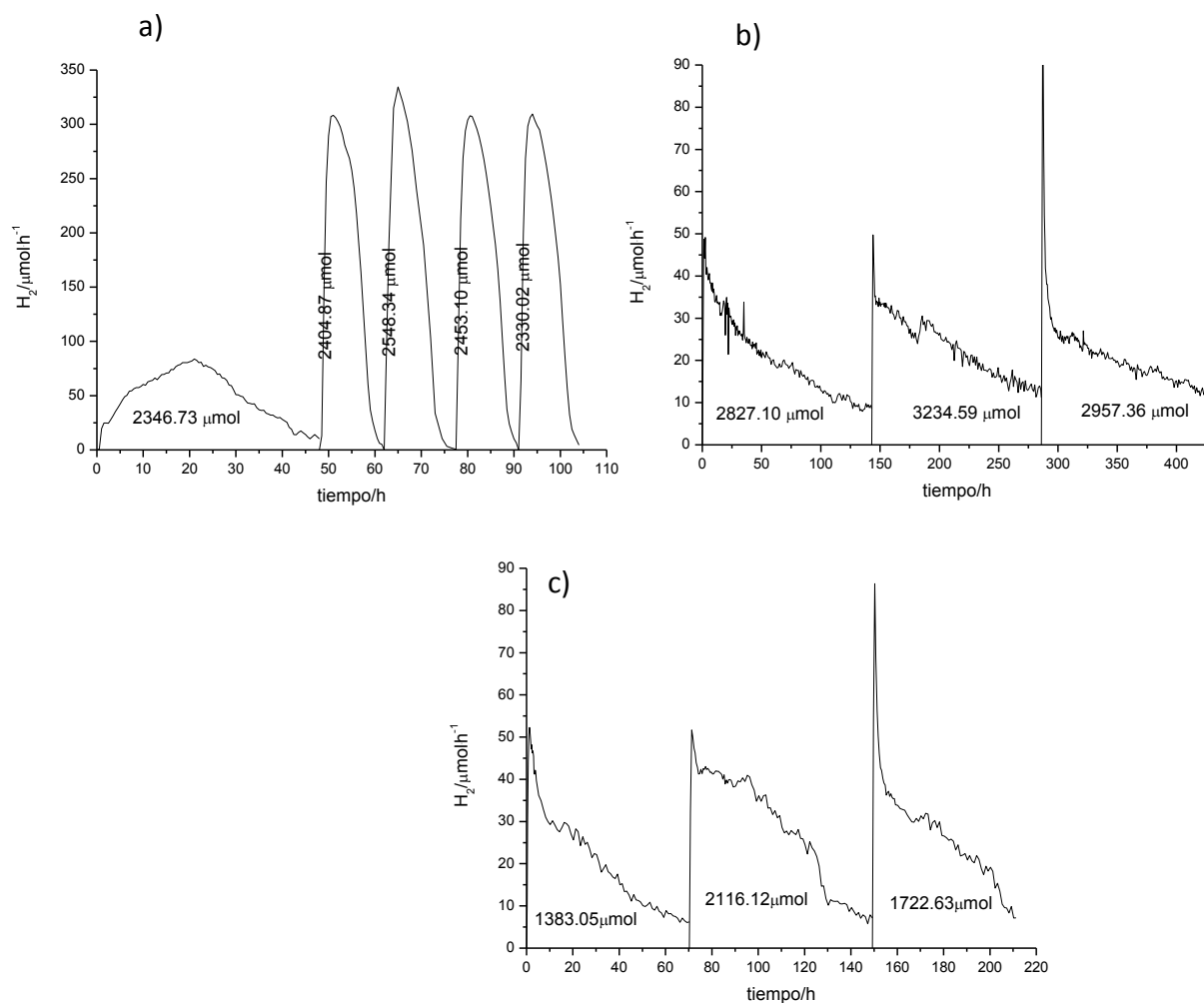
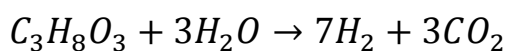
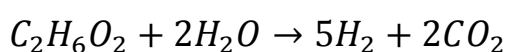
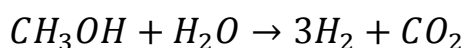


Figura 5.18. Ciclos de reutilización del fotocatalizador SG750 2.1wt.% Pt. con (a) metanol, (b) etilenglicol y (c) glicerol. Se muestra el total de micromoles producidos.

Para el caso del etilenglicol observamos que después de 143 horas se observa un flujo de hidrógeno de aprox. 11 μmol·h⁻¹ mientras que para el glicerol tras 70.5 horas aún se observa un flujo de 7 μmol·h⁻¹. Los ciclos menos reproducibles parecen ser los de glicerol donde se observa una importante dispersión en las producciones obtenidas en un mismo tiempo.

La mayoría de los autores que utilizan contaminantes orgánicos como agentes de sacrificio obtienen que las producciones experimentalmente obtenidas de hidrógeno y CO₂ prácticamente se justifican considerando únicamente el foto-reformado del agente de sacrificio^{65,246}.

Según esto, de acuerdo a las ecuaciones siguientes



Para el fotocatalizador **SG750** 2.1%Pt wt. tenemos que en el caso del metanol se ha obtenido el 98.3% del H₂ predicho estequiométricamente por el foto-reformado del metanol inicial, mientras que para el etilenglicol el 75.0% en 143 horas y para el glicerol el 33.2% en 70.5 horas. El metanol, fue por tanto, también el mejor agente de sacrificio en reciclos. Para el caso del **KR** 2.1%Pt wt. se cumple que las cantidades de H₂ concuerdan con lo que anuncia la estequiometría para los casos del metanol y etilenglicol, pero disminuye un 15% en el caso del glicerol (84.7%).

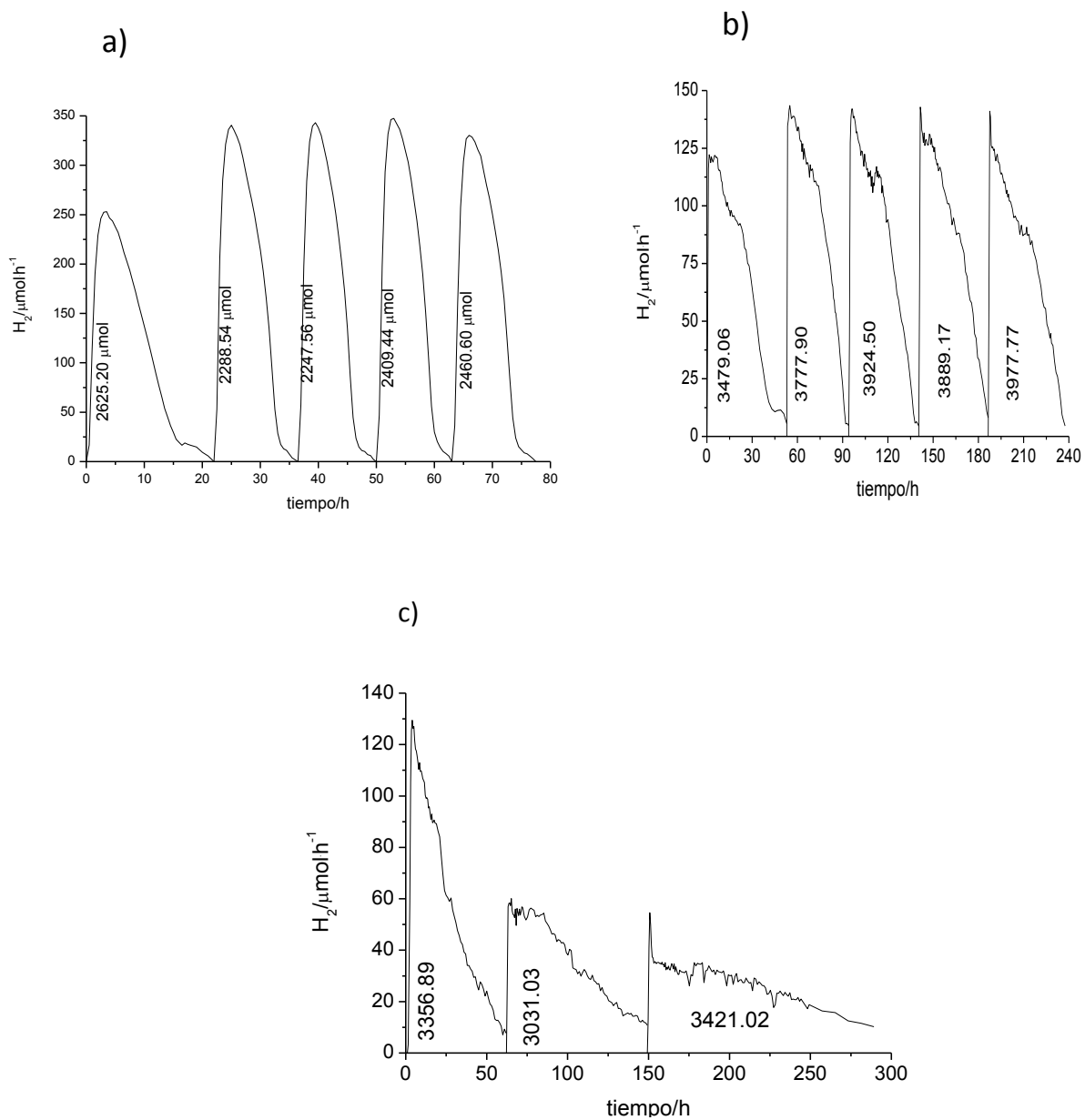


Figura 5.19. Ciclos de reutilización del fotocatalizador DP 2.1wt.% Pt. con (a) metanol, (b) etilenglicol y (c) glicerol. Se muestra el total de micromoles producidos.

5.4 Fotoactividad bajo radiación solar

Se han llevado a cabo ensayos preliminares para evaluar la actividad fotocatalítica del **KR 2.1wt%Pt** en la producción de H₂ bajo radiación solar. La **Figura 5.20** muestra el flujo de H₂ en función de la energía acumulada y en la **Figura 5.19B** en función del tiempo hasta que se alcanzó un total de energía acumulada de 44.7 W·h·m⁻². Las áreas bajo la curva muestran que el glicerol es el que alcanzó una mayor producción (4183.87 μmol) seguido del metanol (3428.7 μmol), y por último el etanol (1029.4 μmol). El hecho de que se produjera este orden en la producción de H₂ con los diferentes agentes de sacrificio no corresponda con lo observado en el laboratorio usando las lámparas como fuente de radiación es debido a la naturaleza variable de la radiación solar. Los tests bajo radiación solar fueron realizados en diferentes días de la semana con considerable variación instantánea de energía, lo que ha sido claramente un factor crítico en las tasas de producción de H₂. Esto es típico del clima de Gran Canaria y la localización del edificio donde se realizaron los experimentos. La orientación de la azotea es tal, que está sujeta al régimen de vientos alisios predominante, y a unos niveles de humedad, en consecuencia, que son, a menudo, muy elevados. La nubosidad varía considerablemente de un día a otro.

Durante los experimentos en los que se usó metanol como agente de sacrificio los valores de energía instantáneos permanecieron generalmente elevados y sólo hicieron falta 4.5 h para alcanzar el valor acumulado de 44.7 W·h·m⁻². Cuando se utilizó etanol, sin embargo, solo hubo un periodo de intensidad solar alta durante un período de tiempo menor, necesitándose 7.3 h para alcanzar la misma cantidad de energía acumulada. Se infiere de ello que la producción de H₂ es sensible a los valores de la energía instantánea proveniente de la radiación solar que tan sólo contiene un 4% de componente UVA. Se sugiere que los resultados de producción de H₂ solar mejorarían a mayores irradiancias, o lo que es lo mismo, que la producción de H₂ presenta una

dependencia lineal con la radiación en el rango 30-100 mWcm⁻². Por tanto, es de esperar que la tasa de producción de H₂ bajo radiación solar sea más baja que la alcanzada con el empleo del UVA artificial proveniente de las lámparas del laboratorio. Incluso, en el mayor caso de radiación solar, los niveles de irradiancia fueron 6 veces menores que los obtenidos por las lámparas. Los valores también fueron bajos debido a que, como ya se mencionó anteriormente, sólo un 3-5% de la emisión total de radiación solar está en el rango adecuado de radiación UV útil para el fotocatalizador.

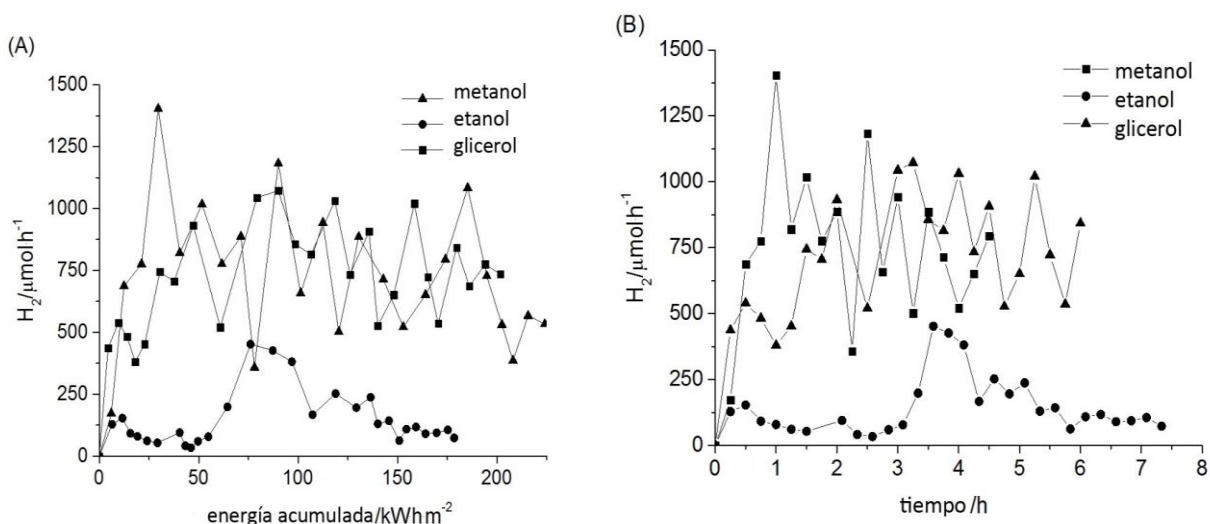


Figura 5.20. Flujo de H₂ en función (A) de la energía acumulada, (B) tiempo (1 g·L⁻¹ fotocatalizador, pH natural, 7.34 M agente de sacrificio) y (C) comparación del espectro solar y las lámparas usadas en el laboratorio.

Estos resultados obtenidos bajo radiación solar son alentadores y la optimización de las variables que intervienen en la reacción (pH, carga de fotocatalizador, etc.), así como los parámetros relacionados con el diseño del fotorreactor y la captación de la radiación, podrían mejorar en el futuro los resultados. M. Bowker et al.²⁴⁸, publicaron tasas medias de producción de 0.3 mL·h⁻¹ en latitudes, tan al norte, como 51° 35'N en un periodo de 6 h en un día soleado de junio, este resultado comparado con el obtenido en este trabajo de Tesis Doctoral comprendido entre 5.5-18 mL·h⁻¹, y

realizados en una época con predominio del régimen de alisios, permiten pensar en que un diseño mejorado permitiría, en una ubicación con mayor insolación que las hay en las vertientes orientadas al sur, permitirían obtener mejores resultados de producción de hidrógeno solar.

5.5 Conclusiones

La producción de hidrógeno depende fuertemente de la naturaleza y concentración del sustrato orgánico empleado²⁴³. En el caso de **KR** 2.1% wt. de Pt, la producción de hidrógeno se ve notablemente influenciada por el pH de la disolución siendo los valores óptimos los ligeramente ácidos y neutros. Se obtuvo una carga óptima de fotocatalizador para el sistema estudiado de un valor de 1.5 g·L⁻¹, aunque muestra una relevancia menor que la que presenta la variación de valores de pH.

Formaldehído, ácido fórmico, dióxido de carbono y metano son los intermedios detectados en el caso del metanol como agente de sacrificio. En general, la mejor producción de H₂ se obtuvo con dicho agente de sacrificio a una concentración de 7.34 M. Las tasas de producción más bajas del etanol se debieron a la formación de subproductos que intervienen negativamente en los procesos oxidativos, principalmente el metano y algo de etano. Mientras que las mayores tasas de producción de H₂ para el metanol y el etanol se obtuvieron para concentraciones de 7.34 M con el etilenglicol y el glicerol la producción decayó con el aumento de la concentración de agente de sacrificio. La máxima tasa de producción de H₂ obtenida fue de 1665 μmol·h⁻¹ usando metanol como agente de sacrificio a una concentración de 7.34 M.

Durante los experimentos de reutilización los mejores resultados se obtuvieron asociados al fotocatalizador **KR** 2.1%wt. Pt en comparación con el fotocatalizador comercial TiO₂ **DP** (Evonik P25). Prácticamente todo el H₂ producido parece ser el resultado del fotorreformado del agente de sacrificio.

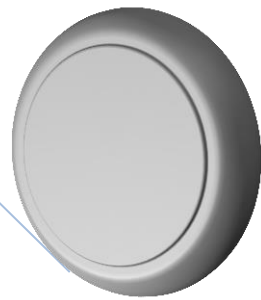
Se han obtenido resultados prometedores durante los ensayos preliminares de fotoactividad en la producción de H₂ bajo radiación solar con el fotocatalizador **KR** 2.1%wt. Pt.

En el caso del fotocatalizador sintetizado en nuestro laboratorio **SG750** al 2.1% wt. de Pt, de los cuatro alcoholes empleados, es el metanol el que presenta las mejores producciones de hidrogeno, seguido de etanol, etilenglicol y glicerol. Aunque el etanol a concentraciones bajas tiene un mejor rendimiento que el metanol. La mayor producción de intermedios como metano y etano, durante la degradación del etanol a concentraciones mayores hacen que disminuya su eficiencia en la producción de hidrógeno. Se han optimizado las concentraciones del agente de sacrificio para cada uno de ellos obteniendo que la concentración óptima del metanol está en torno a 17.13 M y la del etanol, etilenglicol y glicerol en 7.34 M. La producción más alta alcanzada en este estudio con un catalizador sintetizado por el método sol-gel fue de 1134.08 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ ó 15.12 $\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ Esta producción es mayor que la publicada en muchos estudios recientes incluso en algunos casos con catalizadores con una mayor superficie ^{250,251}. El **SG750**, además, ha demostrado ser reutilizable y dar lugar a producciones similares a las de otros fotocatalizadores comerciales de referencia como es Evonik P25 TiO₂ (**DP**).

Estos resultados se recogen en las siguientes publicaciones:

C.R. López, E.P. Melián, J.A.O. Méndez, D.E. Santiago, J.M.D. Rodríguez, O.G. Díaz,
“Comparative study of alcohols as sacrificial agents in H₂ production by
heterogeneous photocatalysis using Pt/TiO₂ catalysts”, Journal of Photochemistry
and Photobiology A: Chemistry (2015),

E.Pulido Melián Cristina R. López Dunia E. Santiago, Raul Quesada-Cabrera, J.A.Ortega Méndez J.M.Doña Rodríguez O.González Díaz **“Study of the photocatalytic activity of Pt-modified commercial TiO₂ for hydrogen production in the presence of common organic sacrificial agents”**, Applied Catalysis A, General,



6. Conclusiones Generales y líneas futuras



6 Conclusiones generales y líneas futuras

Las principales conclusiones derivadas del análisis de resultados de este trabajo de tesis doctoral se resumen a continuación:

-La eficiencia de las reacciones de producción de H₂ se ven afectadas de manera notable por las características estructurales de los fotocatalizadores empleados. Las fases que componen los fotocatalizadores de TiO₂ y la forma de la partícula y áreas específicas de los mismos parecen influir en las tasas de producción de H₂ obtenidas.

-Se eligieron dos tandas de fotocatalizadores: sintetizados en el laboratorio y comerciales y se compararon sus producciones. **KR** resultó ser el más eficiente. Se detectaron intermedios de degradación que fueron el formaldehído y el ácido fórmico.

-La fotodeposición de partículas de metales nobles sobre la superficie de los fotocatalizadores mejora notablemente la actividad fotocatalítica en la producción de H₂. Tanto el Pt como el Au incrementaron notablemente el rendimiento de los sistemas estudiados debido al efecto Schottky en el semiconductor-metal. El Pt presentó mejores resultados que el Au en producción de hidrógeno.

-Las condiciones experimentales optimizadas en el laboratorio para la producción de H₂ en fotocatalizadores fotodepositados sobre los que se varió los porcentajes en peso de partículas metálicas, fueron de 25v/v % de metanol en disolución acuosa y una carga de 1 g·L⁻¹ de fotocatalizador. El pH se ajustó a 5.

-Se escogió como carga óptima de metal fotodepositado 2.1% wt y se variaron parámetros como el pH de la disolución, la carga del fotocatalizador, la concentración del agente de sacrificio y la naturaleza de los agentes de sacrificio, para los fotocatalizadores **KR** y **SG750**. En ambos el metanol produjo más rendimiento a concentraciones de 7.34 y 17.13 M.

-Se detectaron diferentes intermedios de degradación, tanto en fase líquida como gaseosa, dependiendo del agente de sacrificio empleado.

-La reutilización del fotocatalizador sintetizado en el laboratorio **SG750** resultó ser comparable a la de un fotocatalizador de referencia como es el Evonik P25 TiO₂, **DP**. **KR** también demostró su capacidad de reutilización con diferentes agentes de sacrificio.

-**KR** fue escogido debido a la modificación que presenta su estructura por átomos de C como fotocatalizador a ser usado bajo radiación solar con diferentes agentes de sacrificio. Se obtuvieron producciones más bajas que en los ensayos realizados en el laboratorio, pero que ponen de manifiesto su actividad fotocatalítica en estas condiciones.

-Se ha demostrado que por medio de procesos fotocatalíticos heterogéneos y a partir de disoluciones acuosas orgánicas es posible generar hidrógeno y degradar simultáneamente compuestos orgánicos, algunos de los cuales son residuos industriales.

Líneas futuras:

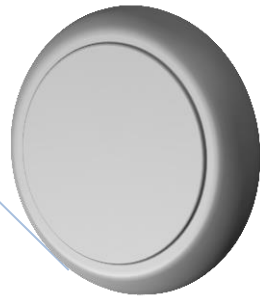
La fotocatalisis heterogénea para la producción de hidrógeno sigue siendo una tecnología a madurar aunque no por ello dejar de ser una aplicación con gran potencial.

Dado que el Pt es un metal costoso y que podría limitar la aplicación de estos sistemas fotocatalíticos sería aconsejable estudiar otros metales de transición que minimizaran la cantidad de co-catalizador usada obteniendo así rendimientos comparables pero a menor costo.

El hecho de la degradación de una sustancia orgánica a partir de la cual se genera hidrógeno, abre las puertas a la experimentación con contaminantes reales que además podrían ser llevados a otra escala para comprobar los resultados en producción de hidrógeno.

Dado los buenos resultados obtenidos en la reutilización de los fotocatalizadores escogidos, **KR** y **SG750** sería interesante necesario desarrollar sistemas fotocatalíticos a una escala mayor para testear el rendimiento y eficiencia de estos semiconductores en la producción de hidrógeno.

Dado la actividad de los fotocatalizadores bajo radiación solar, y aprovechando las características de emplazamiento de nuestra geografía, sería aconsejable estudiar mejoras en el diseño tanto de los fotocatalizadores como de los fotorreactores bajo radiación solar. Estos resultados son esperanzadores y abren la puerta a la experimentación mediante el aprovechamiento de una energía barata y sin coste alguno como es la energía solar.



7. Agradecimientos



7 Agradecimientos

Este trabajo es la conclusión de una etapa importante y fundamental en mi vida. No hubiera podido llegar hasta este punto sin el apoyo de muchas personas y organismos que han posibilitado que este trabajo de investigación concluya finalmente.

En primer lugar, quisiera mostrar mi más sincero agradecimiento al grupo de investigación del CIDIA por acogerme y apoyarme en un momento crucial en mi vida, especialmente a D. José Miguel Doña Rodríguez, D. Óscar González Díaz y D. Jesús Pérez Peña por su honestidad, por su integridad y por su apoyo. Gracias por permitirme llegar hasta aquí y por haber puesto los medios necesarios a mi alcance.

A mi director Óscar González Díaz y a mi co-directora de tesis Elisenda Pulido Melián. Gracias por vuestro apoyo, tesón y constancia.

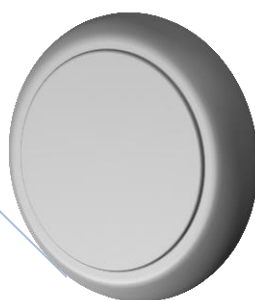
A mis compañeros del CIDIA. Equipo de calidad investigadora y humana excepcional. Mi camino ha sido más fácil gracias a todos vosotros.

A mis queridos Rocío, Alejandro y Desiré. Vuestro cariño, paciencia y ayuda ha sido inestimable.

Al Ministerio de Ciencia e Innovación por el apoyo recibido en el programa FPI.

Y por encima de todas las cosas, gracias a mis padres y hermano. No hay nada más importante en mi vida.

8. Referencias bibliográficas



8 Referencias bibliográficas

1. Blake DM. Bibliography of Work on photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air. . 1997;NREL/TP-430-22197.
2. Braslavsky SE. Glossary of terms used in photochemistry, (IUPAC recommendations 2006). *Pure and Applied Chemistry*. 2007;79(3):293-465.
3. Fujishima A, Hashimoto K, Watanabe T. *TiO₂ photocatalysis: Fundamentals and applications*. BKC Incorporated; 1999.
4. Garriga i Cabo C. *Estrategias de optimización de procesos de descontaminación de efluentes acuasos y gaseosos mediante fotocatalisis heterogénea*. ULPGC. Biblioteca Universitaria; 2007.
5. Wang Q, Lian J, Bai Y, et al. Photocatalytic activity of hydrogen production from water over TiO₂ with different crystal structures. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2015;40:418-423. doi:
<http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.mssp.2015.06.089>.
6. Hwang S, Lee M, Choi W. *Appl Catal B-Environ*. 2003;46:49.
7. Scanlon DO, Dunnill CW, Buckeridge J, et al. Band alignment of rutile and anatase TiO₂. *Nature materials*. 2013;12(9):798-801.

8. FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*. 1972;238(5358):37-38. <http://dx.doi.org/10.1038/238037a0>.
9. Ni M, Leung MKH, Leung DYC, Sumathy K. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2007;11(3):401-425. doi: <http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.rser.2005.01.009>.
10. Chiarello GL, Aguirre MH, Selli E. Hydrogen production by photocatalytic steam reforming of methanol on noble metal-modified TiO₂. *Journal of Catalysis*. 2010;273(2):182-190. doi: <http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.jcat.2010.05.012>.
11. Nowotny J, Veziroglu TN. Impact of hydrogen on the environment. *Int J Hydrogen Energy*. 2011;36(20):13218-13224. doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.07.071.
12. Padró CEG, Putsche V. *Survey of the economics of hydrogen technologies*. National Renewable Energy Laboratory Golden, CO; 1999.
13. Dunn S. Author's reply. *Int J Hydrogen Energy*. 2003;28(1):135. doi: [http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/S0360-3199\(02\)00060-5](http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/S0360-3199(02)00060-5).
14. Ghosh T, Prelas M. *Energy resources and systems: Volume 2: Renewable resources*. Vol 2. Springer Science & Business Media; 2011.
15. T-Raissi A, Block D. Hydrogen: Automotive fuel of the future. *IEEE Power & Energy Magazine*. 2004;2(6):40-45.

16. Ismail AA, Bahnemann DW. Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review. *Solar Energy Mater Solar Cells*. 2014;128:85-101.
17. Maeda K, Domen K. Chapter 12 nano-particulate photocatalysts for overall water splitting under visible light. *Theoretical and Computational Chemistry*. 2007;18:301-315. doi: [http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/S1380-7323\(06\)80014-2](http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/S1380-7323(06)80014-2).
18. Yasmina M, Mourad K, Mohammed SH, Khaoula C. Treatment heterogeneous photocatalysis; factors influencing the photocatalytic degradation by TiO₂. *Energy Procedia*. 2014;50:559-566. doi: <http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.egypro.2014.06.068>.
19. Park H, Park Y, Kim W, Choi W. Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2013;15:1-20. doi: <http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.jphotochemrev.2012.10.001>.
20. Dholam R, Patel N, Adami M, Miotello A. Hydrogen production by photocatalytic water-splitting using cr- or fe-doped TiO₂ composite thin films photocatalyst. *Int J Hydrogen Energy*. 2009;34(13):5337-5346. doi: <http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.ijhydene.2009.05.011>.
21. Ahmad H, Kamarudin SK, Minggu LJ, Kassim M. Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015;43:599-610. doi: <http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.rser.2014.10.101>.

22. Lalitha K, Reddy JK, Phanikrishna Sharma MV, Kumari VD, Subrahmanyam M. Continuous hydrogen production activity over finely dispersed Ag₂O/TiO₂ catalysts from methanol:Water mixtures under solar irradiation: A structure–activity correlation. *Int J Hydrogen Energy*. 2010;35(9):3991-4001. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.01.106>.
23. A. Kudo YM. **Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting**. *Chem. Soc. Rev.* (2009);38(253):78.
24. Navarro RM, del Valle F, Villoria de la Mano JA, Álvarez-Galván MC, Fierro JLG. Photocatalytic water splitting under visible light: Concept and catalysts development. *Advances in Chemical Engineering*. 2009;36:111-143. doi: [http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/S0065-2377\(09\)00404-9](http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/S0065-2377(09)00404-9).
25. Wu N, Lee M. Enhanced TiO₂ photocatalysis by Cu in hydrogen production from aqueous methanol solution. *Int J Hydrogen Energy*. 2004;29(15):1601-1605. doi: <http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.ijhydene.2004.02.013>.
26. Wang Q, An N, Bai Y, et al. High photocatalytic hydrogen production from methanol aqueous solution using the photocatalysts CuS/TiO₂. *Int J Hydrogen Energy*. 2013;38(25):10739-10745. doi: <http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.ijhydene.2013.02.131>.
27. Dosado AG, Chen W, Chan A, Sun-Waterhouse D, Waterhouse GIN. Novel Au/TiO₂ photocatalysts for hydrogen production in alcohol–water mixtures based on hydrogen

- titanate nanotube precursors. *Journal of Catalysis*. 2015;330:238-254. doi:
<http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.jcat.2015.07.014>.
28. Bowker M, James D, Stone P, et al. Catalysis at the metal-support interface: Exemplified by the photocatalytic reforming of methanol on pd/TiO₂. *Journal of Catalysis*. 2003;217(2):427-433. doi:
[http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/S0021-9517\(03\)00074-5](http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/S0021-9517(03)00074-5).
29. Bowker M, Morton C, Kennedy J, et al. Hydrogen production by photoreforming of biofuels using au, pd and Au–Pd/TiO₂ photocatalysts. *Journal of Catalysis*. 2014;310:10-15. doi: <http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.jcat.2013.04.005>.
30. Sakata T, Kawai T. Heterogeneous photocatalytic production of hydrogen and methane from ethanol and water. *Chemical Physics Letters*. 1981;80(2):341-344. doi:
[http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/0009-2614\(81\)80121-2](http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/0009-2614(81)80121-2).
31. Kawai T, Sakata T. Photocatalytic decomposition of gaseous water over TiO₂ and TiO₂—RuO₂ surfaces. *Chemical Physics Letters*. 1980;72(1):87-89. doi:
[http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/0009-2614\(80\)80247-8](http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/0009-2614(80)80247-8).
32. Zalas M, Laniecki M. Photocatalytic hydrogen generation over lanthanides-doped titania. *Solar Energy Mater Solar Cells*. 2005;89(2–3):287-296. doi:
<http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.solmat.2005.02.014>.
33. Hara K, Sayama K, Arakawa H. Photocatalytic hydrogen and oxygen formation over SiO₂-supported RuS₂ in the presence of sacrificial donor and acceptor. *Applied*

Catalysis A: General. 1999;189(1):127-137. doi:

[http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/S0926-860X\(99\)00260-4](http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/S0926-860X(99)00260-4).

34. Montini T, Monai M, Beltram A, Romero-Ocaña I, Fornasiero P. H₂ production by photocatalytic reforming of oxygenated compounds using TiO₂-based materials.

Materials Science in Semiconductor Processing. . doi:

<http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.mssp.2015.06.069>.

35. Ismail AA. Mesoporous PdO–TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012;117:67-72.

36. Al-Mazroai LS, Bowker M, Davies P, et al. The photocatalytic reforming of methanol. *Catalysis Today*. 2007;122(1):46-50.

37. Bahruji H, Bowker M, Davies PR, et al. Sustainable H₂ gas production by photocatalysis. *J Photochem Photobiol A*. 2010;216(2–3):115-118. doi:

<http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.jphotochem.2010.06.022>.

38. Patsoura A, Kondarides DI, Verykios XE. Photocatalytic degradation of organic pollutants with simultaneous production of hydrogen. *Catalysis Today*. 2007;124(3–4):94-102. doi: 10.1016/j.cattod.2007.03.028.

39. Bamwenda GR, Tsubota S, Nakamura T, Haruta M. Photoassisted hydrogen production from a water-ethanol solution: A comparison of activities of AuTiO₂ and PtTiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*. 1995;89(2):177-189. Accessed 11 March 2014.

40. Ohtani B, Iwai K, Nishimoto S, Sato S. Role of platinum deposits on titanium (IV) oxide particles: Structural and kinetic analyses of photocatalytic reaction in aqueous alcohol and amino acid solutions. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1997;101(17):3349-3359.
41. Korzhak AV, Ermokhina NI, Stroyuk AL, et al. Photocatalytic hydrogen evolution over mesoporous TiO₂/metal nanocomposites. *J Photochem Photobiol A*. 2008;198(2):126-134.
42. Strataki N, Bekiari V, Kondarides DI, Lianos P. Hydrogen production by photocatalytic alcohol reforming employing highly efficient nanocrystalline titania films. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007;77(1):184-189.
43. Rossetti I. Hydrogen production by photoreforming of renewable substrates. *ISRN Chemical Engineering*. 2012;2012.
44. Kavet R, Naus K. The toxicity of inhaled methanol vapors. *Chemical Research in Toxicology*. 1990;21:21-50.
45. Pojanavaraphan C, Luengnaruemitchai A, Gulari E. Effect of support composition and metal loading on au catalyst activity in steam reforming of methanol. *Int J Hydrogen Energy*. 2012;37(19):14072-14084.
46. Wu W, Wen L, Shen L, Liang R, Yuan R, Wu L. A new insight into the photocatalytic reduction of 4-nitroaniline to p-phenylenediamine in the presence of alcohols. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013;130:163-167.

47. Al-Mazroai LS, Bowker M, Davies P, et al. The photocatalytic reforming of methanol. *Catalysis Today*. 2007;122(1–2):46-50. doi: <http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.cattod.2007.01.022>.
48. Chen J, Ollis DF, Rulkens WH, Bruning H. Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in the presence of native TiO₂ and metallized TiO₂ suspensions. part (I): Photocatalytic activity and pH influence. *Water Res*. 1999;33(3):661-668. doi: [http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/S0043-1354\(98\)00261-9](http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/S0043-1354(98)00261-9).
49. Highfield JG, Chen MH, Nguyen PT, Chen Z. Mechanistic investigations of photo-driven processes over TiO₂ by in-situ DRIFTS-MS: Part 1. platinization and methanol reforming. *Energy Environ Sci*. 2009;2(9):991-1002. doi: <http://dx.doi.org/10.1039/B907781M>. doi: 10.1039/B907781M.
50. Kawai T, Sakata T. Photocatalytic decomposition of gaseous water over TiO₂ and TiO₂—RuO₂ surfaces. *Chemical Physics Letters*. 1980;72(1):87-89. doi: [http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/0009-2614\(80\)80247-8](http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/0009-2614(80)80247-8).
51. Calles JA, Carrero A, Vizcaíno AJ. Ce and la modification of mesoporous Cu–Ni/SBA-15 catalysts for hydrogen production through ethanol steam reforming. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009;119(1–3):200-207. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.10.028>.
52. Diagne C, Idriss H, Kiennemann A. Hydrogen production by ethanol reforming over rh/CeO₂–ZrO₂ catalysts. *Catalysis Communications*. 2002;3(12):565-571. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S1566-7367\(02\)00226-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1566-7367(02)00226-1).

53. Freni S. Rh based catalysts for indirect internal reforming ethanol applications in molten carbonate fuel cells. *J Power Sources*. 2001;94(1):14-19. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00593-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00593-0).
54. Sheng P-, Yee A, Bowmaker GA, Idriss H. H₂ production from ethanol over Rh–Pt/CeO₂ catalysts: The role of rh for the efficient dissociation of the Carbon–Carbon bond. *Journal of Catalysis*. 2002;208(2):393-403. doi: <http://dx.doi.org/10.1006/jcat.2002.3576>.
55. Blount MC, Buchholz JA, Falconer JL. Photocatalytic decomposition of aliphatic alcohols, acids, and esters. *Journal of Catalysis*. 2001;197(2):303-314. doi: <http://dx.doi.org/10.1006/jcat.2000.3093>.
56. Gasparotto A, Barreca D, Bekermann D, et al. F-doped Co₃O₄ photocatalysts for sustainable H₂ generation from water/ethanol. *J Am Chem Soc*. 2011;133(48):19362-19365.
57. Lianos P. Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photoelectrochemical cell: The concept of the photofuelcell: A review of a re-emerging research field. *J Hazard Mater*. 2011;185(2):575-590.
58. Connelly K, Wahab A, Idriss H. Photoreaction of au/TiO₂ for hydrogen production from renewables: A review on the synergistic effect between anatase and rutile phases of TiO₂. *Materials for renewable and sustainable energy*. 2012;1(1):1-12.
59. Beltram A, Romero-Ocaña I, JoséDelgadoJaen J, Montini T, Fornasiero P. Photocatalytic valorization of ethanol and glycerol over TiO₂ polymorphs for

sustainable hydrogen production. *Applied Catalysis A: General*. . doi:

<http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.apcata.2015.09.022>.

60. Rajalakshmi K, Jeyalakshmi V, Krishnamurthy K, Viswanathan B. Photocatalytic reduction of carbon dioxide by water on titania: Role of photophysical and structural properties. *Indian Journal of Chemistry-Part A InorganicPhysical Theoretical and Analytical*. 2012;51(3):411.

61. Serpone N, Pelizzetti E. *Photocatalysis: Fundamentals and applications*. Wiley; 1989. <https://books.google.es/books?id=SigpAQAAAJ>.

62. ZHAO X, LÜ Y, LIAO W, JIN M, SUO Z. Hydrogen production from steam reforming of ethylene glycol over supported nickel catalysts. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 2015;43(5):581-588. doi: [http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/S1872-5813\(15\)30017-7](http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/S1872-5813(15)30017-7).

63. Zheng M, Pang J, Wang A, Zhang T. One-pot catalytic conversion of cellulose to ethylene glycol and other chemicals: From fundamental discovery to potential commercialization. *Chinese Journal of Catalysis*. 2014;35(5):602-613. doi: [http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/S1872-2067\(14\)60013-9](http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/S1872-2067(14)60013-9).

64. Shabaker JW, Davda RR, Huber GW, Cortright RD, Dumesic JA. Aqueous-phase reforming of methanol and ethylene glycol over alumina-supported platinum catalysts. *Journal of Catalysis*. 2003;215(2):344-352. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00032-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00032-0).

65. Daskalaki VM, Kondarides DI. Efficient production of hydrogen by photo-induced reforming of glycerol at ambient conditions. *Catalysis Today*. 2009;144(1–2):75-80. doi: <http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.cattod.2008.11.009>.
66. Sadanandam G, Lalitha K, Kumari VD, Shankar MV, Subrahmanyam M. Cobalt doped TiO₂: A stable and efficient photocatalyst for continuous hydrogen production from glycerol: Water mixtures under solar light irradiation. *Int J Hydrogen Energy*. 2013;38(23):9655-9664. doi: <http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.ijhydene.2013.05.116>.
67. Montini T, Gombac V, Sordelli L, et al. Nanostructured Cu/TiO₂ photocatalysts for H₂ production from ethanol and glycerol aqueous solutions. *ChemCatChem*. 2011;574.
68. Gombac V, Sordelli L, Montini T, et al. CuO x- TiO₂ photocatalysts for H₂ production from ethanol and glycerol solutions†. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2009;114(11):3916-3925.
69. Panagiotopoulou P, Karamerou EE, Kondarides DI. Kinetics and mechanism of glycerol photo-oxidation and photo-reforming reactions in aqueous TiO₂ and Pt/TiO₂ suspensions. *Catalysis Today*. 2013;209:91-98. doi: <http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.cattod.2012.09.029>.
70. Sun W, Zhang S, Liu Z, Wang C, Mao Z. Studies on the enhanced photocatalytic hydrogen evolution over Pt/PEG-modified TiO₂ photocatalysts. *Int J Hydrogen Energy*. 2008;33(4):1112-1117.

71. Ismail AA, Al-Sayari SA, Bahnemann DW. Photodeposition of precious metals onto mesoporous TiO₂ nanocrystals with enhanced their photocatalytic activity for methanol oxidation. *Catalysis Today*. 2013;209:2-7. doi:

<http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.cattod.2012.09.027>.

72. Maicu M, Hidalgo MC, Colón G, Navío JA. Comparative study of the photodeposition of pt, au and pd on pre-sulphated TiO₂ for the photocatalytic decomposition of phenol. *J Photochem Photobiol A*. 2011;217(2-3):275-283. Accessed 11 March 2014.

73. Al-Azri ZHN, Chen W, Chan A, et al. The roles of metal co-catalysts and reaction media in photocatalytic hydrogen production: Performance evaluation of M/TiO₂ photocatalysts (M = pd, pt, au) in different alcohol–water mixtures. *Journal of Catalysis*. 2015;329:355-367. doi:

<http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.jcat.2015.06.005>.

74. Clarizia L, Di Somma I, Marotta R, Minutolo P, Villamaina R, Andreozzi R. Photocatalytic reforming of formic acid for hydrogen production in aqueous solutions containing cupric ions and TiO₂ suspended nanoparticles under UV–simulated solar radiation. *Applied Catalysis A: General*. . doi:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2015.09.020>.

75. Subramanian V, Wolf EE, Kamat PV. Catalysis with TiO₂/gold nanocomposites. effect of metal particle size on the fermi level equilibration. *J Am Chem Soc*. 2004;126(15):4943-4950. Accessed 11 March 2014.

76. Jakob M, Levanon H, Kamat PV. Charge distribution between UV-irradiated TiO₂ and gold nanoparticles: Determination of shift in the fermi level. *Nano Lett.* 2003;3(3):353-358. <http://dx.doi.org/10.1021/nl0340071>. doi: 10.1021/nl0340071.
77. Sclafani A, Herrmann J. Influence of metallic silver and of platinum-silver bimetallic deposits on the photocatalytic activity of titania (anatase and rutile) in organic and aqueous media. *J Photochem Photobiol A.* 1998;113(2):181-188. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00319-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00319-5).
78. Sclafani A, Mozzanega M, Herrmann J. Influence of silver deposits on the photocatalytic activity of titania. *Journal of Catalysis.* 1997;168(1):117-120. doi: <http://dx.doi.org/10.1006/jcat.1997.1631>.
79. Yang JC, Kim YC, Shul YG, Shin CH, Lee TK. Characterization of photoreduced PtTiO₂ and decomposition of dichloroacetic acid over photoreduced PtTiO₂ catalysts. *Appl Surf Sci.* 1997;121-122:525-529. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332\(97\)00359-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332(97)00359-0).
80. Kydd R, Chiang K, Scott J, Amal R. Low energy photosynthesis of gold-titania catalysts. *Photochem Photobiol Sci.* 2007;6(8):829-832. <http://dx.doi.org/10.1039/B703528D>. doi: 10.1039/B703528D.
81. Tada H, Suzuki F, Ito S, et al. Au-core/pt-shell bimetallic cluster-loaded TiO₂. 1. adsorption of organosulfur compound. *J Phys Chem B.* 2002;106(34):8714-8720. <http://dx.doi.org/10.1021/jp0202690>. doi: 10.1021/jp0202690.

82. Haruta M. Size- and support-dependency in the catalysis of gold. *Catalysis Today*. 1997;36(1):153-166. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00208-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00208-8).
83. Takei T, Akita T, Nakamura I, et al. Chapter one - heterogeneous catalysis by gold. *Advances in Catalysis*. 2012;55:1-126. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-385516-9.00001-6>.
84. Zhang Z, Maggard PA. Investigation of photocatalytically-active hydrated forms of amorphous titania, $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. *J Photochem Photobiol A*. 2007;186(1):8-13. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.07.004>.
85. Mansouri AM, Shahrezaei F, Zinatizadeh AAL, Azandaryani AH, Pirsahab M, Sharafi K. Preparation of poly ethyleneimine (PEI)/nano titania (TiO_2) multilayer film on quartz tube by layer-by-layer self-assembly and its applications for petroleum refinery wastewater treatment. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2014;45(5):2501-2510. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2014.05.014>.
86. Chong MN, Jin B, Chow CWK, Saint C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Res*. 2010;44(10):2997-3027. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>.
87. Herrmann J. Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*. 1999;53(1):115-129. doi: [http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/S0920-5861(99)00107-8).
88. Herrmann J-, Disdier J, Pichat P, Leclercq C. Photo-assisted deposition of noble metals: Investigation of a new route for metallic and bimetallic catalyst preparation.

Studies in Surface Science and Catalysis. 1987;31:285-295. doi:

[http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/S0167-2991\(08\)65415-4](http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/S0167-2991(08)65415-4).

89. Ke Dai and Tianyou Peng and Dingning Ke and, Bingqing Wei. Photocatalytic hydrogen generation using a nanocomposite of multi-walled carbon nanotubes and TiO₂ nanoparticles under visible light irradiation. *Nanotechnology*.

2009;20(12):125603. <http://stacks.iop.org/0957-4484/20/i=12/a=125603>.

90. Yi H, Peng T, Ke D, Ke D, Zan L, Yan C. Photocatalytic H₂ production from methanol aqueous solution over titania nanoparticles with mesostructures. *Int J Hydrogen Energy*. 2008;33(2):672-678. doi:

<http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.ijhydene.2007.10.034>.

91. Qamar M, Saquib M, Muneer M. Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of two selected azo dye derivatives, chrysoidine R and acid red 29 (chromotrope 2R), in aqueous suspensions. *Desalination*. 2005;186(1-3):255-271. doi:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2005.05.021>.

92. Chun H, Yizhong W, Hongxiao T. Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis. *Chemosphere*. 2000;41(8):1205-1209. doi:

[http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00539-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00539-1).

93. Maeda K. Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2011;12(4):237-268.

94. Jiang D, Zhao H, Jia Z, Cao J, John R. Photoelectrochemical behaviour of methanol oxidation at nanoporous TiO₂ film electrodes. *J Photochem Photobiol A*. 2001;144(2–3):197-204. doi: [http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/S1010-6030\(01\)00527-5](http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/S1010-6030(01)00527-5).
95. Jiang D, Zhao H, Jia Z, Cao J, John R. Photoelectrochemical behaviour of methanol oxidation at nanoporous TiO₂ film electrodes. *J Photochem Photobiol A*. 2001;144(2):197-204.
96. Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, Bahnemann DW. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem Rev*. 1995;95(1):69-96.
97. Nada AA, Barakat MH, Hamed HA, Mohamed NR, Veziroglu TN. Studies on the photocatalytic hydrogen production using suspended modified photocatalysts. *Int J Hydrogen Energy*. 2005;30(7):687-691. doi: <http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.ijhydene.2004.06.007>.
98. Lin W, Yang W, Huang I, Wu T, Chung Z. Hydrogen production from methanol/water photocatalytic decomposition using pt/TiO₂- x N x catalyst. *Energy Fuels*. 2009;23(4):2192-2196.
99. Curcó D, Giménez J, Addardak A, Cervera-March S, Esplugas S. Effects of radiation absorption and catalyst concentration on the photocatalytic degradation of pollutants. *Catalysis Today*. 2002;76(2–4):177-188. doi: [http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/S0920-5861\(02\)00217-1](http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/S0920-5861(02)00217-1).
100. Qamar M, Muneer M, Bahnemann D. Heterogeneous photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, triclopyr and daminozid in aqueous suspensions

of titanium dioxide. *J Environ Manage*. 2006;80(2):99-106. doi:

<http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.jenvman.2005.09.002>.

101. Karunakaran C, Senthilvelan S. Photooxidation of aniline on alumina with sunlight and artificial UV light. *Catalysis Communications*. 2005;6(2):159-165. doi:

<http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.catcom.2004.11.014>.

102. Herrera-Melián JA, Martín-Rodríguez AJ, Ortega-Méndez A, Araña J, Doña-Rodríguez JM, Pérez-Peña J. Degradation and detoxification of 4-nitrophenol by advanced oxidation technologies and bench-scale constructed wetlands. *J Environ Manage*. 2012;105:53-60. doi:

<http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.jenvman.2012.03.044>.

103. Styliadi M, Kondarides DI, Verykios XE. Visible light-induced photocatalytic degradation of acid orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2004;47(3):189-201. doi:

<http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.apcatb.2003.09.014>.

104. Pulido Melian E. *Estudio de la degradación de m-cresol ,ácido ftálico y 2,4-diclorofenol mediante fotocatalisis heterogénea. síntesis y caracterización de fotocatalizadores basados en TiO₂*. ; 2010.

105. Kraeutler B, Bard AJ. Heterogeneous photocatalytic preparation of supported catalysts. photodeposition of platinum on titanium dioxide powder and other substrates. *J Am Chem Soc*. 1978;100(13):4317-4318.

106. Ivanova S, Petit C, Pitchon V. A new preparation method for the formation of gold nanoparticles on an oxide support. *Applied Catalysis A: General*. 2004;267(1-2):191-201. Accessed 11 March 2014.
107. Wang X, Wang C, Jiang W, Guo W, Wang J. Sonochemical synthesis and characterization of cl-doped TiO₂ and its application in the photodegradation of phthalate ester under visible light irradiation. *Chem Eng J*. 2012;189:288-294.
108. Pierre AC. *Introduction to sol-gel processing*. Vol 1. Springer Science & Business Media; 2013.
109. Brinker CJ, Scherer GW. *Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press; 2013.
110. Zhu S, Liang S, Gu Q, et al. *Appl.Catal.B*. 2012:146-155. Accessed 11 March 2014.
111. Watthanaarun J, Pavarajarn V, Supaphol P. Titanium (IV) oxide nanofibers by combined sol-gel and electrospinning techniques: Preliminary report on effects of preparation conditions and secondary metal dopant. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2005;6(3):240-245.
112. Araña J, Doña-Rodríguez JM, Portillo-Carrizo D, et al. Photocatalytic degradation of phenolic compounds with new TiO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010;100(1-2):346-354. Accessed 11 March 2014.
113. Yin S, Inoue Y, Uchida S, Fujishiro Y, Sato T. Crystallization of titania in liquid media and photochemical properties of crystallized titania. *J Mater Res*. 1998;13(04):844-847.

114. Seck E, Doña-Rodríguez J, Melián EP, et al. Comparative study of nanocrystalline titanium dioxide obtained through sol–gel and sol–gel–hydrothermal synthesis. *J Colloid Interface Sci.* 2013;400:31-40.
115. Maicu M, Hidalgo MC, Colón G, Navío JA. Comparative study of the photodeposition of pt, au and pd on pre-sulphated TiO₂ for the photocatalytic decomposition of phenol. *J Photochem Photobiol A.* 2011;217(2–3):275-283. doi: <http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.jphotochem.2010.10.020>.
116. Lowell S, Shields JE. *Powder surface area and porosity.* Vol 2. Springer Science & Business Media; 2013.
117. Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J Am Chem Soc.* 1938;60(2):309-319.
118. Barrett EP, Joyner LG, Halenda PP. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. computations from nitrogen isotherms. *J Am Chem Soc.* 1951;73(1):373-380.
119. Halsey G. Physical adsorption on non-uniform surfaces. *J Chem Phys.* 1948;16(10):931-937.
120. Lippens B, De Boer J. Studies on pore systems in catalysts: V. the t method. *Journal of Catalysis.* 1965;4(3):319-323.

121. Hirsch PB, Howie A, Nicholson R, Pashley D, Whelan MJ. Electron microscopy of thin crystals. 1965, 549 P. BUTTERWORTH INC., 7300 PEARL STREET, WASHINGTON, D.C. 20014. 1966.
122. Edington JW. Practical electron microscopy in materials science. 2. electron diffraction in the electron microscope. *Macmillan Press*, x 122, A 4, illustrated, 1975. 1975.
123. Buseck P, Cowley J, Eyring L. High-resolution transmission electron microscopy and associated techniques. *High-Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques*, by Edited by Peter Buseck, John Cowley and LeRoy Eyring, pp.670. *Oxford University Press*, Feb 1989. ISBN-10: 0195042751. ISBN-13: 9780195042757. 1989;1.
124. Burton AW, Ong K, Rea T, Chan IY. On the estimation of average crystallite size of zeolites from the scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009;117(1):75-90.
125. Murcia J, Hidalgo M, Navío J, Arana J, Dona-Rodríguez J. In situ FT-IR study of the adsorption and photocatalytic oxidation of ethanol over sulfated and metallized TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013;142:205-213.
126. Pighini C, Aymes D, Millot N, Saviot L. Low-frequency raman characterization of size-controlled anatase TiO₂ nanopowders prepared by continuous hydrothermal syntheses. *Journal of Nanoparticle Research*. 2007;9(2):309-315.

127. Balachandran U, Eror N. Raman spectra of titanium dioxide. *Journal of Solid State Chemistry*. 1982;42(3):276-282.
128. Chorkendorff I, Niemantsverdriet JW. *Concepts of modern catalysis and kinetics*. John Wiley & Sons; 2006.
129. Echlin P, Fiori C, Goldstein J, Joy DC, Newbury DE. *Advanced scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer Science & Business Media; 2013.
130. Wang N, Zhang H, Yu X. A versatile fraunhofer diffraction and mie scattering based laser particle sizer. *Advanced Powder Technology*. 1992;3(1):7-14.
131. Skoog DA, Holler FJ, Nieman T, et al. *Principios de análisis instrumental. México2008*. 2002.
132. Jendral JA, Monakhova YB, Lachenmeier DW. Formaldehyde in alcoholic beverages: Large chemical survey using purpald screening followed by chromotropic acid spectrophotometry with multivariate curve resolution. *Int J Anal Chem*. 2011;2011:797604. doi: 10.1155/2011/797604 [doi].
133. Georghiou PE, Ho CK. The chemistry of the chromotropic acid method for the analysis of formaldehyde. *Canadian Journal of Chemistry*. 1989;67(5):871-876.
134. Kennedy ER. Formaldehyde: Method 3500. *NIOSH Manual of Analytical Method (NMAM)*. 1994(2):2-5. Accessed 11 March 2014.

135. Yu J, Hai Y, Cheng B. Enhanced photocatalytic H₂-production activity of TiO₂ by ni(OH)₂ cluster modification. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011;115(11):4953-4958.
136. Orth-Gerber J, Horst K, inventors TITANIUM DIOXIDE PHOTOCATALYST CONTAINING CARBON AND METHOD FOR ITS PRODUCTION. 2005.
137. Orth-Gerber J, Kisch H, Sakthivel S. *Titanium dioxide photocatalyst containing carbon and method for its production*. 2009.
138. Manassero A, Satuf ML, Alfano OM. Evaluation of UV and visible light activity of TiO₂ catalysts for water remediation. *Chem Eng J*. 2013;225:378-386. doi: <http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.cej.2013.03.097>.
139. Gazsi A, Schubert G, Pusztai P, Solymosi F. Photocatalytic decomposition of formic acid and methyl formate on TiO₂ doped with N and promoted with Au. production of H₂. *Int J Hydrogen Energy*. 2013;38(19):7756-7766. doi: <http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.ijhydene.2013.04.097>.
140. Araña J, Alonso AP, Rodríguez JMD, Colón G, Navío JA, Peña JP. FTIR study of photocatalytic degradation of 2-propanol in gas phase with different TiO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009;89(1-2):204-213. doi: <http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.apcatb.2008.11.027>.
141. Kordouli E, Dracopoulos V, Vaimakis T, Bourikas K, Lycourghiotis A, Kordulis C. Comparative study of phase transition and textural changes upon calcination of two commercial titania samples: A pure anatase and a mixed anatase-rutile. *Journal of Solid* 226

State Chemistry. 2015;232:42-49. doi:

<http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.jssc.2015.08.040>.

142. Masolo E, Senes N, Pellicer E, et al. Evaluation of the anatase/rutile phase composition influence on the photocatalytic performances of mesoporous TiO₂ powders. *Int J Hydrogen Energy*. 2015;40(42):14483-14491. doi:

<http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.ijhydene.2015.05.180>.

143. Ohno T, Sarukawa K, Tokieda K, Matsumura M. Morphology of a TiO₂ photocatalyst (degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases.

Journal of Catalysis. 2001;203(1):82-86. doi:

<http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1006/jcat.2001.3316>.

144. Ohtani B, Prieto-Mahaney OO, Li D, Abe R. What is degussa (evonik) P25? crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *J Photochem Photobiol A*. 2010;216(2-3):179-182. doi:

<http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.jphotochem.2010.07.024>.

145. Saleh RY, Wachs IE, Chan SS, Chersich CC. The interaction of V₂O₅ with TiO₂(anatase): Catalyst evolution with calcination temperature and O-xylene oxidation.

Journal of Catalysis. 1986;98(1):102-114. doi:

[http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/0021-9517\(86\)90300-3](http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/0021-9517(86)90300-3).

146. Nadeem MA, Murdoch M, Waterhouse GIN, et al. Photoreaction of ethanol on au/TiO₂ anatase: Comparing the micro to nanoparticle size activities of the support for

- hydrogen production. *J Photochem Photobiol A*. 2010;216(2–3):250-255. doi:
<http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.jphotochem.2010.07.007>.
147. Douglas CH, Merilea J. . *J. Am. Ceram. Soc.* 1994;77:1957.
148. Haro-Poniatowski E, Vargas-Muños S, Arroyo-Murillo R, Rodríguez-Talavera R, Diamant R. Laser-induced crystallization of co(II)-doped titania. *Mater Res Bull.* 1996;31(3):329-334. doi: [http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/0025-5408\(96\)00001-3](http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/0025-5408(96)00001-3).
149. Dzwigaj S, Arrouvel C, Breysse M, et al. DFT makes the morphologies of anatase-TiO₂ nanoparticles visible to IR spectroscopy. *Journal of Catalysis*. 2005;236(2):245-250. doi: <http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.jcat.2005.09.034>.
150. Calza P, Pelizzetti E, Mogyorósi K, Kun R, Dékány I. Size dependent photocatalytic activity of hydrothermally crystallized titania nanoparticles on poorly adsorbing phenol in absence and presence of fluoride ion. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007;72(3–4):314-321. doi:
<http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.apcatb.2006.10.019>.
151. Rouquerol J, Avnir D, Everett DH, et al. Guidelines for the characterization of porous solids. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1994;87:1-9. doi:
[http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/S0167-2991\(08\)63059-1](http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/S0167-2991(08)63059-1).
152. Yu J, Yu JC, Leung MK-, et al. Effects of acidic and basic hydrolysis catalysts on the photocatalytic activity and microstructures of bimodal mesoporous titania. *Journal of Catalysis*. 2003;217(1):69-78. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00034-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00034-4).

153. Bakardjieva S, Šubrt J, Štengl V, Dianez MJ, Sayagues MJ. Photoactivity of anatase–rutile TiO₂ nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2005;58(3–4):193-202. doi: <http://dx.doi.org/bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.apcatb.2004.06.019>.
154. Busca G, Saussey H, Saur O, Lavalley JC, Lorenzelli V. FT-IR characterization of the surface acidity of different titanium dioxide anatase preparations. *Applied Catalysis*. 1985;14:245-260. doi: [http://dx.doi.org/bibproxy.ulpgc.es/10.1016/S0166-9834\(00\)84358-4](http://dx.doi.org/bibproxy.ulpgc.es/10.1016/S0166-9834(00)84358-4).
155. Dzwigaj S, Arrouvel C, Breyse M, et al. DFT makes the morphologies of anatase-TiO₂ nanoparticles visible to IR spectroscopy. *Journal of Catalysis*. 2005;236(2):245-250. Accessed 11 March 2014.
156. Primet M, Pichat P, Mathieu MV. Infrared study of the surface of titanium dioxides. I. hydroxyl groups. *J Phys Chem*. 1971;75(9):1216-1220. <http://dx.doi.org/10.1021/j100679a007>. doi: 10.1021/j100679a007.
157. Hashimoto K, Irie H, Fujishima A. TiO₂ photocatalysis: A historical overview and future prospects. *Japanese journal of applied physics*. 2005;44(12R):8269.
158. Dines TJ, Rochester CH, Ward AM. Infrared and raman study of the adsorption of NH₃, pyridine, NO and NO₂ on anatase. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1991;87(4):643-651.
159. Kelly S, Pollak FH, Tomkiewicz M. Raman spectroscopy as a morphological probe for TiO₂ aerogels. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1997;101(14):2730-2734.

160. W F Zhang and Y L He and M S Zhang and Z Yin and, Q.Chen. Raman scattering study on anatase TiO₂ nanocrystals. *J Phys D*. 2000;33(8):912.
<http://stacks.iop.org/0022-3727/33/i=8/a=305>.
161. Chang JA, Vithal M, Baek IC, Seok SI. Morphological and phase evolution of TiO₂ nanocrystals prepared from peroxotitanate complex aqueous solution: Influence of acetic acid. *Journal of Solid State Chemistry*. 2009;182(4):749-756. doi:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2008.12.024>.
162. Su W, Zhang J, Feng Z, Chen T, Ying P, Li C. Surface phases of TiO₂ nanoparticles studied by UV raman spectroscopy and FT-IR spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008;112(20):7710-7716.
163. Beuvier T, Richard-Plouet M, Brohan L. Accurate methods for quantifying the relative ratio of anatase and TiO₂(B) nanoparticles. *J Phys Chem C*. 2009;113(31):13703-13706. <http://dx.doi.org/10.1021/jp903755p>. doi:
10.1021/jp903755p.
164. Ohsaka T, Izumi F, Fujiki Y. Raman spectrum of anatase, TiO₂. *J Raman Spectrosc*. 1978;7(6):321-324.
165. Karvinen S, Hirva P, Pakkanen TA. Ab initio quantum chemical studies of cluster models for doped anatase and rutile TiO₂. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. 2003;626(1):271-277.

166. TANDON SP, GUPTA JP. MEASUREMENT OF FORBIDDEN ENERGY GAP OF SEMICONDUCTORS BY DIFFUSE REFLECTANCE TECHNIQUE. *Phys Status Solidi*. 1970;38(1):363-367. Accessed 11 March 2014.
167. Nolan NT, Seery MK, Hinder SJ, Healy LF, Pillai SC. A systematic study of the effect of silver on the chelation of formic acid to a titanium precursor and the resulting effect on the anatase to rutile transformation of TiO₂. *J Phys Chem C*. 2010;114(30):13026-13034. <http://dx.doi.org/10.1021/jp1016054>. doi: 10.1021/jp1016054.
168. Hu Y, Tsai H-, Huang C-. Effect of brookite phase on the anatase–rutile transition in titania nanoparticles. *Journal of the European Ceramic Society*. 2003;23(5):691-696. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00194-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00194-2).
169. Colón G, Hidalgo MC, Navío JA, Pulido Melián E, González Díaz O, Doña Rodríguez JM. Highly photoactive ZnO by amine capping-assisted hydrothermal treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008;83(1–2):30-38. doi: <http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.apcatb.2008.01.033>.
170. Seck EI, Doña-Rodríguez JM, Fernández-Rodríguez C, González-Díaz OM, Araña J, Pérez-Peña J. 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*. 2012;125:28-34. doi: <http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.apcatb.2012.05.028>.

171. Yang C, Li S. Size, dimensionality, and constituent stoichiometry dependence of bandgap energies in semiconductor quantum dots and wires. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008;112(8):2851-2856.
172. Chen W, Shen C, Lin B, Liu S. Hydrogen production from methanol partial oxidation over pt/Al₂O₃ catalyst with low pt content. *Energy*. 2015;88:399-407. doi: <http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.energy.2015.05.055>.
173. Romão J, Salata R, Park S, Mul G. Photocatalytic methanol assisted production of hydrogen with simultaneous degradation of methyl orange. *Applied Catalysis A: General*. . doi: <http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.apcata.2015.10.020>.
174. Silva CG, Sampaio MJ, Marques RRN, et al. Photocatalytic production of hydrogen from methanol and saccharides using carbon nanotube-TiO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015;178:82-90. doi: <http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.apcatb.2014.10.032>.
175. Tuomi S, Santasalo-Aarnio A, Kanninen P, Kallio T. Hydrogen production by methanol–water solution electrolysis with an alkaline membrane cell. *J Power Sources*. 2013;229:32-35. doi: <http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.jpowsour.2012.11.131>.
176. Zhang W, Wang S, Li J, Yang X. Photocatalytic hydrogen production from methanol aqueous solution under visible-light using cu/S–TiO₂ prepared by electroless plating method. *Catalysis Communications*. 2015;59:189-194. doi: <http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.catcom.2014.10.029>.

177. Hakamizadeh M, Afshar S, Tadjarodi A, Khajavian R, Fadaie MR, Bozorgi B. Improving hydrogen production via water splitting over pt/TiO₂/activated carbon nanocomposite. *Int J Hydrogen Energy*. 2014;39(14):7262-7269. doi: <http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.ijhydene.2014.03.048>.
178. Tabata S, Nishida H, Masaki Y, Tabata K. Stoichiometric photocatalytic decomposition of pure water in pt/TiO₂ aqueous suspension system. *Catalysis letters*. 1995;34(1-2):245-249.
179. Galińska A, Walendziewski J. Photocatalytic water splitting over Pt/TiO₂ in the presence of sacrificial reagents. *Energy Fuels*. 2005;19(3):1143-1147. doi: <http://dx.doi.org/10.1021/ef0400619>.
180. Mills A, Le Hunte S. An overview of semiconductor photocatalysis. *J Photochem Photobiol A*. 1997;108(1):1-35. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00118-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00118-4).
181. Evonik industries. Titanium dioxide as photocatalyst. . ;1243.
182. Kozlova EA, Lyubina TP, Nasalevich MA, et al. Influence of the method of platinum deposition on activity and stability of pt/TiO₂ photocatalysts in the photocatalytic oxidation of dimethyl methylphosphonate. *Catalysis Communications*. 2011;12(7):597-601. doi: <http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.catcom.2010.12.007>.
183. Sakata T, Kawai T, Hashimoto K. Photochemical diode model of pt/TiO₂ particle and its photocatalytic activity. *Chemical Physics Letters*. 1982;88(1):50-54. doi: [http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/0009-2614\(82\)80068-7](http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/0009-2614(82)80068-7).

184. Abrahams J, Davidson RS, Morrison CL. Optimization of the photocatalytic properties of titanium dioxide. *Journal of Photochemistry*. 1985;29(3–4):353-361. doi: [http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/0047-2670\(85\)85007-3](http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/0047-2670(85)85007-3).
185. Crittenden JC, Suri RPS, Perram DL, Hand DW. Decontamination of water using adsorption and photocatalysis. *Water Res*. 1997;31(3):411-418. doi: [http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/S0043-1354\(96\)00258-8](http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/S0043-1354(96)00258-8).
186. - Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and selected results. - *Chem Rev*. (- 3):- 735. doi: - 10.1021/cr00035a013.
187. TONG H, CHEN Q, YIN Z, HU H, WU D, YANG Y. Preparation, characterization and photo-catalytic behavior of WO₃-TiO₂ catalysts with oxygen vacancies. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2009;19(6):1483-1488. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60056-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60056-X).
188. Rosario AV, Pereira EC. The role of pt addition on the photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles: The limit between doping and metallization. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014;144(0):840-845. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.07.029>.
189. Sakthivel S, Shankar MV, Palanichamy M, Arabindoo B, Bahnemann DW, Murugesan V. Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: Characterisation and photonic efficiency of pt, au and pd deposited on TiO₂ catalyst. *Water Res*. 2004;38(13):3001-3008. doi: <http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.watres.2004.04.046>.

190. Nomikos GN, Panagiotopoulou P, Kondarides DI, Verykios XE. Kinetic and mechanistic study of the photocatalytic reforming of methanol over pt/TiO₂ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014;146:249-257.

191. Anpo M, Takeuchi M. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation. *Journal of Catalysis*. 2003;216(1–2):505-516. doi: [http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/S0021-9517\(02\)00104-5](http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/S0021-9517(02)00104-5).

192. Carabineiro SAC, Machado BF, Dražić G, et al. Photodeposition of au and pt on ZnO and TiO₂. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2010;175(0):629-633. doi: [http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/S0167-2991\(10\)75124-7](http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/S0167-2991(10)75124-7).

193. Chiarello GL, Aguirre MH, Selli E. Hydrogen production by photocatalytic steam reforming of methanol on noble metal-modified TiO₂. *Journal of Catalysis*. 2010;273(2):182-190. Accessed 11 March 2014.

194. Munuera G, Moreno F, Gonzalez F. *Reactivity of Solids*. 1972. Accessed 11 March 2014.

195. Maicu M, Hidalgo MC, Colón G, Navío JA. Comparative study of the photodeposition of pt, au and pd on pre-sulphated TiO₂ for the photocatalytic decomposition of phenol. *J Photochem Photobiol A*. 2011;217(2–3):275-283. doi: <http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.jphotochem.2010.10.020>.

196. Gołąbiewska A, Lisowski W, Jarek M, Nowaczyk G, Zielińska-Jurek A, Zaleska A. Visible light photoactivity of TiO₂ loaded with monometallic (au or pt) and bimetallic

(au/pt) nanoparticles. *Appl Surf Sci.* 2014;317:1131-1142. doi:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.09.039>.

197. Rosseler O, Shankar MV, Du MK, Schmidlin L, Keller N, Keller V. 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.* 2010;269(1):179-190. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2009.11.006>.

198. Wei P, Liu J, Li Z. Effect of pt loading and calcination temperature on the photocatalytic hydrogen production activity of TiO₂ microspheres. *Ceram Int.* 2013;39(5):5387-5391. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.12.045>.

199. Haruta M, Yamada N, Kobayashi T, Iijima S. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. *Journal of Catalysis.* 1989;115(2):301-309. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(89\)90034-1](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(89)90034-1).

200. Valden M, Pak S, Lai X, Goodman DW. Structure sensitivity of CO oxidation over model au/TiO₂ catalysts. *Catalysis Letters.* 1998;56(1):7-10. Accessed 11 March 2014.

201. Pulido Melián E, González Díaz O, Ortega Méndez A, et al. Efficient and affordable hydrogen production by water photo-splitting using TiO₂-based photocatalysts. *Int J Hydrogen Energy.* 2013;38(5):2144-2155. doi: <http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.ijhydene.2012.12.005>.

202. Rosseler O, Shankar MV, Du MK, Schmidlin L, Keller N, Keller V. 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*.

2010;269(1):179-190. doi:

<http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.jcat.2009.11.006>.

203. Fang J, Cao S, Wang Z, et al. Mesoporous plasmonic Au–TiO₂ nanocomposites for efficient visible-light-driven photocatalytic water reduction. *Int J Hydrogen Energy*.

2012;37(23):17853-17861.

204. Yang HG, Sun CH, Qiao SZ, et al. Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets. *Nature*. 2008;453(7195):638-641.

205. Thamaphat K, Limsuwan P, Ngotawornchai B. Phase characterization of TiO₂ powder by XRD and TEM. *Kasetsart J.(Nat.Sci.)*. 2008;42(5):357-361.

206. Vijayan BK, Dimitrijevic NM, Wu J, Gray KA. The effects of pt doping on the structure and visible light photoactivity of titania nanotubes. *J Phys Chem C*.

2010;114(49):21262-21269. <http://dx.doi.org/10.1021/jp108659a>. doi:

10.1021/jp108659a.

207. Testa Fernández JJ. *Estudios fotocatalíticos de reducción y oxidación con TiO₂, fe/TiO₂ y pt/TiO₂*. ; 2012.

208. Sánchez E, López T, Gómez R, Bokhimi, Morales A, Novaro O. Synthesis and characterization of Sol–Gel pt/TiO₂Catalyst. *Journal of Solid State Chemistry*.

1996;122(2):309-314. doi: <http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1006/jssc.1996.0118>.

209. Teoh WY, Mädler L, Beydoun D, Pratsinis SE, Amal R. Direct (one-step) synthesis of and nanoparticles for photocatalytic mineralisation of sucrose. *Chemical Engineering Science*. 2005;60(21):5852-5861. doi: <http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.ces.2005.05.037>.
210. Yang Y, Sangeetha P, Chen Y. Au/TiO₂ catalysts prepared by photo-deposition method for selective CO oxidation in H₂ stream. *Int J Hydrogen Energy*. 2009;34(21):8912-8920.
211. Ou T, Chang F, Roselin LS. Production of hydrogen via partial oxidation of methanol over bimetallic Au–Cu/TiO₂ catalysts. *Journal of molecular catalysis A: chemical*. 2008;293(1):8-16.
212. Chang CK, Chen YJ, Yeh C. *Appl. Catal. A*. 1998;174:13.
213. Wu G-, Chan K-. *J. Electroanal. Chem*. 1998;450:225.
214. Bamwenda GR, Tsubota S, Kobayashi T, Haruta M. Photoinduced hydrogen production from an aqueous solution of ethylene glycol over ultrafine gold supported on TiO₂. *J Photochem Photobiol A*. 1994;77(1):59-67. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030\(94\)80009-X](http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030(94)80009-X).
215. Arrouvel C, Digne M, Breyse M, Toulhoat H, Raybaud P. Effects of morphology on surface hydroxyl concentration: A DFT comparison of anatase–TiO₂ and γ -alumina catalytic supports. *Journal of Catalysis*. 2004;222(1):152-166. doi: 10.1016/j.jcat.2003.10.016.

216. Gu Q, Fu X, Wang X, Chen S, Leung DYC, Xie X. Photocatalytic reforming of C3-polyols for H₂ production: Part II. FTIR study on the adsorption and photocatalytic reforming reaction of 2-propanol on pt/TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011;106(3–4):689-696. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.05.046>.
217. Manzoli M, Chiorino A, Boccuzzi F. Decomposition and combined reforming of methanol to hydrogen: A FTIR and QMS study on cu and au catalysts supported on ZnO and TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2005;57(3):201-209. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.11.002>.
218. Bamwenda GR, Tsubota S, Nakamura T, Haruta M. Photoassisted hydrogen production from a water-ethanol solution: A comparison of activities of AuTiO₂ and PtTiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*. 1995;89(2):177-189. Accessed 11 March 2014.
219. Alvarez MM, Khoury JT, Schaaff TG, Shafigullin MN, Vezmar I, Whetten RL. Optical absorption spectra of nanocrystal gold molecules. *J Phys Chem B*. 1997;101(19):3706-3712. <http://dx.doi.org/10.1021/jp962922n>. doi: 10.1021/jp962922n.
220. Cui W, Feng L, Xu C, Lü S, Qiu F. Hydrogen production by photocatalytic decomposition of methanol gas on pt/TiO₂ nano-film. *Catalysis Communications*. 2004;5(9):533-536. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2004.06.011>.
221. Ikuma Y, Bessho H. Effect of pt concentration on the production of hydrogen by a TiO₂ photocatalyst. *Int J Hydrogen Energy*. 2007;32(14):2689-2692.

222. Hameed A, Gondal M, Yamani Z, Yahya A. Significance of pH measurements in photocatalytic splitting of water using 355nm UV laser. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2005;227(1):241-246.
223. Sakthivel S, Janczarek M, Kisch H. Visible light activity and photoelectrochemical properties of nitrogen-doped TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2004;108(50):19384-19387.
224. Wang J, Zhang M, Wang K, Zhang J, Wu Z, Jin Z. Reasons for the deactivation of PtO/TiO₂ photocatalyst treated by inert gas N₂. *Appl Surf Sci*. 2008;254(17):5375-5379. doi: <http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.apsusc.2008.02.079>.
225. Disidier J, Herrmann J, Pichat P. A photoconductivity study of electron transfer from the ultraviolet-illuminated support to the metal and of the influence of hydrogen. *J.Chem.Soc.Faraday Trans.I*. 1983;79:651-660.
226. Courbon H, Herrmann JM, Pichat P. Effect of platinum deposits on oxygen adsorption and oxygen isotope exchange over variously pretreated, ultraviolet-illuminated powder titanium dioxide. *J Phys Chem*. 1984;88(22):5210-5214.
227. Chen H, Ku Y, Kuo Y. Effect of pt/TiO₂ characteristics on temporal behavior of o-cresol decomposition by visible light-induced photocatalysis. *Water Res*. 2007;41(10):2069-2078. doi: <http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.watres.2007.02.021>.
228. Kreibig U, Genzel L. Optical absorption of small metallic particles. *Surf Sci*. 1985;156(PART 2):678-700. Accessed 11 March 2014.

229. Chiarello GL, Forni L, Selli E. Photocatalytic hydrogen production by liquid- and gas-phase reforming of CH₃OH over flame-made TiO₂ and au/TiO₂. *Catalysis Today*. 2009;144(1-2):69-74. Accessed 11 March 2014.
230. Bideau M, Claudel B, Faure L, Kazouan H. The photo-oxidation of acetic acid by oxygen in the presence of titanium dioxide and dissolved copper ions. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*. 1991;61(2):269-280. Accessed 11 March 2014.
231. Melián EP, López CR, Méndez AO, et al. Hydrogen production using pt-loaded TiO₂ photocatalysts. *Int J Hydrogen Energy*. 2013;38(27):11737-11748. doi: <http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.ijhydene.2013.07.006>.
232. Quesada-Cabrera R, Mills A, O'Rourke C. Action spectra of P25 TiO₂ and a visible light absorbing, carbon-modified titania in the photocatalytic degradation of stearic acid. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014;150–151(0):338-344. doi: <http://dx.doi.org.bibproxy.ulpgc.es/10.1016/j.apcatb.2013.12.008>.
233. Ashokkumar M. An overview on semiconductor particulate systems for photoproduction of hydrogen. *Int J Hydrogen Energy*. 1998;23(6):427-438.
234. Choi H, Kang M. Hydrogen production from methanol/water decomposition in a liquid photosystem using the anatase structure of cu loaded TiO₂. *Int J Hydrogen Energy*. 2007;32(16):3841-3848.

235. Daskalaki VM, Kondarides DI. Efficient production of hydrogen by photo-induced reforming of glycerol at ambient conditions. *Catalysis Today*. 2009;144(1–2):75-80. doi:
236. Highfield J, Chen M, Nguyen P, Chen Z. Mechanistic investigations of photo-driven processes over TiO₂ by in-situ DRIFTS-MS: Part 1. platinization and methanol reforming. *Energy & Environmental Science*. 2009;2(9):991-1002.
237. Lin C, Lee C, Chao J, et al. Photocatalytic generation of H₂ gas from neat ethanol over pt/TiO₂ nanotube catalysts. *Catalysis letters*. 2004;98(1):61-66.
238. Gu Q, Fu X, Wang X, Chen S, Leung DYC, Xie X. Photocatalytic reforming of C₃-polyols for H₂ production. part II. FTIR study on the adsorption and photocatalytic reforming reaction of 2-propanol on pt/TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011;106(3-4):689-696. Accessed 11 March 2014.
239. Chiarello GL, Aguirre MH, Selli E. Hydrogen production by photocatalytic steam reforming of methanol on noble metal-modified TiO₂. *Journal of Catalysis*. 2010;273(2):182-190. Accessed 13 March 2014.
240. Wu G, Chen T, Su W, et al. H₂ production with ultra-low CO selectivity via photocatalytic reforming of methanol on au/TiO₂ catalyst. *Int J Hydrogen Energy*. 2008;33(4):1243-1251.
241. Qiu-ye L, Lan-lan Z, Chen L, Yu-hui C, Xiao-dong W, Jian-jun Y. Photocatalytic reduction of CO₂ to methane on pt/TiO₂ nanosheet porous film. *Advances in Condensed Matter Physics*. 2014;2014:6.

242. Tamaki Y, Furube A, Murai M, Hara K, Katoh R, Tachiya M. Direct observation of reactive trapped holes in TiO₂ undergoing photocatalytic oxidation of adsorbed alcohols: Evaluation of the reaction rates and yields. *J Am Chem Soc.* 2006;128(2):416-417.
243. Klosek S, Raftery D. Visible light driven V-doped TiO₂ photocatalyst and its photooxidation of ethanol. *The Journal of Physical Chemistry B.* 2001;105(14):2815-2819.
244. Pilkenton S, Hwang S, Raftery D. Ethanol photocatalysis on TiO₂-coated optical microfiber, supported monolayer, and powdered catalysts: An in situ NMR study. *The Journal of Physical Chemistry B.* 1999;103(50):11152-11160.
245. Languer MP, Scheffer FR, Feil AF, et al. Photo-induced reforming of alcohols with improved hydrogen apparent quantum yield on TiO₂ nanotubes loaded with ultra-small pt nanoparticles. *Int J Hydrogen Energy.* 2013;38(34):14440-14450.
246. Rosseler O, Shankar MV, Du MK-, Schmidlin L, Keller N, Keller V. 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.* 2010;269(1):179-190. Accessed 11 March 2014.
247. Romero M, Martinez D, Zarza E. Terrestrial solar thermal power plants: On the verge of commercialization. . 2004;567:81.

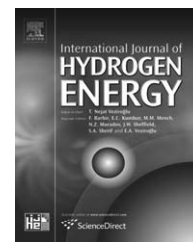
248. Bowker M, Bahruji H, Kennedy J, Jones W, Hartley G, Morton C. The photocatalytic window: Photo-reforming of organics and water splitting for sustainable hydrogen production. *Catalysis Letters*. 2015;145(1):214-219.
249. Kondarides DI, Daskalaki VM, Patsoura A, Verykios XE. Hydrogen production by photo-induced reforming of biomass components and derivatives at ambient conditions. *Catalysis Letters*. 2008;122(1-2):26-32.
250. Puskelova J, Michal R, Caplovicova M, et al. Hydrogen production by photocatalytic ethanol reforming using eu- and S-doped anatase. *Appl Surf Sci*. 2014;305:665-669. doi:
251. Naldoni A, D'Arienzo M, Altomare M, et al. *Appl.Catal.B*. 2013:239-324. Accessed 11 March 2014.



Anexo I. Publicaciones Científicas

Available online at www.sciencedirect.com

SciVerse ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ije

Efficient and affordable hydrogen production by water photo-splitting using TiO₂-based photocatalysts

E. Pulido Melián^{a,*}, O. González Díaz^{a,*}, A. Ortega Méndez^a, Cristina R. López^a, M. Nereida Suárez^a, J.M. Doña Rodríguez^a, J.A. Navío^b, D. Fernández Hevia^{a,c}, J. Pérez Peña^a

^aCentro Instrumental Físicoquímico para el Desarrollo de Investigación Aplicada (CIDIA-FEAM), Departamento de Química, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, Edificio Polivalente I del Parque Científico Tecnológico, Campus de Tafira, 35017 Las Palmas de Gran Canaria, Spain

^bInstituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto CSIC-Universidad de Sevilla, 41092 Américo Vespucio s/n, Sevilla, Spain

^cINAEEL Electrical Systems, C/Jarama 5, 45007 Toledo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 October 2012

Received in revised form

15 November 2012

Accepted 2 December 2012

Available online 28 December 2012

Keywords:

Photo-splitting

Water

Methanol

TiO₂

ABSTRACT

TiO₂-based photocatalyst materials were synthesized through a sol–gel method, followed either by: (1) hydrothermal treatment (150 °C/24 h), or (2) heat treatment (calcination) in a temperature range between 400 and 900 °C. The resulting materials were characterized through BET, XRD, TEM, FTIR, RAMAN, laser diffraction and UV–Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy. Photoactivity of the various materials was checked against photocatalytic water-splitting for hydrogen production and a relationship between TiO₂ structure and hydrogen production capacity was identified. Optimum results were obtained for anatase-rutile mixtures in a ratio of 87:13. The activity of the home-made photocatalysts was also compared (under the same conditions) with the best commercially available materials which have been widely described in the literature: Hombikat UV100, Millenium PC100, Kronos vlp7000, Degussa P25 and Kemira 625.

Copyright © 2012, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Conventional energy resources such as coal, petroleum products, etc., which are being used to meet most of the world's energy requirements, have been depleted to a great extent. Driven by the need for cleaner air and reduced oil dependence, the interest in alternative fuels for energy production has increased rapidly in recent years. H₂ has been identified as a potentially important energy vector. It is used extensively as fuel because it produces a high energy yield

(122 kJ g⁻¹), is pollution free and is easily storable. H₂ is typically obtained from petroleum and natural gas steam reforming, a process which is not sustainable in the long term and merely displaces the ultimate source of energy to a different point in the value chain. In recent years, much attention has been paid to develop other approaches to produce H₂ from renewable resources to avoid the production of greenhouse gases by fossil fuels. Photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production offers a promising alternative to produce hydrogen by solar energy [1–6]

* Corresponding authors. Tel.: +34 928457298; fax: +34 928457397.

E-mail addresses: elisendapm80@hotmail.com (E. Pulido Melián), ogonzalez@dqui.ulpgc.es (O. González Díaz).

0360-3199/\$ – see front matter Copyright © 2012, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.005>

due to its favourable electronic energy band structure and its high photo-chemical stability. Nano-sized TiO_2 photocatalytic water-splitting technology has great potential for low-cost, environmentally friendly solar-hydrogen production to support the future hydrogen economy [7,8]. Presently, solar-to-hydrogen energy conversion efficiency is too low for the technology to be economically sound. The main barriers are the rapid recombination of photogenerated electron–hole pairs as well as backward reaction and the poor activation of TiO_2 by visible light. Direct splitting of water into H_2 and O_2 has a very low efficiency due to rapid reverse reaction and higher hydrogen production can be obtained by addition of “sacrificial reagents,” which act like reducing agents that facilitate water reduction by the photoelectrons from the conduction band [9,10]. These substances are oxidized to products that are less reactive toward hydrogen. In addition, as it is not generated in the medium, the reduction reaction of O_2 which competes with the reduction of water is inhibited. It is therefore of interest to combine photocatalytic production of hydrogen with degradation of pollutants to achieve cost-efficient and sustainable processes.

Methanol is a volatile organic compound (VOCs) widely used as an industrial solvent and a reagent to prepare a vast variety of chemicals. Methanol achieves a toxic level of concentration in the air at room temperature and over-exposure leads to nausea, loss of coordination and somnolence [11]. Its use as a sacrificial agent in hydrogen production reaction serves a double purpose: (1) H_2 production is considerably increased, and (2) as a result of the methanol degradation that occurs in the process, this harmful material is decomposed/mineralized into less toxic substances.

The photocatalysts prepared for the present study were synthesized with a sol–gel method which was followed by either hydrothermal treatment or a simple heat-soaking calcination process. The synthesis routes were based on minor modifications of a previously described route [12]. The photoactivity of these materials was tested against hydrogen production and compared with that obtained from the commercial photocatalysts Millenium PC50 (ML), Hombikat UV100 (HB), Kronos vlp7000 (KR), Degussa P25 (DP) and Kemira 650 (KM). The aim was to establish a criterion for the selection of TiO_2 which could then be modified in future studies to increase photoactivity.

2. Experimental

2.1. Equipment and methods

BET surface area, pore volume and pore size measurements were carried out by N_2 adsorption at 77 K using a Micromeritics 2010 instrument.

XRD patterns were recorded on a Siemens D-501 diffractometer equipped with a Ni filter and graphite monochromator using $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) to determine phase composition of the samples. Crystal sizes were estimated from line broadening of the corresponding X-ray diffraction peaks by using the Scherrer equation.

UV–Vis spectra were recorded on a Varian Cary 5 spectrometer equipped with an integrating sphere using PTFE

(poly-tetra-fluoroethylene) as reference to study light absorption properties of the samples. Diffuse reflectance spectra were recorded and band-gaps were calculated by the Kubelka-Munk function, according to the Tandon-Gupta method [13].

The morphology of the samples was studied by transmission electron microscopy (TEM) using a Zeiss EM 910 instrument equipped with a ProScan slow-scan CCD Camera and Soft Imaging System software.

The structural characteristics and phase composition of the samples were also investigated by Raman spectroscopy. Raman spectra were measured on a Thermo Scientific DXR Raman microscope using a diode-pumped solid state (DPSS) green laser ($\lambda = 532 \text{ nm}$) as excitation source. The laser beam was focused onto the samples by means of a $10 \times 0.25 \text{ BD}$ lens, while the laser power density was kept at low levels ($5 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$) to avoid local heating of the samples.

For FTIR experiments, a Nicolet iS10 spectrophotometer with DTGS detector was used. Operating parameters were: intervals of $4000\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$, a 4 cm^{-1} resolution with 32 scans and a mirror velocity of 0.6329 cm s^{-1} . These analyses were performed by placing films of the photocatalysts between two CaF_2 windows.

Aggregate size distribution in aqueous suspension was determined through measurements with a Beckman Coulter LS 13 320 instrument.

The apparent quantum efficiencies (QEs) were calculated following J. Yu et al. [14]. An Ocean Optics HR2000+ spectrometer was used for the measurement of incident photons in the wavelength range of 300–400 nm.

2.2. Photocatalytic experiments

A critical ingredient of any photocatalytic experiment is the light source. This must be clearly established in order for other experiments to be comparable. In our case, the light source was a set of two Solarium Philips HB175 lamps, each equipped with 4 15W Philips CLEO florescent tubes. Emission spectrum was 300–400 nm with a maximum peak at 365 nm. The lamps were externally arranged around the reactor tube in such a way that the incident photon flux was maximized. The photoreactor was a home-made design with 200 mL of aqueous suspension containing 25% methanol and a photocatalyst concentration of 1 g L^{-1} . The pH value of the aqueous suspension was set to 5 by means of an NaOH solution. The photoreactor was operated in continuous mode by using N_2 as inert “dragging” gas (3.8 mL min^{-1}), at 1 bar and room temperature. This nitrogen flow, controlled with mass-flow measurement systems, was used to displace the hydrogen produced by photo-splitting from the photoreactor headspace towards the GC measuring system. Hydrogen production was monitored for 8 h through analysis in a gas chromatograph (Varian 3600) equipped with an injection valve (VALCO type), a Molsieve5A column and a TCD detector. Chromatography peak areas were converted into hydrogen flux measurements through a previously obtained calibration line, recorded under the same conditions. Final mineralization degree and pH were measured by means of a Crison Basic20 pH-meter and a Shimadzu TOC-V_{CSN} Total Organic Carbon analyser. Suspension concentrations of formaldehyde and formic acid were quantitatively measured by spectrophotometry [15,16].

2.3. Photocatalyst synthesis and preparation

The photocatalysts were synthesized following a sol–gel procedure based on a previous work of the authors [12]. A mixture of ethanol and titanium-tert-butoxide in molar relation 50:3.5 was released drop-by-drop onto an ethanol-water mixture with 9.83×10^{-2} M citric acid. The suspension was then stirred for 30 min and kept in the dark for a period of 48 h. The photocatalyst was then dried at 105 °C for 24 h. After this ageing and drying treatment, the dry powder was sieved through a 63 μm mesh. As a final step, various batches were separated from the raw powder and subjected to 3 h of calcination at a variety of temperatures ranging from 400 °C to 900 °C. A $2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ heating ramp was programmed. The resulting photocatalysts were designated as SGx, where x is the calcination temperature. Another set of batches from the raw powder was subjected not to calcination but to a mild hydrothermal treatment at 150 °C for 24 h. The photocatalyst obtained in this way was designated HT.

3. Results and discussion

3.1. XRD, Raman, BET and diffuse reflectance

Table 1 shows the characterization results of the home-made and commercial photocatalysts used for this study. Anatase and rutile were the only detected phases, with no trace of brookite found. The majority of the commercial photocatalysts used in this study consisted entirely of anatase phase, except for the DP (anatase:rutile, 80:20) and KM (100% rutile).

In terms of surface properties, KR and HB had similar surface areas, and were the largest among those measured: 259 and 202 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectively. Another similarity between these photocatalysts was the anatase phase crystal size, below 10 nm in both cases, although slightly smaller for the KR (7 nm). One should bear in mind that KR is a commercially available carbon-doped photocatalyst, typically displaying 0.4–0.8% (by weight) elemental carbon at the surface,

according to the corresponding patent [17]. The measured band-gap in this study was 3.24 eV, essentially similar to that of HB. This seems to indicate that surface carbon is not modifying the gap. However, an improvement in higher-wavelength absorption for the carbon-doped KR photocatalyst was detected. Again following the statements in the maker's patent, the 500 nm and 600 nm Kubelka-Munk function ($F(R_\infty)$) are 50% and 20% of its value at 400 nm, respectively. In the case of ML and DP, despite ML being 100% anatase and DP an 80:20 anatase:rutile mixture, both photocatalysts display similarities: the specific surface area is smaller than those for KR and HB (and in the same order of magnitude for both photocatalysts), and anatase crystal size is 21 and 23 nm, respectively.

As for the home-made photocatalysts, specifically the SGx series synthesized through the sol–gel technique followed by calcination, increased calcination temperature led as expected to reduced specific surface area, reduced proportion of the anatase phase, and increased crystal size in both the anatase and rutile phases. Initial specific surface area was 390 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, and the strongest reduction of close to 85% occurred with calcination at 400 °C. Higher temperatures led to slower reductions in surface area. The photocatalyst sample synthesized and calcined at 900 °C had a specific surface area close to 1.0 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. However, the hydrothermal treatment did not entail such a dramatic reduction in surface area: the specific surface area of the hydrothermally treated sample, the HT photocatalyst, was 224.2 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

XRD analysis showed that synthesis gave rise to an amorphous phase that crystallized after thermal treatment. Anatase crystallinity increased with temperature and the average crystallite size also increased, from 13 nm to 38 nm at 650 °C. At this temperature, a small amount of rutile (4%) began to appear along with the main anatase phase. The value of this rutile-inception temperature is consistent with the so-called rutilization temperatures, which have been observed and reported in the literature for TiO_2 -based photocatalysts synthesized in the absence of organic/inorganic inhibitors or additives which promote and stabilize one or the other phase [18,19].

Table 1 – Structural characteristics of the photocatalysts.

Photocatalysts	% anatase	Anatase/nm	Rutile/nm	Band-gap/eV	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Pore volume $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
SG	amorphous	–	–	3.38	390 ± 2	0.608
SG400	100	13	–	3.22	61.2 ± 0.2	0.344
SG500	100	19	–	3.23	37.4 ± 0.1	0.209
SG600	100	33	–	3.22	23.84 ± 0.03	0.185
SG650	96	38	45	3.20	23.71 ± 0.03	0.149
SG700	88	45	55	3.16	19.92 ± 0.03	0.125
SG750	62	54	54	3.10	17.42 ± 0.02	0.071
SG800	6	66	87	2.99	6.17 ± 0.04	0.024
SG900	0	–	96	2.98	1.0 ± 0.1	–
HT	100	6	–	3.11	224.2 ± 0.5	0.206
HB	100	9	–	3.26	202 ± 1	0.343
ML	100	21	–	3.27	75.9 ± 0.1	0.307
KR	100	7	–	3.24	259 ± 2	0.392
DP	82	23	44	3.18	48.6 ± 0.1	0.176
KM	0	–	68	3.00	10.5 ± 0.1	0.034

It was detected that an increase in calcination temperature correlated to increased percentage of rutile phase. This percentage increased steadily until reaching 94% at 800 °C and 100% at 900 °C. In contrast, the hydrothermal sample maintained a 100% anatase composition and the smallest crystal size of all synthesized samples (6 nm). These characteristics, together with a large surface area, represent similarities between our HT photocatalyst and the commercial KR. However, although hydrothermal treatment is intended to achieve higher crystallinity at lower temperatures and with smaller particle size, without detrimental effects upon the specific surface area values [20], crystallinity (for the achieved particle size) is still low when compared to the KR material, according to the (101) anatase diffraction peak intensities ($I_{[101]KR}/I_{[101]HT} = 1.61$).

The phase composition of the photocatalysts was also qualitatively investigated by Raman spectroscopy. Fig. 1A shows the Raman spectra of SGx and HT photocatalysts at 532 nm. It can be seen that samples HT and SGx (up to 650 °C) exhibit the characteristic Raman-active phonons of the anatase TiO₂ phase, at approximately 144 (E_g), 197 (E_g), 396 (B_{1g}), 516 (A_{1g} + B_{1g}), and 638 cm⁻¹ (E_g) [21]. The intensity of the bands corresponding to the anatase phase increased with calcination temperature and with crystal size, showing good linear correlation with the XRD-calculated crystal size (Fig. 1B). It is further noted, for the SGx series, that the shift and width of the E_g anatase mode at 144 cm⁻¹ varies with the anatase crystal size (Fig. 1C). The frequency shift fell linearly up to anatase sizes of 45 nm. Above this crystal size, there was no measurable modification. Peak broadening fell rapidly until crystal sizes of around 33 nm, while for larger sizes the rate of decrease was less pronounced. It can be seen that photocatalyst SG700 marks the border where both frequency shift and peak broadening cease to occur. At 700 °C, along with the anatase bands, a weaker contribution of the most intense rutile modes is observable at ~445 (E_g) and 610 cm⁻¹ (A_{1g}) [22].

In addition, even at 900 °C, the peak anatase vibrational mode at 144 cm⁻¹ can be detected, although with a reduced intensity. It is therefore concluded that minor discrepancies exist in a routine application of the Raman and XRD techniques, most notably for the SGx series. Raman spectroscopy seems more sensitive to the anatase phase and less sensitive to the rutile phase, as evidenced by the lack of Raman detection of rutile until temperatures equal to or above 700 °C, whereas XRD shows the appearance of rutile from 650 °C. In addition, Raman spectroscopy still shows some traces of anatase in the SG900 sample, while XRD solely identifies rutile. It should be mentioned that Raman spectroscopic techniques for crystal-composition analysis of TiO₂-based photocatalyst powder samples have been applied in the literature only in a qualitative or semi-quantitative sense: in the end, any attempt to perform quantitative analysis ultimately relies upon XRD-based reference standards [23–25].

Table 1 shows bandgap values for both the commercial and the synthesized photocatalysts. These values are in agreement with both, the evolution of phase ratio and the crystalline size. Note that the SG series starts with a high bandgap (3.4 eV) and, as crystallization proceeds, the value stabilizes around the well-known 3.2 eV (for pure anatase photocatalysts). This value is consistent with those of the 100% anatase commercial samples. Once the rutile phase starts to appear at higher calcination temperatures, a decrease in the bandgap is observed down to 2.98 eV for the SG900 photocatalyst, which is similar to the 100% rutile KM (3.0 eV). These values are consistent with published results for both anatase and rutile (3.23 eV and 3.02 eV, respectively) [26–28]. It can be predicted that mixed photocatalysts, with anatase-rutile mixtures, will show intermediate bandgap values. The HT photocatalyst shows a bandgap that is similar to those of the SG700 and SG750, a fact that can be attributed to the smaller crystalline sizes and, therefore, larger discretization of the energy levels [29].

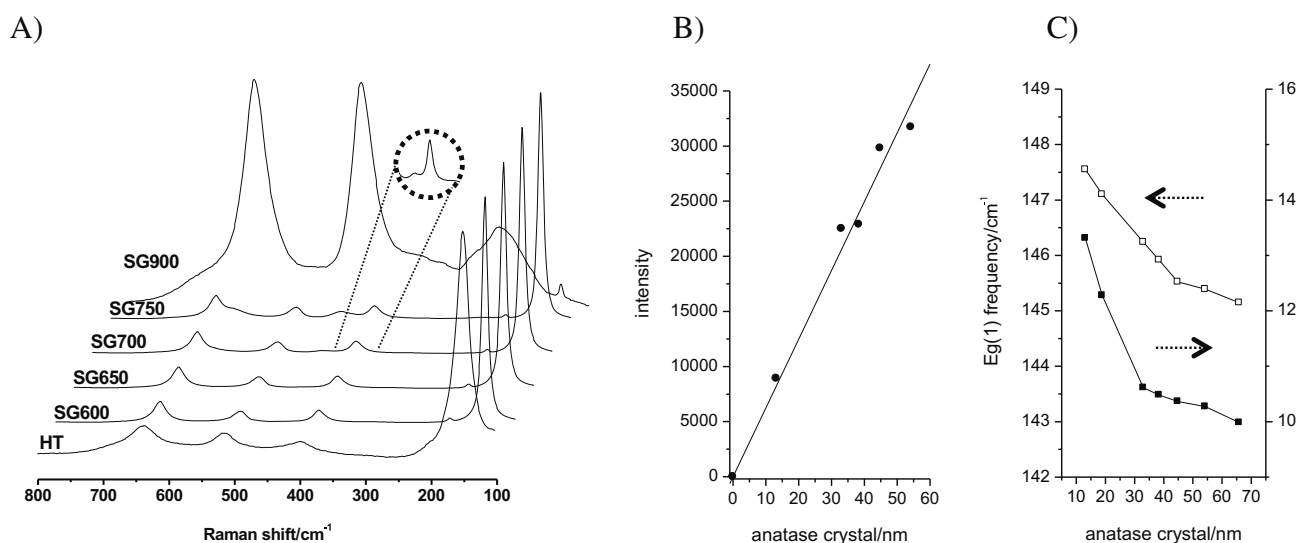


Fig. 1 – A) Raman spectra of SGx and HT photocatalysts. B) Intensity peak of the anatase E_g(1) as a function of the anatase crystallite size and C) the width (FWHM) and peak frequency of the anatase E_g(1) mode as a function of the anatase crystallite size for the SGx samples.

With respect to average pore volumes (Table 1), the SGx series starts with an average value of $0.608 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, which then abruptly falls to $0.344 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ at $400 \text{ }^\circ\text{C}$ calcination. It is noticeable that the decrease in pore volume is larger when the hydrothermal treatment is applied (hydrothermal samples show a pore volume similar to that of the SG500). Pore volumes fell with calcination temperature, reaching minimum values below $0.1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ for temperatures above $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

Fig. 2 shows the nitrogen adsorption–desorption isotherms of the home-made TiO_2 photocatalysts. The isotherm corresponding to the HT sample is of type IV according to the IUPAC classification [30]. The existence of microporosity ($<2 \text{ nm}$ pore diameter) is demonstrated at low relative pressures (P/P_0) due to the relatively high values of nitrogen adsorbed volume. Additionally, a hysteresis loop (type 2) is observed in the relative pressure range of 0.4 – 0.8 with a sloping adsorption branch and a sharp desorption branch indicating a wide distribution of “ink-bottle” type pores, in other words pores with narrow necks and wider bodies.

In the case of the SGx series, it is more difficult to unequivocally identify the adsorption/desorption curves with one of the types as determined in the IUPAC. The SG sample isotherm could be associated with a combination of types I and IV. At low relative pressure the isotherm displays a high adsorption volume indicating the presence of microporosity in the photocatalyst, while at high relative pressures the presence of a hysteresis loop is observed which shows mesoporosity [31]. The shape of the hysteresis loop is of the type H3 which corresponds to slit-shaped pores. The calcined samples of the SGx series could present a type III isotherm corresponding to little developed pore structures. However, a hysteresis loop is observed, the start of which moves at higher relative pressures as the calcination temperature rises. The area of the hysteresis loop gets smaller and smaller and the isotherms are less and less significant suggesting the collapse of mesoporosity.

Fig. 3 shows the pore size distribution estimated from the adsorption–desorption isotherms for different samples. In the SGx series, despite the consistent pore volume reduction, it can be seen that the first samples in the series maintain a most probable pore diameter of 3.5 nm , which is slightly smaller than that measured for the HT photocatalyst sample

(4.0 nm). A comparison with the commercial photocatalysts revealed that the largest pore volume corresponded to the KR sample, yielding $0.392 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, closely followed by HB and ML. Average pore volume for the DP sample was half that value. The KM photocatalyst sample showed negligible porosity, a feature shared with the SGx photocatalysts which exhibited a high rutile percentage (SG800 and SG900). Note that the KR and HB photocatalyst samples displayed a narrow pore size distribution, with a most probable pore diameter of around 3.3 nm . By contrast, the distributions for ML and DP are not so narrow, with 7.4 nm and 2.5 nm as most probable pore diameters, respectively.

3.2. TEM characterization studies

Fig. 4 shows TEM images of some of the synthesized photocatalysts. For the SGx series, a progressive increase in particle size with calcination temperature is observable. For the HT sample and the low temperature SGx samples (below $600 \text{ }^\circ\text{C}$), the particles are almost spherical in shape, and their size concurs with the XRD data. For higher temperatures, however, particle size distribution becomes increasingly heterogeneous, and a higher crystallinity structure is clearly observed (e.g. at $700 \text{ }^\circ\text{C}$). What can be seen is the thermodynamically stable anatase shape: a truncated square bipyramidal morphology with a square base in which the exposed surface faces are mainly (101) and (001) [32–34]. With calcination temperatures of $750 \text{ }^\circ\text{C}$ and above, this morphology dominates, with a return to an increased homogeneity in particle size, in good agreement with XRD results.

Although the images of the commercial photocatalysts are not presented in this study, all of them displayed spherical morphology, and the sequence in their particle sizes was consistent with the XRD measurements, as can be seen in Table 1. In particular, HB and KR showed rather small particle sizes, followed by DP and ML and, finally, KM.

3.3. Aggregate size

Fig. 5 shows aggregate size distribution for some of the photocatalysts synthesized in this work. It can be seen that the most probable diameter for the aggregates throughout the SGx series is close to $40 \mu\text{m}$. The distribution narrows around this

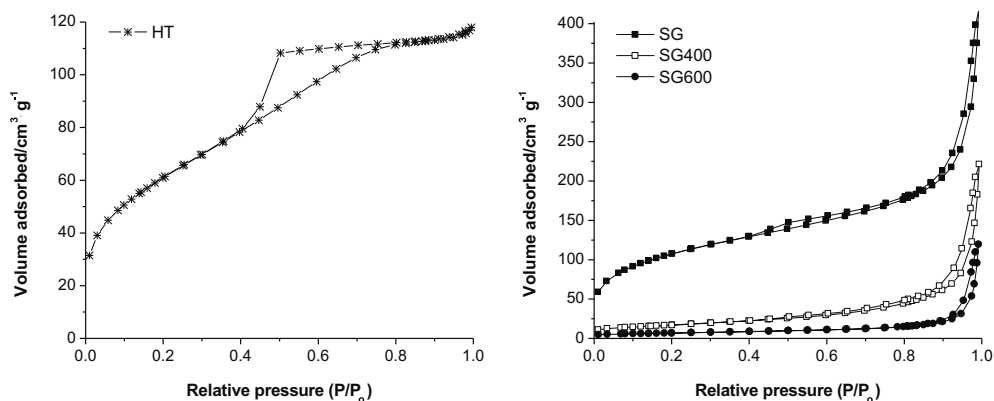


Fig. 2 – Nitrogen adsorption and desorption isotherms of the photocatalysts: HT, SG, SG400 and SG600.

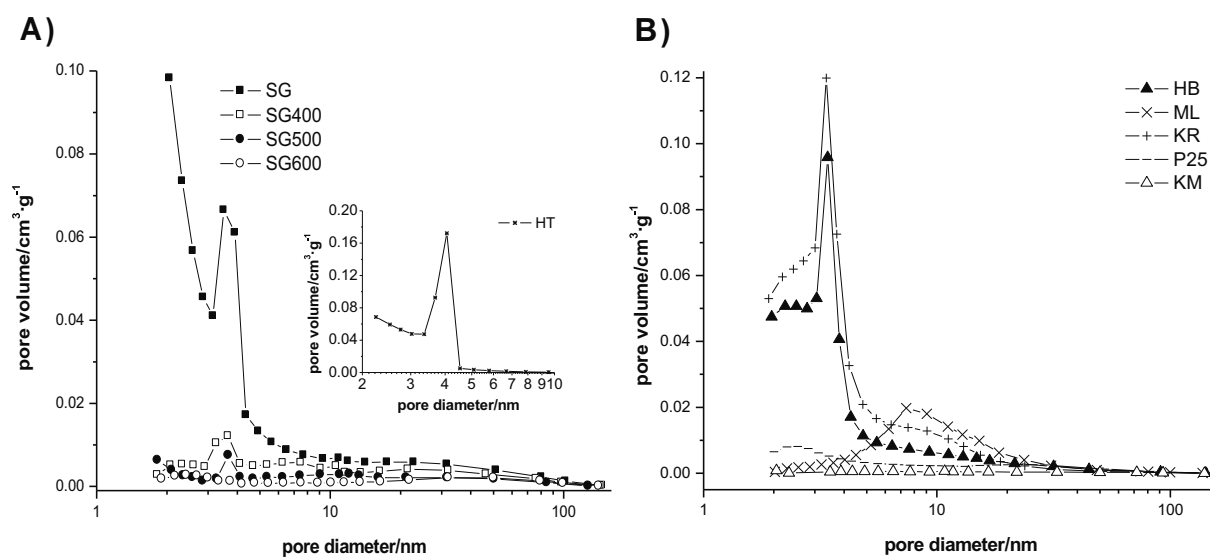


Fig. 3 – Pore size distribution of A) home-made photocatalysts and B) commercial photocatalysts.

value with increasing temperatures, up to a calcination temperature of 700 °C. From SG750, sample in which the presence of rutile is considerable (34%), a widening of the distribution and larger dispersion of aggregate sizes can be seen again. Note that the HT photocatalyst sample shows a distribution which is very similar to that of SG400.

In terms of aggregate size distribution for the commercial photocatalysts used in this study, Fig. 6 shows a trend to

smaller sizes (when compared to our photocatalysts), with typical aggregate diameters ranging from 0.8 μm for KM samples up to 4.5 μm for DP samples. Note that the sizes remain below 30 μm , with the exception of the HB sample. The HB photocatalyst shows a bimodal distribution, with a first set of aggregates averaging around 1–2 μm , and another set around 60 μm .

The larger average aggregate size of our photocatalysts, when compared to the commercial samples used in this

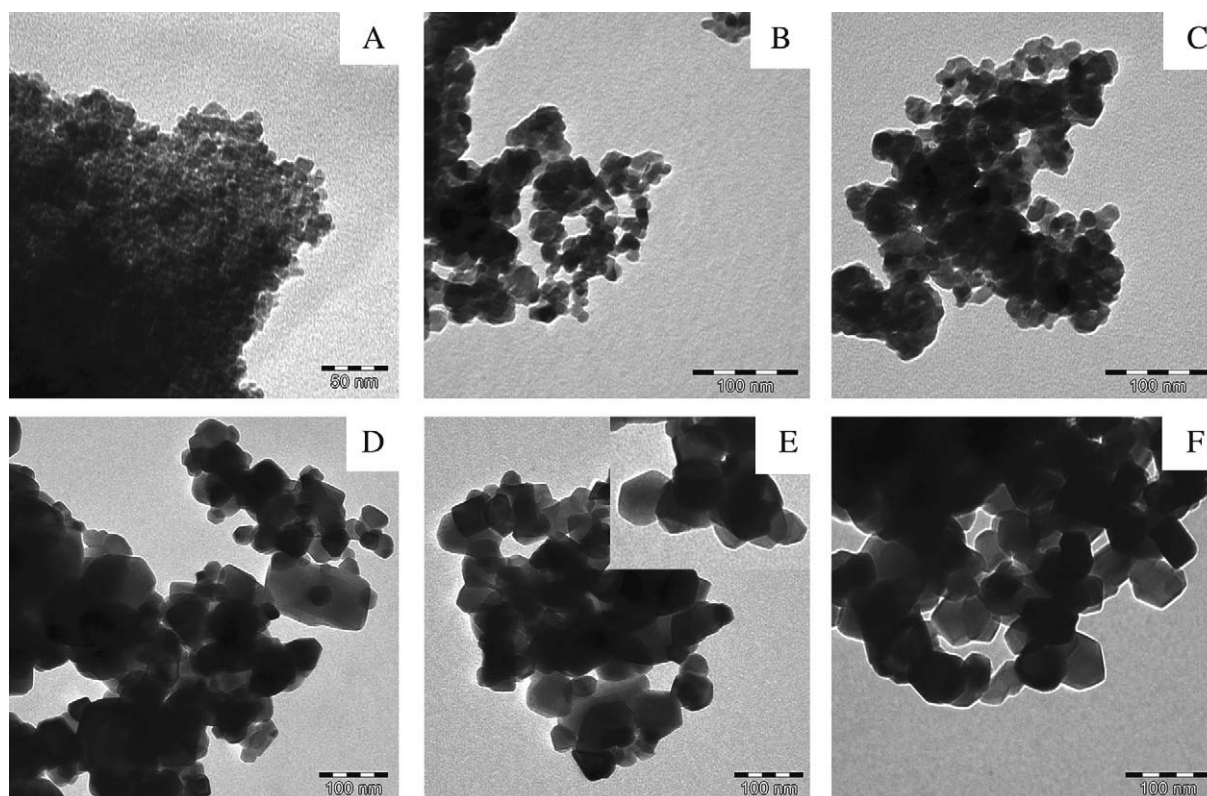


Fig. 4 – TEM images of (A) HT, (B) SG400, (C) SG600, (D) SG650, (E) SG700, and (F) SG750.

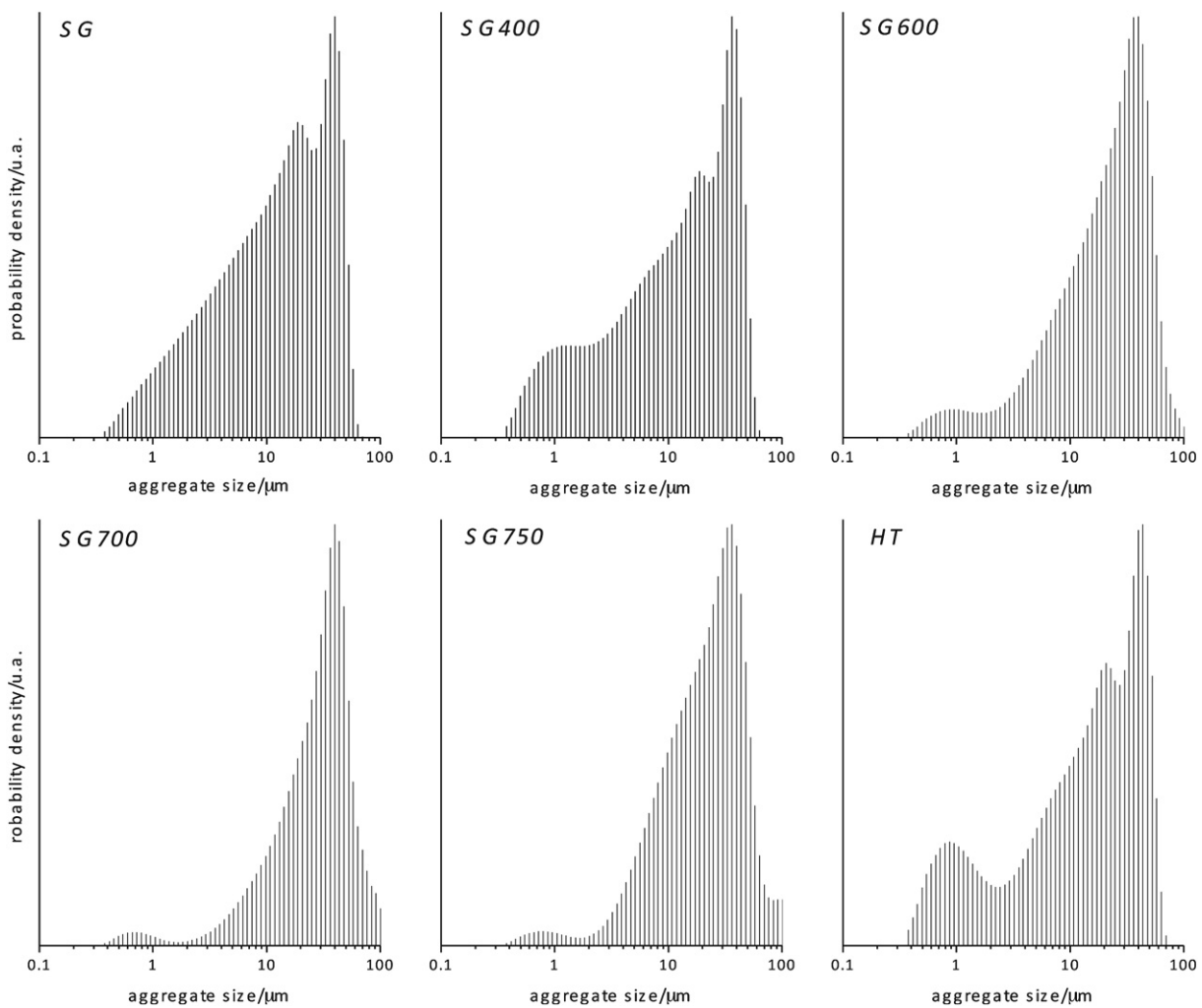


Fig. 5 – Aggregate size distribution for the home-made photocatalysts.

study, is clearly advantageous, conferring a higher sedimentation speed and facilitating separation from any reaction suspension: the home-made photocatalysts are easier to separate from the reaction media in the final post-treatment step after the photocatalytic reaction.

3.4. FTIR spectra

A critical factor in the physicochemical behaviour of TiO_2 -based photocatalysts is the nature and spatial distribution of surface hydroxyl groups [35–37]. These active groups act, on the one hand, as adsorption centres for additives, intermediates, and/or products, promoting stronger and faster adsorption. Additionally, the surface hydroxyl groups are precursors of hydroxyl radicals, which are in turn responsible for the processes of oxidative photodegradation. A number of studies have shown that analysing surface distribution of hydroxyl groups provides relevant clues to the morphology and, specifically, the faceting of the TiO_2 particles [33]. For example, in the (001) crystal face of the anatase phase [32,34], two distinctive hydroxyl bands are observable: (1) one attributed to isolated hydroxyls, which can be detected at larger

wavenumbers (3698 cm^{-1}); and (2) another band that correlates to hydroxyl groups placed in equilibrium positions close to each other, which emerges at shorter wavenumbers (3660 or 3675 cm^{-1}). Isolated hydroxyls have been related to surface defects or oxygen vacancies [38]. Along with these features, a wide band lying between 3690 and 3000 cm^{-1} can be attributed to undissociated water molecules, adsorbed onto the (101) crystal face through hydrogen bonds or Ti^{4+} cations [33,39,40].

In order to compare surface distribution of hydroxyl groups corresponding to the different photocatalysts synthesized here, as well as the commercial samples, Fig. 7 shows the corresponding FTIR spectra measured in the range $4000\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$.

In all the commercial photocatalysts, the so-called water-band can be seen at 1640 cm^{-1} . In addition, a wide band in the range $3690\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ is apparent, and can be attributed to aggregated (not isolated) hydroxyl groups, or to the presence of adsorbed water molecules. The higher wavenumber band corresponding to isolated hydroxyl groups (3698 cm^{-1}) can only be observed in the cases of the DP and ML samples. For the home-made photocatalysts, the sample corresponding to

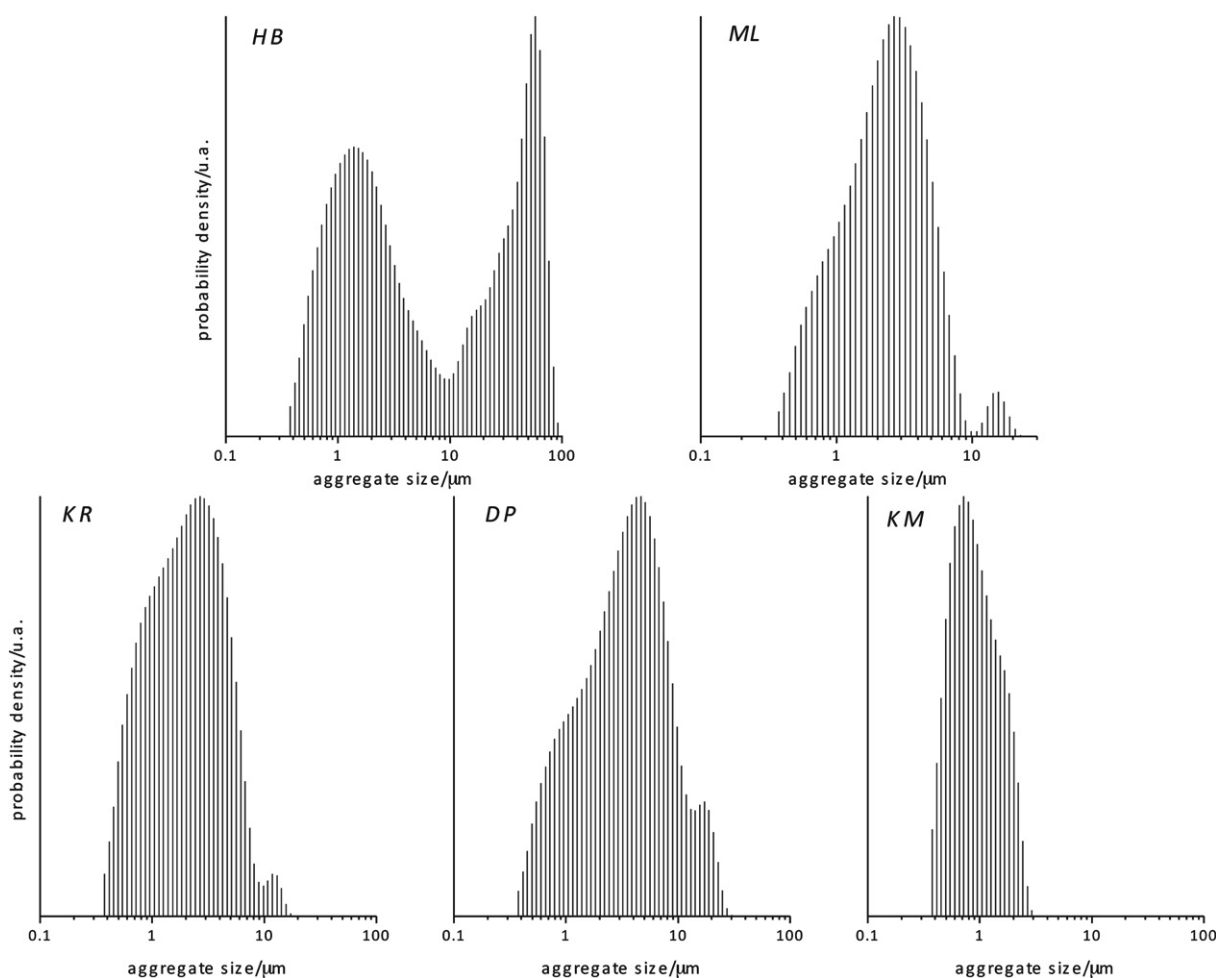


Fig. 6 – Aggregate size distribution for the commercial photocatalysts.

the SG series shows downwards shifted bands, due to some organic precursor residues (used during synthesis) at the surface. These bands disappear upon calcination although a new band appears that is attributable to adsorbed CO_2 (2350 cm^{-1}) [41,42] and which remains until $650\text{ }^\circ\text{C}$ calcination temperature. The hydrothermally treated sample, HT, also shows bands that can be associated with organic residues, although not with carbonates. All samples analysed in the SGx series that included post-treatment calcination exhibited all three typical bands: the water-band, the non-isolated (vicinal) hydroxyls, and the isolated hydroxyls; this agrees with the morphology observed by TEM images. Note, however, that the hydrothermal sample lacks the isolated hydroxyl band, which could indicate a smaller amount of surface defects or oxygen vacancies when compared with the SGx series.

3.5. Photoactivity

Methanol was selected as sacrificial reagent due to its well-documented record of good results [4,5,43]. In addition, methanol results in greater efficiency when compared with other compounds [44]. In a water-alcohol mixture, methanol is a satisfactory hole-scavenger and, in addition, it undergoes a relatively rapid and irreversible oxidation. This allows for

a direct reaction mechanism, with oxidation taking place directly through the photogenerated holes, instead of forcing an intermediate step with hydroxyl radicals [45,46]. Methanol oxidation potential is 0.02 V , lower than the corresponding water value $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1.23\text{ V}$, $\text{pH} = 0$. In the present study, high methanol concentrations were used to facilitate comparison with results published in the literature, where similar concentrations have been used [6,47,48].

Fig. 8 shows H_2 production for the commercial and home-made photocatalysts, as well as the formaldehyde concentration remaining in the suspension after 8 h of photocatalytic reaction. It can be seen in Fig. 8A that the KR sample displays a much higher H_2 production than any other tested photocatalyst: $21.90\text{ }\mu\text{mol h}^{-1}$ (2.18% QE). Sample KM, on the other hand, showed no production at all and has not been represented. The ordering with respect to hydrogen production was:

$$\text{KR} > \text{HB} > \text{DP} > \text{ML} > \text{KM}$$

This sequence coincides with that of generated formaldehyde.

Fig. 8B shows the same information as Fig. 8A, but in relation to the photocatalysts produced during this study. The amorphous sample without thermal post-treatment is not represented as it did not yield any photocatalytic activity.

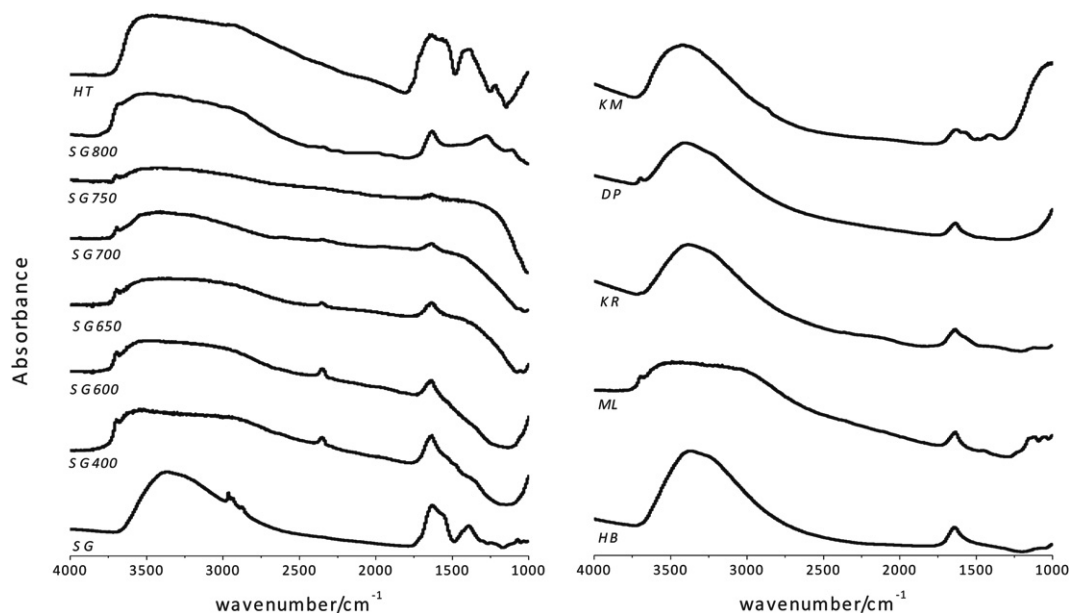


Fig. 7 – FTIR spectra of lab-synthesized photocatalysts (right side) and commercial photocatalysts (left side).

Sample SG400 produced $3.37 \mu\text{mol h}^{-1}$ (0.34% QE). The series trend is that of a progressive reduction until sample SG600 where the trend reverses and production increases. A production peak is reached for SG700 with a value of $10.74 \mu\text{mol h}^{-1}$ (1.07% QE). For samples treated at a higher temperature, a severe decrease in production can be observed, down to a value of $0.49 \mu\text{mol h}^{-1}$ (0.05% QE) for the SG900.

Formaldehyde concentration, in the case of the photocatalysts synthesized for the purpose of this study, exhibits a distinctive behaviour. A maximum production of this intermediary is reached with sample SG400 (close to 30 ppm in suspension). Formaldehyde production consistently decreases for higher calcination temperatures until reaching a minimum at 600 °C (close to 8 ppm), after which it increases again for the samples calcined at 650 and 700 °C (10 and 23 ppm, respectively), coinciding with the higher

hourly production rate ($10.74 \mu\text{mol h}^{-1}$ for SG700). Samples with higher calcination temperatures produced less formaldehyde as well as less hydrogen. This pattern in photo-generated formaldehyde production indicates kinetics of methanol photo-oxidation that vary with the structural features of the photocatalyst material. Note that, in all cases, total formaldehyde concentration in solution is small (below 35 ppm).

The HT samples produced hydrogen at an hourly rate midway between the corresponding figures for SG700 and SG750, $9.39 \mu\text{mol h}^{-1}$ (0.94% QE), and yielded formaldehyde concentrations similar to that of SG400.

Mineralization was not detected during the 8hourlong experiment for either the commercial or synthesized photocatalysts. Measurable changes in pH (initially set at 5 ± 0.5) were not detected either, due to excess sacrificial agent.

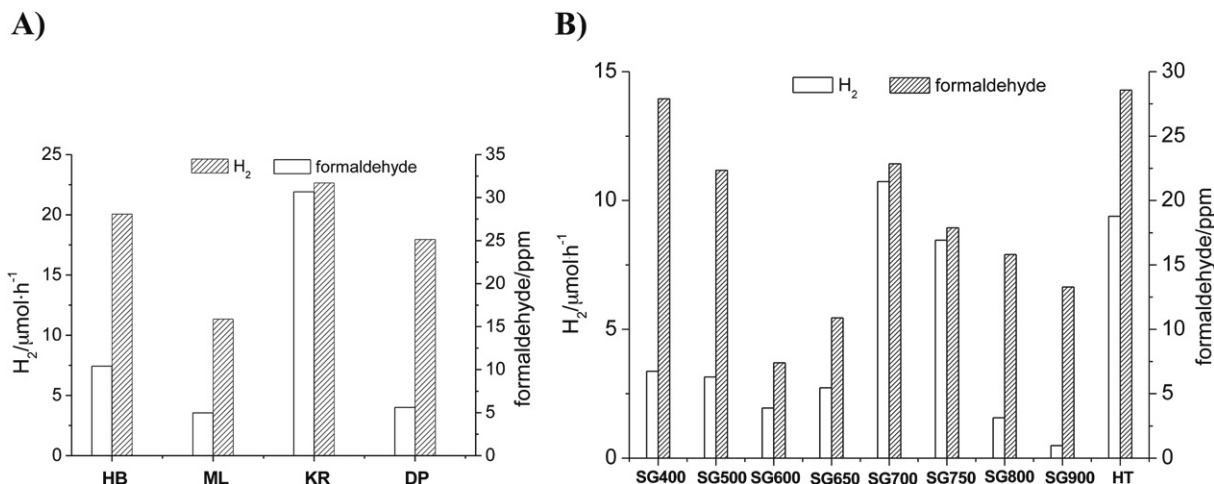


Fig. 8 – H₂ production and formaldehyde concentration in A) commercial and B) synthesized photocatalysts.

4. Discussion

Photocatalytic activity depends on numerous parameters including specific surface area, crystal size, crystalline phase structure, pore size and distribution, hydroxyl content, etc. However, in this study hydrogen production capacity showed a strong correlation with crystal structure and this seems to be the most determining factor. The sample obtained after the sol–gel process without post-treatment, either calcination or hydrothermal, shows no photocatalytic activity as a result of its amorphous structure [49].

Within the SGx series, three clearly distinctive classes of material appear. For calcination temperatures between 400 °C and 600 °C, where photocatalysts are 100% anatase, a slight decrease in the hydrogen production rate is observed with increasing temperature, a decrease that correlates with the decrease in specific surface area and increase in crystal size and crystallinity. A compromise between specific surface area and crystallinity is therefore important in order to obtain higher photocatalytic activity [50]. From 650 °C, where rutile phase appears, the hydrogen production rate increases again, reaching a maximum at 700 °C with an 88:12 anatase-rutile ratio. This is consistent with results in the literature where anatase-rutile mixtures with low proportion of rutile usually yield higher photoactivity [12,29,51,52]. It thus seems logical that the SG700 photocatalyst displayed the highest hydrogen production rate. A fall in the production rate was observed for the sample calcined at 750 °C and, as the photocatalyst rutile proportion rose, the decrease in hydrogen production was more and more apparent. This could be due to an inhibition in proton photo-reduction induced by the presence of the rutile phase. A carefully balanced amount of rutile phase is necessary, with any excess or defect clearly affecting hydrogen production capacity. The trend just described is consistent with formaldehyde production rates. There is, however, a relevant quantitative difference between hydrogen and formaldehyde photo-generation. This variation is minimum for those photocatalysts with low rutile content, SG700 and SG750, and maximum for photocatalysts with the lowest and highest calcination temperatures, 100% anatase and 100% rutile respectively. This shows that methanol photo-oxidation kinetics depend on the specific photocatalyst. Note also that only two of the tested photocatalysts yielded measurable levels of formic acid in the remaining suspension: the commercial KR and the synthesized HT, both showing similar formaldehyde generation (close to 30 ppm). Formic acid concentrations were 4.0 ppm and 1.9 ppm, for KR and HT respectively.

It must be stressed that suspension pH was observed to be a relevant factor in the heterogeneous photocatalytic process, directly affecting photocatalyst stability and available redox processes [3]. In this set of experiments, the chosen pH value = 5 is close to the zero charge potential (zcp) of the SGx series synthesized photocatalysts (6.5–6.9), while zcp was 3.7 for the HT series. It is worth noting that no measurable change in pH was detected during the 8 h of the test, clearly suggesting that mineralization of the sacrificial agent was far from complete and CO₂ production almost negligible.

In summary, the SG700 yielded the highest hydrogen production rate of all the photocatalysts synthesized for the

purpose of this study, closely followed by HT, both rates being higher than the rates for any of the commercial photocatalysts with the exception of the KR sample, which demonstrated the highest hydrogen production capability of all the tested samples. Our HT sample, despite displaying a slightly smaller hydrogen production capacity when compared with SG700, is clearly competitive from a practical and economic point of view, as it does not require such an energy intensive production process as SG700.

5. Conclusions

Hydrogen production by photo-splitting using synthesized TiO₂-based photocatalysts compares well with the commercial photocatalysts used in this study. The Kronos vlp7000, characterized by surface carbon doping, gave the highest hydrogen production rate. It can be concluded from the present study that those photocatalysts with a balanced amount of rutile and anatase phases (with a reduced percentage of rutile) and a polyhedral particle shape (truncated bipyramid), along with those photocatalysts with 100% anatase, high surface area, and small crystal size, yield the highest photoactivity for hydrogen production. Further research will be undertaken on surface carbon incorporation in order to improve photocatalyst performance for hydrogen production through water photo-splitting.

Acknowledgements

We are grateful for the funding of the Spanish Ministry of Science and Innovation for their financial support through the Project GESHTOS (IPT-120000-2010-033). Cristina R. López also acknowledges the support of the FPI Grant Program of the Ministry of Education and Science.

REFERENCES

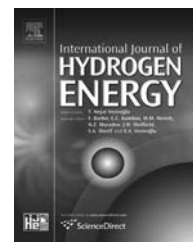
- [1] Ryu A. Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 2010;11:179–209.
- [2] Navarro RM, Yerga MC, ÁlvarezGalván FV, Villoria de la Mano JA, Fierro JLG. Water splitting on semiconductor catalysts under visible-light irradiation. *ChemSusChem* 2009;2:471–85.
- [3] Maeda K. Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: history and recent developments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 2011;12:237–68.
- [4] Nada AA, Barakat MH, Hamed HA, Mohamed NR, Veziroglu TN. Studies on the photocatalytic hydrogen production using suspended modified TiO₂ photocatalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* 2005;30:687–91.
- [5] Ni M, Leung MKH, Leung DYC, Sumathy K. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2007;11:401–25.

- [6] Yi H, Peng T, Ke D, Ke D, Zan L, Yan C. Photocatalytic H₂ production from methanol aqueous solution over titania nanoparticles with mesostructures. *International Journal of Hydrogen Energy* 2008;33:672–8.
- [7] Yu JG, Qi LF, Jaroniec M. Hydrogen production by photocatalytic water splitting over Pt/TiO₂ Nanosheets with exposed (001) facets. *Journal of Physical Chemistry C* 2010; 114:13118–25.
- [8] Xiang Q, Yu J, Jaroniec M. Synergetic effect of MoS₂ and graphene as cocatalysts for enhanced photocatalytic H₂ production activity of TiO₂ nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* 2012;134:6575–8.
- [9] Navarro RM, del Valle F, Villoria de la Mano JA, Álvarez-Galván MC, Fierro JLG. Photocatalytic water splitting under visible light: concept and catalysts development. In: *Advances in chemical engineering: photocatalytic technologies*, vol. 36 chapter 4. Netherlands: Elsevier Inc.; 2009. p. 111–41.
- [10] Wu NL, Lee MS. Enhanced TiO₂ photocatalysis by Cu in hydrogen production from aqueous methanol solution. *International Journal of Hydrogen Energy* 2004;29:1601–5.
- [11] Kavet R, Nauss KM. The toxicity of inhaled methanol vapors. *Chemical Research in Toxicology* 1990;21:21–50.
- [12] Araña J, Doña-Rodríguez JM, Portillo-Carrizo D, Fernández-Rodríguez C, Pérez-Peña J, González-Díaz OM, et al. Photocatalytic degradation of phenolic compounds with new TiO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 2010;100: 346–54.
- [13] Tandon SP, Gupta JP. Measurement of forbidden energy gap of semiconductors by diffuse reflectance technique. *Physica Status Solidi* 1970;38:363–7.
- [14] Yu J, Hai Y, Cheng B. Enhanced photocatalytic H₂-production activity of TiO₂ by Ni(OH)₂ cluster modification. *Journal of Physical Chemistry C* 2011;115:4953–8.
- [15] Kennedy ER. Formaldehyde: method 3500. In: *NIOSH manual of analytical method (NMAM)*. Atlanta; issue 2. 4th ed.; 1994. 2–5.
- [16] Schaller KH, Triebig G. Formate: determination with formate dehydrogenase. In: Bergmeyer HU, editor. *Methods of enzymatic analysis*. Cambridge, UK: VCH Publishers; 1988. p. 668–72.
- [17] United States patent application publication, Pub. No.: US 2005/0226761 A1, Pub. Date: Oct.13; 2005.
- [18] Hu Y, Tsai HL, Huang CL. Effect of brookite phase on the anatase–rutile transition in titania nanoparticles. *Journal of the European Ceramic Society* 2003;23:691–6.
- [19] Nolan NT, Seery MK, Hinder SJ, Healy LF, Pillai SC. A systematic study of the effect of silver on the chelation of formic acid to a titanium precursor and the resulting effect on the anatase to rutile transformation of TiO₂. *Journal of Physical Chemistry C* 2010;114:13026–34.
- [20] Colón G, Hidalgo MC, Navío JA, Pulido Melián E, González Díaz O, Doña JM. Influence of amine template on the photoactivity of TiO₂ nanoparticles obtained by hydrothermal treatment. *Applied Catalysis B: Environmental* 2008;78:176–82.
- [21] Ohsaka T, Izumi F, Fujiki Y. Raman spectrum of anatase, TiO₂. *Journal of Raman Spectroscopy* 1978;7:321–4.
- [22] Balachandran U, Eror G. Raman spectra of titanium dioxide. *Journal of Solid State Chemistry* 1982;42:276–82.
- [23] Su W, Zhang J, Feng Z, Chen T, Ying P, Li C. Surface phases of TiO₂ nanoparticles studied by UV Raman spectroscopy and FT-IR spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C* 2008;112: 7710–6.
- [24] Chang J, Vithal M, Baek I, Seok S. Morphological and phase evolution of TiO₂ nanocrystals prepared from peroxotitanate complex aqueous solution: Influence of acetic acid. *Journal of Solid State Chemistry* 2009;182:749–56.
- [25] Pighini C, Aymes D, Millot N, Saviot L. Low-frequency Raman characterization of size-controlled anatase TiO₂ nanopowders prepared by continuous hydrothermal syntheses. *Journal of Nanoparticle Research* 2007;9:309–15.
- [26] Yang CC, Li S. Size, dimensionality, and constituent stoichiometry dependence of bandgap energies in semiconductor quantum dots and wires. *Journal of Physical Chemistry* 2008;112:2851–6.
- [27] Gerischer H, Heller A. The role of oxygen in photooxidation of organic molecules on semiconductor particles. *Journal of Physical Chemistry* 1991;95(13):5261–6.
- [28] Karvinen S, Hirva P, Pakkanen TA. Ab initio quantum chemical studies of cluster models for doped anatase and rutile TiO₂. *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 2003; 626:271–7.
- [29] Pulido Melián E, González Díaz O, Doña Rodríguez JM, Colón G, Navío JA, Pérez Peña J. Effect of hydrothermal treatment on structural and photocatalytic properties of TiO₂ synthesized by sol–gel method. *Applied Catalysis A: General* 2012;411–412:153–9.
- [30] Sing KSW, Everett DH, Haul RAW, Moscou L, Pierotti RA, Rouquerol J, et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry* 1985; 57:603–19.
- [31] Yu J, Yu JC, Leung MKP, Ho W, Cheng B, Zhao X, et al. Effects of acidic and basic hydrolysis catalysts on the photocatalytic activity and microstructures of bimodal mesoporous titania. *Journal of Catalysis* 2003;217:69–78.
- [32] Arrouvel C, Digne M, Breyse M, Toulhoat H, Raybaud P. Effects of morphology on surface hydroxyl concentration: a DFT comparison of anatase–TiO₂ and γ -alumina catalytic supports. *Journal of Catalysis* 2004;222:152–66.
- [33] Munuera G, Moreno F, Gonzalez F. Reactivity of solids. In: Anderson JS, Roberts MW, Stone FS, editors. *Seventh international symposium on the reactivity of solids*. London: Chapman and Hall; 1972.
- [34] Primet M, Pichat P, Mathieu MV. Infrared study of surface of titanium dioxides.1. Hydroxylgroups. *Journal of Physical Chemistry* 1971;75:1216–20.
- [35] Araña J, Garriga i Cabo C, Doña-Rodríguez JM, González-Díaz O, Herrera-Melián JA, Pérez-Peña J. FTIR study of formic acid interaction with TiO₂ and TiO₂ doped with Pd and Cu in photocatalytic processes. *Applied Surface Science* 2004;239: 60–71.
- [36] Marci G, Addamo M, Augugliaro V, Coluccia S, García-López E, Loddo V, et al. Photocatalytic oxidation of toluene on irradiated TiO₂: comparison of degradation performance in humidified air, in water and in water containing a zwitterionic surfactant. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2003;160:105–14.
- [37] Szczepankiewicz SH, Colussi AJ, Hoffmann MR. Infrared spectra of photoinduced species on hydroxylated titania surfaces. *Journal of Physical Chemistry B* 2000;104(2000): 9842–50.
- [38] Martra G. Lewis acid and base sites at the surface of microcrystalline TiO₂ anatase: relationships between surface morphology and chemical behavior. *Applied Catalysis A: General* 2000;200:275–85.
- [39] Busca G, Saussey H, Saur O, Lavalley JC, Lorenzelli V. FT-IR characterization of the surface acidity of different TiO₂ anatase preparations. *Applied Catalysis* 1985;14:245–60.
- [40] Morterra C. An infrared spectroscopic study of anatase properties. Part 6—surface hydration and strong Lewis acidity of pure and sulphate-doped preparations. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 1988;84:1617–37.
- [41] Nagaveni K, Hegde MS, Ravishankar N, Subbanna GN, Madras G. *Langmuir* 2004;20:2900–7.

- [42] San You Y, Chung KH, Kim J, Seo G. Photocatalytic oxidation of toluene over TiO₂ catalysts supported on glass fiber. *Korean Journal of Chemical Engineering* 2001;18(6):924–9.
- [43] Lin W, Yang W, Huang IL, Wu TS, Chung ZJ. Hydrogen production from methanol/water photocatalytic decomposition using Pt/TiO_{2-x}N_x catalyst. *Energy & Fuels* 2009;23:2192–6.
- [44] Galinska A, Walendziewski J. Photocatalytic water splitting over Pt-TiO₂ in the presence of sacrificial reagents. *Energy & Fuels* 2005;19:1143–7.
- [45] Amirav L, Alivisatos AP. Photocatalytic hydrogen production with tunable nano rod heterostructures. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2010;1:1051–4.
- [46] Kim S, Choi W. Dual photocatalytic pathways of trichloroacetate degradation on TiO₂: effects of nanosized platinum deposits on kinetics and mechanism. *Journal of Physical Chemistry B* 2002;106:13311–7.
- [47] Huang BS, Chang FY, Wey MY. Photocatalytic properties of redox-treated Pt/TiO₂ photocatalysts for H₂ production from an aqueous methanol solution. *International Journal of Hydrogen Energy* 2010;35:7699–705.
- [48] Jeon MK, Park JW, Kang M. Hydrogen production from methanol/water decomposition in a liquid photosystem using the anatase and rutile forms of Cu-TiO₂. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2007;13:84–91.
- [49] Yu J, Su Y, Cheng B. Template-free fabrication and enhanced photocatalytic activity of hierarchical macro-/mesoporous titania. *Advanced Functional Materials* 2007;17:1984–90.
- [50] Yu J, Wang G, Cheng B, Zhou M. Effects of hydrothermal temperature and time on the photocatalytic activity and microstructures of bimodal mesoporous TiO₂ powders. *Applied Catalysis B: Environmental* 2007;69:171–80.
- [51] Bacsa RR, Kiwi J. Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of *p*-coumaric acid. *Applied Catalysis B: Environmental* 1998;16:19–29.
- [52] Yu J, Wang B. Effect of calcination temperature on morphology and photoelectrochemical properties of anodized titanium dioxide nanotube arrays. *Applied Catalysis B: Environmental* 2010;94:295–302.

Available online at www.sciencedirect.com

SciVerse ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/he

Hydrogen production using Pt-loaded TiO₂ photocatalysts

E. Pulido Melián^{a,*}, Cristina R. López^a, A. Ortega Méndez^a,
O. González Díaz^{a,*}, M. Nereida Suárez^a, J.M. Doña Rodríguez^a,
J.A. Navío^b, D. Fernández Hevia^{a,c}

^a Centro Instrumental Físicoquímico para el desarrollo de Investigación Aplicada (CIDIA-FEAM), Departamento de Química, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, Edificio Polivalente I del Parque Científico Tecnológico, Campus de Tafira, 35017 Las Palmas de Gran Canaria, Spain

^b Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto CSIC-Universidad de Sevilla, Américo Vespucio s/n, 41092 Sevilla, Spain

^c INAEL Electrical Systems, C/Jarama 5, 45007 Toledo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 April 2013

Received in revised form

24 June 2013

Accepted 1 July 2013

Available online 27 July 2013

Keywords:

TiO₂

Photo-splitting

Hydrogen

Photocatalysis

Pt

Photodeposition

ABSTRACT

A series of synthesised TiO₂-based and commercial photocatalysts were modified by Pt photodeposition and a study made of their photocatalytic activity in hydrogen production. The modified commercial photocatalysts were Evonik P25, Kronos vlp7000 and Hombikat UV-100, and the other modified photocatalysts were synthesised by our group using sol–gel and sol–gel hydrothermal processes (SG400, SG750 and HT). Pt weight percentages used in the study were 0.5, 1.0 and 2.1 wt.% (Pt/TiO₂). The photocatalysts were extensively characterised by X-ray diffraction (XRD), UV–vis diffuse reflectance, Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area measurement, transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM–EDX), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and laser light dispersion. Methanol (25% vol.) was used as sacrificial agent over the 8 h of the hydrogen production tests and measurements were taken of the final concentrations of formaldehyde and formic acid as well as initial and final TOC. Photoactivity of all photocatalysts increased in the presence of Pt. The most efficient of the synthesised photocatalysts was SG750 and of the commercial photocatalysts P25. Maximum production of SG750 was 1846 μmol h⁻¹ at 1.0 wt.% Pt and its production per surface unit was notably higher than that of P25.

Copyright © 2013, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The rapid growth in industrial development is leading to two very serious problems: depletion of non-renewable energy resources and increased contamination of water resources. Much effort is presently being expended on obtaining new energy sources and developing environmentally friendly technologies.

One such source is hydrogen which has a high energy yield (122 kJ g⁻¹) and which, unlike conventional fuels like coal and oil, delivers clean combustion free of greenhouse gases.

Presently, H₂ is generally produced through steam reformation, an environmentally damaging process which depends on the use of limited resources (such as natural gas and oil). Given this situation, one promising technology that is

* Corresponding authors. Tel.: +34 928457298; fax: +34 928457397.

E-mail addresses: elisendapm80@hotmail.com (E.P. Melián), ogonzalez@dqui.ulpgc.es (O.G. Díaz).

0360-3199/\$ – see front matter Copyright © 2013, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.006>

attracting much interest is the photocatalytic splitting (photo-splitting) of water which leads to the formation of storable hydrogen and oxygen.

Due to reversibility problems in the combination of H₂ and O₂ and the electron–hole recombination which occurs in photocatalysts, the efficiency of the process is enhanced in the presence of a sacrificial agent [1]. This also increases the stability of the photocatalyst, with authors such as Abe et al. [2] reporting how a Pt/TiO₂ photocatalyst was inactive in the presence of a sacrificial agent added after the photocatalyst had been used in a long-term reaction with pure water, which could be due to oxidation of the photocatalyst itself. Importantly, the use of a sacrificial agent can be exploited to combine photocatalytic hydrogen production with the destruction of pollutants. The sacrificial agent chosen for this study was methanol, which, in addition to being a compound extensively used in industry as a solvent or raw material for the manufacture of paints and plastics, is a strong reductive electron donor.

A number of studies have been conducted on the enhancement of photocatalytic processes as a result of the presence of noble metals such as Pt, Pd and Ag or transition metals as Cu and Ni on the TiO₂ surface which is the most widely used semiconductor due its low cost, abundance, stability and low toxicity [3–7]. These metals not only improve the optical properties of the TiO₂ to absorb visible light, but their presence on the TiO₂ particles also reduces the electron–hole recombination and therefore facilitates charge transfer to species in contact with the TiO₂ surface. It appears that the deposition of Pt provokes the presence of defect states, Ti³⁺, in the band gap allowing the electrons to jump from the valence band to these states or from these states to the conduction band with less energy. Pt is also one of the most active metals as it gives rise to the highest Schottky barrier [8]. So, platinum captures the electrons and lowers the overpotential of H⁺/H₂.

In this study, the TiO₂-based photocatalysts which had proved to be the most promising in terms of hydrogen production in previous works [9] were modified through the surface deposition of Pt particles to study its effect on hydrogen production. The commercial photocatalysts selected were Evonik P25, Hombikat UV-100 and Kronos vlp7000 along with others synthesised by our group by sol–gel and sol–gel hydrothermal processes, details about which can also be found in Ref. [9]. These are all photocatalysts which have shown high activity in photocatalytic decontamination. In addition to an analysis of the effect of Pt deposition on photoactivity, an extensive characterisation of the modified photocatalysts was undertaken using various techniques (XRD, UV–vis diffuse reflectance, BET, TEM, SEM–EDX, FTIR, laser light dispersion) in order to study the effect of Pt on the characteristics of the photocatalysts.

2. Experimental

2.1. Equipment and methods

Using N₂ adsorption and desorption isotherms at 77 K measured with a Micromeritics 2010 system, BET surface area was determined and pore size distribution and pore volume by the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) method.

Phase composition, degree of crystallinity and crystal sizes were estimated from XRD patterns recorded on a Siemens D-501 diffractometer equipped with a Ni filter and graphite monochromator using Cu K α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

Diffuse reflectance spectra were recorded for all samples on a Varian Cary 5 and the Kubelka–Munk function, $F(R_{\infty})$, was applied to obtain the band-gaps following the method proposed by Tandon and Gupta [10].

The morphology of the samples and Pt cluster size distribution were studied by transmission electron microscopy (TEM) using a Zeiss EM 910 instrument equipped with a Proscan Slow Scan CCD Camera. JEOL JEM 2100 equipment was also used for high resolution images (HR-TEM).

The infrared spectra of the samples in the range 4000–1000 cm⁻¹ were recorded using a Nicolet iS10 spectrophotometer with DTGS detector (4 cm⁻¹ resolution, 32 scans and mirror velocity of 0.6329 cm s⁻¹).

Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images were obtained using a Hitachi S-4800 microscope equipped with an EDX analysing system.

Size distribution of aggregates in aqueous suspension was analysed using a Mastersizer Hydro 2000 SM unit.

The apparent quantum efficiencies (QEs) were calculated following J. Yu et al. [7]. An Ocean Optics HR2000+ spectrometer was used for the measurement of incident photons in the wavelength range of 300–400 nm.

2.2. Preparation of photocatalysts

The photocatalysts were synthesised following the procedure described in previous works [9]. Photoreduction was used as the Pt deposition method, which guarantees the almost complete deposition of platinum during the preparation [8]. A batch cylindrical photoreactor was used with a 400 W medium pressure lamp (365 nm maximum wavelength) enclosed inside a quartz inner tube. A predetermined amount of H₂PtCl₆·6H₂O was added to a suspension of the photocatalyst in 400 mL of Milli-Q water (2 g L⁻¹) and 9.4 mL of isopropanol. The mixture was illuminated for 6 h under continuous stirring and nitrogen bubbling. Finally, it was filtered, washed with Milli-Q water and oven-dried at 105 °C for 24 h. The percentages (wt.%) of Pt deposited on the photocatalysts were 0.5, 1.0 and 2.1 and these will be used to indicate each modified photocatalyst throughout the manuscript.

The names of the commercial photocatalysts are abbreviated as follows for the purpose of this study: P25 for Evonik P25, HB for Hombikat UV-100 and KR for Kronos vlp7000. The synthesised photocatalysts are abbreviated as follows: SG followed by the calcination temperature for the photocatalysts obtained through a sol–gel process and subsequently subjected to calcination (SG400 and SG750) and HT for the photocatalyst obtained through a sol–gel procedure followed by hydrothermal treatment. In all cases, the percentage of wt.% Pt is placed after the abbreviated name and is preceded by a hyphen. For example: SG750-2.1.

2.3. Photocatalytic runs

Details of the photoreactor and the conditions in which the photoactivity tests were conducted are similar to those of

Table 1 – Structural characteristics of the synthesised photocatalysts.

	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Pore volume/ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	%Anatase	Anatase crystallite size/nm	Rutile crystallite size/nm	Band gap/eV
HT	205.4 ± 0.3	0.221	100	7.3	–	3.07
HT-0.5	218.5 ± 0.5	0.163	100	7.4	–	2.88
HT-1.0	194.6 ± 0.8	0.138	100	7.3	–	2.72
HT-2.1	247.6 ± 0.6	0.151	100	6.6	–	Not measurable
SG400	64.2 ± 0.2	0.344	100	13.9	–	3.22
SG400-0.5	62.16 ± 0.06	0.343	100	14.0	–	3.16
SG400-1.0	70.3 ± 0.2	0.395	100	13.5	–	3.16
SG400-2.1	74.8 ± 0.4	0.367	100	13.5	–	3.12
SG-750	15.2 ± 0.1	0.102	73	45.5	61.2	3.10
SG750-0.5	17.69 ± 0.08	0.102	75	44.5	62.3	3.09
SG750-1.0	18.54 ± 0.06	0.0986	73	44.5	60.1	3.07
SG750-2.1	17.94 ± 0.04	0.0730	72	44.9	60.4	3.01

previous studies [9]. Borosilicate reactor with 200 mL suspension of 1 g L⁻¹ of photocatalyst in water at 25 vol.% methanol [11,12] with pH adjusted to 5. External illumination source comprising 8 Philips CLEO 15 W fluorescent lamps with emission spectrum from 300 to 400 nm (maximum at 365 nm). N₂ flow rate of 3.8 mL min⁻¹ in reactor headspace delivers gases produced in the reactor to a gas chromatograph equipped with an injection valve, Molsieve 5A column and a thermal conductivity (TCD) detector to record the signal of H₂ production for 8 h. Quantification of degradation intermediates of methanol (formaldehyde and formic acid) in liquid phase after 8 h of activity was performed using spectrophotometric methods [13,14].

3. Results

3.1. BET, XRD and diffuse reflectance

Tables 1 and 2 show surface area, pore volume and size and percentage of crystalline phases of the different synthesised and commercial photocatalysts, respectively, with and without Pt modification. The synthesised photocatalysts HT, SG400 and SG750 have been extensively characterised in previous studies [9] and were selected for having high

photoactivities in hydrogen production. There are significant differences between the structural characteristics of these photocatalysts. The photocatalyst subjected to hydrothermal treatment as opposed to calcination after the sol–gel process (HT) has the largest surface area of 205.4 m² g⁻¹ among the TiO₂ materials that were not modified with Pt, while the smallest corresponds to SG750, the photocatalyst subjected to the highest calcination temperature. Both the hydrothermally treated photocatalysts and that subjected to calcination at 400 °C have a 100% anatase structure and a pore volume higher than that of SG750 which has a 27% rutile phase. Bandwidth and anatase crystal size of the HT photocatalyst are, respectively, slightly lower and practically half the corresponding values for SG400. Meanwhile, the intermediate band-gap value and crystal sizes of SG750 are higher than those of SG400 and HT. As for the effect of Pt deposition on these photocatalysts, no modification was observed in terms of crystal size or phase percentages. In the XRD patterns, the diffraction peaks 40.041, 46.535 and 67.861 are observed corresponding to Pt⁰ (ICDD 2000 PDF No. 00-001-1194), as can be seen in Fig. 1 and as was anticipated from the deposition method employed [8].

It appears that the presence of Pt slightly increases surface area compared to the unmodified photocatalysts. Pore volume falls slightly in the presence of Pt for the HT photocatalysts and

Table 2 – Structural characteristics of the commercial photocatalysts.

	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Pore volume/ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	%Anatase	Anatase crystallite size/nm	Rutile crystallite size/nm	Band gap/eV
HB	202 ± 1	0.344	100	10.7	–	3.26
HB-0.5	266 ± 1	0.422	100	10.4	–	3.21
HB-1.0	250 ± 2	0.381	100	10.6	–	3.20
HB-2.1	276.5 ± 0.9	0.413	100	10.9	–	3.18
P25	47.2 ± 0.1	0.177	79	23.8	34.1	3.18
P25-0.5	45.4 ± 0.1	0.432	77	23.4	35.5	2.97
P25-1.0	50.2 ± 0.2	0.461	77	23.7	38.7	2.90
P25-2.1	49.2 ± 0.2	0.489	78	23.6	34.8	2.83
KR	242 ± 2	0.393	100	7.9	–	3.25
KR-0.5	290 ± 2	0.420	100	8.1	–	3.21
KR-1.0	278 ± 2	0.402	100	8.0	–	3.17
KR-2.1	280 ± 1	0.408	100	8.0	–	3.20

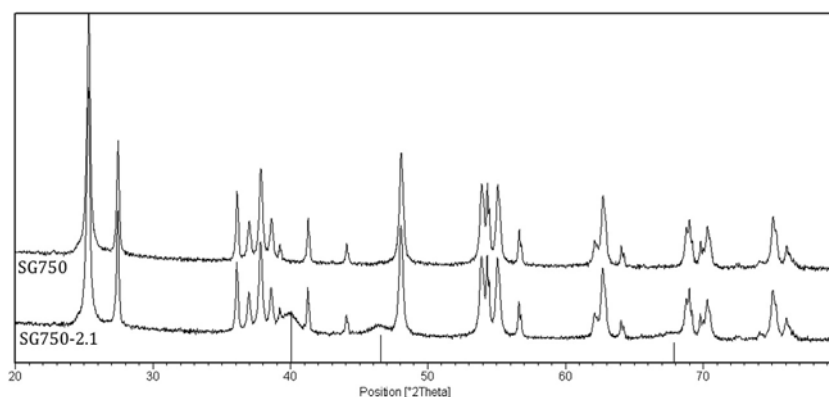


Fig. 1 – XRD of SG750 and SG750-2.1.

the most probable pore diameter falls from 3.9 nm to 3.5 nm (Fig. 2). In addition, all pore volume correspond to very low mesoporosity of between 2 and 5 nm. In the case of SG750 pore volume also falls with Pt loading, though the pore size distribution shape and most probable diameters remain unchanged except for a slight increase in low mesoporosity and decrease in high mesoporosity and macroporosity. For SG400, pore volume is practically unchanged, with only a slight increase observed in the presence of Pt. Also for SG400, pore size distribution shape remains unaltered and low mesoporosity does not disappear.

The UV–vis absorption spectra show how absorption increased in the presence of Pt in the region between 360 and 480 nm (Fig. 3) [15]. In the preparation of the samples, this significant absorption in the visible spectrum was anticipated given the change in colour from white to grey as higher amounts of Pt were photodeposited [4,16]. A redshift was also observed of the onset of the visible spectrum compared to the photocatalyst without Pt, which increased as Pt content rose and in some cases was more than 30 nm. The redshift was higher for the HT series than for SG750 or SG400.

In the case of the commercial photocatalysts, two are 100% anatase, HB and KR, with very high surface areas of more than $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and small anatase size of 10.74 and 7.91 nm, respectively. P25 is a photocatalyst which is 20% rutile and has

a specific surface area more than 4 times smaller than that of the other two commercial photocatalysts.

For both KR and HB, specific surface area was higher in the presence of Pt. This was also true for pore volume, though the increase was only slight. For P25, as also reported by Chen et al. [8], photocatalyst surface area increased only slightly in the presence of Pt as was also the case for SG750. However, the aforementioned authors do not give porosity results, assuming that porosity is unaffected and that the Pt delivers additional nucleation sites which lead to an increase in the surface area. However, it can be seen from Fig. 4 that for P25 in the presence of Pt pore volume rises considerably and, additionally, porosity below 7 nm disappears and there is a considerable increase in distribution around pore diameters of 30 nm (high mesoporosity). As for the UV–vis spectra, the same effects observed in the synthesised photocatalysts were also observed in all the commercial photocatalysts, though the redshifts of the onset of the spectrum were not as big in the commercial photocatalysts as in the HT series (Fig. 3). As mentioned above, the presence of Pt does not modify phase composition or crystal size, but Pt diffraction peaks are evident in the XRD patterns of all the samples with a percentage equal to or higher than 1.0% (lower concentrations are below the XRD detection limits of the diffractometer used).

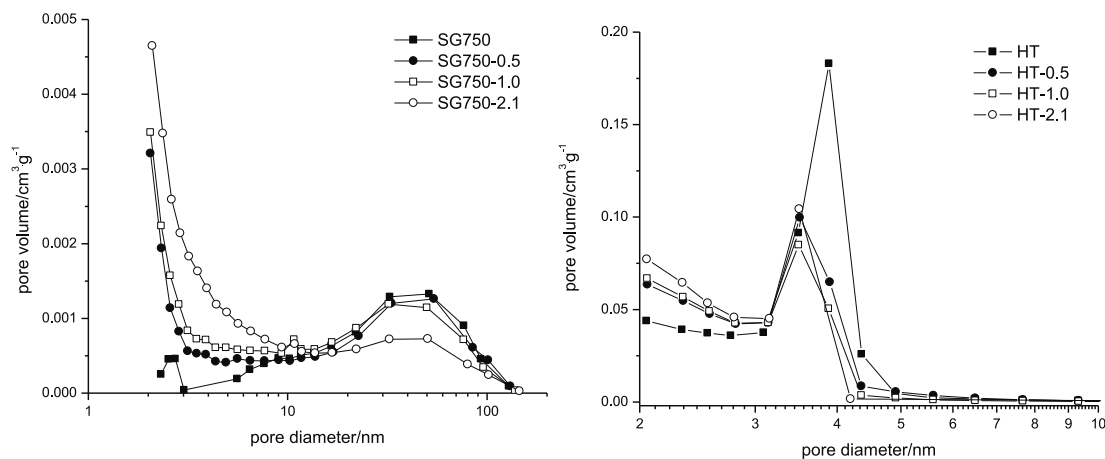


Fig. 2 – Pore volume distribution for the SG750 and HT series.

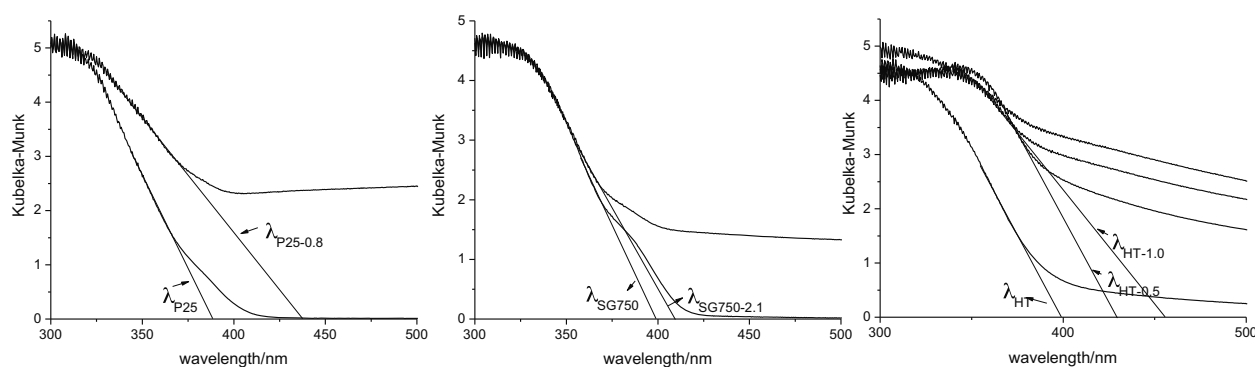


Fig. 3 – Diffuse reflectance spectra of HT, P25 and SG750.

In the case of KR, pore volume and distribution were unaffected by the presence of Pt. For HB, a slight increase was observed but the pore size distribution shape remained unaltered. In addition, porosity is below 20 nm for both KR and HB, with 3 nm as the most probable diameter.

3.2. TEM and SEM–EDX

Fig. 5 shows the TEM images for the photocatalysts of the largest particle size taken at 80 kV. The TiO_2 and Pt particles can easily be distinguished. In the case of SG750, it is possible to observe the growth of Pt clusters as a result of the agglomeration of various Pt particles. Nevertheless, for all the photocatalysts the Pt particles were evidenced by SEM back-scattered electron images and EDX analysis [17] (Fig. 6).

So, for the SG750 and P25 photocatalysts it was possible to measure Pt deposit size and obtain the distributions shown in Fig. 7 for the different Pt percentages. It can be seen how Pt particle size increases with the amount of deposited Pt. For P25-0.5, deposits smaller than 6 nm are observed, while for P25-1.0 and P25-2.1 deposits of up to 15 and 19 nm, respectively, can be seen. Likewise, maximum Pt deposit size for SG750-0.5 is 13 nm whereas deposit size is as large as 19 nm for higher Pt content. If we compare the SG750 and P25 series at the same Pt percentage, it can be seen how the distribution of the SG750 series displays a slight tendency towards larger

sizes compared to the corresponding P25 distribution and how deposit size depends on the nature of the base TiO_2 .

3.3. FTIR and particle size distribution

In the commercial P25 and synthesised SG400 and SG750 photocatalysts without Pt modification, the band of isolated hydroxyl groups is observed at 3698 cm^{-1} [9]. These hydroxyl groups are considered the most photoactive and are preferentially present on the (001) surface of the TiO_2 structure and are usually associated with surface defects [18,19]. It can be seen in Fig. 8 that this band is affected by surface photo-deposited Pt. As the amount of Pt increases, this band is reduced. It seems that the Pt occupies these sites on the TiO_2 surface or these hydroxyls are preferentially consumed in the Pt photodeposition. In the cases of P25 and SG400, though this band is reached it is still present even in the photocatalyst with the highest Pt load. In the case of SG750, this band disappears from the photocatalyst with the lowest Pt load, SG750-0.5. It is also observed that the broad band between 3690 and 3000 cm^{-1} , attributed to hydroxyl groups located close to each other and to water molecules, disappears for this photocatalyst.

No band is observed at 3698 cm^{-1} for the remaining photocatalysts. In the case of HT, as the amount of deposited Pt increases the broad band between 3690 and 3000 cm^{-1} is

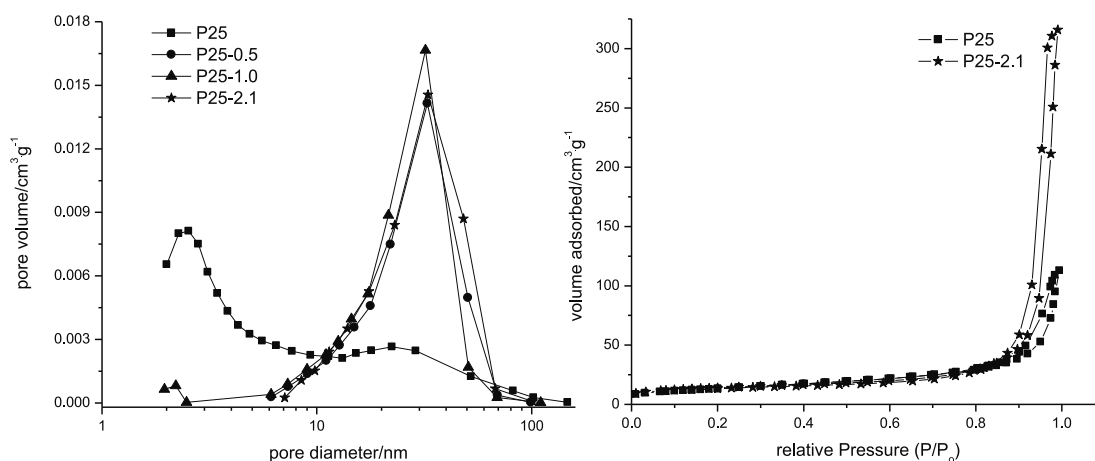


Fig. 4 – Pore volume distribution and adsorption–desorption N_2 isotherms for the P25 series.

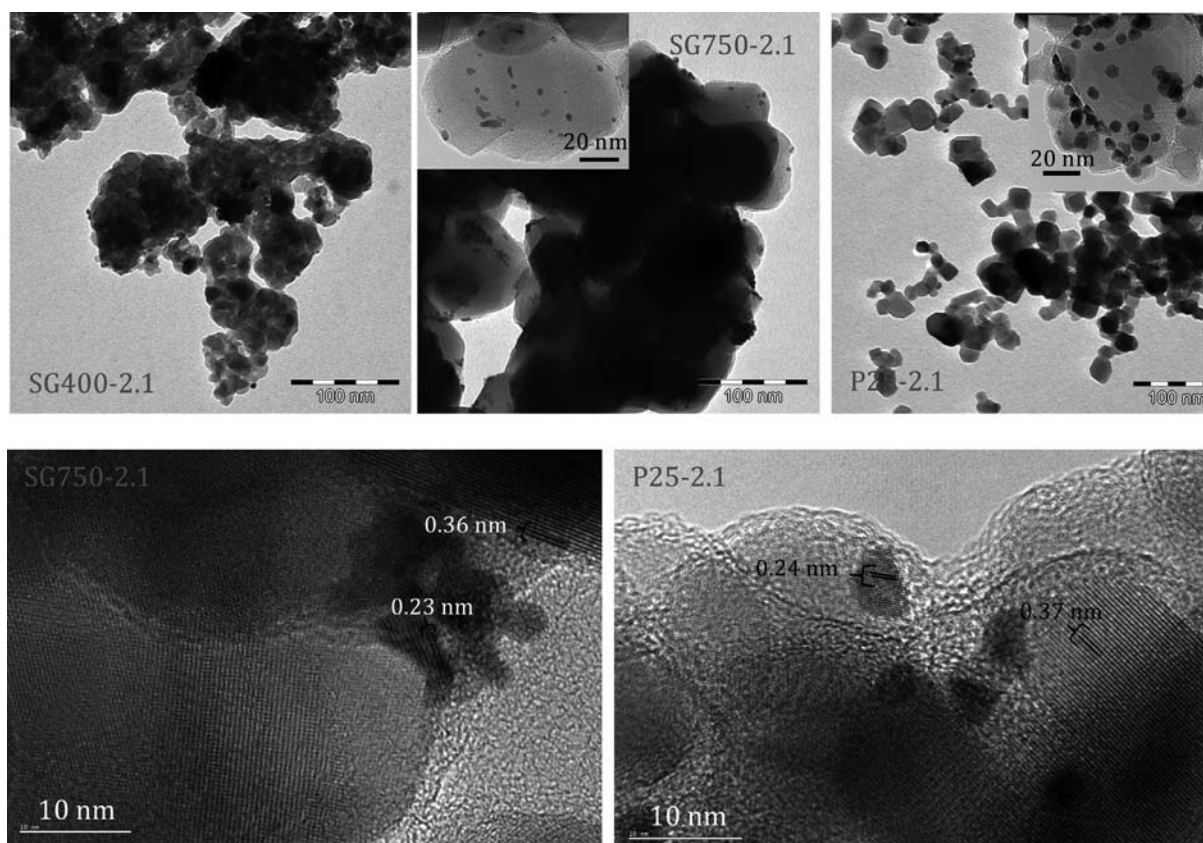


Fig. 5 – TEM images SG400-2.1, SG750-2.1 and P25-2.1.

reduced, as occurs with SG750. However, in the HB and KR photocatalysts no relevant qualitative changes were observed as a result of the presence of Pt.

Alteration of the hydroxylated surface of the amphoteric semiconductor, TiO_2 , is also evident from the fall in the measured pH value in aqueous suspensions of the Pt modified photocatalysts compared to the pH of the suspensions of the unmodified photocatalysts.

Another consequence of these surface alterations is that the photocatalyst particles interact differently resulting in changes in aggregate size distribution, as can be seen in Fig. 9.

So, the presence of Pt on the photocatalysts alters aggregate size distribution. For the unmodified KR, SG400, SG750 and HT photocatalysts (which display a unimodal aggregate size distribution), the surface presence of Pt results in a bimodal distribution, with a second distribution peak maximum found at larger sized aggregates. In the case of P25, the distribution remains unimodal for the modified photocatalyst, but the peak maximum is found at higher aggregate size. Unmodified HB already has a bimodal distribution which is also observed for modified HB but with the second peak of larger-sized aggregates shifted further in that direction. This modification is more significant in the cases of P25, HB, KR and SG400 where aggregates are found in the modified photocatalysts which are more than one order of magnitude larger than those found in the corresponding unmodified photocatalysts. For example, unmodified P25 aggregate size distribution extends up to $100 \mu\text{m}$ whereas for the Pt deposited

photocatalyst aggregate size reaches as high as $2500 \mu\text{m}$. In summary, it is clear that the surface presence of Pt has a significant unifying effect on photocatalyst particles.

3.4. Photoactivity

Fig. 10 shows hydrogen production results for the synthesised and commercial photocatalysts with the different Pt loads. Hydrogen production obtained in the presence of Pt was two orders of magnitude higher than in its absence. This concurs with the results obtained by Cui et al. [11], though other authors such as We et al. [15] have reported increases of up to three orders of magnitude. These results suggest not only that methanol is an efficient electron donor to drive the reaction but also that Pt is a good catalyst for hydrogen production.

In general, hydrogen production for the commercial photocatalysts is higher than for the synthesised ones. For the synthesised photocatalysts, highest hydrogen production is seen with SG750. At 0.5 wt.% Pt, hydrogen production of all three synthesised photocatalysts is very similar (between 1150 and $1300 \mu\text{mol h}^{-1}$). However, at higher Pt percentages clear and much larger differences are observed. For SG400, production rises slightly when comparing 0.5 and 1.0 wt.% Pt and rises a little further at 2.1 wt.% Pt, reaching $1505 \mu\text{mol h}^{-1}$ (17.1% QE). For SG750, production rises when changing from 0.5 wt.% Pt to 1.0 wt.% Pt and remains practically unchanged for 2.1 wt.% Pt at around $1846 \mu\text{mol h}^{-1}$ (20.99% QE). However, hydrogen production for the HT photocatalyst decreases with

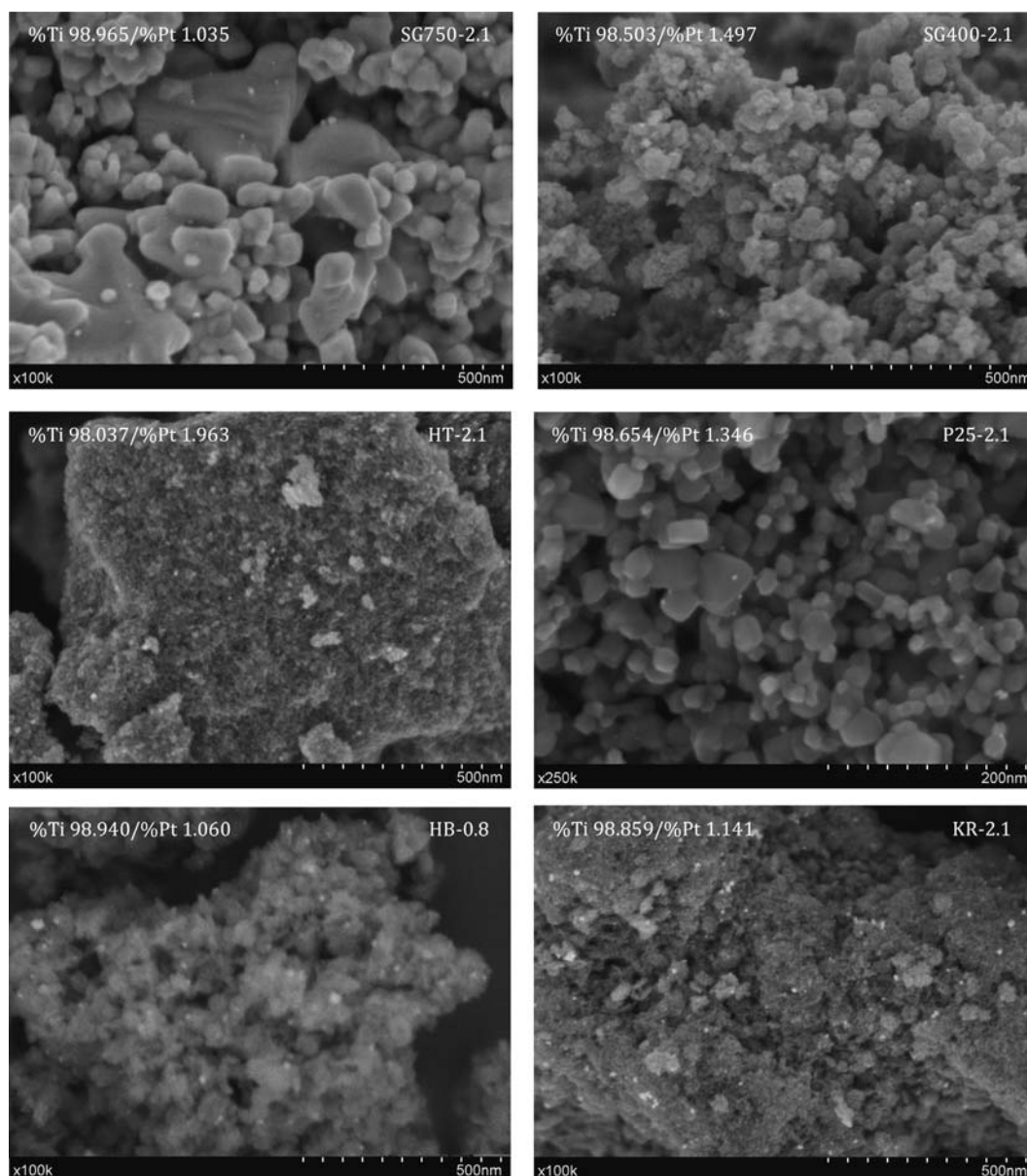


Fig. 6 – SEM images of SG750-2.1, SG400-2.1, HT-2.1, P25-2.1, HB-2.1 and KR-2.1.

Pt load, falling from $1306 \mu\text{mol h}^{-1}$ (14.86% QE) in the case of HT-0.5 to $799 \mu\text{mol h}^{-1}$ (9.09% QE) in the case of HT-2.1.

As for the commercial photocatalysts, KR and HB hydrogen production rises from 0.5 wt.% Pt to 1.0 wt.% Pt and falls slightly at 2.1 wt.% Pt, with respective maximum values of $2300 \mu\text{mol h}^{-1}$ (26.16% QE) and $2437 \mu\text{mol h}^{-1}$ (27.72% QE). However, P25 hydrogen production continues to rise at 2.1 wt.% Pt where it reaches the highest value seen for all the photocatalysts of $2798 \mu\text{mol h}^{-1}$ (31.83% QE).

According to the literature, the intermediates that are formed in the oxidation of methanol are formaldehyde and formic acid [11,20]. Figs. 11 and 12 show the concentrations of both intermediates found in the reactor after 8 h of hydrogen production.

As can be seen in Fig. 11, formaldehyde concentrations for the commercial photocatalysts follow the same trend as seen

for hydrogen production; that is, for each photocatalyst, if there is a rise in hydrogen production there is also a rise in formaldehyde concentration. However, the highest concentrations are obtained for HB and KR even though the P25-2.1 photocatalyst had the highest hydrogen production value. The opposite situation is seen for formic acid (Fig. 11), with much higher concentrations for the two highest Pt loads in the case of P25 when compared with the corresponding values for HB and KR. This seems to suggest that oxidation of formaldehyde to formic acid is more efficient for P25 at high Pt percentages than for HB and KR, with the latter two seeing a higher accumulation of aldehyde.

In general, the concentrations of formaldehyde and formic acid for the synthesised photocatalysts (Fig. 12) follow the same trend as in the case of hydrogen production. It is notable in the case of SG750 that while formaldehyde concentration

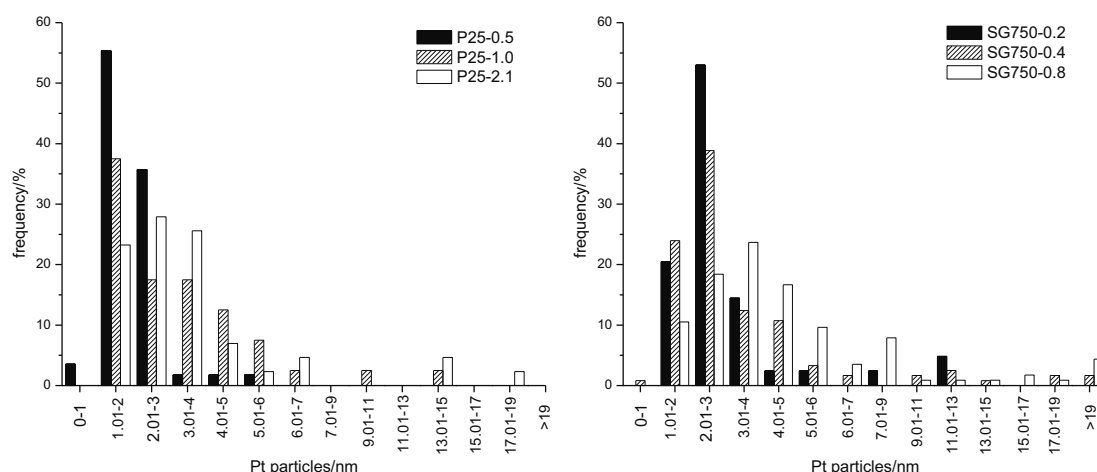


Fig. 7 – Size distribution of Pt particles deposited on the SG750 and P25 series.

remains constant from 1.0 wt.% Pt to 2.1 wt.% Pt, there is a corresponding increase in formic acid concentration which seems to indicate preferential oxidation of formaldehyde to formic acid as opposed to methanol to formaldehyde at high Pt loads.

For all photocatalysts, both commercial and synthesised, there is generally a fall in pH value. This fall has been explained by Hameed et al. [21], and in this study was never greater than 1.5 units over the 8 h of production. The initial load of sacrificial agent was so high that no decrease was observed in TOC values after 8 h of production.

4. Discussion

In this study of photocatalytic hydrogen production in which the sacrificial agent remains unchanged in nature and concentration it has been seen that the nature and structural composition of the initial TiO_2 is fundamental when considering the effects of photocatalyst modification with Pt. So, there is no overall optimum Pt load and an increase in wt.% Pt may lead to enhancement or inhibition of photoactivity.

Increased photocatalytic degradation efficiency is explained in the literature in three ways: (i) improved efficiency of the e^-/h^+ separation (ii) increased absorption in the

VIS region, and (iii) higher density of Ti^{3+} states which, as reported by Sakthivel et al., play a fundamental role in the adsorption and photoactivation of oxygen [3].

In the case of photocatalytic water splitting, the first two explanations continue to be applicable. However, any route that leads to the formation of oxygen and facilitates its photoactivation, such as the presence of Ti^{3+} centres, plays an inhibitory role in terms of hydrogen production since the oxygen would be a strong competitor in the photoreduction reaction of the H^+ . Nonetheless, in this study these Ti^{3+} centres were not evidenced by XPS analyses. As was also reported by Maicu et al. [22], in this study the photocatalysts with photo-deposited Pt display for the Ti 2p binding energies of the Ti^{4+} state. The characteristic binding energies of Ti $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$ are centred at 458.3 ± 0.3 eV and 464.45 ± 0.35 eV, respectively, for the 2.1 wt.% Pt photocatalysts.

On the other hand, various explanations have been given in the literature for the decrease in photoactivity as a result of a high wt.% of metals: (i) they cover the H^+ photoactivation centres [23,24], (ii) they act as recombination centres scattered over the photocatalyst surface [25–28] (iii) the adsorption centres of the sacrificial agent are fewer or (iv) reduced UV-light absorption by TiO_2 [24].

As mentioned above, the optimum percentage of deposited Pt seems to be different for each photocatalyst. It would

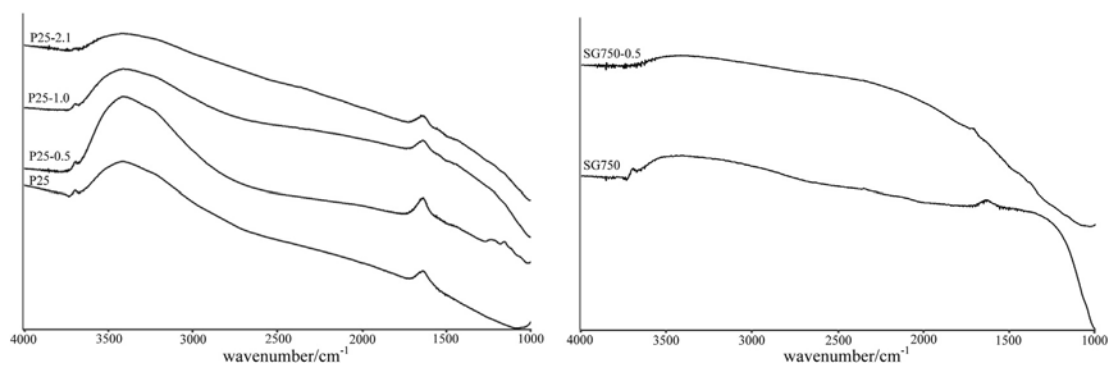


Fig. 8 – FTIR of P25 and SG750.

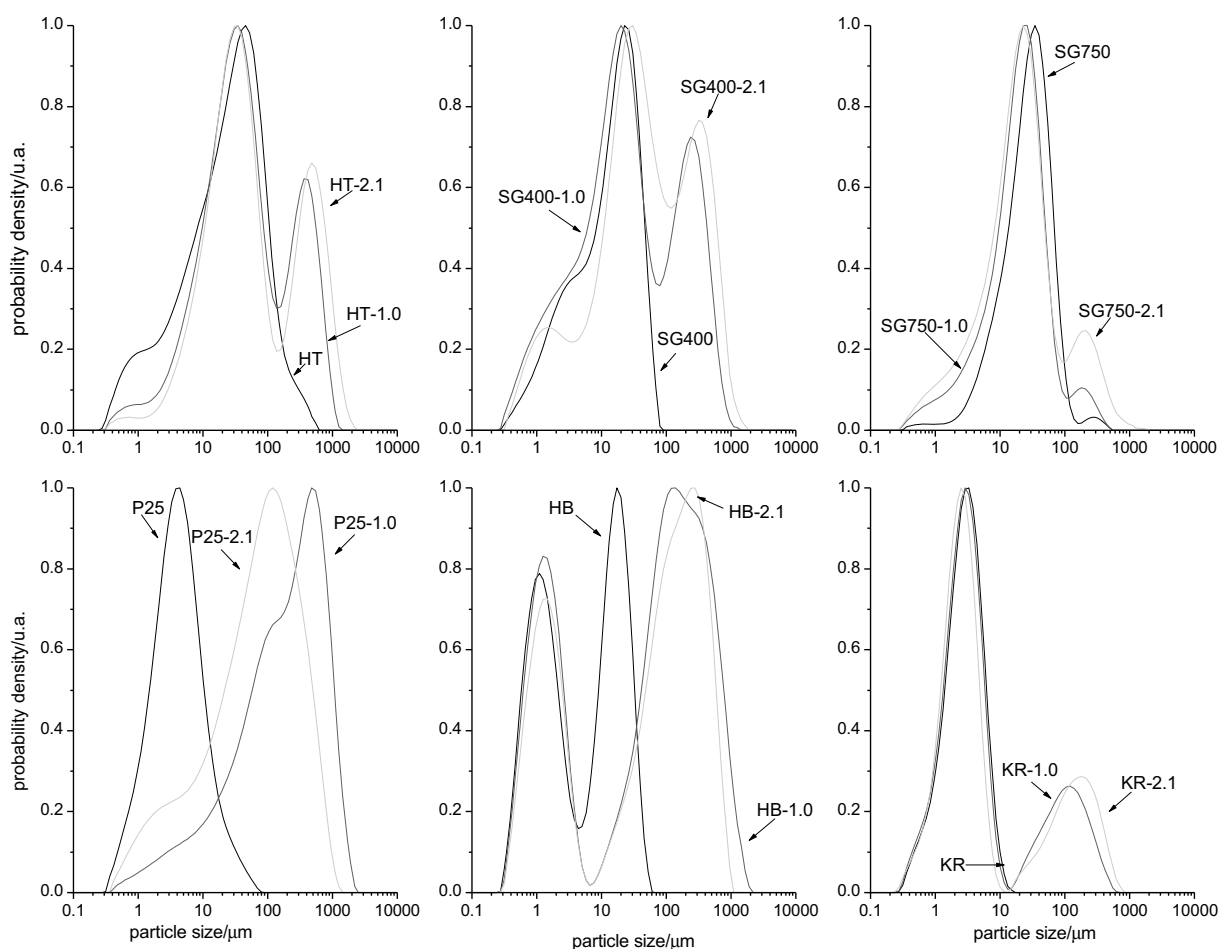


Fig. 9 – Aggregate size distribution.

appear that the optimum amount for HB, KR and SG750 lies between 1.0 and 2.1%, for P25 and SG400 above 2.1% and for HT below 0.5%.

HB and KR are both photocatalysts with a large surface area which slightly increases (more so in the case of HB) in the presence of Pt, but in neither case is porosity or surface

hydroxylation significantly affected. In addition, larger sized aggregates are observed in the presence of Pt. Both hydrogen production and formaldehyde concentration display very similar trends in the two photocatalysts as Pt load rises. Formaldehyde concentration at 0.5% wt.% Pt is slightly higher for the KR series and at the other percentages slightly higher

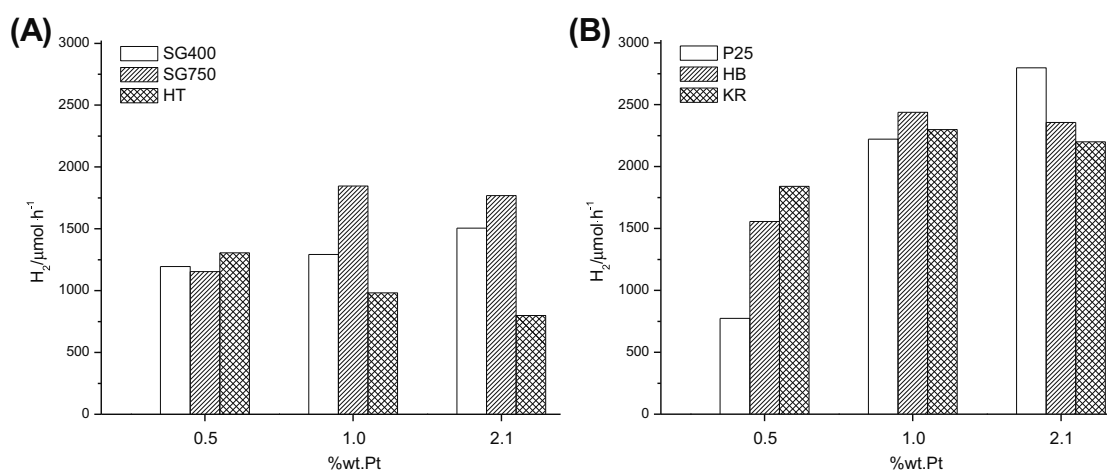


Fig. 10 – Hydrogen production for A) synthesised photocatalysts and B) commercial photocatalysts.

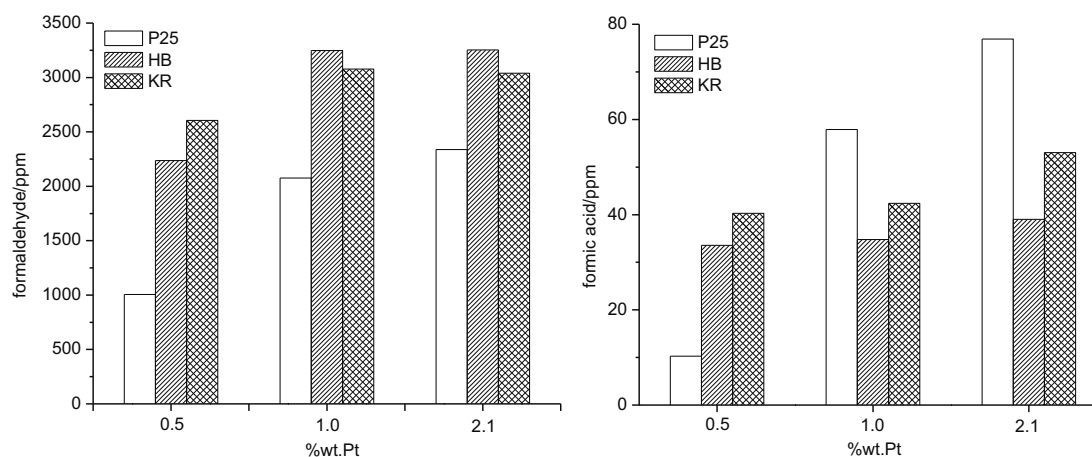


Fig. 11 – Concentrations of formaldehyde and formic acid in the reactor after 8 h hours of activity for the commercial photocatalysts.

for the HB series. However, formic acid concentration is always higher for the KR series.

HT has similar structural characteristics to HB and KR, namely large surface area and 100% anatase, but it displays a totally different hydrogen production trend. For HT, though hydrogen production in the presence of Pt is much higher than when Pt is absent [9] its optimum Pt load is less than 0.5% as activity falls considerably at higher loads. With a surface area higher than $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ it is not possible to speak of an excess of Pt on its surface. In addition, porosity only falls slightly in the presence of Pt, but pore volume is half that of HB and KR and aggregate size in aqueous suspension is much higher so a fall in effective surface area can be seen. The HT surface was not as hydroxylated as that of HB and KR and Pt deposition strongly inhibited that slight hydroxylation. It is notable that absorption by the HT series is more strongly modified by the presence of Pt compared to the other photocatalysts, increasing with higher Pt concentrations. So,

radiation absorption by the base TiO_2 must be severely diminished.

SG400 is also a 100% anatase photocatalyst and its hydrogen production rises very gently from 0.5 wt.% Pt to 2.1 wt.% Pt without reaching the high production values of HB and KR despite its higher crystallinity, wider pore distribution and isolated hydroxyls. However, the surface area of SG400 is three times less than that of HB and KR which could be the main reason for its lower photoactivity.

P25 and SG750 are the most photoactive photocatalysts of the respective commercial and synthesised groups, though of the unmodified photocatalysts KR displays the highest photoactivity [9]. Unlike the other photocatalysts, P25 and SG750 display rutile phase in their crystalline structure, with an anatase:rutile ratio of around 70:30 which is accepted as being one of the most photoactive. Of the two, P25 obtained the highest hydrogen production. This may be due to the continued presence of isolated hydroxyls even at high Pt

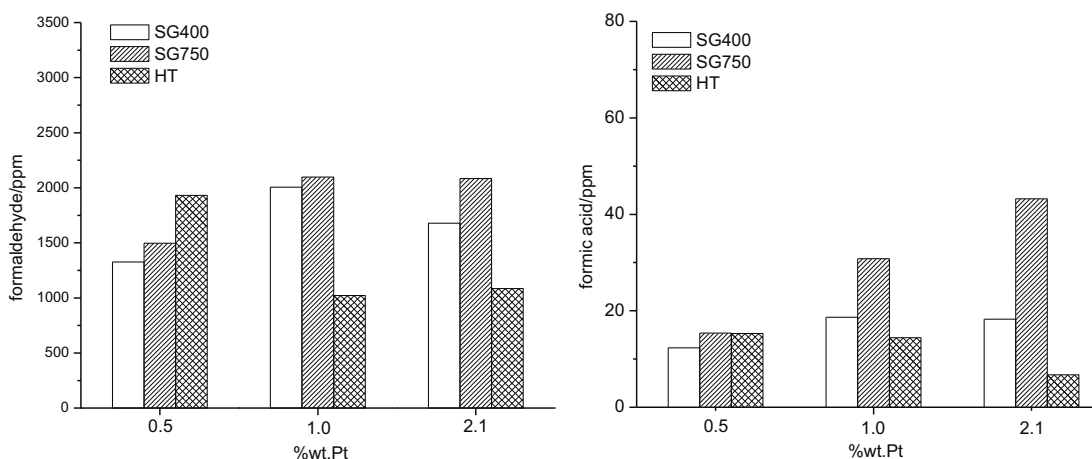


Fig. 12 – Concentrations of formaldehyde and formic acid in the reactor after 8 h hours of activity for the synthesised photocatalysts.

loads, to considerably increased porosity in the presence of Pt and to a surface area which is three times larger than that of SG750. Nonetheless, SG750 is still a competitive photocatalyst in that despite its low surface area it produces $1846 \mu\text{mol h}^{-1}$ at 1.0 wt.% Pt, compared to the $2222 \mu\text{mol h}^{-1}$ of P25.

5. Conclusions

All the photocatalysts that were studied saw increased hydrogen production in the presence of Pt. The Pt modified photocatalyst which displayed highest activity was P25 with a maximum production of $2800 \mu\text{mol h}^{-1}$ at 2.1 wt.% Pt, despite KR, the only C-doped photocatalyst studied, being the most photoactive of the unmodified photocatalysts. Of the synthesised photocatalysts and despite its low surface area, SG750 had comparable and competitive results with a production of $1846 \mu\text{mol h}^{-1}$ at 1.0 wt.% Pt, compared to the $2222 \mu\text{mol h}^{-1}$ of P25. The effect of Pt deposition on hydrogen production was very different for the various photocatalysts, suggesting that a fundamental role is played by the set of characteristics of the base TiO_2 as a whole. Furthermore, it is difficult to determine the exact role and effect of each particular characteristic. However, of the Pt modified photocatalysts analysed in this study it was shown that P25, a photocatalyst with what is considered an optimum anatase-rutile ratio and a significant photocatalytic activity which has been extensively observed in photocatalytic processes, displayed the highest activity in hydrogen production.

Acknowledgements

We are grateful for the funding of the Spanish Ministry of Science and Innovation and Spanish Ministry of Economy and Competitiveness for their financial support through the Project GESHTOS (IPT-120000-2010-033) and the Infrastructure Project UNLP10-3E-726. Cristina R. López also acknowledges the support of the FPI Grant Program of the Ministry of Education and Science.

REFERENCES

- [1] Yu J, Qi L, Jaroniec M. Hydrogen production by photocatalytic water splitting over Pt/ TiO_2 nanosheets with exposed (001) facets. *Journal of Physical Chemistry C* 2010;114:13118–25.
- [2] Abe T, Suzuki E, Nagoshi K, Miyashita K, Kaneko M. Electron source in photoinduced hydrogen production on Pt-supported TiO_2 particles. *Journal of Physical Chemistry* 1999;103:1119–23.
- [3] Sakthivel S, Shankar MV, Palanichamy M, Arabindoo A, Bahnemann DM, Murugesan V. Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO_2 catalyst. *Water Research* 2004;38:3001–8.
- [4] Li FB, Li XZ. The enhancement of photodegradation efficiency using Pt– TiO_2 catalyst. *Chemosphere* 2002;48:1103–11.
- [5] Yu J, Ran J. Facile preparation and enhanced photocatalytic H_2 -production activity of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ cluster modified TiO_2 . *Energy & Environmental Science* 2011;4:1364–71.
- [6] Xiang Q, Yu J, Jaroniec M. Synergetic effect of MoS_2 and graphene as cocatalysts for enhanced photocatalytic H_2 production activity of TiO_2 nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* 2012;134:6575–8.
- [7] Yu J, Hai Y, Cheng B. Enhanced photocatalytic H_2 -production activity of TiO_2 by $\text{Ni}(\text{OH})_2$ cluster modification. *Journal of Physical Chemistry C* 2011;115:4953–8.
- [8] Chen HW, Ku Y, Kuo YL. Effect of Pt/ TiO_2 characteristics on temporal behavior of o-cresol decomposition by visible light-induced photocatalysis. *Water Research* 2007;41:2069–78.
- [9] Pulido Melián E, González Díaz O, Ortega Méndez A, Rodríguez López C, Suárez MN, Doña Rodríguez JM, et al. Efficient and affordable hydrogen production by water photo-splitting using TiO_2 -based photocatalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* 2013;38:2144–55.
- [10] Tandon SP, Gupta JP. Measurement of forbidden energy gap of semiconductors by diffuse reflectance technique. *Physica Status Solidi* 1970;38:363–7.
- [11] Cui W, Feng L, Xu C, Lu S, Qiu F. Hydrogen production by photocatalytic decomposition of methanol gas on Pt/ TiO_2 nano-film. *Catalysis Communications* 2004;5:533–6.
- [12] Huang BS, Chang FY, Wey MY. Photocatalytic properties of redox-treated Pt/ TiO_2 photocatalysts for H_2 production from an aqueous methanol solution. *International Journal of Hydrogen Energy* 2010;35:7699–705.
- [13] Kennedy ER. Formaldehyde: method 3500. In: NIOSH Manual of Analytical Method (NMAM). 4th ed. 1994. p. 2–5. Atlanta, Issue 2.
- [14] Schaller KH, Triebig G. Formate: determination with formate dehydrogenase. In: Bergmeyer HU, editor. *Methods of enzymatic analysis*. Cambridge, UK: VCH Publishers; 1988. p. 668–72.
- [15] Wei P, Liu J, Li Z. Effect of Pt loading and calcination temperature on the photocatalytic hydrogen production activity of TiO_2 microspheres. *Ceramics International* 2013;39:5387–91.
- [16] Vamathevan V, Amal R, Beydoun D, Low G, McEvoy S. Silver metallisation of titania particles: effects on photoactivity for the oxidation of organics. *Chemical Engineering Journal* 2004;98:127–39.
- [17] Pulido Melián E, González Díaz O, Doña Rodríguez JM, Colón G, Navío JA, Macías M, et al. Effect of deposition of silver on structural characteristics and photoactivity of TiO_2 -based photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 2012;127:112–20.
- [18] Arrouvel C, Digne M, Breyse M, Toulhoat H, Raybaud P. Effects of morphology on hydroxyl concentration: a DFT comparison of anatase TiO_2 and γ -alumina catalytic supports. *Journal of Catalysis* 2004;222:152–66.
- [19] Munuera G, Moreno F, Gonzalez F. In: Anderson JS, Roberts MW, Stone FS, editors. *Reactivity of solids*. London: Chapman and Hall; 1972.
- [20] Chiarello GL, Aguirre MH, Selli E. Hydrogen production by photocatalytic stream reforming of methanol on noble metal-modified TiO_2 . *Journal of Catalysis* 2010;273:182–90.
- [21] Hameed A, Gondal MA, Yamani ZH, Yahya AH. Significance of pH measurements in photocatalytic splitting of water using 355 nm UV laser. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2005;227:241–6.
- [22] Maicu M, Hidalgo MC, Colón G, Navío JA. Comparative study of the photodeposition of Pt, Au and Pd on pre-sulphated TiO_2 for the photocatalytic decomposition of phenol. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2011;217:275–83.

- [23] Ikuma Y, Bessho H. Effect of Pt concentration on the production of hydrogen by a TiO₂ photocatalyst. *International Journal of Hydrogen Energy* 2007;32:2689–92.
- [24] Li YX, Lu GX, Li SB. Photocatalytic hydrogen generation and decomposition of oxalic acid over platinized TiO₂. *Applied Catalysis A: General* 2001;214:179–85.
- [25] Sun B, Vorontsov AV, Smirniotis PG. Role of platinum deposited on TiO₂ in phenol photocatalytic oxidation. *Langmuir* 2003;19:3151–6.
- [26] Disdier J, Herrmann JM, Pichat P. Platinum/titanium dioxide catalysts. A photoconductivity study of electron transfer from the ultraviolet-illuminated support to the metal and of the influence of hydrogen. *Journal of the Chemical Society, Faraday Trans. I* 1983;79:651–60.
- [27] Courbon H, Herrmann JM, Pichat P. Effect of platinum deposits on oxygen adsorption and oxygen isotope exchange over variously pretreated, ultraviolet-illuminated powder titanium dioxide. *Journal of Physical Chemistry* 1984;88:5210–4.
- [28] Fu XL, Long JL, Wang XX, Leung DYC, Ding ZX, Wu L, et al. Photocatalytic reforming of biomass: a systematic study of hydrogen evolution from glucose solution. *International Journal of Hydrogen Energy* 2008;33:6484–91.



Production of hydrogen by water photo-splitting over commercial and synthesised Au/TiO₂ catalysts



J.A. Ortega Méndez^{a,*}, Cristina R. López^a, E. Pulido Melián^a, O. González Díaz^{a,*}, J.M. Doña Rodríguez^a, D. Fernández Hevia^{a,c}, M. Macías^b

^a Centro Instrumental Físico-Químico para el desarrollo de Investigación Aplicada (CIDIA-FEAM), Departamento de Química, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, Edificio Polivalente I del Parque Científico Tecnológico, Campus de Tafiya, 35017 Las Palmas de Gran Canaria, Spain

^b Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto CSIC-Universidad de Sevilla, Américo Vespucio s/n, 41092 Sevilla, Spain

^c INAEL Electrical Systems, C/Jarama 5, 45007 Toledo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 July 2013

Received in revised form

16 September 2013

Accepted 19 September 2013

Available online 27 September 2013

Keywords:

Methanol

H₂ production

Photocatalysis

Photo-splitting

Au plasmon

ABSTRACT

H₂ production from methanol/water photo-splitting was compared using various commercial photocatalysts (Evonik P25 (P25), Hombikat UV-100 (HB) and Kronos vlp7000 (KR)) and others synthesised with a sol-gel-hydrothermal (HT) process and a sol-gel method followed by calcination (SG400 and SG750). All photocatalysts had been surface modified with Au at different concentrations, from 0.2 to 6.0 wt.%, using the photodeposition method. A complete characterisation study of the different photocatalysts was performed (BET, XRD, TEM, SEM-EDX, FTIR, UV-vis Reflectance Diffuse Spectra and aggregate size). The experiments were conducted for 3.5 h using 1 g L⁻¹ of photocatalyst with methanol (25 vol.%) as sacrificial agent. In addition to H₂ generation, production of the main intermediates, formaldehyde and formic acid, and of CO₂ was also evaluated. The commercial photocatalyst KR at 0.8 wt.% Au had the highest H₂ production of all the photocatalysts studied with 1542.9 μmol h⁻¹. Of the photocatalysts synthesised by our group, SG750 at Au loading of 2.0 wt.% gave the highest H₂ production of 723.1 μmol h⁻¹. The SG750 photocatalyst at Au loading of 2.0 wt.% also had the highest H₂ production yield per unit of surface area at 45.5 μmol g⁻¹ m⁻².

© 2013 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

In recent years a significant number of studies have involved the search for clean energy sources [1,2]. There is an evident need for an alternative energy source that can at least partially and progressively replace fossil fuels in the near future. Though it is not devoid of complications, hydrogen is beginning to be seen as the most viable and advantageous option of the various clean energy sources available as an energy vector. The benefits of using H₂ as an energy source do not lie solely in its being a virtually inexhaustible raw material whose heat of combustion with oxygen (14.19 × 10⁴ kJ kg⁻¹) is notably higher than that of classic fossil fuels such as, for example, gasoline (~4.5 × 10⁴ kJ kg⁻¹). Importantly, its combustion does not produce CO₂, but exclusively water vapour.

Due to its low economic cost, there has been growing interest in the production of H₂ from water by photocatalysis (photo-splitting) through the use of semiconductors. A significant number

of research studies are being undertaken along these lines aimed at enhancing the efficiency of this process [1].

The main drawback of *water-splitting* by photocatalysis is the low levels of H₂ production as a result of the extremely rapid recombination of the electron-hole pair on the photocatalyst surface. One way of improving the efficiency of this process is based on the incorporation on the photocatalyst surface of noble metal nanoparticles and the presence of organic species like methanol as sacrificial agents which act as a hole scavenger much more efficiently than the water itself.

The use of methanol as sacrificial agent is an acceptable option given its high hydrogen/carbon ratio and the fact it contains no carbon-carbon links thus reducing the risk of carbon formation and so subsequent fouling of the photocatalyst [2].

When noble metal nanoparticles are deposited on the photocatalyst surface, the photopromoted electrons migrate preferentially from the conduction band of the semiconductor to the metal, resulting in a decrease in electron-hole pair recombination. The main reason for this behaviour is based on separation of the photogenerated charge carriers generally attributed to the formation of a Schottky barrier at the metal/TiO₂ interface. The higher the Schottky barrier, the lower the recombination rate between the electron transferred to the metal and the hole and the greater the production

* Corresponding authors. Tel.: +34 928457298; fax: +34 928457397.

E-mail addresses: jaortegamendez@gmail.com (J.A. Ortega Méndez), ogonzalez@dqui.ulpgc.es (O. González Díaz).

of H₂ [3]. To date, various metals have been used as co-catalyst on a titanium surface including, amongst others, Pt [4], Pd [5], Cu [6] and Au [7]. Of these, the best yields in terms of photocatalytic production of H₂ have been obtained with Pt/TiO₂ and Au/TiO₂ [8]. Additionally, in recent years use has been made of so-called bimetallic systems [9], such as Au–Pd [10] or Au–Pt [11], for the water-splitting reactions. The cooperative effect between these different metals helps to enhance catalytic performance.

In this context, gold is generally considered to be a catalyst of low activity. However, various studies [12] have found that when it is highly dispersed or as a reducible metal oxide, it displays high activity. The role of the metal oxide is to stabilise the gold nanoparticles and make the reaction take place on the gold surface. Though there is an ongoing debate as to the cause of this high activity of gold, it is accepted that ultimately it depends on particle size, support properties (semiconductor or insulating), preparation procedure and pre-treatment conditions of the photocatalyst [13].

In this study, photocatalytic activity for H₂ production was tested using various commercial photocatalysts (Evonik P25 (P25), Hombikat UV-100 (HB) and Kronos vlp7000 (KR)) and others synthesised with a sol–gel–hydrothermal process (HT) and a sol–gel method followed by calcination (SG400 and SG750). The methodology used in the preparation of the synthesised photocatalysts has been described in a previous study [14]. All photocatalysts were surface modified by photodeposition of Au particles and a comparison made of their activity in production of H₂. Analyses were conducted of photocatalytic activity, the presence of Au and of the different structural characteristics of the photocatalysts.

2. Experimental

2.1. Photocatalysts preparation

The photocatalysts were synthesised following a sol–gel procedure based on a previous work of the authors [14]. A mixture of ethanol and titanium tert-butoxide in molar relation 50:3.5 was released drop-by-drop onto an ethanol–water mixture with 9.83×10^{-2} M citric acid. The suspension was then stirred for 30 min and kept in the dark for a period of 48 h. The photocatalyst was then dried at 105 °C for 24 h. After this ageing and drying treatment, the dry powder was sieved through a 63 μm mesh. As a final step, various batches were separated from the raw powder and subjected to 3.5 h of calcination at temperatures of 400 °C and 750 °C. A 0.5 °C min⁻¹ heating ramp was programmed accordingly. The resulting photocatalysts were designated SG400 and SG750, corresponding to the two calcination temperatures used. Another set of batches from the raw powder was subjected not to calcination but to a mild hydrothermal treatment at 150 °C for 24 h. The photocatalyst obtained in this way was designated HT.

A photodeposition method was used for Au loading on the surface of the different photocatalysts [15]. For this, a cylindrical batch photoreactor was prepared with a 400 W medium-pressure lamp of maximum wavelength of 365 nm in the interior of a quartz inner tube. A predetermined amount of HAuCl₄·3H₂O (99.9%) obtained from Sigma–Aldrich was added to a suspension of the photocatalyst in 400 mL of Milli-Q water (2 g L⁻¹) and 9.4 mL of isopropanol. This was illuminated for 6 h under constant stirring and nitrogen flushing. Finally, it was filtered using a 0.45 μm Millipore nitrocellulose filter, washed with Milli-Q water and finally oven dried at 105 °C for 24 h.

2.2. Characterisation of photocatalysts

BET surface area, pore volume and pore size measurements were carried out by N₂ adsorption at 77 K using a Micromeritics ASAP 2010 instrument.

XRD patterns were recorded on a Siemens D-501 diffractometer equipped with a Ni filter and graphite monochromator using Cu Kα radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) to determine phase composition of the samples. Crystal sizes were estimated from line broadening of the corresponding X-ray diffraction peaks using the Scherrer equation.

UV–vis spectra were recorded on a Varian Cary 5 spectrometer equipped with an integrating sphere using PTFE (poly-tetrafluoroethylene) as reference to study light absorption properties of the samples. Diffuse reflectance spectra were recorded and band-gaps were calculated by the Kubelka–Munk function, according to the Tandon–Gupta method [16].

The morphology of the samples was studied by transmission electron microscopy (TEM) using a Philips CM 200 instrument operating at 200 kV and a nominal structural resolution of ~0.25 nm. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images were obtained using a Hitachi S-4800 microscope equipped with an EDX analysing system.

FTIR experiments were performed with a Nicolet iS10 spectrophotometer and a DTGS detector was used. Operating parameters were: intervals of 4000–1000 cm⁻¹, a 4 cm⁻¹ resolution with 32 scans and a mirror velocity of 0.6329 cm s⁻¹. These analyses were carried out by placing films of the photocatalysts between two CaF₂ windows.

Size distribution of aggregates in aqueous suspension was analysed using a Mastersizer Hydro 2000 SM unit.

The apparent quantum efficiencies (QE) were measured under the same photocatalytic reaction condition. The QE was calculated according to Eq. (1) following Yu et al. [17]. An Ocean Optics HR2000+ spectrometer was used for the measurement of incident photons in the wavelength range of 300–400 nm.

$$\begin{aligned} \text{QE}(\%) &= \frac{\text{number of reacted electrons}}{\text{number of incident photons}} \times 100 \\ &= \frac{\text{number of evolved H}_2 \text{ molecules} \times 2}{\text{number of incident photons}} \times 100 \end{aligned} \quad (1)$$

2.3. Photocatalytic tests

The light source was a set of 3 Solarium Philips HB175 lamps, each equipped with 4 15 W Philips CLEO fluorescent tubes. Emission spectrum was 300–400 nm with a maximum peak at 365 nm. The lamps were externally arranged around the reactor tube in such a way that incident photon flux was maximised. The photoreactor was an own design [18] with 75 mL of aqueous suspension containing 25 vol.% methanol in water and a photocatalyst concentration of 1 g L⁻¹. The pH value of the aqueous suspension was set to $\cong 5$ by means of an NaOH or H₂SO₄ solution. The photoreactor was operated in continuous mode by using He as inert “dragging” gas (10 mL min⁻¹) at 1 bar and ambient temperature. This flow, controlled with mass-flow measurement systems, was used to displace the hydrogen produced by photo-splitting from the photoreactor headspace towards the GC measuring system. Hydrogen production was monitored for 3.5 h through analysis in a gas chromatograph (Agilent 490 Micro GC with two channels, 5A molecular sieve and PPQ (Pora PLOT Q) column) equipped with an injector that has built-in 10 μl sample loop and a TCD detector. Chromatography peak areas were converted into hydrogen flux measurements through a previously obtained calibration line, recorded under the same

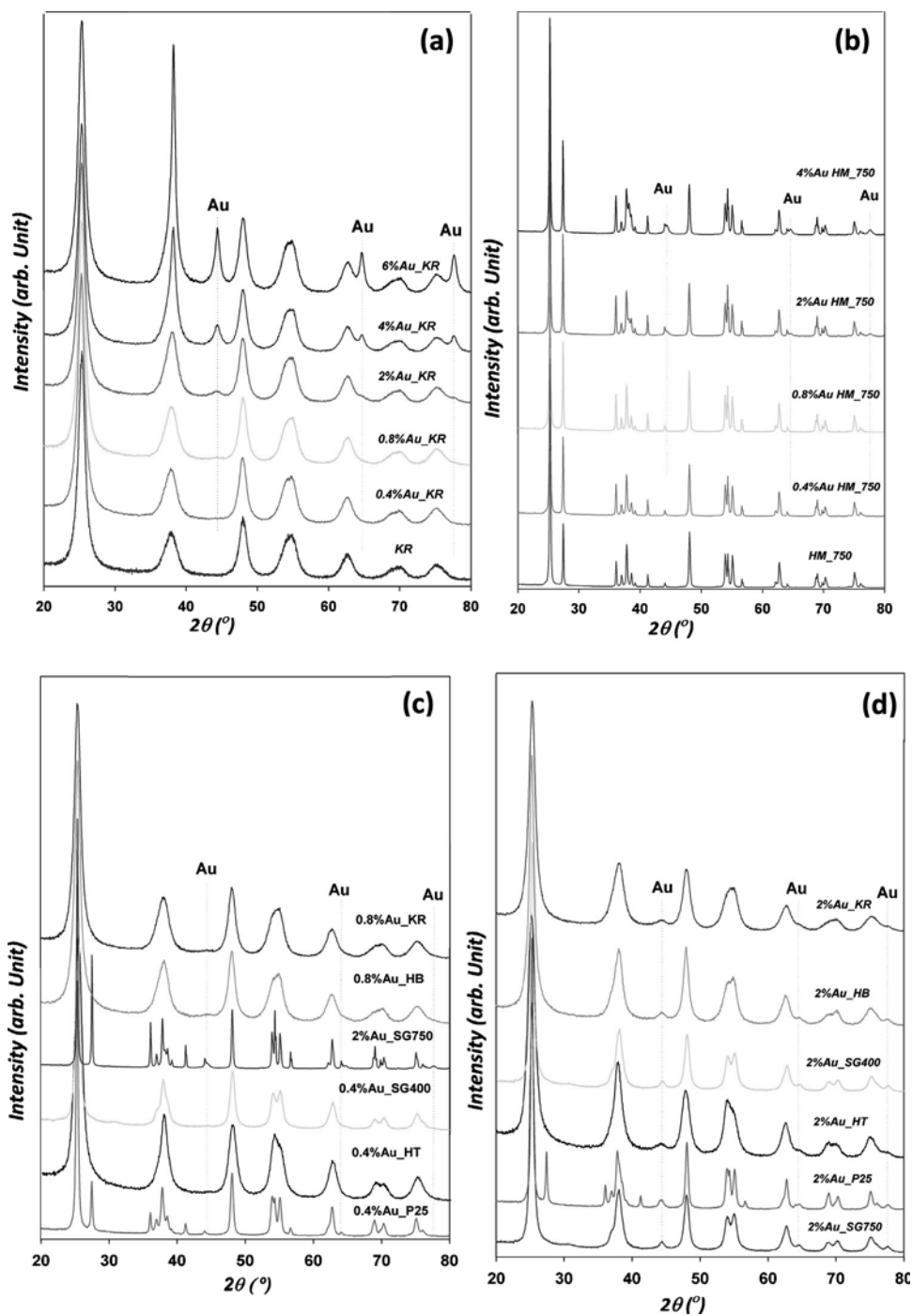


Fig. 1. XRD of the KR (a) and SG750 (b) photocatalysts for different photodeposited Au loadings. XRD of the photocatalysts with the highest production of H₂ (c) and of photocatalysts at 2.0 wt.% Au (d).

conditions. Final mineralisation degree and pH were measured by means of a Crison Basic20 pH-metre and a Shimadzu TOC-VCSN Total Organic Carbon analyser. Suspension concentrations of formaldehyde were quantitatively measured by spectrophotometry [19]. A Dionex ion-chromatography system (column: Ion PAC AS11-HC, mobile phase: 30 mM NaOH and suppressed conductivity ASRS-ULTRA) was used for the analysis of formic acid.

3. Results

3.1. BET and XRD analysis and pore volume distribution

Fig. 1 shows the XRD analyses performed on the KR (Fig. 1a) and SG750 (Fig. 1b) photocatalysts at the different photodeposited Au loading percentages. Notable for KR are the anatase peaks of $2\theta \cong 25.34^\circ$, 38.17° , 48.33° , 54.55° and 62.80° , corresponding to

Table 1
Structural characteristics of the commercial photocatalysts at different photodeposited Au loadings.

Catalyst	Band gap (eV)	Surface area (m ² g ⁻¹)	Content (%)		Crystal size (nm)		Pore volume (cm ³ g ⁻¹)
			Anatase	Rutile	Anatase	Rutile	
HB	3.26	280	100	–	9.00	–	0.343
HB-0.4Au	3.22	302.8	100	–	8.79	–	0.337
HB-0.8Au	3.23	301.8	100	–	8.95	–	0.356
HB-2Au	3.19	245.1	100	–	10.45	–	0.362
KR	3.24	259	100	–	7.00	–	0.392
KR-0.4Au	3.20	290.8	100	–	8.02	–	0.413
KR-0.8Au	3.22	236.1	100	–	7.99	–	0.364
KR-2Au	3.14	263.7	100	–	8.03	–	0.392
KR-4Au	3.11	259.1	100	–	8.01	–	0.376
KR-6Au	3.06	297.3	100	–	8.07	–	0.434
P25	3.21	48.6	82.59	17.41	23.00	44.00	0.176
P25-0.2Au	2.90	47.9	82.46	17.54	23.47	34.39	0.39
P25-0.4Au	2.94	47.7	81.89	18.11	23.50	34.69	0.35
P25-0.8Au	2.95	48	80.35	19.65	23.42	33.30	0.4
P25-2Au	2.77	46.8	81.89	18.11	23.39	34.70	0.35

planes (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5) and (2 0 4), respectively [20]. For SG750, we also have the crystalline rutile phase peaks of $2\theta \cong 27.40^\circ$ and 30.06° , corresponding to planes (1 1 0) and (1 0 1), respectively.

From the XRD analyses it can be seen how the presence of Au on the photocatalyst surface through the photodeposition method does not result in any modification of the crystalline structure. Additional peaks to the catalyst are however observed which are attributed to the presence of surface-deposited Au⁰ [21]. The peaks correspond to the diffraction angles of $2\theta \cong 44.4^\circ$, 64.6° and 77.6° , which pertain to the planes Au (1 1 1), Au (2 0 0) and Au (2 2 0), respectively (JCPDS card No. 01-1174). It can be observed how the signal of the peak of Au is practically undetectable for the percentages with the highest production of H₂ (Fig. 1c) for the different photocatalysts. The signal of Au on the photocatalyst surface was only noticeable for concentrations of 2% and above of Au (Fig. 1d), with the clearest peak being $2\theta \cong 44.4^\circ$. At too low a concentration of Au (<0.8%), the peaks of gold are not clearly observable due to the weak signal which is below the detection limit of the instrument. According to some authors, XRD is unable to detect particles of reduced gold if their size is smaller than 5 nm [22].

BET surface area, pore volume and size and the percentages of anatase/rutile phases are shown in Tables 1 and 2 for both the commercial photocatalysts and those synthesised by our group and which displayed high activity in H₂ production in previous studies performed without photocatalyst modification [18]. In the present study, a comparison is made of the photocatalysts with and without different concentrations of Au photodeposition.

It can be seen in the tables how anatase content is not modified by the photodeposition process, though slight changes are observed in the SG750 series. One explanation for these variations could lie in the observations made in some studies [23] of how the Au nanoparticles could be facilitating the transition of anatase to rutile during the reduction of Au/TiO₂. The same authors also reported the existence of stronger rutile XRD reflections and a decrease in the anatase:rutile ratio as Au load rose. In the present study, as the Au percentage content rises, a small decrease of between 0.07 and 0.59 eV can be observed in the band-gap, depending on the photocatalyst. This fall is caused by the effect of Au plasmons and, consequently, by the shift of the absorption spectrum towards the visible region [24]. The band-gap decreases that were found are similar to those described by other authors with different photocatalysts and it would appear that this band-gap modification has no effect on the activity of the photocatalyst [24,25].

The photocatalysts with higher surface area are those whose structure is 100% anatase in the case of both the commercial and synthesised photocatalysts (though the surface area of SG400 is approximately 4 times lower than the other 100% anatase photocatalysts). Only the P25 and SG750 photocatalysts show rutile phase in their composition, with the latter of the two having the highest percentage at 27%.

In terms of surface area, no significant changes were observed in the photocatalysts synthesised by our group or the commercial photocatalyst P25 after photodeposition at the various Au percentage loadings. However, HB surface area rose at 0.2 wt.% Au and subsequently fell at higher Au loading percentages. As for

Table 2
Structural characteristics of the synthesised photocatalysts in their pure form and with different photodeposited Au loading percentages.

Catalyst	Band Gap (eV)	Surface area (m ² g ⁻¹)	Content (%)		Crystal size (nm)		Pore volume (cm ³ g ⁻¹)
			Anatase	Rutile	Anatase	Rutile	
SG400	3.22	61.2	100	–	13.95	–	0.344
SG400-0.2Au	3.17	67.7	100	–	13.13	–	0.304
SG400-0.4Au	3.16	69.1	100	–	13.16	–	0.283
SG400-0.8Au	3.16	65.1	100	–	13.16	–	0.287
SG400-2Au	3.14	59.4	100	–	13.18	–	0.234
SG750	3.10	17.42	77.97	22.03	45.46	61.25	0.071
SG750-0.4Au	2.96	17.0	73.16	26.84	44.14	55.28	0.069
SG750-0.8Au	2.69	17.1	73.05	26.95	44.77	56.58	0.062
SG750-2Au	2.87	15.9	68.73	31.27	44.95	56.64	0.067
SG750-4Au	2.81	15.7	69.40	30.60	44.75	56.98	0.060
HT	3.11	224.2	100	–	7.43	–	0.206
HT-0.2Au	2.97	203.3	100	–	7.07	–	0.215
HT-0.4Au	2.87	161.2	100	–	7.03	–	0.131
HT-0.8Au	2.77	164.5	100	–	7.05	–	0.167
HT-2Au	2.52	169.5	100	–	7.02	–	0.173

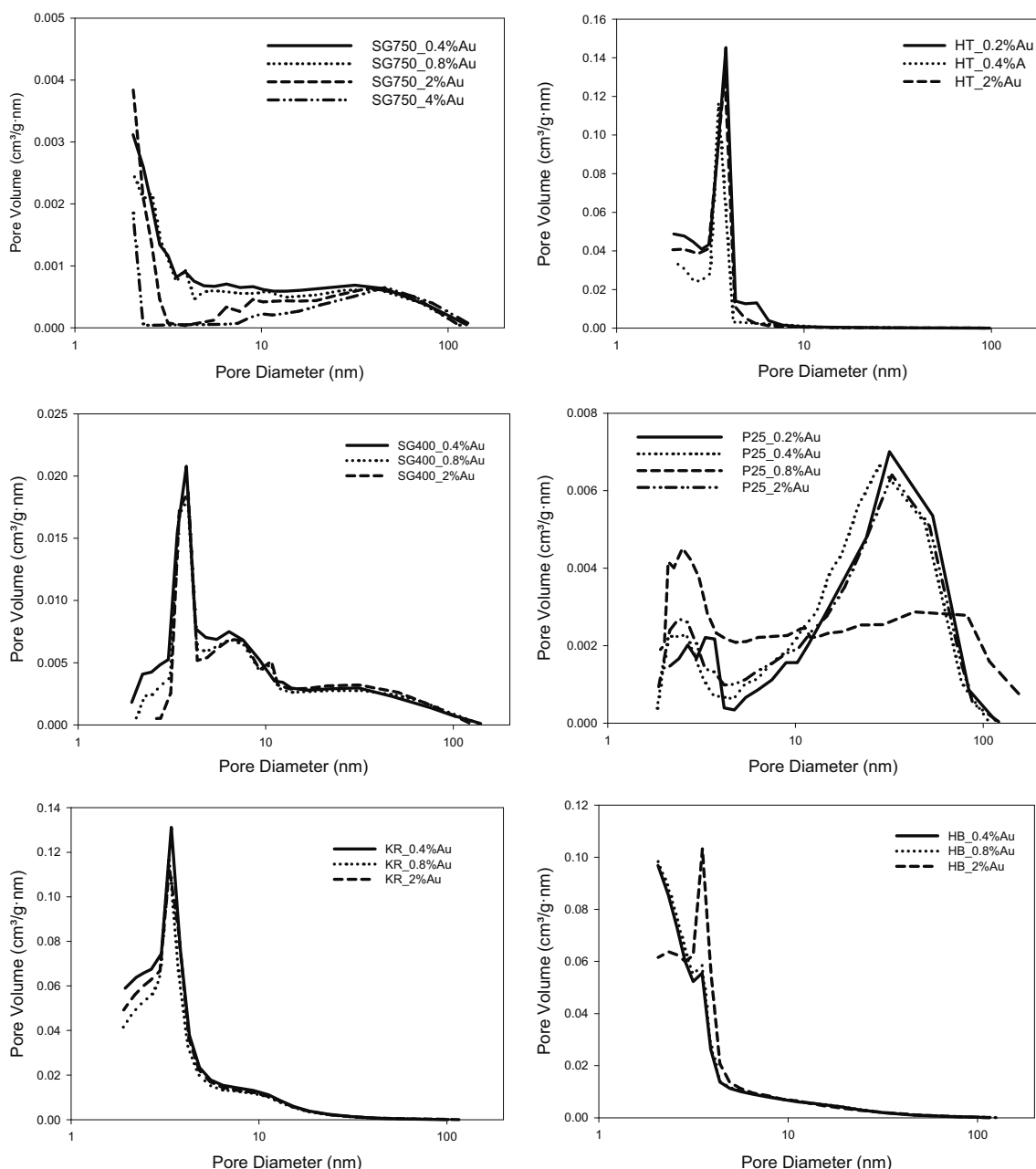


Fig. 2. Distribution of pore volume for the photocatalysts at different photodeposited Au loadings.

KR, its surface area rose and fell at the different photodeposited Au percentages. In terms of pore volume, *SG750* is a non-porous photocatalyst with a practically constant and unvarying value of $0.0658 \pm 0.005 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. With *SG400* and *HT* a trend of a decrease in pore volume is observed, whereas for *P25* the opposite trend is seen. For *KR* and *HB* pore volume also remains virtually unchanged. It should be noted that the decreases in surface area for *SG400* and *HT* are accompanied by a decrease in pore volume. One explanation for the differences found in surface area and pore volume could lie in the difference in densities between the catalyst and the metal. In this respect, an increase in density of the Au/TiO_2 sample as metal load increases would result in a reduction in BET surface area and pore volume [26].

In relation to the above, Fig. 2 shows the pore volume distribution for the different photocatalysts. It can be seen how for the synthesised series there is practically no modification of pore volume distribution after the photodeposition process with Au, with

most probable pore size values of 2 nm for *SG750* and 3.8 nm for *HT* and *SG400*. All pore volume distribution in these three cases is found in the region of low mesoporosity. The most significant changes are seen with *P25*, moving from the region of macroporosity at 0.2 and 0.4 wt.% Au to mesoporosity at 0.8 wt.% Au and returning again to macroporosity at 2.0 wt.% Au. This involves going from a most probable pore size of 31.49 nm to one of 2.45 nm before returning again to 31.49 nm. As for *HB*, and as can be seen from the values shown in Table 1, no modification in pore volume was observed. However, as can be seen in Fig. 2, a small modification was found for *HB* in pore size from 2 nm to around 3.5 nm at 2.0 wt.% Au.

The reduction in pore volume that was observed is caused by two related factors which have been commented on in other studies [26], namely the formation of smaller pores due to aggregation of Au nanoparticles and the incorporation of Au nanoparticles in the mesopores and macropores of the catalyst. Other authors [27,25]

have also referred to this phenomenon as a blocking of the pores of the catalyst by the Au nanoparticles.

3.2. DRS analysis

Fig. 3 shows the results of the UV–vis diffuse reflectance spectra for the different photocatalyst series at different Au loading. The band gaps of all samples were calculated according to the modified Kubelka–Munk function. A shift in all samples is observed of the absorption spectrum towards the visible light region with a broad band centred at around 550 nm, caused by the presence of gold nanoparticles in the photocatalyst matrix attributed to Au surface plasmon resonance, very similar to that found in other photocatalysts [25]. This band is most evident for the *P25* and *KR* photocatalysts, and can also be seen for *HT*. There is a clear increase of this band even at 0.2 wt.% Au in both *P25* and *HT*, though it is slightly less obvious in *KR*. For the *HB*, *SG400* and *SG750* photocatalysts, this shoulder at 550 nm is much less clear, with *HB* apparently the least affected by the presence of Au.

Some authors [28] suggest that these bands are the result of collective oscillations of free conduction-band electrons induced by interaction with incident electromagnetic radiation whose wavelength is much higher than the size of the particles. So, the position, intensity and shape of the plasmonic band seen in the spectra will depend on various factors including, amongst others, the size, shape and surface area of the Au nanoparticles [29], the Au loading and the electronic interaction of the gold nanoparticles with the photocatalyst. It has been proposed that especially gold nanoparticles of between 5 and 50 nm show a strong absorption band in the region of 520–530 nm. For particles larger than 50 nm, the absorption band widens to include the whole visible range, while for Au particles smaller than 5 nm, band intensity decreases and the band becomes almost flat for very small particles (<2 nm) [30].

3.3. TEM/SEM

Fig. 4 shows the TEM and SEM images taken of the different photocatalysts to observe the distribution of gold particles at 2.0 wt.% loading on the photocatalyst surface. Excellent gold particle dispersion can be observed for *KR* and *SG750* as well as for *HB* and *HT*, all of which also display greater homogeneity in terms of particle distribution. Contrastingly for *P25* and *SG400*, large-sized aggregates are found, principally in *P25*, and consequently a less homogeneous particle distribution. A bipyramidal, that is a more crystalline, appearance also seems to be apparent in both *HT* and *SG*, though further analyses are required at greater resolution to confirm it.

The above is more evident in the SEM images, which show especially for *HB*, *HT* and *KR* an excellent dispersion and distribution of the gold particles over the surface. The formation of large-sized Au aggregates is also clear for *SG750*.

Au particle size distribution is shown in Fig. 5. It can be observed how the series of commercial photocatalysts appears to display a more heterogeneous and wide-ranging distribution of sizes. However, particles smaller than 10 nm predominate with the synthesised photocatalysts *SG750* and *HT*, while an Au particle size of around 20 nm is more prevalent for *SG400*.

It should be remembered that in order to favour the approach of the Au particles to the photocatalyst surface, the photodeposition process was performed at acid pH values below 5. At these pH values we have a positively charged TiO_2 surface leading to a strong interaction between the catalyst and gold particles and, consequently, a higher Au loading. The opposite would happen at high pH values [31,32]. This seems to concur with what is seen in both the TEM and SEM images for all the synthesised photocatalysts *HT*, *SG400* and *SG750*, and for *KR* and *HB* of the commercial photocatalysts, but not for *P25*. In addition, Fig. 5 shows a high

frequency of particle size above 25 nm for *P25*, which concurs with the large-sized aggregates observed in the TEM images. It should also be noted that Au particle size distribution should be generally symmetrical, regardless of the preparation method, as shown in other studies in which different methods have been used to support the Au particles [33].

3.4. Aggregate size

It can be verified how the presence of Au nanoparticles alters the aggregate size distribution of the original photocatalyst. Fig. 6 shows how the synthesised photocatalysts *SG400* and *HT* change from a unimodal to a bimodal distribution as the concentration of Au particles increases, with one peak below 10 μm and the other above 100 μm . However, *SG750* is barely modified by the presence of Au particles on the surface, except for a slight shift towards lower-sized aggregates.

As for the commercial photocatalysts, it can be seen how *KR* remains practically unmodified by the effect of the presence of Au particles, while *P25* displays a shift towards aggregate sizes around 100 μm after photodeposition.

In the case of *HT*, a change from a bimodal to trimodal distribution can be observed after photodeposition, with aggregate sizes with peaks around 1, 10 and 100 μm .

3.5. FTIR analysis

The FTIR spectra for the unmodified photocatalysts are shown in Fig. 7I. Bands are clearly visible at 3690 cm^{-1} of the hydroxyl groups present on face (0 0 1) [34] of the *P25* and *SG400* photocatalysts, though this is much less evident in the other photocatalysts. A broad band is also observable between 3600 and 2500 cm^{-1} which is attributed to bonded hydroxyl groups. This band can also be attributed to molecules of water adsorbed through hydrogen bonds or by Ti^{4+} atoms most probably to face (1 0 1) [35]. It can be seen how this band is slightly broader in the synthesised than the commercial photocatalysts. In the case of *HT*, a series of bands can also be seen at 1580 and 1403 cm^{-1} [36] which are a product of the formation of formates and impurities as a result of the hydrothermal synthesis which were not eliminated at the temperatures which were used.

The FTIR spectra of the various photocatalysts with different Au percentages are shown in Fig. 7II. It can be seen how the amplitude of the band between 3600 and 2500 cm^{-1} increases after the photodeposition process. This is due to hydration of the photocatalyst and so to the increase of absorbed water molecules [14]. Also noticeable is a higher intensity in the bands due to the isolated hydroxyl groups at 3690 cm^{-1} . This response is generally more evident at more acidic pH values [14], and it should be remembered that photodeposition is usually performed at acid pH values, so the effect commented on here may be due to the photodeposition process itself. This higher intensity is seen in turn in the band at 1627 cm^{-1} for all the photocatalysts, caused by an increase in water physisorbed on the photocatalyst surface.

The FTIR spectra after the H_2 production assays of 3.5 h using methanol as sacrificial agent are shown in Fig. 7III. A stretching of the band at 1618 cm^{-1} can be observed along with the appearance of a new band at 1421 cm^{-1} [36] the product of the adsorption of formates resulting from the generation of formic acid in the medium during the reaction. This occurs principally in the commercial catalysts for which higher concentrations of this compound have been identified.

Also possible, as reported by other authors, is the presence on the photocatalyst surface of methoxy species [14,37] whose bands are usually found at 2923, 2814, 1125 and 1055 cm^{-1} , though these generally overlap with the bands of the formates. There is also the

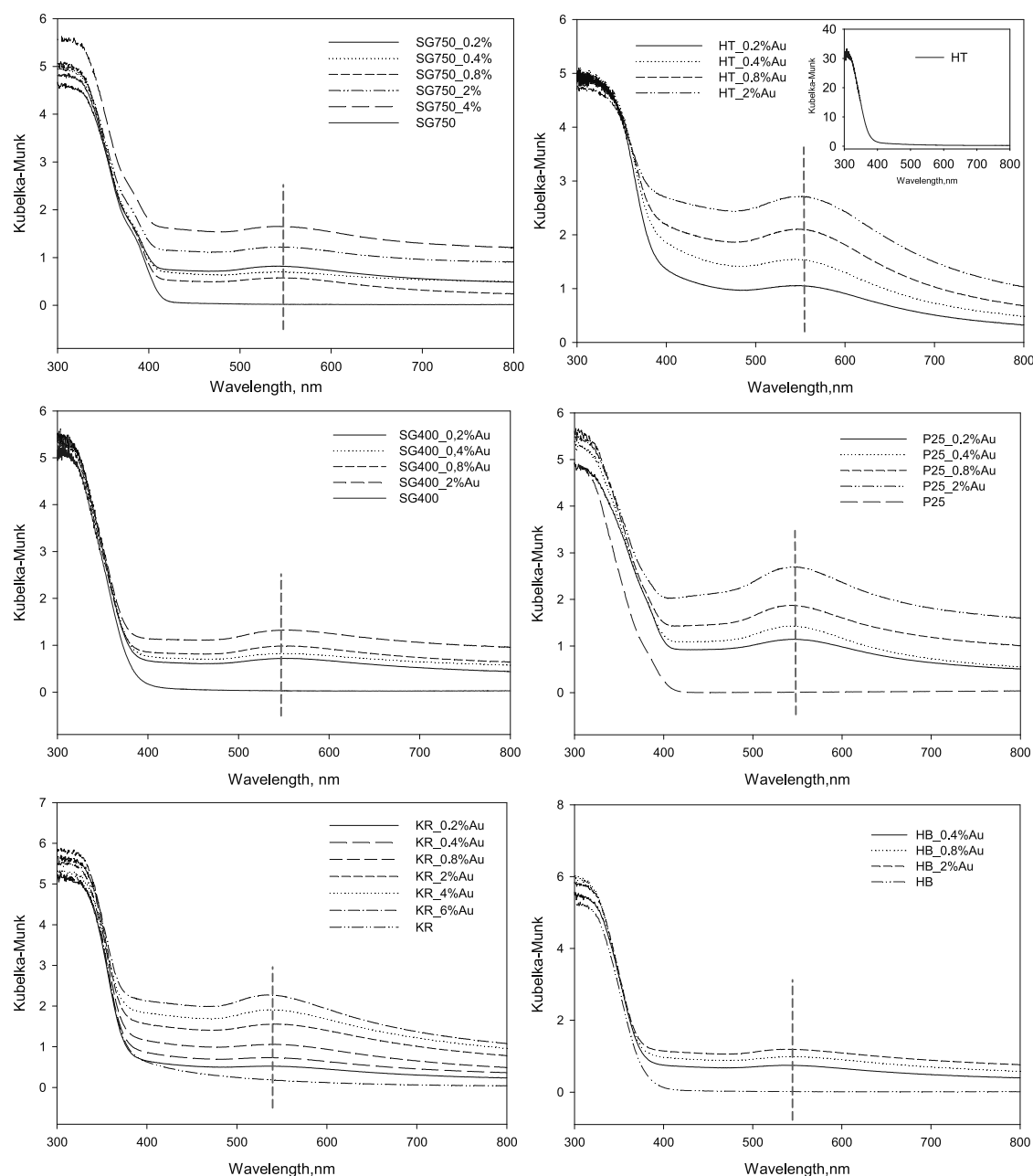


Fig. 3. Diffuse reflectance spectra for the different photocatalysts and their respective photodeposited Au loadings.

possibility of the presence of formaldehyde on the photocatalyst surface. These bands usually appear with a shoulder at 1596 cm^{-1} , together with bands at 2731 and 2844 cm^{-1} , and this is usually ascribed to formaldehyde adsorbed on gold [37]. Bearing in mind the concentrations of this compound (see Fig. 9), found especially on the commercial photocatalysts, the bands that appear in the spectra at 1568 cm^{-1} for P25, KR and HB, can be attributed to its presence.

3.6. Hydrogen production

Fig. 8 shows the results of H_2 production for the various commercial and synthesised photocatalysts at the different photodeposited Au loadings. All the assays were performed in triplicate, with the mean and standard deviation being shown (see Table 3). It can be seen how, of the commercial photocatalysts, KR stands out in terms of H_2 production in all the studied photodeposited

Au levels with a maximum production of $1542.9\text{ }\mu\text{mol}$ (17.55% QE) in 3.5 h at 0.8 wt.% Au. KR was followed by HB whose maximum production of H_2 also took place at 0.8 wt.% Au with $818.75\text{ }\mu\text{mol}$ (9.31% QE). The lowest H_2 production by the commercial photocatalysts was in P25 with a maximum production at 0.4 wt.% Au of $363.9\text{ }\mu\text{mol}$ (4.14% QE), though a very similar value of $352.68\text{ }\mu\text{mol}$ (4.01% QE) was observed at 0.8 wt.% Au. Maximum production of H_2 for the commercial photocatalysts therefore took place at 0.8 wt.% Au. However, the highest activity shown by the synthesised photocatalysts was with SG750 at 2.0 wt.% Au with a value of $723.1\text{ }\mu\text{mol}$ (8.22% QE) of H_2 after 3.5 h. Maximum production with SG400 and HT was obtained at 0.4 wt.% Au with 522.52 and $512.85\text{ }\mu\text{mol}$ (5.94 and 5.83% QE), respectively. For SG400 and SG750, production of H_2 ranged between 453.6 and $522.5\text{ }\mu\text{mol}$ and between 302.9 and $723.12\text{ }\mu\text{mol}$, respectively. For the commercial photocatalysts P25 and HB, production values ranged between 268.8 and 363.9 and between 700.9 and $818.7\text{ }\mu\text{mol}$, respectively.

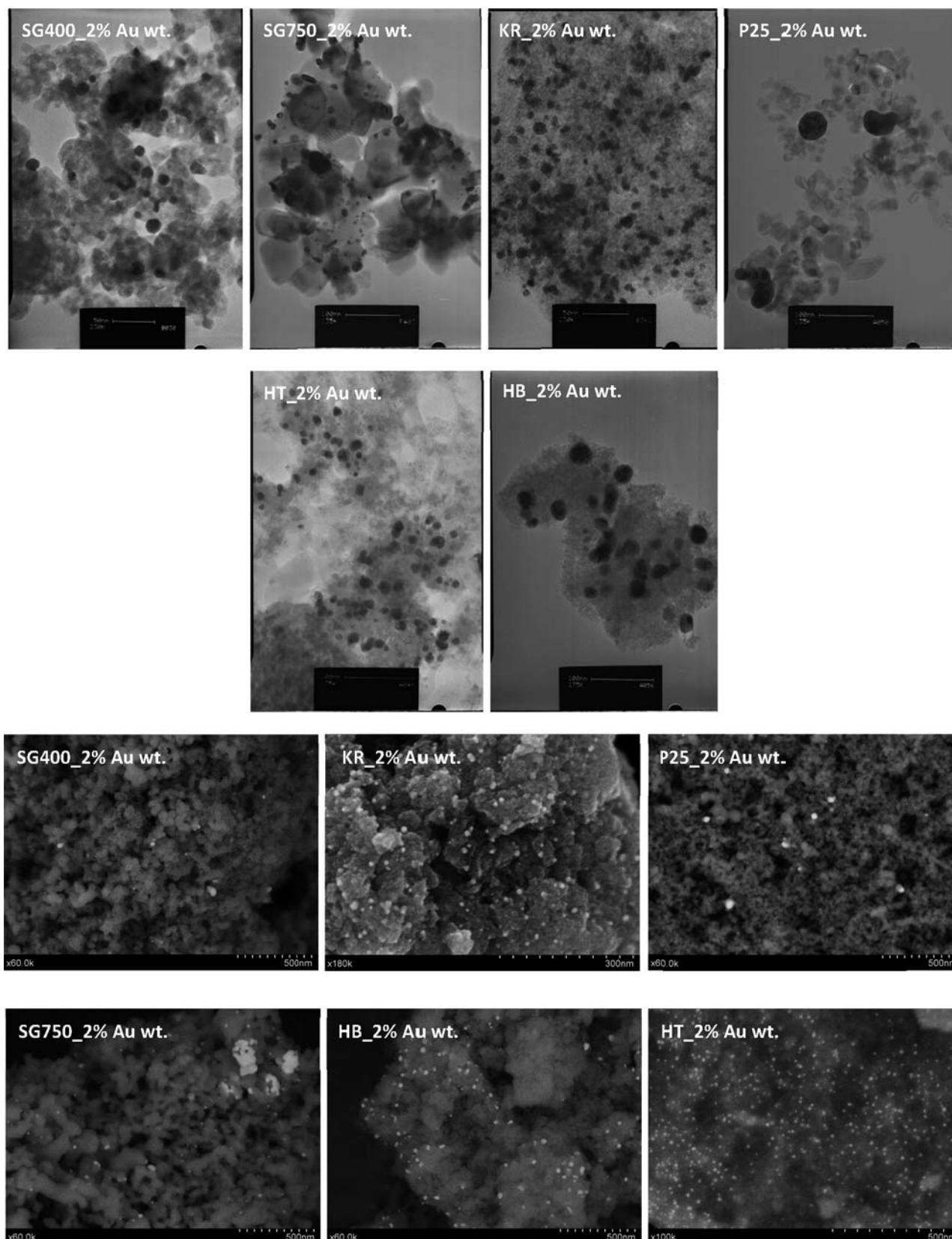


Fig. 4. TEM/SEM images of the photocatalysts at 2.0 wt.% photodeposited Au loading.

When estimating the production of H_2 in terms of the surface areas obtained for the different photocatalysts, significant data were obtained. Fig. 8C shows clearly how SG750 has the highest activity per unit of surface area at all the studied percentages of

photodeposited Au, with production values that range between 17.8 and $45.5 \mu\text{mol } H_2 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ and a maximum production at 2.0 wt.% Au. The other photocatalysts display a relatively similar activity of little variation of between 3 and $7.8 \mu\text{mol } H_2 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

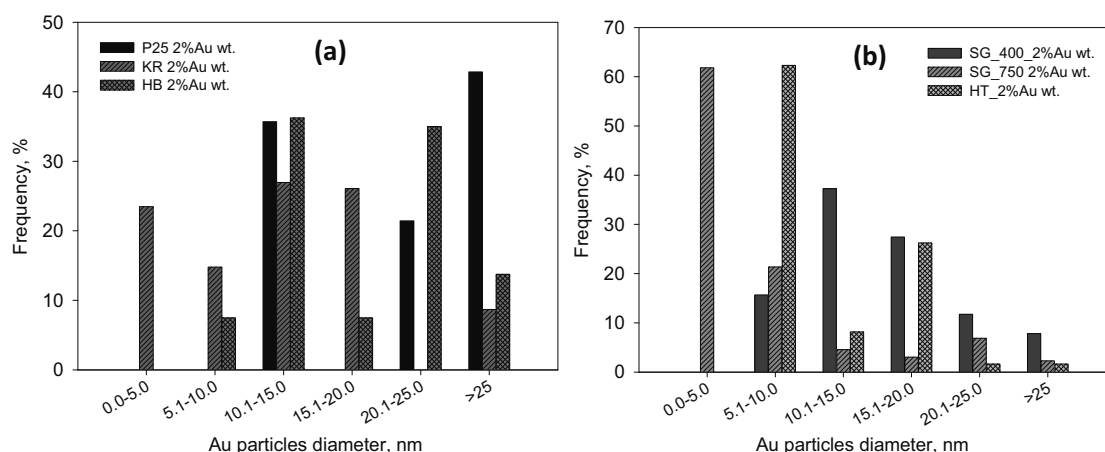


Fig. 5. Size distribution of Au particles at 2.0% loading on the surface of the commercial (a) and synthesised (b) photocatalysts.

That is, *SG750* has values 6 orders of magnitude higher than the other photocatalysts in terms of production of H_2 per unit of surface area.

3.7. Production of intermediates

The main intermediates generated in the production reaction of H_2 from methanol are formaldehyde, formic acid and CO_2 [28,38]. Fig. 9 shows how formaldehyde is the most generated main intermediate for all the photocatalysts. In the case of *KR*, a decrease in formaldehyde concentration can be observed as Au loading increases, with a maximum concentration of 1038 ppm at 0.2 wt.% Au. For the other commercial photocatalysts, the production of formaldehyde is very similar at all Au loadings and ranges between 183 and 293 ppm. For its part, formic acid is found in lower concentrations but it is significant that the behaviour of its production is similar to that of H_2 production. Maximum production of formic acid at 547 ppm is found for *KR* at 0.8 wt.% Au, coinciding with the maximum production of H_2 . A lower maximum formic acid production of 75.5 ppm is found for *P25* at 0.4 wt.% Au, though this also coincides with its maximum H_2 production. For *HB*, formic acid concentration decreases as photodeposited Au loading increases, with a maximum concentration of 285 ppm at 0.4 wt.% Au, which in this case does not coincide with maximum H_2 production.

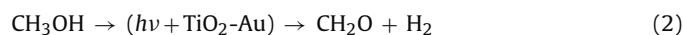
Formaldehyde concentration for the synthesised catalysts was very similar to that for *HB* and *P25*. The highest concentration was found for *SG750* at 2.0 wt.% Au with 436.5 ppm. For *SG400* and *HT*, maximum values were obtained of 306.6 ppm and 313.6 ppm, respectively, at 0.4 wt.% Au in both cases. These maximum values

coincide with the maximum H_2 production for the different photocatalysts. Maximum concentration values were obtained for formic acid of 184.9 for *SG400* at 0.8 wt.% Au, 88.7 for *SG750* at 2.0 wt.% Au and 32.6 ppm for *HT* at 0.2 wt.% Au.

As for CO_2 generation, the results in Fig. 10 show how the CO_2 is formed in similar concentrations for the commercial and synthesised photocatalysts. *P25* generated the highest concentrations of all the photocatalysts at 0.4 and 0.8 wt.% Au. For *KR*, there is a very similar distribution to that obtained in H_2 production and in the formation of the different intermediates. In the case of *HB*, the increase in CO_2 concentration coincides with the increase in Au loading.

It can be seen for all the synthesised photocatalysts how maximum CO_2 production takes place at 2.0 wt.% Au. In the case of *SG750*, maximum CO_2 generation coincides with maximum H_2 production. However, as with *HB*, for *SG400* CO_2 concentration increases with the Au loading percentage.

In general, we know that the methanol reforming reaction takes place in two stages involving the two main intermediates, formaldehyde and formic acid, and finally the CO_2 :



According to different authors [39], reaction (4), involved in the formation of CO_2 , is highly influenced by the pH value of the solution. $HCOOH$ easily dissociates into H^+ and $HCOO^-$. At acid pH

Table 3

Summary of the results obtained in the hydrogen production with different synthesised and commercial catalysts.

Synthesised				Commercial			
Catalysts	Au loading (%)	$H_2 \pm Sd$ ($\mu\text{mol h}^{-1}$)	QE (%)	Catalysts	Au loading (%)	$H_2 \pm Sd$ ($\mu\text{mol h}^{-1}$)	QE (%)
<i>SG750</i>	0.4	302.977 ± 8.456	3.45 ± 0.10	<i>Kronos</i>	0.2	991.555 ± 4.821	11.28 ± 0.05
<i>SG750</i>	0.8	326.287 ± 4.062	3.71 ± 0.05	<i>Kronos</i>	0.4	1220.513 ± 11.765	13.88 ± 0.13
<i>SG750</i>	2	723.122 ± 12.248	8.22 ± 0.14	<i>Kronos</i>	0.8	1542.935 ± 11.754	17.55 ± 0.13
<i>SG750</i>	4	595.719 ± 17.663	6.78 ± 0.20	<i>Kronos</i>	2	1082.047 ± 11.754	12.31 ± 0.13
<i>SG400</i>	0.2	453.609 ± 4.357	5.16 ± 0.05	<i>Kronos</i>	4	985.976 ± 5.163	11.21 ± 0.06
<i>SG400</i>	0.4	522.529 ± 5.421	5.94 ± 0.06	<i>Kronos</i>	6	892.6632 ± 4.098	10.15 ± 0.05
<i>SG400</i>	0.8	462.051 ± 4.777	5.26 ± 0.05	<i>P25</i>	0.2	341.662 ± 6.695	3.89 ± 0.08
<i>SG400</i>	2	464.945 ± 5.935	5.29 ± 0.07	<i>P25</i>	0.4	363.901 ± 7.094	4.14 ± 0.08
<i>HT</i>	0.2	375.5271 ± 6.743	4.27 ± 0.08	<i>P25</i>	0.8	352.681 ± 4.260	4.01 ± 0.05
<i>HT</i>	0.4	512.849 ± 2.603	5.83 ± 0.03	<i>P25</i>	2	268.766 ± 8.392	3.06 ± 0.10
<i>HT</i>	0.8	450.419 ± 2.494	5.12 ± 0.03	<i>Hombikat</i>	0.4	777.582 ± 3.127	8.84 ± 0.04
<i>HT</i>	2	431.105 ± 1.868	4.90 ± 0.02	<i>Hombikat</i>	0.8	818.752 ± 8.176	9.31 ± 0.09
				<i>Hombikat</i>	2	700.946 ± 8.453	7.97 ± 0.10

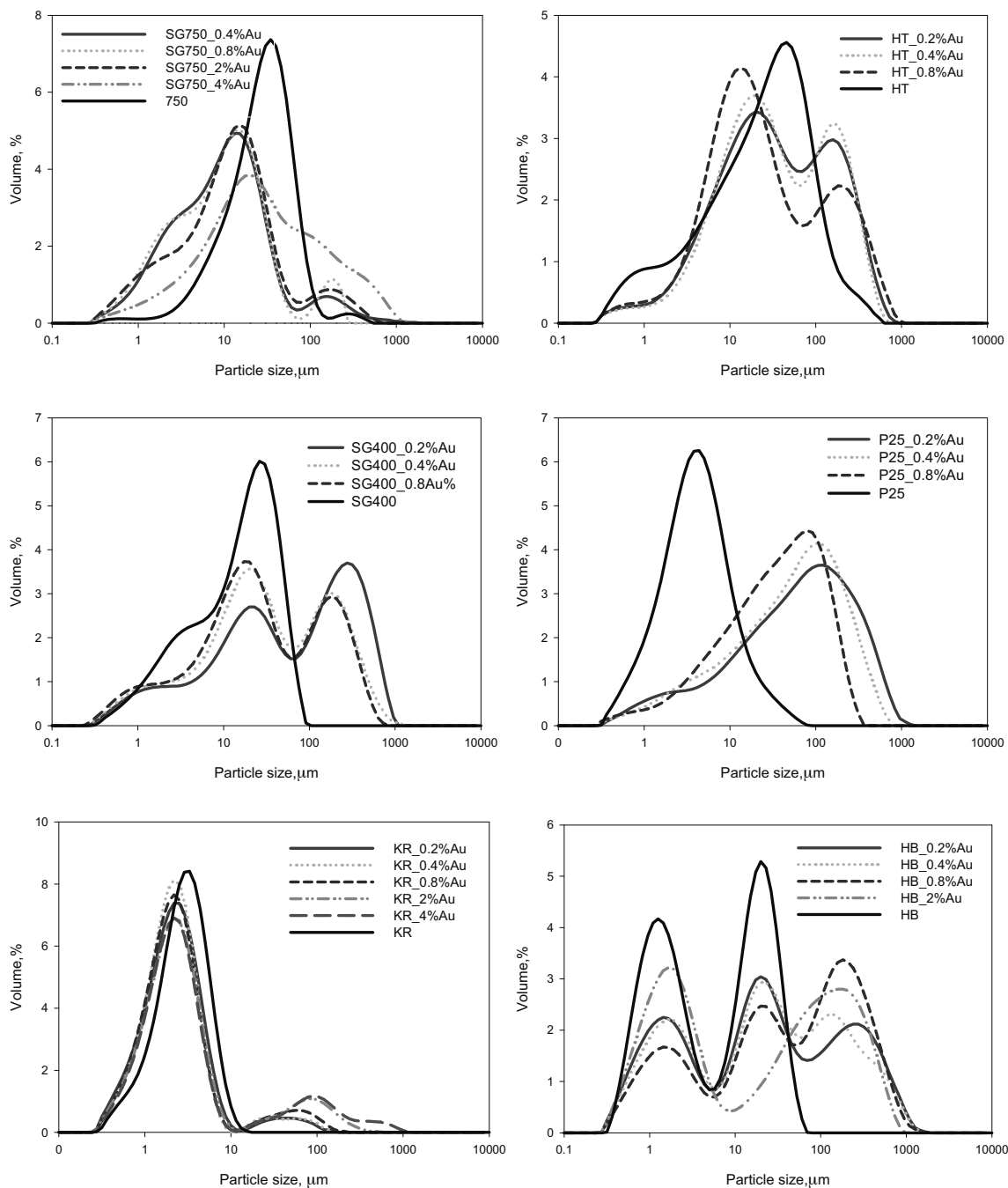


Fig. 6. Distribution of particle aggregates.

values, formic acid can be suppressed and this would be seen in a low production of H_2 . However, at high pH values, formic acid is more easily oxidised to form CO_2 due to its deprotonation [40]. All the assays performed commenced with pH values of 5.04 ± 0.05 and terminated with a final slightly acidic pH value of 4.55 ± 0.34 , which could be one of the possible explanations for the low production of CO_2 by the catalysts.

Carbon monoxide is another possible decomposition by-product, produced principally as the result of formic acid dehydration, but in this study no CO was detected [38].

4. Discussion

Comparing the results of this study with those of previous studies using photocatalysts without photodeposited Au

particles [18], an increase is observed of up to two orders of magnitude in terms of H_2 production. One possible explanation may be the important role played by the gold nanoparticles on the electron sinks, slowing down or impeding recombination of the electron-hole pairs, as well as offering new active sites which would entail a substantial increase in H_2 production yield [41].

In view of the results, the maximum production for the different photocatalysts which was obtained follows the general relationship detailed below (optimum Au percentage between parentheses):

$$KR(0.8\%) > HB(0.8\%) > SG750(2\%) > SG400(0.4\%) > HT(0.4\%) > P25(0.4\%)$$

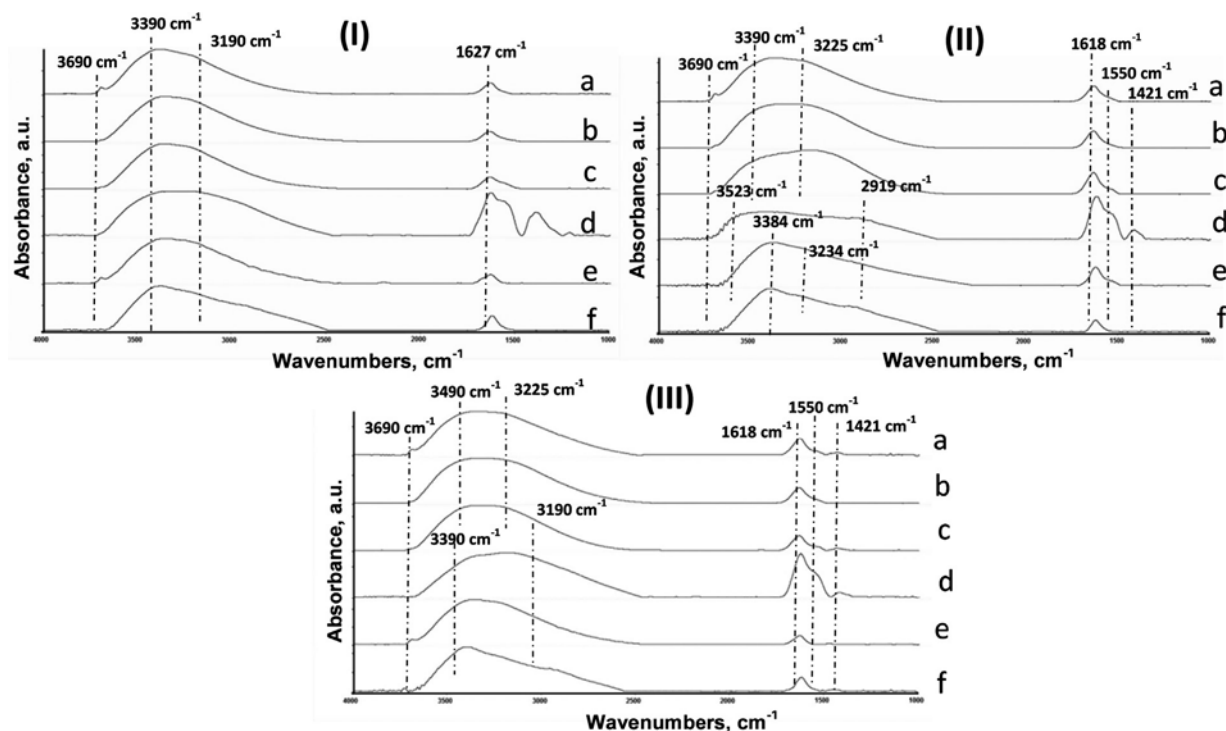


Fig. 7. (I) FTIR spectra of unmodified catalysts (a) P25, (b) HB, (c) KR, (d) HT, (e) SG400, (f) SG750. (II) FTIR spectra of photodeposited catalysts (a) P25.0.8%Au, (b) HB.0.4%Au, (c) KR.0.8%Au, (d) HT.0.4%Au, (e) SG400.0.4%Au, and (f) SG750.2%Au. (III) FTIR spectra of catalysts after the assays (3.5 h) (a) P25.0.8%Au, (b) HB.0.4%Au, (c) KR.0.8%Au, (d) HT.0.4%Au, (e) SG400.0.4%Au, and (f) SG750.2%Au.

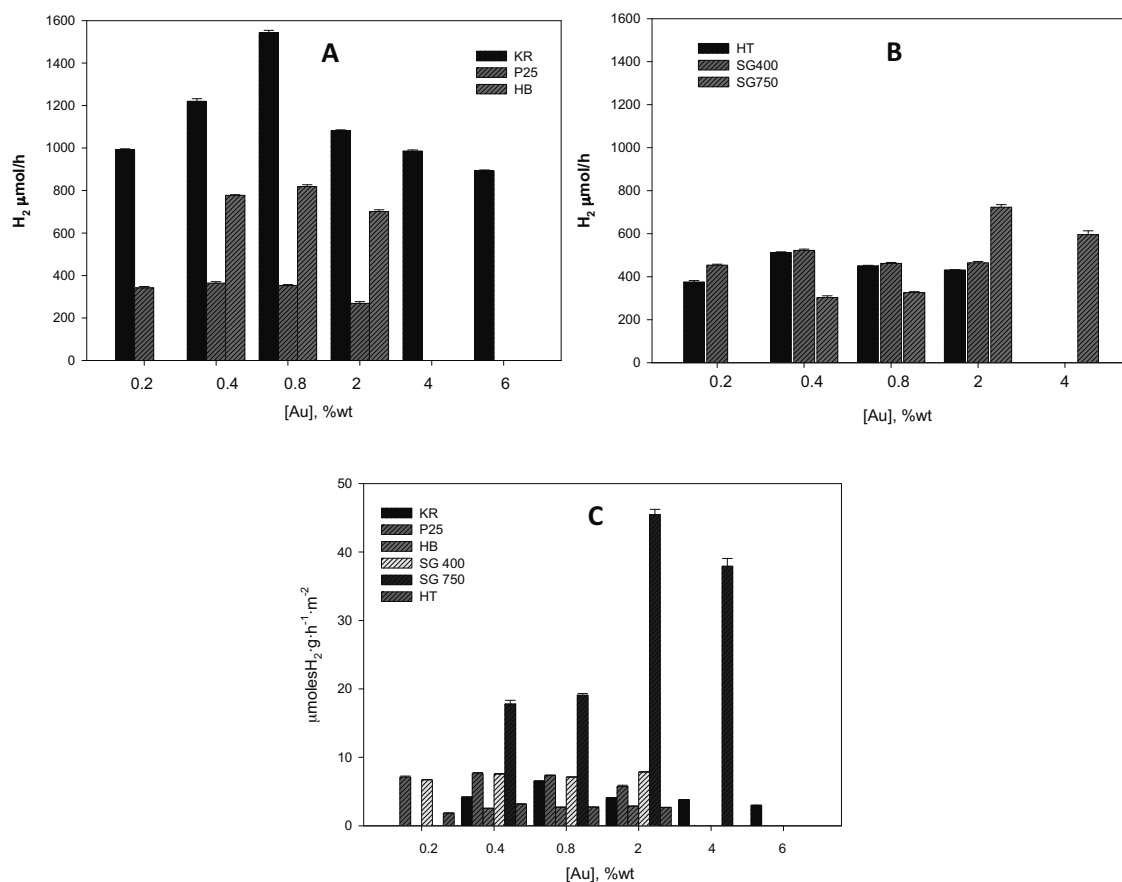


Fig. 8. Production of H₂ for the commercial (A) and synthesised (B) catalysts and production of H₂ per unit of surface area for all the catalysts (C).

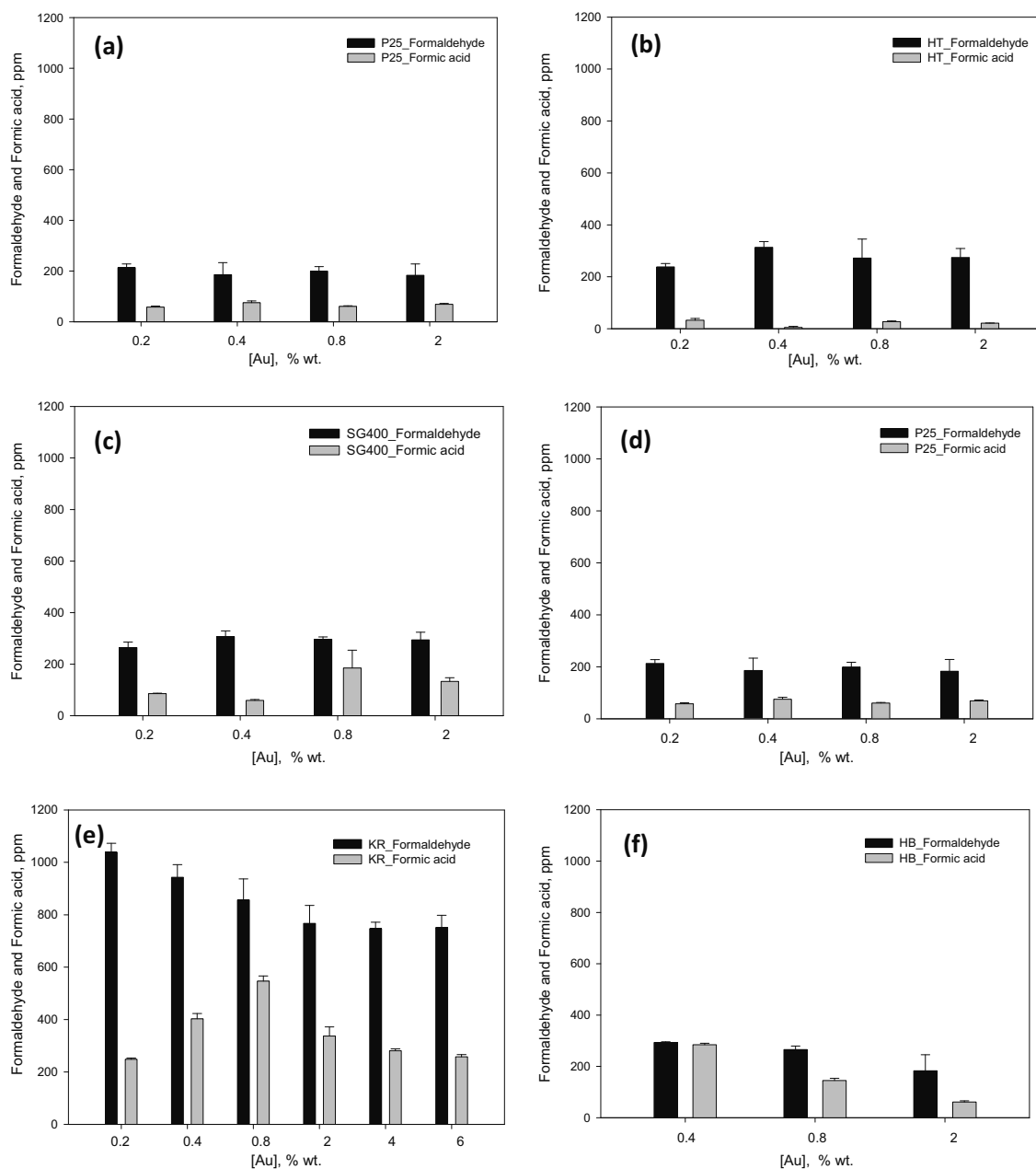


Fig. 9. Production of the intermediates formaldehyde ■ and formic acid □ for the photocatalysts SG750 (a), HT (b), SG400 (c), P25 (d), KR (e) and HB (f).

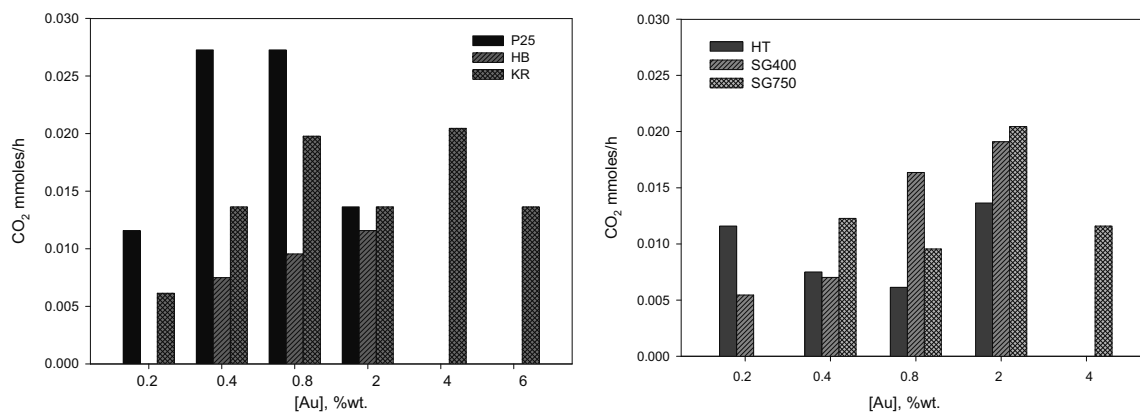


Fig. 10. Ratio of CO₂ from the assays with different catalysts at pH 5, MeOH at 25% (V=75 mL) with 1 g L⁻¹ catalyst, 3.5 h of reaction.

The results show how the production of H₂ by the different photocatalysts improves at higher photodeposited Au percentage loadings. For all the commercial (*P25*, *KR* and *HB*) and two of the synthesised (*SG400* and *HT*) photocatalysts, optimum loading oscillates between 0.4 and 0.8 wt.% Au, while for *SG750* maximum production was obtained at 2.0 wt.% Au. This result for *SG750* is highly significant as it is the same optimum Au loading obtained in studies by other authors using different synthesised photocatalysts [24,33,42], though this is not necessarily always the sole optimum loading as it will depend on the test conditions and the sacrificial agent used in the reaction. Some observations can be made based on the results of the present study with respect to the role of Au in the production of H₂ for the different photocatalysts.

Some studies have been published [26,43], with similar results to those obtained in the present work, which may help shed light on the role played by the noble metal in the catalytic activity of the catalyst in hydrogen production. One of the main reasons for the reduction in activity in terms of hydrogen production at the highest Au percentage loadings may be the increase in opacity and consequent light dispersion. In this respect, it should be noted that darkening of the catalyst was observed as load percentage increased. This would entail a decrease in effective UV radiation falling on the catalyst. Other possible explanations that have been proposed [17,26] include partial blocking of surface active sites due to an excess of metal or deterioration of the catalytic properties of metal nanoparticles due to their enlargement. Another possibility [25] is that excess gold nanoparticles in the nanocomposites could act as the recombination centre of photo-generated charges to reduce photocatalytic activity in H₂ production, as observed in the tests with high Au loads.

Many authors have attempted to find some relationship between H₂ production and the different structural characteristics of the various photocatalysts used. In this sense, it is important to highlight, amongst other factors, the importance of the method used to obtain the photocatalyst and the Au particle support [33], the size of the Au particles [44], the anatase/rutile ratio [24], crystalline phase and size of the TiO₂ particles [42].

The first parameter to analyse is based on the surface area of both the photocatalyst and the Au particles. The order in terms of surface area of the photocatalyst with Au is as follows: *KR* \cong *HB* > *HT* > *SG400* > *P25* > *SG750*. In this case, it would be expected that the higher the surface area the higher the number of active centres available for Au particle anchoring, which would in turn mean higher production of H₂. This relationship is met in the case of *KR* and *HB*, but not for the remaining photocatalysts. The other factor that could affect H₂ production is the surface area of the Au particles. In this case, previous studies [33] by other authors have shown that this characteristic is not directly linked to H₂ production, though they propose that it could play an important role in the photoredox processes between the interface of the TiO₂ and the Au particles themselves. Along these lines, it is known that it is important for the particles to be widely dispersed over the surface or as reducible metal oxide for high activity to take place [12]. In the present study, the TEM/SEM images displayed a high degree of Au particle dispersion for *KR*, *HB*, *SG750* and *HT*, though it was not as high for *SG400* and *P25* which additionally displayed large-sized aggregates.

Another line of investigation developed by some authors [39] is the direct relationship between gold particle size and H₂ production. They place emphasis on the migration of photogenerated electrons from the semiconductor to the Au not taking place until the two Fermi levels are aligned. On the other hand, the Schottky barrier [3] formed between the Au particles and the TiO₂ interface can serve to prevent electron–hole recombination in the photocatalysis. In this context it has been commented that small gold particles can induce a much higher negative change of the Fermi

level compared to larger sized particles [45]. This change is an indication of a larger charge separation and improved reduction potential for the photocatalyst. So, the photocatalyst with smaller sized articles will be much more catalytically active than that with larger sized particles. At the metal–TiO₂ interface, ions of metals with a higher work function than that of TiO₂ increase the Schottky barrier effect which helps to lower electron–hole recombination. So, metals with a suitable work function can help electron transfer, leading to higher photocatalytic activity, and also overcome the Schottky energy barrier. The work function of Au is 5.1 eV which is higher than that of TiO₂ (4.2 eV) favouring the catalytic reaction [45,46].

As seen in Fig. 8, the highest production yields of H₂ were obtained with photocatalysts with a higher concentration of particles of a size below 5 nm. The clearest example of this is the *SG750* at 2.0 wt.% Au, which has a high concentration of particles in this range compared to the other photocatalysts.

As for the other structural characteristics which may improve the activity of the photocatalysts, the structure of the TiO₂ and the crystalline phase, the results show how the predominance of anatase phase could favour higher activity in terms of production of H₂. One of the reasons could be that the anatase phase has a higher energy level for the conduction band (–0.20 V vs. NHE) than the rutile phase (0.04 V), so the electrons in the conduction band could more easily contribute to the reduction reaction as has been reported in other studies [47,48]. In this context, it should be noted that the photocatalysts with highest H₂ production in this study were *KR* and *HB*, both 100% anatase, though production was less in the cases of *HT* and *SG400*, both also 100% anatase. Both *SG750* and *P25* have a mixed anatase/rutile phase, and the first of these obtained a higher H₂ production than either *HT* or *SG400*, though at a higher Au loading of 2.0 wt.%.

On the other hand, various authors [14,47,48] have found that both anatase and rutile crystals, of large size and small surface area, display high activity, and not only for the production of H₂. The main reason is that the electrons in the conduction band of the larger-sized titanium dioxide particles whose active centres have a long life have more possibility of interacting with the compound, slowing down the electron–hole recombination rate and thereby enhancing catalytic reaction. The largest sized TiO₂ particles in the present study were for *SG750*, followed by *P25*, while the smallest sized particles were for *KR* and *HB*.

In general, it can be seen how the photocatalysts with 100% anatase composition (*KR*, *HB*, *HT* and *SG400*) give the best results in terms of H₂ production at low Au concentrations. In the mixed phase photocatalysts, the size of the crystals of the anatase/rutile phases could be a factor [47,48] affecting H₂ production at low Au percentages, with *SG750* having larger sized crystals and higher activity than *P25*. At higher percentages of photodeposited Au, *SG750* activity was even higher than of *HT* and *SG400* with 100% anatase phase. In this respect, the size of the Au particles, less than 5 nm as observed for *SG750*, was a determining factor for higher activity in terms of H₂ production.

It is more complicated to obtain a direct relationship between the production of the different intermediates and H₂ generation. In the synthesised photocatalysts it has been seen how maximum H₂ production coincided with maximum formaldehyde formation, but this relationship does not hold for the commercial photocatalysts. The opposite relationship occurs in the case of formic acid. Remembering that the formic acid concentrations were lower than those of formaldehyde, the maximum H₂ production yields for the synthesised photocatalysts coincided with the lowest formation of formic acid. One possible reason put forward by some authors [49] for the low levels of formic acid formation is the low density of the electron states in the proximity of the Fermi level of the noble metals. In the Au particles, the d-bands are at much

lower energy levels, so the Fermi energy density is much lower. This would mean that formic acid formation would be kinetically impeded by the Au particles, which would explain the low levels of formic acid generation in the tests. Nonetheless, the most unusual case in terms of formic acid is seen with the *KR* photocatalyst, with both formic acid and H₂ production displaying very similar behaviour.

5. Conclusions

The production of H₂ using Au photodeposited photocatalysts showed a high level of activity of up to 2 orders of magnitude greater than the results obtained from studies using pure photocatalysts. Highest H₂ production was recorded for the *KR* photocatalyst throughout the range of Au percentages. This could be due to various reasons, including its 100% anatase composition, large surface area, small-sized gold particles and their homogenous distribution on the photocatalyst surface. Of the photocatalysts with anatase/rutile phase the highest H₂ production of 723.1 μmol was obtained with the synthesised photocatalyst *SG750* at 2.0 wt.% Au. This production was higher than with the commercial photocatalyst *P25* throughout its range of Au photodeposition. In this case, the size of both the crystals of the crystalline phases and of the Au particles was of fundamental importance. This can be seen in the case of *SG750* which, at high Au loading and with a particle size lower than 5 nm, displayed higher activity than *HT* and *SG400* and similar levels of activity to *HB* and *KR* at the same photodeposited Au percentages. The main intermediates of methanol degradation found were formaldehyde and formic acid and, to a lesser extent, CO₂. The low formation of both formic acid and CO₂ could be related to the use of an acidic pH and kinetic impedance caused by the Au particles.

Acknowledgements

We are grateful for the funding of the Spanish Ministry of Science and Innovation for their financial support through the Project GESHTOS (IPT-120000-2010-033). Cristina R. López also acknowledges the support of the FPI Grant Program of the Ministry of Education and Science. Finally, we would like to thank the Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) of the Government of Spain for their infrastructure support of the 2010 proposal UNLP10-3E-726.

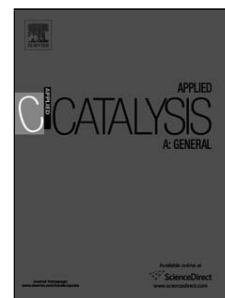
References

- [1] G.L. Chiarello, D. Ferri, E. Selli, *J. Catal.* 280 (2011) 168–177.
- [2] R. Meng Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy, *Renew. Sust. Energy Rev.* 11 (2007) 401–425.
- [3] S.-K. Leea, C.-M. Zetterling, M. Östling, I. Åberg, M.H. Magnusson, K. Deppert, L.-E. Wernersson, L. Samuelson, A. Litwinc, *Solid State Electron.* 46 (2002) 1433–1440.
- [4] J. Chen, D.F. Ollis, W.H. Rulkens, H. Bruning, *Water Res.* 33 (1999) 669–676.
- [5] A. Dickinson, D. James, N. Perkins, T. Cassidy, M. Bowker, *J. Mol. Catal. A* 146 (1999) 211–221.
- [6] N.L. Wu, M.S. Lee, *Int. J. Hydrogen Energy* 29 (2004) 1601–1605.
- [7] M. Bowker, L. Millard, J. Greaves, D. James, *J. Soares, Gold Bull* 37 (2004) 170–173.
- [8] A. Naldoni, M. D'Arienzo, M. Altomare, M. Marelli, R. Scotti, F. Morazzoni, E. Selli, V. Dal Santo, *Appl. Catal. B* 130–131 (2013) 239–324.
- [9] V. Dal Santo, A. Gallo, A. Naldoni, M. Guidotti, R. Psaro, *Catal. Today* 197 (2012) 190–205.
- [10] Y. Mizukoshi, K. Sato, T.J. Konno, N. Masahashi, *Appl. Catal. B* 94 (2010) 248–253.
- [11] A. Gallo, M. Marelli, R. Psaro, V. Gombac, T. Montini, P. Fornasiero, R. Pievo, V. Dal Santo, *Green Chem.* 14 (2012) 330–333.
- [12] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet, B. Delmon, *J. Catal.* 144 (1993) 175.
- [13] M. Valden, S. Pak, X. Lai, D.W. Goodman, *Catal. Lett.* 56 (1998) 7–10.
- [14] J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, D. Portillo-Carrizo, C. Fernández-Rodríguez, J. Pérez-Peña, O. González Díaz, J.A. Navío, M. Macías, *Appl. Catal. B* 100 (2010) 346–354.
- [15] M. Maicu, M.C. Hidalgo, G. Colón, J.A. Navío, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 217 (2011) 275–283.
- [16] S.P. Tandon, J.P. Gupta, *Phys. Status Solidi* 38 (1970) 363–367.
- [17] J. Yu, Y. Hai, B. Cheng, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 4953–4958.
- [18] E. Pulido Melián, O. González Díaz, A. Ortega Méndez, C.R. López, M. Nereida Suárez, J.M. Doña Rodríguez, J.A. Navío, D. Fernández Hevia, J. Pérez Peña, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 2144–2155.
- [19] E.R. Kennedy, *Formaldehyde: method 3500*, in: *NIOSH Manual of Analytical Method (NMAM)*, 4th ed., Atlanta, Issue 2, pp. 2–5.
- [20] Y.-F. Yang, P. Sangeetha, Y.-W. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 8912–8920.
- [21] T.-C. Ou, F.-W. Chang, L. Selva Roselin, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 293 (2008) 8–16.
- [22] C.K. Chang, Y.J. Chen, C. Yeh, *Appl. Catal. A* 174 (1998) 13.
- [23] F. Cárdenas-Lizana, S. Gómez-Quero, H. Idriss, M.A. Keane, *J. Catal.* 268 (2009) 223–234.
- [24] O. Rosseler, M.V. Shankar, M.K.-L. Du, L. Schmidlin, N. Keller, V. Keller, *J. Catal.* 269 (2010) 179–190.
- [25] J. Fang, S.-W. Cao, Z. Wang, M. Mehdi Shahjamali, S.C.J. Loo, J. Barber, C. Xue, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 17853–17861.
- [26] J. Yu, L. Qi, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 13118–13125.
- [27] S. Zhu, S. Liang, Q. Gu, L. Xie, J. Wang, Z. Ding, P. Liu, *Appl. Catal. B* 119–120 (2012) 146–155.
- [28] G.L. Chiarello, D. Ferri, E. Selli, *Catal. Today* 144 (2009) 69–74.
- [29] U. Kreibitz, L. Genzel, *Surf. Sci.* 156 (1985) 678.
- [30] M.M. Alvarez, J.T. Khoury, T.G. Schaaff, M.N. Shafiqullin, I. Vezmar, R.L. Whetten, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 3706.
- [31] S. Ivanova, C. Petit, V. Pitchon, *Appl. Catal. A* 267 (2004) 191.
- [32] G.R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, *J. Photochem. Photobiol. A* 89 (1995) 177.
- [33] G.R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Asatake Haruta, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 89 (1995) 177–189.
- [34] G. Munuera, F. Moreno, F. Gonzalez, J.S. Anderson, M.W. Roberts, F.S. Stone (Eds.), *Reactivity of Solids*, Chapman Hall, London, 1972.
- [35] S. Dzwigaj, C. Arrouvel, M. Breyse, C. Geantet, S. Inoue, H. Toulhoat, P. Raybaud, *J. Catal.* 236 (2005) 245–250.
- [36] Q. Gu, X. Fu, X. Wang, S. Chen, D.Y.C. Leung, X. Xie, *Appl. Catal. B* 106 (2011) 689–696.
- [37] M. Manzoli, A. Chiorino, F. Bocuzzi, *Appl. Catal. B* 57 (2004) 201–209.
- [38] G. Luca Chiarello, M.H. Aguirre, E. Selli, *J. Catal.* 273 (2010) 182–190.
- [39] G. Wu, T. Chen, W. Su, G. Zhou, X. Zong, Z. Lei, C. Li, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 1243–1251.
- [40] M. Bideau, B. Claudel, L. Faure, H. Kazouan, *J. Photochem. Photobiol. A* 61 (1991) 269–280.
- [41] J.-J. Jiun-Jen Chen, J.C.S. Wu, P.C. Wu, D.P. Tsai, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 210–216.
- [42] H. Yuzawa, T. Yoshida, H. Yoshida, *Appl. Catal. B* 115–116 (2012) 294–302.
- [43] Q. Xiang, J. Yu, M. Jaroniec, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 6575–6578.
- [44] K. Kähler, M.C. Holz, M. Rohe, A.C. van Veen, M. Muhler, *J. Catal.* 299 (2013) 162–170.
- [45] V. Subramanian, E.E. Wolf, P.V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 4943–4950.
- [46] P. Gomathisankar, D. Yamamoto, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 5517–5524.
- [47] L. Du, A. Furube, K. Yamamoto, K. Hara, R. Katoh, M. Tachiya, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 6454–6462.
- [48] E. Kowalska, O.O.P. Mahaney, R. Abe, B. Ohtani, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 2344–2355.
- [49] A.A. Ismail, D.W. Bahnemann, S.A. Al-Sayari, *Appl. Catal. A* 431–432 (2012) 62–68.

Accepted Manuscript

Title: Study of the photocatalytic activity of Pt-modified commercial TiO₂ for hydrogen production in the presence of common organic sacrificial agents

Author: E.Pulido Melián Cristina R. López Dunia E. Santiago Raúl Quesada-Cabrera J.A.Ortega Méndez J.M.Doña Rodríguez O.González Díaz



PII: S0926-860X(15)30166-6
DOI: <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.apcata.2015.09.033>
Reference: APCATA 15565

To appear in: *Applied Catalysis A: General*

Received date: 28-6-2015
Revised date: 18-9-2015
Accepted date: 22-9-2015

Please cite this article as: E.Pulido Melián, Cristina R.López, Dunia E.Santiago, Raúl Quesada-Cabrera, J.A.Ortega Méndez, J.M.Doña Rodríguez, O.González Díaz, Study of the photocatalytic activity of Pt-modified commercial TiO₂ for hydrogen production in the presence of common organic sacrificial agents, *Applied Catalysis A, General* <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2015.09.033>

This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication. As a service to our customers we are providing this early version of the manuscript. The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting proof before it is published in its final form. Please note that during the production process errors may be discovered which could affect the content, and all legal disclaimers that apply to the journal pertain.

Study of the photocatalytic activity of Pt-modified commercial TiO₂ for hydrogen production in the presence of common organic sacrificial agents

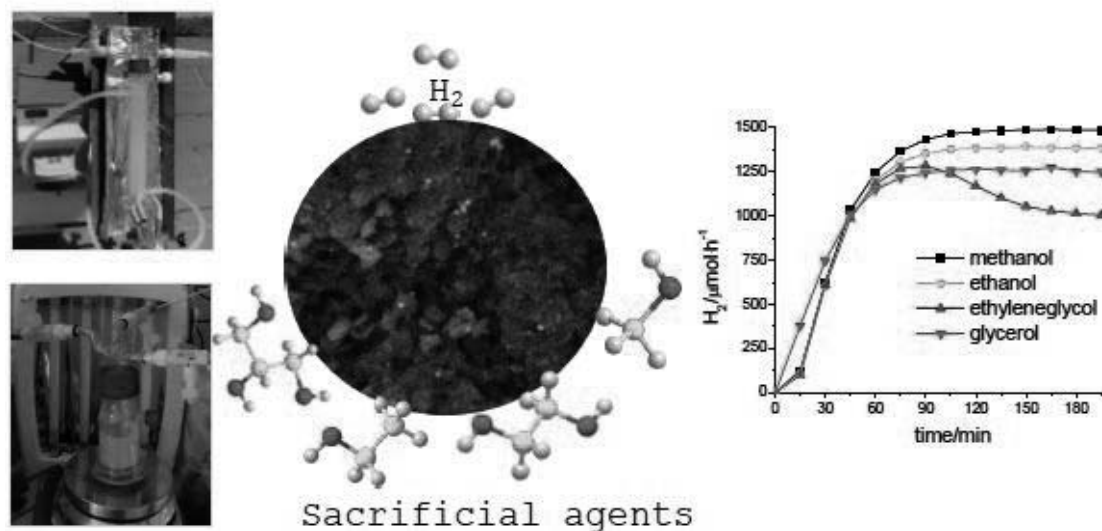
E. Pulido Melián^{1*}, Cristina R. López, Dunia E. Santiago¹, Raúl Quesada-Cabrera², J.A. Ortega Méndez¹, J.M. Doña Rodríguez¹, O. González Díaz^{1*}

¹Grupo de Fotocatálisis y Espectroscopia Aplicada al Medioambiente (FEAM, Unidad Asociada al CSIC por el Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla y Universidad de Sevilla), Centro Instrumental Químico-Físico para el Desarrollo de Investigación Aplicada (CIDIA)-Dpto. de Química, Edificio Polivalente I del Parque Científico Tecnológico, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, Campus Universitario de Tafira, 35017, Las Palmas, Spain.

² Department of Chemistry, Materials Chemistry Centre, University College London, 20 Gordon St. London WC1H 0AJ, United Kingdom.

Corresponding author: E. Pulido Melián (elisendapm80@hotmail.com); O. González Díaz (ogonzalez@ulpgc.es)

Graphical abstract



Highlights

1. Pt-Kronos vlp7000 is a good commercial photocatalyst for hydrogen production.
2. Slightly acidic or neutral pH values are more suitable for alcohol photoreforming.
3. Optimum catalyst loading is around 1.5 g·L⁻¹.
4. Reuse capacity testing favors the Pt-KR photocatalyst over the Pt-P25 reference one.
5. Preliminary hydrogen production results using solar radiation are very promising.

ABSTRACT

A detailed study is undertaken of the photocatalytic activity in hydrogen production of the commercial photocatalyst Kronos vlp7000 (KR) surface-modified with photodeposited platinum particles (2.1wt%Pt). The influence of different photocatalytic variables is studied: photocatalyst loading, suspension pH value and the nature and concentration of the sacrificial agent used. Optimum pH was found to be neutral or slightly acidic. The catalyst loading, which ranged between 0.5 and 2 g·L⁻¹, had little effect on hydrogen production. In general, the results for the tested sacrificial agents in terms of hydrogen production were as follows (in descending order): methanol > ethanol > ethylene glycol > glycerol. In studies of reuse the commercial photocatalyst Kronos shows better performance in its photoactivity than the commercial photocatalyst Aeroxide TiO₂ P25. Finally, studies were also undertaken of photoactivity under solar radiation in which promising results were obtained (5.5-18 mL·h⁻¹).

Keywords: Hydrogen, photoreforming, methanol, ethanol, ethylene glycol, glycerol.

1. Introduction

The use of hydrogen gas (H₂) as an energy storage solution is an interesting and important option since, its direct combustion does not generate pollutants or greenhouse gases [1]. So far, the most common approach for hydrogen production is steam reforming using fossil fuels, mainly methane. However, this process requires high temperatures and pressures. Alternative energy-efficient technologies are required to ensure that the energy consumption demanded by an industrialised country can be met without harmful effects to the environment. Much work and effort is being invested in the development of technologies capable of producing hydrogen from renewable sources (principally wind and solar) [2, 3]. Another option that is being investigated is heterogeneous photocatalysis [4], one of the so-called Advanced Oxidation Processes. While heterogeneous photocatalysis has mainly been studied and developed for use

in liquid and gaseous effluent purification [5, 6], its practical application in hydrogen production is a challenge that remains in the research and development stage [7]. The main obstacle lies in the low efficiency of the photosplitting of pure water into H₂ and O₂ gases components. One way of increasing efficiency is through the addition of sacrificial agents that are organic compounds that are easily oxidized photocatalytically and so they act as hole (h⁺) scavengers in the photocatalysis process. These sacrificial agents favour the separation of photogenerated electron-hole pairs, increasing charge lifetimes and enabling the migration of electrons to the photocatalyst surface for the reduction of water to hydrogen gas. Many of these sacrificial agents constitute a significant proportion of the chemical composition of industrial waste, or are by-products of the agrochemical and agro-food industries. Consequently, this technology could be used for the controlled transformation of otherwise potential environmentally harmful waste into an energy carrier. An extensive number of organic compounds have been tested, with the best results apparently being obtained with C1-C3 alcohols in water-alcohol mixtures [8-15]. Among these, methanol has provided the highest rates of H₂ gas and it is considered a model molecule in hydrogen production [16-21].

In addition to its chemical stability, low cost and low toxicity, the high photoreactivity of TiO₂ makes it an ideal photocatalyst for this purpose [22]. The deposition of metal particles, particularly platinum (Pt), considerably enhances its photocatalytic activity in hydrogen production [17, 23]. In this case, separation of the photogenerated electron-hole pairs is favoured as the metal particles deposited on the photocatalyst surface act as efficient traps for the photogenerated electrons.

A detailed study is undertaken in the present work of the photocatalytic activity in hydrogen production of Kronos vlp7000 (henceforth, KR) photocatalyst with a photodeposited surface Pt-loading of 2.1wt% (henceforth, Pt-KR). This photocatalyst was chosen in view of results obtained in previous studies [24-25] in which it was compared with other commercial and non-commercial photocatalysts and showed one of the highest activities both in its bare and Pt-modified state. The aim of the present study is to consider its photocatalytic activity in hydrogen production in greater detail through an analysis and optimisation of different variables including photocatalyst loading, initial suspension pH value and the nature and concentration of the sacrificial agent used. Not only methanol is used, but also other sacrificial agents such as ethanol that can be produced from biomass [26], and ethylene glycol and glycerol that are present in difficult-to-treat waste materials including vehicle coolants and biodiesel production by-products [27]. The reuse capacity of the photocatalyst is also tested as well as its activity under solar radiation.

2. Experimental

- *Reagents and materials*

The commercial photocatalysts used in this study were Kronos vlp7000 (Patent US2005/0226761A1) supplied by *Kronos Worldwide, Inc.* and TiO₂ *Aeroxide P25* (47.2 ± 0.1 m²g⁻¹, 79%/21% anatase/rutile) supplied by *Evonik*. The reagents methanol, ethanol and ethylene glycol with 99, 99.5 and 99% purity, respectively, were supplied by *Panreac* and the glycerol reagent by *Sigma-Aldrich* (99.5% purity). The pH was adjusted using NaOH (≥ 97%, *Sigma Aldrich*) and H₂SO₄ (96%, *Panreac*). All the solutions were made using ultrapure Milli-Q water (*Millipore Corporation*).

2.2. Photodeposition of Pt metal particles

The Kronos vlp7000 photocatalyst was subjected to a photodeposition process of Pt metal particles from hexachloroplatinic acid (IV) (H₂PtCl₆H₂O, *Merck* 40% Pt), following a modified method from the literature [28]. 2 g of catalyst were introduced in 400 mL of a 0.3 M solution of isopropanol, together with H₂PtCl₆H₂O, in order to obtain a Pt loading of 2.1 wt% on the catalyst surface. This metal loading was established as the appropriate amount for the optimum performance of the Kronos sample [25]. The photodeposition was carried out in a commercial photoreactor (*Photochemical Reactors Ltd.*), equipped with a medium-pressure mercury lamp (400W). The lamp was inserted into a quartz immersion well. The system was kept at constant temperature (25 °C) in a thermostatic bath. The illumination was maintained for 6 h under continuous N₂ gas flow and strong stirring conditions. The recovery of the sample was performed by filtration and it was washed and dried overnight in an oven at 110 °C.

2.3. Photocatalytic test

The method employed for H₂ gas generation comprised the introduction into a borosilicate reactor of 75 mL photocatalyst suspension with a predetermined concentration of a sacrificial agent, pH adjustment and continuous stirring at 500 rpm. Three *Philips* HB175 lamps were used as illumination source, each with four 15 W *CLEO* fluorescent tubes (9 mW·cm⁻²; = 300–400 nm, λ_{\max} = 365 nm), placed 15 cm from the reactor. Spectra and irradiance measurements were recorded using an *Ocean Optics* HR2000+ spectrometer. The system was operated at ambient temperature and pressure (approx. 25 °C and 1 atm). A reactor of larger capacity with 180 mL of the catalyst suspension (1 g·L⁻¹) was used for the solar radiation tests and was placed on the roof of the university building where the research group of the present study is based (28° 04' 49.13'' N; 15° 27' 9.04'' W). The suspension was continuously recirculated at 1200 mL·min⁻¹ using a *Selecta Percom* N-M peristaltic pump. The photoreactor was inclined at a tilt angle equivalent to the latitude angle of the location (28°) so that the direction of radiation incidence would be as perpendicular as possible and was oriented south. A dihedral mirror

reflector was used to maximize solar radiation exploitation. Instantaneous and accumulated solar energy was measured with an *Acadus 85-PLS (Ecosystem S.A.)* radiometer with a response range between 290 and 370 nm.

In both, outdoor and indoor experiments, the monitoring of H₂ gas and gaseous intermediates was performed using a *490 Agilent MicroGC* gas chromatograph (GC) fitted with injection valve, a Molsieve 5A column and TCD detector. The Molsieve 5A column also allowed analysis of carbon monoxide. The device also includes a PoraPlot Q column enabling monitoring of carbon dioxide, methane and ethane. A constant flow of He (10 mL·min⁻¹) was maintained using a mass flow controller (*EL-FLOW Bronkhorst HI-TECH*) through the reactor headspace, which directed the generated H₂ gas into the chromatograph. The chromatogram areas were converted to hydrogen flow using a calibration performed beforehand under the same test conditions.

Formaldehyde concentration in liquid phase was quantified by a spectrophotometric method [29] using a He λ ios spectrophotometer (*Thermo Electron Corporation*). Formic acid and acetic acid were quantified by high performance liquid chromatography (HPLC) using a Varian Prostar system with a diode array UV-Vis detector (Supelcogel column C-610H, H₃PO₄ 1 vol.% of phosphoric acid in water, 1 mLmin⁻¹, 25°C). Acetaldehyde was analyzed using a Shimadzu GC2010 Plus chromatograph fitted with a CP-WAX 52 CB column (0.25 mm x 30 m) and an FID detector. The pH was measured and adjusted with a Crison Basic20 pH-meter.

2.4 Characterization techniques

XRD patterns were recorded on a Siemens D-501 diffractometer equipped with a Ni filter and graphite monochromator using Cu K α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) to determine phase composition of the samples. Crystal sizes were estimated from line broadening of the corresponding X-ray diffraction peaks by using the Scherrer equation. Diffuse reflectance spectra were recorded for all samples on a Varian Cary 5 and the Kubelka–Munk function, $F(R_\infty)$, was applied to obtain band-gap energies following the method proposed by Tandon and Gupta [30]. BET surface area, pore volume and pore size measurements were carried out by N₂ adsorption at 77 K using a Micromeritics 2010 instrument. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images were obtained using a Hitachi S-4800 microscope. The morphology of the samples was studied by high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) using a JEOL JEM 2100 microscope combined with energy-dispersive X-ray (EDX).

• Results and discussion

3.1. Characterization of the Kronos TiO₂-based materials

The Kronos vlp7000 (KR) is a pure anatase TiO₂ catalyst with a large surface area (258.60 m²·g⁻¹), as inferred from the small particle size observed from microscopy analysis (Figure 1). As discussed in previous studies [25], the photodeposition of Pt metal particles (Pt–KR) had an impact on the catalyst surface, resulting in a slight increase in particle size and pore volume and even, in large-size aggregates in aqueous suspension which do not appear in pure TiO₂ photocatalyst. The size of these platinum particles has been estimated from HR-TEM images obtaining values around 3.5–4 nm, although Pt aggregates of larger size were clearly observed. The relevant characteristics of both KR and PtKR (2.1 wt% Pt) samples are compared in Table 1 [24, 25]. According to the diffuse reflectance spectrum (see Supplementary Information, Figure S1), the presence of Pt particles also resulted in increased catalyst radiation absorption in the visible range. Nonetheless, no modification can be observed of the crystalline structure (see Supplementary Information, Figure S2) or of the energy threshold for photoactivity.

3.2. Hydrogen Production

The photogeneration of H₂ gas was carried out using a range of hole (h⁺) scavengers and the efficiency of the systems is discussed in the following subsections.

3.2.1 Methanol as sacrificial agent

Hydrogen production in this study is considered for a wide range of methanol concentrations, including at 100% v/v (24.47 M). Figure 2A represents the mean values of H₂ flow (μmol·h⁻¹) after a steady production rate has been obtained. As reported by other authors, hydrogen flow rises to a maximum rate at which it remains stable until beginning to fall upon depletion of the sacrificial agent or deactivation of the catalyst [31] (Figure 2B). Maximum production was attained after approximately 60 min of the 3.5 h duration of the test and remained more or less stable for the remaining time, even for the 100% v/v methanol concentration. It can be seen that hydrogen production increased with methanol concentration up to 7.34 M where the rate was 1665 μmol·h⁻¹. With a 100% v/v concentration of sacrificial agent it can be seen that hydrogen flow is even lower than for the lowest tested initial methanol concentration of 1.22 M.

The main by-products of methanol photoreforming are formaldehyde, formic acid and CO₂. Other intermediates, such as methane, methyl formate, acetaldehyde and dimethyl ether as well as traces of ethane, have been found in methanol photoreforming reactions, [17] however these were found insignificant in the overall process. The amounts of both formaldehyde and formic acid increased with methanol concentration up to 6.12 and 9.79 M, respectively (Figure 2A). Beyond these concentrations, the formation of formaldehyde remained constant whilst the concentration of formic acid suddenly decreased. However, this trend was not maintained for 100% v/v methanol concentration (24.47 M) and the concentration of both intermediates

increased markedly. The build-up of formaldehyde at 100% v/v is due to the fact that its subsequent oxidation into formic acid is strongly inhibited in the absence of water [32]. Figure 3A shows how the CO₂ flow rates increased over time for all methanol concentrations except for the 100% v/v, where it reached a steady rate of production. It can also be seen how CO₂ flow rates fall as initial methanol concentration rises. The mineralisation rate for 100% v/v methanol is very low, as inferred from the accumulation of formaldehyde observed in Figure 2A. Furthermore, traces of methane were also detected (Figure 3B), the formation of which is competitive and detrimental to hydrogen production as all the hydrogen atoms available in the initial methanol will not result in the formation of hydrogen.

The influence of pH and catalyst loading was studied while maintaining a constant methanol concentration of 25% (v/v). As it can be seen in Figure 4A, an optimum production of H₂ gas was found under slightly acidic and neutral pH conditions, whilst the H₂ rates decreased significantly at strongly acidic or alkaline pH values. This is in agreement with previous literature reports and it is a common observation for a range of alcohols, including ethanol and ethylene glycol [33-35]. This behaviour is expected for all the alcohols considered in this work since their acidity constants are very similar ($pK_{a\text{ methanol}} = 15.5$, $pK_{a\text{ ethanol}} = 15.9$, $pK_{a\text{ ethylene glycol}} = 14.22$ and $pK_{a\text{ glycerol}} = 14.2$).

The concentration of formaldehyde ranged between 65 and 80 mM, following the same trend as the H₂ rates. However, the concentrations of formic acid were much lower (< 1.50 mM) and the trend increased with increasing pH, as expected, since its formation is inhibited in acid conditions [35].

The CO₂ flow rates (results not shown) for 3.5 h had the following order for the different pH values: pH 5 (17.35 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$) > pH 7 (6.37 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$) > pH 3 (5.00 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$) > pH 9 (2.44 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$) with higher initial induction periods for pH 9 and pH 3 of 135 min. This is in accordance with hydrogen flow rates and reported formaldehyde and formic acid concentrations. Specifically at pH 9 it was expected that the formic acid accumulation (in formate form) resulted in low mineralization and at pH 3 the low CO₂ flow is well related to the lower hydrogen production rate and to the inhibition of the formation of formic acid in acidic conditions.

Little variation in hydrogen production was observed for different catalyst loadings (0.52.0 g·L⁻¹) (Figure 4B), ranging between 1396 and 1558 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$. A slight increase in hydrogen production can be observed up to a catalyst loading of 1.5 g·L⁻¹. At higher loading, the rate decreased likely due to catalyst particle aggregation, with reduction of active surface area, and to radiation scattering, which impedes transmission of the radiation throughout the photoreactor and therefore impedes the radiation from reaching the active centres of the catalyst particles [36-38]. Formic acid and formaldehyde concentrations also decreased with an

increase in catalyst loading above 1 g·L⁻¹. The effect of catalyst loading on the activity is in agreement with that reported in the literature and the optimum loading is found within the range considered in the present study [39, 40].

3.2.2. Ethanol as sacrificial agent

Figure 5A represents hydrogen flow as a function of initial ethanol concentration and the concentrations of the main intermediates of ethanol photoreforming, acetaldehyde and acetic acid. It can be seen how the hydrogen production increased to an initial ethanol concentration of 4.89 M where it reached a flow rate of 1378 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$. This flow rate is comparable to that obtained when using similar concentrations of methanol (< 4.89 M) (Figure 2A). The H₂ rates from ethanol at low concentrations can be relatively high compared to those from methanol solutions [18, 32]. An indirect oxidation mechanism via hydroxyl radicals prevails at low concentrations of alcohol [41], reducing the difference in H₂ production between methanol and ethanol solutions. However, high alcohol concentrations involve direct oxidation mechanisms and methanol is a better hole scavenger [42], which explains why the H₂ rates increased upon increasing concentrations of methanol whilst it remained constant for ethanol concentrations between 4.89 and 7.34 M (Figure 5A). At higher concentrations (>7.34 M), the H₂ rate dropped drastically for methanol and a surprisingly high rate was found in saturated ethanol solution (1252 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$) compared to the equivalent methanol system (822 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$). The high efficiency of Pt-KR with saturated ethanol solutions will need further investigation, however, so far, preliminary tests up to 24 h (not shown) have confirmed these result whilst other catalysts undergo important deactivation within 3.5 h in this study [32].

The concentration of acetaldehyde in the suspension was between 24 M and 61 mM, varying with the same tendency as hydrogen flow, while the concentration of acetic acid generally decreased (from 3 mM to 0.5 mM) as the initial ethanol concentration increased. At the same time, as it happened in the case of methanol, in general the CO₂ levels drop upon increasing concentration of alcohol (Figure 5B). However, in this case, there is significant mineralization with 100% v/v ethanol, which is in accordance with the high rate of hydrogen production observed for this concentration and the low concentrations of intermediates when compared with the initial ethanol concentration of 1.22 M.

It is important to note that, whereas neither methane nor ethane were found for the corresponding pure alcohol solutions (100% v/v), they were detected in the diluted systems (Figure 6). The formation of these two sub-products would appear to be related to the presence of water. In the case of the ethanol-containing solutions, the production of methane was favoured at low initial ethanol concentrations whereas the ethane levels were high at high ethanol concentrations. The flows of these by-products are rather significant when using

ethanol as sacrificial agent, and in the case of methane they are even higher than those of CO₂ gas. These two gaseous intermediates, methane and ethane, are not commonly investigated in the literature, with the exception of *Bamwenda et al.* [33]. These authors detected methane, although not quantified, and explained its formation based on the decarboxylation of acetic acid or hydrogenation of CO₂. Both methane and ethane were detected and quantified in a previous publication in our group [32] and they have been confirmed here. Ethane could be formed from the combination of two methyl radicals generated as a result of acetic acid decarboxylation [43].

As a result of the presence of these by-products the mineralization rates observed for ethanol are much lower than for methanol. Ethanol appears to lose efficiency in hydrogen production due to the formation of these intermediates. Higher hydrogen production rates have accordingly always been reported in the literature for methanol [18, 19], though only justified as a consequence of the size of the alcohol chain and so to steric problems hindering approach to the catalyst surface and not to the generation of photoreduction by-products as it is evidenced here. Furthermore, these alkanes seem to form significantly from those alcohols where not all carbon atoms are linked to hydroxyl groups [44].

- *Ethylene glycol as sacrificial agent*

Contrary to the observations described for methanol and ethanol solutions (*vide supra*), no steady rate of hydrogen flow was reached when using ethylene glycol as sacrificial agent, with the flow rate beginning to slowly descend after reaching a maximum value (Figure 2B).

Figure 7A represents maximum flow rates as a function of initial concentration of ethylene glycol and absolute hydrogen production and formaldehyde and formic acid concentrations after 3.5 h. It can be seen how hydrogen production falls as ethylene glycol concentration rises, with the same trend observed for the intermediates. Unfortunately, photoreforming studies using ethylene glycol are lacking in the literature. *Bamwenda et al.* [34] quantified CO₂ and detected traces of methane from ethylene glycol solutions. In the current work, the presence of both formaldehyde and formic acid could be confirmed and quantified, in agreement with our previous publication [32]. It was interesting to observe that the maximum flow rate (1347 μmol·h⁻¹) was higher than the flow rates recorded from methanol and ethanol for the same concentration. When comparing ethylene glycol with ethanol, both of which are two-carbon alcohols, it appears that the effect described by *Fu et al.* [44] about the enhancement of the efficiency of the process due to the presence of more OH groups is only decisive for low concentrations.

Of the gaseous intermediates, CO₂ flow rates dropped drastically upon increasing alcohol concentration (Figure 7B) and traces of methane were only found for the lowest concentrations

of ethylene glycol. This is again evidence of the fundamental role of water in the formation of alkanes (*vide supra*).

3.2.4. Glycerol as sacrificial agent

The maximum H₂ flow rate in glycerol-containing solutions (Figure 8A) was almost as high (1300 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$) as that recorded from ethylene glycol systems. However, contrary to the latter, a steady rate of hydrogen flow was reached when using glycerol as sacrificial agent. Hydrogen flow rate remained stable in a wide range of glycerol concentrations (up to 8.53 M), after which it decreases. The 100% v/v concentration was not tested in the case of glycerol given the extremely high viscosity of this substance.

As glycerol is a more complex alcohol, a large number of intermediates can be formed, among these acetic acid, methanol, carbon dioxide, carbon monoxide, acetol, acetaldehyde, ethanol, glyceraldehyde, glycolaldehyde, acetone and acrolein have been reported in the literature [45]. Using the methodologies employed in the present study, formaldehyde and formic acid were detected in the liquid phase. These intermediates decreased upon increasing concentrations of glycerol (Figure 8A) and they would originate from methanol, following the mechanism reported by *Panagiotopoulou et al.* [45]. As for the gaseous intermediates, traces of methane could be detected in all the solutions and the CO₂ flow rates were as high as those observed from methanol and ethylene glycol systems (Figure 8B).

3.2.5. Catalyst reuse

The Pt-KR catalyst was subjected to various reuse cycles in order to evaluate its ability to maintain its photocatalytic performance in continuous use (Figure 9). A low sacrificial agent load (0.011 M), either methanol, ethylene glycol or glycerol, was used in the cycles so that the H₂ flow rate would reach a zero value within reasonable time periods. For such small concentrations, the production patterns reached a maximum value and dropped immediately without maintaining a steady flow rate.

A stable production (around 2200-2300 moles) from one cycle to the next can be seen in the case of methanol, with a cycle time of 15 hours. These results were comparable to those obtained for another reference commercial photocatalyst, *Aeroxide* TiO₂ P25, modified with photodeposited platinum particles (2.1 wt% Pt, Pt-P25) under the same conditions [32]. However, if we compare the Pt-KR results using ethylene glycol and glycerol with those for the Pt-P25 catalyst (Figure 10), the Pt-KR clearly performs better.

Using ethylene glycol as sacrificial agent the cycles with the Pt-KR photocatalyst are 20 hours long whereas with the Pt-P25 some 45 hours or more of illumination are required for the flow rate to fall below 5 $\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$. Of the three sacrificial agents, glycerol required the most time for

its complete elimination. This concurs with the observations of *Panagiotopoulou et al.* [45] who reported that more than 300 h were required to eliminate the glycerol contained in 60 mL of a 20 mM glycerol solution. The activity of the Pt-P25 photocatalyst decreased from one cycle to the next as it required longer time periods in each successive cycle to reach the same absolute production (from 62 h in the first cycle to more than 140 h in the third). In contrast, the cycles using the Pt-KR photocatalyst displayed more reproducibility in terms of activity with cycle times of around 30 h. This has been explained in terms of specific surface area, which is 5 times larger in Pt-KR ($280 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) compared to Pt-P25 ($49.2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), and thus the former would be less affected by active centre blockage from the adsorption of organic intermediates during degradation mechanism of the more complex alcohols. Likewise, a catalyst with small surface area studied in a previous publication [32], SG750-2.1 wt%Pt ($18 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), showed rather poor efficiency compared to Pt-P25 using these sacrificial agents. The hydrogen production rates reported from the degradation of organic compounds in the literature are typically explained based on the photoreforming of the sacrificial agent only [17, 46-48], which give us the following equations:

[eq 1]

[eq 2]

[eq 3]

The amounts of hydrogen and carbon dioxide obtained from methanol and ethylene glycol solutions containing the Pt-KR photocatalyst, were those expected from a stoichiometric basis. However, glycerol did not reach full mineralization, despite de long reaction times used, and the H_2 rates obtained represented the 85% of the total balance.

3.2.6. Solar Photoactivity

Preliminary tests were carried out to evaluate the performance of the Pt-KR catalyst for hydrogen production under solar irradiation conditions. These tests were carried out using a concentration of $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ of Pt-KR catalyst, pH natural conditions and a concentration of 7.34 M of the corresponding sacrificial agent. The H_2 flow rates were represented as a function of accumulated energy (Figure 11A) and as a function of time (Figure 11B) until a total accumulated energy of $44.7 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^{-2}$ was reached. In the solar tests, the highest absolute production was determined for glycerol-containing dispersions ($4183.87 \text{ }\mu\text{mol}$), closely followed by those containing methanol ($3428.7 \text{ }\mu\text{mol}$) and those with ethanol lagging some way behind ($1029.4 \text{ }\mu\text{mol}$). These absolute rates were estimated from the areas under the curves in Figure 11B and did not follow the trends observed in the laboratory experiments using artificial light (*vide supra*). This difference was attributed to the variable nature of solar irradiance. The

solar tests were carried out on different days over the same week with considerable variation in instantaneous energy, which was clearly a critical factor in the hydrogen production rates (Supplementary Information Figure S3).

During the experiments using methanol, the instantaneous energy values remained generally high and only 4.5 h were required to reach the 44.7 W·h·m⁻² value. However, there was only one period of intense solar radiation for the experiments with ethanol and 7.3 h were required to reach the same accumulated energy.

While glycerol was not the best sacrificial agent according to the results of the laboratory tests, the hydrogen production under solar radiation was almost the same as that obtained in the lab tests though requiring a longer time period (6 h as opposed to 3.5 h).

The values were also low since only 3–5 % of the total solar emission is within the UV range. In terms of irradiance, this means that even under optimum solar radiation conditions, the outside irradiance levels were 6 times below those provided by the lamps in the laboratory. Based on tests using solar simulators, *Chowdhury et al.* [36] reported that the hydrogen production dependency with irradiance was linear in the range 30–100 mW·cm⁻². These energies however would have to be obtained with concentrators since 100 mW·cm⁻² is the maximum irradiance of solar radiation that reaches the surface of the planet [49].

Studies by *Bowker et al.* [50] reported mean production rates of 0.3 mL·h⁻¹ at latitude N 51° 35' over a 6 h period of a sunny day in June whereas the rates reported in the present study ranged between 5.518 mL·h⁻¹, in Gran Canaria (N 28 4). The results obtained with solar radiation are encouraging and optimization of the reaction variables (pH, photocatalyst loading...), reactor design and radiation collection would further improve the results, especially if efficient catalysts were available to capture a wider solar radiation spectrum.

4. Conclusions

The H₂ production was notably influenced by the pH conditions, with the best results obtained for slightly acidic and neutral pH values. Optimum catalyst loading for the system under study was determined as 1.5 g·L⁻¹, though its influence was less important than that of pH conditions. From the maximum rates obtained, it could be concluded that methanol was the most convenient sacrificial agent (1665 μmol·h⁻¹ at 7.34 M), followed by ethanol (1378 μmol·h⁻¹ at 4.89 M), ethylene glycol (1347 μmol·h⁻¹ at 1.22 M) and glycerol (1300 μmol·h⁻¹ at 1.22 M–8.51 M) with similar H₂ rates. The total H₂ production obtained from photoreforming of methanol and ethylene glycol at low concentration (0.011 M) are those expected from reaction stoichiometry, resulting in full mineralisation within 15 and 20 h, respectively for methanol and ethylene glycol. In the case of glycerol, the H₂ rates were 85% that of the theoretical value within 30 h.

The activity and reusability of the Pt-KR catalyst exceeded those of the platinised standard, Pt-P25, particularly in the case of ethylene glycol and glycerol. This has been explained in terms of the high surface area of the former.

Traces of methane were observed from methanol, ethylene glycol and glycerol whilst both methane and ethane were detected in significant quantities in ethanol solutions. The presence of these by-products in ethanol hindered the efficiency of the system. These intermediates seem to form abundantly in alcohols containing a limited number of carbon-hydroxyl groups. In addition, water seems to play a crucial role in the formation of these intermediates.

Encouraging results were obtained in preliminary tests carried out using solar radiation. However, an increase in the amount of useful photoactive energy not only implies enhancement of reactor design but also of the materials used as catalysts. Such an improved design could enable the system to be used for household supply.

Acknowledgements

The authors thank the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness for their support through the project IPT-120000-2010-033 (GESHTOS) and the infrastructure project UNLP10-3E-726, co-financed with ERDF funds. Cristina R. López would also like to thank the Spanish Ministry of Science and Innovation for the pre-doctorate grant of the Research Training Program (Spanish initials: FPI) and E. Pulido Melián would like to express her gratitude to the University of Las Palmas de Gran Canaria for her post-doctorate contract.

References

- [1] J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang, *Catal. Today* 139 (2009) 244-260.
- [2] D. Honnery, P. Moriarty, *Int. J. Hydr. Energy* 34 (2009) 727-736.
- [3] T. Abbasi, S.A. Abbasi, *Renew. Sustainable Energy Rev.* 15 (2011) 3034-3040.
- [4] C.H. Liao, C.W. Huang, J.C.S. Wu, *Catalysts* 2 (2012) 490-516.
- [5] C.C. Kaan, A.A. Aziz, S. Ibrahim, M. Matheswaran, P. Saravanan, in: M. Kumarasamy (Ed.), *Heterogeneous Photocatalytic Oxidation an Effective Tool for Wastewater Treatment – A Review*, InTech, 2012, pp. 219-236.
- [6] A.O. Ibadon, P. Fitzpatrick, *Catalysts* 3 (2013) 189-218.
- [7] A.A. Ismail, D.W. Bahnemann, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 128 (2014) 85-101.
- [8] M.P. Languer, F.R. Scheffer, A.F. Feil, D.L. Baptista, P. Migowski, G.J. Machado, G.J. Machado, D.P. de Moraes, J. Dupont, S.R. Teixeira, D.E. Weibel, *Int. J. Hydr. Energy* 38

- (2013) 14440-14450.
- [9] I. Rossetti, *ISRN Chem. Engineer.* 2012 (2012) Article ID 964936, 21 pages.
- [10] A. Galinska, J. Walendziewski, *Energy Fuels* 19 (2005) 1143-1147.
- [11] M.R. Stjohn, A.J. Furgala, A.F. Sammells, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 801-805.
- [12] X. Fu, J. Long, X. Wang, D.Y.C. Leung, Z. Ding, L. Wu, Z. Zhang, Z. Li, X. Fu, *Int. J. Hydr. Energy* 33 (2008) 6484-6491.
- [13] T. Kawai, T. Sakata, *Nature* 286 (1980) 474-476.
- [14] Y.X. Li, Y.Z. Me, S.Q. Peng, G.X. Lu, S.B. Li, *Chemosphere* 63 (2006) 1312-1318.
- [15] A. Patsoura, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Appl. Catal. B: Environ.* 64 (2006) 171-179.
- [16] T.A. Kaniel, R. Dillert, L. Robben, D.W. Bahnemann, *Catal. Today* 161 (2011) 196-201.
- [17] G.L. Chiarello, M.H. Aguirre, E. Selli, *J. Catal.* 273 (2010) 182-190.
- [18] N. Strataki, V. Bekiari, D. I. Kondarides, P. Lianos, *Appl. Catal. B: Environ.* 77 (2007) 184-189.
- [19] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy, *Ren. Sust. En. Rev.* 11 (2007) 401-425.
- [20] J.G. Highfield, M.H. Chen, P.T. Nguyen, Z. Chen, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 991-1002.
- [21] H.-J. Choi, M. Kang, *Int. J. Hydr. Energ* 32 (2007) 3841-3848.
- [22] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid State Chem.* 32 (2004) 33-177.
- [23] A. Naldoni, M. D'Arienzo, M. Altomare, M. Marelli, R. Scotti, F. Morazzoni, E. Selli, V. Dal Santo, *Appl. Catal. B: Environ.* 130-131 (2013) 239-248.
- [24] E. Pulido Melián, O. González Díaz, A. Ortega Méndez, C. Rodríguez López, M. Nereida Suárez, J.M. Doña Rodríguez, *Int. J. Hydr. Energy* 38 (2013) 2144-2155.
- [25] E. Pulido Melián, A. Ortega Méndez, Cristina R. López, O. González Díaz, M. Nereida Suárez, J.M. Doña Rodríguez, J.A. Navío, D. Fernández Hevia, *Int. J. Hydr. Energ.* 38 (2013) 11737-11748.
- [26] E. Gnansounou, A. Dauriat, *J. Sci, Ind. Res.* 64 (2005) 809-821.
- [27] J.V. Gerpen, *Fuel Proc. Technol.* 86 (2005) 1097-1107.
- [28] B. Kraeutler, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2239-2240.
- [29] E.R. Kennedy, in: P.M. Eller, M.E. Cassinelli (Eds.), *Formaldehyde: method 3500*, in: *NIOSH manual of analytical method (NMAM)*, Atlanta, 1994, pp. 243-247.
- [30] S.P. Tandon, J.P. Gupta, *Physica Status Solidi*, 38 (1970) 363-367.
- [31] J. Puskelova, L. Baia, A. Vulpoi, M. Baia, M. Antoniadou, V. Dracopoulos, E. Stathatos, K. Gabor, Z. Pap, V. Danciu, P. Lianos, *Chem. Eng. J.* 242 (2014) 96-101.

- [32] C.R. López, E. Pulido Melián, J.A. Ortega Méndez, Dunia E. Santiago, J.M. Doña Rodríguez, O. González Díaz, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 312 (2015) 45-54.
- [33] G.R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, J. Photochem. & Photobiol. A: Chem. 89 (1995) 177-189.
- [34] G.R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Kobayashi, M. Haruta, J. Photochem. & Photobiol. A: Chem. 77 (1994) 59-67.
- [35] G. Wua, T. Chena, W. Sua, G. Zhoua, X. Zonga, Z. Leia, C. Lia, Int. J. Hydr. Energy 33 (2008) 1243-1251.
- [36] P. Chowdhury, G. Malekshoar, M.B. Ray, J. Zhu, A.K. Ray, Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 5023-5029.
- [37] E. Pulido Melián, O. González Díaz, J.M. Doña Rodríguez, J. Araña, J. Pérez Peña, Applied Catalysis A: General 455 (2013) 227– 233.
- [38] S. Kaur, V. Singh, J. Hazard. Mater. 141 (2007) 230-236.
- [39] S. Oros-Ruiz, R. Zanella, R. López, A. Hernández-Gordillo, R. Gómez, J. Hazard. Mater. 263 (2013) 2-10.
- [40] H.M.G. Tambago, R.L. de Leon, Int. J. Chem. Eng. Appl. 6 (2015) 220-227.
- [41] G.L. Chiarello, D. Ferri, E. Selli J. Catal. 280 (2011) 168–177.
- [42] Y. Tamaki, A. Furube, M. Murai, K. Hara, R. Katoh, M. Tachiya, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 416–417.
- [43] K. Rajalakshmi, V. Jeyalakshmi, K.R. Krishnamurthy, B. Viswanathan, Indian J. Chem. 51 (2012) 411-419.
- [44] X. Fu, X. Wang, D. Y. C. Leung, Q. Gu, S. Chen, H. Huang, Appl. Catal. B: Environ. 106 (2011) 681-688.
- [45] P. Panagiotopoulou, E.E. Karamerou, D.I. Kondarides, Catal. Today 209 (2013) 91-98.
- [46] O. Rosseler, M.V. Shankar, M.K.L. Du, L. Schmidlin, N. Keller, V. Keller, J. Catal. 269 (2010) 179-190.
- [47] D.I. Kondarides, V.M. Daskalaki, A. Patsoura, X.E. Verykios, Catal. Lett. 122 (2008) 26-32.
- [48] V.M. Daskalaki, P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, Chem. Eng. J. 170 (2011) 433-439.
- [49] M. Romero, D. Martínez, E. Zarza, Terrestrial solar thermal power plants: on the verge of commercialization, In: 4th International Conference on Solar Power from Space, 2004.
- [50] M. Bowker, H. Bahruji, J. Kennedy, W. Jones, G. Hartley, C. Morton, Catal. Lett. 145 (2015) 214-219.

Table

Table 1. Properties of the KR and Pt–KR (2.1 wt% Pt) photocatalysts, including crystallite size, band-gap energy (E_g), surface area (S_{BET}) and pore volume.

Photocatalysts	Anatase (%)	Size (nm)	E_g (eV)	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Pore Volume ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
<i>KR</i>	100	7.0	3.24	258.60	0.392
<i>Pt–KR</i>	100	8.0	3.20	280.65	0.407

Figure Captions

Figure 1. (A) HR-TEM image and (B) back-scattering SEM image of the Pt-modified Kronos sample (PtKR).

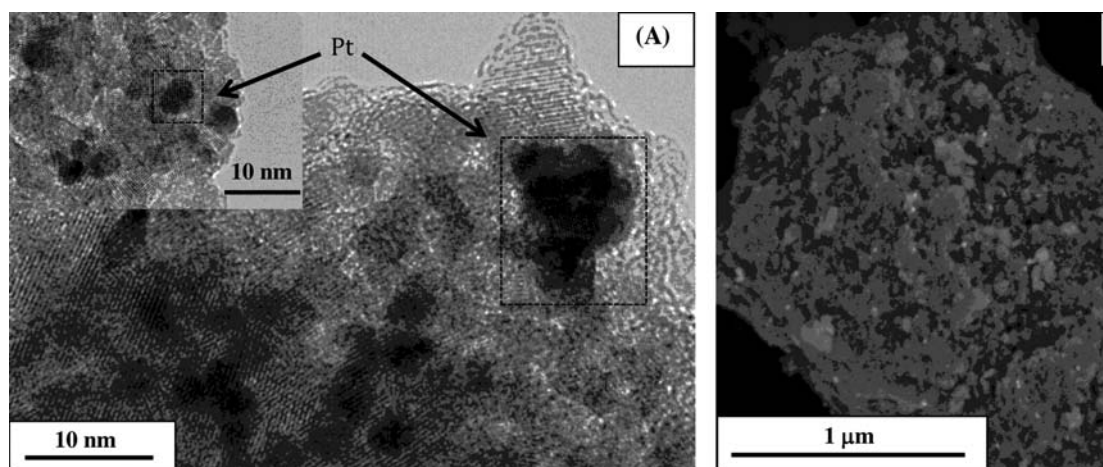


Figure 2. (A) Hydrogen flow rates (bars) and formaldehyde (o) and formic acid (■) concentrations as a function of methanol concentration. (B) Hydrogen patterns vs. time for 7.34 M concentrations of the tested sacrificial agents.

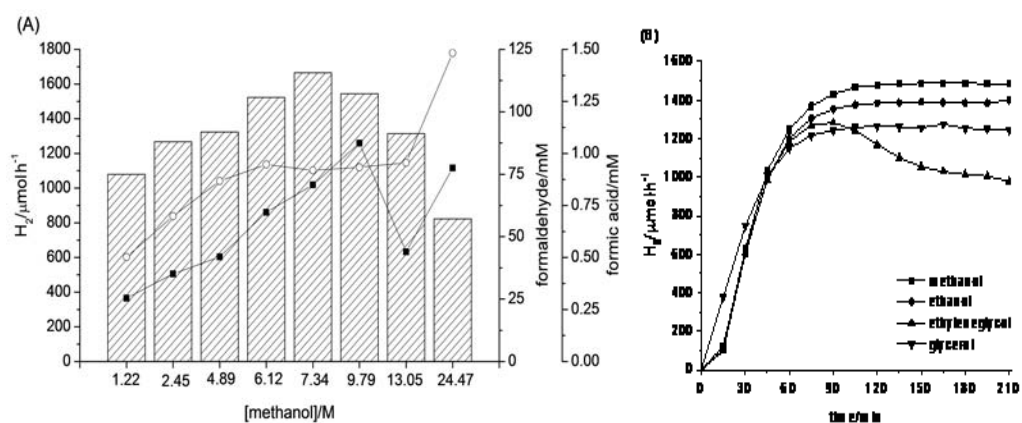


Figure 3. Evolution of (A) CO_2 and (B) CH_4 in the photocatalytic runs with methanol used as sacrificial agent.

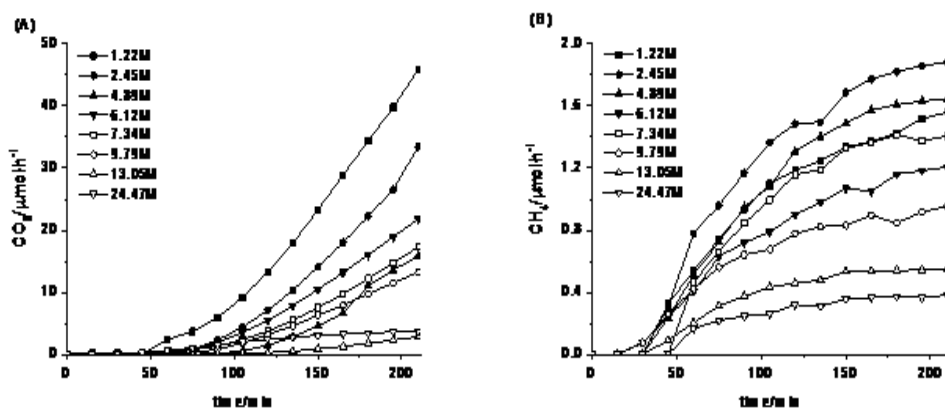


Figure 4. Hydrogen production (bars) and concentrations of formaldehyde (●) and formic acid (■) by-products as a function of (A) pH and (B) catalyst loading.

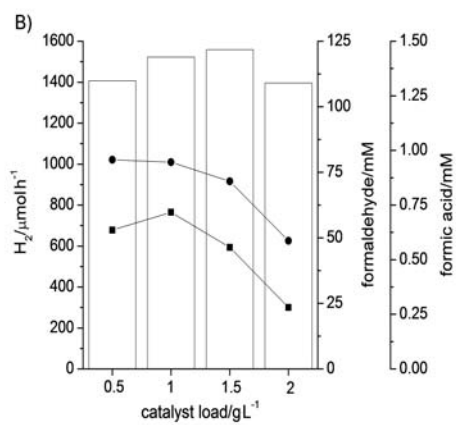
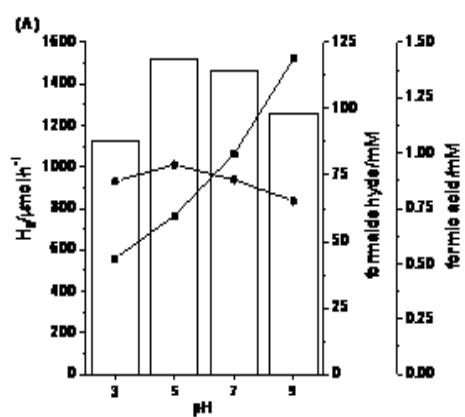


Figure 5. (A) Hydrogen flow rates (bars) and acetaldehyde (o) and acetic acid (■) concentrations as a function of ethanol concentration. (B) Evolution of CO₂ vs. time in the photocatalytic runs with ethanol used as sacrificial agent.

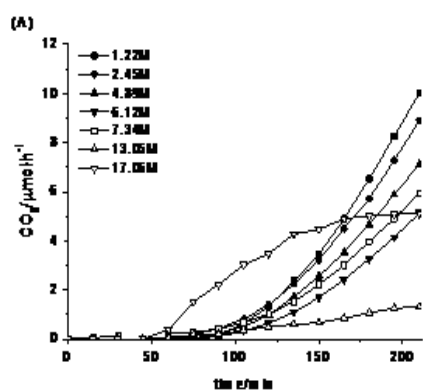
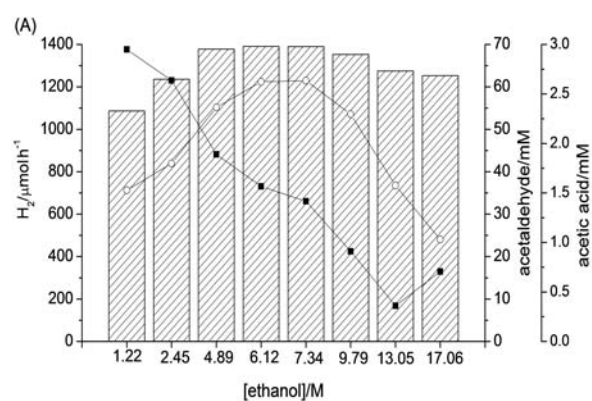


Figure 6. Evolution of (A) methane (CH_4) and (B) ethane (C_2H_6) in the photocatalytic degradation with ethanol used as sacrificial agent.

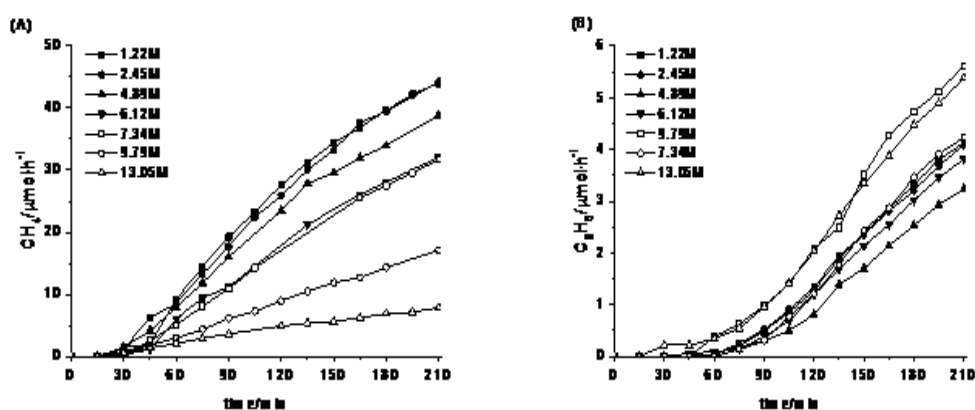


Figure 7: (A) Hydrogen flow rates (bars) and formaldehyde (o) and formic acid (■) concentrations as a function of ethylene glycol concentration (total micromoles of hydrogen obtained in 3.5 h are also shown). (B) Evolution of CO_2 vs. time in the photocatalytic runs with ethylene glycol as sacrificial agent.

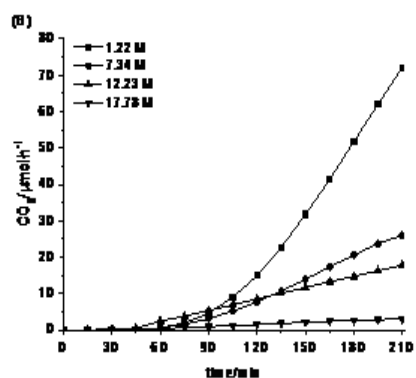
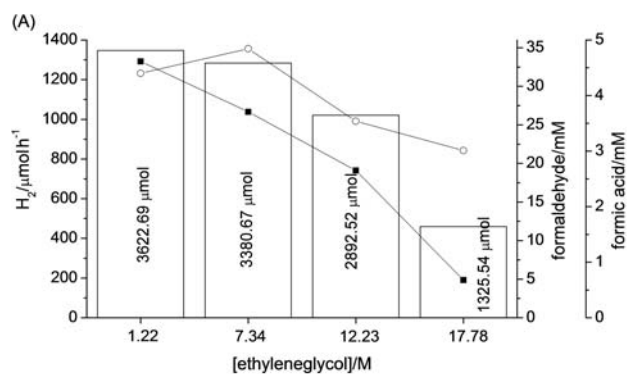


Figure 8. (A) Hydrogen flow rates (bars) and formaldehyde (○) and formic acid (■) concentrations as a function of glycerol concentration. (B) Evolution of CO₂ vs. time in the photocatalytic runs with glycerol as sacrificial agent.

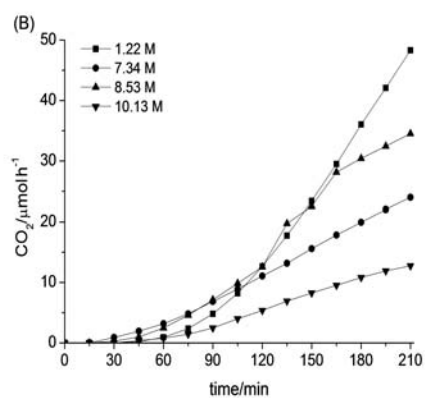
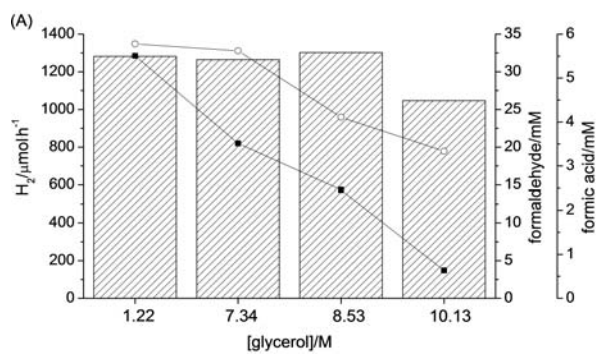


Figure 9. Reuse cycles with (A) methanol, (B) ethylene glycol and (C) glycerol for Pt-KR. Total micromoles of hydrogen are also shown.

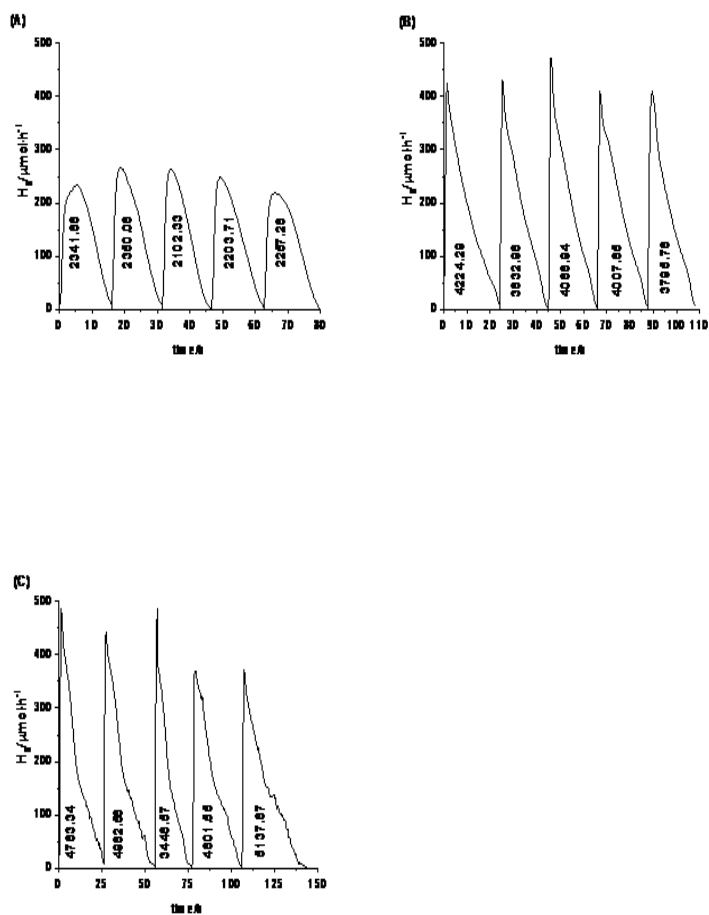


Figure 10. Reuse cycles with (A) ethylene glycol and (B) glycerol for TiO₂ Aeroxide P25 2.1wt%Pt. Total micromoles of hydrogen are also shown.

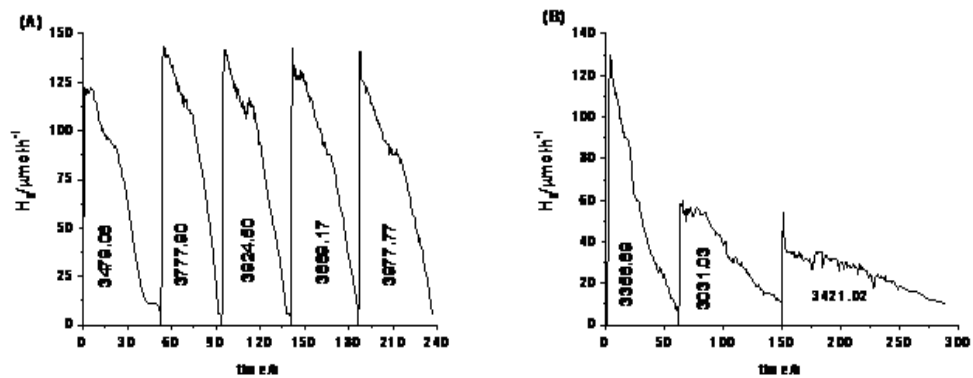
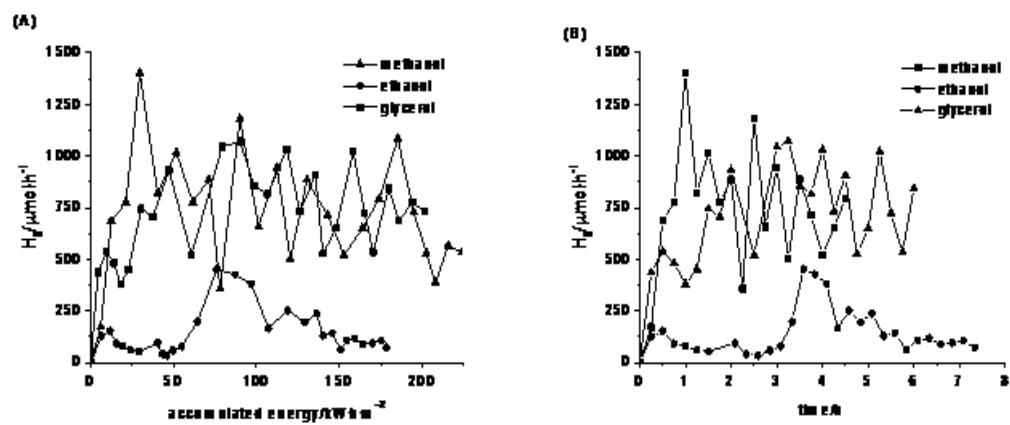


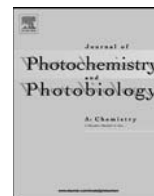
Figure 11. Hydrogen flow as a function of (A) accumulated energy and (B) time ($1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ catalyst, pH natural and a concentration of 7.34 M sacrificial agent).





Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jphotochem

Comparative study of alcohols as sacrificial agents in H₂ production by heterogeneous photocatalysis using Pt/TiO₂ catalysts



Cristina R. López, E. Pulido Melián*, J.A. Ortega Méndez, Dunia E. Santiago, J.M. Doña Rodríguez, O. González Díaz*

Grupo de Fotocatálisis y Espectroscopia Aplicada al Medioambiente (FEAM, Unidad Asociada al CSIC por el Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla), Centro Instrumental Químico-Físico para el Desarrollo de Investigación Aplicada (CIDIA)-Dpto. de Química, Edificio Polivalente I del Parque Científico Tecnológico, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, Campus Universitario de Tafira, 35017 Las Palmas, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 April 2015

Received in revised form 10 July 2015

Accepted 13 July 2015

Available online 21 July 2015

Keywords:

Hydrogen

Photoreforming

Pt

TiO₂

Alcohols

ABSTRACT

In this work, a TiO₂ photocatalyst synthesized using a sol–gel procedure (SG750) was Pt modified through photodeposition (SG750-2.1 wt%Pt) and tested for its efficiency in hydrogen production by heterogeneous photocatalysis in the presence of different alcohols as sacrificial agents. The tested alcohols were: methanol, ethanol, ethyleneglycol and glycerol. Production was continuously followed for 3.5 h. The concentration of each alcohol that resulted in the highest production was optimized and some of the degradation intermediates were identified and quantified in both gaseous and the remaining liquid phase at the end of the process.

Optimum concentrations were found to be around 17.13 M for methanol and 7.34 M for ethanol, ethyleneglycol and glycerol. In terms of sacrificial agent used, hydrogen production was as follows: methanol > ethanol > ethyleneglycol > glycerol.

The stability of the photoactivity of the catalyst was demonstrated through reuse cycles with 0.011 M of sacrificial agent and was also compared with that of commercial photocatalysts, in this case Aeroxide TiO₂ P25 and Hombikat UV-100, with the same photodeposited Pt%.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

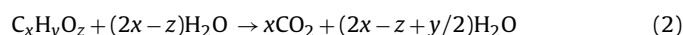
1. Introduction

In addition to its extensive use in refineries and chemical industries for the synthesis of many products including ammonia and methanol [1,2], hydrogen has been gaining fame and importance in recent years as a means of energy storage. Traditional methods of obtaining hydrogen, which involve steam reforming of natural gas and petroleum, require high pressures (15–40 bar) and temperatures (650–950 °C) and, importantly, the use of non-renewable raw materials [3–5]. Methods which employ renewable resources, like biomass reforming, and which moreover operate in ambient conditions, like electrolysis with solar power, are acquiring a growing relevance among hydrogen production processes. In this respect, photocatalysis in non-aerated conditions, though still in its research phase, is considered to be a promising option [6–10]. Essentially, this involves a redox process initiated by solar energy that provokes the promotion of an electron in a semiconductor

resulting in a separation of electron–hole (e[−]–h⁺) charges which, on migrating to the semiconductor surface, give rise to reduction and oxidation reactions.



At the present time, there is no known semiconductor that produces hydrogen from pure water with high efficiency [Eq. (1)] [11,12]. Normally, solutions of pollutants are used which capture more efficiently the holes and impede recombination of the e[−]–h⁺ pair. The process involved in the presence of organic compounds is not therefore a case of water photosplitting but rather the photoreforming of organic compounds. That is, a photocatalytic decontamination treatment is taking place at the same time as hydrogen is being produced which results in oxidation of the organic compounds with water to CO₂ and hydrogen [Eq. (2)].



The possibility of utilizing biomass-derived compounds and waste organic materials as sacrificial agents for the enhancement of photocatalytic hydrogen production was first investigated by Kawai and Sakata [13]. There have been many studies published in the literature about the use of methanol as a sacrificial agent

* Corresponding authors.

E-mail addresses: elisendapm80@hotmail.com (E.P. Melián), oscar.gonzalez@ulpgc.es (O. González Díaz).

and it is this alcohol which is considered a model molecule in the application of photocatalysis in photoreforming, just as phenol is in photo-oxidation [14]. Methanol captures the holes more rapidly than ethanol or 2-propanol [15], it has a high hydrogen/carbon ratio and, like ethanol, can be obtained from biomass [16]. Other substances have also been tested including alkanes and alkenes, glucose, [17–20], phenol [21], organic acids [22,23] and dyes [24], but the results have not been as efficient as those reported in studies with alcohols and, more specifically, with methanol.

The fact that waste with a significant alcohol content is being generated in our industrialized world constitutes a serious environmental problem. Take for example the cases of waste containing glycerol and ethyleneglycol. In the biodiesel production industry, glycerol is generated and accumulated at a rate of 1 kg for each 10 kg of biodiesel that is produced [25,26]. A solution needs to be found for the enormous amounts of glycerol that are being generated and the resulting potential problems for the environment. Amongst other substances, and in addition to methanol, water and inorganic salts, glycerol contains free fatty acids, triglycerides and methyl esters. As a result, refining raw glycerol to a degree of purity that would allow it to be used in industrial applications in the food, cosmetic and pharmaceutical sectors is an extremely costly process. Consequently, other options have been considered for dealing with glycerol including the synthesis of other products like glyceric acid [27] or its possible use in hydrogen production. Ethyleneglycol is also an important contaminant that is generated from its use as an additive in automobile and aviation coolants and anti-freeze.

The most widely used semiconductor in these processes is TiO_2 . In addition to its relatively low band-gap and the suitable position of its valence and conduction bands for the redox processes that are involved, it has the advantages of a low cost and chemical and photochemical stability [28]. Due to its simplicity, one of the most economic procedures for TiO_2 synthesis is the sol-gel method. Our research team has developed a photocatalyst which has been shown in the literature to give highly competitive results when compared with the commercial Aeroxide P25 TiO_2 photocatalyst in photocatalytic processes of aerated degradation [29] and hydrogen production [30]. In the field of hydrogen production, the simplest modification that is made to the TiO_2 and which results in an increase in hydrogen production of up to 3 orders of magnitude is the deposition of metals on its surface. These metal deposits contribute to improving the activity by trapping the electrons with a consequent enhancement of the e^- - h^+ pair separation. The most commonly used metals are Au and Pt, with the best results being reported for Pt [3,31–35].

The aim of the work undertaken and described in the present article is to test the efficiency of a sol-gel synthesized photocatalyst modified with Pt deposits (SG750-2.1 wt%) in hydrogen production by photocatalytic means. For this purpose, the activity of this photocatalyst was compared when using different alcohols (methanol, ethanol, ethyleneglycol and glycerol) as sacrificial agent. The concentration of these sacrificial agents was optimized and an analysis performed of some of the intermediates that were generated. Finally, the stability of this catalyst was tested in reuse cycles and compared with that of other commercial photocatalysts.

2. Material and methods

2.1. Reagents and materials

The non-commercial SG750 photocatalyst was synthesized by the sol-gel method from titanium (IV) *t*-butoxide. The synthesis procedure for this catalyst is a modification of the procedure described in patent WO 2013117778 A1. A description of its synthesis and characterization can be found in [30].

The commercial catalyst, Aeroxide TiO_2 P25 ($47.2 \pm 0.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 79%/21% anatase/rutile), was supplied by Evonik and the Hom-bikat UV-100 ($202 \pm 1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 100% anatase) by Sachtleben Chemie GmbH. The methanol (99%), ethanol (99.5%) and ethyleneglycol (99%) were supplied by Panreac and the glycerol (99.5%) by Sigma-Aldrich.

2.2. Photodeposition

Pt deposition was carried out by photodeposition from hexachloroplatinic acid (IV) ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck 40% Pt), obtaining a catalyst with 2.1 wt% which we named SG750-2.1 wt%. The procedure followed is a modification of the method described by Kraeutler and Bard [36]. The photoreactor was supplied by Photochemical Reactors Ltd. 2 g of catalyst, 400 mL of a 0.3 M solution of isopropanol and the appropriate amount of $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ to obtain the desired percentage were introduced into the reactor flask. A medium-pressure mercury lamp (400 W) was introduced into the interior of a quartz immersion well and a constant temperature of 25 °C was controlled by means of a thermostatic bath. Illumination was maintained for 6 h under continuous flow of N_2 and with continuous stirring. Photocatalyst recovery was performed by filtration, washing and subsequent overnight drying in an oven at 110 °C.

2.3. Equipment

BET surface area and pore volume by the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method were determined using N_2 adsorption and desorption isotherms at 77 K measured with a Micromeritics 2010 system.

Phase composition and crystal sizes were estimated from XRD patterns recorded on a Siemens D-501 diffractometer equipped with a Ni filter and graphite monochromator using $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

Diffuse reflectance spectra were recorded on a Varian Cary 5 and the Kubelka-Munk function, $F(R_\infty)$, was applied to obtain the band-gaps following the method proposed by Tandon and Gupta [37].

The morphology of the sample and Pt cluster size distribution were studied by transmission electron microscopy (TEM) using a Zeiss EM 910 instrument equipped with a Proscan Slow Scan CCD camera. JEOL JEM 2100 equipment was also used for high resolution images (HR-TEM). Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images were obtained using a Hitachi S-4800 microscope.

2.4. Photocatalytic test

The experimental set-up has been previously described [34]. It consists of a purpose-designed borosilicate photoreactor to which 75 mL of the photocatalyst suspension at 1 g L^{-1} are added along with the predetermined concentration of the alcohol. The suspension is subjected to continuous stirring and pH adjusted to 5 using NaOH. After purging the reactor by bubbling the suspension with He, a continuous flow is allowed through the reactor headspace of 10 mL min^{-1} regulated by a mass flow controller and the lighting is activated. The light source consists of 3 Philips Solarium lamps, each comprising $4 \times 15 \text{ W}$ fluorescent tubes which emit between 300 and 400 nm with a maximum at 365 nm. The lighting is kept switched on for 3.5 h. During this time the gas flow is injected into a MicroGC 490 Agilent chromatograph with He as gas carrier and equipped with TCD detector, a MoSieve5A column for hydrogen and carbon monoxide detection and a PorapLOT Q column for measurement of carbon dioxide, methane and ethane.

The concentration of formaldehyde in liquid phase was quantified by a spectrophotometric method [38] and the formic and

Table 1
Characteristics of the SG750 and SG750-2.1 wt% photocatalysts [30,35].

Photocatalysts	%anatase	Anatase/nm	Band-gap/eV	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Pore volume ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
SG750	73	45.5	3.10	15.2 ± 0.1	0.102
SG750-2.1 wt%Pt	72	44.9	3.01	17.94 ± 0.04	0.0730

acetic acid by high resolution liquid chromatography using Varian ProStar equipment with a UV–vis diode array detector (Supelco-gel column, H_3PO_4 1 vol.% of phosphoric acid in water, 1 mL min^{-1} , 25°C). The acetaldehyde was analyzed using a Shimadzu GC2010 Plus chromatograph equipped with a CP-WAX 52 CB column, $0.25 \text{ mm} \times 30 \text{ m}$, and an FID detector. The total organic carbon in solution was measured using a Shimadzu TOC-VCSN analyzer.

3. Results and discussion

3.1. Characterization

Table 1 represents some of the characteristics of the SG750 and SG750-2.1 wt% catalysts taken from previous works [30,35]. In brief, SG750 is a 73% anatase catalyst with a small surface area ($15.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), as is clear from the large particle size in the image in Fig. 1. As reported in [35], 55% of the Pt particles of this catalyst are between 2.01 and 3.00 nm in size and more than 90% are below 5 nm, which would appear to favor a higher level of activity [39]. The presence of Pt particles modifies the catalyst surface, slightly increasing its size and decreasing pore volume. According to estimated band-gap values, a redshift was observed of the onset of the visible spectrum compared to the photocatalyst without Pt. Nonetheless, no modification can be observed of the crystalline structure in terms of crystal size or phase percentages.

3.2. Sacrificial agent

3.2.1. Methanol

Methanol is considered the model molecule in studies of photocatalysis applied to the production of hydrogen. New synthesized materials are commonly tested with this substance as it is considered to be the electron donor with the highest activity [3,33,40–44].

In continuous flow systems, in which a carrier gas passes continuously through the reactor during the hydrogen production process, a three-stage pattern is commonly observed in the production of hydrogen over time [39]: (i) an initial period during which the rate of hydrogen production gradually increases, (ii) a maximum period of production in which hydrogen production remains

more or less stable or increases at a slower rate, and (iii) a final stage in which the fall in hydrogen production corresponds either to exhaustion of the sacrificial agent or deactivation of the catalyst.

In the tests conducted for the purpose of the present study, considering the 3.5 h duration and the sacrificial agent concentrations used, a steady-state regime was obtained after approximately 90 min and the sacrificial agent was not exhausted. If we assume that the entire hydrogen production in the 3.5 h with the lowest tested load of 1.22 M was due exclusively to the first step of oxidation of methanol to formaldehyde (2:1 ratio methanol/ H_2) [Eqs. (6) and (7)], this would be equivalent to the photoreforming of just 3.3% of the initial methanol.

Fig. 2A shows the maximum production rates and the total micromoles of hydrogen generated in 3.5 h for different initial concentrations of methanol. Note how hydrogen production increases with the initial methanol concentration until reaching a maximum of $1134 \mu\text{mol h}^{-1}$ for a 70% (v/v) concentration (17.13 M). Though this level of production is maintained at similar levels at higher concentrations, at a 100% (v/v) sacrificial agent concentration hydrogen production falls to similar levels to that of the lowest tested methanol concentration, namely $564 \mu\text{mol h}^{-1}$. In aqueous-alcohol solutions at low concentrations the hydrogen production rate is proportional to the concentration of methanol, while at higher concentrations it approaches a constant value [45,46]. This behavior could be related in continuous operating regimes in the photoreactor with a situation in which the rate at which the methanol disappears ($-r_m$) would display a Langmuir–Hinshelwood (L–H) type response, such that:

$$(-r_M)_{s.s.} = k_M \frac{K_M C_M^0}{1 + K_M C_M^0} \quad (3)$$

where k_M is the specific rate constant in $\text{mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$, K_M is the L–H adsorption constant for methanol in L mol^{-1} , C_M^0 is the initial concentration of methanol in mol L^{-1} , and the subscript s.s. denotes the steady state situation of the reactor.

The disappearance rate of the methanol can be related to the hydrogen formation rate, this being an experimentally measured

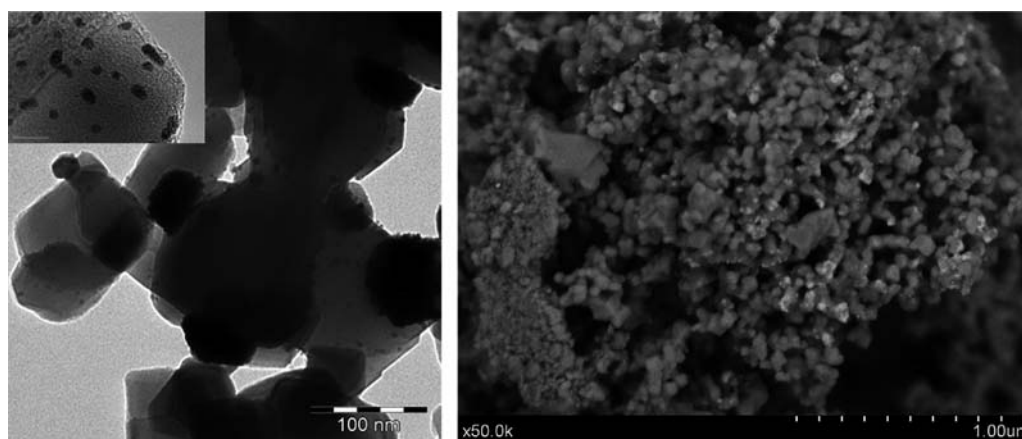


Fig. 1. TEM image and SEM image of SG750-2.1 wt%.

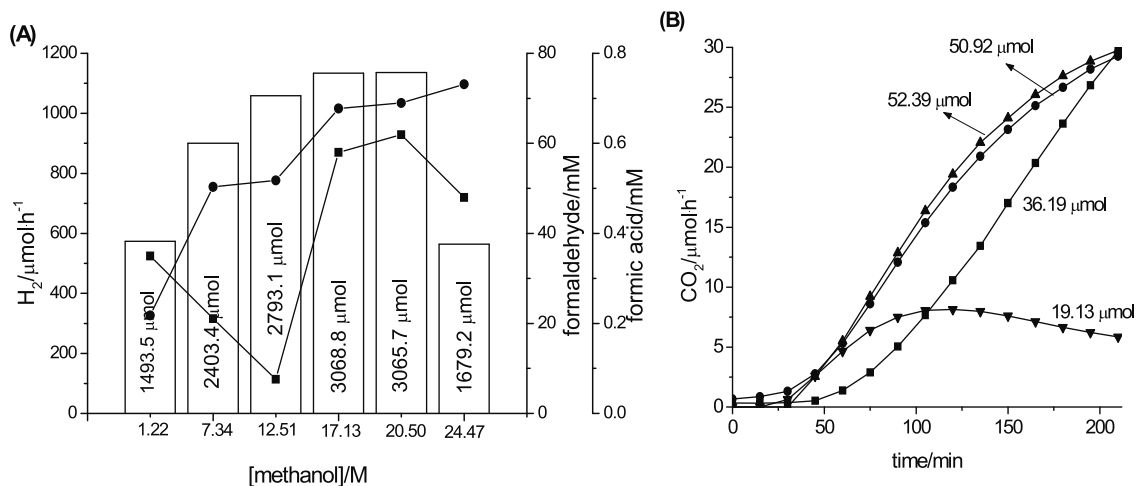


Fig. 2. (A) Hydrogen production (bars) (also shown are the total micromoles produced in 3.5 h), formaldehyde (●) and formic acid (■) as a function of initial concentration of methanol. (B) Plot of CO₂ vs. time for the various initial loads of methanol (■) 1.22 M, (●) 12.51 M, (▲) 20.50 M, (▼) 24.47 M (also shown are the total micromoles produced in 3.5 h).

variable, in accordance with the stoichiometry of Eq. (2) and giving rise to:

$$\frac{(r_{\text{H}_2})_{s.s.}}{3} = (-r_M)_{s.s.} = k_M \frac{K_M C_M^0}{1 + K_M C_M^0} \quad (4)$$

In accordance with the results presented in Fig. 2A, and taking the origin as initial operating condition, it is feasible to obtain the parameters of Eq. (4) for the assumed L–H model by applying a two-parameter nonlinear regression fit (Fig. 3A).

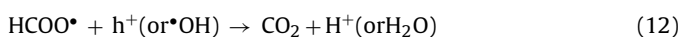
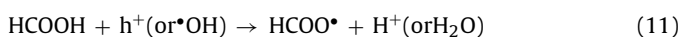
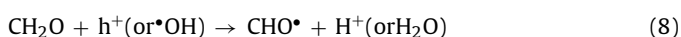
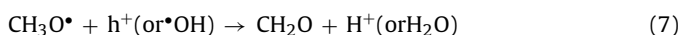
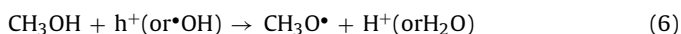
$$K_M = 0.69 \pm 0.15 \text{ L mol}^{-1}$$

$$k_M = 4.0 \times 10^{-2} \text{ mol h}^{-1} \text{ L}^{-1}$$

$$I.C._{95\%}(k_M) = [0.026, 0.049]$$

$I.C._{95\%}(k_M)$ expresses the confidence interval at 95% estimated for the value of the specific rate constant. The p -values which were obtained from estimation of the parameters of the L–H model were, in both cases, lower than 0.05, with a standard error of regression of the model of 0.002. This model has been applied by other authors in much smaller ranges of concentrations than that presented in the present study [45,47]. The inability of the L–H model to explain higher concentrations makes the application of more complete models necessary, such as that developed by Chiarello et al. [48].

The photoreforming process of methanol [Eq. (5)], like that of the subsequent sacrificial agents, entails complex mechanisms that involve a series of steps in which different oxidation intermediates are produced, each of which contributes to the reduction of H⁺ for the generation of H₂ [Eqs. (6)–(12)].



The intermediates that have been found according to this mechanism [45,48] and as reported in the bibliography include formaldehyde, formic acid and carbon dioxide. In addition, if dehydration of the formic acid takes place then carbon monoxide could be produced in accordance with [Eq. (13)] [3,45].



Carbon monoxide is an unwanted by-product not only as a result of its toxicity, but also due to its known ability to poison fuel cell membranes [4,49].

Some authors claim to have detected even more intermediates including methyl formate, acetaldehyde and dimethyl ether as well as traces of methane and ethane [3], so the methanol transformation mechanism may not be as simple as that outlined above [Eqs. (6)–(12)].

Fig. 2A also shows the concentrations of the principal intermediates of the oxidation of methanol quantified in suspension after conclusion of the 3.5 h of the photocatalytic test. It can be seen, in general, that the concentration of formaldehyde increases progressively with methanol concentration and hydrogen production. However, at 100% (v/v) methanol, where hydrogen production falls to similar levels to those observed for the lowest tested methanol concentration, an accumulation of formaldehyde is observed which is more than three times higher than that observed for 1.22 M of methanol. For any methanol concentration, the measured concentrations of formic acid are low, less than 0.62 mM, two orders of magnitude lower than for the formaldehyde. These formaldehyde and formic acid values are in concordance with the mechanism proposed above where it is observed that the oxidation of formaldehyde, and therefore the formation of formic acid, is strongly inhibited in the absence of water [Eq. (10)], the main source of hydroxyl radicals [Eq. (9)].

As for gaseous intermediates, though carbon monoxide has been observed by other authors [31,50,51], it was not detected using the analytical techniques employed in the present study. The absence of this intermediate could indicate that in our system the holes are sufficiently available for the formic acid to degrade more rapidly through direct/indirect capture of the holes than through a thermal catalysis [45].

In the gaseous phase in this study, only methane and carbon dioxide were detected. Methane was detected for all tested methanol concentrations, though since only traces were detected at 100% (v/v) concentration it would seem that its formation is related to the presence of water. The formation of methane plays

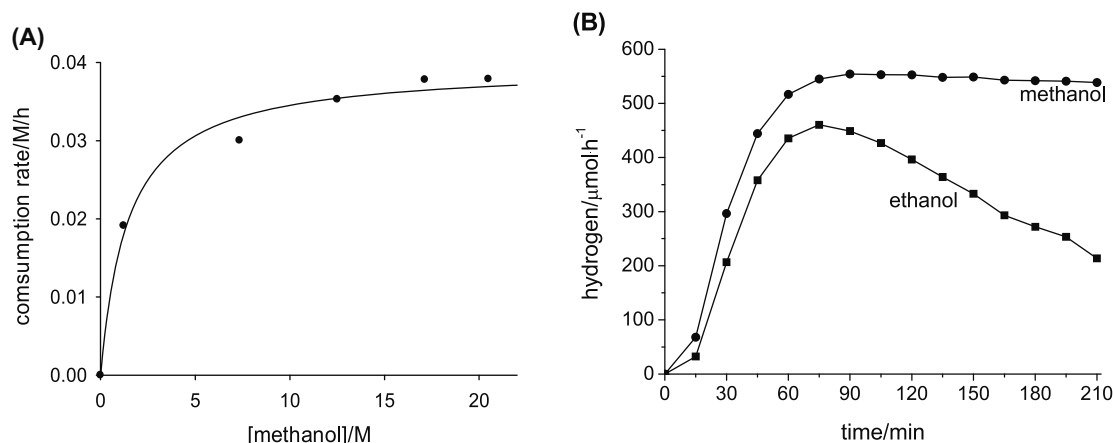


Fig. 3. (A) Fitting to Eq. (3). (B) H_2 production patterns for 24.47 M (100% v/v) of methanol and 17.06 M (100% v/v) of ethanol.

a negative role in the production of hydrogen as the mechanism by which it could form, reduction of methanol or reduction of CO_2 , consume H^+ and photogenerated electrons [52,53]. The patterns of methane concentration (not shown) show a rising tendency over the 3.5 h duration of the test, with maximum methane concentrations of around $0.65\text{--}1.94 \mu\text{mol h}^{-1}$.

As for CO_2 , the total CO_2 micromoles produced in the 3.5 h of the test follow the pattern of hydrogen production. There is a rising trend in CO_2 concentration except in the case of 100% (v/v) methanol (Fig. 2B), where the CO_2 concentration reaches a maximum before slowly beginning to fall.

The total CO_2 micromoles produced for 100% (v/v) sacrificial agent are much lower than those obtained for the lowest tested concentration of 1.22 M. This concurs with the accumulation of formaldehyde at 100% (v/v) methanol and the inhibition of formic acid and CO_2 , as water is needed for a complete mineralization [3,48]. The accumulation of intermediates could result in early deactivation of the catalyst as a slight decrease in hydrogen production can be observed after the maximum rate is obtained (Fig. 3B).

3.2.2. Ethanol

In the case of ethanol, the hydrogen production pattern displayed the same trend as that observed for methanol, except at 100% (v/v) where there is a significant decrease in hydrogen production immediately after the maximum rate is obtained (Fig. 3B).

Fig. 4A shows the maximum production rates and the total micromoles of hydrogen generated in 3.5 h for the different tested initial concentrations of ethanol. Note how hydrogen production increases with ethanol concentration up to $1089 \mu\text{mol h}^{-1}$ at 43% (v/v) concentration (7.34 M), before decreasing slightly at higher concentrations. In the absence of water, at 100% (v/v) ethanol, total hydrogen production falls considerably, with the plot of hydrogen production over time even suggesting a significant deactivation of the photocatalyst during the course of the 3.5 h of the test (Fig. 3B). It was observed that catalyst activity could be regenerated by the addition of water (data not shown), essential for complete mineralization of the sacrificial agent. This avoids blockage taking place of the active adsorption centers of the catalyst surface by adsorption of intermediates generated by direct oxidation of the ethanol, which would impede other alcohol molecules accessing it and therefore oxidizing [48]. Such increases and decreases in hydrogen production have been observed by other authors [33], though in our case the production values obtained are much higher. Contrary to the widespread idea that hydrogen production is higher with methanol than ethanol [15,21], we found ethanol to be superior to methanol at the lowest tested concentration of 1.22 M. In other words, and as previously suggested by Strataki et al. [33], ethanol is a better

producer of hydrogen than methanol at low concentrations. This is because at low alcohol concentrations, according to Chiarello et al. [48], the principal oxidation mechanism is indirect oxidation via hydroxyl radicals as the water is more likely to reach the holes. Ethanol can clearly compete with methanol as their adsorption energies on the TiO_2 surface are very similar [54]. This suggests that there must be other factors, such as the adsorption forces of the generated intermediates, which favor hydrogen production for the case of ethanol over that of methanol. At higher concentrations, where the mechanism of direct oxidation prevails, methanol traps the holes more efficiently and produces a larger amount of hydrogen as it is a better hole scavenger than ethanol and water [55].

All the intermediates proposed in the literature for ethanol photoreforming were identified and quantified, namely CO_2 , acetaldehyde, acetic acid and methane [32], as well as ethane. Methane formation has only rarely reported and to date no reports of ethane formation have been published. Bamwenda et al. [32] are the only authors in this field to propose routes that explain methane formation, namely decarboxylation of acetic acid or hydrogenation of CO_2 . However, nothing has been said about ethane formation and we deduce that it could be formed from the union of two methyl radicals [56] generated as a result of acetic acid decarboxylation.

Fig. 4A also shows the intermediates measured in aqueous phase, acetaldehyde and acetic acid. It can be seen how the concentration of acetaldehyde increases with the production of hydrogen, attaining a maximum value of 40.5 mM for 7.34 M of ethanol, before decreasing at higher sacrificial agent concentrations following the falling trend of hydrogen production. However, the concentration of acetic acid which is one or even two orders of magnitude lower, decreases with increasing initial concentration of the sacrificial agent.

As can be seen in Figs. 4B and 5, the production rate of the gaseous intermediates generally increases over time for low concentrations of the sacrificial agent. However, at 12.51 M the increase in the production rate of CO_2 slows down markedly and in the case of 100% (v/v) ethanol, the CO_2 production rate can even be seen to reach a maximum before gradually decreasing. The latter instance is related to deactivation of the photocatalyst in the absence of water.

Mineralization for ethanol is lower than that observed for methanol. When using ethanol, the lower production of CO_2 as well as, in general, the lower hydrogen productions are due not only to differences in the adsorption capacities of the alcohols and their intermediates and to their better or worse performance as hole scavengers, but also to the formation of methane and ethane (which

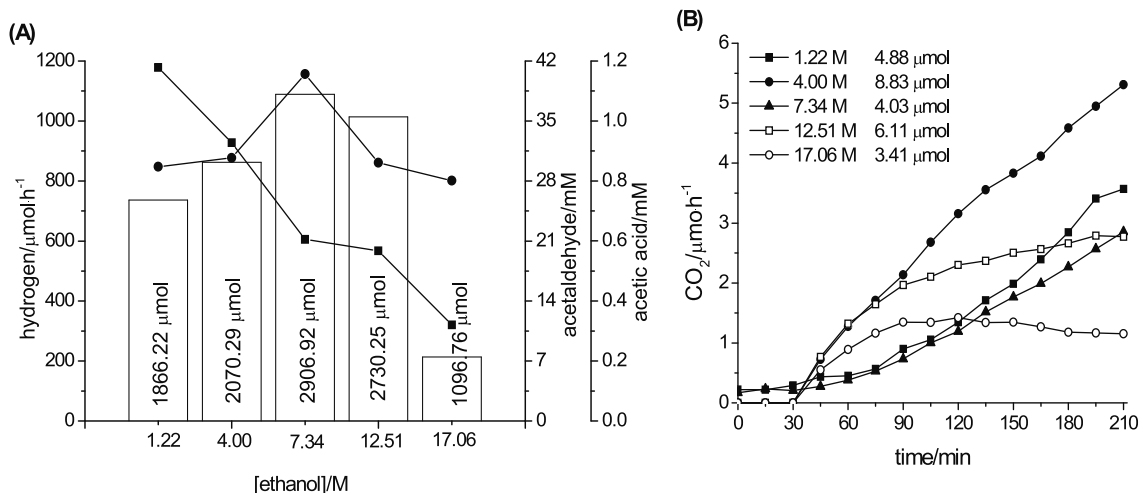


Fig. 4. (A) Hydrogen production (bars) (also shown are the total micromoles produced in 3.5 h), acetaldehyde (●) and acetic acid (■) as a function of initial concentration of ethanol. (B) Plots of CO_2 vs. time (also shown are the total micromoles produced in 3.5 h).

consume photogenerated hydrogen ions and electrons) which are produced in higher quantities in the case of ethanol.

3.2.3. Ethyleneglycol

Fig. 6A shows how a maximum hydrogen production of $675.3 \mu\text{mol h}^{-1}$ in the case of ethyleneglycol was attained at a concentration of 7.34 M, corresponding to a hydrogen production in 3.5 h of $1985.60 \mu\text{mol}$. The levels of hydrogen production observed for ethyleneglycol are even lower than those for ethanol. This does not concur with the observations of Fu et al. [57] who concluded after a study involving alcohols of three carbons that hydrogen production was greater when the number of OH groups was higher as the molecule with more OH groups is more efficient as a hole scavenger. In short, these results make it clear that the number of OH groups cannot be considered decisive in the comparison of activities of alcohols with the same number of carbon atoms.

In this case, formaldehyde and formic acid were detected in the aqueous phase and were found to follow the same trend with respect to the sacrificial agent load as hydrogen production.

Only CO_2 was detected in the gaseous phase. Though other authors have reported finding methane [58], no traces of this substance were found in the present study. It can be seen how mineralization at low concentrations increases with the organic load but falls again at higher concentrations (Fig. 6B). In this case,

the maximum mineralization values coincide with the maximum hydrogen production values and all the intermediates that were followed displayed a similar trend to that of hydrogen production. The highest CO_2 values fall between the corresponding highest values for methanol and ethanol. The higher mineralization rates observed for ethyleneglycol compared to ethanol, despite the lower hydrogen production rates, are fundamentally due to the absence with ethyleneglycol of reduction products such as methane and ethane. Additionally, in this case no deactivation of the photocatalyst is observed when using a 100% (v/v) sacrificial agent.

3.2.4. Glycerol

Due to glycerol's high viscosity it was not possible to obtain a 100% (v/v) of sacrificial agent and the highest tested concentration was 10.13 M. Fig. 7A shows the results for hydrogen production. As with the ethanol and ethyleneglycol, maximum production was obtained for 7.34 M, corresponding to $592.7 \mu\text{mol h}^{-1}$ and $1663.03 \mu\text{mol}$ in 3.5 h. This was the lowest of the results obtained, due to glycerol being a larger molecule which limits its approach to the catalyst surface [21]. As glycerol is a more complex alcohol, a large number of intermediates can be formed. The formation of acetic acid, methanol, carbon dioxide, carbon monoxide, acetol, acetaldehyde, ethanol, glyceraldehyde, glycolaldehyde, acetone and acrolein has been reported in the literature [21,59–61]. Using

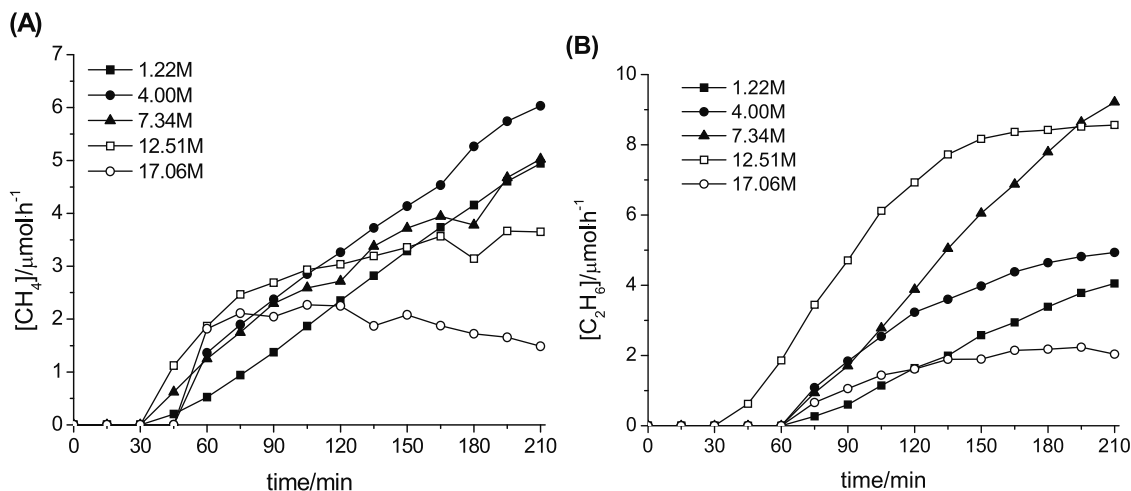


Fig. 5. Plots of (A) CH_4 vs. time and (B) C_2H_6 vs. time.

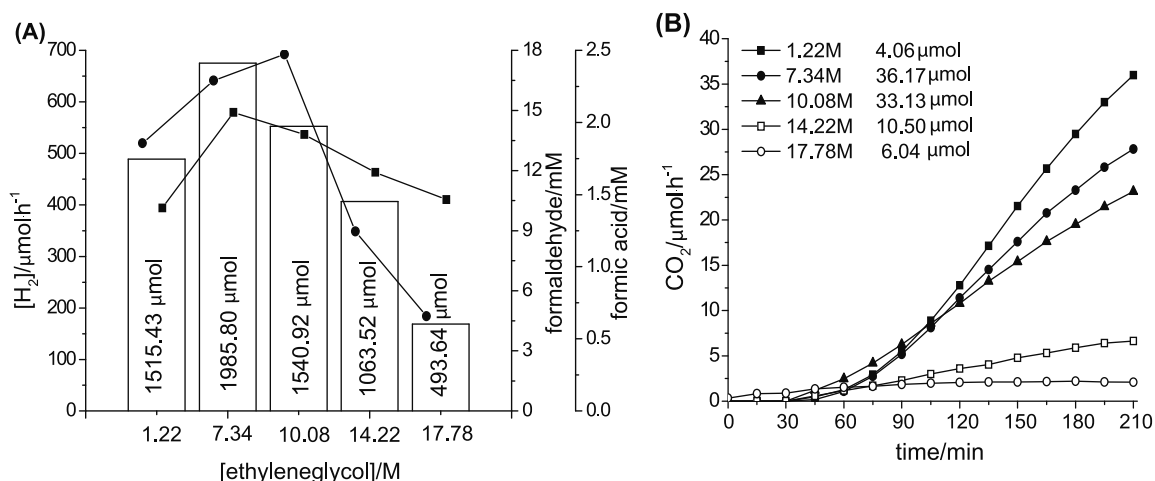


Fig. 6. (A) Hydrogen (bars) (also shown are the total micromoles produced in 3.5 h), formaldehyde (●) and formic acid (■) plotted against initial ethyleneglycol concentration. (B) Plots of CO₂ vs. time (also shown are the total micromoles produced in 3.5 h).

the methodologies employed in the present study, only formaldehyde was detected in the liquid phase. This intermediate displayed the same trend as hydrogen production and its concentrations were similar to those observed for ethyleneglycol (Fig. 7A). We only detected CO₂ in the gaseous phase with no observations made of either CO, methane or ethane. As can be seen in Fig. 7B, the production rate of CO₂ at the lowest concentrations of the sacrificial agent was high, reaching a value of 47 μmol h⁻¹. The highest mineralization was therefore observed for the lowest concentrations of sacrificial agent, with a maximum attained value of 78.28 μmol for 4.00 M. Mineralization fell sharply at higher concentrations of the sacrificial agent to a minimum value of 11.28 μmoles of CO₂ for 10.13 M.

3.3. Catalyst reuse

In order to test its reusability, or in other words its ability to maintain its photocatalytic activity in continuous use, the catalyst was subjected to different reuse cycles. A sacrificial agent load of 0.011 M was used for these tests so that the hydrogen flow that was generated would attain a value of zero in an experimentally acceptable period of time. Fig. 8 shows the results obtained for the cases of methanol, ethyleneglycol and glycerol.

A stable production from one cycle to the next of around 2400 μmol can be observed in the case of methanol. The first cycle

lasted 48 h before mineralization of more than 90% of the initial sacrificial agent load, while the subsequent cycles took some 14 h.

For ethyleneglycol, a hydrogen flow of approximately 11 μmol h⁻¹ was still taking place 143 h after initiation, and for glycerol a flow of 7 μmol h⁻¹ after 70.5 h. According to Panagiotopoulou et al. [61] more than 300 h would be required to eliminate the glycerol contained in 60 mL of a 20 mM aqueous solution of glycerol (110.5 mg). The least reproducible cycles would appear to those of glycerol, with a notable variation in the production over the same time period.

Most authors who have used organic pollutants as sacrificial agent have found that the hydrogen and CO₂ production obtained in their tests can in practice be explained by considering only the photoreforming of the sacrificial agent [3,4,62,63].

In this respect and in accordance with Eq. (5) and the following equations:



we find that 98.3% of the hydrogen stoichiometrically predicted by photoreforming of the initial sacrificial agent was obtained in the case of methanol, 75.0% in 143 h with ethyleneglycol and 33.2% in 70.5 h with glycerol. The formation of methane in the case of

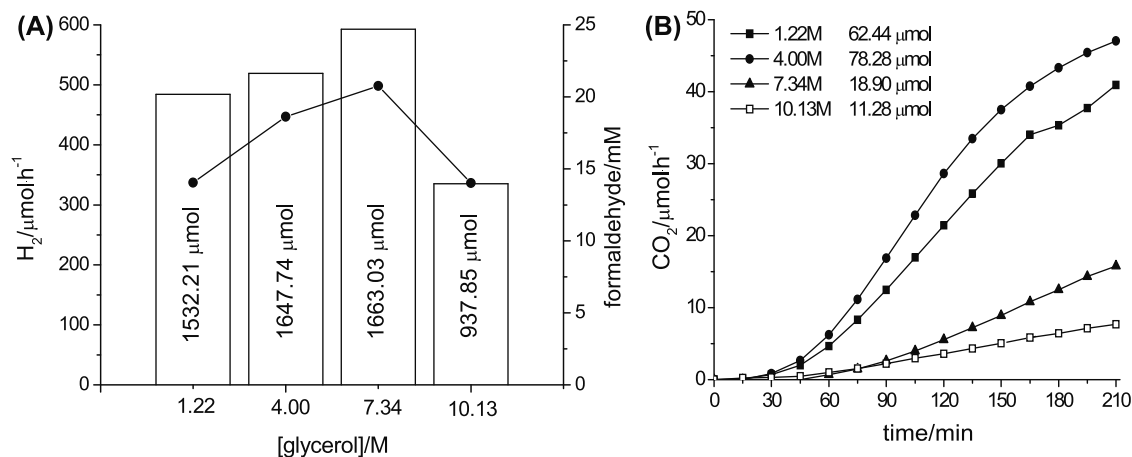


Fig. 7. (A) Hydrogen production (bars) (also shown are the total micromoles produced in 3.5 h) and formaldehyde (●) as a function of initial concentration of glycerol. (B) Plots of CO₂ vs. time (also shown are the total micromoles produced in 3.5 h).

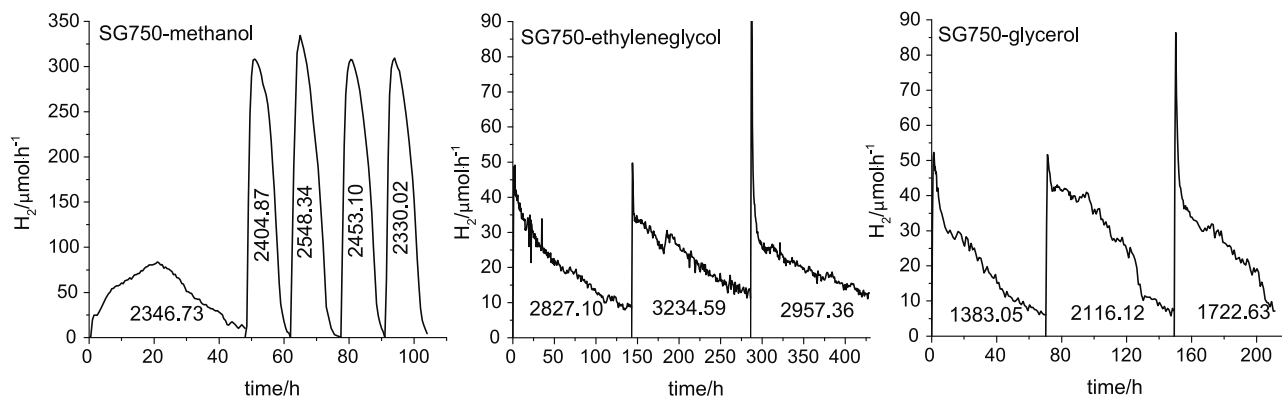


Fig. 8. Reuse cycles of the SG750-2.1 wt%Pt photocatalyst with methanol, ethyleneglycol and glycerol.

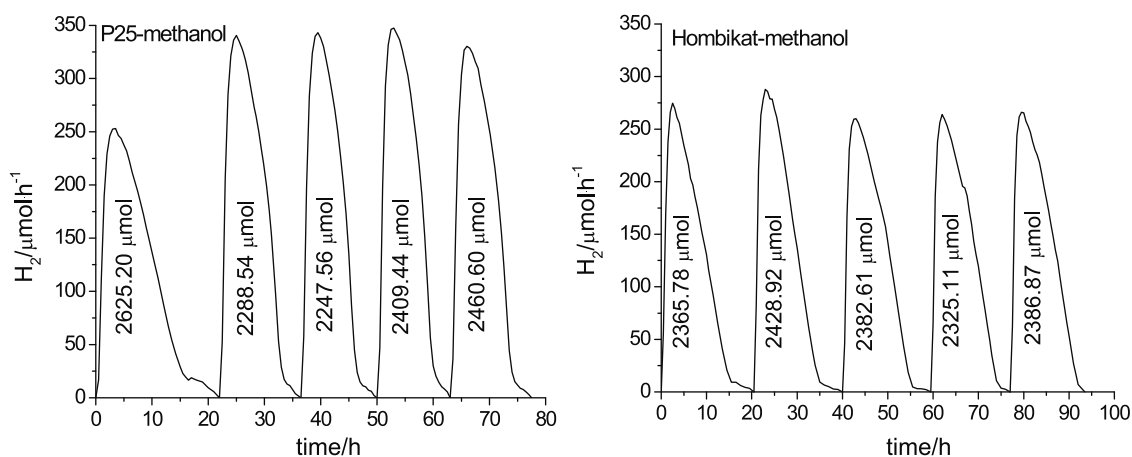


Fig. 9. Reuse cycles of the P25-2.1 wt%Pt and Hombikat-2.1 wt%Pt photocatalysts with methanol.

methanol is one of the reasons why 100% of the stoichiometrically predicted hydrogen is not attained.

As methanol was therefore also the best sacrificial agent in reuse cycles, it was used in the comparison tests that were performed of the SG750 with two commercial catalysts that are widely used in photocatalysis, the Aeroxide TiO₂ P25 and the Hombikat UV-100. The P25 has a surface area of 47 m² g⁻¹ and an anatase/rutile ratio of 79:19, while the Hombikat UV-100 is a 100% anatase photocatalyst with a very large surface area of 202 m² g⁻¹. It can be seen in Fig. 9 how both catalysts achieve hydrogen productions close to the global balance of photoreforming of the methanol. In terms of cycle times, we find that with P25 they are similar to those of the SG750 from the second cycle onwards, between 13 and 14 h. As was the case with the SG750, the first P25 cycle was longer than the others, though in this case 22 h as opposed to 48 h for the SG750. The cycles were somewhat longer with the Hombikat, all of them taking around 19 h.

When considering CO₂ production, the values of between 600 and 700 μmol that were obtained (not shown) are very close to meeting the mass balance expressed in the equations [Eq. (5)], especially when noting that in some cases there remains 3.7% of initial TOC in solution, which would be the equivalent of approximately 75 μmol of CO₂.

4. Conclusions

The results for the SG750-2.1 wt% catalyst are comparable in terms of activity and reusability to those obtained for the reference commercial catalysts, the Aeroxide TiO₂ P25 and the Hombikat UV-100, whose surface areas are respectively 2.6 and 11.2 times larger

than that of the SG750. In general, the best results were those obtained using methanol as hole scavenger, followed by ethanol, ethyleneglycol and glycerol. Hydrogen production was higher with ethanol than with methanol at low concentrations where an indirect oxidation mechanism was predominant due to the important presence of water. The reason for this may lie in the different adsorption capacities of the intermediates generated in the two alcohols. At higher concentrations, where the predominant mechanism was direct oxidation, methanol gave the better results as it is the better hole scavenger.

For the first time the generation of ethane is reported in the photocatalytic reforming of ethanol. The formation of methane and ethane in significant quantities in the case of ethanol also results in decreased efficiency in hydrogen production of this hole scavenger as in both processes photogenerated H⁺ and electrons are consumed.

The largest hydrogen production attained of 1134.08 μmol h⁻¹ or 15.12 mmol h⁻¹ g⁻¹ is one of the highest one reported in recent studies [4,31,39]. In addition, the kinetics for aqueous methanol solutions with mole fraction <0.69 adequately fit the L-H model.

The hydrogen produced by methanol photoreforming is practically the equivalent of that predicted by the stoichiometry of the reaction, with methane only being produced at trace levels in the case of this alcohol.

Acknowledgements

The authors thank the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness for their support through the project

IPT-120000-2010-033 (GESHTOS) and the infrastructure project UNLP10-3E-726, co-financed with ERDF funds.

Cristina R. López would also like to thank the Spanish Ministry of Science and Innovation for the pre-doctorate grant of the Research Training Program (Spanish initials: FPI) and E. Pulido Melián would like to express her gratitude to the University of Las Palmas de Gran Canaria for her post-doctorate contract.

References

- [1] K. Weissermel, H.J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, 4th ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [2] R. Ramachandran, R.K. Menon, An overview of industrial uses of hydrogen, *Int. J. Hydrogen Energy* 23 (1998) 593–598.
- [3] G.L. Chiarello, M.H. Aguirre, E. Selli, Hydrogen production by photocatalytic steam reforming of methanol on noble metal-modified TiO₂, *J. Catal.* 273 (2010) 182–190.
- [4] O. Rosseler, M.V. Shankar, M.K.L. Du, L. Schmidlin, N. Keller, V. Keller, Solar light photocatalytic hydrogen production from water over Pt and Au/TiO₂ (anatase/rutile) photocatalysts: influence of noble metal and porogen promotion, *J. Catal.* 269 (2010) 179–190.
- [5] A.M.D. Douette, S.Q. Turn, W. Wang, V.I. Keffer, Experimental investigation of hydrogen production from glycerin reforming, *Energy Fuels* 21 (2007) 3499–3504.
- [6] X. Chen, S. Shen, L. Guo, S.S. Mao, Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6503–6570.
- [7] M. Bowker, Sustainable hydrogen production by the application of ambient temperature photocatalysis, *Green Chem.* 13 (2011) 2235–2246.
- [8] V. Artero, M. Chavarot-Kerlidou, M. Fontecave, Splitting water with cobalt, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 7238–7266.
- [9] K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, Photocatalyst releasing hydrogen from water, *Nature* 440 (2006) 295.
- [10] R. Eisenberg, Rethinking water splitting, *Science* 324 (2009) 44–45.
- [11] M.A. Henderson, *Surf. Sci. Rep.* 66 (2001) 185–297.
- [12] V.J. Babu, S. Vempati, T. Uyar, S. Ramakrishna, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 2960–2986.
- [13] T. Kawai, T. Sakata, Photocatalytic hydrogen production from liquid methanol and water, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 15 (1980) 694–695.
- [14] T.A. Kaniel, R. Dillert, L. Robben, D.W. Bahnemann, Photonic efficiency and mechanism of photocatalytic molecular hydrogen production over platinumized titanium dioxide from aqueous methanol solutions, *Catal. Today* 161 (2011) 196–201.
- [15] Y. Tamaki, A. Furube, M. Murai, K. Hara, R. Katoh, M. Tachiya, Direct observation of reactive trapped holes in TiO₂ undergoing photocatalytic oxidation of adsorbed alcohols: evaluation of the reaction rates and yields, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 416–417, <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja055866p> - ja055866pAF1
- [16] C.N. Hamelinck, A.P.C. Faaij, Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass, *J. Power Sources* 111 (2002) 1–22.
- [17] L. Millard, *The Photocatalytic Production of Hydrogen* (Ph.D. thesis), University of Reading, 2003.
- [18] M.R. Stojohn, A.J. Furgala, A.F. Sammells, Hydrogen generation by photocatalytic oxidation of glucose by platinumized N-TiO₂ powder, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 801–805.
- [19] X. Fu, J. Long, X. Wang, et al., Photocatalytic reforming of biomass: a systematic study of hydrogen evolution from glucose solution, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 6484–6491.
- [20] T. Kawai, T. Sakata, Conversion of carbohydrate into hydrogen fuel by a photocatalytic process, *Nature* 286 (1980) 474–476.
- [21] M.P. Languer, F.R. Scheffer, A.F. Feil, D.L. Baptista, P. Migowski, G.J. Machado, G.J. Machado, D.P. de Moraes, J. Dupont, S.R. Teixeira, D.E. Weibel, Photo-induced reforming of alcohols with improved hydrogen apparent quantum yield on TiO₂ nanotubes loaded with ultra-small Pt nanoparticles, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 14440–14450.
- [22] Y.X. Li, Y.Z. Me, S.Q. Peng, G.X. Lu, S.B. Li, Photocatalytic hydrogen generation in the presence of chloroacetic acids over Pt/TiO₂, *Chemosphere* 63 (2006) 1312–1318.
- [23] A. Patsoura, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Photocatalytic degradation of organic pollutants with simultaneous production of hydrogen, *Catal. Today* 124 (2007) 94–102.
- [24] A. Patsoura, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Enhancement of photoinduced hydrogen production from irradiated Pt/TiO₂ suspensions with simultaneous degradation of diluted of azo-dyes, *Appl. Catal. B: Environ.* 64 (2006) 171–179.
- [25] M.A. Dasari, P.P. Kiatsimkul, W.R. Sutterlin, G.J. Suppes, Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol, *Appl. Catal. A: Gen.* 281 (2005) 225–231.
- [26] J.V. Gerpen, Biodiesel processing and production, *Fuel Proc. Technol.* 86 (2005) 1097–1107.
- [27] N. Kondamudi, M. Misra, S. Banerjee, S. Mohapatra, S. Mohapatra, Simultaneous production of glyceric acid and hydrogen from the photooxidation of crude glycerol using TiSi₂, *Appl. Catal. B: Environ.* 126 (2012) 180–185.
- [28] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Prog. Solid State Chem.* 32 (2004) 33–177.
- [29] J. Araña, J.M. Doña Rodríguez, D. Portillo Carrizo, C. Fernández Rodríguez, J. Pérez Peña, O. González Díaz, J.A. Navío, M. Macías, Photocatalytic degradation of phenolic compounds with new TiO₂ catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.* 100 (2010) 346–354.
- [30] E. Pulido Melián, O. González Díaz, A. Ortega Méndez, C. Rodríguez López, M. Nereida Suárez, J.M. Doña Rodríguez, Efficient and affordable hydrogen production by water photo-splitting using TiO₂-based photocatalysts, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 2144–2155.
- [31] A. Naldoni, M. D'Arienzo, M. Altomare, M. Marelli, R. Scotti, F. Morazzoni, E. Selli, V. Dal Santo, Pt and Au/TiO₂ photocatalysts for H₂ production: role of metal nanoparticles in tuning charge trapping properties and photoefficiency, *Appl. Catal. B: Environ.* 130–131 (2013) 239–248.
- [32] G.R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, Photoassisted hydrogen production from a water-ethanol solution: a comparison of activities of Au/TiO₂ and Pt/TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 89 (1995) 177–189.
- [33] N. Strataki, V. Bekiari, D.I. Kondarides, P. Lianos, Hydrogen production by photocatalytic alcohol reforming employing highly efficient nanocrystalline titania films, *Appl. Catal. B: Environ.* 77 (2007) 184–189.
- [34] J.A. Ortega Méndez, C.R. López, E. Pulido Melián, O. González Díaz, J.M. Doña Rodríguez, D. Fernández Hevia, M. Macías, Production of hydrogen by water photo-splitting over commercial and synthesised Au/TiO₂ catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.* 147 (2014) 439–452.
- [35] E. Pulido Melián, A. Ortega Méndez, C.R. López, O. González Díaz, M. Nereida Suárez, J.M. Doña Rodríguez, J.A. Navío, D. Fernández Hevia, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 11737–11748.
- [36] B. Kraeutler, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2239–2240.
- [37] S.P. Tandon, J.P. Gupta, Measurement of forbidden energy gap of semiconductors by diffuse reflectance technique, *Phys. Status Solidi* 38 (1970) 363–367.
- [38] E.R. Kennedy, Formaldehyde: method 3500, in: P.M. Eller, M.E. Cassinelli (Eds.), NIOSH Manual of Analytical Method, NMAM, Atlanta, 1994, pp. 2–5.
- [39] J. Puskeleva, L. Baia, A. Vulpoi, M. Baia, M. Antoniadou, V. Dracopoulos, E. Stathatos, K. Gabor, Z. Pap, V. Danciu, P. Lianos, Photocatalytic hydrogen production using TiO₂-Pt aerogels, *Chem. Eng. J.* 242 (2014) 96–101.
- [40] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy, A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production, *Ren. Sust. Energy Rev.* 11 (2007) 401–425.
- [41] J.G. Highfield, M.H. Chen, P.T. Nguyen, Z. Chen, Mechanistic investigations of photo-driven processes over TiO₂ by *in-situ* DRIFTS-MS: part 1. Platinization and methanol reforming, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 991–1002.
- [42] A. Sclafani, M.-N. Mozzanega, P. Pichat, Effect of silver deposits on the photocatalytic activity of titanium dioxide samples for the dehydrogenation or oxidation of 2-propanol, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 59 (1991) 181–189.
- [43] M. Ashokkumar, An overview on semiconductor particulate systems for photoproduction of hydrogen, *Int. J. Hydrogen Energy* 23 (1998) 427–438.
- [44] H.J. Choi, M. Kang, Hydrogen production from methanol/water decomposition in a liquid photosystem using the anatase structure of Cu loaded TiO₂, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 3841–3848.
- [45] G. Wua, T. Chen, W. Su, G. Zhou, X. Zong, Z. Lei, C. Li, G. Wua, H₂ production with ultra-low CO selectivity via photocatalytic reforming of methanol on Au/TiO₂ catalyst, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 1243–1251.
- [46] I. Rossetti, Hydrogen production by photoreforming of renewable substrates, *ISRN Chem. Eng.* 2012 (2012) 21, <http://dx.doi.org/10.5402/2012/964936>, Article ID 964936.
- [47] G.N. Nomikos, P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Appl. Catal. B: Environ.* 146 (2014) 249–257.
- [48] G.L. Chiarello, D. Ferri, E. Selli, *J. Catal.* 280 (2011) 168–177.
- [49] H.F. Oetjen, V.M. Schmidt, U. Stimming, F. Trila, Performance data of a proton exchange membrane fuel cell using H₂/CO as fuel gas, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3838–3842.
- [50] Z. Zou, J. Ye, R. Abe, H. Arakawa, Photocatalytic decomposition of water with Bi₂InNbO₇, *Catal. Lett.* 68 (2000) 235–239.
- [51] A. Galinska, J. Walendziewski, Photocatalytic water splitting over Pt-TiO₂ in the presence of sacrificial reagents, *Energy Fuels* 19 (2005) 1143–1147.
- [52] L. Qiu-ye, Z. Lan-lan, L. Chen, C. Yu-hui, W. Xiao-dong, Y. Jian-jun, Photocatalytic reduction of CO₂ to methane on Pt/TiO₂ nanosheet porous film, *Adv. Condens. Matter Phys.* 2014 (2014), <http://dx.doi.org/10.1155/2014/316589>, Article ID 316589.
- [53] Q.-H. Zhang, W.-D. Han, Y.-J. Hong, J.-G. Yu, Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on Pt-loaded TiO₂ catalyst, *Catal.* 148 (2009) 335–340.
- [54] G. Carchini, N. López, Adsorption of small mono- and poly-alcohols on rutile TiO₂: a density functional theory study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 14750–14760.
- [55] Y. Tamaki, A. Furube, M. Murai, K. Hara, R. Katoh, M. Tachiya, Direct observation of reactive trapped holes in TiO₂ undergoing photocatalytic oxidation of adsorbed alcohols: evaluation of the reaction rates and yields, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 416–417.
- [56] K. Rajalakshmi, V. Jeyalakshmi, K.R. Krishnamurthy, B. Viswanathan, Photocatalytic reduction of carbon dioxide by water on titania: role of photophysical and structural properties, *Indian J. Chem.* 51 (2012) 411–441.
- [57] X. Fu, X. Wang, D.Y.C. Leung, Q. Gu, S. Chen, H. Huang, Photocatalytic reforming of C3-polyols for H₂ production: part (I). Role of their OH groups, *Appl. Catal. B: Environ.* 106 (2011) 681–688.

- [58] G.R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Kobayashi, M. Haruta, Photoinduced hydrogen production from an aqueous solution of ethylene glycol over ultrafine gold supported on TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 77 (1994) 59–67.
- [59] V.M. Daskalaki, D.I. Kondarides, Efficient production of hydrogen by photoinduced reforming of glycerol at ambient conditions, *Catal. Today* 144 (2009) 75–80.
- [60] V. Gombac, L. Sordelli, T. Montini, J.J. Delgado, A. Adamski, G. Adami, M. Cargnello, S. Bernal, P. Fornasiero, CuOx–TiO₂ photocatalysts for H₂ production from ethanol and glycerol solutions, *J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 3916–3925.
- [61] P. Panagiotopoulou, E.E. Karamerou, D.I. Kondarides, Kinetics and mechanism of glycerol photo-oxidation and photo-reforming reactions in aqueous TiO₂ and Pt/TiO₂ suspensions, *Catal. Today* 209 (2013) 91–98.
- [62] D.I. Kondarides, V.M. Daskalaki, A. Patsoura, X.E. Verykios, Hydrogen Production by photo-induced reforming of biomass, components and derivatives at ambient conditions, *Catal. Lett.* 122 (2008) 26–32.
- [63] V.M. Daskalaki, P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, Production of peroxide species in Pt/TiO₂ Suspensions under conditions of photocatalytic water splitting and glycerol photoreforming, *Chem. Eng. J.* 170 (2011) 433–439.