



**ESTUDIO DE LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE FOTOCATÁLISIS  
HETEROGÉNEA**

**Katherine Villa Gómez**

**Tesis Doctoral  
Estudios de Doctorado en Química**

**Director  
José Peral Pérez**

**Departamento de Química  
Facultad de Ciencias**

**2013**



***Memòria presentada per aspirar al Grau de Doctor per Katherine Villa Gómez***

***Vist i plau:***

***José Peral Pérez***

***Bellaterra, 12 de juny de 2013***





*A mi madre y hermanos*



## AGRADECIMIENTOS

---

En primer lugar, quiero agradecer a mi director, José Peral, por haberme dado la oportunidad de llevar a cabo este interesante y desafiante proyecto y, además, por la supervisión y paciencia durante estos años los cuales han permitido culminar satisfactoriamente este trabajo. En segundo lugar, a la Universidad Autónoma de Barcelona por la beca PIF otorgada.

Asimismo, a Xavier y Ayllón por la ayuda que me brindaron en algún momento. A mis compañeros de grupo (aunque la mayoría ya no están) Marc, Anna, Ashley y Felipe. Los cuales me ayudaron en todo lo que he necesitado e hicieron que el tiempo en el laboratorio fuera más divertido.

También a mis compañeros de despacho Belén, Marta, Sergio, Gemma y en especial a Irene, por transmitir tanta alegría y también por la revisión de la tesis. Igualmente, a los demás integrantes de la Unidad de Química Física, especialmente a Pacho, Jorge, Hansel y Fede, que siempre me alegraron con una sonrisa y consejos durante alguna pausa de café o té.

Asimismo, estoy altamente agradecida con Xavi e Ignasi del Servei de Difracció de Raigs X y d'Anàlisi Química de la UAB, respectivamente. Por colaborarme con todas las medidas tan pronto como las necesitaba y explicarme cada detalle necesario de las técnicas. Igualmente a Matgas por las medidas de BET, al Centre de Recerca de Nanoenginyeria por la disposición del equipo de reflectancia difusa y a Lorenzo Calvo de la UB por las medidas de XPS.

A las personas de la Plataforma Solar de Almería, en especial, a Margarita y Agustín quienes me colaboraron desde el momento que llegué y por supuesto a Nacho por sus enseñanzas sobre la planta piloto y la dedicación durante los 3 meses que estuve allí.

A mis amigas, Margarita, Karina, Aura y Paola, que me han apoyado desde la distancia y a todas las personas que he tenido la oportunidad de conocer durante estos 4 años en Bcn, en especial, a Carolina, Carlos, Jorge y Paulo, los cuales de una u otra manera han contribuido a hacer la estancia más llevadera. También, a María de los Ángeles, Soledad y Zahilia, con quienes he compartido grandes momentos de confianza, fiestas y risas.

Finalmente, a mi familia, que siempre me han apoyado en todas mis decisiones y han estado conmigo en todo momento sin importar la distancia. Por último, a Damien, l'amour de ma vie, quien me ha dado el impulso para seguir adelante y me ha ayudado con la tesis en todo lo que ha podido.



## ÍNDICE

<b>Resumen</b>	<b>v</b>
<b>Lista de abreviaturas</b>	<b>vii</b>
<b>Capítulo 1. Introducción</b>	<b>3</b>
1.1. Situación energética mundial	3
1.2. Hidrógeno: el combustible del futuro	5
1.2.1. Métodos de obtención de hidrógeno	5
1.3. Fotocatálisis heterogénea	7
1.3.1. Semiconductores	13
1.3.1.1. Dióxido de titanio	16
1.3.1.2. Sulfuro de cadmio	19
1.3.1.3. Sulfuro de zinc	20
1.3.1.4. Óxido de tungsteno	21
1.3.2. Radiación solar	21
1.4. Descripción general de la tesis	23
<b>Capítulo 2. Objetivos</b>	<b>26</b>
<b>Capítulo 3. Experimental</b>	<b>30</b>
3.1. Productos químicos	30
3.2. Síntesis de los fotocatalizadores	31
3.2.1. Preparación del TiO <sub>2</sub> dopado por el método sol-gel	32
3.2.2. Dopaje del TiO <sub>2</sub> Degussa P25	33
3.2.3. Preparación del CdS	33
3.2.4. Preparación del WO <sub>3</sub> e impregnación con RuO <sub>2</sub>	34
3.2.5. Preparación de los composites: CdS/WO <sub>3</sub> y CdS+WO <sub>3</sub>	34
3.2.6. Preparación de los composites: CdS/ZnS y CdS+ZnS	35
3.2.7. Platinización de los fotocatalizadores	35
3.3. Técnicas de caracterización	35
3.3.1. Difracción de rayos X (DRX)	36
3.3.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	36

3.3.3. Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis	37
3.3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	37
3.3.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	37
3.3.6. Análisis del área superficial (BET)	38
3.4. Montaje experimental	38
3.4.1. Reactores fotocatalíticos	38
3.4.1.1. Reactores fotocatalíticos a escala de laboratorio	38
3.4.1.2. Reactor fotocatalítico a escala de planta piloto	40
3.5. Pruebas fotocatalíticas	43
3.5.1. Pruebas de degradación de ácido oxálico	43
3.5.2. Pruebas de generación de hidrógeno en el laboratorio	43
3.5.3. Pruebas de generación de hidrógeno en la PSA	44
3.5.4. Reutilización del catalizador	45
3.6. Procedimientos analíticos	45
3.6.1. Cromatografía gaseosa	45
3.6.2. Cromatografía iónica	46
3.6.3. Análisis elemental	46
3.6.4. Carbono orgánico total (TOC)	46
3.6.5. Espectroscopía de plasma ICP-OES	37
3.6.6. Demanda química de oxígeno (DQO)	47
3.6.7. Punto de carga cero (PZC)	48
3.6.8. Actinometría	48
3.6.9. Medidas de la radiación UV en la PSA	49
<b>Capítulo 4. Resultados y discusión</b>	<b>53</b>
4.1. Estudio de la generación de hidrógeno usando catalizadores de TiO <sub>2</sub> dopados con nitrógeno	53
4.1.1. Influencia del dopaje en la absorción visible del TiO <sub>2</sub>	54
4.1.2. Valor óptimo de nitrógeno en el dopaje del TiO <sub>2</sub>	56
4.1.3. Caracterización estructural, óptica, morfológica y superficial	58
4.1.4. Experimentos de generación fotocatalítica de H <sub>2</sub>	67
4.1.4.1. Generación fotocatalítica de H <sub>2</sub> bajo irradiación ultravioleta	67

4.1.4.2. Generación fotocatalítica de H <sub>2</sub> bajo irradiación visible	70
4.1.5. Determinación de las eficiencias fotónicas y energéticas	76
4.1.6. Reutilización y estabilidad del catalizador	78
4.1.7. Conclusiones parciales	82
4.2. Estudio de la generación de hidrógeno usando un composite de CdS-WO <sub>3</sub>	84
4.2.1 Caracterización estructural, superficial, óptica y morfológica	86
4.2.2. Experimentos de generación fotocatalítica de H <sub>2</sub>	93
4.2.3. Determinación de la eficiencia fotónica	99
4.2.4. Conclusiones parciales	100
4.3. Estudio de la generación de hidrógeno usando un composite de CdS-ZnS	101
4.3.1. Caracterización estructural, óptica, morfológica y superficial	103
4.3.2. Experimentos de generación fotocatalítica de H <sub>2</sub>	109
4.3.2.1. Influencia de los parámetros de síntesis del catalizador	109
4.3.2.2. Efecto de la carga de catalizador en la evolución de hidrógeno	114
4.3.2.3. Efecto de la concentración inicial de ácido fórmico	115
4.3.2.4. Efecto del pH en la evolución de hidrógeno	116
4.3.2.5. Estudio de la influencia del Zns en el rendimiento del composite de CdS-ZnS	119
4.3.3. Reutilización y estabilidad del composite de Pt/(CdS/ZnS)	120
4.3.4. Seguimiento de la generación de hidrógeno y de la degradación del ácido fórmico en el mismo proceso	123
4.3.5. Determinación de la eficiencia fotónica	124
4.3.6. Conclusiones parciales	124
4.4. Generación fotocatalítica de hidrógeno a nivel de planta piloto	126
4.4.1. Estudio de la influencia de la carga de catalizador en la generación fotocatalítica de hidrógeno	128
4.4.2. Estudio de la generación fotocatalítica de hidrógeno variando el agente sacrificial	131
4.4.3. Influencia del dopaje y Pt en el TiO <sub>2</sub> comercial (Degussa P25)	134
4.4.4. Generación fotocatalítica de hidrógeno a partir de agua residual municipal	135



4.4.5. Determinación de las eficiencias energéticas	139
4.4.6. Conclusiones parciales	140
<b>Capítulo 5. Conclusiones y recomendaciones</b>	<b>143</b>
5.1. Conclusiones remarcables	143
5.2. Recomendaciones para futuros trabajos	146
<b>Referencias</b>	<b>149</b>
<b>Apéndices</b>	<b>160</b>
Apéndice A. Índice de tablas y figuras	160
Apéndice B. Tabla B1. Descripción del significado de la nomenclatura que se le dio a cada uno de los catalizadores estudiados a lo largo de la tesis	167
Apéndice C. Artículos publicados o pendientes de publicación	169

## RESUMEN

---

En la presente tesis doctoral se ha estudiado la producción de hidrógeno por fotocatalisis heterogénea a partir de soluciones acuosas de compuestos orgánicos con el fin de simultanear en un mismo proceso la producción de energía y la degradación de dichos contaminantes orgánicos. La importancia de este tipo de tecnología es que permite, a partir de recursos renovables como la luz solar y la biomasa, obtener energías limpias y a su vez disminuir el grado de contaminación de las aguas empleadas.

En este sentido, se han examinado los siguientes sistemas fotocatalíticos con vistas a mejorar la eficiencia fotocatalítica a nivel de laboratorio:  $\text{TiO}_2$  dopado con nitrógeno, un composite formado por CdS y  $\text{WO}_3$  y por último, un composite de CdS y ZnS. Posteriormente, las configuraciones que han mostrado una mejor eficiencia fueron probadas a escala de planta piloto.

Asimismo, se han utilizado distintas técnicas de caracterización para determinar las propiedades físico-químicas de los materiales preparados, tales como análisis elemental, estructural, textural, óptico, superficial y morfológico. Con la información obtenida en los estudios de caracterización se ha intentado establecer una correlación entre las propiedades de los catalizadores y la actividad fotocatalítica observada en los experimentos de generación de  $\text{H}_2$ .

En general, se evidenció que fue posible llevar a cabo, simultáneamente, la generación fotocatalítica de  $\text{H}_2$  y la mineralización parcial de ácido fórmico y agua residual municipal real. La mayor eficiencia fotocatalítica, bajo irradiación visible, se obtuvo con el composite de Pt/(CdS/ZnS) (composite obtenido a partir de la precipitación de CdS sobre partículas de ZnS con posterior platinización) para las siguientes condiciones experimentales optimizadas: razón molar de CdS:ZnS 1:1, temperatura de sinterización  $700^\circ\text{C}$ ,  $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de catalizador, ácido fórmico 0,05 M, y pH 3,75.



## LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado
AOTs	<i>Advanced Oxidation Technologies</i>
BC	Banda de Conducción
BV	Banda de Valencia
CG	Cromatógrafo de Gases
CI	Carbón inorgánico
CIEMAT	Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas
CO	Colorante orgánico
COT	Carbono Orgánico Total
CPC	Colector Parabólico Compuesto
CT	Carbón total
DQO	Demanda Química de Oxígeno
DRX	Difracción de Rayos X
e <sup>-</sup>	Electrón fotogenerado
EDX	<i>Energy dispersive X-ray spectroscopy</i>
Eg	Energía de banda prohibida
h <sup>+</sup>	Hueco fotogenerado
ICP	Plasma de acoplamiento inductivo
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
OES	Espectrofotómetro de emisión óptico
PSA	Plataforma Solar de Almería
PZC	<i>Point of Zero Charge</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
UAB	Universidad Autónoma de Barcelona
UV	Ultravioleta

UVA

Ultravioleta cercano

Vis

Visible

XPS

Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X

# Capítulo 1

---

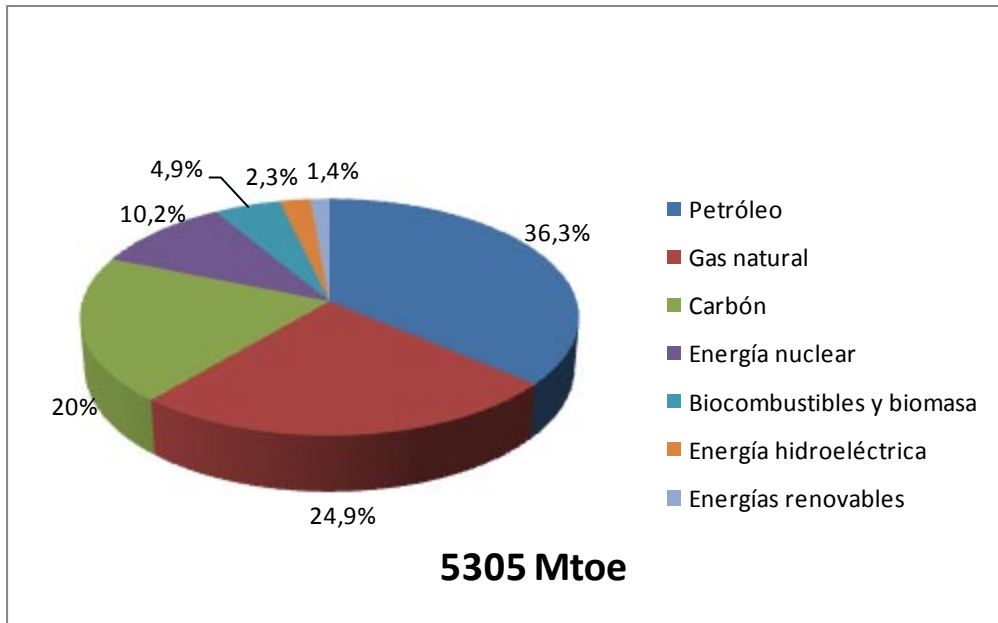
## INTRODUCCIÓN



# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. SITUACIÓN ENERGÉTICA MUNDIAL

El empleo de los combustibles fósiles como fuente de energía primaria se remonta a los siglos XI-XII cuando en China se empezó con la quema de carbón (aunque la demanda a este combustible se intensificó durante la revolución industrial). Posteriormente, a mediados del siglo XX el petróleo sustituyó al carbón y se convirtió en la fuente de energía más utilizada.<sup>1</sup> Desde entonces la dependencia de este tipo de combustibles ha ido en aumento, pues presentan la ventaja de ser económicos y fáciles de extraer. Según los datos mostrados en la Figura 1.1, el modelo energético mundial actual se basa casi en su totalidad en el consumo de combustibles fósiles (81,2%), del cual el 36,3% corresponde al petróleo, el 24,9% al gas natural y el 21% al carbón.



**Figura 1.1.** Representación del suministro de energía primaria mundial (2011). Figura adaptada del Key World Energy Statistics.<sup>2</sup>



No obstante, este tipo de recursos se encuentran en cantidades limitadas, lo que quiere decir que, una vez se acaben los recursos disponibles, estos no pueden regenerarse. De hecho, se estima que en menos de cien años las reservas existentes inevitablemente se agotarán. Además, los combustibles fósiles, durante su proceso de combustión generan CO<sub>2</sub>, siendo incluso considerados la principal fuente antropogénica de emisión de este gas, y por ello uno de los principales causantes del efecto invernadero, y del calentamiento global.

Como consecuencia, en un futuro cercano, para poder contrarrestar la crisis energética y los efectos del calentamiento global, es sumamente necesario desarrollar otros sistemas energéticos basados en fuentes de energía renovables y que además sean amigables con el medio ambiente.

Entre las principales ventajas que representa el empleo de recursos renovables como fuentes de energía se encuentran:

- Reservas ilimitadas: pueden ser usados infinitamente sin llegar a agotarlos.
- No generan cantidades netas de gases de efecto invernadero ni de otro tipo de contaminantes.
- Se encuentran dispersados geográficamente, lo que lleva a un mayor reparto del suministro energético y a asegurar la estabilidad de los precios.

Asimismo, cabe destacar que las fuentes de energía renovables del planeta son cuantiosas. Por ejemplo, teóricamente, con la cantidad de energía solar que llega a la tierra en una hora se podrían suplir las necesidades energéticas mundiales de todo un año.<sup>3</sup> A pesar de ello, este tipo de recursos exhiben la desventaja de ser intermitentes, y difíciles de acumular para su uso diferido. En este sentido, el hidrógeno podría jugar un papel importante pues puede ser usado para almacenar, transportar y utilizar dicha energía cuando sea conveniente.<sup>4</sup>

## 1.2. HIDRÓGENO: EL COMBUSTIBLE DEL FUTURO

El hidrógeno es uno de los elementos más abundantes de la tierra aunque en su estado natural solo se encuentra formando enlaces con hidrocarburos y H<sub>2</sub>O. Por esta razón, para obtenerlo en forma de H<sub>2</sub> es necesario utilizar otras fuentes de energía. De aquí que no sea considerado como una fuente energética directa sino como un vector energético (forma, en este caso química, que se puede utilizar para almacenar o transportar energía).

El gran interés en este material se debe a que, a diferencia de otros tipos de combustible, la combustión de hidrógeno destaca por ser inocua para el medio ambiente, pues sólo se genera agua y algunos óxidos nitrosos.<sup>5</sup> Además, presenta el más alto contenido de energía por unidad de masa que cualquier combustible. Por ejemplo, un kilogramo de hidrógeno podría liberar casi el triple de energía que un kilogramo de gasolina o gas natural.<sup>5</sup>

### 1.2.1. Métodos de obtención de hidrógeno

Actualmente, existen diferentes fuentes y rutas para obtener hidrógeno (Figura 1.2), de las cuales algunas aún se encuentran en fase de desarrollo, como es el caso de los procesos fotoquímicos (fotobiólisis y fotocátalisis heterogénea).

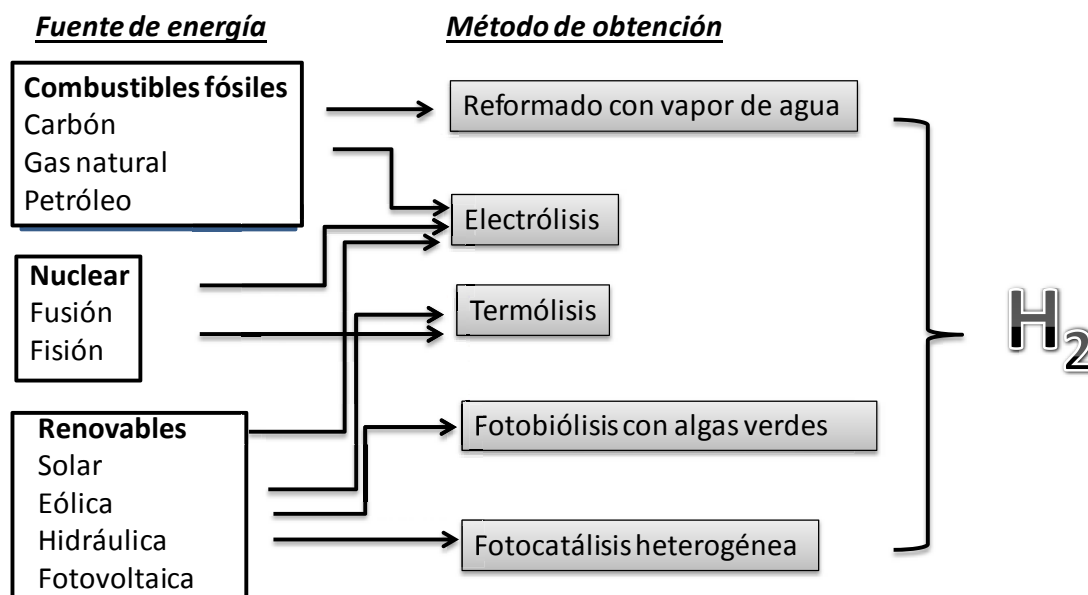
La mayor producción de hidrógeno se realiza mediante el **reformado con vapor de agua** a partir de hidrocarburos, especialmente metano.<sup>6</sup> Esta técnica consiste en hacer reaccionar gas natural y vapor de agua a altas temperaturas y baja presión para producir H<sub>2</sub> y CO (reacción 1.1).



Posteriormente, el monóxido de carbono (CO) resultante se hace reaccionar nuevamente con agua para producir más H<sub>2</sub> y, finalmente, CO<sub>2</sub> (reacción 1.2)



Aunque ésta técnica es de bajo coste, sigue teniendo dos inconvenientes. Por una parte, comporta la producción de  $\text{CO}_2$  y, por otra parte, no ofrece una alternativa a la dependencia de los combustibles fósiles.



**Figura 1.2.** Fuentes de energía y métodos de obtención de hidrógeno.

Otra forma de obtención de hidrógeno es la **electrólisis** directa del agua. Esta técnica consiste en la disociación de los enlaces del agua mediante electricidad, para producir  $\text{H}_2$  de una pureza elevada.<sup>7</sup> Aunque hoy en día es una tecnología madura y plenamente comercializada, presenta dos grandes inconvenientes. En primer lugar, si la electricidad empleada no proviene de fuentes renovables, que es la situación usual, se trata de un proceso con un alto coste. Y en segundo lugar, la energía necesaria para producirlo es siempre mayor que la generada en forma química.

Por otra parte, el método de **termólisis** se basa en la disociación de la molécula de agua por medio de calor, empleándose para ello temperaturas alrededor de los  $2.500^\circ\text{C}$ .<sup>8</sup> El calor utilizado puede provenir de la energía nuclear o de la energía solar concentrada. No obstante, el uso de energía nuclear, a pesar de ser una opción viable

al uso de combustibles fósiles, todavía presenta muchos inconvenientes, tales como la gestión de los residuos tóxicos, el alto costo de implementación y el riesgo por accidentes nucleares.

Por último, se encuentran los procesos **fotoquímicos**, que aunque aún están en fase de investigación y desarrollo, conforman un conjunto de técnicas realmente innovadoras que consisten en generar hidrógeno a partir del agua ya sea usando procesos biológicos, o semiconductores sólidos.

Los procesos biológicos se basan en la obtención de hidrógeno por medio de la fotosíntesis realizada por algas verdes. Hasta el momento, para esta técnica se han reportado eficiencias fotónicas de hasta el 80%. Como los organismos utilizados para producir la fotosíntesis de hidrógeno suelen ser anaerobios, la eliminación del medio de reacción del oxígeno producido durante la descomposición del agua ha presentado un reto tecnológico que ha requerido de muchos esfuerzos de investigación.<sup>9</sup> Aun así, todavía falta por entender detalladamente el metabolismo celular y los mecanismos de reacción que actúan en este tipo de tecnología, para facilitar su implementación a escala industrial.

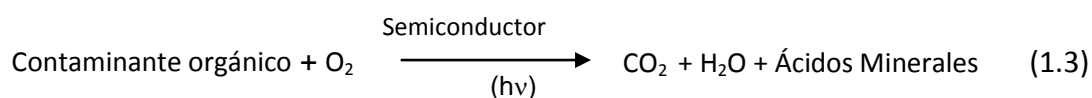
### **1.3. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA**

La fotocatalisis es un proceso fotoquímico que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o sustrato para llevar a cabo reacciones de óxido-reducción. Puede realizarse en diferentes medios, tales como gases, líquidos orgánicos puros o disoluciones acuosas. Además, dependiendo de las características del sistema utilizado puede denominarse homogénea, cuando se distingue una sola fase, o heterogénea, cuando dos o más fases se encuentran en contacto.

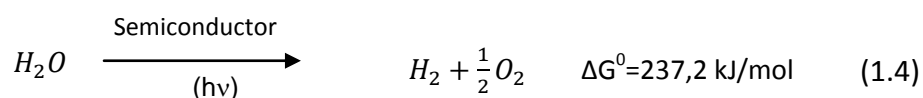
El mecanismo de la fotocatalisis heterogénea se inicia con la irradiación de un sólido semiconductor sumergido en una fase líquida o gaseosa para generar pares electrón-hueco en las partículas del semiconductor, los cuales pueden migrar a la

superficie del catalizador donde reaccionan con las especies adsorbidas allí o recombinarse entre sí (liberando la energía en forma de calor) sin participar en ninguna reacción química, lo cual puede ocurrir tanto en la superficie como en el interior de la partícula. La fuerza impulsora del proceso de transferencia electrónica en la interfaz es la diferencia de energía entre los niveles electrónicos de las bandas del semiconductor y el potencial redox de las especies adsorbidas.

Entre las aplicaciones de esta técnica se encuentran: oxidaciones suaves o totales, producción de hidrógeno, deposición de metales, descontaminación de agua, eliminación de contaminantes gaseosos, acción bactericida, etc.<sup>10</sup> Concretamente, hay dos tipos de reacciones fotocatalíticas que han sido ampliamente estudiadas. En primer lugar, se encuentra la oxidación de compuestos orgánicos a través de la utilización de moléculas de oxígeno y generación de radicales libres ( $O_2^{\bullet-}$  y  $OH^{\bullet}$ ). De ahí que la fotocatalisis sea considerada como una de las nuevas tecnologías avanzadas de oxidación (*Advanced Oxidation Technologies, AOTs*) para los tratamientos de purificación de aire y agua.<sup>11</sup> Por lo general, esta reacción se encuentra favorecida termodinámicamente ( $\Delta G < 0$ ) y no es reversible. La reacción global es la siguiente:



En segundo lugar, se encuentra la generación de hidrógeno a partir de la descomposición fotocatalítica del agua. Este hecho fue descubierto en el año 1972 cuando Fujishima y Honda reportaron la obtención fotoelectroquímica de hidrógeno a partir del agua, usando un cátodo de Pt y un fotoánodo de  $TiO_2$ .<sup>12</sup>



En especial, éste tipo de reacciones fotocatalíticas se llevan a cabo en ausencia de oxígeno. Comúnmente, es considerada como una fotosíntesis artificial pues al igual que la fotosíntesis que realizan las plantas verdes, la energía luminosa es convertida en energía química. Además, como se demuestra en la reacción 1.4, la descomposición fotocatalítica del agua presenta un cambio muy positivo en la energía de Gibbs (237,2 kJ/mol). Por lo tanto, esta reacción se encuentra limitada termodinámicamente, representando un caso típico de reacción endergónica.

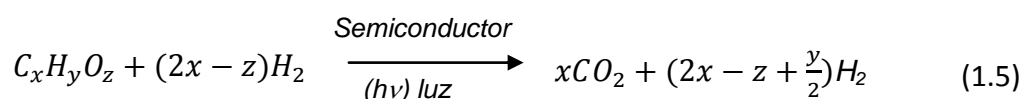
En este sentido, hace ya décadas que diferentes grupos alrededor del mundo buscan mejorar la eficiencia de este proceso. Principalmente, se ha pretendido disminuir la recombinación de los pares electrón-hueco dado que el tiempo necesario para que los electrones reaccionen es mayor (ms) que el tiempo de recombinación (ns).<sup>13</sup> De esta manera, los electrones ( $e^-$ ) y/o los huecos ( $h^+$ ) necesitan ser captados para incrementar la separación de estas cargas. Una de las metodologías empleadas para atraer los electrones fotoexcitados se basa en el empleo de pequeños depósitos de metal (Pt, Pd, Au, Rh ó Ag) en la superficie del catalizador. Los electrones fotogenerados migran desde el semiconductor hacia el metal donde se acumula una carga neta negativa. Como resultado, se crea una barrera Schottky entre la interfase semiconductor-metal que actúa como trampa de electrones. Finalmente, es en el metal donde ocurre la reducción de los protones a hidrógeno. Por consiguiente, se aumenta la separación de las cargas y, además, se impide la reacción inversa entre  $H_2$  y  $O_2$ , a través de la cual también se limita la eficiencia del sistema.

Entre los metales usados como co-catalizadores, el Pt es el que ha mostrado una mayor eficiencia fotocatalítica debido a que tiene el sobrepotencial más bajo para la generación de hidrógeno.<sup>14</sup> No obstante, es importante controlar la cantidad de Pt depositada en la superficie del catalizador, pues aunque la evolución de hidrógeno puede ser incrementada considerablemente al aumentar la carga de Pt, después de alcanzar un valor máximo, la evolución de hidrógeno disminuye gradualmente. Esto se debe principalmente a tres motivos. En primer lugar, una mayor carga de Pt puede cubrir excesivamente la superficie del catalizador disminuyendo la absorción de

fotones por parte de este último. En segundo lugar, una gran cantidad de partículas de Pt puede deformar el campo de potencial del semiconductor lo que conlleva a un aumento de la recombinación de las cargas al atraer los  $h^+$  cerca de la unión de Pt-semiconductor. Finalmente, la sobrecarga también facilita la reacción inversa entre el  $H_2$  y  $O_2$  para producir nuevamente  $H_2O$ . De forma que el valor óptimo de Pt encontrado en la literatura suele ser de 1 %.<sup>15</sup>

La otra forma de evitar la recombinación de las cargas es mediante la adición de agentes de sacrificio adecuados (donantes de  $e^-$ ) al sistema fotocatalítico. Por ejemplo, al usar agua en presencia de compuestos orgánicos la eficiencia del proceso puede ser ampliamente incrementada ya que la molécula orgánica capta los huecos fotogenerados (de manera más eficiente que el agua) obteniéndose como resultado la inhibición de la recombinación. Además, también se suprime la reacción inversa. Esto indica que la tasa de producción de hidrógeno depende fuertemente de la naturaleza y concentración del sustrato orgánico. Este proceso recibe el nombre de *photo-reforming*, y es termodinámicamente más factible que la descomposición directa del agua.<sup>16</sup>

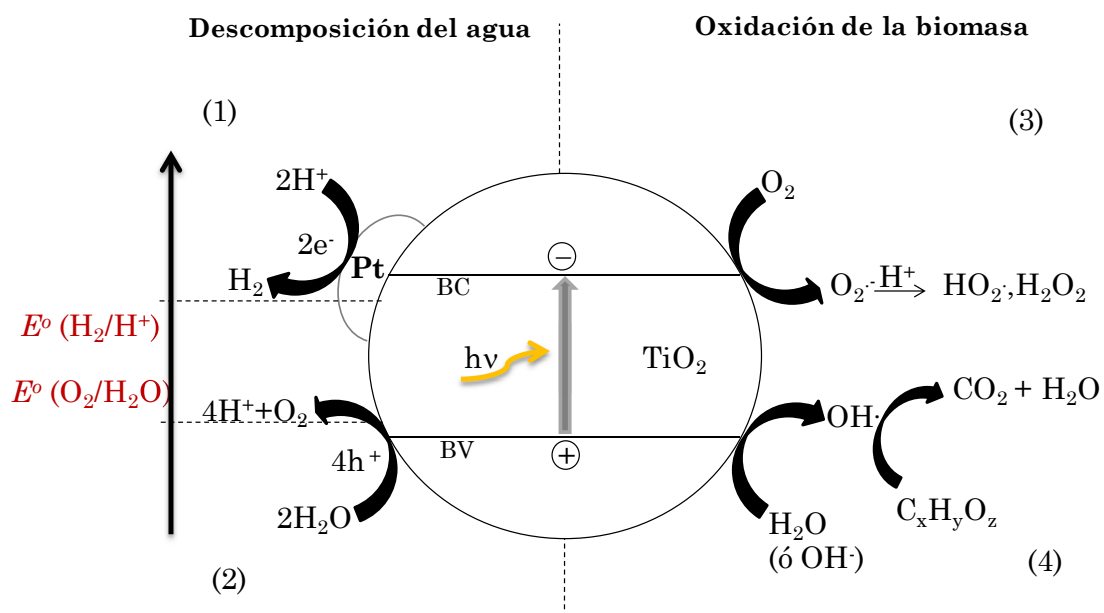
Desde un primer estudio en 1980 que reportaba la generación de hidrógeno a partir de carbohidratos,<sup>17</sup> se han probado una gran variedad de compuestos derivados de la biomasa, como alcoholes y ácidos orgánicos. En el caso de los carbohidratos la evolución de hidrógeno decrece con el incremento del peso molecular de estas moléculas orgánicas. La relación estequiométrica del hidrógeno generado está en acuerdo con la siguiente reacción:



De esta manera, la generación de hidrógeno y la degradación de compuestos orgánicos ocurren de forma simultánea a temperatura ambiente y presión atmosférica. Por consiguiente, este procedimiento es sumamente atractivo pues

representa un claro ejemplo de tecnología sostenible sin emisión de contaminantes. Además, puede resultar altamente beneficioso en lugares del mundo donde una alta intensidad de luz solar coincide con una gran cantidad de biomasa residual.

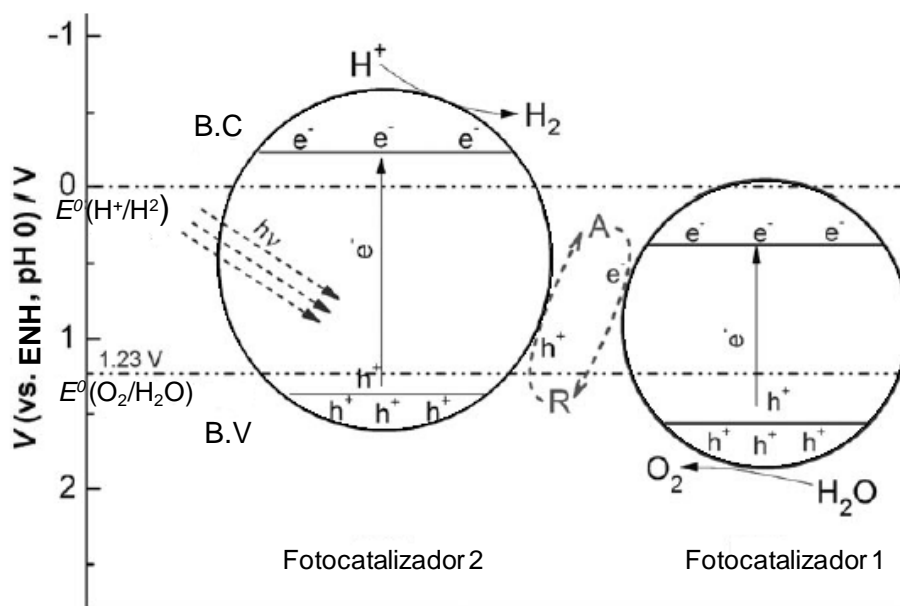
El mecanismo del funcionamiento de los fotocatalizadores en medio acuoso, ya sea para producir hidrógeno, o para eliminar materia orgánica, se representa simultáneamente en la Figura 1.3. La energía necesaria para excitar el semiconductor tiene que ser igual o superior al ancho de banda de energía prohibida ( $h\nu \geq E_g$ ). Después de la absorción de fotones por parte del semiconductor, los electrones presentes en la banda de valencia (BV) son promovidos a la banda de conducción (BC), creándose vacantes electrónicas o huecos en la BV. Estas cargas generadas ( $e^-h^+$ ) en su corto tiempo de vida reaccionan, en ausencia de oxígeno, con el agua reduciendo los protones a hidrógeno (1) y oxidando el agua (2). A su vez, parte de los electrones fotogenerados (3) también reaccionan con el oxígeno quimisorbido para producir especies reactivas que finalmente oxidan el compuesto orgánico (4) a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .<sup>18</sup>



**Figura 1.3.** Esquema de la descomposición del agua y oxidación de la biomasa a través de la irradiación de  $\text{TiO}_2/\text{Pt}$ . Figura adaptada de la Ref.<sup>18</sup>



También, se han desarrollado otros sistemas fotocatalíticos duales que emplean un par redox reversible (denominado A y R) y que no requiere la adición de agentes sacrificiales para mantener la producción de hidrógeno (Figura 1.4). Esta configuración es conocida como esquema Z (*Z-Scheme*) y consiste en el acoplamiento de dos semiconductores con diferentes valores de banda prohibida en el cual uno es empleado para la generación de hidrógeno y el otro para la evolución de oxígeno. Debido a que la formación de  $H_2$  y  $O_2$  se dan en fotocatalizadores diferentes, la reacción inversa para formar  $H_2O$  no tiene lugar. El mecanismo es el siguiente: primero el aceptor de electrones A es reducido a R por los electrones provenientes de la BC del fotocatalizador 1 y luego el donante de electrones R es oxidado nuevamente a A por los huecos fotoinducidos en el fotocatalizador 2. El mayor inconveniente que presenta este proceso es que la fotoexcitación de un sistema dual requiere un número de fotones incidentes dos veces mayor que el requerido en un sistema de un solo fotocatalizador. Los pares redox más utilizados son los siguientes:  $I^-/IO_3^-$ ,  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ ,  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ ,  $Br_2/Br^-$  y  $NO_3^-/NO_2^-$ .<sup>19</sup>



**Figura 1.4.** Esquema de un sistema fotocatalítico dual que emplea un par redox reversible. Figura adaptada de la Ref.<sup>14</sup>

Otro aspecto importante a considerar es la actividad fotocatalítica, la cual depende de las condiciones experimentales usadas, tales como: fuente de luz, reactor, etc. Esta diversidad de condiciones hace que, para comparar de forma fiable sistemas fotocatalíticos bajo diferentes condiciones experimentales, sea necesario hacerlo en base al denominado rendimiento cuántico el cual se define como el número de eventos reactivos producidos vs. el número de fotones absorbidos por el fotocatalizador. Dado que por efectos de dispersión y reflexión no es posible determinar exactamente el número de fotones que son absorbidos por el fotocatalizador, la eficiencia fotónica que se determina es aparente (Ecuación 1.1). Tal como se muestra en la Ecuación 1.1, se aplica un valor de dos ya que para generar una molécula de H<sub>2</sub> son necesarios dos fotones. El flujo de fotones incidentes puede ser medido por medio de una actinometría química o de un fotodiodo calibrado.

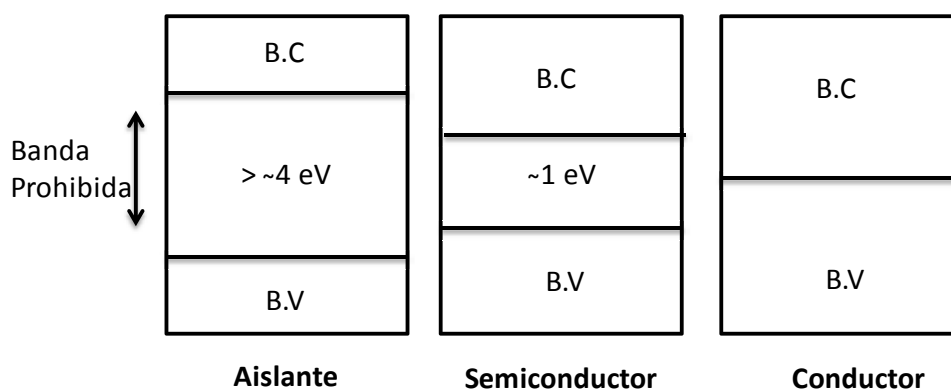
$$\varphi = \frac{2 \times \text{número de moléculas de H}_2 \text{ producidas}}{\text{número de fotones incidentes}} \times 100 \% \quad (\text{Ecuación 1.1})$$

### 1.3.1. Semiconductores

De acuerdo a la física del estado sólido, los semiconductores son materiales que tienen grupos de estados de energía llenos (BV) y de estados de energía vacíos (BC). Estas bandas están divididas por una pequeña zona en la que no es posible que permanezca un electrón por falta de estados de energía. A esta zona se le denomina banda prohibida o *band gap*. El tamaño de la banda prohibida determina la sensibilidad del semiconductor a la irradiación con una cierta longitud de onda (Ecuación 1.2). Además, define las características electrónicas del material.

$$\text{Energía de banda prohibida (eV)} = 1240/\lambda(\text{nm}) \quad (\text{Ecuación 1.2})$$

Tal como se muestra en la Figura 1.5, si el valor del *band gap* es mayor a 4 eV, el material es denominado dieléctrico (o aislante), y si es cercano o igual a cero se le denomina metal, en cualquier otra circunstancia se denomina semiconductor.<sup>20</sup>



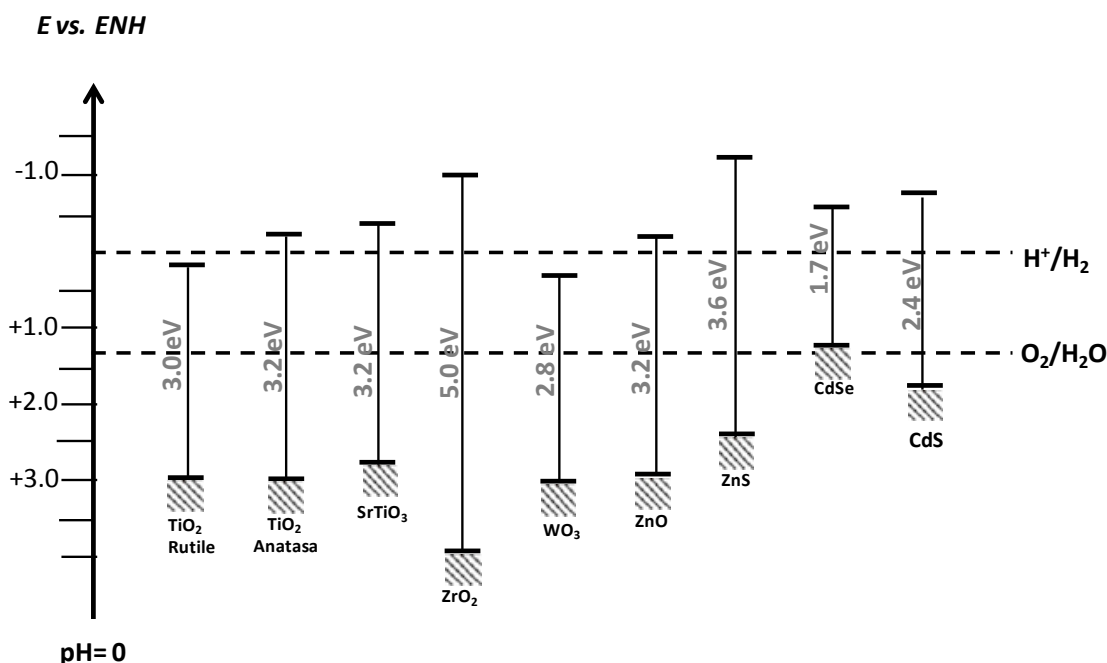
**Figura 1.5.** Esquema de las características electrónicas del material.

Por lo general, los semiconductores usados en la producción fotocatalítica de hidrógeno deben cumplir los siguientes requerimientos:

- El ancho de banda de energía prohibida mínimo ( $E_g$ ) requerido para la descomposición del agua a  $H_2$  y  $O_2$  es 1,23 eV. Aunque, si se consideran los requerimientos cinéticos en el proceso fotocatalítico, semiconductores que exhiban valores mayores a 2 y menores que 3 eV son más eficientes.<sup>21</sup>
- El borde de la banda de conducción debe ser más negativo que el potencial necesario para reducir los protones del agua a hidrógeno (0 V vs. NHE). A su vez la banda de valencia debe ser lo suficientemente positiva para oxidar el agua (1,23 V).
- El grado de cristalinidad del fotocatalizador es de gran importancia para este tipo de reacciones. Lo ideal es que se utilicen materiales con una alta estructura cristalina ya que los defectos en la red cristalina actúan como centros de recombinación de los pares  $e^-h^+$ .
- Tamaño de partícula pequeño: A menor tamaño de partícula las cargas fotogeneradas recorren una distancia menor desde el interior de la partícula hasta la superficie con lo que se disminuye la probabilidad de recombinación en la superficie del catalizador.

- Deben ser químicamente estables y resistentes a la fotocorrosión anódica y catódica para evitar que sufran cambios durante la irradiación. Además, de ser insolubles en agua.
- Disponibilidad a bajo coste.

Entre los tipos de semiconductores más utilizados se encuentran los óxidos y los sulfuros de metales de transición, ya que tienen un *band gap* adecuado que permiten promover reacciones químicas de interés medioambiental. En la Figura 1.6, se indica la posición energética de la banda prohibida de dichos semiconductores. En cierto modo, son muy pocos los semiconductores que sean estables y que al mismo tiempo tengan su respuesta espectral en el visible y presenten un adecuado potencial para la reducción de los protones del agua. Por consiguiente, el desarrollo de semiconductores que cumplan estos requerimientos es un desafío constante en este campo de la química.



**Figura 1.6.** Relación entre la estructura de banda de los semiconductores y los potenciales redox para la descomposición del agua.

Los materiales utilizados a lo largo de la tesis fueron:  $\text{TiO}_2$  ( $E_g$ : 3-3,2 eV),  $\text{CdS}$  ( $E_g$ : 2,4 eV),  $\text{WO}_3$  ( $E_g$ : 2,8 eV), y  $\text{ZnS}$  ( $E_g$ : 3,6 eV). A continuación, se describen las principales características e inconvenientes que presentan estos fotocatalizadores.

### 1.3.1.1. Dióxido de titanio

El  $\text{TiO}_2$  es un semiconductor que cristaliza en tres fases: anatasa, rutilo y brookita. No obstante, sólo la anatasa y el rutilo son consideradas fases fotoactivas para la generación de hidrógeno. La anatasa consiste en una estructura octaédrica y presenta un valor de energía de banda prohibida de 3,2 eV. En cambio, el rutilo ( $E_g=3,0$  eV) corresponde a una estructura tetragonal y es la fase más estable termodinámicamente. De acuerdo a la literatura, en la mayoría de los casos la fase anatasa ha resultado ser más eficiente en la producción de  $\text{H}_2$ .<sup>22</sup> Esta diferencia en la actividad fotocatalítica puede ser explicada teniendo en cuenta las estructuras electrónicas para cada material (Figura 1.7). Si bien ambas fases tienen la banda de valencia al mismo nivel, la fase anatasa tiene su banda de conducción 0,2 V por encima de la BC del rutilo lo que implica una mayor facilidad para la reducción de los protones del agua a hidrógeno.

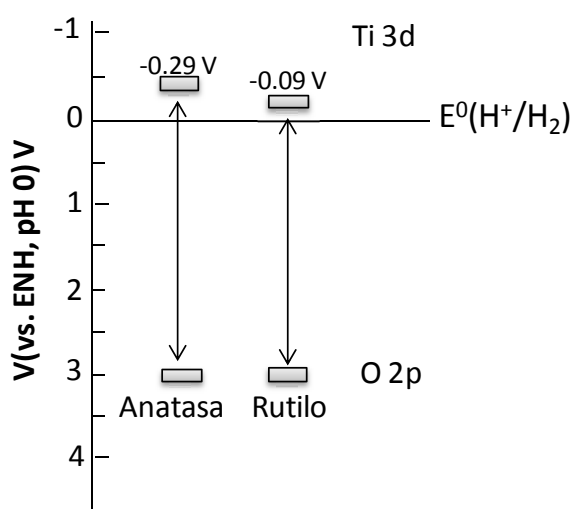


Figura 1.7. Estructura de bandas de anatasa y rutilo

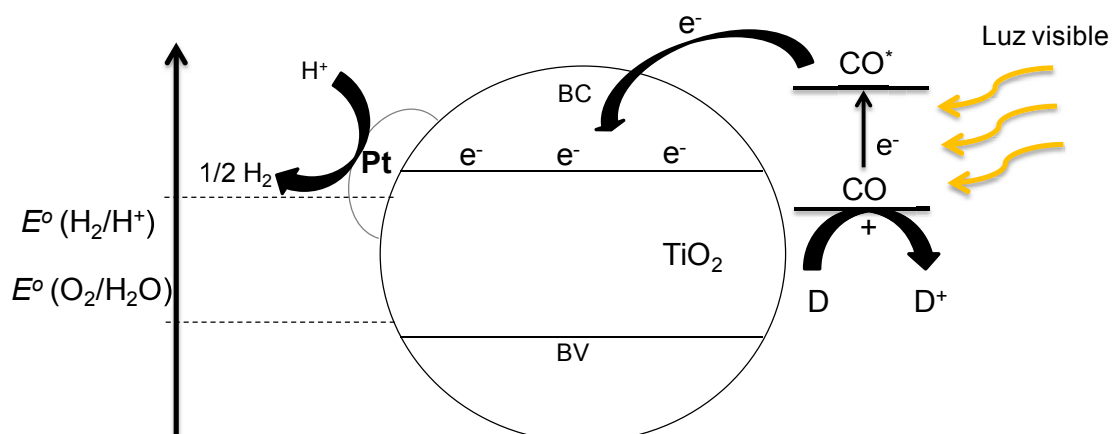
Ciertamente, el  $\text{TiO}_2$  es considerado como el catalizador idóneo para llevar a cabo reacciones fotocatalíticas, ya que es un semiconductor de banda ancha, barato y estable frente a la corrosión fotoquímica y química, siendo además inocuo para el medio ambiente (de hecho es usado como pigmento blanco en pinturas y en cremas solares). Sin embargo, con vistas a una aplicación industrial de generación de hidrógeno con irradiación solar, este material presenta una gran desventaja: su rango de absorción se encuentra en la región del ultravioleta cercano (UVA). Puesto que el ultravioleta solo equivale al ~5% del espectro solar electromagnético (véase más adelante Figura 1.9), es necesario modificar su estructura para promover su absorción hacia la región visible, y así tener un mayor aprovechamiento del espectro solar. Esto puede lograrse por medio del dopaje con metales e impurezas no metálicas o por medio del acoplamiento con semiconductores de banda prohibida pequeña y de la sensibilización con colorantes orgánicos.

El dopaje con cationes crea niveles energéticos dentro del ancho de banda prohibida del  $\text{TiO}_2$ . Estas impurezas actúan como centros de absorción visible pero también pueden actuar como centros de recombinación. Esto quiere decir que no siempre se mejora la actividad fotocatalítica. Por esta razón, es necesario optimizar la concentración del dopante y su distribución. Los iones metálicos más usados en el dopaje son principalmente metales de transición (V, Cr, Fe, Co, In y Mo) y algunos metales lantánidos (La, Ce, Sm).<sup>23</sup>

De modo similar el dopaje con aniones también ha mostrado resultados positivos en la mejora de la respuesta espectral del  $\text{TiO}_2$  a la región visible. Además, este tipo de dopaje genera un menor número de centros de recombinación. Los aniones (N, C, S, F y B) se utilizan para sustituir los átomos de oxígeno de la red cristalina del  $\text{TiO}_2$ . Como resultado, la mezcla de niveles O 2p y estados p del agente dopante desplaza la banda de valencia hacia arriba, con lo que se reduce el *band gap* del  $\text{TiO}_2$  mientras que su BC permanece intacta. El dopaje, tanto con cationes o aniones, se puede llevar a cabo mediante métodos de química húmeda, tratamientos a altas temperaturas, y técnicas de implantación de iones.<sup>24</sup>

Por otra parte, el acoplamiento del  $\text{TiO}_2$  con semiconductores de banda prohibida pequeña permite la activación del sistema fotocatalítico con luz visible. Es decir, cuando el semiconductor es irradiado con luz visible, los electrones fotogenerados son transferidos al  $\text{TiO}_2$  gracias a que su nivel de la BC es mucho más negativo que el del  $\text{TiO}_2$  mientras que los  $\text{h}^+$  permanecen en dicho semiconductor. Así pues, los electrones fotoinducidos que se acumulan en la BC del  $\text{TiO}_2$  reducen los  $\text{H}^+$  a  $\text{H}_2$ . Sin embargo, para que ocurra la transferencia electrónica es necesario que la diferencia entre la BC del semiconductor y del  $\text{TiO}_2$  sea lo suficientemente grande para superar la resistencia interfacial. En resumen, el  $\text{TiO}_2$  sólo actúa como un co-catalizador que permite incrementar la separación de las cargas. Los semiconductores de banda prohibida pequeña más usados para esta configuración son los sulfuros, como el  $\text{CdS}$ .<sup>25</sup>

Por otra lado, los colorantes orgánicos (CO) usados para la sensibilización del  $\text{TiO}_2$  en el visible cumplen la misma función que los semiconductores de banda prohibida pequeña descritos en el proceso anterior. Tal como se muestra en la Figura 1.8, una vez irradiado el colorante, los electrones generados son transferidos al  $\text{TiO}_2$  mientras que los huecos formados en el colorante son reducidos por un agente de sacrificio (denominado en la Figura 1.8 con la letra D) para regenerar el colorante y de esta forma mantener la reacción total. Por lo cual, el CO debe ser lo suficientemente estable para resistir el ataque por los  $\text{h}^+$  fotogenerados.



**Figura 1.8.** Producción fotocatalítica de hidrógeno usando  $\text{TiO}_2$  sensibilizado con un colorante orgánico.

Los colorantes son enlazados a la superficie del  $\text{TiO}_2$  a través de grupos funcionales por medio de enlaces covalentes, interacciones electrostáticas, puentes de hidrógeno y fuerzas de van der Waals. Por lo general, los colorantes usados son complejos de metales de transición, como  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  y los agentes de sacrificio más comunes son el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y la trietanolamina. Actualmente, esta configuración es ampliamente empleada en celdas solares.<sup>26</sup>

### 1.3.1.2. Sulfuro de cadmio

El CdS es un importante semiconductor que tiene un extenso campo de aplicación, es usado en: diodos emisores de luz, celdas solares, transistores de películas finas, etc. Su estructura cristalina presenta dos fases: cúbica centrada en las caras y hexagonal. También, es un candidato potencial como fotocatalizador, gracias a que es activo bajo irradiación con luz visible y a que tiene una adecuada posición de sus bandas de conducción y de valencia, que permiten tanto la oxidación como la reducción del agua. No obstante, al igual que todos los semiconductores de sulfuro, exhibe un gran inconveniente: tiende a oxidarse por los huecos generados en la fotorreacción, tal como se muestra a continuación:





Esto, indudablemente, limita su aplicabilidad a gran escala. No obstante, esta fotocorrosión anódica puede ser solucionada si se añaden mezclas de agentes reductores ( $\text{Na}_2\text{S}$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) en gran concentración al sistema en disolución. Tal como se muestra en las reacciones 1.7 y 1.8 los iones de sulfuro ( $\text{S}^{2-}$ ) reaccionan con los huecos para formar azufre, el cual es disuelto por el  $\text{SO}_3^{2-}$  y convertido a  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Como resultado se suprime el efecto perjudicial de la deposición del azufre formado sobre el CdS. Además, la foto-oxidación de los iones sulfuro del agente reductor está más favorecida, termodinámicamente y cinéticamente, que la oxidación de los aniones de sulfuro pertenecientes a la red del semiconductor.<sup>27</sup>



También es posible mejorar la eficiencia y estabilidad del CdS si se combina con otros semiconductores de banda ancha ( $\text{TiO}_2$ , ZnS, ZnO ó  $\text{LaMnO}_3$ ). Por ejemplo, cuando el ZnS se mezcla con el CdS, la eficiencia de generación de hidrógeno es incrementada, ya que el ZnS tiene el borde de la banda de conducción mucho más negativo que el del CdS. De esta manera, el composite final tiene una mayor facilidad para la reducción de los protones a hidrógeno.

### 1.3.1.3. Sulfuro de zinc

El ZnS es un semiconductor de banda ancha que presenta dos estructuras cristalinas: esfalerita cúbica y hexagonal wurtzita. Además, ha sido utilizado en numerosos dispositivos ópticos, tales como: pantallas planas, diodos emisores de luz ultravioleta y en electroluminiscencia de películas delgadas.<sup>28</sup> Otro aspecto interesante del ZnS es que muestra una alta actividad fotocatalítica sin necesidad de usar co-catalizadores. Por esta razón, es considerado un catalizador atractivo para preparar composites y soluciones sólidas<sup>29</sup> o para la evolución de hidrógeno (dopado con cationes) a partir de soluciones acuosas de  $\text{S}^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ .

#### **1.3.1.4. Óxido de tungsteno**

El  $\text{WO}_3$  es otro material de gran interés fotocatalítico, gracias a que exhibe estabilidad química y fotoelectroquímica en un amplio rango de pH y además es químicamente inerte. También, al igual que el CdS, éste fotocatalizador presenta sensibilidad a la luz visible. Sin embargo, debido a que tiene un bajo nivel de la banda de conducción este semiconductor no es activo para la producción de hidrógeno. No obstante, es empleado extensamente en la configuración de esquema Z para la evolución de oxígeno en presencia de  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Fe}^{3+}$  o en composites para la degradación de compuestos orgánicos.<sup>30</sup>

#### **1.3.2. Radiación solar**

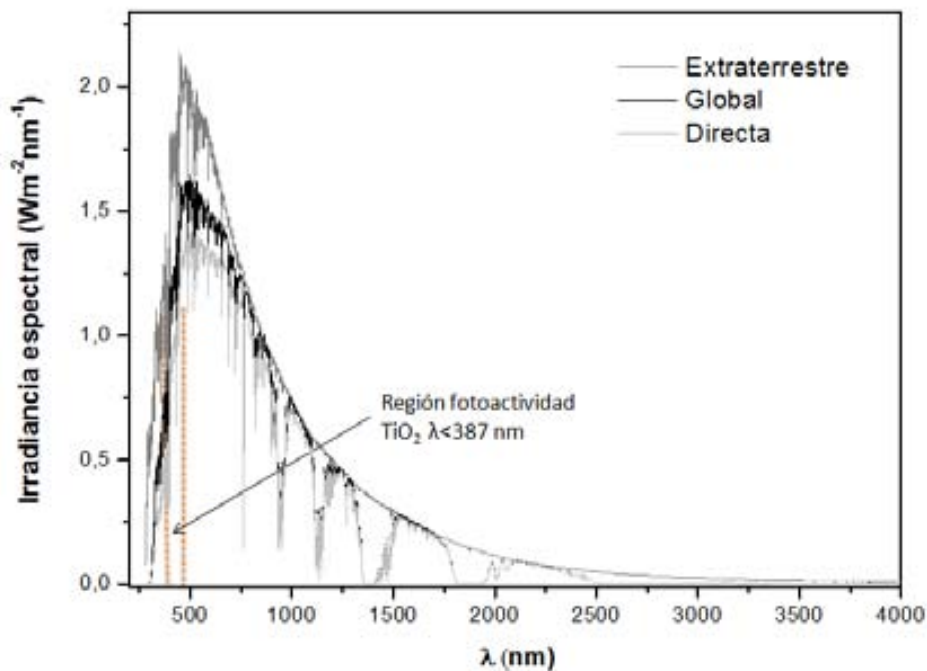
Puesto que los semiconductores empleados en esta tesis doctoral fueron irradiados con luz solar, a continuación se detallan las características principales de esta fuente de energía renovable.

La energía proveniente del sol es el recurso energético natural más abundante del planeta. De hecho, anualmente la tierra recibe una potencia de  $1,5 \times 10^{18}$  kWh, lo que equivaldría a casi 28.000 veces la consumida en el mundo en ese mismo periodo de tiempo. No obstante, la radiación solar que alcanza la superficie de la tierra varía significativamente, debido a factores como: condiciones atmosféricas, contenido de aerosoles, condiciones de la capa de ozono, hora del día, distancia entre la tierra y el sol y la actividad solar.

La radiación global es la suma de la radiación directa y difusa. La radiación directa es la que llega directamente desde el sol a la superficie de la tierra, sin ser absorbida ni dispersada y la radiación difusa es la luz solar que antes de llegar a la tierra es dispersada por moléculas y partículas en la atmósfera. Por ejemplo, cuando el cielo está despejado y el sol está muy alto, la radiación directa conforma aproximadamente el 85% de la radiación solar que llega a la tierra mientras que la

radiación difusa alcanza aproximadamente el 15%. A medida que el sol se pone más bajo, el porcentaje de radiación difusa se incrementa hasta llegar al 40% (cuando el sol se encuentra a  $10^\circ$  sobre el horizonte). Contrariamente, en días nublados la radiación difusa es casi el 100% de la radiación solar.

En representación de lo anterior, en la Figura 1.9 se muestra el espectro de radiación solar total donde se pueden apreciar las diferencias típicas entre la radiación global y la directa. Además, se evidencia que los componentes mayoritarios del espectro solar son el visible (380-720 nm) y el infrarrojo (720-4.000 nm), notándose claramente la escasez del componente ultravioleta (280-380 nm). De ahí el gran interés de usar materiales activos en el visible que permitan un mayor aprovechamiento de la radiación solar.



**Figura 1.9.** Espectro de la radiación solar total. Estas curvas representadas provienen de los datos estándar de la American Society for Testing and Material (ASTM) para una radiación directa con una masa de aire (MA) de 1,5 y una radiación global para una inclinación de  $37^\circ$  con respecto al horizontal, también con una MA de 1,5.<sup>31</sup>

#### **1.4. DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA TESIS**

Esta tesis se encuentra dentro de las líneas de investigación del grupo de Fotocatálisis y Química Verde del departamento de Química de la Universidad Autónoma de Barcelona.

Como se mencionó anteriormente, es imprescindible una transición del uso de combustibles fósiles a sistemas energéticos basados en recursos renovables. Por esta razón, la presente memoria tiene como fin contribuir al campo de la generación de hidrógeno mediante la fotocatalisis heterogénea usando exclusivamente luz visible y compuestos derivados de la biomasa, como son el ácido fórmico y el glicerol.

Entre los sistemas fotocatalíticos estudiados se encuentran:

- $\text{TiO}_2$  dopado con nitrógeno para promover su absorción en el visible.
- Un composite de CdS combinado con  $\text{WO}_3$  que permita la inyección de cargas de un semiconductor a otro, para obtener una mayor separación de cargas al reducir la recombinación de pares electrón-hueco. Dado que el  $\text{WO}_3$  es un buen oxidante, sobre la superficie del mismo se llevaría a cabo el proceso de oxidación del agente sacrificial, y supuestamente cedería sus electrones fotoexcitados a la banda de valencia del CdS, con lo que además disminuiría la fotocorrosión de éste.
- Finalmente, un composite de CdS y ZnS, que gracias a la alta posición de su BC, permita incrementar la eficiencia fotocatalítica de generación de hidrógeno.

# Capítulo 2

---

## OBJETIVOS



## 2. OBJETIVOS

En base a lo expuesto en la introducción, el objetivo principal de la tesis es estudiar la generación de hidrógeno a partir de la irradiación con luz visible de partículas de diferentes fotocatalizadores suspendidas en disoluciones acuosas orgánicas. Los objetivos específicos de la tesis se detallan a continuación:

- Preparación de fotocatalizadores con diferentes configuraciones basadas en las siguientes estrategias:
  - Dopaje de los catalizadores para aumentar su absorción de fotones en el visible.
  - Creación de uniones Schottky por deposición de un metal de transición en la superficie del catalizador para separar espacialmente los portadores de carga y evitar la recombinación de los mismos.
  - Preparación de composites por acoplamiento de dos catalizadores con diferentes posiciones energéticas de banda de conducción y de valencia adecuados que permitan incrementar la separación de las cargas fotogeneradas y disminuir la recombinación.
  
- Caracterización de los catalizadores sintetizados a partir de las siguientes técnicas: difracción de rayos X, espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis, análisis de área superficial, microscopia electrónica de barrido y de transmisión, y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.
  
- Estudio de la eficiencia fotocatalítica de los semiconductores preparados, a través de experimentos de generación de hidrógeno utilizando diferentes compuestos orgánicos como donadores de electrones.
  
- Estudio de la estabilidad de los catalizadores en la generación de hidrógeno, y de la viabilidad de su reutilización en varios ciclos fotocatalíticos.

- Optimización de los parámetros experimentales que influyen en el proceso fotocatalítico de generación de hidrógeno, como los parámetros de síntesis del catalizador, la dosis de catalizador por experimento, el tipo y concentración del agente sacrificial utilizado, o el pH de la reacción.
  
- Estudio de la validez de la técnica a una escala mayor. Para ello se utilizará, por primera vez, una planta piloto diseñada especialmente para este propósito en las instalaciones de la Plataforma Solar de Almería (PSA). Estos experimentos se llevarán a cabo con los sistemas fotocatalíticos que presenten una mejor eficiencia de generación de hidrógeno durante los experimentos de laboratorio



# Capítulo 3

---

**EXPERIMENTAL**



### 3. EXPERIMENTAL

#### 3.1. PRODUCTOS QUÍMICOS

Los productos químicos utilizados a lo largo de la tesis se detallan en la Tabla 3.1, el agua utilizada para preparar las soluciones fue de grado mili-Q (18,5  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 25°C).

**Tabla 3.1.** Productos químicos utilizados.

Producto químico	Estructura	Características	Fabricante
Ácido clorhídrico	HCl	Pureza ACS 37% PM=46,07 g·mol <sup>-1</sup>	Sigma-Aldrich
Ácido fórmico	HCOOH	Pureza 98% PM=46,03 g·mol <sup>-1</sup>	Panreac
Ácido hexacloroplatínico	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	Pureza 99,995% PM=409,81 g·mol <sup>-1</sup>	Sigma-Aldrich
Ácido oxálico	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Pureza ACS PM= 90,03 g·mol <sup>-1</sup>	Probus
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Pureza 96% PM=98,08 g·mol <sup>-1</sup>	Panreac
Citrato de amonio dibásico	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	Pureza ≥ 99% PM= 226,19 g·mol <sup>-1</sup>	Fluka
Dióxido de titanio	TiO <sub>2</sub>	Pureza 99,5% PM=79,87 g·mol <sup>-1</sup>	Degussa P-25
Dióxido de titanio 100% anatasa	TiO <sub>2</sub>	Pureza 99,7%	Sigma-Aldrich
Etanol absoluto	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	Pureza 99,5% PM=46,07 g·mol <sup>-1</sup>	Panreac
Glicerol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	Pureza ≥ 99% PM=92,09 g·mol <sup>-1</sup>	Sigma-Aldrich
Hidróxido de sodio	NaOH	PM=40,00 g·mol <sup>-1</sup>	Merck
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	Pureza ≥ 99% PM=32,04 g·mol <sup>-1</sup>	Sigma-Aldrich
Nitrato de amonio	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Pureza 99% PM=80,00 g·mol <sup>-1</sup>	Panreac
Nitrito de sodio	NaNO <sub>2</sub>	Pureza ACS ≥ 97% PM=69,00 g·mol <sup>-1</sup>	Sigma-Aldrich
Óxido de rutenio	RuO <sub>2</sub>	Pureza ≥ 99,9% PM=133,07 g·mol <sup>-1</sup>	Alfa aesar
Óxido de tungsteno	WO <sub>3</sub>	PM= 231,84 g·mol <sup>-1</sup>	Merck

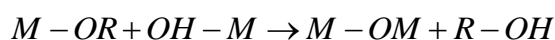
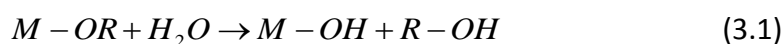
Producto químico	Estructura	Características	Fabricante
Peróxido de hidrógeno	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Pureza ≥ 30% PM=34, g·mol <sup>-1</sup>	Sigma-Aldrich
Sulfato de cadmio	CdSO <sub>4</sub>	Pureza ACS ≥ 99% PM=80,00 g·mol <sup>-1</sup>	Sigma-Aldrich
Sulfuro de amonio	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	Solución al 10% p/v PM= 68,15 g·mol <sup>-1</sup>	Panreac
Sulfuro de cadmio	CdS	PM=144,5 g·mol <sup>-1</sup>	Sigma-Aldrich
Sulfuro de zinc	ZnS	Pureza 99,99% PM= 97,47 g·mol <sup>-1</sup>	Sigma-Aldrich
Tetraisopropoxido de titanio	Ti[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	Pureza 97% PM= 284,3 g·mol <sup>-1</sup>	Sigma-Aldrich
Tungsteno metálico	W	Pureza 99,95% (bases de metales) PM= 183,84 g·mol <sup>-1</sup>	Alfa aesar
Urea	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	PM=60,06 g·mol <sup>-1</sup>	Panreac

### 3.2. SÍNTESIS DE LOS FOTOCATALIZADORES

Los materiales sintetizados fueron los siguientes: dos muestras diferentes de TiO<sub>2</sub> dopadas con N obtenidas a partir de un precursor de titanio por el método sol-gel, y de la modificación de TiO<sub>2</sub> comercial (Degussa P25), en ambos casos empleando urea ó NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> como agentes dopantes. El CdS fue obtenido por dos métodos: precipitación y por medio de la calcinación de CdS comercial a alta temperatura. El WO<sub>3</sub> fue sintetizado a partir de la oxidación del tungsteno metálico.<sup>32</sup> Los composites de CdS-WO<sub>3</sub> y CdS-ZnS fueron preparados por precipitación y mediante la calcinación directa de las muestras en polvo a alta temperatura. En el apéndice B se describe el significado de la nomenclatura dada a cada una de las configuraciones de catalizadores preparadas. A continuación se explica detalladamente el procedimiento de preparación de todos los fotocatalizadores.

### 3.2.1. Preparación del TiO<sub>2</sub> dopado por el método sol-gel

El método Sol-Gel es un método químico que permite obtener materiales cerámicos y vítreos a partir de sales inorgánicas o compuestos organometálicos (alcóxidos metálicos).<sup>33</sup> Este proceso se inicia con la preparación de una solución de varios reactivos los cuales sufren reacciones de hidrólisis (reacción 3.1) y condensación (reacción 3.2) en presencia de catalizadores ácidos o básicos que aumentan su velocidad. Cuando se forman suficientes enlaces interconectados M-O-M (M=metal) la fase generada se comporta como un colectivo de partículas coloidales, produciendo una suspensión denominada “sol”. Las reacciones de hidrólisis y condensación son las siguientes:



A medida que se va evaporando el solvente, este “sol” aumenta su viscosidad y las especies presentes allí van creciendo y se van uniendo unas a otras hasta formar una red sólida tridimensional. Este material sólido es denominado “gel”.<sup>34</sup> Una vez obtenido este sólido viscoso se le realiza un tratamiento térmico para provocar la aglomeración entre partículas. Esta etapa es muy importante en las propiedades finales del material obtenido.

La metodología llevada a cabo fue el siguiente: la síntesis del TiO<sub>2</sub> dopado por el método sol-gel se inició con la preparación de la solución en atmósfera inerte de nitrógeno para evitar la rápida hidrólisis del precursor, que en este caso fue tetraisopropóxido de titanio. Primero, 2 mL de este precursor se disolvieron en 28,6 mL de etanol absoluto. Posteriormente, a la disolución anterior se añadieron 162 µL de HCl disueltos en 226 µL de H<sub>2</sub>O (este ácido fue usado como catalizador). Después, 0,120 g de urea (ó 0,161 g de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) diluidos en 500 µL de agua destilada fueron

adicionados a la mezcla. La solución obtenida se mantuvo en agitación durante 24 horas para dar lugar a las reacciones de hidrólisis y condensación, y finalmente, obtener el gel. A continuación, este gel se calentó en una estufa a 100°C para secar el material y evaporar completamente el solvente. Por último, el polvo obtenido se llevó a una mufla y se sinterizó, siguiendo una rampa de temperatura (aumentando 50°C cada 5 minutos) hasta alcanzar 450°C y se mantuvo a esa temperatura durante 30 minutos para provocar la cristalización y obtención del producto final.

### **3.2.2. Dopaje del TiO<sub>2</sub> Degussa P25**

El dopaje del TiO<sub>2</sub> comercial se llevó a cabo de la siguiente manera: 2,5 g de TiO<sub>2</sub>-P25 fueron macerados con 5,0 g de urea (ó 6,6 gr de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) hasta obtener una mezcla uniforme. Posteriormente, esta mezcla fue suspendida en 30 mL de agua destilada y llevada a un baño ultrasónico por 30 minutos. Después, la suspensión fue puesta en una estufa a 100°C hasta la eliminación completa del agua. Finalmente, el polvo obtenido fue puesto en una mufla con una rampa de temperatura (aumentando 50°C cada 5 minutos) hasta llegar a 400°C y se mantuvo a esa temperatura durante 30-50 minutos hasta que desapareciera el color marrón oscuro.

### **3.2.3. Preparación del CdS**

Dos muestras diferentes de CdS fueron preparadas de la siguiente manera: El CdS comercial fue calcinado a 650°C (rampa de temperatura: 50°C cada 5 minutos) en atmósfera de N<sub>2</sub> para evitar la oxidación del CdS. La otra muestra de CdS fue obtenida por un método de precipitación. En el cual 4,9 mL de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S (solución al 10% p/v) fueron adicionados gota a gota a 1,5 g de CdSO<sub>4</sub> bajo agitación vigorosa para provocar la precipitación del CdS. Esta suspensión se mantuvo en agitación durante 24 horas. Luego, se filtró y se lavó varias veces con H<sub>2</sub>O destilada. Finalmente, el precipitado obtenido se secó en una estufa a 30°C y finalmente se calcinó a 650°C bajo las mismas condiciones que el CdS comercial.

### **3.2.4. Preparación del $WO_3$ e impregnación con $RuO_2$**

El óxido de tungsteno se preparó de la siguiente manera: 6,21 g de W metálico se disolvieron en 100 mL de peróxido de hidrogeno y se agitaron hasta que se logró la oxidación completa del W metálico (coloración blanca). Después, la suspensión obtenida se evaporó en un plato caliente a 150°C. El polvo blanco remanente corresponde al ácido peroxotúngstico, el cual se disolvió en 100 mL de agua caliente y se mantuvo a 70°C durante toda la noche. Finalmente, se obtuvo un polvo de color naranja, el cual se calentó a 450°C con una rampa de temperatura (50°C/5 min) y se mantuvo a esa temperatura durante 30 min.

El procedimiento de impregnación del  $WO_3$  con un 5% de  $RuO_2$  fue el siguiente: 0,025 g de  $RuO_2$  se mezclaron con 0,5 g de  $WO_3$ , esta mezcla se suspendió en  $H_2O$  caliente y se llevó a un baño ultrasónico durante 30 min. Luego, se calentó en la estufa a 100°C hasta evaporar completamente el  $H_2O$  y, después, el polvo oscuro resultante se sinterizó a una temperatura de 400°C por 3 horas en una mufla.

### **3.2.5. Preparación de los composites: $CdS/WO_3$ y $CdS+WO_3$**

Dos composites de  $CdS$  y  $WO_3$  fueron preparados de la siguiente manera: el primero de ellos consistía en la mezcla de 1 g de  $CdS$  (precipitación) con 1 g de  $WO_3$ . Posteriormente, esta mezcla fue sinterizada a 700°C (rampa de temperatura: 50°C cada 5 minutos) en atmosfera de  $N_2$ , este composite fue denominado  $CdS+WO_3$ .

El otro composite fue preparado por precipitación: 1,5 g de  $CdSO_4$  se disolvieron en 10 mL de  $H_2O$ , luego se añadió 1 g de  $WO_3$  y esta suspensión fue agitada durante 30 minutos aproximadamente. Después, 4,9 mL de  $(NH_4)_2S$  (solución al 10% p/v) se adicionaron gota a gota a la disolución anterior, esta suspensión se agitó durante 24 horas. A continuación, se filtró y se lavó con agua destilada. Finalmente, se secó a 30°C y luego se sinterizó a 700°C (rampa de temperatura: 50°C cada 5 minutos) en presencia de  $N_2$ , para diferenciarlo del anterior se nombró  $CdS/WO_3$ .

Asimismo, con el fin de evaluar la actividad fotocatalítica de los composites en presencia de Pt y RuO<sub>2</sub> se prepararon las siguientes configuraciones: CdS/(WO<sub>3</sub>/Pt) CdS/(WO<sub>3</sub>/RuO<sub>2</sub>), Pt/(CdS/(WO<sub>3</sub>/RuO<sub>2</sub>)), Pt/CdS+WO<sub>3</sub>, Pt/CdS+WO<sub>3</sub>/RuO<sub>2</sub> y Pt/CdS+WO<sub>3</sub>/Pt.

### **3.2.6. Preparación de los composites: CdS/ZnS y CdS+ZnS**

Los composites de CdS y ZnS se prepararon siguiendo el procedimiento anteriormente descrito en la sección 3.2.5 para los composites de CdS+WO<sub>3</sub> y CdS/WO<sub>3</sub>, excepto que el WO<sub>3</sub> fue reemplazado por el ZnS.

### **3.2.7. Platinización de los fotocatalizadores**

El depósito de platino en la superficie de los catalizadores se llevó a cabo mediante la reducción de un precursor de platino con citrato de amonio.<sup>35</sup> El procedimiento fue el siguiente: 30 mg de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> se disolvieron en 120 mL de agua destilada, seguido por la adición de 30 mL de una disolución de citrato de amonio al 1%. Posteriormente, a la suspensión de platino resultante se le añadió 1 g del fotocatalizador, y la mezcla fue puesta en reflujo durante 4 horas. Finalmente, esta suspensión platinizada fue filtrada y lavada varias veces con H<sub>2</sub>O destilada. Una coloración oscura en la suspensión fue observada claramente después del reflujo, evidenciando los depósitos de Pt en la superficie de los semiconductores.

## **3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

La preparación de fotocatalizadores es un proceso interactivo que involucra la retroalimentación con la caracterización de éstos, a través del empleo de métodos y técnicas instrumentales adecuadas, relacionadas con la determinación de la estructura, el tipo de fase existente, el tamaño de cristal, el área superficial y las propiedades morfológicas y ópticas. A continuación se describen las técnicas de caracterización utilizadas en esta tesis doctoral que permitieron, en la mayoría de los



casos, esclarecer las diferencias encontradas en la actividad fotocatalítica de los catalizadores estudiados.

### **3.3.1. Difracción de rayos X (DRX)**

La técnica de difracción de rayos X permitió identificar la fase cristalina existente en las muestras sintetizadas. Los patrones de difracción se obtuvieron mediante un difractómetro de rayos X (Philips X-pert), con radiación  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ). Las mediciones correspondientes a las muestras de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  sintetizadas se hicieron en el rango  $2\theta$  de  $22^\circ$  a  $30^\circ$  con un tamaño de paso de  $0,05^\circ$  y un tiempo de 10 segundos por cada paso. Para los demás fotocatalizadores se hicieron en un intervalo  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $70^\circ$ , con un tamaño de paso de  $0,03^\circ$  y un tiempo de 10 segundos por cada paso.

Dado que el difractograma de un material es característico de la disposición u ordenamiento de los átomos que lo componen, la señal de difracción emitida por un sólido cristalino es una huella de su estructura, y la intensidad de las líneas de difracción es función de la concentración de las diferentes fases cristalinas.<sup>36</sup> Por lo tanto, comparando estos difractogramas experimentales con los patrones de difracción registrados en la base de datos Powder Diffraction File versión 2.2 (PDF-2 Release 2001) se llevó a cabo la identificación de las fases cristalinas existentes en cada una de las muestras.

### **3.3.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X**

La técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X fue empleada para investigar el estado del nitrógeno en la superficie de las muestras de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  con el fin de esclarecer si el nitrógeno presente en la red del  $\text{TiO}_2$  correspondía a una energía de enlace característica de un dopaje intersticial o sustitucional. El equipo utilizado fue un Physical Electronics (PHI 5500 Multitechnique System), con una fuente de radiación de rayos X  $\text{Al K}\alpha$  a 1.486,6 eV.

### **3.3.3. Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis**

La espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis permitió estimar el ancho de banda prohibida de los semiconductores sólidos a través de sus espectros de absorción. Los espectrofotómetros utilizados fueron un Perking Elmer UVCSS Lambda Series (para las muestras de  $\text{TiO}_2\text{-N}$ ) y un UV-3600 Shimadzu para los demás catalizadores ( $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CdS}/\text{WO}_3$  y  $\text{CdS}/\text{ZnS}$ ). Como muestra de referencia se utilizó  $\text{BaSO}_4$  (compuesto que no presenta absorción de luz en el rango de longitud de onda utilizado). El intervalo de longitud de onda utilizada fue de 300 a 700 nm.

### **3.3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

El estudio morfológico de la superficie de los fotocatalizadores se llevó a cabo mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizando un microscopio equipado con un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (EDX) (Zeiss evo MA10) que permitió identificar qué elementos se encontraban en diferentes partes de la muestra. Las muestras fueron cubiertas con una capa delgada de Au antes de su análisis para ayudar a que la superficie de estas fuera homogénea y conductora. Además, este recubrimiento inhibe la carga y reduce el daño térmico del material.

### **3.3.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

El estudio morfológico y de tamaño de partícula de los materiales se llevó a cabo mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM), utilizando un microscopio JEOL JEM-1400. Las muestras fueron preparadas suspendiendo las partículas en etanol y sometiénolas a un baño ultrasónico por 5 minutos para ayudar a la dispersión de éstas en el solvente. Posteriormente, se puso una gota de 5  $\mu\text{l}$  sobre una rejilla de cobre y se secó al aire.

### **3.3.6. Análisis del área superficial (BET)**

La determinación del área superficial de los materiales se llevó a cabo mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET), utilizando un equipo Micromeritics, ASAP 2020 V3H, en el cual se realizó la fisisorción con N<sub>2</sub>. Antes del análisis, las muestras fueron tratadas térmicamente al vacío a 120°C durante 10 horas con el fin de desgasificarlas y eliminar la humedad.

## **3.4. MONTAJE EXPERIMENTAL**

### **3.4.1. Reactores fotocatalíticos**

Dos sistemas de reacción fueron empleados para la generación fotocatalítica de hidrógeno; uno consistía en un reactor cilíndrico de 2250 mL (o 200 mL) de capacidad diseñado para los experimentos a nivel de laboratorio y el otro reactor utilizado fue un Colector Parabólico compuesto (CPC) solar (planta piloto) que se encontraba en las instalaciones de la PSA perteneciente al CIEMAT (Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas).

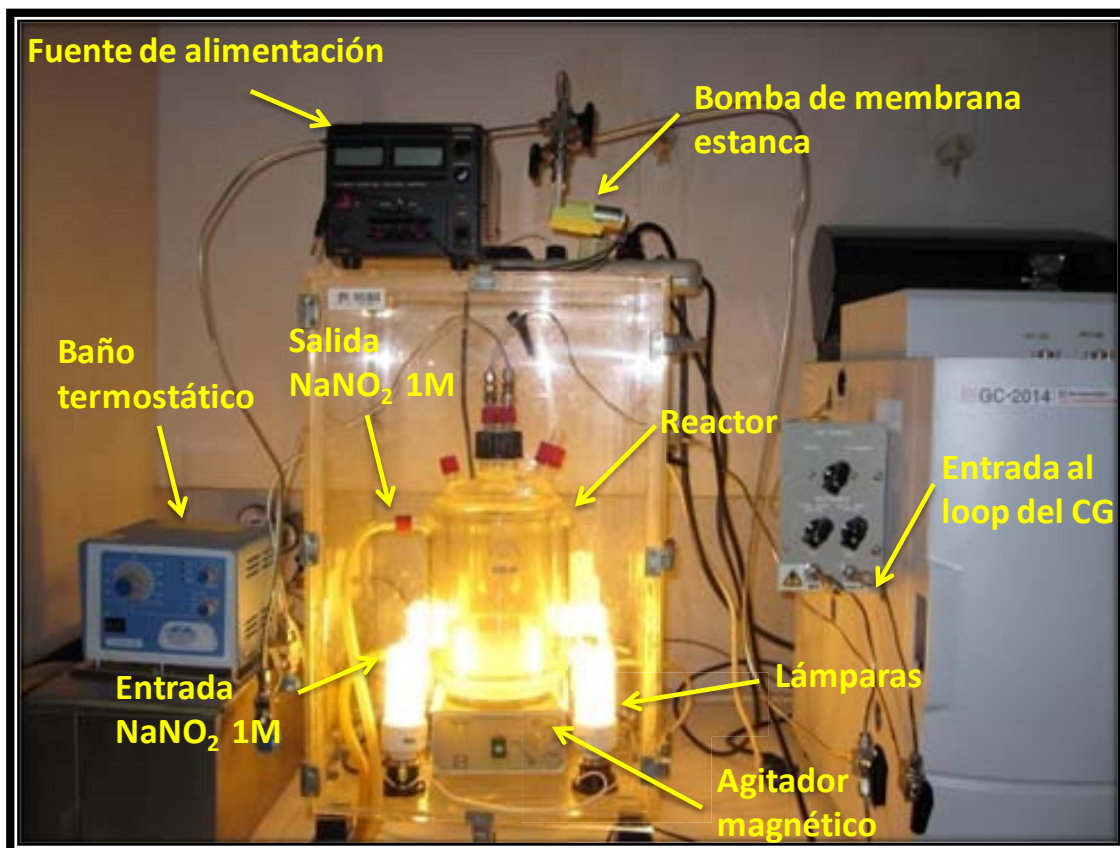
#### **3.4.1.1. Reactores fotocatalíticos a escala de laboratorio**

La generación fotocatalítica de hidrógeno se llevó a cabo en un reactor cilíndrico. En el caso de los catalizadores de TiO<sub>2</sub>-N se utilizó un reactor de 2250 L de capacidad y para las pruebas con los demás fotocatalizadores se empleó un reactor con las mismas características pero de una capacidad menor (200 mL). La Figura 3.1 muestra el montaje experimental utilizado, el cual consta de las siguientes partes:

- Un reactor cilíndrico de vidrio Pyrex de 2250 mL (ó 200 mL) de capacidad, que tiene una doble pared para permitir la recirculación de una disolución de NaNO<sub>2</sub> 1M (filtro de  $\lambda < 390\text{nm}$ ) ó H<sub>2</sub>O (en caso de usar lámparas UV) para

mantener una temperatura de trabajo de  $25^{\circ}\text{C} \pm 1$ , que además está equipado con una entrada y salida de gas, y una llave para tomar muestra líquida.

- Cuatro portalámparas ubicados alrededor del reactor que se utilizaban para colocar cuatro lámparas fluorescentes compactas de 15 W o bien cuatro lámparas de luz negra de 25 W que proveían radiación visible o ultravioleta, respectivamente.
- Un agitador magnético que mantenía las partículas del semiconductor en suspensión.
- Un baño termostático (Tectron Bio) que permitía la recirculación del líquido para evitar el calentamiento del reactor durante la irradiación.
- Una bomba de membrana estanca (Enamoto CM-15-6) que estaba conectada a una fuente de alimentación (Blausonic 0-30V 2,5 A DC). Esta permitía la recirculación de la fase gaseosa producida dentro del reactor hacia una válvula de seis puertas con un loop de 2 mL para la inyección de la muestra al cromatógrafo de gases (CG).



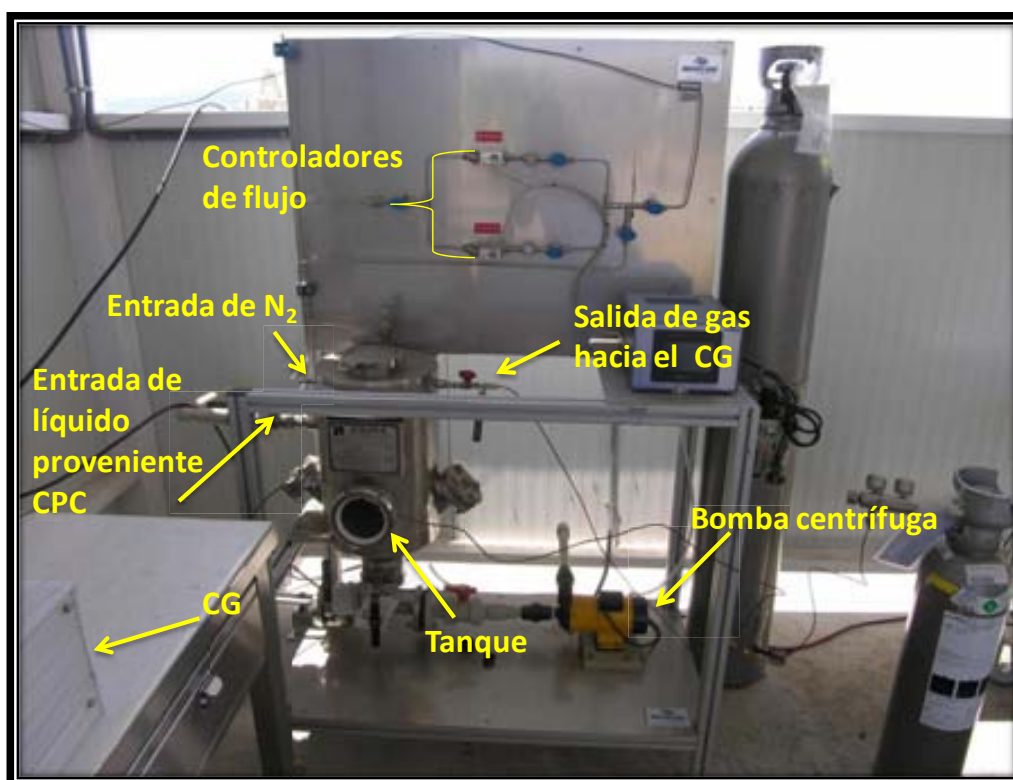
**Figura 3.1.** Reactor utilizado en el laboratorio para la producción de hidrógeno bajo irradiación con luz visible o ultravioleta.

#### 3.4.1.2. Reactor fotocatalítico a escala de planta piloto

Las muestras que mostraron una mayor eficiencia fotocatalítica de generación de hidrógeno fueron probadas en una planta piloto diseñada en parte por nuestro grupo en la UAB, y que posteriormente fue ensamblada en la PSA con uno de los colectores solares tipo CPC que se utilizan corrientemente allí. Este centro de investigación tiene una amplia experiencia en el uso de reactores solares para el aprovechamiento de la luz solar. En la Figura 3.2 se muestra la configuración de dicho reactor. Las partes que conforman el sistema son las siguientes:

- Tanque de acero inoxidable con 22 L de capacidad, equipado con salida y entrada de gas y líquido, y una llave para tomar muestra.

- Una bomba centrífuga (PanWorld NH-100PX) con una velocidad de flujo de 20L/min, la cual permitía la recirculación desde el tanque hacia los tubos del CPC.
- Dos controladores de flujo másico de hasta 20 mL/min y 500 mL/min que permitían regular el flujo de gas N<sub>2</sub> que entraba en el espacio de cabeza del reactor.
- Un cromatógrafo de gases portátil que permitía analizar rápidamente los gases de reacción.

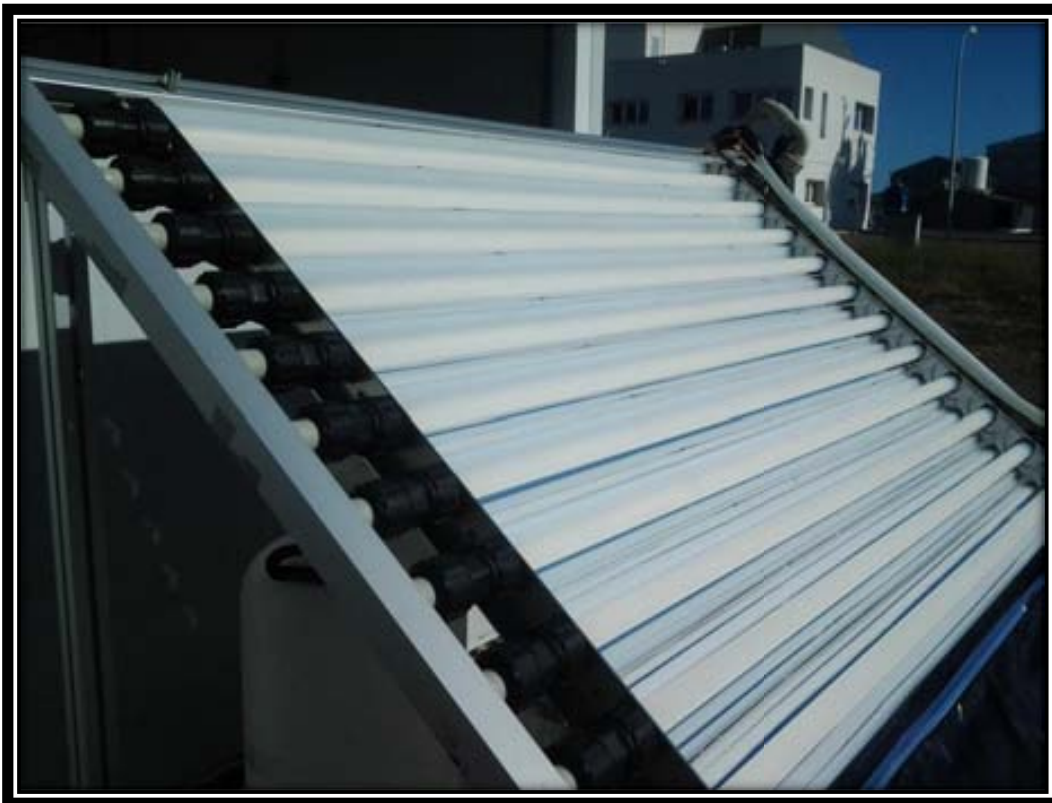


**Figura 3.2.** Planta piloto utilizada para la producción de hidrógeno bajo irradiación con luz solar.

El CPC utilizado en este estudio presentaba un factor de concentración de 1. Este tipo de reactores solares no exhiben concentración de luz solar. Esta configuración permite aprovechar tanto la radiación directa como la difusa ya que la luz reflejada por el CPC es distribuida hacia la parte posterior del fotoreactor tubular (tubo de Pyrex)

con lo que casi la totalidad de la circunferencia del tubo receptor queda iluminada. Además, este tipo de reactores tienen la ventaja de presentar un bajo coste, que es un requisito indispensable para una aplicación industrial de generación de hidrógeno. En la Figura 3.3 se muestra una fotografía del reactor CPC cuando se utilizó Pt/(TiO<sub>2</sub>-P25-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)) como catalizador.

El CPC consistía en 11 tubos de vidrio Pyrex (diámetro interno de 28,45 mm, diámetro externo de 32,0 mm y una longitud de 1.530,0 mm) montados en una plataforma fija inclinada 37° sobre la horizontal (latitud local), por donde circula la suspensión del agente sacrificial y el catalizador, absorbiendo toda la radiación que les llega. El área y el volumen total irradiado fueron de 1.375 m<sup>2</sup> y 9,79 L, respectivamente.



**Figura 3.3.** Reactor CPC solar utilizado para la generación de hidrógeno en la PSA.

### **3.5. PRUEBAS FOTOCATALÍTICAS**

#### **3.5.1. Pruebas de degradación de ácido oxálico**

Para evaluar la cantidad óptima de nitrógeno en las muestras de TiO<sub>2</sub>-N sintetizadas se hicieron experimentos de degradación de ácido oxálico 10<sup>-3</sup> M. La reacción se llevó a cabo en el montaje experimental mostrado anteriormente en la Figura 3.1, excepto que en vez del reactor, se usó un vaso de precipitados de 500 mL para llevar a cabo la reacción fotocatalítica. La metodología fue la siguiente: se introdujeron 0,5 g de catalizador dentro de 250 mL de la solución de ácido oxálico, agitándose durante 30 minutos en la oscuridad para asegurar el equilibrio de adsorción y obtener una suspensión estable. Posteriormente, se irradió durante dos horas con cuatro lámparas visibles de bajo consumo (de 15 W cada una). La solución fue aireada y agitada durante el tiempo de duración de los experimentos para asegurar una mezcla adecuada. Cada media hora se tomaron alícuotas de la mezcla de reacción y se filtraron por medio de un filtro de membrana de Nylon (Millipore, 0,45 μm) para examinar el grado de mineralización del ácido por medio de un analizador de carbono orgánico total.

#### **3.5.2. Pruebas de generación de hidrógeno en el laboratorio**

Los experimentos de producción fotocatalítica de hidrógeno se llevaron a cabo a temperatura ambiente y a pH ácido usando el sistema descrito en la sección 3.4.1.1. Como compuesto orgánico captador de huecos se usó ácido fórmico en una concentración de 10<sup>-3</sup> M, excepto en algunas pruebas con el composite de Pt/(CdS/ZnS) que se usó también glicerol 5,0·10<sup>-2</sup> M.

El procedimiento fue el siguiente: 0,1 g de fotocatalizador fueron suspendidos en 50 mL de disolución del agente sacrificial mediante agitación magnética (en las pruebas con TiO<sub>2</sub>-N la relación de catalizador/volumen utilizada fue de 1 g/500 mL). La suspensión se mantuvo cubierta bajo agitación durante 30 minutos para ayudar al



equilibrio de adsorción-desorción. Posteriormente, se procedió a hacer el vacío durante diez minutos y a purgar con gas nitrógeno (grado analítico, alta pureza 99,999%) durante otros diez minutos para evacuar todo el O<sub>2</sub> que estuviera presente en la fase gaseosa (150 mL o 1.750 mL dependiendo del reactor utilizado) del medio de reacción. La reacción fotocatalítica se inició cuando la mezcla anterior se irradió con luz visible (o luz ultravioleta), y duró unas 6 horas, aproximadamente. Para determinar el hidrógeno producido durante la fotodescomposición, se recircularon, aproximadamente cada hora, muestras periódicas de la fase gaseosa producida desde el reactor hacia el cromatógrafo de gases.

### **3.5.3. Pruebas de generación de hidrógeno en la PSA**

Los experimentos de generación de hidrógeno en la planta piloto se llevaron a cabo a temperatura ambiente y a pH ácido usando el sistema descrito en la sección 3.4.1.2. Como compuestos orgánicos captadores de huecos se usaron ácido fórmico ( $5,0 \cdot 10^{-2}$  M), glicerol ( $10^{-3}$  M) y agua residual municipal ( $97,7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de carbón orgánico disuelto) proveniente de la planta depuradora de Almería, cuyas muestras fueron tomadas antes de entrar al reactor biológico.

El procedimiento fue el siguiente: 5 g de fotocatalizador fueron suspendidos en 25 L de disolución del agente sacrificial. Dado que en este sistema no existe la agitación magnética, la dispersión del fotocatalizador se consigue mediante el flujo turbulento generado por la recirculación de la suspensión desde el reactor hasta los tubos. La suspensión se mantuvo en recirculación durante 30 minutos en la oscuridad para ayudar al equilibrio de adsorción-desorción. Posteriormente, se evacuó completamente el O<sub>2</sub> presente en la fase gaseosa (16 L) haciéndose pasar N<sub>2</sub> a un flujo constante de 300 mln/min. La reacción fotocatalítica se inició cuando los tubos del CPC fueron destapados. La mezcla anterior fue irradiada por un tiempo aproximado de 5 horas. Las muestras de gas fueron analizadas a intervalos de 1 hora aproximadamente por medio de la inyección al CG portátil. Todo el circuito permaneció cerrado durante

el experimento, aunque algunas veces fue necesario abrir la válvula del sistema al ambiente para evitar la sobrepresión de gas.

#### **3.5.4. Reutilización del catalizador**

Con el fin de investigar la durabilidad y estabilidad de cada uno de los catalizadores de  $\text{TiO}_2\text{-N}$ , éstos fueron utilizados hasta cuatro veces, siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.5.1. Después de cada experimento cada catalizador fue recuperado mediante filtración, secado y reutilizado reiteradamente con una nueva solución de ácido oxálico. Para comprobar una posible pérdida de nitrógeno después de cada degradación se examinó el agua resultante por medio de cromatografía iónica. También se hicieron pruebas de análisis elemental a cada catalizador antes y después del proceso.

Asimismo, para evaluar la fotoestabilidad del  $\text{Pt}/(\text{CdS}/\text{ZnS})$  después de la primera cinética de generación de hidrógeno (6 horas de irradiación), el composite fue recuperado mediante filtración, lavado con agua destilada y secado a temperatura ambiente. Después, este composite recuperado, fue nuevamente usado en una segunda y tercera fotoreacción bajo las mismas condiciones descritas en la sección 3.5.2 pero con una nueva solución de ácido fórmico.

### **3.6. PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS**

#### **3.6.1. Cromatografía gaseosa**

La detección y cuantificación de la fase gaseosa generada dentro del reactor fue llevada a cabo usando un cromatógrafo de gases (Shimadzu GC-2014) equipado con una columna de relleno (fase estacionaria Carboxen 1000) y un detector de conductividad térmica (TCD). El cromatógrafo de gases usado en la PSA fue un Agilent Technologies 490 equipado con un detector TCD y una columna CP-MolSieve 5A (10 m, con backflush y estabilidad del tiempo de retención). En ambos casos se usó un

método isotérmico a 50°C para que gases como CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> pudieran ser detectados. Las condiciones fueron las siguientes: temperatura de la columna de 35°C, temperatura de inyección de 50°C, temperatura del detector de 50°C y una intensidad de corriente en el filamento detector de 60 mA. El gas portador (*carrier*) empleado fue N<sub>2</sub> con una pureza del 99,999 %.

### **3.6.2. Cromatografía iónica**

La detección de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en las aguas de reacción resultantes en los experimentos de reutilización de las muestras de TiO<sub>2</sub>-N fue llevada a cabo con un cromatógrafo iónico (Metrohm 690) equipado con una columna de intercambio catiónico (Hamilton PRP-X200) y una fase móvil de metanol/H<sub>2</sub>O en una proporción 30:70 y una velocidad de flujo de 2 mL/min.

### **3.6.3. Análisis elemental**

Con el fin de comprobar la pérdida de nitrógeno en los experimentos de reutilización, se examinó la cantidad de nitrógeno en las muestras de TiO<sub>2</sub>-N, antes y después del proceso fotocatalítico, por medio del análisis elemental usando un analizador Eurovector EA3011.

### **3.6.4. Carbono orgánico total (COT)**

La determinación del grado de mineralización del agente sacrificial a lo largo de los experimentos de generación de hidrógeno y de oxidación de compuestos orgánicos se realizó empleando un equipo Shimadzu VCSH TOC que permite determinar la cantidad de materia orgánica presente en una muestra por diferencia entre el carbón total (CT) y el carbón inorgánico total (CI).

El analizador TOC utilizado consta de un sistema de inyección, una cámara de combustión, un detector de infrarrojo no dispersivo y un procesador de datos. Antes

del análisis, las muestras fueron filtradas con un filtro de nylon de 0,45  $\mu\text{m}$  para evitar que las partículas sólidas llegaran a los reactores de CT ó CI. En la determinación del COT las muestras fueron cuantificadas por duplicado. El coeficiente de variación entre ambos valores fue igual o inferior al 2%.

### **3.6.5. Espectroscopía de plasma ICP-OES**

La determinación de  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en las aguas de reacción después de los experimentos de reutilización del composite de Pt/(CdS/ZnS) se llevó a cabo mediante la digestión de las muestras por duplicado en un horno microondas con  $\text{HNO}_3$  concentrado, haciendo paralelamente un blanco de digestión. Posteriormente, las muestras fueron analizadas usando un espectrómetro de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (Perking-Elmer, Optima 4300DV).

### **3.6.6. Demanda química de oxígeno (DQO)**

La demanda química de oxígeno del agua residual antes y después de la irradiación fue determinada por medio del kit Spectroquant de Merck, el rango de medida empleado fue de 10-150  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

El procedimiento fue el siguiente: en primer lugar la muestra de agua residual se diluyó en agua mili-Q usando un factor de 10. Luego, se adicionaron 3 mL de la muestra diluida en el tubo de reacción que contenía dicromato de potasio y sulfato de plata y se agitaron hasta completa dilución. Posteriormente, el tubo se introdujo en un termoblock durante dos horas a 148°C. Después, se dejó enfriar a temperatura ambiente por unos 30 minutos y se midió la absorbancia en un espectrofotómetro Spectroquant Nova 30 a una longitud de onda de 445 nm. Finalmente, el valor de absorbancia obtenido se introdujo en una recta de calibrado para obtener el valor correspondiente de DQO en  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### 3.6.7. Punto de carga cero (PZC)

Los iones determinantes de la carga superficial de un semiconductor suspendido en medio acuoso son los  $H^+$  y  $OH^-$  del agua. El punto de carga cero (*Point of Zero Charge, PZC*) de un semiconductor en suspensión se define como el pH del medio para el cual la carga total de la superficie del semiconductor es nula. Por debajo de este pH predominaran las especies protonadas (superficie con carga positiva) y por encima de este valor de pH la carga superficial del material será negativa. El punto de carga cero reportado para el  $TiO_2$  Degussa P25 es 6.25.<sup>37</sup> A modo de ejemplo, en las reacciones 3.3 y 3.4 se representan los equilibrios ácido-base que experimenta el  $TiO_2$  a un pH menor y mayor de 6,25, respectivamente.



La determinación del punto de carga cero del composite Pt/(CdS-ZnS) se llevó a cabo de la siguiente manera: muestras de 0,1 g de composite fueron suspendidas en 50 mL de 3 soluciones a pH diferentes= 3, 7 y 11. El pH fue modificado usando  $HNO_3$  (0,1M) y  $NaOH$  (0,1M). El punto de carga cero fue identificado cuando en alguna de las suspensiones no hubo variación de pH después de dos horas de agitación.<sup>38</sup>

### 3.6.8. Actinometría

El flujo de fotones que entraba en los reactores de 2250 mL y de 200 mL se midió por medio de una actinometría química. Para la determinación de fotones de la radiación visible y ultravioleta se usaron los actinómetros de la sal de Reinecke y del oxalato de uranilo, respectivamente.<sup>39</sup> Los valores de estas actinometrías se muestran en la Tabla 3.2.

**Tabla 3.2.** Resultados de la actinometría bajo irradiación visible o ultravioleta.

Reactor	Flujo de fotones visible (Einstein/s)	Flujo de fotones ultravioleta (Einstein/s)
Capacidad 2250 mL	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$9,2 \cdot 10^{-7}$
Capacidad 200 mL	$5,3 \cdot 10^{-7}$	$8,7 \cdot 10^{-7}$

### 3.6.9. Medidas de la radiación UV en la PSA

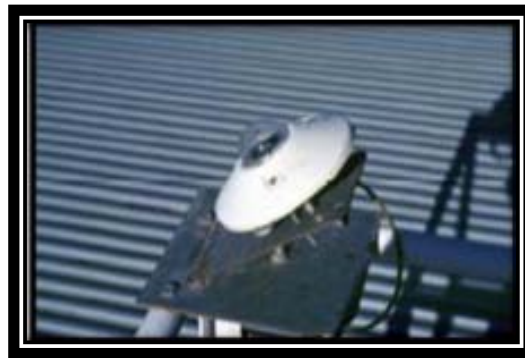
Como se mencionó anteriormente, la fuente de radiación empleada en los experimentos de laboratorio fueron lámparas con un flujo de fotones constante. Así que para todos los fotocatalizadores la evolución de hidrógeno fue representada en función del tiempo. No obstante, como en los experimentos de planta piloto se utilizó directamente la radiación solar, la producción de hidrógeno no se puede representar en función del tiempo, pues como se explicó anteriormente en la sección 1.3.2 del capítulo 1, las condiciones de la radiación solar incidente pueden variar completamente de un día para otro (e incluso a lo largo de un mismo día). Por lo tanto, para poder comparar el hidrógeno generado en experimentos diferentes (o incluso en diferentes tiempos en el mismo experimento) es necesario normalizar los datos de la radiación solar usando la Ecuación 3.1. Esta aproximación permite tener en cuenta la radiación global (directa y difusa) que incide sobre el reactor desde cualquier dirección a lo largo de cada experimento e integra los parámetros principales del reactor.<sup>40</sup>

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \frac{A_i}{V_t} \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

Donde  $t_n$  es el tiempo experimental para cada muestra,  $\overline{UV}_{G,n}$  es el promedio de radiación solar ultravioleta medido por el radiómetro durante el periodo  $\Delta t_n$ ,  $V_t$  es volumen total del reactor y  $A_i$  es el área irradiada del CPC. Finalmente,  $Q_{UV,n}$  (kJ/L) es la energía solar acumulada por unidad de volumen obtenida a lo largo del experimento. Ésta fue utilizada en vez del tiempo experimental para poder normalizar la evolución de hidrógeno.

Los experimentos fueron llevados a cabo en invierno para lo cual se tenía un valor promedio de energía acumulada (de 8:30 a 16:00 h) de 35-40 kJ/L. Este valor es mucho más bajo comparado con el valor aproximado de  $Q_{uv,n}$  en un día soleado de verano en Almería (56 kJ/L) en la misma franja horaria.

La intensidad de la radiación solar global fue medida usando un equipo (KIPP&ZONNEN, modelo CUV3) con una sensibilidad de  $264 \text{ mV/W}\cdot\text{m}^2$  que proveía datos de la radiación incidente para longitudes de onda inferiores a 400 nm. Como se muestra en la Figura 3.4, este radiómetro se encontraba montado en una plataforma inclinada al mismo ángulo que el CPC ( $37^\circ$ ). Los datos fueron recogidos cada minuto con unidades de energía de ( $\text{W}\cdot\text{m}^2$ ).



**Figura 3.4.** Fotografía del radiómetro de UV global empleado en los ensayos en la PSA.

# Capítulo 4

---

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN





## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. ESTUDIO DE LA GENERACIÓN DE HIDRÓGENO USANDO CATALIZADORES DE $\text{TiO}_2$ DOPADOS CON NITRÓGENO

Uno de los catalizadores que más se ha estudiado en fotocatalisis heterogénea es, sin lugar a dudas, el  $\text{TiO}_2$ .<sup>41</sup> Entre las ventajas más atractivas que presenta este semiconductor se encuentran: bajo coste, inocuo para el medio ambiente y para el consumo humano y, sobre todo, destaca su estabilidad química, gracias a que es resistente a la corrosión química y fotoquímica. No obstante, a pesar de las numerosas ventajas que presenta, su aplicación en procesos fotocatalíticos, se ve limitada por su amplio valor de banda prohibida (3-3,2 eV). Así que, al tener su respuesta espectral en la región del ultravioleta cercano, que corresponde a tan sólo el ~5% del espectro solar, el uso de este semiconductor no permite un gran aprovechamiento de la luz solar.

En este sentido, durante los últimos 20 años, se han llevado a cabo múltiples estudios encaminados a desarrollar partículas modificadas de  $\text{TiO}_2$  que sean activas bajo irradiación visible, con lo cual se mejoraría su rendimiento bajo irradiación solar. Entre las principales estrategias seguidas se encuentran: acoplamiento con otros semiconductores o colorantes, y dopaje con metales (Fe, Ni, V, Cr, entre otros) o aniones no metálicos (N, S, C y F).<sup>24b, 42</sup>

Especialmente, desde el trabajo publicado por Asahi *et al.* en el 2001 sobre la mejora del rendimiento del  $\text{TiO}_2$  bajo luz visible mediante el dopaje sustitucional con N,<sup>43</sup> ha habido un creciente interés por el dopaje del  $\text{TiO}_2$  con aniones no metálicos. Sobre todo el N es el que ha mostrado las mayores eficiencias fotocatalíticas bajo irradiación visible,<sup>44</sup> gracias a que los estados 2p del N se mezclan con los estados 2p del oxígeno reduciendo el valor de banda prohibida y,<sup>45</sup> además, los iones de O y N presentan un tamaño comparable, por lo tanto, la distorsión de la red cristalina

continúa siendo baja, de forma que no se genera un gran número de centros de recombinación.<sup>46</sup>

Por consiguiente, en este estudio, se prepararon dos muestras diferentes de  $\text{TiO}_2$  dopado con N: a partir de la modificación del  $\text{TiO}_2$  comercial (Degussa P25) y mediante la hidrólisis de un precursor de titanio por el método sol-gel. Posteriormente, se evaluó la eficiencia de éstos catalizadores en la generación fotocatalítica de  $\text{H}_2$  a partir de una disolución de ácido fórmico bajo irradiación con luz visible. Los resultados de esta investigación podrían ayudar a establecer las capacidades de tales sistemas fotocatalíticos para la producción de  $\text{H}_2$  con eliminación simultánea de los contaminantes orgánicos a partir de agua, cuando se utiliza la luz solar como única fuente de energía.

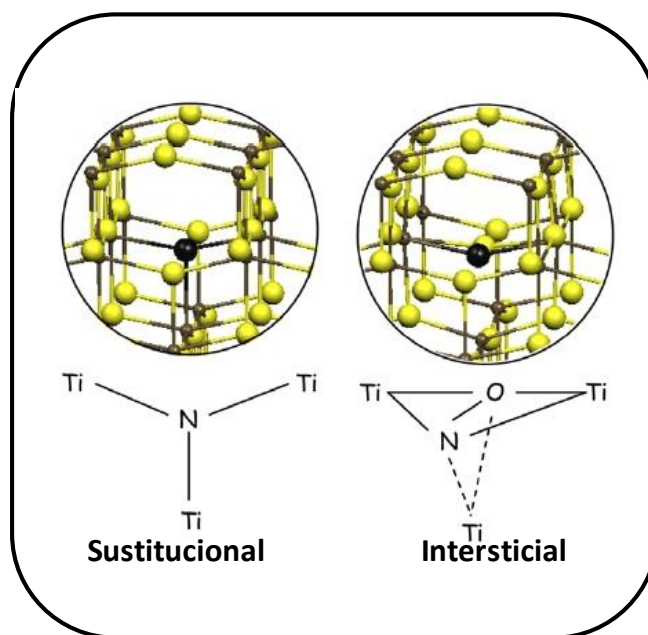
#### **4.1.1. INFLUENCIA DEL DOPAJE EN LA ABSORCIÓN VISIBLE DEL $\text{TiO}_2$**

En la literatura se encuentran diferentes hipótesis acerca de la naturaleza química o física de la absorción en el visible producida por el dopaje del  $\text{TiO}_2$  con nitrógeno. Sobre todo se plantea que el nitrógeno se puede introducir en la red del  $\text{TiO}_2$  ya sea de forma sustitucional o intersticial (Figura 4.1). De modo que el tipo de dopaje puede influenciar la actividad fotocatalítica del semiconductor.<sup>47</sup> Así, por ejemplo, algunos grupos proponen que cuando el nitrógeno se ubica de forma intersticial en la red del semiconductor, el átomo de N se halla enlazado al átomo de oxígeno y, por lo tanto, se encuentra con un estado de oxidación positivo.<sup>48</sup>

En cambio, en el dopaje sustitucional, los sitios de  $\text{O}^{2-}$  son sustituidos por los iones  $\text{N}^{3-}$  de los átomos de N, creándose estados intermedios entre la banda de valencia y de conducción provenientes de los orbitales 2p del nitrógeno.<sup>49</sup>

Particularmente, existe una explicación sobre el efecto del supuesto dopaje con nitrógeno dada por Mitoraj y Kisch,<sup>50</sup> donde se expone que cuando el  $\text{TiO}_2$  se dopa utilizando urea como fuente de nitrógeno no ocurre un verdadero dopaje, sino que

esta mezcla a 400°C da lugar a la formación en la superficie del semiconductor de algunas moléculas orgánicas conocidas como *melem* y *melon*, las cuales son las responsables de la absorción en el visible. Ello implicaría que si el dopaje se realiza con compuestos inorgánicos como el  $\text{NH}_4^+$  no se observaría producción de hidrógeno.



**Figura 4.1.** Representación de la estructura de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  dopada con nitrógeno (tipo sustitucional e intersticial). Figura adaptada de la Ref. <sup>48</sup>

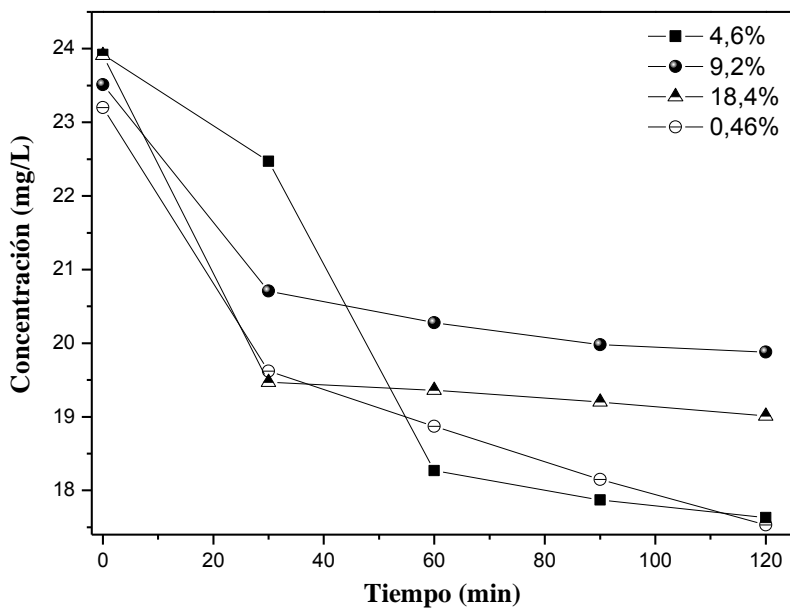
Por lo tanto, en el presente estudio, con el fin de clarificar estas hipótesis, y a la vez que se buscaba una generación eficiente de hidrógeno, se emplearon dos tipos de fuentes de nitrógeno como especies dopantes: una fuente orgánica (urea) y una fuente inorgánica ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) (ver detalles de la síntesis de  $\text{TiO}_2$  dopado en la parte experimental). Todas las muestras obtenidas mostraron actividad fotocatalítica tanto en la generación de  $\text{H}_2$  como en la degradación de ácido oxálico. Esto sugiere que la absorción en el visible proveniente del *melem*, *melon* y otras moléculas orgánicas complejas puede ser descartada en las muestras de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  sintetizadas en este trabajo. Además, como se verá más adelante, la generación de hidrógeno se vio influenciada por el tipo de fuente de nitrógeno usada en el dopaje. Los valores más altos de producción de hidrógeno conseguidos, bajo irradiación visible, fueron con las

muestras de TiO<sub>2</sub>-P25 dopadas con NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. En base a lo anterior, también se puede descartar la idea de que el dopaje con NH<sub>4</sub><sup>+</sup> no daba lugar a la generación de hidrógeno.

Asimismo, se llevaron a cabo medidas de XPS para determinar la energía de enlace de los estados de superficie de las muestras de TiO<sub>2</sub>-N con el fin de identificar si el nitrógeno, proveniente del dopaje, había sido incorporado en la red del TiO<sub>2</sub> de forma sustitucional o intersticial.

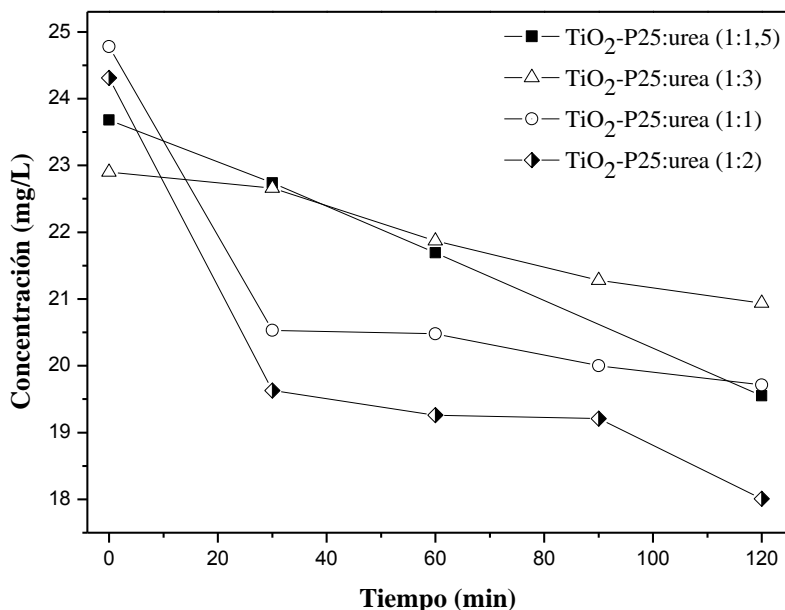
#### **4.1.2. VALOR ÓPTIMO DE NITRÓGENO EN EL DOPAJE DEL TiO<sub>2</sub>**

En la preparación de las muestras dopadas de TiO<sub>2</sub> por el método sol-gel, descrita en la sección 3.2.1, se probaron las siguientes concentraciones de urea: 1, 10, 20 y 40%, que equivalían a un porcentaje de nitrógeno teórico de 0,46; 4,6; 9,2 y 18,4, respectivamente. El comportamiento resultante de las pruebas con los diferentes catalizadores de TiO<sub>2</sub>-N se muestra en la Figura 4.2, donde se aprecia que el poder de mineralización sobre el ácido oxálico disminuye a medida que aumenta la concentración de nitrógeno en el catalizador. Esto posiblemente se deba a que un aumento del compuesto dopante induce a un número excesivo de defectos cristalinos, los cuales actúan como centros de recombinación de los pares electrón-hueco, perjudicando así la actividad fotocatalítica.<sup>51</sup> Por ende, la muestra escogida para las pruebas posteriores de generación de H<sub>2</sub> fue la de 10% de urea. Además, esta misma concentración se utilizó para las muestras preparadas con NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> por este mismo método.



**Figura 4.2.** Evolución de la concentración de ácido oxálico en función del tiempo, bajo irradiación con luz visible, cuando se usó el  $\text{TiO}_2$ -solgel-N(urea). Contenido teórico de N para cada muestra: 0,46; 4,6; 9,2 y 18,4%. Condiciones de reacción: 0,5 g de catalizador, 250 mL de disolución de ácido oxálico ( $10^{-3}$  M) a un pH de 3,0 y en presencia de aire.

De la misma forma, para el catalizador dopado de  $\text{TiO}_2$ -P25, la mezcla que mostró una mejor eficiencia en la mineralización del ácido oxálico, fue la de una relación en peso de 1:2 de  $\text{TiO}_2$ :urea (Figura 4.3).



**Figura 4.3.** Evolución de la concentración de ácido oxálico en función del tiempo, bajo irradiación con luz visible, cuando se usó el TiO<sub>2</sub>-P25-N(urea). Condiciones de reacción: 0,5 g de catalizador, 250 mL de disolución de ácido oxálico ( $10^{-3}$  M) a un pH de 3,4 y en presencia de aire.

#### 4.1.3. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL, ÓPTICA, MORFOLÓGICA Y SUPERFICIAL

##### Caracterización estructural de los catalizadores por medio de difracción de rayos X

En la Figura 4.4 se muestran los difractogramas de rayos X correspondientes tanto a las muestras de TiO<sub>2</sub>-N preparadas por el método sol-gel como a las muestras modificadas de TiO<sub>2</sub> comercial (Degussa P25). Todas las muestras presentan 2 picos situados alrededor de  $2\theta = 25^\circ$  y  $27^\circ$  que corresponden a la fase anatasa y rutilo del TiO<sub>2</sub>, respectivamente. Los fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub>-P25 dopados exhiben picos más agudos, lo que representa un mayor índice de cristalinidad.

El contenido de anatasa fue calculado usando la Ecuación 4.1.<sup>52</sup> Dicha ecuación aplica la relación entre las mayores intensidades de pico correspondientes a las señales de anatasa y rutilo, donde  $Fr$  es la fracción másica de la fase de rutilo,  $Ia$  es la intensidad de la fase anatasa e  $Ir$  corresponde a la intensidad de la fase rutilo.

$$Fr = 1 - \left(1 + \frac{1.26Ir}{Ia}\right)^{-1} \quad (\text{Ecuación 4.1})$$

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.1. Estos datos evidencian que las muestras de TiO<sub>2</sub>-P25-N presentan mayor cantidad de anatasa que las muestras de TiO<sub>2</sub>-solgel-N. Por lo tanto, la relación encontrada entre los dos polimorfos depende del método de preparación de las muestras.

Puesto que el contenido de anatasa reportado para el TiO<sub>2</sub> comercial es del 80% y el valor de anatasa presente en las muestras de TiO<sub>2</sub>-P25-N fue de 79,5%, se podría decir que el procedimiento de dopaje de este catalizador no alteró de forma notable su estructura cristalina.

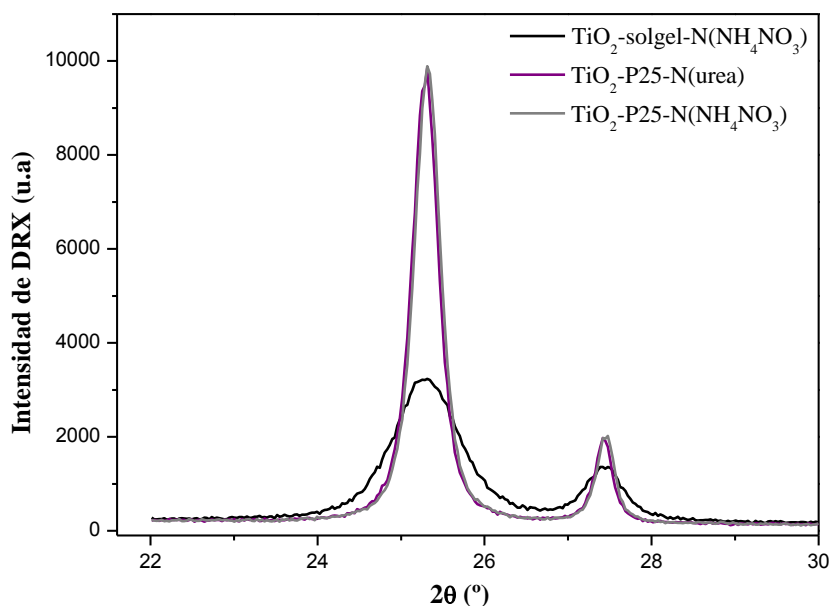
Asimismo, con base en los difractogramas, se estimó el tamaño del cristal usando la Ecuación de Scherrer:<sup>53</sup>

$$\Delta(2\theta) = \frac{0,9\lambda}{L \cos \theta_0} \quad (\text{Ecuación 4.2})$$

donde  $L$  es el espesor del cristal,  $\Delta(2\theta)$  es la anchura a media altura del pico seleccionado ( $FWHM$ ),  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X (1,5406 Å) y  $\theta_0$  es el ángulo de difracción.

Los resultados de la estimación de tamaño del cristal (Tabla 4.1), evidencian que las muestras de TiO<sub>2</sub>-P25 dopadas exhiben un tamaño de grano (casi 14 nm) mayor que la muestra de TiO<sub>2</sub>-solgel-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>). Además, no se observan diferencias apreciables en las características estructurales de las muestras de TiO<sub>2</sub>-P25 dopadas.





**Figura 4.4.** Difractogramas de rayos X de las muestras de  $\text{TiO}_2$  dopadas preparadas por el método sol-gel y a partir de la modificación del  $\text{TiO}_2$  comercial.

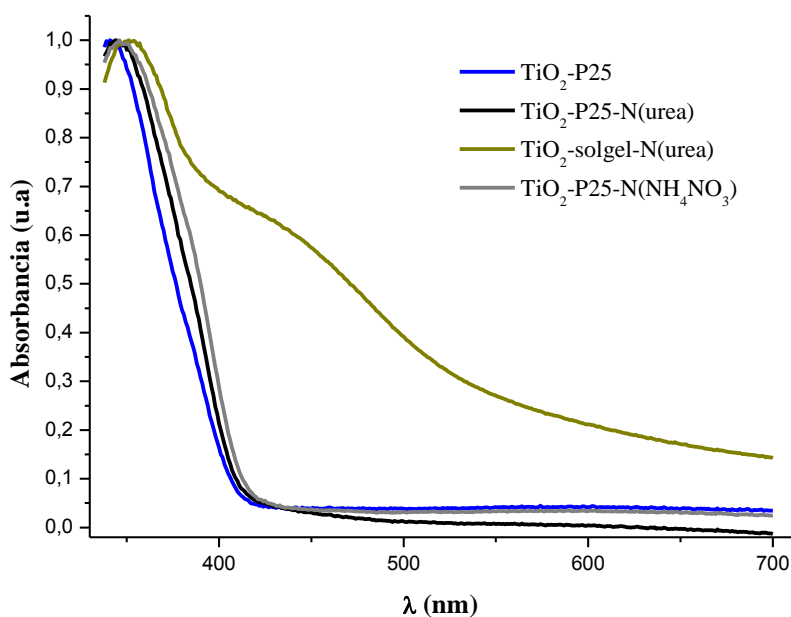
Es importante resaltar que las diferencias encontradas entre los catalizadores de  $\text{TiO}_2$ -P25-N y  $\text{TiO}_2$ -solgel-N pueden tener implicaciones sobre la eficiencia de generación fotocatalítica de  $\text{H}_2$ . En primer lugar, el hecho de que un semiconductor presente una alta cristalinidad indicaría una estructura de banda de energía más definida y, por ende, una mayor actividad fotocatalítica.<sup>54</sup> Por otro lado, teniendo en cuenta que la energía del nivel de la banda de conducción de la fase anatasa es mayor que en la fase rutilo, y siendo ésta una situación termodinámicamente más favorable para la reducción de  $\text{H}^+$  a  $\text{H}_2$ , se esperaría que las muestras con mayor contenido de anatasa presenten una mayor eficiencia.<sup>14</sup>

En definitiva, como los resultados de caracterización estructural demuestran que los fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2$ -N-P25 presentaron una mayor cristalinidad y un mayor contenido de fase anatasa que las muestras de  $\text{TiO}_2$ -solgel-N, se esperaría que las muestras modificadas de  $\text{TiO}_2$ -P25 mostrasen una mayor actividad fotocatalítica. Como

se verá más adelante, los experimentos de generación de H<sub>2</sub> están de acuerdo con esta predicción.

#### Caracterización óptica de los catalizadores por medio de espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis

La Figura 4.5 representa los espectros de UV-Vis (medidos en reflectancia difusa) correspondientes a la caracterización óptica del TiO<sub>2</sub>-P25 sin dopar y de las muestras de TiO<sub>2</sub>-N sintetizadas. Se puede observar que los bordes de absorción de todas las muestras de TiO<sub>2</sub>-N se encuentran por encima de los 400 nm, lo cual evidencia el aumento de la absorción de luz en el rango del visible.



**Figura 4.5.** Espectros de absorción correspondientes a los fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub> dopados y al TiO<sub>2</sub>-P25.

Este desplazamiento hacia el rojo también se demuestra en el color de las muestras, pues mientras que el TiO<sub>2</sub> es blanco (no presenta absorción en el visible) las muestras de TiO<sub>2</sub>-P25-N presentan una tenue coloración amarilla, lo cual es indicativo de absorción en el visible, que se intensificó para los materiales de TiO<sub>2</sub>-solgel-N.

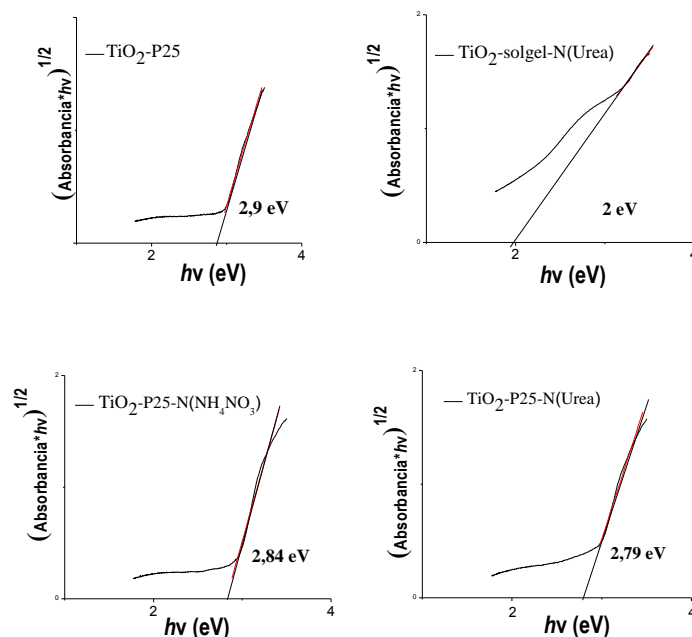
Considerando estos espectros UV-Vis se pueden estimar cuantitativamente los valores del ancho de banda de energía prohibida ( $E_g$ ) de los catalizadores. El mecanismo de la absorción resulta de las transiciones electrónicas desde la BV a la BC atravesando la banda prohibida. Dependiendo del material, estas transiciones pueden ser directas o indirectas. Tanto en un caso como en el otro, el  $E_g$  puede ser calculado mediante la Ecuación 4.3:<sup>55</sup>

$$\alpha h\nu = Ai(h\nu - E_g)^m \quad (\text{Ecuación 4.3})$$

En esta ecuación,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $h\nu$  es la energía del fotón,  $Ai$  es un parámetro independiente de la energía del fotón para las transiciones respectivas,  $E_g$  es la energía del ancho de banda prohibida y  $m$  puede tomar el valor de  $\frac{1}{2}$  ó 2 dependiendo de si las transiciones características para el material son directas o indirectas, respectivamente.

Aunque existe controversia acerca del tipo de transición que se da en el  $\text{TiO}_2$ , por lo general, el  $\text{TiO}_2$  anatasa se considera un semiconductor de banda prohibida indirecta,<sup>56</sup> así que en este estudio el  $E_g$  solamente se calculó suponiendo transiciones indirectas.

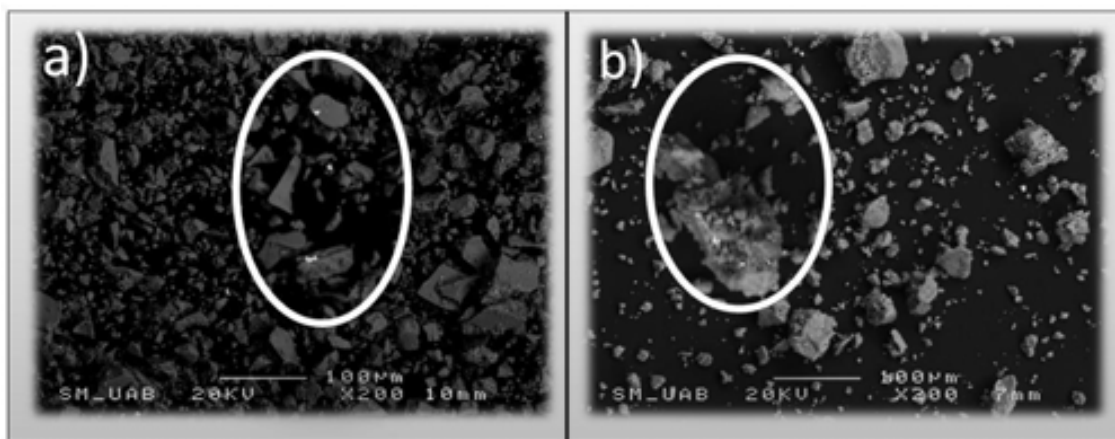
Al graficar  $(\text{Absorbancia} \cdot h\nu)^{1/2}$  en función de  $h\nu$  se pueden estimar los valores del ancho de banda prohibida al extrapolar la región aparentemente lineal hasta el eje de abscisas, cuando  $\alpha$  se hace cero,  $E_g = h\nu$  (Figura 4.6). Estos valores son reportados en la Tabla 4.1. Los resultados revelan que todos los catalizadores de  $\text{TiO}_2$ -N presentan valores más bajos de energía del ancho de banda prohibida que el  $\text{TiO}_2$ -P25 sin dopar, con lo que se comprueba el desplazamiento hacia el visible en la absorción para los catalizadores dopados. Además, se encontró que el  $\text{TiO}_2$ -solgel-N( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) presenta un menor valor de *band gap* (2,0 eV) comparado con el  $\text{TiO}_2$ -P25-N( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) (2,85 eV) relacionado claramente con su color amarillo más intenso.



**Figura 4.6.** Relación  $(\text{Absorbancia} \cdot hv)^{1/2}$  vs  $hv$  para cada uno de los fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  y para el  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ .

#### Caracterización morfológica de los catalizadores por medio de SEM

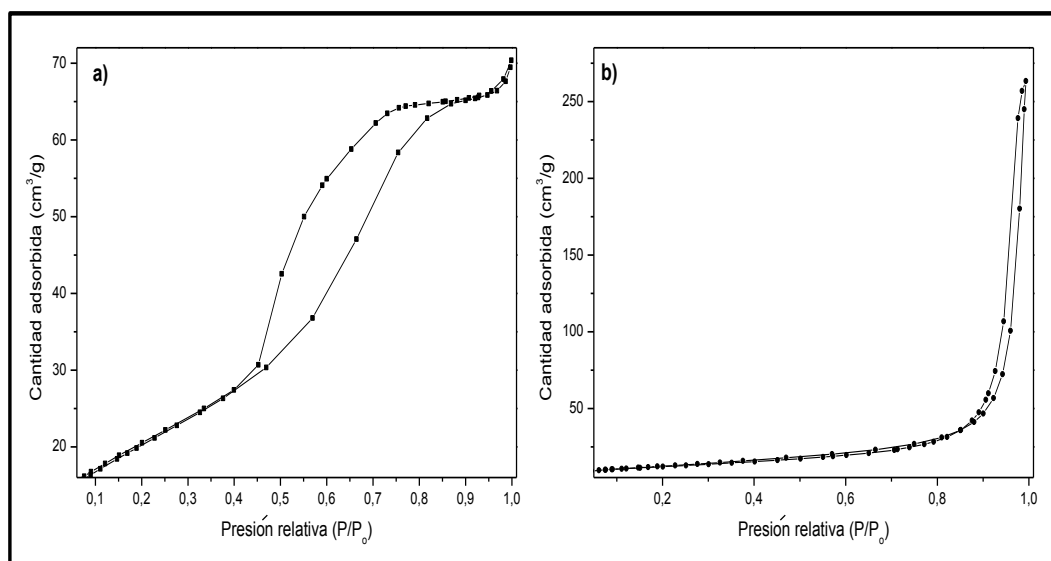
La Figura 4.7 representa las micrografías de SEM obtenidas para el  $\text{Pt}/(\text{TiO}_2\text{-solgel-N(NH}_4\text{NO}_3))$  y el  $\text{Pt}/(\text{TiO}_2\text{-P25-N(NH}_4\text{NO}_3))$ . En ambos casos, los fotocatalizadores presentaron formas irregulares con un tamaño medio de partícula del orden de 30 y 50  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Estos valores evidencian la existencia de la aglomeración de un gran número de cristales ya que los tamaños de cristal estimados, a través de los difractogramas para el  $\text{Pt}/(\text{TiO}_2\text{-solgel-N(NH}_4\text{NO}_3))$  y el  $\text{Pt}/(\text{TiO}_2\text{-P25-N(NH}_4\text{NO}_3))$  estaban del orden de 10 y 24 nm, respectivamente. Adicionalmente, puesto que el peso molecular del Pt es mayor que el de los catalizadores de  $\text{TiO}_2\text{-N}$ , éste se pudo identificar fácilmente en las muestras por presentar una coloración más clara (pequeños puntos de color blanco) como se muestra en los óvalos de las imágenes ampliadas. Estos depósitos son aglomeraciones de pequeñas partículas de Pt (1-5  $\mu\text{m}$ ).



**Figura 4.7.** Micrografías de SEM para: a)  $Pt/(TiO_2\text{-solgel-N}(NH_4NO_3))$  y b)  $Pt/(TiO_2\text{-P25-N}(NH_4NO_3))$ .

Propiedades superficiales de los catalizadores

La determinación del área superficial BET de los catalizadores de  $TiO_2\text{-N}$  sintetizados se realizó bajo las condiciones descritas en la sección 3.3.6. Los valores obtenidos de área superficial se muestran en la Tabla 4.1. Además, a modo ilustrativo, en la Figura 4.8 se muestran las isotermas de absorción para los catalizadores:  $TiO_2\text{-solgel-N}(NH_4NO_3)$  y  $TiO_2\text{-P25-N}(NH_4NO_3)$ .



**Figura 4.8.** Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de las siguientes muestras: a)  $TiO_2\text{-solgel-N}(NH_4NO_3)$  y b)  $TiO_2\text{-P25-N}(NH_4NO_3)$ .

Las muestras de TiO<sub>2</sub>-solgel-N presentan las mayores áreas superficiales (entre 63 y 72 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>), lo que está en acuerdo con los pequeños tamaños de cristal que exhibieron. Además, las isothermas obtenidas, según la clasificación de los tipos de isothermas de la IUPAC,<sup>57</sup> corresponde a la isoterma número IV, la cual es característica de materiales mesoporosos. No obstante, como se verá más adelante, esta mayor superficie no implica una mayor actividad fotocatalítica en la generación de H<sub>2</sub>.

En cuanto a las muestras de TiO<sub>2</sub>-P25-N, los valores obtenidos están alrededor de 45,0 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, y dado que las isothermas obtenidas no coinciden con ninguna de las isothermas clasificadas, no es posible obtener información sobre la presencia y tipo de porosidad de estas muestras.

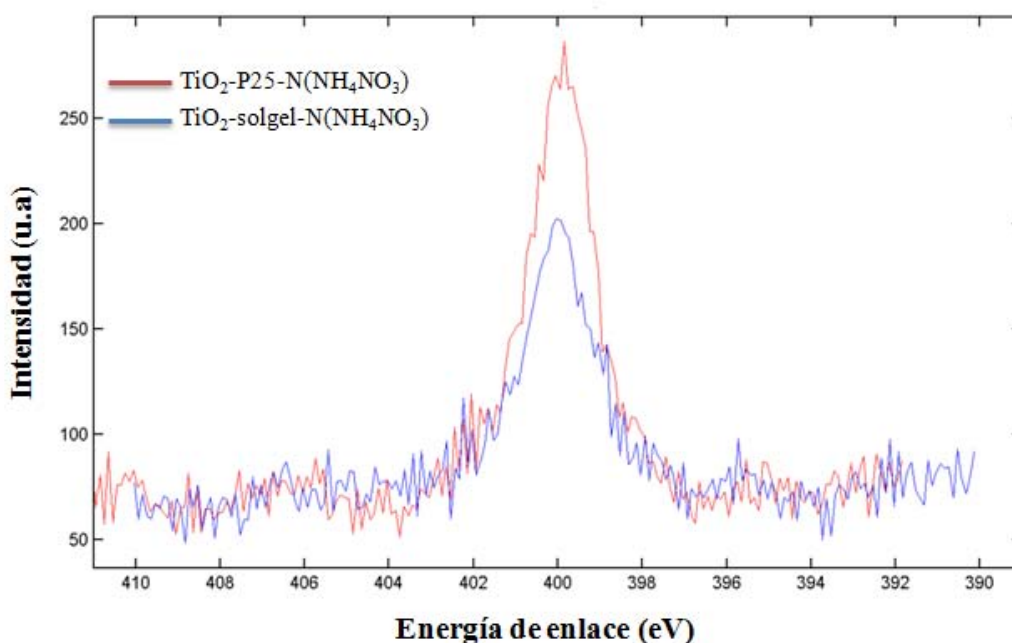
Por otra parte, como los catalizadores de partida (TiO<sub>2</sub>-solgel y TiO<sub>2</sub>-P25) presentan valores de área superficial de 67,5 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> y 50 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, respectivamente, se puede afirmar que la superficie del TiO<sub>2</sub> después del dopaje permanece sin cambios importantes.

Finalmente, en la Figura 4.9 se muestran los espectros de XPS correspondientes a la zona de N1s para los catalizadores: TiO<sub>2</sub>-P25-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) y TiO<sub>2</sub>-solgel-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>). En ambos casos, se comprueba la presencia de N en la superficie de las muestras. Sin embargo, no está claro si la pequeña diferencia encontrada en la posición de los picos se debe a que el nitrógeno se encuentra en diferentes composiciones químicas y, por lo tanto, ésta podría ser una de las razones de por qué, como se verá más adelante, se observan diferencias en las actividades fotocatalíticas de los catalizadores.

Para la muestra de TiO<sub>2</sub>-solgel-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>), se puede apreciar un pico centrado a 400 eV que corresponde al nitrógeno quimisorbido (el cual no forma enlaces con el titanio). Por lo tanto, esta energía de enlace puede ser asignada a las compuestos de nitrógeno adsorbidos en el catalizador, tales como NO<sub>x</sub> ó NH<sub>x</sub>.<sup>44b, 58</sup> Ello podría explicar, como se describe más adelante, la pérdida de N encontrada en los experimentos fotocatalíticos de reutilización del catalizador.

Por otra parte, el pico centrado alrededor de 399,6 eV, correspondiente a la muestra  $\text{TiO}_2\text{-P25-N}(\text{NH}_4\text{NO}_3)$ , no tiene una asignación clara. Aunque algunos grupos asocian un pico en esa posición con la existencia del enlace químico N-H proveniente de compuestos de  $\text{NH}_x$  localizados en sitios intersticiales,<sup>59</sup> otros grupos sugieren que este pico se debe a la absorción de  $\text{N}_2$  del aire en la superficie del catalizador, y por lo tanto, no habría un dopaje en la estructura del  $\text{TiO}_2$ .<sup>60</sup> Sin embargo, como se muestra más adelante, al reutilizar las muestras de  $\text{TiO}_2\text{-P25-N}$ , se detectó  $\text{NH}_4^+$  en el agua de reacción, esto sugiere que, al igual que en las muestras de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  sol-gel, este dopaje sería atribuido a un N superficial.

Por último, en la literatura se encuentra que un pico centrado a 396 eV puede ser debido a la incorporación de nitrógeno dentro de la red del  $\text{TiO}_2$ ,<sup>44b</sup> sin embargo, en este trabajo, no se detectó ningún pico significativo en torno a 396 eV por lo que se puede descartar el hecho de un dopaje sustitucional.



**Figura 4.9.** Espectros de XPS correspondientes a los niveles de energía  $\text{N1s}$  para los catalizadores dopados.

**Tabla 4.1.** Tamaño de cristal, proporción anatasa/rutilo, área superficial, energía de banda prohibida, y valores de XPS correspondientes al pico N1s, para las diferentes muestras de TiO<sub>2</sub>-N estudiadas.

Catalizador	Tamaño de cristal ± 0,05 (nm)	Relación anatasa/rutilo	Área superficial (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Energía de banda prohibida (eV)	XPS (eV)
TiO <sub>2</sub> -P25-N(NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> )	23,84	79,6/20,4	44,0	2,8 5	399,6
TiO <sub>2</sub> -P25-N(urea)	23,93	79,4/20,6	45,8	2,79	
TiO <sub>2</sub> -solgel-N-(NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> )	10,5	64,3/35,7	72,1	2,0	400
TiO <sub>2</sub> -solgel-N(urea)	----	----	63,1	---	---

#### 4.1.4. EXPERIMENTOS DE GENERACIÓN FOTOCATALÍTICA DE H<sub>2</sub>

Los parámetros que se estudian para ver cuál es su influencia en la producción de H<sub>2</sub> son los siguientes: tipo de preparación de los catalizadores de TiO<sub>2</sub>-N (comercial y sol-gel), fuente de nitrógeno (urea ó NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>), presencia de depósitos de Pt en la superficie de los catalizadores, y fuente de luz (visible o UVA). La molécula orgánica usada como donante de electrones es el ácido fórmico.

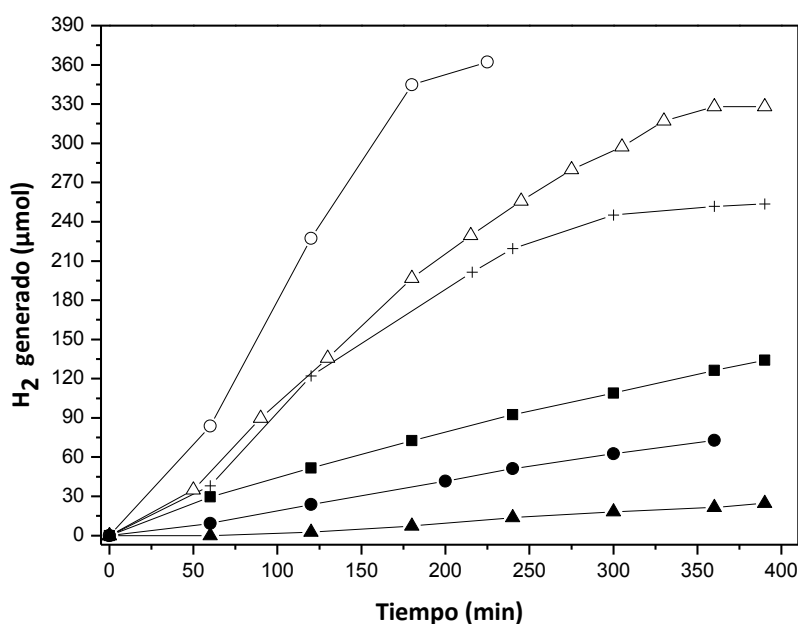
##### 4.1.4.1. Generación fotocatalítica de H<sub>2</sub> bajo irradiación ultravioleta

En la Figura 4.10 se presenta la comparación de la producción de hidrógeno, bajo irradiación ultravioleta, utilizando varias muestras de TiO<sub>2</sub> comercial Degussa P25. En esta gráfica se puede apreciar claramente que, en las muestras sin Pt, el mayor rendimiento de generación de hidrógeno se obtiene con el TiO<sub>2</sub>-P25-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>). En efecto, después de 390 min de irradiación se detectan 134,1 μmol de H<sub>2</sub> mientras que con el TiO<sub>2</sub>-P25 comercial sólo se generan 24,5 μmol de H<sub>2</sub> en el mismo periodo de tiempo. Estos resultados indican que el dopaje con nitrógeno no afecta negativamente



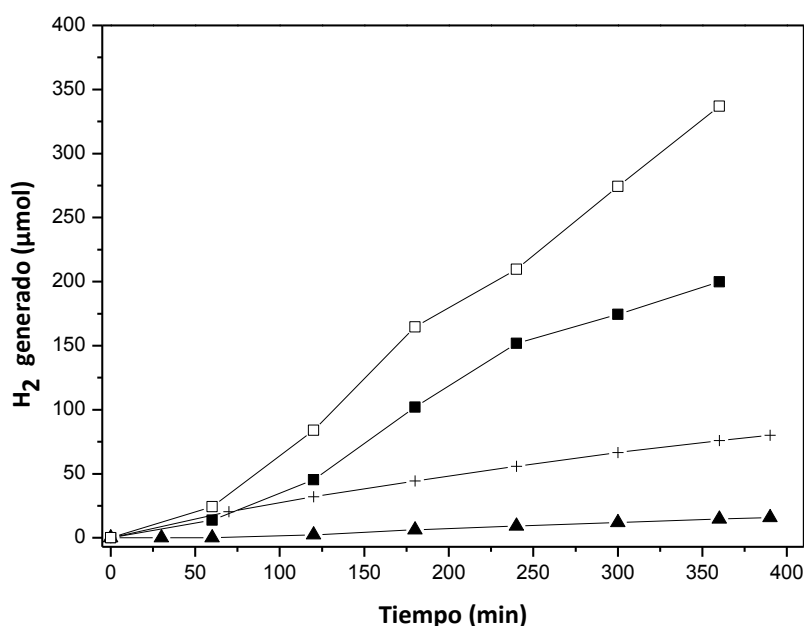
la capacidad de absorción UV de las muestras de TiO<sub>2</sub>. Por el contrario, los resultados obtenidos con las muestras sin platinizar evidencian una mejora en la eficiencia fotocatalítica de éstas cuando son comparadas con el TiO<sub>2</sub>-P25 comercial. Como consecuencia, se puede descartar algún efecto perjudicial, causado por el dopaje, en la absorción de la región UV.

Tras platinizar las muestras, las eficiencias de generación de hidrógeno se incrementan dramáticamente. En efecto, la combinación de Pt y N(urea) en el TiO<sub>2</sub> comercial produce la mayor cantidad de H<sub>2</sub>, bajo irradiación UV (362,1 μmol después de 225 min). El rendimiento del TiO<sub>2</sub>-P25 también aumenta después de la platinización: con este catalizador se generan 328 μmol después de 390 min de irradiación. Esto se debe a que el Pt actúa como captador de electrones y, por lo tanto, se disminuye la recombinación de los pares electrón-hueco.



**Figura 4.10.** Generación de H<sub>2</sub> en función del tiempo de reacción, bajo irradiación con luz ultravioleta, para las siguientes muestras: (o) Pt/(TiO<sub>2</sub>-P25-N(urea)), (Δ) Pt/(TiO<sub>2</sub>-P25), (+) Pt/(TiO<sub>2</sub>-P25-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)), (■) TiO<sub>2</sub>-P25-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>), (●) TiO<sub>2</sub>-P25-N(urea) y (▲) TiO<sub>2</sub>-P25. Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 1 g de catalizador, 500 mL de disolución de ácido fórmico (10<sup>-3</sup> M) a un pH de 3,62.

Tal y como se aprecia en la Figura 4.11 en relación al rendimiento de las muestras de  $\text{TiO}_2$ -solgel-N bajo irradiación con luz ultravioleta, se puede deducir una vez más que para las muestras sin Pt, el catalizador de  $\text{TiO}_2$ -solgel-N( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) es más eficiente que el  $\text{TiO}_2$ -solgel-N(urea). Por otra parte, a diferencia de la figura anterior, la muestra de Pt/ $\text{TiO}_2$ -solgel-N( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) es la que presenta la mayor generación de hidrógeno (337  $\mu\text{mol}$  en 360 min). Nuevamente, se evidencia que la platinización aumenta el rendimiento de los catalizadores; aunque esta vez, el incremento causado por el Pt en la actividad fotocatalítica de las muestras de  $\text{TiO}_2$ -solgel-N es claramente inferior que en las muestras de  $\text{TiO}_2$ -P25-N. Cabe destacar que el color de estas muestras es muy diferente: el color amarillo de las muestras de  $\text{TiO}_2$ -solgel-N permanece casi invariable después de la platinización, mientras que el color de las muestras de  $\text{TiO}_2$ -P25-N se vuelve casi gris.



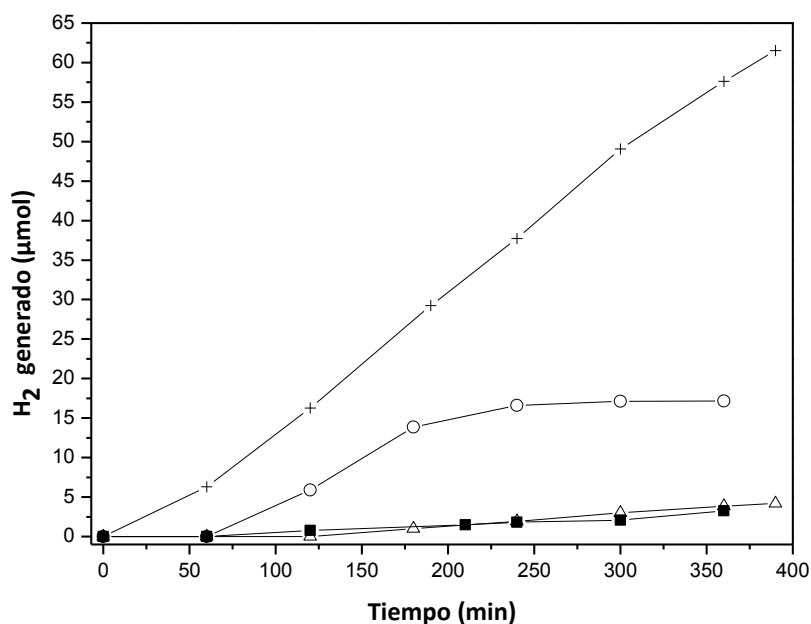
**Figura 4.11.** Generación de  $\text{H}_2$  en función del tiempo de reacción, bajo irradiación con luz ultravioleta, para las siguientes muestras: (□) Pt/( $\text{TiO}_2$ -solgel-N( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )), (■)  $\text{TiO}_2$ -solgel-N( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), (+)Pt/( $\text{TiO}_2$ -solgel-N(urea)) y (▲)  $\text{TiO}_2$ -solgel-N(urea). Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 1 g de catalizador, 500 mL de disolución de ácido fórmico ( $10^{-3}$  M) a un pH de 3,62.

#### 4.1.4.2. Generación fotocatalítica de H<sub>2</sub> bajo irradiación visible

Como se mencionó anteriormente, el cuestionamiento sobre la naturaleza de la absorción de luz visible de las muestras de TiO<sub>2</sub> dopadas con urea, relacionado con la posible participación de cromóforos orgánicos como *melon* y *melem*, implicó el estudio de una fuente alternativa de nitrógeno, como NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, en el dopaje de las muestras de TiO<sub>2</sub>.

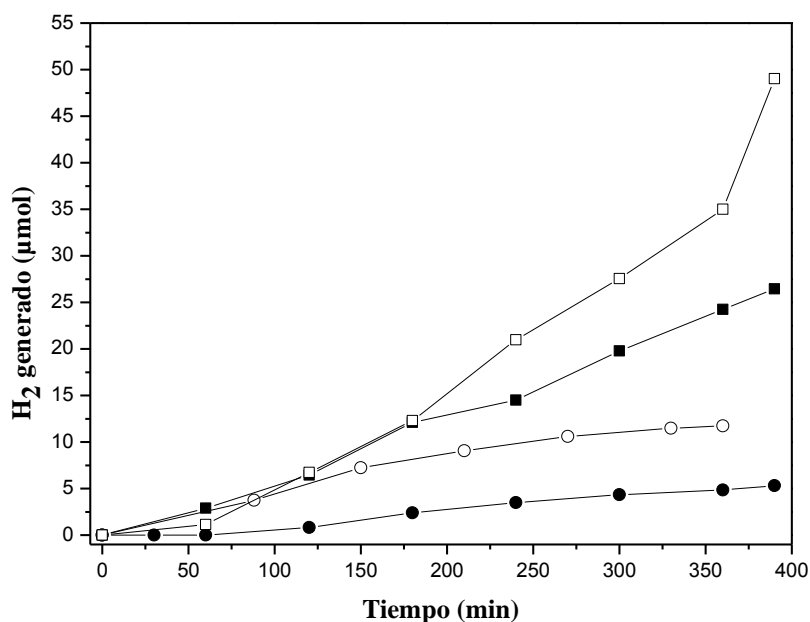
Como se muestra en la Figura 4.12, la combinación del dopaje con NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> y el Pt muestra una notable producción de H<sub>2</sub> bajo irradiación con luz visible, alrededor de 61,5 μmol de H<sub>2</sub> en 390 min, lo que equivale a una cantidad 3,6 veces mayor que la obtenida con el Pt/(TiO<sub>2</sub>P25-N(urea)) bajo las mismas condiciones experimentales. En efecto, dos fuentes de nitrógeno (agentes dopantes) que, aparentemente deberían producir eficiencias fotocatalíticas similares, exhiben importantes diferencias en los resultados de generación de H<sub>2</sub>, dato de gran importancia de cara a la posible aplicación de estas muestras de TiO<sub>2</sub> dopadas.

Aunque la muestra de TiO<sub>2</sub>-P25-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) sin platinizar resulta en una baja producción de H<sub>2</sub> (3,2 μmol en 360 min), esta misma muestra, bajo irradiación ultravioleta, presenta una notable producción de hidrógeno (134,1 μmol en 390 min). Así que, una vez más, el dopaje con NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> exhibe mejores resultados que el dopaje con urea y, además, mejora el rendimiento de TiO<sub>2</sub>-P25 comercial.



**Figura 4.12.** Generación de  $H_2$  en función del tiempo de reacción, bajo irradiación con luz visible, para las siguientes muestras: (+)  $Pt/(TiO_2-P25-N(NH_4NO_3))$ , (o)  $Pt/(TiO_2-P25-N(urea))$ , ( $\Delta$ )  $TiO_2-P25-N(urea)$  y ( $\blacksquare$ )  $TiO_2-P25-N(NH_4NO_3)$ . Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 1 g de catalizador, 500 mL de disolución de ácido fórmico ( $10^{-3}$  M) a un pH de 3,62.

Asimismo, la Figura 4.13 representa el rendimiento de las muestras de  $TiO_2$ -N sol-gel bajo irradiación con luz visible. Al igual que en la figura anterior, cuando se empleó la muestra de  $TiO_2$ -solgel-N(urea) se obtuvo una baja producción de  $H_2$  (5,3  $\mu$ mol después de 420 min). Reiteradamente, la combinación de Pt y  $NH_4NO_3$  (sol-gel) exhibe la mayor generación de  $H_2$  (49,03  $\mu$ mol después de 390 min), aunque es claramente inferior que la misma combinación (Pt+ $NH_4NO_3$ ) a partir del  $TiO_2$  comercial (61,51  $\mu$ mol después de 390 min). Como se evidencia en la gráfica, una vez más, la platinización aumenta dramáticamente el rendimiento de los catalizadores. Sin embargo, cabe destacar que el catalizador de  $TiO_2$ -solgel-N( $NH_4NO_3$ ) sin platinizar es más eficiente que el  $Pt/(TiO_2$ -solgel-N(urea)).



**Figura 4.13.** Generación de H<sub>2</sub> en función del tiempo de reacción, bajo irradiación con luz visible, para las siguientes muestras: (□) Pt/(TiO<sub>2</sub>-solgel-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>), (■)TiO<sub>2</sub>-solgel-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>), (○)Pt/(TiO<sub>2</sub>-solgel-N(urea) y (●)TiO<sub>2</sub>-solgel-N(urea). Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 1 g de catalizador, 500 mL de disolución de ácido fórmico (10<sup>-3</sup> M) a un pH de 3,62.

Por lo tanto, aunque las muestras de TiO<sub>2</sub>-N preparadas por sol-gel se comportan, cualitativamente, de una manera similar a las muestras modificadas de TiO<sub>2</sub> comercial, la generación de H<sub>2</sub> siempre es mayor con estas últimas. Esto puede ser, en principio, sorprendente, ya que, como se indicó anteriormente, la absorción en el rango visible de la muestra de TiO<sub>2</sub>-solgel-N (2,0 eV brecha de banda) es superior a la absorción de la muestra de TiO<sub>2</sub>-P25-N (~2,8 eV banda prohibida). De hecho, después del dopaje, las muestras de sol-gel presentan un color amarillo intenso, el cual es relativamente más claro en las muestras dopadas del TiO<sub>2</sub> comercial, lo que es indicativo de una absorción de luz visible mayor.

Además, las muestras de TiO<sub>2</sub>-solgel-N presentan una mayor área superficial que en principio indicaría una mayor reactividad. En efecto, el área superficial se considera un factor importante en la fotocatalisis pues a mayor área hay una mayor adsorción de las moléculas a degradar.<sup>61</sup> Sin embargo, la generación de hidrógeno parece estar

limitada por otros factores. En este sentido, es preferible que el catalizador presente una mayor cristalinidad, comparado con una alta área superficial, ya que este factor minimiza el número de centros de recombinación, lo que afecta negativamente la eficiencia fotocatalítica.<sup>62</sup>

En general, las muestras de TiO<sub>2</sub>-N irradiadas con luz visible muestran una producción de hidrógeno más baja que con el TiO<sub>2</sub>-P25 (bajo irradiación UV). Esto puede explicarse fácilmente considerando que el número de estados que genera el dopaje dentro de la banda prohibida es mucho menor que el número de estados propios de la banda de valencia. Ello implica que las probabilidades de una transición electrónica entre banda de valencia y banda de conducción (transición causada por la absorción de un fotón del UV) son claramente mayores que las probabilidades de una transición entre los estados creados por el dopaje y la banda de conducción (transición que se supone que es causada por una absorción en el visible).

En síntesis, a pesar de que las muestras de TiO<sub>2</sub>-P25-N presentan una menor absorción de luz visible y una menor área superficial, éstas fueron más activas en la generación de H<sub>2</sub>. Esto puede explicarse, como se ha señalado anteriormente, teniendo en cuenta que exhiben un mayor contenido de anatasa (79,5% para las TiO<sub>2</sub>-P25-N comparado con un 63,3% para las muestras TiO<sub>2</sub>-solgel-N) y, también un carácter más cristalino. De hecho, la fase anatasa tiene el borde de la banda de conducción en una posición energética claramente más negativa que el potencial del par redox H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>, lo cual posibilita la reducción de protones a hidrógeno. Por contra, para la fase rutilo la banda de conducción se encuentra, aproximadamente, al mismo nivel energético del par redox del hidrógeno. Asimismo, una mayor cristalinidad, por lo general, implica una mayor actividad fotocatalítica. Por consiguiente, estos dos factores parecen influenciar en mayor medida el rendimiento final del catalizador.

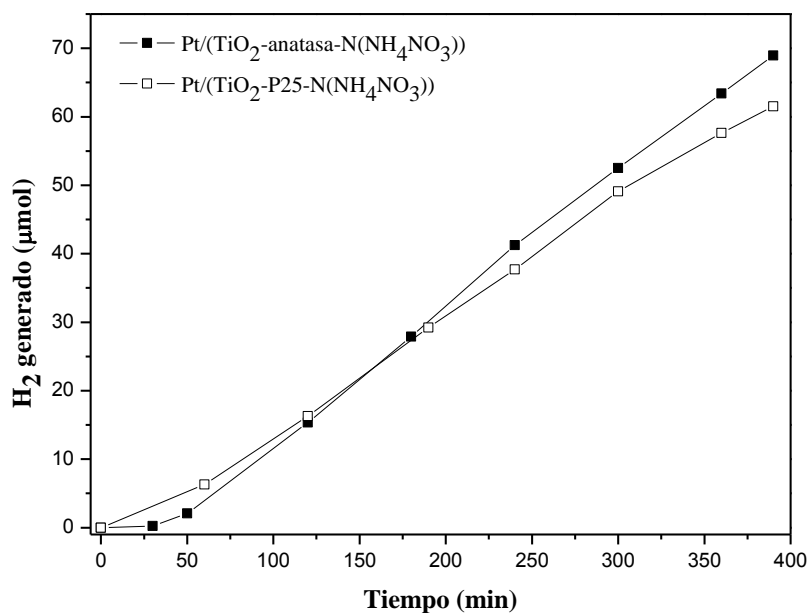
Con el fin de comprobar la importancia de la presencia de la fase anatasa en la eficiencia fotocatalítica, se lleva a cabo un experimento utilizando un TiO<sub>2</sub> comercial (Sigma-Aldrich), que consiste en un 100% anatasa, el cual fue dopado con NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> y

platinizado siguiendo el mismo procedimiento de dopaje descrito en la sección 3.22 para el TiO<sub>2</sub>-P25.

La Figura 4.14 representa la comparación del H<sub>2</sub> generado entre las dos muestras de TiO<sub>2</sub> comercial modificadas. Aunque el contenido de anatasa es mayor (100% vs 80%), no se encuentran diferencias notables en la generación fotocatalítica de H<sub>2</sub> entre las dos muestras comerciales. Por lo tanto, estos resultados podrían indicar que el aspecto clave promotor de las diferencias observadas en la actividad fotocatalítica de las muestras de TiO<sub>2</sub>-N (sol-gel y a partir del TiO<sub>2</sub> comercial) no es el contenido de anatasa sino la diferencia de cristalinidad entre los catalizadores. Probablemente, si los catalizadores preparados por sol-gel se hubieran sinterizado a temperaturas mayores se habría conseguido una estructura cristalina más definida. No obstante, existe un estudio hecho por Duminica *et al*,<sup>24b</sup> en el que describen que cuando el TiO<sub>2</sub>-N es sinterizado a altas temperaturas, el nitrógeno presente en la muestra se reduce, lo que conlleva, probablemente, a una disminución de la actividad fotocatalítica en el visible.

Por otra parte, la generación fotocatalítica de hidrógeno con la descontaminación simultánea de compuestos orgánicos hace que este proceso sea aún más atractivo. De hecho, esta es una de las principales ventajas que presenta la aplicación de esta tecnología. De manera que, es necesario cuantificar el grado de oxidación que sufre la materia orgánica en dicho proceso.

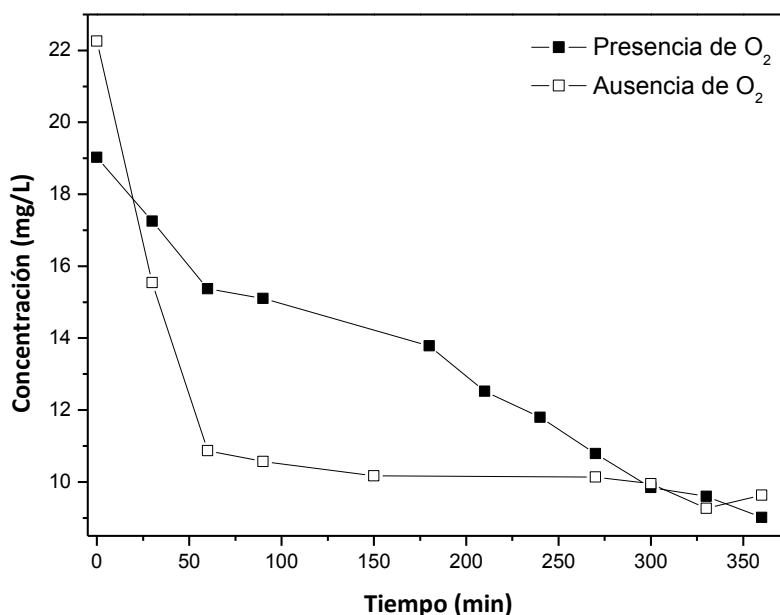
A diferencia de la degradación fotocatalítica de contaminantes que se lleva a cabo en presencia de aire, la producción de hidrógeno ocurre en ausencia de oxígeno, lo que en principio podría afectar esta descontaminación. En la Figura 4.15 se muestra la mineralización de una disolución de ácido fórmico en presencia y ausencia de oxígeno (en este último caso mientras se genera hidrógeno). Sorprendentemente, no se encuentran diferencias significativas en ambas condiciones. Prácticamente, se eliminan los mismos valores de COT (alrededor de 13 ppm en 390 min de reacción).



**Figura 4.14.** Comparación del H<sub>2</sub> generado en función del tiempo de reacción, bajo irradiación con luz visible, para las muestras de Pt/(TiO<sub>2</sub>-P25-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)) y Pt/(TiO<sub>2</sub>-anatasa-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)). Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 1 g de catalizador, 500 mL de disolución de ácido fórmico (10<sup>-3</sup> M) a un pH de 3,62.

Esto significa que, para nuestro sistema, el requisito de una atmósfera libre de O<sub>2</sub> para la producción de H<sub>2</sub> no es un inconveniente importante para la eliminación simultánea de contaminantes. Así que se podrían esperar eficiencias similares en la degradación de compuestos entre los sistemas fotocatalíticos heterogéneos diseñados específicamente para la remoción de contaminantes y los destinados a la generación de H<sub>2</sub>.





**Figura 4.15.** Evolución de la concentración de ácido fórmico ( $10^{-3}$  M) en función del tiempo, bajo irradiación con luz visible, en presencia de oxígeno y en ausencia de este mientras se producía hidrógeno utilizando  $Pt/(TiO_2-P25-N(NH_4NO_3))$ . Condiciones de reacción: 1 g de catalizador, 500 mL de disolución de ácido fórmico ( $10^{-3}$  M) a un pH de 3,62.

#### 4.1.5. DETERMINACIÓN DE LAS EFICIENCIAS FOTÓNICAS Y ENERGÉTICAS

Los resultados experimentales de las mediciones actinométricas (fotones entrantes en el reactor por unidad de tiempo) son:  $9,2 \cdot 10^{-7}$  Einstein $\cdot$ s $^{-1}$  (luz ultravioleta) y  $2,6 \cdot 10^{-6}$  Einstein $\cdot$ s $^{-1}$  (luz visible). Usando estos valores y los datos provenientes de las cinéticas de producción de H<sub>2</sub> se evalúa la eficiencia fotónica de los diferentes sistemas examinados, teniendo en cuenta las condiciones más favorables de generación de H<sub>2</sub>, que corresponden al catalizador  $Pt/(TiO_2-P25-N(urea))$  a los 120 min de irradiación con luz UVA (la pendiente de la curva correspondiente en la Figura 4.10 da un resultado de  $2,39$  mol H<sub>2</sub> $\cdot$ min $^{-1}$ ), y al catalizador  $Pt/(TiO_2-P25-N(NH_4NO_3))$  a los 300 min de irradiación con luz visible (la pendiente de la curva correspondiente a la Figura 4.12 da una cifra de  $0,189$  mol H<sub>2</sub> $\cdot$ min $^{-1}$ ).

En consecuencia, la eficiencia fotónica se calcula usando la Ecuación 4.4 que consiste en la razón entre los moles de H<sub>2</sub> producidos en un intervalo de tiempo y el número de Einsteins que entran en el reactor en ese mismo tiempo (y aplicándose un factor de dos ya que para generar una molécula de H<sub>2</sub> son necesarios dos fotones). Los valores obtenidos son: 0,087 (8,7%) y 0,0024 (0,24%) para los experimentos con luz UVA y luz visible, respectivamente.

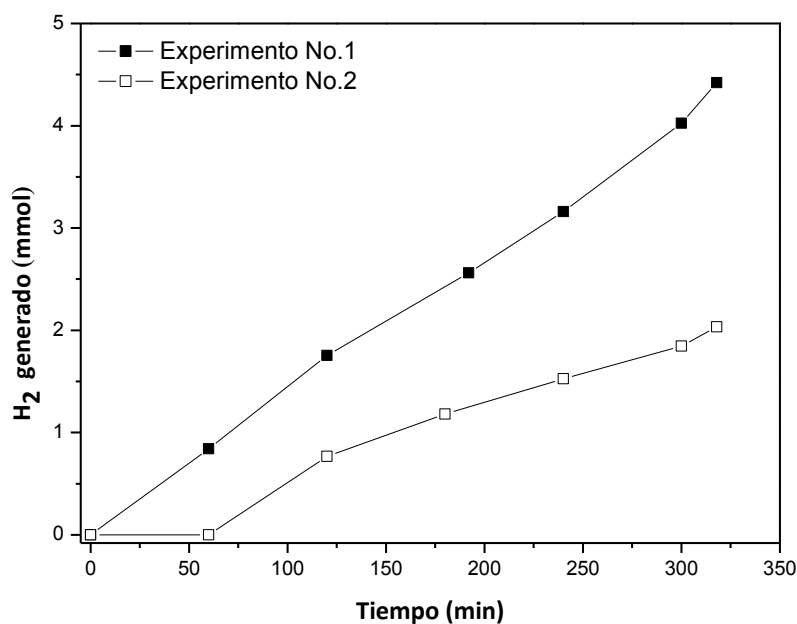
$$\varphi = \frac{2 \times \text{número de moléculas de H}_2 \text{ producidas}}{\text{número de fotones incidentes}} \times 100\% \quad (\text{Ecuación 4.4})$$

También se valora la eficiencia energética teniendo en cuenta la relación entre la energía química producida en forma de H<sub>2</sub> y la energía electromagnética consumida en forma de fotones. La energía química almacenada en el H<sub>2</sub> coincide con la energía liberada durante su combustión, que corresponde a 285,8 kJ·mol<sup>-1</sup>. La energía que entra en el reactor en forma de luz se halla mediante la distribución del número total de fotones obtenidos de la actinometría en base a los espectros de emisión de las lámparas, y posterior asignación de la energía cuántica correspondiente a pequeños intervalos de longitud de onda, dando como resultado, 0,29 J s<sup>-1</sup> y 0,6 J s<sup>-1</sup> para los sistemas experimentales de UVA y visible, respectivamente. Por tanto, la eficiencia energética calculada para las mejores condiciones experimentales (los mismos dos experimentos y tiempos elegidos anteriormente), son: 0,039 (3,9%) bajo irradiación con UVA y 0,0015 (0,15%) bajo irradiación con luz visible.

Claramente, y con vistas a una aplicación potencial de estos sistemas fotocatalíticos, las eficiencias bajo irradiación visible son todavía muy bajas. No obstante, si se tiene en cuenta que no es posible medir la cantidad exacta de fotones adsorbidos por el catalizador, se esperaría que los valores reales de rendimientos cuánticos y energéticos mostrados aquí fueran mayores.

**4.1.6. REUTILIZACIÓN Y ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR**

Finalmente, dado que la desactivación del TiO<sub>2</sub>-N es un parámetro poco investigado y, además, un tema muy importante con vistas a una aplicación potencial de estos materiales, se examina la generación de hidrógeno en dos experimentos consecutivos utilizando la misma muestra (TiO<sub>2</sub>-P25-N(urea)) y una nueva solución de ácido oxálico 10<sup>-3</sup> M, bajo irradiación visible en cada experimento. Los resultados de estos experimentos se muestran en la Figura 4.16, donde se observa una clara disminución de la actividad de producción de H<sub>2</sub> con cada reutilización. En el primer experimento, después de 330 minutos de irradiación se obtiene un total de 4,42 μmol de H<sub>2</sub>, mientras que en el segundo experimento se genera solamente 2,03 μmol de H<sub>2</sub>. Por lo tanto, la reutilización del catalizador implica una pérdida de su actividad.



**Figura 4.16.** Generación de H<sub>2</sub> en función del tiempo de reacción, bajo irradiación con luz visible, para el fotocatalizador TiO<sub>2</sub>-P25-N(urea). Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 1 g de catalizador, 500 mL de disolución de ácido oxálico (10<sup>-3</sup> M) a un pH de 3,62.

Adicionalmente, se estudia la estabilidad y durabilidad de las muestras dopadas respecto a la posibilidad de múltiples reutilizaciones del catalizador en las reacciones de oxidación de ácido oxálico en presencia de O<sub>2</sub> bajo irradiación con luz visible. En la Tabla 4.2 se recogen los datos obtenidos de la reutilización de los catalizadores de TiO<sub>2</sub>-N (sin platinizar) en cuatro irradiaciones consecutivas.

La relación entre la concentración de COT después de 2 h de reacción y la concentración inicial de COT muestra que, en todo los casos, existen diferencias claras entre la eliminación de COT de la primera serie de cada experimento y la eliminación de COT de las tres cinéticas siguientes. Por lo tanto, la reutilización de los catalizadores conduce a una desactivación del catalizador que es más dramática entre el primer y segundo experimento de reutilización.

Dado que la desactivación del catalizador podría ser debida a la pérdida del nitrógeno dopante, se lleva a cabo la detección de este elemento por cromatografía iónica mediante el análisis de la solución después de cada reacción. La naturaleza reducida del nitrógeno utilizado para el dopaje (urea ó NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) sugiere la búsqueda de especies de nitrógeno reducido como el ion NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en la solución. Como se observa nuevamente en la Tabla 4.2, se encuentran cantidades notables de este catión en la solución después de cada irradiación, lo que indica claramente la pérdida de nitrógeno en ambos catalizadores (preparados por el método sol-gel y a partir del TiO<sub>2</sub>-P25). Además, se observa una mayor pérdida entre los primeros experimentos de cada ciclo.

También, se detecta que esta pérdida de nitrógeno es continua en los experimentos sucesivos, lo que indica que la desactivación del catalizador se llevaría a cabo no sólo entre la primera y segunda utilización, sino a lo largo del tiempo, después de numerosas reutilizaciones. La presencia de nitrógeno en las muestras se evidencia con los resultados de análisis elemental que se muestran en la Tabla 4.2. La muestra sol-gel presenta una mayor cantidad de nitrógeno (0,2%) comparado con las muestras del TiO<sub>2</sub>-P25-N (entre 0,02-0,08%). Sin embargo, después de los cuatro experimentos de reutilización se observa una disminución en el porcentaje de nitrógeno para cada

muestra de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  con respecto al valor inicial, sobre todo en las muestras de  $\text{TiO}_2\text{-P25-N}$ , para las cuales se observa una pérdida total. De hecho, para las dos muestras de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  sol-gel, la cantidad de nitrógeno que queda en el catalizador después de los experimentos se encuentra por debajo del límite de detección del instrumento (contenido de nitrógeno cercano a cero).

Por consiguiente, esto podría explicar la disminución en la eficiencia de los catalizadores después de cada proceso. Esta pérdida de nitrógeno concuerda con los datos de XPS (Tabla 4.1) donde se muestra que la energía de enlace del nitrógeno para el caso del  $\text{TiO}_2\text{-solgel-N}(\text{NH}_4\text{NO}_3)$  se encuentra alrededor de 400 eV, que corresponde a especies  $\text{NO}_x$  ó  $\text{NH}_x$ . En cuanto al  $\text{TiO}_2\text{-P25-N}(\text{NH}_4\text{NO}_3)$  el valor de 399,6 eV correspondería a compuestos químicos del tipo  $\text{NH}_x$ .

**Tabla 4.2.** Actividad de los catalizadores de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  (sin platinizar) en los experimentos de reutilización bajo irradiación con luz visible, y presencia de  $\text{NH}_4^+$  en la solución de ácido oxálico  $10^{-3}\text{M}$  después de cada reacción fotocatalítica. La relación  $C(2 \text{ horas})/C_0$  es la relación entre el COT detectado en la solución después de dos horas de irradiación y el COT inicial. Los porcentajes de nitrógeno están referidos respecto a la masa de los fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  dopados.

Muestra	Número de experimento	$C(2 \text{ horas})/C_0$	$[\text{NH}_4^+]$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Contenido de $\text{N}_2$ (%)
<b><math>\text{TiO}_2\text{-P25-N(urea)}</math></b>	0	-	-	0,08
	1	0,79	0,13	-
	2	0,86	-	-
	3	0,87	-	-
	4	0,88	-	0,0
<b><math>\text{TiO}_2\text{-P25-N}(\text{NH}_4\text{NO}_3)</math></b>	0	-	-	0,02
	1	0,82	1,05	-
	2	0,84	0,41	-
	3	0,89	1,64	-
	4	0,85	1,20	0,0
<b><math>\text{TiO}_2\text{-solgel-N(urea)}</math></b>	0	-	-	0,20
	1	0,70	0,34	-
	2	0,95	0,70	-
	3	0,94	0,65	-
	4	0,92	-	0,12
<b><math>\text{TiO}_2\text{-solgel-N}(\text{NH}_4\text{NO}_3)</math></b>	0	-	-	-
	1	0,89	0,59	-
	2	0,94	3,07	-
	3	0,95	5,75	-
	4	0,95	-	0,07

#### 4.1.7. CONCLUSIONES PARCIALES

En resumen, en este estudio se logra producir hidrógeno a partir de una solución acuosa de ácido fórmico mediante la irradiación de muestras de TiO<sub>2</sub>-N con luz visible. Aunque las eficiencias fotónicas y energéticas son notoriamente bajas (<1%), éstas alcanzan valores superiores cuando las muestras platinizadas se irradian con luz ultravioleta: 8.7% (eficiencia fotónica) y 3.9% (eficiencia energética). Además, cabe destacar que el dopaje con nitrógeno no muestra un efecto perjudicial sobre la actividad del catalizador bajo irradiación ultravioleta. Por el contrario, en algunos casos se manifiesta un aumento en la producción de hidrógeno (especialmente para las muestras sin platinizar).

Asimismo, se comprueba el desplazamiento de la absorción de las muestras de TiO<sub>2</sub>-N hacia el visible. Además, se observan diferencias en la actividad fotocatalítica de las muestras dependiendo de la fuente de nitrógeno empleada como dopante, notándose un mejor desempeño cuando se emplea el NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>.

Por otra parte, para mejorar el rendimiento de las muestras de TiO<sub>2</sub>-N siempre es necesaria la platinización de la superficie de éstas. La mayor producción de H<sub>2</sub>, alrededor de 61,5 μmol de H<sub>2</sub> en 390 min de irradiación visible, se consigue con el Pt/(TiO<sub>2</sub>-P25-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>))

En general, las muestras de TiO<sub>2</sub>-P25-N son más eficientes que las muestras de TiO<sub>2</sub>-solgel-N, a pesar de que estas últimas presentan valores más estrechos de banda prohibida y una mayor área superficial. Este hecho podría ser explicado teniendo en cuenta que la cristalinidad de las muestras dopadas del TiO<sub>2</sub> comercial es mayor.

Por otro lado, no se encuentran diferencias significativas en la degradación de contaminantes orgánicos cuando el proceso fotocatalítico se lleva a cabo en presencia de oxígeno (situación típica de un proceso de descontaminación de agua) o en ausencia de éste (situación requerida para la producción de H<sub>2</sub>). Lo que indica que la

generación de H<sub>2</sub> con la degradación simultánea de contaminantes orgánicos es un procedimiento perfectamente válido.

Finalmente, se comprueba una clara desactivación de todos los fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub>-N después de cada experimento de oxidación del ácido oxálico, en presencia y en ausencia de oxígeno, mientras se genera hidrógeno. Esta pérdida de actividad es mayor durante la primera reutilización de los catalizadores y, parece estar relacionada con la pérdida de nitrógeno en forma de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, puesto que este catión se detecta en la solución después de cada reacción.

Esta desactivación de los catalizadores de TiO<sub>2</sub> dopados con N no había sido descrita por otros grupos y, evidentemente, es un aspecto que limita en gran medida una aplicación práctica de este tipo de materiales de TiO<sub>2</sub> modificados.



#### **4.2. ESTUDIO DE LA GENERACIÓN DE HIDRÓGENO USANDO UN COMPOSITE DE CdS-WO<sub>3</sub>**

Uno de los requerimientos principales para el desarrollo de sistemas fotocatalíticos eficientes para la generación de hidrógeno con energía solar es emplear fotocatalizadores que sean activos bajo luz visible. Por lo tanto, en este estudio, con vistas a mejorar el rendimiento de generación de hidrógeno, se examina un sistema catalítico basado en el acoplamiento de dos semiconductores (CdS y WO<sub>3</sub>) que absorben en el visible.

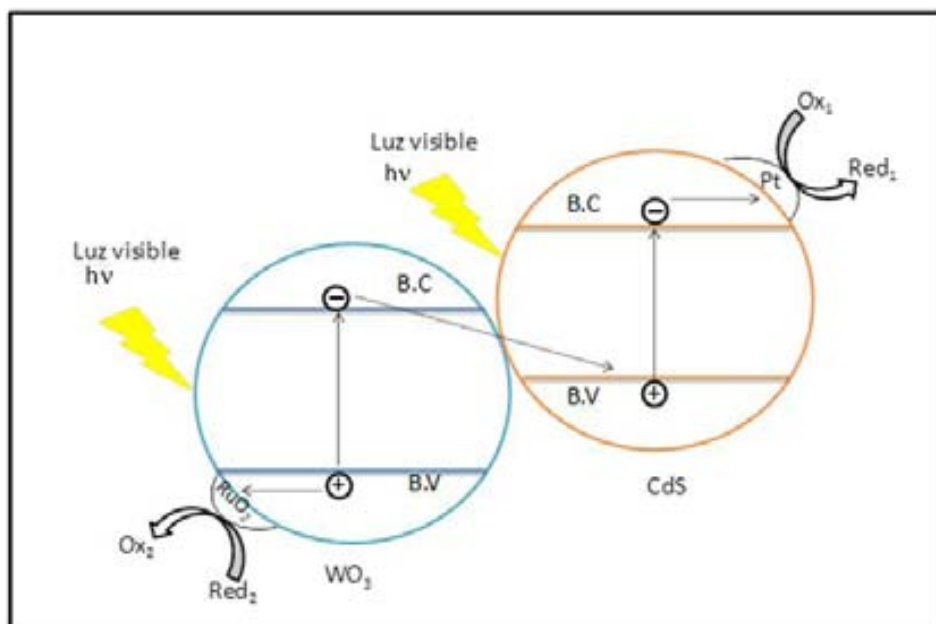
El CdS es un semiconductor que absorbe en el visible y, además, gracias a que tiene un nivel de banda de conducción lo suficientemente negativo para llevar a cabo la reducción fotocatalítica de los protones del agua, es considerado como uno de los compuestos más eficaces para este proceso.<sup>63</sup> Aparte de esto, cuando se acopla con otros catalizadores de banda ancha (TiO<sub>2</sub>,<sup>25</sup> SnO<sub>2</sub>,<sup>64</sup> entre otros) se ha encontrado que su eficiencia mejora notablemente. Por otra parte, el WO<sub>3</sub>, el cual también tiene su respuesta espectral en el visible, es un semiconductor que presenta una banda de valencia con una posición energética adecuada para favorecer la oxidación de especies orgánicas disueltas en agua.<sup>65</sup>

Por lo tanto, con este estudio se busca promover, mediante el uso exclusivo de luz visible, la reducción simultánea de los protones (generación de hidrógeno), y la oxidación de agentes orgánicos sacrificiales que, normalmente, serán contaminantes acuosos. Para que esta sinergia sea eficiente es fundamental sintetizar heteroestructuras que faciliten la inyección de cargas de un semiconductor al otro.<sup>66</sup>

Por consiguiente, la finalidad principal de este trabajo es sintetizar un composite CdS y WO<sub>3</sub> que permita una mayor separación de las cargas fotogeneradas, de manera que el WO<sub>3</sub>, al ser un buen oxidante, funcione como captador de huecos; y el CdS, al tener un nivel adecuado de la BC para la reducción de H<sup>+</sup> a H<sub>2</sub>, actúe como captador de electrones.

Por lo tanto, el punto clave de este estudio es obstaculizar la transferencia de carga, aparentemente más favorable, de electrones entre las bandas de conducción, o huecos entre las bandas de valencia. Para lograr esto, se forzaría la transferencia de electrones de la BC del  $\text{WO}_3$  hacia la BV del CdS (ver flecha punteada de la Figura 4.17) mediante la deposición de Pt sobre el CdS y la impregnación de  $\text{RuO}_2$  sobre el  $\text{WO}_3$ . En efecto, el Pt, gracias a su bajo sobrepotencial, captaría los electrones fotogenerados y actuaría como sitio activo para la reducción de los  $\text{H}^+$  a  $\text{H}_2$ , evitando de esta manera la transferencia de electrones hacia la banda de conducción del  $\text{WO}_3$ . Además, el  $\text{RuO}_2$ , al ser un buen catalizador para los procesos de oxidación, actuaría como captador de huecos, y sobre este catalizador se llevaría a cabo la oxidación del compuesto orgánico, impidiendo así la transferencia de huecos hacia la banda de valencia del CdS.

Como consecuencia, tal como se describe en la sección 3.2.5, se preparan diferentes configuraciones fotocatalíticas a partir del acoplamiento de CdS y  $\text{WO}_3$ . Además, como ambos fotocatalizadores tienen su absorción en el visible, el proceso fotocatalítico se lleva a cabo exclusivamente con luz visible.



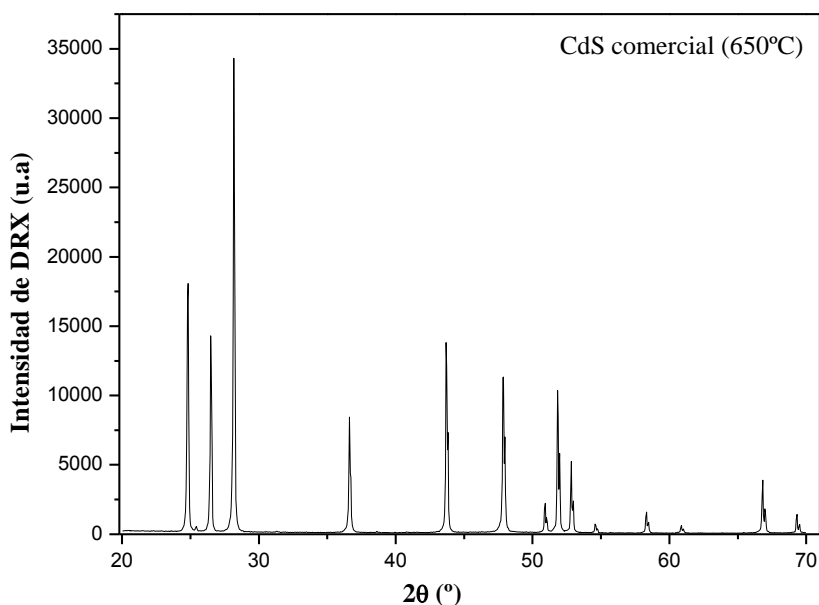
**Figura 4.17.** Esquema del acoplamiento del CdS/Pt con el  $\text{WO}_3/\text{RuO}_2$ .

#### 4.2.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL, SUPERFICIAL, ÓPTICA Y MORFOLÓGICA

Con el fin de tener una referencia válida de la actividad fotocatalítica de los composites de CdS-WO<sub>3</sub>, se realiza un estudio preliminar de la actividad y la caracterización de los catalizadores que se utilizan como materiales de partida (CdS y WO<sub>3</sub>).

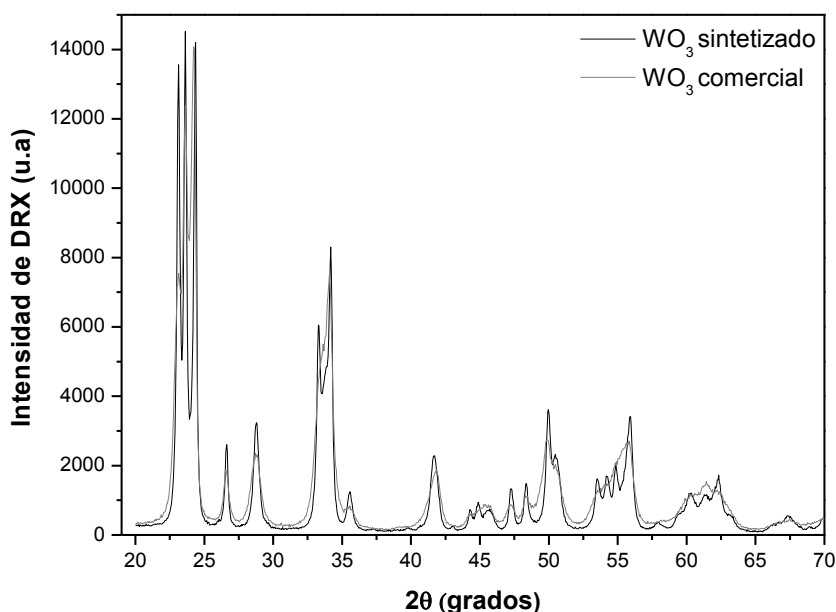
##### Caracterización estructural de los catalizadores por medio de difracción de rayos X

En los difractogramas de rayos X obtenidos para las muestras de CdS se observaron picos muy bien definidos, demostrando la cristalinidad de éstas. Además, tanto para el CdS comercial como para el CdS preparado por precipitación se identifica en ambos casos la presencia de la fase hexagonal, que según la literatura, es la fase más activa en fotocatalisis para la generación de hidrógeno si se compara con la fase cúbica.<sup>67</sup> A modo de ejemplo, en la Figura 4.18 se muestra el difractograma correspondiente al CdS comercial (calcinado a 650°C).



**Figura 4.18.** Difractograma de rayos X de la muestra de CdS comercial (calcinada a 650°C).

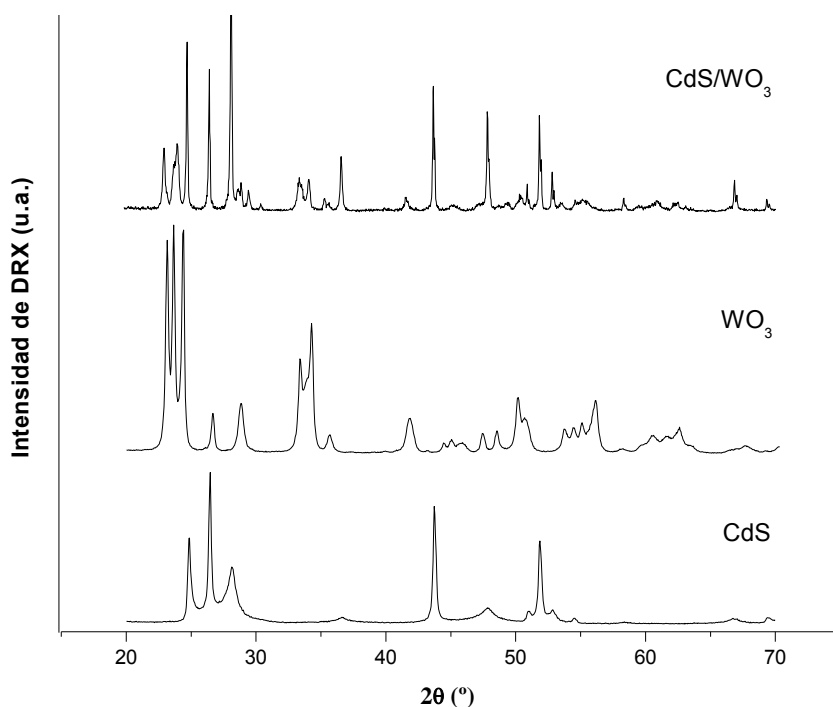
Por el contrario, en el caso de los catalizadores de  $\text{WO}_3$ , se observa que el  $\text{WO}_3$  sintetizado en el laboratorio presenta una mayor cristalinidad (Figura 4.19). Esta diferencia en el grado de cristalinidad influye en la eficiencia fotocatalítica, pues, sólo este último muestra resultados apreciables en la generación de hidrógeno cuando se acopla con el CdS. Por lo tanto, el  $\text{WO}_3$  sintetizado en el laboratorio es el que se emplea para la preparación de ambos composites.



**Figura 4.19.** Difractogramas de rayos X de las muestras de  $\text{WO}_3$  comercial y  $\text{WO}_3$  sintetizado en el laboratorio.

Además, con el fin de examinar si el composite resultante presenta patrones de difracción diferentes a los compuestos de partida, en la Figura 4.20, a modo ilustrativo, se muestran los difractogramas correspondientes al CdS (precipitación),  $\text{WO}_3$  y al composite CdS/ $\text{WO}_3$ . Recuérdese que en la parte experimental, esta nomenclatura se asignó a un composite que se había obtenido al precipitar el CdS en una suspensión de partículas de  $\text{WO}_3$  y, por lo tanto, se trata de una configuración en la que el CdS “recubriría” parcialmente al  $\text{WO}_3$ . En la figura se aprecia que el composite presenta claramente una estructura cristalina y los picos obtenidos corresponden a la suma de los picos característicos del CdS y  $\text{WO}_3$  puros. Como resultado, se puede decir que el

método de preparación y el tratamiento térmico no afectan las fases cristalinas de los materiales de partida.



**Figura 4.20.** Difractogramas de rayos X de las muestras de:  $\text{CdS}$  (precipitación),  $\text{WO}_3$  y  $\text{CdS}/\text{WO}_3$ .

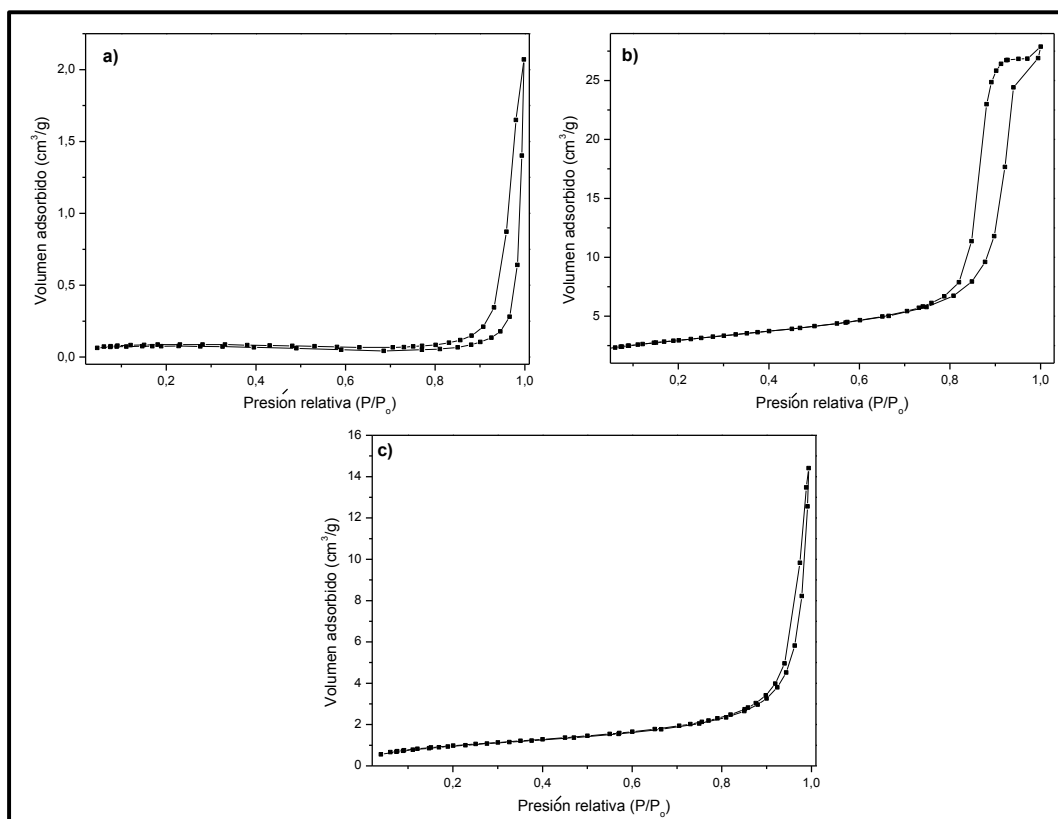
#### Propiedades superficiales de los catalizadores

Los valores de área superficial presentados por el  $\text{CdS}$  comercial ( $1,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) y el  $\text{CdS}$  preparado por precipitación ( $0,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) son notablemente bajos. La superficie de estos catalizadores, podría haber sido incrementada, al menos para la muestra preparada en el laboratorio, si otras rutas sintéticas se hubieran probado. No obstante, como el objetivo del estudio era comparar la actividad fotocatalítica de los composites de  $\text{CdS}-\text{WO}_3$  con la del  $\text{CdS}$  (material de partida), cualquiera de los dos  $\text{CdS}$  podrían haber sido utilizados para este propósito.

Como se verá más adelante, para poder comparar las dos configuraciones de composites probadas ( $\text{CdS}+\text{WO}_3$  y  $\text{CdS}/\text{WO}_3$ ), siempre se empleó para la preparación de los composites el mismo CdS (precipitación). Recuérdese que en la parte experimental se asignó la nomenclatura  $\text{CdS}+\text{WO}_3$  al composite resultante de la sinterización de las partículas obtenidas a partir de una suspensión-mezcla de partículas de cada uno de los semiconductores previamente preparadas.

El área superficial del  $\text{WO}_3$  sintetizado en el laboratorio es de  $10,46 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , claramente mayor que los valores de área superficial encontrados para los dos tipos diferentes de catalizadores de CdS. No obstante, el composite de  $\text{CdS}/\text{WO}_3$  presenta también un área superficial pequeña ( $3,60 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ).

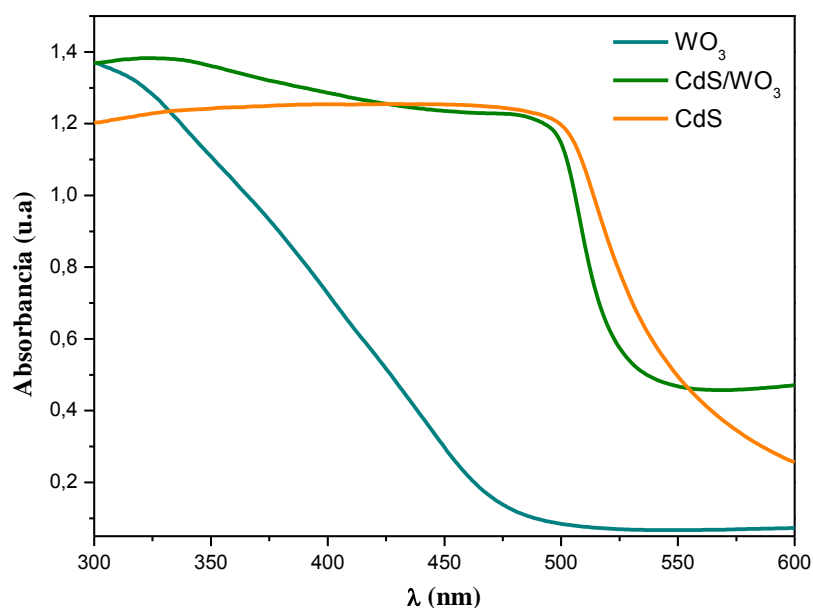
Adicionalmente, la Figura 4.21 representa las isotermas de adsorción correspondientes a las muestras de CdS,  $\text{WO}_3$  y  $\text{CdS}/\text{WO}_3$ . La isoterma del CdS (Figura 4.21a) no se ajusta a ninguna de las formas de las isotermas clasificadas por la IUPAC.<sup>57</sup> La isoterma del  $\text{WO}_3$ , mostrada en la Figura 4.21b, corresponde a una isoterma tipo V. Finalmente, la isoterma del composite (Figura 4.21c) corresponde a una isoterma tipo III. Las isotermas tipo III y V son características de interacciones adsorbato-adsorbente débiles así que no proporcionan información relevante del tipo de poro del material.



**Figura 4.21.** Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de las siguientes muestras: a) CdS (precipitación), b)  $WO_3$  y c) Pt/(CdS/ $WO_3$ ).

Caracterización óptica de los catalizadores por medio de espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis

En la Figura 4.22 se pueden apreciar los espectros UV-Vis (medidos en reflectancia difusa) obtenidos para los catalizadores de CdS,  $WO_3$  y CdS/ $WO_3$ . Considerando estos espectros, y suponiendo transiciones directas (el CdS y  $WO_3$  son considerados semiconductores de transiciones directas) <sup>68</sup> se estiman los valores de la banda prohibida a partir de la Ecuación 4.3, aplicando el valor de  $m=2$ .



**Figura 4.22.** Espectros de absorción correspondientes a los fotocatalizadores CdS obtenido por precipitación,  $WO_3$  y  $CdS/WO_3$ .

Estos datos de la caracterización óptica (Tabla 4.3) ponen de manifiesto que el composite ( $CdS/WO_3$ ) presenta un *band gap* diferente al de los compuestos de partida, más pequeño que el *band gap* del  $WO_3$  pero mayor al del CdS (precipitación).

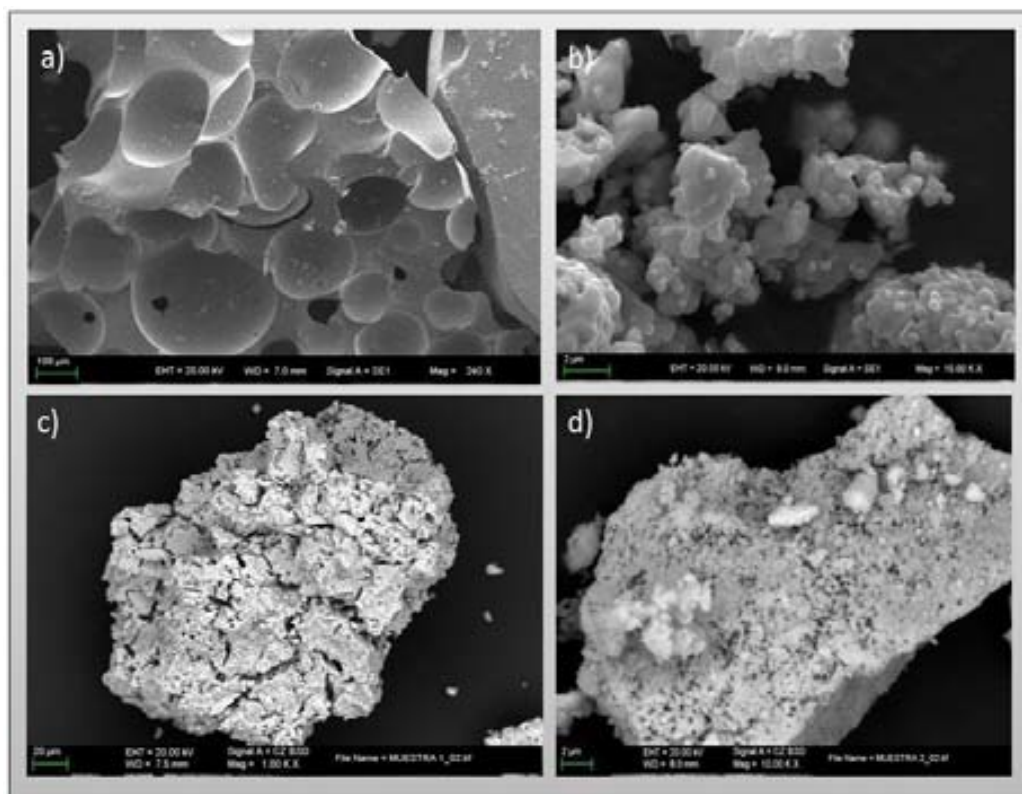
**Tabla 4.3.** Valores de energía de banda prohibida para el CdS (precipitación),  $WO_3$  y  $CdS/WO_3$ .

Catalizador	Energía de banda prohibida (eV)
CdS	2,22
$WO_3$	2,82
$CdS/WO_3$	2,31



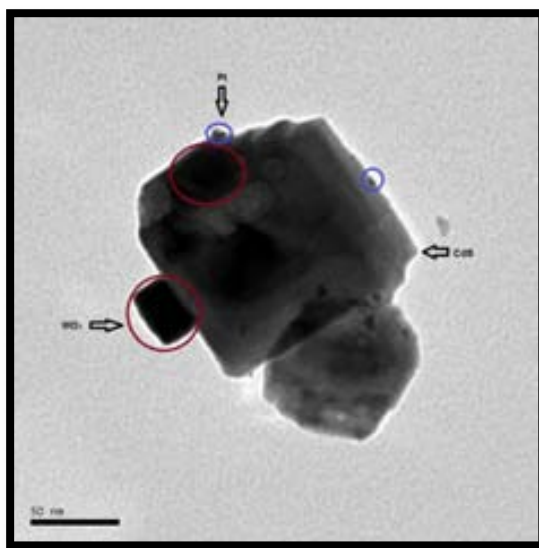
Caracterización morfológica de los catalizadores por medio de SEM y TEM

En la Figura 4.23 se pueden apreciar las micrografías de SEM obtenidas para los fotocatalizadores preparados. La Figura 4.2.3a corresponde al  $\text{WO}_3$ , donde se observa una superficie con algunos huecos semiesféricos de un tamaño aproximado de 50 a 100  $\mu\text{m}$ . Estos huecos son causados por las burbujas de  $\text{O}_2$  formadas en la preparación del  $\text{WO}_3$ .<sup>32</sup> La Figura 4.2.3b representa la imagen del CdS donde se observan aglomerados que consisten en partículas de formas irregulares de tamaño aproximado de 1  $\mu\text{m}$ . Finalmente, las Figuras 4.2.3c y 4.2.3c representan las imágenes de SEM correspondientes al  $\text{CdS}/\text{WO}_3$  y  $\text{CdS}+\text{WO}_3$ , respectivamente. En estos materiales no es posible determinar el tamaño de las partículas ya que los composites obtenidos presentan partículas con un alto grado de agregación. Especialmente, para el  $\text{CdS}/\text{WO}_3$  se observa una superficie compacta donde no se diferencia ninguna partícula del material.



**Figura 4.23.** Micrografías de SEM correspondientes a: a)  $\text{WO}_3$ , b) CdS, c)  $\text{CdS}/\text{WO}_3$  y d)  $\text{CdS}+\text{WO}_3$ .

Adicionalmente, en la Figura 4.24 se puede apreciar la micrografía de TEM obtenida para el composite de CdS/WO<sub>3</sub>. En esta imagen se evidencia que el WO<sub>3</sub> se encuentra tanto en la superficie del CdS como cubierto por éste. También se observa claramente la dispersión de las pequeñas partículas de Pt alrededor del composite.



**Figura 4.24.** Micrografía de TEM correspondiente al CdS/WO<sub>3</sub>.

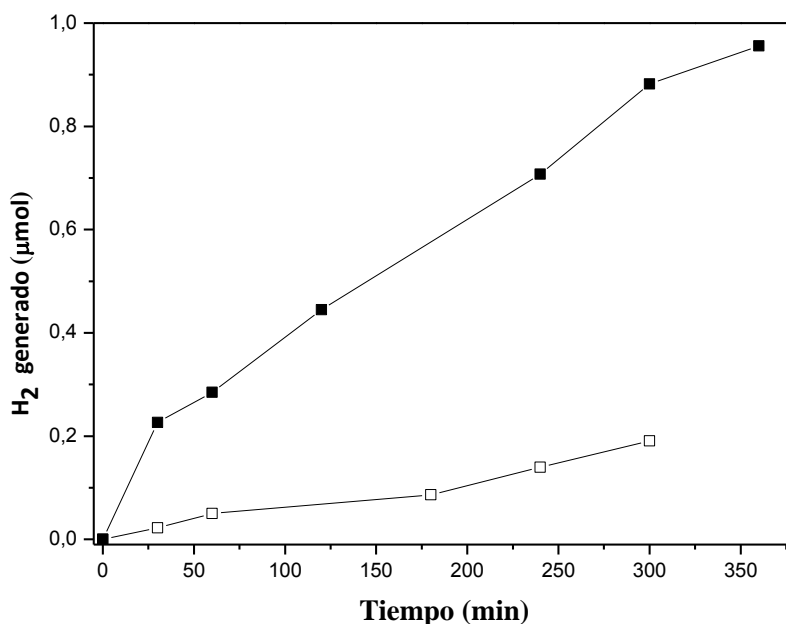
#### **4.2.2. EXPERIMENTOS DE GENERACIÓN FOTOCATALÍTICA DE H<sub>2</sub>**

Durante la síntesis de los composites, éstos siempre fueron sometidos a tratamientos térmicos a alta temperatura con el fin de aumentar el contacto entre partículas. Éste es un aspecto clave si se busca la transferencia de cargas entre partículas de cada semiconductor. De hecho, la simple mezcla de CdS y WO<sub>3</sub>, sin un posterior tratamiento térmico, da como resultado un composite que, bajo irradiación visible, es incapaz de producir H<sub>2</sub>.

Además, cuando las cinéticas de producción de H<sub>2</sub> se llevan a cabo con catalizadores que incluyen el WO<sub>3</sub>, el pH de la disolución se ajusta a 1, ya que mientras que las bandas (BC y BV) del CdS no varían con el pH, para el WO<sub>3</sub>, al ser un óxido, las posiciones de sus bandas si se ven notablemente influenciadas. Por lo tanto, a medida que se disminuye el pH de la disolución, su capacidad de oxidación mejora debido a

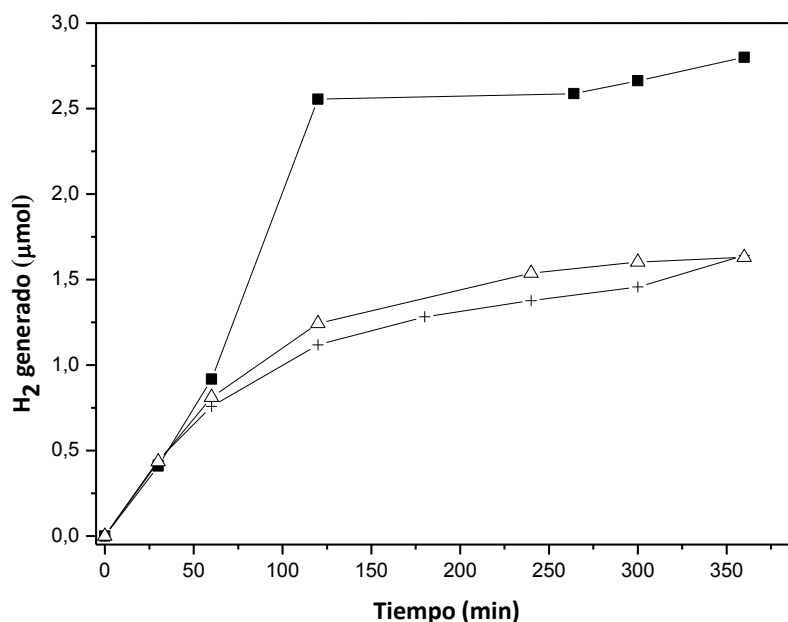
que su BV se desplaza a valores mucho más positivos que el par redox  $O_2/H_2O$  (+1,23V vs. ENH).<sup>69</sup>

En primer lugar, en la Figura 4.25 se presenta la generación de hidrógeno cuando se utilizan los catalizadores de Pt/CdS y CdS. El rendimiento del CdS (sin platinizar) es notablemente bajo (0,13  $\mu\text{mol}$  de  $H_2$  después de 300 min de irradiación) mientras que con esta misma muestra platinizada se obtienen hasta 0,95  $\mu\text{mol}$  de  $H_2$  en 360 min. Al igual que en el estudio anterior de producción de  $H_2$  con las muestras de  $TiO_2-N$ , nuevamente el Pt mejora la actividad fotocatalítica de los catalizadores ya que, como se mencionó anteriormente, éste capta los electrones y, por lo tanto, se aumenta la separación de los pares electrón-hueco.<sup>22</sup> Cabe destacar, además, que estos datos fueron obtenidos con un reactor que contenía 50 mL de suspensión acuosa, mientras que los experimentos con el sistema  $TiO_2-N$  se llevaron a cabo con un volumen de suspensión de 500 mL. Este hecho hace que la comparación de la capacidad de generar hidrógeno de los dos sistemas catalíticos no se pueda obtener directamente de las cantidades de hidrógeno producidas en cada caso.



**Figura 4.25.** Generación de H<sub>2</sub> en función del tiempo de reacción, bajo irradiación con luz visible, para las muestras: (■) Pt/(CdS) y (□)CdS. Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 0,1 g de catalizador, 50 mL de disolución de ácido fórmico (10<sup>-3</sup> M) a un pH de 3,48.

Analizando los resultados del rendimiento fotocatalítico de las diferentes configuraciones probadas para el composite CdS+WO<sub>3</sub> (Figura 4.26), se muestra claramente que al emplear el composite de Pt/CdS+WO<sub>3</sub>, comparado con el Pt/CdS, éste mejora la generación de hidrógeno. En efecto, al utilizar el catalizador de Pt/CdS solamente se obtienen 0,95 µmol después de 300 min mientras que con el composite de Pt/CdS+WO<sub>3</sub> se obtienen alrededor de 1,6 µmol en el mismo tiempo de irradiación. Por lo tanto, se evidencia un claro efecto sinérgico derivado de la combinación de los dos catalizadores, especialmente si se tiene en cuenta que la suspensión de WO<sub>3</sub> no produce H<sub>2</sub>.

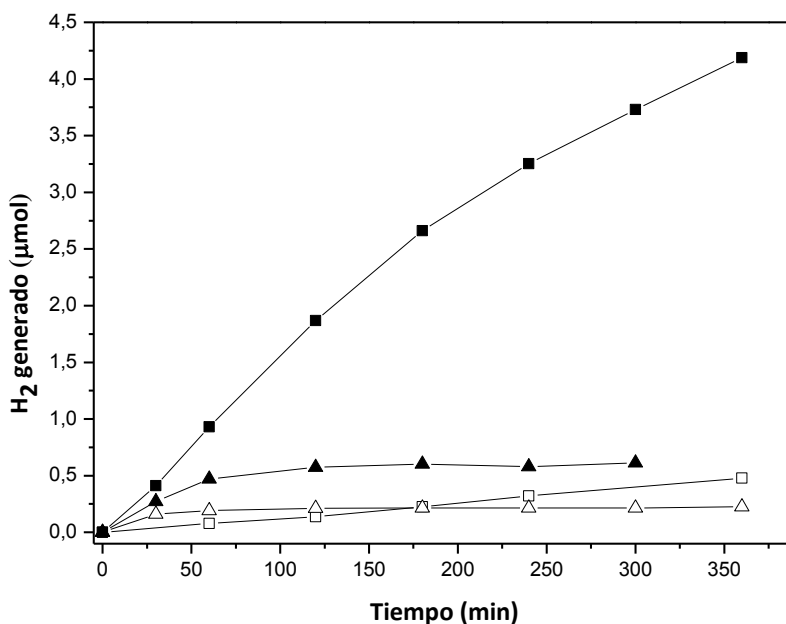


**Figura 4.26.** Generación de H<sub>2</sub> en función del tiempo de reacción, bajo irradiación con luz visible, para las siguientes muestras: (■) Pt/CdS+WO<sub>3</sub>/Pt, (Δ) Pt/CdS+WO<sub>3</sub>/RuO<sub>2</sub> y (+)Pt/CdS+WO<sub>3</sub>. Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 0,1 g de catalizador, 50 mL de disolución de ácido fórmico (10<sup>-3</sup> M) a un pH de 1.

Con el fin de comprobar si la transferencia de cargas propuesta en la Figura 4.17 se lleva a cabo, se estudia la actividad fotocatalítica del Pt/CdS+WO<sub>3</sub>/RuO<sub>2</sub>. De acuerdo al mecanismo de transferencia de cargas de la hipótesis inicial la presencia del RuO<sub>2</sub>, al ser un material que atrapa fácilmente los huecos fogeneratedos, debería reforzar la separación de los pares electrón-hueco y, por lo tanto, mejorar la generación de H<sub>2</sub>. Sin embargo, los resultados mostrados en la Figura 4.26 demuestran que no aumenta la producción de H<sub>2</sub> en presencia de este co-catalizador. De hecho si se compara el Pt/CdS+WO<sub>3</sub> y el Pt/CdS+WO<sub>3</sub>/RuO<sub>2</sub>, la generación de hidrógeno fue la misma, con lo que se descartaría alguna influencia benéfica por parte del RuO<sub>2</sub> en el comportamiento de dicho composite.

Teniendo en cuenta los resultados anteriores y considerando que otras configuraciones del composite de CdS-WO<sub>3</sub> podrían haber mejorado la producción de H<sub>2</sub>, se investiga una combinación alternativa de los dos catalizadores. Como se

menciona en la sección de 3.2.5, se prepara un composite por medio de la precipitación del CdS sobre el  $\text{WO}_3$ , el cual es posteriormente platinizado. Este procedimiento da como resultado un composite en el cual el Pt queda depositado tanto en el CdS como en el  $\text{WO}_3$ , una configuración que, teniendo en cuenta el propósito inicial de transferencia de cargas, no sería la mejor. Sorprendentemente, esta configuración de  $\text{Pt}/(\text{CdS}/\text{WO}_3)$  resulta en la mayor generación de hidrógeno obtenida en este estudio (véase la Figura 4.27). En efecto, después de 350 min de irradiación, la producción de  $\text{H}_2$  es cercana a  $5 \mu\text{mol}$ , lo que equivaldría a casi 2 veces más que la obtenida al utilizar el composite  $\text{Pt}/\text{CdS}+\text{WO}_3/\text{Pt}$  de la configuración anterior (Figura 4.26).



**Figura 4.27.** Generación de  $\text{H}_2$  en función del tiempo de reacción, bajo irradiación con luz visible, para las siguientes muestras: (■)  $\text{Pt}/(\text{CdS}/\text{WO}_3)$ , (▲)  $\text{Pt}/(\text{CdS}/(\text{WO}_3/\text{RuO}_2))$ , (□)  $\text{CdS}/\text{WO}_3$  y (△)  $\text{CdS}/(\text{WO}_3/\text{RuO}_2)$ . Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 0,1 g de catalizador, 50 mL de disolución de ácido fórmico ( $10^{-3}$  M) a un pH de 1.

Este resultado va en contra del esquema de transferencia de cargas propuesto para el composite de  $\text{CdS}-\text{WO}_3$  ya que la platinización del  $\text{WO}_3$  forzaría la transferencia de los electrones de la banda de conducción de éste hacia los depósitos de Pt que se encuentran en la superficie de este semiconductor, y además, favorecería la

transferencia de algunos electrones de la BC del CdS hacia la BC del WO<sub>3</sub>. Sin embargo, como el WO<sub>3</sub> tiene una energía de su BC que no es adecuada para la producción de H<sub>2</sub>, la acumulación de electrones en el Pt depositado sobre el WO<sub>3</sub> implicaría una disminución de la eficiencia del composite. De hecho, cuando se emplea el composite de CdS/(WO<sub>3</sub>/Pt) en el cual el Pt es depositado solo en el WO<sub>3</sub> se obtiene la más baja producción de H<sub>2</sub> (0,02 μmol en 360 min).

Por lo tanto, este aumento de generación de H<sub>2</sub> observado, solo podría ser explicado si se tratase de otros mecanismos fotocatalíticos diferentes al propuesto inicialmente. Probablemente, se deba a que el área superficial del composite (CdS/WO<sub>3</sub>) es de 3,6 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, es decir, un área que es de un orden de magnitud más grande que el área superficial del CdS (precipitación). Esto podría ser una explicación plausible de la mejora de la actividad observada ya que el área superficial es un parámetro clave que afecta a la eficiencia de muchos procesos fotocatalíticos heterogéneos.

Asimismo, se estudia nuevamente la influencia del RuO<sub>2</sub> en este composite. Los resultados de generación de hidrógeno obtenidos cuando se emplea el composite basado en la co-precipitación de CdS sobre el WO<sub>3</sub>/RuO<sub>2</sub> seguido por la platinización (Pt/(CdS/(WO<sub>3</sub>/RuO<sub>2</sub>))) es de tan sólo 0,61 μmol en 360 min (Figura 4.7). Con lo anterior, se comprueba una vez más que la presencia de RuO<sub>2</sub> en los composites no presenta el efecto benéfico esperado, sino que por el contrario resulta ser desfavorable. Adicionalmente, cuando se utiliza el CdS/(WO<sub>3</sub>/RuO<sub>2</sub>) se obtiene el peor rendimiento fotocatalítico con este tipo de preparación.

En resumen, el CdS/WO<sub>3</sub> (precipitación) muestra mejor actividad fotocatalítica que el CdS+WO<sub>3</sub> (mezcla). Tal como se observa en las micrografía de SEM (Figura 4.23c), el primero exhibe una superficie compacta producto de haber precipitado el CdS sobre el WO<sub>3</sub>, lo cual induce probablemente un mayor contacto entre ambos catalizadores y, por lo tanto, esta configuración favorece la transferencia electrónica. Los valores más altos de producción de hidrógeno con ambas configuraciones son los

siguientes: el Pt/(CdS/WO<sub>3</sub>) casi 5 μmol de H<sub>2</sub> en 360 min, mientras que el Pt/CdS+WO<sub>3</sub>/Pt produce tan sólo 2,8 μmol en el mismo periodo de tiempo.

En definitiva, se comprueba que la transferencia de los electrones de la banda de conducción del WO<sub>3</sub> a la banda de valencia del CdS no se consigue (incluso con los depósitos de Pt en este último). De hecho, durante la irradiación se aprecia un cambio de color en la suspensión de verde a azul oscuro, posiblemente debida a la reducción del WO<sub>3</sub> por los electrones fotogenerados.<sup>70</sup> Igualmente, dado que el WO<sub>3</sub> por sí solo no genera H<sub>2</sub> debido a su bajo nivel de energía de la BC y, a diferencia del trabajo publicado por Ashokkuma *et al.* en el que la combinación de CdS-WO<sub>3</sub> daba un peor rendimiento que el CdS,<sup>71</sup> los resultados en este trabajo evidencian que sí existe un efecto sinérgico proveniente de la combinación del CdS con el WO<sub>3</sub>.

#### 4.2.3. DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA FOTÓNICA

Considerando el valor obtenido de la medición actinométrica ( $5,3 \cdot 10^{-7}$  Einstein·s<sup>-1</sup>) y los datos provenientes de las cinéticas de generación de H<sub>2</sub>, se estima la eficiencia fotónica del composite CdS-WO<sub>3</sub>, teniendo en cuenta las cifras más favorables, que corresponden al catalizador Pt/(CdS/WO<sub>3</sub>) a los 60 min de irradiación con luz visible (la pendiente de la curva correspondiente en la Figura 4.27 da un resultado de 0,017 μmol H<sub>2</sub> min<sup>-1</sup>). Por consiguiente, la eficiencia fotónica del Pt/(CdS/WO<sub>3</sub>) se calcula usando nuevamente la ecuación 4.4.

El valor obtenido es de 0,11%. Esta baja eficiencia puede ser debida al pequeño valor de área superficial que presenta dicho composite. Este pudo haber sido un factor que, en general, influye negativamente en los resultados de generación de hidrógeno con estos fotocatalizadores, pues, para obtener un buen desempeño en los procesos fotocatalíticos es necesario que el catalizador presente una alta área superficial que permita la absorción de las sustancias presentes.



#### 4.2.4. CONCLUSIONES PARCIALES

En suma, se estudia la generación de hidrógeno mediante la irradiación con luz visible de suspensiones acuosas de un composite de CdS-WO<sub>3</sub> en presencia de un captador de huecos (ácido fórmico). Asimismo, con el fin de mejorar el rendimiento de dicho composite se examinan varias configuraciones fotocatalíticas. En particular, se emplean como co-catalizadores, Pt y RuO<sub>2</sub>, para favorecer a las reacciones de reducción y oxidación, respectivamente.

Además, se plantea un hipotético mecanismo de transferencia de cargas que podría tener lugar en el acoplamiento de estos dos sistemas fotocatalíticos (Pt/CdS y WO<sub>3</sub>/RuO<sub>2</sub>), el cual resultaría ventajoso en términos de generación de H<sub>2</sub>. Sin embargo, no se alcanza el alto rendimiento esperado para esta configuración propuesta. En todos los casos, la adición de RuO<sub>2</sub> siempre es perjudicial para la producción de hidrógeno.

Por otra parte, se examina otro método de preparación del composite en el cual el CdS se precipita sobre el WO<sub>3</sub> seguido por la platinización. Este composite de Pt/(CdS/WO<sub>3</sub>) resulta ser el más eficaz en la producción de H<sub>2</sub>, probablemente por el mayor contacto íntimo que se logra con esta configuración, y además por el aumento de área superficial del composite causado por el acoplamiento con el WO<sub>3</sub>. Así, la hipotética transferencia de cargas propuesta inicialmente en este trabajo no se sustenta a partir de los resultados experimentales.

Aunque el composite preparado por precipitación es el más eficiente de los composites preparados mediante la mezcla de CdS y WO<sub>3</sub>, la eficiencia fotónica estimada es menor, pero del mismo orden de magnitud, que la reportada anteriormente para el catalizador de Pt/(TiO<sub>2</sub>-P25-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)).



metodología investigada para mejorar su actividad en el visible fue el desarrollo de composites mediante acoplamiento con otros semiconductores que, como el CdS, absorbiesen en ese rango de longitudes de onda.<sup>77</sup> Especialmente, cuando se obtienen soluciones sólidas del tipo  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  se incrementa notablemente la evolución de  $\text{H}_2$  bajo irradiación visible y, además, se disminuye la fotocorrosión que sufren este tipo de materiales.<sup>78</sup>

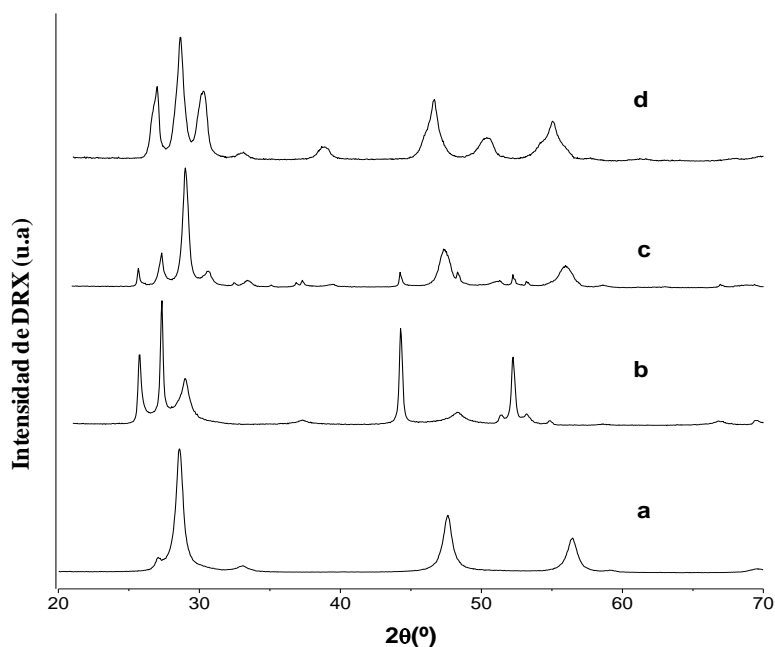
En esta parte del trabajo se estudia, por tanto, un sistema catalítico del cual ya se conocía su alta capacidad fotocatalítica para la generación de hidrógeno, intentando, sencillamente, ahondar en los parámetros que podían influenciar sobre la mejora de los rendimientos del mismo. Para ello se sintetiza un composite de CdS-ZnS con el cual se pretende mejorar el rendimiento y estabilidad del CdS en los procesos simultáneos de generación de hidrógeno y eliminación de contaminantes orgánicos. Por lo tanto, se llevan a cabo diferentes experimentos de generación de  $\text{H}_2$  para investigar si tenía lugar la fotocorrosión durante este proceso. Asimismo, se optimizan los diferentes parámetros experimentales, como pH, concentración inicial de agente sacrificial, carga de catalizador, y condiciones de preparación del catalizador.

Además, como se verá más adelante, en dicho composite se encuentra la fase fotocatalíticamente activa  $(\text{Zn}_{0.78}\text{Cd}_{0.22})\text{S}$ , la cual no había sido previamente reportada en la literatura para la producción de  $\text{H}_2$ . Este material fue 9 veces más eficiente que el CdS, aunque sin embargo, con el mismo no pudo ser solucionado el problema de la corrosión anódica, pues, en el agua de reacción se detecta la presencia de  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ .

#### 4.3.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL, ÓPTICA, MORFOLÓGICA Y SUPERFICIAL

##### Caracterización estructural por medio de difracción de rayos X

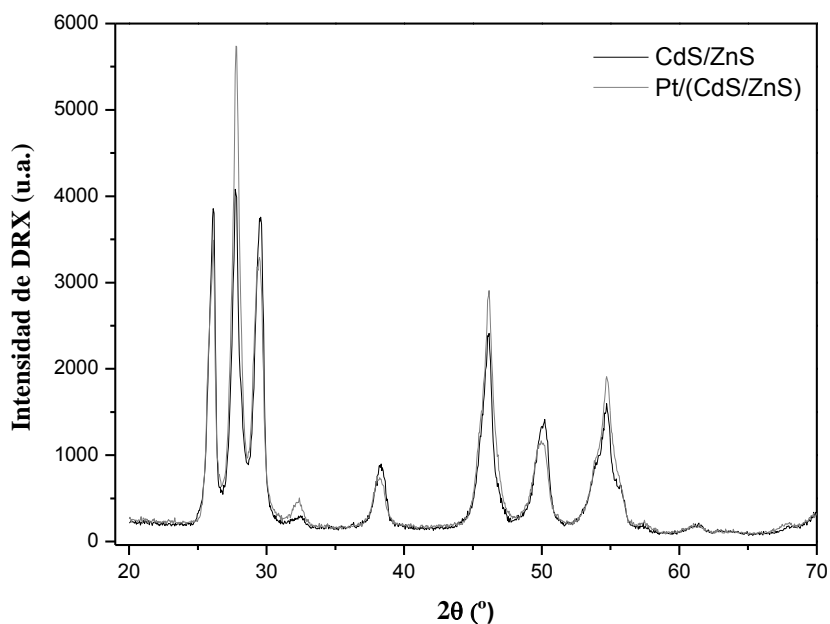
La Figura 4.29 representa los difractogramas obtenidos para el ZnS, CdS (precipitación) y los composites de CdS-ZnS sintetizados (véase los detalles de la síntesis en el apartado 3.2.6 del capítulo 3). La Figura 4.29a corresponde al ZnS, el cual exhibe picos localizados a  $2\theta = 28,5, 33,0, 47,4$  y  $56,3^\circ$ , los cuales son característicos de la fase cúbica para este material. La Figura 4.29b muestra los patrones de difracción obtenidos para el CdS, los picos obtenidos son típicos de la fase hexagonal del CdS, que como se comentó anteriormente, es la fase más activa en los procesos fotocatalíticos. El composite de CdS+ZnS obtenido a partir de la mezcla de los sólidos de CdS y ZnS (Figura 4.29c) presenta picos que pueden ser identificados como la superposición de los picos de los patrones de difracción del CdS y ZnS, aunque también se observan picos bien definidos correspondientes a estos materiales de partida.



**Figura 4.29.** Difractogramas de rayos X de las muestras: a) ZnS, b) CdS, c) CdS+ZnS y d) CdS/ZnS.

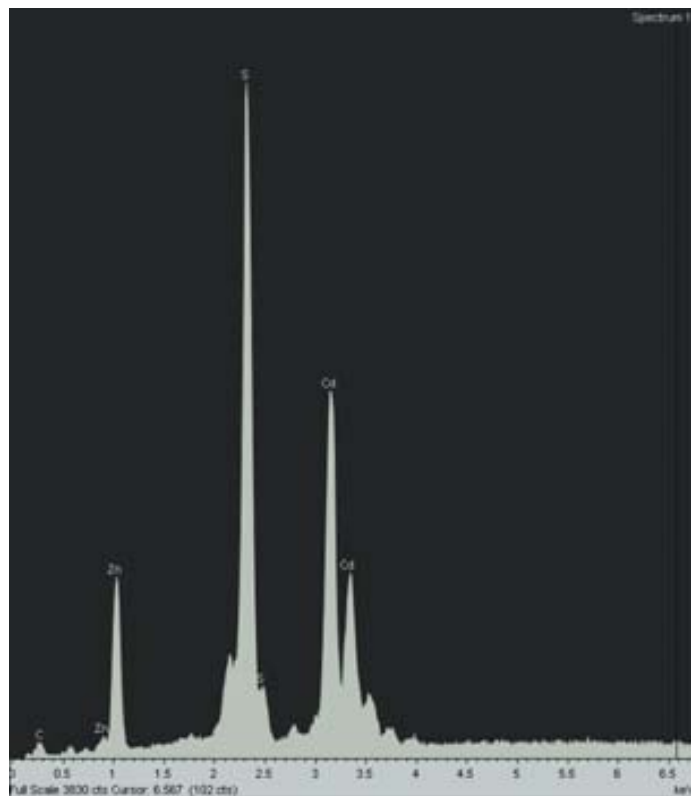
Finalmente, en la Figura 4.29d se muestra el difractograma correspondiente al composite (CdS/ZnS) obtenido por la precipitación del CdS sobre el ZnS, donde se puede apreciar que los picos obtenidos son completamente diferentes a los compuestos de partida (CdS y ZnS). Este hecho indicaría la formación de un nuevo compuesto con fases diferentes. De acuerdo a la base de datos, los picos obtenidos corresponderían a una mezcla de  $(\text{Zn}_{0.78}\text{Cd}_{0.22})\text{S}$  (código de referencia: 00-035-1469) y de  $(\text{Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1})\text{S}$  (código de referencia: 00-024-1137). El porcentaje de cada fase en el composite resultante no pudo ser evaluada ya que no se dispuso de patrones puros de dichas fases.

Asimismo, cabe resaltar que la presencia de Pt en la superficie de los composites no afecta la naturaleza cristalográfica de estos. A modo de ejemplo, en la Figura 4.30, se muestran los difractogramas obtenidos para el CdS/ZnS antes y después de la platinización.



**Figura 4.30.** Difractogramas de rayos X de las muestras de CdS/ZnS y Pt/(CdS/ZnS).

La Figura 4.31 representa el espectro de Energía Dispersiva de rayos X (EDX) para el Pt/(CdS/ZnS). Se observa claramente la presencia de los elementos de Cd, Zn y sulfuro en el composite.



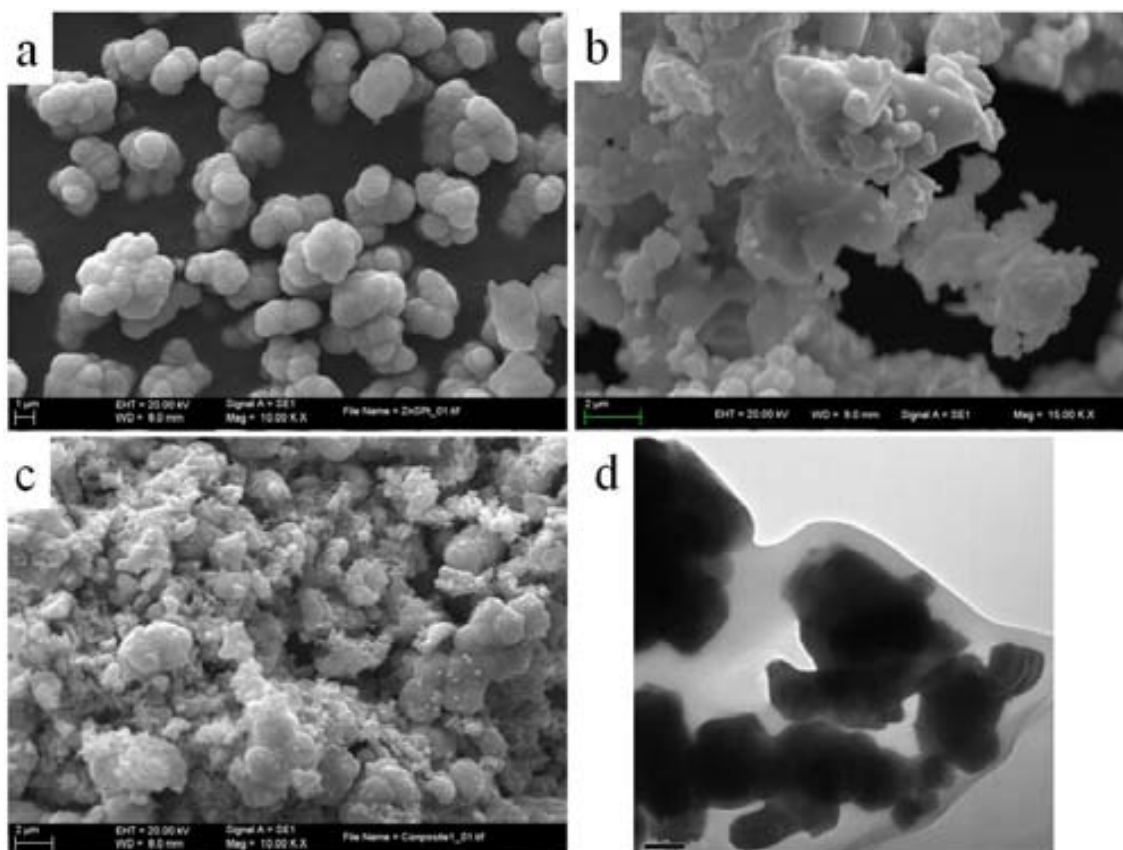
**Figura 4.31.** Espectro de energía dispersiva de rayos X del Pt/(CdS/ZnS).

#### Caracterización morfológica de los catalizadores por medio de SEM y TEM

En la Figura 4.32 pueden verse las micrografías de SEM obtenidas para los catalizadores. En primer lugar, en la Figura 4.32a para el ZnS, se aprecia que la morfología de este semiconductor consiste en agregados de partículas esféricas con un tamaño aproximado de 1  $\mu\text{m}$ , mientras que en la Figura 4.32b se evidencia que el CdS está constituido por aglomerados de partículas grandes y pequeñas y, además, el tamaño promedio estimado se encuentra entre 0,5-2  $\mu\text{m}$ .

No obstante, en la imagen mostrada en la Figura 4.32c, que corresponde al CdS/ZnS (precipitación), no es posible determinar con exactitud el tamaño de partícula

ya que éste estaba formado por un gran aglomerado de partículas amorfas con tamaños variables. Además, como se muestra en la micrografía de TEM (figura 4.31d) se evidencia que algunas partículas de ZnS quedan cubiertas por la precipitación del CdS sobre este semiconductor.



**Figura 4.32.** Micrografías de SEM para: a) ZnS, b) CdS (precipitación), c) CdS/ZnS y d) imagen de TEM correspondiente al CdS/ZnS.

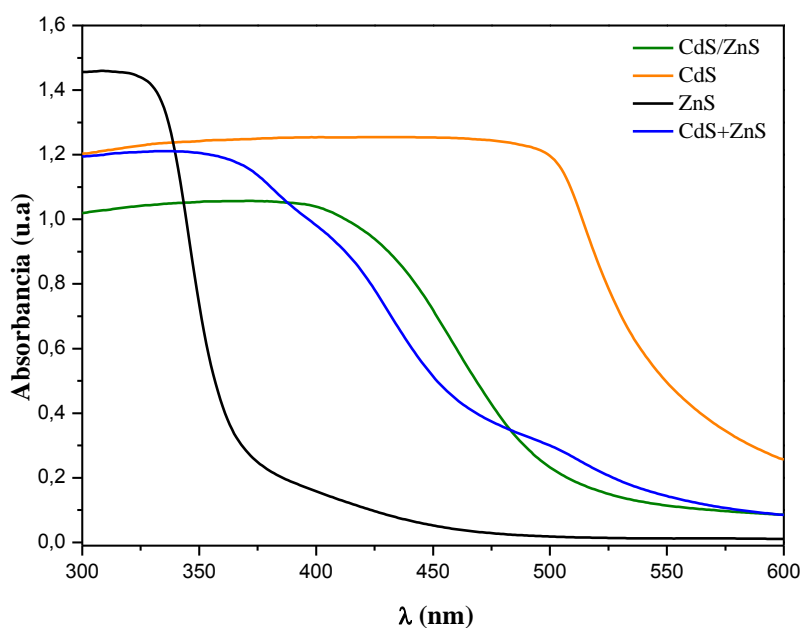
#### Caracterización óptica de los catalizadores por medio de espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis

En la Figura 4.33 se muestran los espectros de UV-Vis (medidos en reflectancia difusa) obtenidos para los materiales sintetizados. Claramente, se puede apreciar que los bordes de absorción de los composites preparados se encuentran entre los bordes de absorción de los materiales de partida (ZnS y CdS) y, aunque el ZnS tiene su

respuesta espectral en la región UV, los composites resultantes exhiben siempre absorción en la región del visible.

Finalmente, considerando estos espectros y suponiendo transiciones directas (este modelo es el que se ajusta mejor a los valores de energía de banda prohibida calculados), se estiman los valores de banda prohibida usando la Ecuación 4.3 anteriormente descrita, utilizando un valor de  $m=2$ .

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.4. Evidentemente, el hecho de que los composites presenten valores diferentes de banda prohibida prueba una vez más que el método de preparación utilizado da lugar a la formación de compuestos con características totalmente diferentes entre sí. Como se verá más adelante, estas diferencias estructurales y ópticas influyen directamente en los valores de evolución de hidrógeno encontrados para ambos composites.



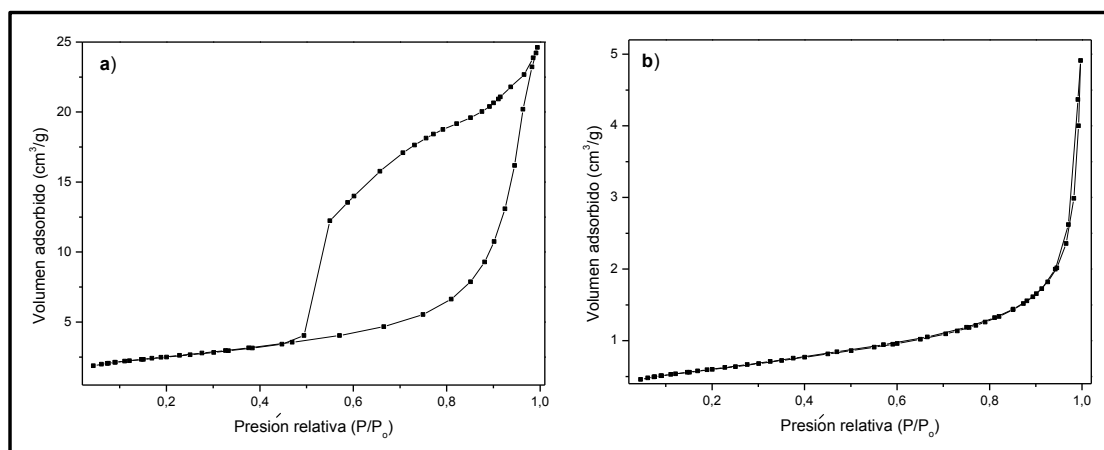
**Figura 4.33.** Espectros de absorción correspondientes a los fotocatalizadores CdS, ZnS, CdS/ZnS y CdS+ZnS.



Propiedades superficiales de los catalizadores

En el análisis BET del área superficial para el CdS, ZnS y CdS-ZnS (precipitación) se encuentran los siguientes valores: 0,3; 9,0 y 2,1 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, respectivamente. Como puede verse en la Figura 4.34, las isothermas obtenidas de los dos últimos materiales corresponden a una isoterma tipo III. Este tipo de isoterma es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente, así que no proporcionan información relevante del tipo de poro del material.

Por el contrario, como ya se había comentado en el estudio anterior, la isoterma obtenida para el CdS no se ajusta a ninguna de las isothermas clasificadas por la IUPAC.<sup>57</sup> Ciertamente, el valor tan pequeño de área superficial encontrado para el CdS estaría relacionado con el gran tamaño que presentaron las partículas de este semiconductor (Figura 4.32b).



**Figura 4.34.** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de las siguientes muestras: a) ZnS y b) CdS/ZnS.

**Tabla 4.4.** Energía de banda prohibida, y valores de área superficial correspondientes al CdS, ZnS, CdS+ZnS y CdS/ZnS.

Catalizador	Energía de Banda prohibida (eV)	Área superficial ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
CdS	2,23	0,3
ZnS	3,43	9,0
CdS/ZnS	2,44	2,1
CdS+ZnS	2,56	---

#### 4.3.2. EXPERIMENTOS DE GENERACIÓN FOTOCATALÍTICA DE $\text{H}_2$

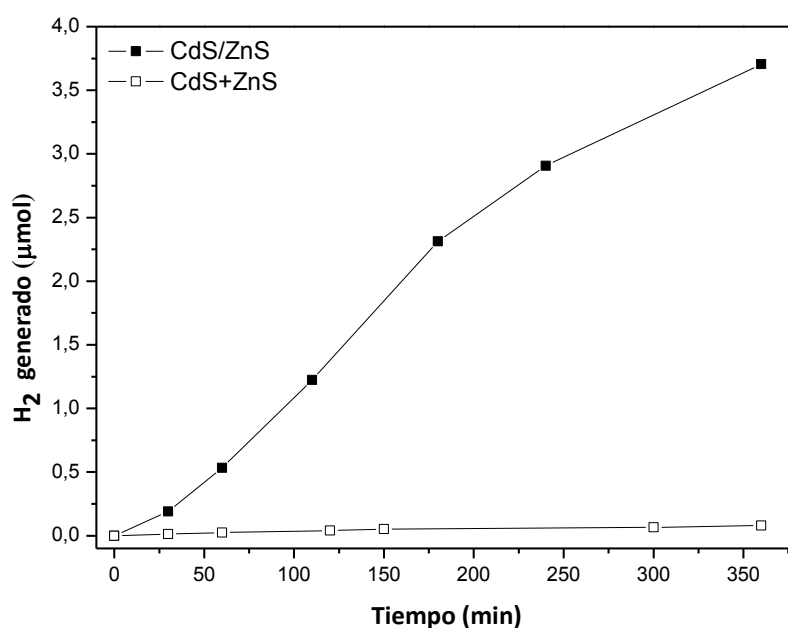
A continuación se presentan las diferentes condiciones experimentales que se estudian con el fin de optimizar la eficiencia de este sistema fotocatalítico. En primer lugar, se examinan las condiciones de preparación del composite de CdS-ZnS (método de preparación, temperatura de sinterización y razón molar del CdS:ZnS) y, posteriormente, se estudia la influencia de la carga de catalizador, concentración inicial de agente sacrificial y pH.

##### 4.3.2.1. Influencia de los parámetros de síntesis del catalizador

En la Figura 4.35 se muestra la actividad fotocatalítica que presentan los composites de CdS-ZnS obtenidos por dos métodos diferentes de preparación (precipitación y mezcla) previamente descritos en la sección 3.2.6. Claramente, de los dos composites examinados, el CdS/ZnS presenta la mayor producción de  $\text{H}_2$ . Esta notable diferencia en el rendimiento fotocatalítico se debe a que, como se demuestra mediante la caracterización estructural y óptica, se forman compuestos con propiedades estructurales y ópticas totalmente diferentes. De manera que, el composite de CdS/ZnS, fue el que se utilizó en las pruebas posteriores de optimización de parámetros.

Seguidamente, se examina el rendimiento del CdS/ZnS preparado a las siguientes temperaturas de sinterización: 300, 500 y 700°C. Los resultados de evolución de H<sub>2</sub> se muestran en la Figura 4.36. Las cinéticas obtenidas evidencian que el composite sólo exhibe actividad fotocatalítica cuando se calcina a altas temperaturas (700°C).

Este comportamiento puede ser explicado teniendo en cuenta los patrones de difracción de rayos X obtenidos para el composite calcinado a dichas temperaturas. Como puede verse en la Figura 4.37, los difractogramas obtenidos a cada temperatura, presentan picos diferentes entre sí. Por lo tanto, se puede afirmar que este parámetro influye considerablemente en las propiedades estructurales y, por ende, en la actividad fotocatalítica del material.

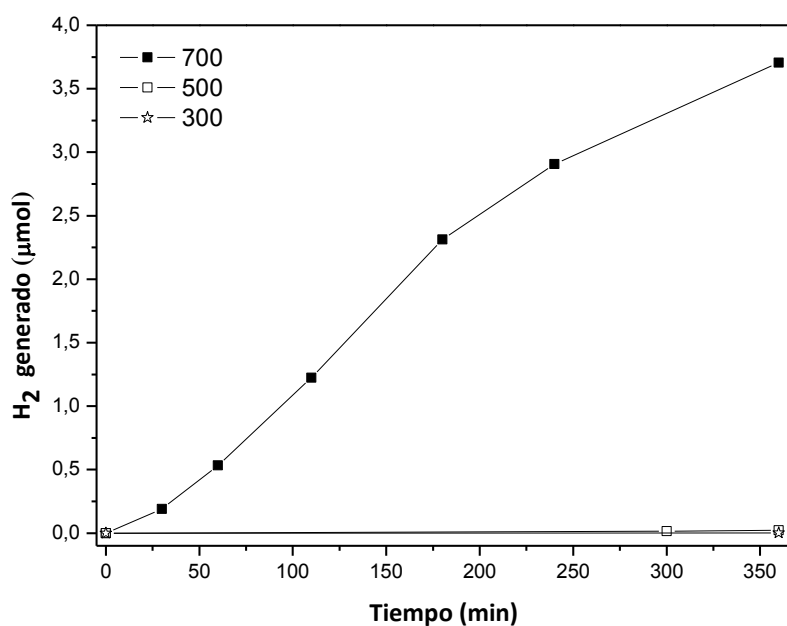


**Figura 4.35.** Generación de H<sub>2</sub> en función del tiempo de reacción, bajo irradiación con luz visible, para las muestras de CdS+ZnS y CdS/ZnS. Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 0,1 g de catalizador, 50 mL de disolución de ácido fórmico (10<sup>-3</sup> M) a un pH de 3,67.

Por una parte se tiene que, cuando el composite se lleva a una temperatura de calcinación de 300°C, se obtienen las fases cúbicas del CdS y del Zn<sub>0,9</sub>Cd<sub>0,1</sub>S. Esta mezcla no es muy eficiente ya que la presencia de estas fases lleva a un bajo rendimiento de producción de hidrógeno

Por otra parte, cuando el material se calcina a 500°C se identifica nuevamente la fase cúbica del  $\text{Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{S}$  y, además, la fase hexagonal del CdS. Nuevamente, esta combinación de fases fué poco eficiente en la generación de  $\text{H}_2$ .

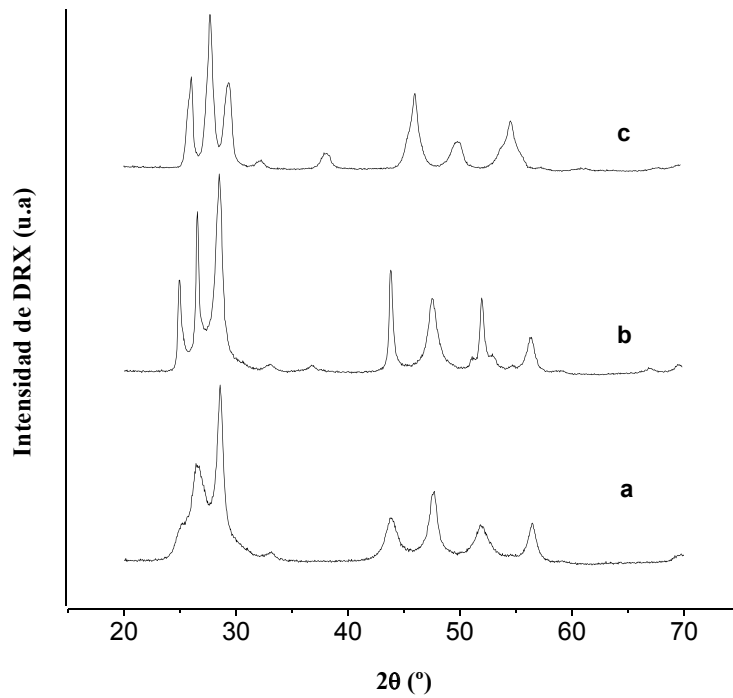
Finalmente, en el difractograma obtenido para el composite calcinado a 700°C se obtienen patrones de difracción correspondientes a la fase hexagonal del  $(\text{Zn}_{0.78}\text{Cd}_{0.22})$  y, una vez más, a la fase cúbica del  $(\text{Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1})\text{S}$ . Por lo tanto, estos resultados sugieren que aunque la fase  $\text{Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{S}$  se encuentra en todas las temperaturas de calcinación, solamente cuando el composite es calentado a 700°C se forma también la fase  $(\text{Zn}_{0.78}\text{Cd}_{0.22})\text{S}$ . Así que probablemente, la presencia de esta fase en el composite, sea la responsable de la notable actividad fotocatalítica.



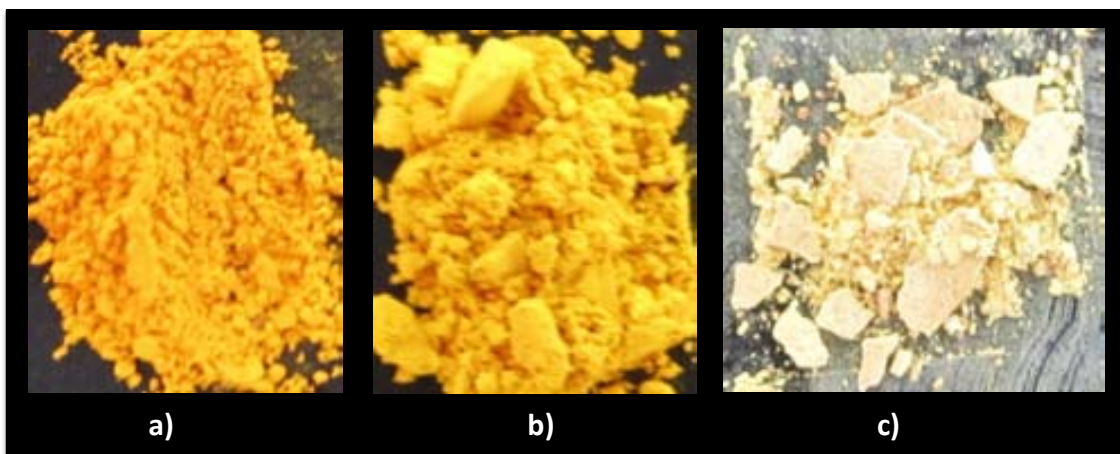
**Figura 4.36.** Generación de  $\text{H}_2$  en función del tiempo de reacción, bajo irradiación con luz visible, para el CdS/ZnS calcinado a 300, 500 y 700°C. Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 0,1 g de catalizador, 50 mL de disolución de ácido fórmico ( $10^{-3}$  M) a un pH de 3,67.

Adicionalmente, la Figura 4.38 representa las imágenes obtenidas para cada composite calcinado a las diferentes temperaturas (300, 500 y 700°C). Claramente, se observa que a medida que aumenta la temperatura de sinterización, el color del

composite va variando de naranja a amarillo claro. Lo anterior también confirmaría que el tratamiento térmico al que es sometido el composite, influye directamente en las propiedades de este material.



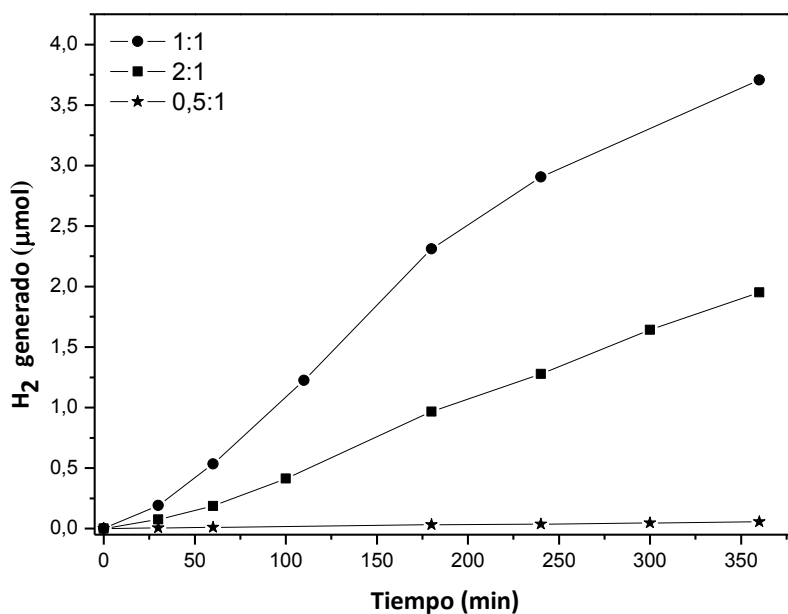
**Figura 4.37.** Difractogramas de rayos X correspondientes al composite de CdS/ZnS calcinado a las siguientes temperaturas: a) 300°C, b) 500°C y c) 700°C.



**Figura 4.38.** Imágenes del composite de CdS/ZnS calcinado a las siguientes temperaturas: a) 300°C, b) 500°C y c) 700°C.

Por último, y dado que es otro parámetro que puede influir en la actividad fotocatalítica, se evalúa la influencia de la razón molar de ZnS:CdS. La Figura 4.39 representa la evolución de hidrógeno cuando se utilizan razones molares de: 0,5:1; 1:1 y 2:1. Se observa que cuando el composite se prepara con una relación molar de ZnS:CdS 1:1 se obtiene la mayor actividad fotocatalítica. Este resultado está en acuerdo con lo descrito por otros grupos.<sup>79</sup>

Por lo tanto, para la optimización de los siguientes parámetros experimentales se utiliza el composite de CdS y ZnS preparado por precipitación con una relación molar de ZnS:CdS 1:1 y calcinado a 700°C.

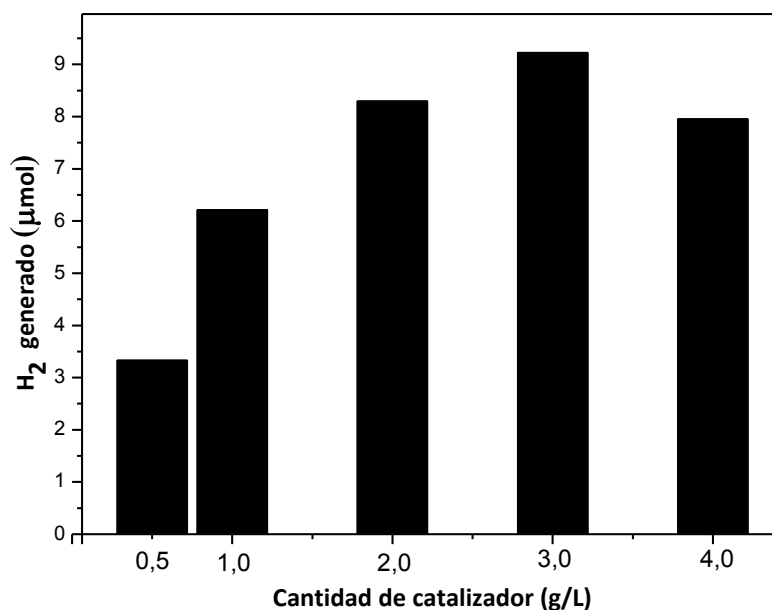


**Figura 4.39.** Generación de H<sub>2</sub> en función del tiempo de reacción, bajo irradiación con luz visible, para el catalizador CdS/ZnS preparado con diferentes relaciones Zn: Cd. Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 0,1 g de catalizador, 50 mL de disolución de ácido fórmico (10<sup>-3</sup> M) a un pH de 3,67.

#### **4.3.2.2. Efecto de la carga de catalizador en la evolución de hidrógeno**

El efecto de la cantidad de catalizador utilizado en el proceso fotocatalítico es un factor que depende directamente de la geometría y de las condiciones de trabajo del fotoreactor empleado, de manera que para cada tipo de reactor existe una cantidad máxima de catalizador en la que, aproximadamente, todas las partículas están iluminadas. Por encima de este nivel, se tiene una cantidad excesiva de partículas, que producen un efecto de apantallamiento que enmascara parte de la superficie fotosensible del semiconductor.<sup>80</sup>

Por consiguiente, se investiga la cantidad óptima del composite CdS/ZnS que permita una eficiente absorción de fotones por parte del catalizador cuando se utiliza el reactor cilíndrico de 200 mL de capacidad. La concentración del catalizador se varía en el rango de 0,025 a 0,5 g en 50 mL de una disolución de ácido fórmico ( $10^{-3}$  M). La Figura 4.40 representa el hidrógeno generado, después de 6 horas de irradiación con luz visible, con cada cantidad de catalizador empleada. Los mejores resultados se obtienen con 0,15 g de catalizador ( $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Esta cantidad sólo es ligeramente mayor que la cantidad de catalizador de  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  que se utiliza a lo largo de los experimentos.



**Figura 4.40.** Representación del hidrógeno generado en función de las siguientes cantidades de catalizador utilizada: 0,5; 1; 2; 3 y 4 g/L. Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 0,1 g de catalizador, 50 mL de disolución de ácido fórmico ( $10^{-3}$  M) a un pH de 3,67. Estos datos corresponden a 6 horas de irradiación.

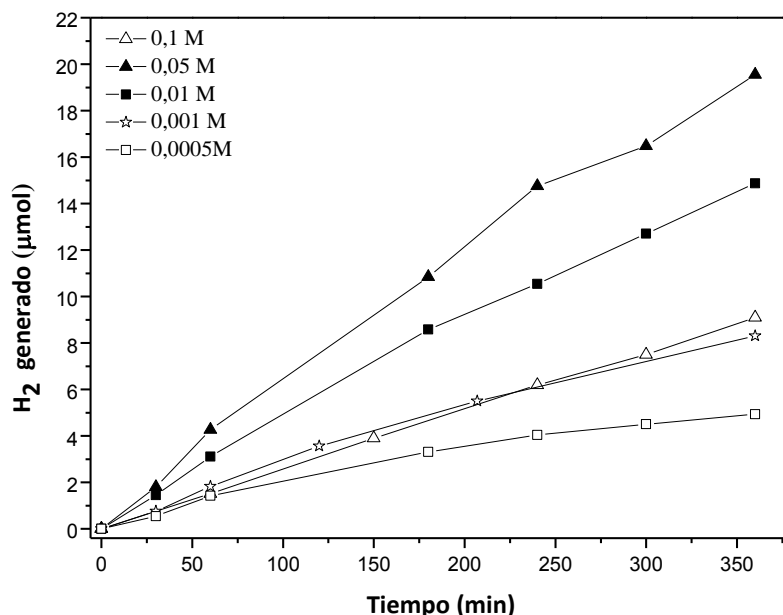
#### 4.3.2.3. Efecto de la concentración inicial de ácido fórmico

Con el fin de estudiar la influencia del agente sacrificial se varía la concentración inicial de ácido fórmico. Tal como se muestra en la Figura 4.41, la generación de hidrógeno se incrementa directamente con el aumento de la concentración de ácido fórmico (hasta  $5,0 \cdot 10^{-2}$  M). Sin embargo, al aumentar todavía más la concentración del ácido (hasta  $1,0 \cdot 10^{-1}$  M), la producción de hidrógeno disminuye.

El incremento de la producción de hidrógeno se podría explicar teniendo en cuenta que una mayor concentración del ácido implica una mayor captura de los huecos fotogenerados por parte del  $\text{HCOO}^-$  y, como resultado, se disminuye la recombinación de las cargas en el catalizador. No obstante, el hecho de que después de un máximo de concentración la generación de  $\text{H}_2$  disminuya podría ser debido a una competición entre el exceso de  $\text{HCOO}^-$  con la adsorción de iones  $\text{H}^+$  en la superficie del



catalizador. Además, los radicales libres generados entre el  $\text{HCOO}^-$  y los huecos también tenderían a combinarse con los  $\text{H}^+$  lo que también reduce la eficiencia del proceso.<sup>81</sup>



**Figura 4.41.** Generación de  $\text{H}_2$  en función del tiempo de reacción, bajo irradiación con luz visible, para el catalizador de  $\text{CdS/ZnS}$  utilizando diferentes concentraciones de ácido fórmico. Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 0,1 g de catalizador, 50 mL de disolución de ácido fórmico a un pH de 3,67.

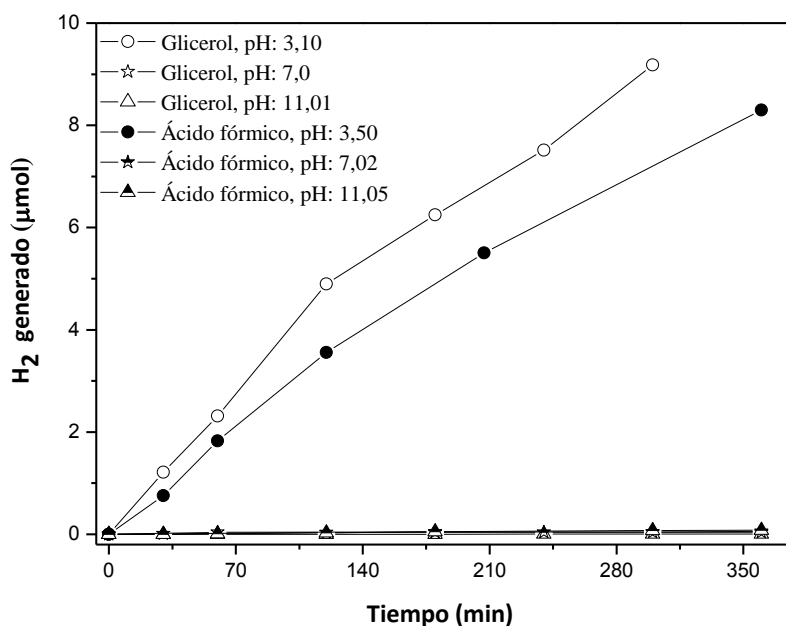
#### 4.3.2.4. Efecto del pH en la evolución de hidrógeno

El pH de la disolución es un factor que afecta notablemente la generación de hidrógeno. Como consecuencia, en esta parte del estudio se lleva a cabo la producción de  $\text{H}_2$  usando como agentes de sacrificio ácido fórmico a diferentes valores de pH (3,50, 7,02, 11,05) y glicerol a 3,10; 7,0 y 11,01. La Figura 4.42 representa la actividad fotocatalítica del composite para los diferentes pH con ácido fórmico y glicerol.

En ambos casos, la cantidad de hidrógeno generada depende claramente del valor del pH. De hecho, sólo bajo condiciones ácidas se detecta una notable producción de hidrógeno.

En el caso del ácido fórmico, este comportamiento puede ser explicado considerando que a pH ácido, hay una mayor presencia de iones ( $H^+$ ) en la disolución, los cuales facilitan la producción de hidrógeno. Además, teniendo en cuenta el valor de punto de carga cero del Pt/(CdS/ZnS) (7,03) y el pKa del ácido fórmico (3,75) se puede decir que a un pH ácido de 3,5, la superficie de este composite está cargada positivamente mientras que una parte del HCOOH está todavía en su forma aniónica ( $HCOO^-$ ). Por consiguiente, bajo esas condiciones, la interacción entre el  $HCOO^-$  y la superficie del catalizador es fuerte, lo que facilita la reacción. A un pH de 7,02 la superficie del catalizador está sin carga (superficie neutra), por lo tanto, se elimina cualquier interacción electrostática que pueda existir entre el  $HCOO^-$  y la superficie del catalizador. Por último, a un pH básico de 11,05; la superficie del catalizador está cargada negativamente y, por lo tanto, se crea una fuerte repulsión electrostática entre éste y el formiato, lo cual conlleva una baja captura de huecos y, por ende, a una baja producción de  $H_2$ .

Por otra parte, con el fin de mejorar la eficiencia de producción de  $H_2$  a pH neutro y básico, se lleva a cabo este mismo estudio utilizando un compuesto con un valor diferente de pKa. El compuesto escogido es el glicerol (pKa= 14,15). Como puede verse nuevamente en la Figura 4.42, el comportamiento con este agente sacrificial es similar al obtenido con el ácido fórmico, aunque en el caso del glicerol (a pH neutro y básico) no se generan repulsiones electrostáticas entre esta molécula orgánica y la superficie del composite que pudieran obstaculizar una eficiente captura de los huecos fotogenerados. Por consiguiente, esta baja generación de hidrógeno a mayores valores de pH, solamente se puede explicar considerando que a pH neutro y básico existe una menor cantidad de  $H^+$  disponibles para la captura de electrones.



**Figura 4.42.** Hidrógeno generado en función del tiempo para el catalizador de CdS/ZnS utilizando ácido fórmico y glicerol a diferentes valores de pH. Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 0,1 g de catalizador, 50 mL de agente sacrificial ( $10^{-3}$  M) a diferentes pH.

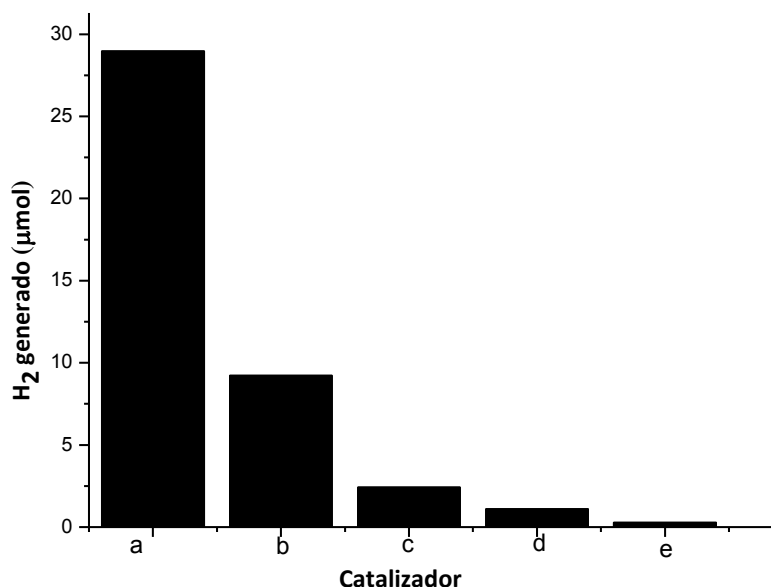
#### 4.3.2.5. Estudio de la influencia del ZnS en el rendimiento del composite de CdS/ZnS

Con el fin de esclarecer la función del ZnS en el composite, se llevan a cabo los siguientes experimentos que se muestran en la Figura 4.43. En primer lugar, se evalúa la actividad fotocatalítica de cada uno de materiales de partida platinizados: Pt/CdS y Pt/ZnS. La generación de hidrógeno cuando se utiliza el Pt/CdS es bastante baja, y resulta aún peor, cuando se utiliza el Pt/ZnS (bajo irradiación UV).

Dado que el ZnS tiene su banda de conducción lo suficientemente negativa para la reducción de los  $H^+$  a  $H_2$  se esperaba que este catalizador hubiera dado una producción notable de  $H_2$ . Así que adicionalmente, con el fin de descartar totalmente el papel hipotético del ZnS como responsable de la reducción de los protones, se lleva a cabo un experimento usando el composite de CdS/ZnS, pero esta vez depositando el Pt solamente en el ZnS. Como puede verse en la Figura 4.43c, aunque con este

composite CdS/(ZnS/Pt), la actividad fotocatalítica se mejora con respecto al Pt/CdS y Pt/ZnS, ésta continúa siendo inferior a la obtenida con el composite de Pt/(CdS/ZnS) (Figura 4.41b). Además, el rendimiento de este último, es incluso mejor, cuando se irradia al mismo tiempo con luz ultravioleta y visible.

Con base en estos resultados, se comprueba que, la combinación de CdS y ZnS genera un buen efecto sinérgico entre ambos. Además, parece claro que, si bien la banda de conducción del ZnS es más negativa que la banda de conducción del CdS, este último, siendo el catalizador que puede ser activado por la luz visible, es el responsable de la reducción de  $H^+$  a  $H_2$ . Por lo tanto, tal como se encuentra en la literatura, esta mejora del rendimiento del CdS se debe a que el ZnS induce en el composite resultante un nivel de BC más alto que el del CdS de partida. Como resultado, la reducción de los de  $H^+$  estaría termodinámicamente más favorecida.<sup>82</sup>



**Figura 4.43.** Comparación del hidrógeno generado con: (a) Pt/(CdS/ZnS) irradiado con una mezcla de luz ultravioleta y la luz visible, (b) Pt/(CdS/ZnS) irradiado con luz visible, (c) CdS/(ZnS/Pt) irradiado con luz visible, (d) Pt/CdS irradiado con luz visible y (e) Pt/ZnS irradiado con luz ultravioleta. Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 0,1 g de catalizador, 50 mL de disolución de ácido fórmico ( $10^{-3}$  M) a un pH de 3,5. Estos datos corresponden a 6 horas de irradiación.

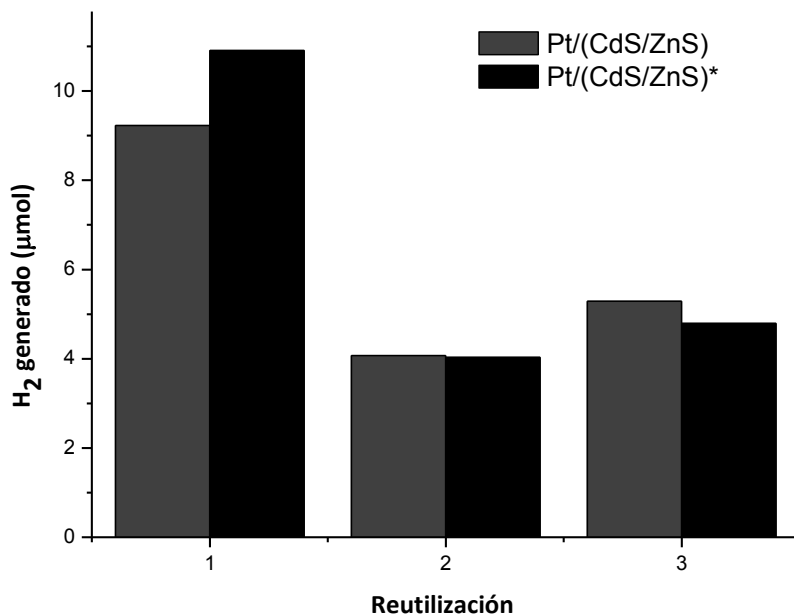
#### 4.3.3. REUTILIZACIÓN Y ESTABILIDAD DEL COMPOSITE DE Pt/(CdS/ZnS)

Generalmente, se conoce que los catalizadores de CdS y ZnS son muy eficientes en la generación fotocatalítica de hidrógeno. Sin embargo, su aplicabilidad se ve limitada por la fotocorrosión que sufren estos materiales por los mismos huecos fotogenerados durante la irradiación.<sup>83</sup> Por esta razón, en el presente estudio se examina la estabilidad del composite frente a varias reutilizaciones en los procesos fotocatalíticos de generación de hidrógeno.

La Figura 4.44 representa el hidrógeno generado durante el uso de la misma muestra de composite en cinéticas consecutivas. Para esto, después de cada cinética, el catalizador se recupera por filtración, se deja secar a temperatura ambiente y se vuelve a utilizar con una nueva disolución de ácido fórmico.

Por otro lado, existe un estudio previo de otros autores, en el cual se mejoraba el rendimiento del catalizador, tras cada experimento de reutilización, por medio del calentamiento a altas temperaturas.<sup>84</sup> Como consecuencia, en el presente estudio, también se investiga la eficiencia del catalizador calentándolo a 500°C después de cada cinética. Con esto se pretende eliminar posibles impurezas adsorbidas en la superficie del catalizador. La actividad fotocatalítica de este composite (nombrado como Pt/(CdS/ZnS)\* para diferenciarlo del composite secado a temperatura ambiente) después de cada experimento de reutilización se muestra en la Figura 4.44.

En ambos casos se observa una disminución de la eficiencia del composite de casi un 50% después de 3 cinéticas consecutivas. Además, el análisis del agua de reacción, después de cada cinética, evidencia la presencia de Cd<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup> en la disolución (Tabla 4.5). Estos resultados sugieren que la disminución en la actividad del composite estaría relacionada con la fotocorrosión del composite durante la irradiación.



**Figura 4.44.** Actividad fotocatalítica de los composites de Pt/(CdS/ZnS) y Pt/(CdS/ZnS)\* reutilizados durante 3 cinéticas consecutivas de generación de H<sub>2</sub>. Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 0,1 g de catalizador, 50 mL de disolución de de ácido fórmico (10<sup>-3</sup> M) a un pH de 3,5. Estos datos corresponden a 6 horas de irradiación bajo luz visible.

Además, del análisis de los datos de fotocorrosión recogidos en la Tabla 4.5 se destacan dos puntos importantes. En primer lugar, la mayor fotocorrosión ocurre en el primer experimento y, claramente, después de la segunda y tercera cinética, la fotocorrosión se detecta en menor proporción. En segundo lugar, también se puede apreciar que la fotocorrosión está directamente relacionada con el hidrógeno generado, pues durante las cinéticas 2 y 3, se produce una menor cantidad de hidrógeno y, por ende, una menor fotocorrosión.

Adicionalmente, se detecta que cuando se utilizan mayores concentraciones del agente sacrificial, se aumenta el hidrógeno generado, pero también la fotocorrosión. Por ejemplo, cuando se emplea el glicerol como agente sacrificial la generación de hidrógeno es mayor, lo que implica una mayor fotocorrosión.

Estos resultados son bastante desconcertantes pues se conoce que los agentes sacrificiales captan eficientemente los huecos, y esto conlleva a una mayor generación de hidrógeno debido a que hay una mayor disponibilidad de los electrones fotogenerados. Adicionalmente, la disminución de huecos disponibles también disminuiría la fotocorrosión anódica. Es decir que, cuando se emplearon concentraciones mayores de ácido fórmico u otros agentes sacrificiales más eficientes (glicerol) se esperaba que la fotocorrosión disminuyera.

Por lo tanto, los resultados obtenidos en este estudio demuestran que la fotocorrosión está claramente relacionada con el hidrógeno generado. Así que una mejora en la captura de electrones no puede llevarse a cabo sin un aumento paralelo de la captura de huecos por parte del catalizador que para estos tipos de materiales implica una autodegradación parcial.

**Tabla 4.5.** Concentraciones de  $Cd^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  en la solución después de cada experimento. El agente sacrificial utilizado fue ácido fórmico  $10^{-3}$  M, excepto para: <sup>(1)</sup> ácido fórmico  $10^{-2}$  M; <sup>(2)</sup> Glicerol  $10^{-3}$  M.

Muestra	Experimento	Zn ( $mg \cdot L^{-1}$ )	Cd ( $mg \cdot L^{-1}$ )
CdS/Pt	1	-----	3,51
Pt/(CdS/ZnS)	1	3,35	4,27
	2	1,21	1,49
	3	2,95	0,46
Pt/(CdS/ZnS) <sup>1</sup>	1	3,38	6,09
Pt/(CdS/ZnS) <sup>2</sup>	1	4,12	7,42

Por otra parte, en la literatura se describe que el empleo de  $Na_2S$  o las mezclas de  $Na_2S$  y  $Na_2S+Na_2SO_3$  como agentes sacrificiales evita la fotocorrosión que sufren los calcogenuros. Así que en este estudio también se llevan a cabo experimentos usando este tipo de mezclas. En la Tabla 4.6 se muestran las concentraciones detectadas de  $Cd^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  después de la reacción fotocatalítica. Como puede verse, las

concentraciones de  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  encontradas después de las cinéticas son claramente inferiores a las detectadas al emplearse ácido fórmico y glicerol (Tabla 4.5). No obstante, el hidrógeno generado en los experimentos usando ácido fórmico ( $5,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$ ) es mayor (19,5  $\mu\text{mol}$ ), para las mismas condiciones experimentales que cuando se usaron los agentes sacrificiales descritos en la Tabla 4.6.

**Tabla 4.6.** Concentraciones de  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  detectados en la solución después de cada experimento con el composite de Pt/(CdS/ZnS) y sus respectivas generaciones de hidrógeno en el proceso fotocatalítico. Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 0,1 g de catalizador, 50 mL de agente sacrificial a un pH de 12,7. Estos datos corresponden a 6 horas de irradiación bajo luz visible.

Muestra	Captador de huecos ( $5,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$ )	Zn ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	Cd ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	Hidrógeno generado ( $\mu\text{mol}$ )
Pt/(CdS/ZnS)	$\text{Na}_2\text{S}$	1,2	1,7	14,8
Pt/(CdS/ZnS)	$\text{Na}_2\text{SO}_3$	0,93	1,4	1,8
Pt/(CdS/ZnS)	$\text{Na}_2\text{S} / \text{Na}_2\text{SO}_3$	0,82	1,2	15,7

#### 4.3.4. SEGUIMIENTO DE LA GENERACIÓN DE HIDRÓGENO Y DE LA DEGRADACIÓN DEL ÁCIDO FÓRMICO EN EL MISMO PROCESO

Las mediciones de TOC se realizan para verificar si la degradación del ácido fórmico se produce simultáneamente con la producción fotocatalítica de hidrógeno. El valor inicial de COT de la disolución de ácido fórmico  $5,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$  (pH: 3,50) es de 682  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , valor que decrece a 632,9  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  después de 6 h de irradiación, mientras que la cantidad de hidrógeno producido aumenta de 0 a 19,5  $\mu\text{mol}$ . Estos valores son compatibles con el valor estequiométrico de ácido fórmico degradado. Por lo tanto se confirma una vez más, al igual que en los experimentos descritos con el Pt/( $\text{TiO}_2\text{-N}$ ), que la producción fotocatalítica de hidrógeno y la descomposición de ácido fórmico ocurren simultáneamente.



#### **4.3.5. DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA FOTÓNICA**

Finalmente, teniendo en cuenta la velocidad más alta de generación de hidrógeno observada, que se detectó alrededor de los 60 minutos de irradiación con luz visible de la suspensión acuosa del composite de Pt/(CdS/ZnS) empleando la disolución de ácido fórmico al  $5,0 \cdot 10^{-2}$  M (la pendiente de la curva correspondiente en la Figura 4.41 da un resultado de  $0,082 \mu\text{mol H}_2 \text{ min}^{-1}$ ), y considerando nuevamente el resultado proveniente de la actinometría para las lámparas visibles ( $5,3 \text{ Einstein } 10^{-7} \cdot \text{s}^{-1}$ ), la eficiencia fotónica aparente se calcula usando la Ecuación 4.4. El resultado obtenido es de 0,52 %.

Cabe destacar que la eficiencia conseguida con el composite de Pt/(CdS/ZnS) ha sido la más alta alcanzada con los tres sistemas fotocatalíticos estudiados en esta tesis. Además, este valor es similar a otras eficiencias descritas por otros grupos para esta combinación de CdS y ZnS.<sup>85</sup>

#### **4.3.6. CONCLUSIONES PARCIALES**

En conclusión, se encuentra que el método de preparación del composite de Pt/(CdS/ZnS) influye en gran medida en las propiedades ópticas y estructurales de este material. Con lo cual, para tener un mayor rendimiento en la generación fotocatalítica de  $\text{H}_2$  es necesario que exista un contacto íntimo entre el ZnS y CdS. Asimismo, se comprueba que las propiedades estructurales del composite pueden ser modificadas por medio del aumento de la temperatura de calcinación.

La mayor producción de hidrógeno se obtiene con el catalizador de Pt/(CdS/ZnS) preparado por precipitación y calcinado a  $700^\circ\text{C}$ . La eficiencia fotónica del mismo para los instantes de máxima velocidad de reacción es de 0,52%. Considerando este valor se puede decir que de los tres sistemas fotocatalíticos estudiados en esta tesis, este material es el más eficiente en la generación de hidrógeno.

Por otra parte, los valores óptimos de las condiciones experimentales estudiadas son los siguientes:  $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de catalizador,  $0,05 \text{ M}$  de agente sacrificial (ácido fórmico) a pH 3,5.

Finalmente, la reutilización del catalizador pone de manifiesto una notable pérdida de eficiencia tras la primera recuperación del catalizador. Además, esta disminución de la actividad fotocatalítica siempre se ve acompañada por la aparición de  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en la disolución acuosa. Sorprendentemente, la cantidad de estos cationes detectados en la disolución siempre está relacionada con el hidrógeno generado, incluso cuando se utiliza la molécula orgánica (agente de sacrificio) a una alta concentración. Por consiguiente, a pesar de que el agente sacrificial actúa como captador de huecos, en este estudio, no se observa la reducción esperada en la fotocorrosión.

Por último, aunque la fotocorrosión puede disminuirse con la presencia de mezclas de  $\text{Na}_2\text{S}$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , esto también da lugar a una disminución en la eficacia fotocatalítica del composite en la generación de  $\text{H}_2$ .

#### **4.4. GENERACIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO A NIVEL DE PLANTA PILOTO**

Claramente, la producción fotocatalítica de hidrógeno usando energía solar, a partir de agua, y con eliminación simultánea de contaminantes orgánicos, hace que esta tecnología sea muy prometedora, y además representa un claro ejemplo de proceso autosostenible y amigable con el medio ambiente. Sin embargo, para que este proceso llegue a ser económicamente viable es necesario abordar los diferentes problemas que aun presenta su aplicación. Entre estos se encuentran: el desarrollo de fotocatalizadores eficientes y estables que tengan su respuesta espectral en el visible, lo cual ha sido el objeto de los capítulos anteriores de esta tesis, y el desarrollo de sistemas eficientes para la utilización de la energía solar en estas reacciones. El diseño del reactor fotocatalítico está estrechamente relacionado con este último aspecto.

Para aplicaciones fotocatalíticas de degradación de contaminantes, se podría afirmar que esta tecnología se encuentra ya a nivel de aplicación industrial y, por lo tanto, hasta la fecha varios reactores fotocatalíticos han sido desarrollados, tales como: concentradores cilindro-parabólicos (PTC),<sup>86</sup> reactor de película delgada de lecho fijo (TFFBR),<sup>87</sup> reactor de lámina de doble revestimiento (DSSR)<sup>88</sup> y concentradores parabólicos compuestos (CPC).<sup>89</sup> Una de las ventajas de los reactores tipo CPC es que no necesitan ningún sistema de seguimiento de la luz.

A diferencia de la degradación fotocatalítica de contaminantes, la generación fotocatalítica de hidrógeno todavía se encuentra en fase de investigación, y son pocos los estudios sobre este proceso que se han llevado a cabo a nivel de planta piloto.<sup>90</sup> Por esta razón, en el presente estudio se examina la generación fotocatalítica de hidrógeno a esa escala. Los experimentos se llevan a cabo en la Plataforma Solar de Almería (PSA). Aprovechando que los reactores solares que tienen allí ya están optimizados para reacciones fotocatalíticas de descontaminación de aguas, se utiliza un típico reactor solar CPC con un factor de concentración de 1 (sin concentración de radiación solar). Este tipo de reactor es una de las mejores opciones para aplicaciones

fotoquímicas solares, gracias a que es de bajo costo y permite captar la radiación directa y difusa con lo que se tiene un mayor aprovechamiento de la energía solar.<sup>91</sup>

De los tres sistemas fotocatalíticos estudiados en esta memoria, los catalizadores de Pt/TiO<sub>2</sub>-P25-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) y Pt/(CdS/ZnS) son los que mostraron una mayor eficiencia en la generación fotocatalítica de H<sub>2</sub> en el laboratorio. Por lo tanto, se evalúa la eficiencia de estos materiales a escala de planta piloto y a partir de la irradiación directa con luz solar.

Asimismo, se examinan diferentes cantidades de catalizador con el fin de encontrar la cantidad adecuada de catalizador que permita una eficiente absorción de la luz, minimizando el efecto de dispersión causado por las partículas del semiconductor.

Muchos contaminantes orgánicos son buenos donantes de electrones, y por lo tanto, cuando son usados como agentes sacrificiales, se pueden reducir grandemente los costos de producción de hidrógeno. Por lo tanto, en el presente trabajo se examina la generación de H<sub>2</sub> utilizando disoluciones acuosas de ácido fórmico ( $5,0 \cdot 10^{-2}$  M) y glicerol ( $10^{-3}$  M), los cuales suelen ser residuos comunes en diversos procesos de tratamiento de la biomasa. De esta manera, en un mismo proceso se tiene, al mismo tiempo, la producción de energía y la degradación de residuos orgánicos contaminantes en fase acuosa.

Finalmente, con el fin de examinar una aplicación más próxima a la realidad, se realiza un experimento de generación de hidrógeno utilizando directamente agua residual municipal proveniente de la depuradora de Almería. Además, en el mismo experimento se determina si, de forma simultánea, se degradan los contaminantes presentes en esta agua residual.

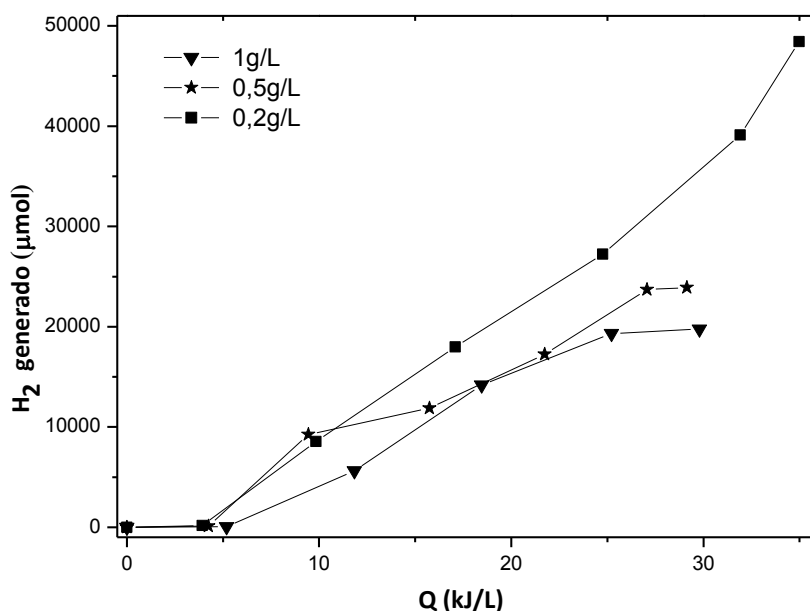
#### **4.4.1. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA CARGA DE CATALIZADOR EN LA GENERACIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO**

La Figura 4.45 representa la evolución de hidrógeno a partir de una disolución de ácido fórmico ( $5,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$ ), cuando se utilizan diferentes cantidades de Pt/(TiO<sub>2</sub>-P25-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)), en el rango de 0,2 a 1 g·L<sup>-1</sup>. En primer lugar, se empieza con la relación de 1 g·L<sup>-1</sup> ya que ésta era la cantidad que más se aproxima a los gramos de catalizador utilizado en el laboratorio (2 g·L<sup>-1</sup>). Dada la buena dispersión observada en este semiconductor en la disolución, se opta entonces por bajar la cantidad de catalizador a la mitad (0,5 g·L<sup>-1</sup>). Tal como se puede comprobar en la figura, para un valor de Q de 29 kJ/L, la generación de H<sub>2</sub> aumenta en 4076 μmol. Por este motivo, se realiza un nuevo experimento empleando todavía una cantidad más baja de catalizador (0,2 g·L<sup>-1</sup>). De nuevo, la disminución de catalizador produce una mayor cantidad de H<sub>2</sub>. En efecto, se generan 10.598 μmol más de H<sub>2</sub> que en el experimento anterior para el mismo valor de Q. Por lo tanto, el valor óptimo de carga escogido para este catalizador es de 0,2 g·L<sup>-1</sup>).

En general, se puede apreciar que la generación de H<sub>2</sub> se incrementa con la disminución de la cantidad de catalizador. Una explicación razonable de este comportamiento es que a grandes concentraciones de catalizador se genera una intensa dispersión de la luz por las partículas del semiconductor, lo que reduce el número de fotones disponibles dentro del reactor.

Por otra parte, cabe destacar que la mayor cantidad de H<sub>2</sub> producido con este catalizador en el CPC fue de 3027 μmol/L (con la carga de 0,2 g/L) la cual es casi dos órdenes de magnitud mayor que el hidrógeno obtenido en los experimentos de laboratorio con este mismo material bajo condiciones similares (34 μmol/L). Sin embargo, no es posible hacer una comparación directa, pues en los experimentos de laboratorio se utilizan lámparas compactas de irradiación visible (0,0036 W/cm<sup>2</sup>), mientras que la fuente de radiación en los experimentos de la planta piloto fue directamente la luz solar, y para éstos solamente se puede registrar la energía

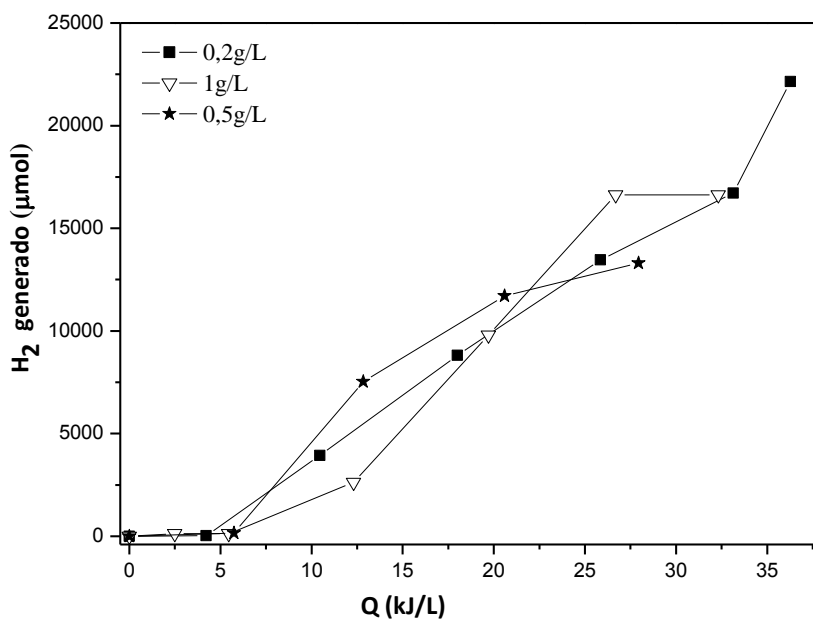
incidente perteneciente a la fracción del UV (de media  $0,0035 \text{ W/cm}^2$ ). No obstante, en una primera aproximación, se puede aventurar que la planta piloto solar parece más eficiente que el reactor de laboratorio.



**Figura 4.45.** Generación de  $H_2$  en función de la energía acumulada (Q), bajo irradiación solar, para las siguientes cantidades del catalizador de  $Pt/(TiO_2-P25-N(NH_4NO_3))$ : 0,2; 0,5 y 1 g/L. Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 5 g de catalizador, 25 L de una disolución acuosa de ácido fórmico ( $10^{-3} \text{ M}$ ) a un pH de 2,5. Datos correspondientes a 5 horas de irradiación solar.

Con vistas a una aplicación a gran escala, este es un resultado muy interesante, pues, implica que con moderadas cantidades de catalizador se puede obtener el máximo rendimiento fotocatalítico con este reactor. Esto es importante si se tiene en cuenta que la síntesis de estos catalizadores es relativamente compleja y requiere del uso de Pt, lo cual encarece su precio. Cabe destacar que no se examinaron cantidades menores de catalizador ya que la experiencia previa de la PSA acerca de la degradación de contaminantes orgánicos con en este tipo de reactores indica que este valor es recurrentemente el más eficiente,<sup>92</sup> o está cerca de la carga de catalizador más eficiente y, por lo tanto, no hay mejoras importantes para contenidos inferiores de catalizador.

Este mismo estudio se lleva a cabo con el composite de Pt/(CdS/ZnS). La Figura 4.46 representa la evolución de hidrógeno a partir de una disolución de ácido fórmico ( $5,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$ ) cuando se utilizan diferentes cantidades de este catalizador en el mismo rango de  $0,2 - 1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .



**Figura 4.46.** Generación de  $\text{H}_2$  en función de la energía acumulada (Q), bajo irradiación solar, para las siguientes cantidades del composite de Pt/(CdS/ZnS): 0,2; 0,5 y 1 g/L. Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 5 g de catalizador, 25 L de una disolución acuosa de ácido fórmico ( $10^{-3} \text{M}$ ) a un pH de 2,5. Datos correspondientes a 5 horas de irradiación solar.

Los resultados obtenidos con este catalizador indican que no hay una clara relación entre la cantidad de catalizador utilizada y el hidrógeno generado. Por ejemplo, cuando se emplearon las cantidades de  $0,2$  y  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  del composite se obtienen  $16.623,7$  y  $16.355,5 \text{ } \mu\text{mol}$  de  $\text{H}_2$ , respectivamente. Lo cual indica que no hubo diferencias notables en la eficiencia del catalizador. Así que por factores económicos, se escogió nuevamente el valor óptimo de  $0,2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  para las demás experimentos.

Aparentemente, esta falta de dependencia entre la cantidad de catalizador empleada y el hidrógeno generado podría estar relacionada con los diferentes

tamaños de partícula que presentaron los catalizadores. Pues mientras que el Pt/(TiO<sub>2</sub>-P25-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)) presenta un tamaño de partícula de ~24 nm, el composite de Pt/(CdS/ZnS) exhibe un tamaño aproximado de partícula de ≥3 micras. En consecuencia, a medida que avanza el experimento, el Pt/(CdS/ZnS) sedimenta a lo largo de los tubos del CPC y, como resultado, se obtiene una suspensión con un número de partículas inferior al valor nominal.

Lamentablemente, debido a la configuración del propio sistema, esta sedimentación no pudo ser evitada. La bomba centrífuga, encargada de recircular la suspensión desde el tanque hacia los tubos del reactor, no permitía trabajar a flujos mayores de 20 L/min y, por lo tanto, no permitía aumentar la turbulencia del sistema.

De todos modos, también es evidente que el catalizador de Pt/(TiO<sub>2</sub>-P25-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)), en términos de generación de hidrógeno, es más eficiente que el composite de Pt/(CdS/ZnS): En efecto, después de 35 kJ/L de energía acumulada, cuando se utilizan 0,2 g/L del primer catalizador se generaron 48.180 μmol de H<sub>2</sub>, mientras que la misma concentración del segundo catalizador produjo tan sólo 20.136 μmol. Este valor equivale a menos de la mitad del hidrógeno generado con el Pt/(TiO<sub>2</sub>-P25-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)) bajo las mismas condiciones experimentales.

#### **4.4.2. ESTUDIO DE LA GENERACIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO VARIANDO EL AGENTE SACRIFICIAL**

Gracias a que el ácido fórmico es un compuesto fácilmente oxidable, al ser usado como molécula orgánica captadora de huecos permite obtener altas producciones de H<sub>2</sub>. Por lo tanto, con el objetivo de evaluar la producción de hidrógeno a partir de una molécula orgánica con una estructura más compleja, se lleva a cabo un experimento de generación de hidrógeno utilizando glicerol 10<sup>-3</sup> M como agente sacrificial. La actividad fotocatalítica obtenida con ambos fotocatalizadores se representa en la Figura 4.47.

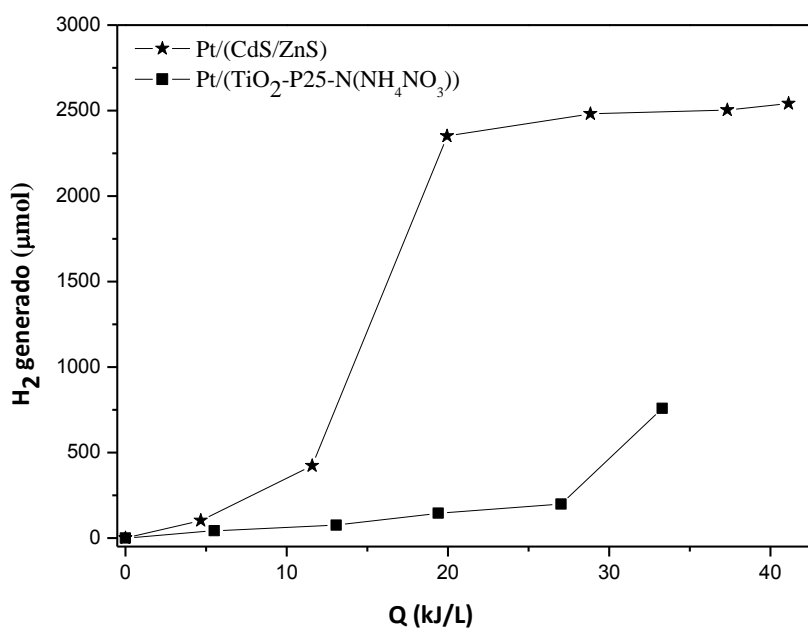


Los resultados de producción de H<sub>2</sub> obtenidos indican claramente que la eficiencia fotocatalítica de ambos catalizadores disminuye notablemente cuando se emplea el glicerol como donante de electrones. Esto puede ser claramente entendido si se tiene en cuenta que la oxidación de glicerol es mucho más difícil que la oxidación del ácido fórmico. De hecho, en un estudio realizado por Jing *et al*, los autores encontraron que las velocidades de generación de H<sub>2</sub>, de acuerdo al compuesto orgánico utilizado como agente sacrificial, decrecen en el orden siguiente: ácidos carboxílicos>hidraminas>alcoholes.<sup>81</sup>

Por lo tanto, con el glicerol ocurre una menor captura de huecos fotogenerados lo cual implica un aumento de la recombinación de las cargas en el catalizador y por lo tanto una disminución del hidrógeno fotogenerado.

Por ejemplo, en los experimentos con Pt/(TiO<sub>2</sub>-P25-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)) la eliminación de COT detectada en presencia de ácido fórmico (5,0·10<sup>-2</sup>M), después de la reacción fotoquímica (Q = 35 kJ/L) es de 75 ppm, mientras que en el caso del glicerol la eliminación de COT mostrada es de sólo 1 ppm (Tabla 4.7).

Cabe resaltar además, que la concentración de ácido fórmico utilizada es la que se optimizó en el laboratorio para el ácido fórmico, así que, probablemente, si se hubieran probado diferentes concentraciones de glicerol se habría podido conseguir una mejora en la eficiencia con este agente sacrificial.



**Figura 4.47.** Generación de  $H_2$  en función de la energía acumulada (Q), bajo irradiación solar, para los catalizadores de Pt/(TiO<sub>2</sub>-P25-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)) y Pt/(CdS/ZnS). Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 5 g de muestra, 25 L de una disolución acuosa de glicerol ( $10^{-3}M$ ) a pH 2,7. Estos datos corresponden a 5 horas de irradiación solar.

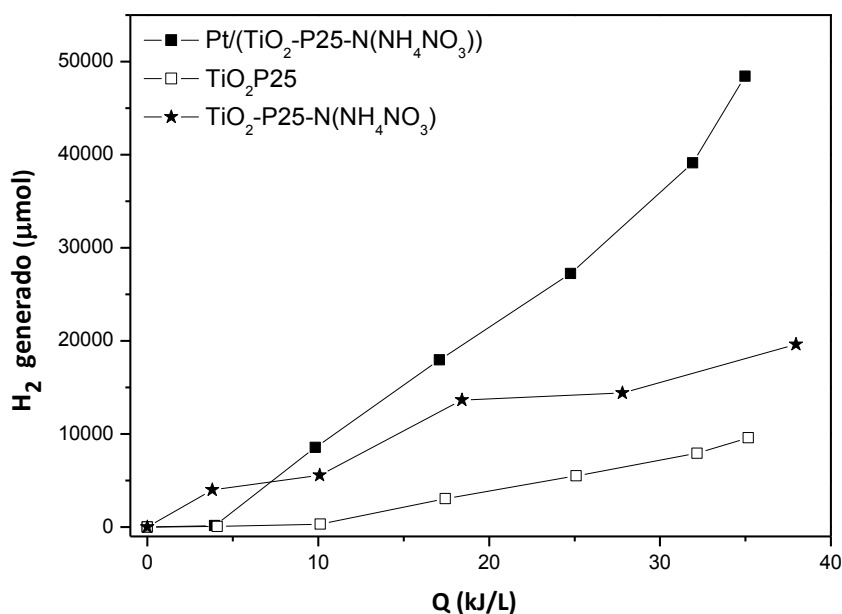
**Tabla 4.7.** Valores de carbono orgánico total antes y después de la irradiación solar del Pt/(TiO<sub>2</sub>-P25-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)) a partir de las disoluciones de ácido fórmico  $5,0 \cdot 10^{-2} M$  y glicerol ( $10^{-3} M$ ) para un valor de energía acumulada de 35 kJ/L.

	Antes de la irradiación COT(mg·L <sup>-1</sup> )	Después de la irradiación COT(mg·L <sup>-1</sup> )
Ácido fórmico	575,9	504,15
Glicerol	32,04	31,04

**4.4.3. INFLUENCIA DEL DOPAJE Y Pt EN EL TiO<sub>2</sub> COMERCIAL (Degussa P25)**

La necesidad de usar Pt u otro co-catalizador (Au, Pd, etc) en la superficie del semiconductor para mejorar las eficiencias fotocatalíticas de generación de H<sub>2</sub> es un requerimiento que incrementa notablemente los costos de este proceso y, como resultado, podría obstaculizar el desarrollo práctico de esta tecnología.

Por esta razón, se llevan a cabo diferentes experimentos comparando el rendimiento de las muestras de TiO<sub>2</sub>-P25 comercial, TiO<sub>2</sub>-P25 dopado con nitrógeno y finalmente, el catalizador platinizado y dopado. La Figura 4.48 representa la generación de hidrógeno obtenida con cada uno de los fotocatalizadores.



**Figura 4.48.** Generación de H<sub>2</sub> en función de la energía acumulada (Q), bajo irradiación solar, para los catalizadores de Pt/(TiO<sub>2</sub>-P25-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)), TiO<sub>2</sub>-P25-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>), y TiO<sub>2</sub>-P25. Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 5 g de muestra, 25 L de una disolución acuosa de ácido fórmico (5,0 · 10<sup>-2</sup>M) a pH 2,5. Estos datos corresponden a 5 horas de irradiación solar.

Cuando se utiliza el catalizador de TiO<sub>2</sub>-P25 (sin dopaje o Pt) el rendimiento es bastante bajo. En efecto, para una energía acumulada de 35 kJ/L se obtienen tan sólo 9.583,7 µmol de H<sub>2</sub>. Esta baja cantidad se debe a que este catalizador no presenta ninguna absorción de fotones en el rango visible del espectro solar así que su actividad fotocatalítica es debida, exclusivamente, a la absorción de los rayos UVA (esta parte de la radiación solar sólo equivale al ~5%).

Por otra parte, cuando el catalizador es dopado con nitrógeno su rendimiento mejora visiblemente ya que para el mismo valor de energía acumulada se generaron hasta 18293 µmol de H<sub>2</sub> (el doble de rendimiento que se obtiene con el catalizador anterior). Adicionalmente, cuando este catalizador se platiniza, la actividad fotocatalítica se incrementa enormemente. Este aumento en la eficiencia, ha sido explicado por la capacidad que tiene el Pt de captar eficientemente los electrones fotogenerados en el proceso fotocatalítico, donde además, se generan sitios activos para la reducción del H<sup>+</sup> a H<sub>2</sub>. Como consecuencia, se aumenta la separación de los pares electrón-hueco y, por tanto, la generación de H<sub>2</sub>.<sup>93</sup>

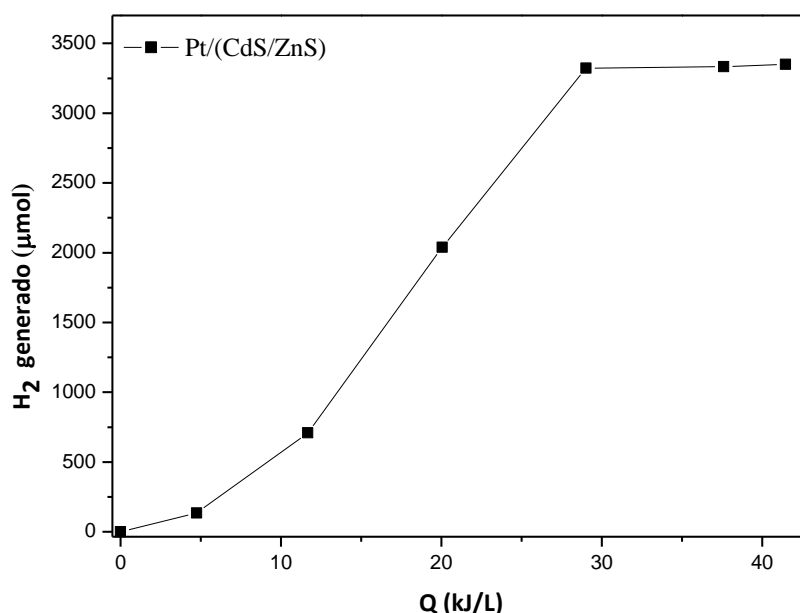
En definitiva, el dopaje con nitrógeno y la platinización de este TiO<sub>2</sub> comercial mejora notablemente la capacidad de absorción visible de este material y, además, la baja recombinación de las cargas fotogeneradas genera cantidades notables de H<sub>2</sub>. Sin embargo, la decisión final sobre la conveniencia de estos procedimientos de mejora del catalizador, especialmente el empleo de Pt, debe ser objeto de un riguroso análisis económico de estos procesos.

#### **4.4.4. GENERACIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO A PARTIR DE AGUA RESIDUAL MUNICIPAL**

Finalmente, con el fin de examinar el potencial de la generación de fotocatalítica de hidrógeno bajo condiciones reales, se lleva a cabo un experimento, bajo irradiación solar, usando directamente agua residual real (como fuente donante de electrones). Para facilitar la comparación con los experimentos de ácido fórmico y glicerol, el pH del

agua se ajusta con ácido sulfúrico a 2,93. La Figura 4.47 representa la generación de hidrógeno obtenida, a partir del agua residual, cuando se emplea el catalizador de Pt/(CdS/ZnS). Adicionalmente, la Tabla 4.8 recoge los datos de caracterización del agua residual antes y después de 5 horas de irradiación.

Como puede verse en la Figura 4.49, la generación de hidrógeno alcanza un máximo de 3.349  $\mu\text{mol}$  después de 30 kJ/L de energía acumulada, y luego permanece constante. Por lo tanto, se comprueba que es posible generar hidrógeno a partir de agua residual municipal como fuente de donantes de electrones. No obstante, si la cantidad de hidrógeno obtenido se compara con el hidrógeno generado cuando se emplea ácido fórmico, se puede ver que la eficiencia del proceso sufre un descenso importante. Aunque cabe destacar que el hidrógeno generado con este mismo catalizador, y a partir de glicerol, es incluso más bajo que el hidrógeno generado con esta agua residual (2.400  $\mu\text{mol}$  después de 30 kJ/L de energía acumulada).



**Figura 4.49.** Generación de  $H_2$  en función de la energía acumulada (Q), bajo irradiación solar, para el composite de Pt/(CdS/ZnS). Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 5 g de muestra, 25 L de agua residual municipal a pH 2,93. Estos datos corresponden a 5 horas de irradiación solar.

Por otra parte, dentro de las pruebas de caracterización que se le realizan al agua residual se encuentran la DQO y el COT. Estos son parámetros frecuentemente utilizados para la determinación del grado de contaminación de aguas residuales. De acuerdo a los datos mostrados en la Tabla 4.47 se puede apreciar que, después de la reacción fotoquímica, los valores de TOC y DQO disminuyen 14,6 mg/L y 64 mg/L, respectivamente. El hecho de que los valores de disminución de DQO sean cuatro veces más grandes que los valores de disminución de TOC sugiere que predomina la degradación parcial de los contaminantes orgánicos frente a la mineralización completa de éstos. Además, de la lista de aniones identificados en esta agua, se evidencia que, después de la irradiación, también disminuye la concentración de los iones formiato, cloruro y nitrato. En cambio, la cantidad de sulfatos se incrementa notablemente después del proceso fotocatalítico (casi en 7 veces).

**Tabla 4.8.** Valores de COT, DQO y aniones detectados en el agua residual municipal antes y después de la generación fotocatalítica de hidrógeno con el composite de Pt/(CdS/ZnS). Condiciones de reacción: 5 g de catalizador, 25 L de agua residual real a pH 2.93. Estos datos corresponden a 5 horas de irradiación.

	Antes de la irradiación	Después de la irradiación
<b>TOC (mg/L)</b>	97,7	83,1
<b>COD (mg/L)</b>	348,3	284,3
<b>Acetato</b>	12,6	12,59
<b>Propionato</b>	2,09	2,43
<b>Formiato</b>	8,33	4,43
<b>Cloruro</b>	306,97	299,42
<b>Nitrito</b>	2,06	2,06
<b>Bromuro</b>	2,52	2,49
<b>Nitrato</b>	2,32	2,22
<b>Fosfato</b>	16,65	16,60
<b>Sulfato</b>	78,67	593,42

Este incremento en la cantidad de sulfatos podría estar relacionado con la fotocorrosión que sufren el CdS y el ZnS durante la irradiación. Por lo tanto, dado que en las pruebas de laboratorio ya se había comprobado esta descomposición del composite durante los experimentos de generación de hidrógeno, nuevamente, en este estudio, se evalúa la presencia de  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en el agua residual después del proceso fotocatalítico. Los resultados se muestran en la Tabla 4.9.

**Tabla 4.9.** Concentraciones de  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  detectadas en el agua residual municipal después 5 horas de irradiación con sus respectiva generación de hidrógeno en el proceso fotocatalítico.

Muestra	Donante de electrones	Zn ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Cd ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Hidrógeno generado ( $\mu\text{mol}$ )
Pt/(CdS/ZnS)	Agua residual municipal	6,1	4,1	3349

Evidentemente, los cationes de  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  se detectan después de la irradiación. No obstante, si se comparan estos datos con los provenientes de la Tabla 4.5 al emplear las disoluciones de ácido fórmico y glicerol y una cantidad de catalizador de  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  se encuentra que: los valores detectados de  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en el agua residual están en el mismo orden aunque en este experimento se utiliza una cantidad de catalizador 10 veces menor que en el laboratorio ( $0,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Sin embargo, la cantidad de hidrógeno generado es mucho mayor ( $3.349 \mu\text{mol}$ ) que el obtenido con estos agentes sacrificiales en el laboratorio (alrededor de  $19 \mu\text{mol}$ ). Por lo tanto, se comprueba, nuevamente, que la fotocorrosión está fuertemente relacionada con el rendimiento de generación de hidrógeno del composite a lo largo del experimento fotocatalítico.

#### 4.4.5. DETERMINACIÓN DE LAS EFICIENCIAS ENERGÉTICAS

La eficiencia energética de este proceso a gran escala puede ser estimada teniendo en cuenta la siguiente Ecuación: <sup>94</sup>

$$\eta_c = \frac{\Delta G_{H_2}^0 RH_2}{W_s A} \times 100\% \quad (\text{Ecuación 4.5})$$

Los parámetros utilizados son los siguientes:  $\Delta G_{H_2}^0$  es la energía de Gibbs correspondiente a la formación del  $H_2$ ,  $RH_2$  es la velocidad de generación de hidrógeno en ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $W$  es la intensidad de la radiación solar en  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$  medida por el radiómetro y  $A$  es el área total irradiada del CPC ( $\text{m}^2$ ).

Los cálculos se realizan tomando en cuenta las velocidades más altas de generación de hidrógeno encontradas, que corresponden a 274,8 y 175,7  $\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$  para los catalizadores de  $\text{Pt}/(\text{TiO}_2\text{-P25-N}(\text{NH}_4\text{NO}_3))$  y  $\text{Pt}/(\text{CdS}/\text{ZnS})$ , respectivamente. Estos valores provienen de las siguientes condiciones experimentales: 5 g de catalizador, 25 L de una disolución acuosa de ácido fórmico (0,05 M) a un pH de 2,5. Las intensidades de radiación solar equivalentes a esas máximas velocidades de reacción fueron 30,96 y 31,81  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ , respectivamente. Las eficiencias energéticas aproximadas obtenidas son 2,5 % y 1,6 % para los sistemas fotocatalíticos de  $\text{Pt}/(\text{TiO}_2\text{-P25-N}(\text{NH}_4\text{NO}_3))$  y  $\text{Pt}/(\text{CdS}/\text{ZnS})$ , respectivamente.

La determinación de esta eficiencia energética sólo es una primera aproximación, debido a que como se mencionó anteriormente en la sección 3.6.9, el radiómetro utilizado durante los experimentos solamente detectaba la radiación UVA, y dado que los catalizadores utilizados en los experimentos también absorben parte de la luz visible, los valores calculados con dicha ecuación serán mayores que los valores de eficiencia energética real para estos materiales.



#### 4.4.6. CONCLUSIONES PARCIALES

En definitiva, en el presente estudio se consigue generar hidrógeno a gran escala usando un reactor solar tipo CPC a partir de la irradiación de los sistemas fotocatalíticos de Pt/(TiO<sub>2</sub>-N) y Pt/(CdS/ZnS) (previamente estudiados en el laboratorio) suspendidos en disoluciones acuosas de ácido fórmico, glicerol, o agua residual real.

Por otra parte, la carga óptima de catalizador, en ambos casos, es de 0,2 g·L<sup>-1</sup>. Además, la mayor producción de hidrógeno (4,8·10<sup>4</sup> μmol) se obtuvo utilizando suspensiones de Pt/(TiO<sub>2</sub>-N) en una disolución acuosa de ácido fórmico 0,05 M después de 5 horas de irradiación.

Las eficiencias energéticas aparentes calculadas en base a las velocidades más altas de producción de hidrógeno son 2,5% y 1,6% para el catalizador de Pt/(TiO<sub>2</sub>-N) y Pt/(CdS/ZnS), respectivamente.

Por último, el hecho de haber logrado generar hidrógeno, de forma simultánea, con la eliminación de materia orgánica a partir del agua residual municipal, muestra el potencial de esta técnica para la aplicación práctica de los sistemas de fotocátalisis solares a gran escala para el tratamiento simultáneo de agua contaminada y la generación de hidrógeno.

# Capítulo 5

---

## **CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**



## 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 5.1. CONCLUSIONES REMARCABLES

Las principales conclusiones derivadas del análisis de los resultados obtenidos en esta tesis doctoral se destacan a continuación:

- De todas las configuraciones probadas en cada uno de los sistemas fotocatalíticos, los mejores resultados se obtuvieron con las muestras platinizadas de: TiO<sub>2</sub>-P25 dopado con NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, CdS precipitado sobre el WO<sub>3</sub> y CdS precipitado sobre el ZnS. Las eficiencias fotónicas aparentes conseguidas fueron: 0,24; 0,11 y 0,52 %, respectivamente.
- Una alta estructura cristalina de los semiconductores es un factor fundamental para obtener cantidades apreciables de H<sub>2</sub>, mientras otras propiedades como el área superficial o el ancho de banda prohibida del catalizador sintetizado son mucho menos importantes.
- La temperatura de sinterización empleada en la preparación de los fotocatalizadores puede influir considerablemente en la actividad fotocatalítica y propiedades estructurales del material.
- En general, se ha determinado que los depósitos de platino en las muestras, gracias al efecto Schottky entre el semiconductor-metal, mejoran notablemente el rendimiento de los tres sistemas fotocatalíticos estudiados en la generación de H<sub>2</sub>.
- Se ha demostrado que por medio de procesos fotocatalíticos heterogéneos, y a partir de disoluciones acuosas orgánicas y de agua residual municipal es posible generar hidrógeno y degradar simultáneamente contaminantes orgánicos.

- Se ha encontrado que un aumento en la concentración de agente sacrificial mejora notablemente la generación de hidrógeno. No obstante, después de una concentración máxima el rendimiento disminuye.
- Se han sintetizado muestras de  $\text{TiO}_2$  dopadas con N activas bajo irradiación visible y ultravioleta. Los resultados de XPS evidenciaron la presencia de N superficial. Además, se encontró que a mayor cantidad de N decrece la actividad fotocatalítica.
- En el caso de los composites se encontró que un contacto íntimo entre los catalizadores es indispensable para que haya una eficiente transferencia de cargas entre éstos.
- La hipótesis propuesta de transferencia de cargas derivada del acoplamiento de un sistema fotocatalítico basado en catalizadores altamente oxidantes ( $\text{RuO}_2/\text{WO}_3$ ) y materiales altamente eficientes en la reducción de  $\text{H}^+$  ( $\text{Pt}/\text{CdS}$ ) para conseguir un alto rendimiento fotocatalítico y una eficiente separación de cargas fotogeneradas no tuvo confirmación experimental.
- Las condiciones experimentales optimizadas en el laboratorio para la generación fotocatalítica de  $\text{H}_2$  con el catalizador  $\text{Pt}/(\text{CdS}/\text{ZnS})$  fueron las siguientes:  $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de catalizador,  $0,05 \text{ M}$  de agente sacrificial (ácido fórmico) y pH 3,5.
- Los ensayos de estabilidad realizados a los catalizadores de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  y  $\text{CdS}/\text{ZnS}$  demostraron que ambos materiales perdían actividad tras varias reutilizaciones. Además, a diferencia de lo que normalmente se encuentra en la literatura, se comprobó que la fotocorrosión del composite de  $\text{CdS}/\text{ZnS}$  estaba directamente relacionada con el hidrógeno generado y que no dependía de la eficiencia del agente sacrificial utilizado como captador de huecos.

- Por último, se logró generar H<sub>2</sub> a nivel de planta piloto con los catalizadores previamente estudiados en el laboratorio. Además, el valor óptimo de catalizador encontrado en estos experimentos fue de 0,2 g·L<sup>-1</sup>.

## **5.2. RECOMENDACIONES PARA FUTUROS TRABAJOS**

Considerando una aplicación potencial de esta técnica a nivel industrial es sumamente necesario desarrollar sistemas fotocatalíticos estables frente a cinéticas sucesivas de generación de H<sub>2</sub> que permitan reducir los costos de esta tecnología. Dado que los catalizadores sintetizados en esta tesis exhibieron pérdida de su actividad en experimentos sucesivos, se plantean los siguientes estudios a futuro:

Puesto que en las muestras sintetizadas de TiO<sub>2</sub>-N se encontró que el nitrógeno incorporado en la estructura del TiO<sub>2</sub> correspondía a un dopaje superficial producto de la quimisorción de especies nitrogenadas (NO<sub>x</sub> y NH<sub>x</sub>), sería interesante estudiar si se mejora la estabilidad de estos materiales cuando se tiene un dopaje sustitucional, en el que los átomos de N reemplazan a los de O de la red del TiO<sub>2</sub> con lo que se esperaría una disminución de la pérdida del N frente a los experimentos de reutilización.

Por otra parte, como los composites obtenidos de CdS-ZnS fueron los más eficientes sería conveniente mejorar la estabilidad de estos compuestos. Existen algunos estudios que muestran que cuando estos composites se dopan con Sn mejora notablemente tanto la generación de hidrógeno como la estabilidad de estos materiales. Por lo tanto, se podría llevar a cabo un estudio del dopaje con diversos metales que permitan mejorar en un alto porcentaje la estabilidad de dichos sistemas.

Asimismo, dado que el platino es realmente costoso, y por ende, este aspecto también limita la aplicación de estos sistemas fotocatalíticos, sería aconsejable estudiar otros metales de transición u otros medios de preparación en los que se minimice la cantidad de co-catalizador necesaria y se puedan tener rendimientos comparables a menor precio.

Finalmente, con el objetivo de esclarecer la distribución y transferencias electrónicas que se dieron en el composite de Pt/(CdS-WO<sub>3</sub>) sería recomendable llevar a cabo experimentos de generación de hidrógeno usando sistemas electroquímicos en el que cada uno de los catalizadores (CdS y WO<sub>3</sub>) fueran depositados sobre vidrios conductores que actuaran como electrodos separados.





## REFERENCIAS

1. Grimes, C.A.; Varghese, O.K.; Ranjan, S., Light, water, hydrogen: the solar generation of hydrogen by water photoelectrolysis, **2008**. 572p. ISBN: 978-0387331980.
2. Key World Energy Statistics [en línea]. International Energy Agency, 2012. [Consulta: 10 de abril de 2013]. Disponible en web: <<http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/name,31287,en.html>>
3. Smil, V., *Energy at the crossroads: global perspectives and uncertainties*. The MIT Press, **2005**. 443p. ISBN: 978-0262693240.
4. Martínez, J.; A. García, A. El hidrógeno combustible: Métodos de obtención y aplicación a la generación eléctrica. *Ingeniería química*, **2003**, p.124-131.
5. Rajeshwar, K.; McConnell, R.D.; Licht, S., Solar hydrogen generation: toward a renewable energy future, Springer **2008**. ISBN: 978-0-387-72809-4.
6. Fierro, J.; Gómez, L.; Peña, M., El hidrógeno: un vector energético no contaminante para automoción. *Instituto de catálisis y petroquímica, CSIC, Cantoblanco, Madrid, España* **2001**, 157-162.
7. Hoffmann, P., Tomorrow's Energy: Hydrogen, Fuel Cells, and the Prospects for a Cleaner Planet. **2006**. ISBN: 0262516950.
8. Baykara, S., Experimental solar water thermolysis. *International journal of hydrogen energy* **2004**, 29.
9. Melis, A.; Happe, T., Hydrogen production. Green algae as a source of energy. *Plant physiology* **2001**, 127 (3), 740-748.
10. Herrmann, J.-M., Destrucción de contaminantes orgánicos por Fotocatálisis Heterogénea. *Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua. Solar Safe Water* **2005**, 147-164.
11. Herrmann, J., Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today* **1999**, 53.
12. Fujishima, A.; Honda, K., Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *nature* **1972**, 238, 37-38.
13. Hoffman, M. R. H.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W., Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews* **1995**, 95.

14. Leung, D.; Fu, X.; Wang, C.; Ni, M.; Leung, M.; Wang, X.; Fu, X., Hydrogen production over titania-based photocatalysts. *ChemSusChem* **2010**, *3* (6), 681-694.
15. Yang, Y. Z.; Chang, C. H.; Idriss, H., Photo-catalytic production of hydrogen from ethanol over M/TiO<sub>2</sub> catalysts (M=Pd, Pt or Rh). *Applied Catalysis B: Environmental* **2006**, *67*.
16. Rossetti, I., Hydrogen Production by Photoreforming of Renewable Substrates. *ISRN Chemical Engineering* **2012**.
17. Tomoji, K.; Tadayoshi, S., Conversion of carbohydrate into hydrogen fuel by a photocatalytic process. *Nature* **1980**, *286*, 474-476.
18. Kondarides, D. I.; Daskalaki, V. M.; Patsoura, A.; Verykios, X. E., Hydrogen production by photo-induced reforming of biomass components and derivatives at ambient conditions. *Catalysis Letters* **2008**, *122* (1-2), 26-32.
19. (a) Sasaki, Y.; Iwase, A.; Kato, H.; Kudo, A., The effect of co-catalyst for Z-scheme photocatalysis systems with an Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> electron mediator on overall water splitting under visible light irradiation. *Journal of Catalysis* **2008**, *259*, 133-137; (b) Sayama, K.; Mukasa, K.; Abe, R.; Abe, Y.; Arakawa, H., A new photocatalytic water splitting system under visible light irradiation mimicking a Z-scheme mechanism in photosynthesis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2002**, *148* (1), 71-77; (c) Yan, W.; Zheng, C.; Liu, Y.; Guo, L., A novel dual-bed photocatalytic water splitting system for hydrogen production. *International journal of hydrogen energy* **2011**, *36* (13), 7405-7409.
20. Rodriguez, J.; Candal, R.; Solis, J.; Estrada, W.; Blesa, M., El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. *Solar Safe Water* **2005**.
21. Bak, T.; Nowotny, J.; Rekas, M.; Sorrell, C. C., Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects. *International journal of hydrogen energy* **2002**, *27*, 991-1022.
22. Zhu, J.; Zäch, M., Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2009**, *14*, 260-269.
23. (a) Ohno, T.; Murakami, N.; Tsubota, T.; Nishimura, H., Development of metal cation compound-loaded S-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts having a rutile phase under visible light. *Applied Catalysis A: General* **2008**, *349*; (b) Wellia, D. V.; Xu Q, C.; Mahasin Alam, S.; Kok Hwa, L.; Tuti Mariana, L.; Timothy Thatt Yang, T., Experimental and theoretical studies of Fe-doped TiO<sub>2</sub> films prepared by peroxo sol-gel method. *Applied Catalysis A: General* **2011**, *401*, 98-105; (c) Wang, J.; Lv, Y.; Zhang, Z.; Deng, Y.; Zhang, L.; Liu, B.; Xu, R.; Zhang, X., Sonocatalytic degradation of azo fuchsine in the presence of the Co-doped and Cr-doped mixed crystal TiO<sub>2</sub> powders and comparison of their sonocatalytic activities. *Journal of hazardous materials* **2009**, *170* (1), 398-404; (d) Jing, L.; Sun, X.; Xin, B.; Wang, B.; Cai, W.; Fu, H., The preparation and characterization of La

doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic activity. *Journal of Solid State Chemistry* **2004**, *177*; (e) Xie, J.; Jiang, D.; Chen, M.; Li, D.; Zhu, J.; Lü, X.; Yan, C., Preparation and characterization of monodisperse Ce-doped TiO<sub>2</sub> microspheres with visible light photocatalytic activity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2010**, *372* (1), 107-114.

24. (a) Villa, K.; Black, A.; Domenech, X.; Peral, J., Nitrogen doped TiO<sub>2</sub> for hydrogen production under visible light irradiation. *Solar Energy* **86** (1), 558-566; (b) Duminica, F. D.; Maury, F.; Hausbrand, R., N-doped TiO<sub>2</sub> coatings grown by atmospheric pressure MOCVD for visible light-induced photocatalytic activity. *Surface and Coatings Technology* **2007**, *201*, 9349-9353.

25. Antoniadou, M.; Daskalaki, V. M.; Balis, N.; Kondarides, D. I.; Kordulis, C.; Lianos, P., Photocatalysis and photoelectrocatalysis using (CdS-ZnS)/TiO<sub>2</sub> combined photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2011**, *107*, 188-196.

26. Chou, C-S; Yang, R-Y.; Yeh, C-K.; Lin, Y-J., Preparation of TiO<sub>2</sub>/dye composite particles and their applications in dye-sensitized solar cell. *Powder Technology* **2008**, *194*, 95-105.

27. Daskalaki, V.; Antoniadou, M.; Li Puma, G.; Kondarides, D. I.; Lianos, P., Solar light-responsive Pt/CdS/TiO<sub>2</sub> photocatalysts for hydrogen production and simultaneous degradation of inorganic or organic sacrificial agents in wastewater. *Environmental science & technology* **2010**, *44*, 7200-7205.

28. Ummartyotin, S.; Bunnak, N.; Juntaro, J.; Sain, M.; Manuspiya, H., Synthesis and luminescence properties of ZnS and metal (Mn, Cu)-doped-ZnS ceramic powder. *Solid State Sciences* **2012**, *14*, 299-304.

29. Hernandez, A.; Tzompanzi, F.; Gómez, R., An efficient ZnS-UV photocatalysts generated in situ from ZnS(en)0.5 hybrid during the H<sub>2</sub> production in methanol–water solution. *International journal of hydrogen energy* **2012**, *37*, 17002–17008.

30. (a) Cheng, X.; Leng, W.; Liu, D.; Zhang, J.; Cao, C., Enhanced photoelectrocatalytic performance of Zn-doped WO<sub>3</sub> photocatalysts for nitrite ions degradation under visible light. *Chemosphere* **2007**, *68* (10), 1976-1984; (b) Higashi, M.; Abe, R.; Teramura, K.; Takata, T.; Ohtani, B.; Domen, K., Two step water splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> under visible light by ATaO<sub>2</sub>N (A= Ca, Sr, Ba) and WO<sub>3</sub> with shuttle redox mediator. *Chemical Physics Letters* **2008**, *452* (1), 120-123.

31. ASTM. *ASTM G173-03(2012) Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface.* **2012**.

32. Sayama, K.; Hayashi, H.; Arai, T.; Yanagida M.; Gunji, T.; Sugiara, H., Highly active WO<sub>3</sub> semiconductor photocatalyst prepared from amorphous peroxytungstic acid for

the degradation of various organic compounds. *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, *94*, 150-157.

33. Lench, L. L.; West, J. K., The sol-gel process. *Chemical Reviews* **1990**, *90* (1), 33-72.

34. Brinker, C. J.; Scherer, W. G., *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press p912.

35. Mills, A., Platinisation of semiconductor particles. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1982**, 367-368.

36. Warren, B. E., X-ray Diffraction. *Courier Dover Publications* **1969**.

37. Qamar, M.; Muneer, M., A comparative photocatalytic activity of titanium dioxide and zinc oxide by investigating the degradation of vanillin. *Desalination* **2009**, *249*, 535-540.

38. Wang, S.; Lu, G. Q., Effects of acidic treatments on the pore and surface properties of Ni catalyst supported on activated carbon. *Carbon* **1998**, *36*, 283-292.

39. Braun, A. M.; Maurette, M. T.; Oliveros, E., *Photochemical Technology*. New york, **1991**.

40. Mendez, F.; Maldonado, M. I.; Gimenez, J.; Esplugas, S.; Malato, S., Abatement of ibuprofen by solar photocatalysis process: Enhancement and scale up. *Catalysis Today* **2009**, *144* (1), 112-116.

41. (a) Lhomme, L.; Brosillon, S.; Wolbert, D., Photocatalytic degradation of pesticides in pure water and a commercial agricultural solution on TiO<sub>2</sub> coated media. *Chemosphere* **2008**, *70* (3), 381-386; (b) Guillard, C.; Bui, T-H.; Felix, C.; Moules, V.; Bruno, L.; Lejeune, P., Microbiological disinfection of water and air by photocatalysis. *Comptes Rendus Chimie* **2008**, *11*, 107-113; (c) Ji-Jun, Z.; Hei, H.; Lan, C.; Hai-Yan, D., Highly efficient Pt/TiO<sub>2</sub>Pt/TiO<sub>2</sub> photocatalyst for hydrogen generation prepared by a cold plasma method. *International journal of hydrogen energy* **2007**, *32*, 1762-1770.

42. (a) Duminica, F. D.; Maury, F.; Hausbrand, R., N-doped TiO<sub>2</sub> coatings grown by atmospheric pressure MOCVD for visible light-induced photocatalytic activity. *Surface and Coatings Technology* **2007**, *201*, 9349-9353; (b) Lanying, H.; Hongwei, S.; Guohui, P.; Bin, Y.; Ruifei, Q.; Qilin, D.; Libo, F.; Suwen, L.; Xue, B., Photoluminescence properties of samarium-doped TiO<sub>2</sub> semiconductor nanocrystalline powders. *Journal of Luminescence* **2007**, *127*, 371-376; (c) Odobel, F.; Blart, E.; Lagrée, M.; Villieras, M.; Hamada, B.; Nabil El, M.; Caramori, S.; Bignozzi, C., Porphyrin dyes for TiO<sub>2</sub> sensitization. *Journal of Materials Chemistry* **2003**, *13*, 502-510; (d) Chai, S. Y.; Kim, Y. J.; Lee, W. I., Photocatalytic WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanoparticles working under visible light. *Journal of electroceramics* **2006**, *17* (2-4), 909-912.

43. Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y., Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science* **2001**, *293* (5528), 269-271.
44. (a) Tang, G.; Li, J.; Sun, M.; Man, X., Fabrication of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> layer on titanium substrate. *Applied Surface Science* **2009**, *255*, 9224-9229; (b) Hong, S.; Lan, M.; Peng, X.; Weidian, S.; Pei-Nan, W., Visible-light photocatalysis of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticulate films prepared by low-energy ion implantation. *Applied Surface Science* **2007**, *253*, 7024-7028; (c) Morikawa, T.; Asahi, R.; Ohwaki, T.; Aoki..., K., Visible-light photocatalyst-nitrogen-doped titanium dioxide. *R&D Review of Toyota* **2005**, *40*, 45-50.
45. Mi, L.; Xu, P.; Shen, H.; Wang, P.-N.; Shen, W., First-principles calculation of N: H codoping effect on energy gap narrowing of TiO<sub>2</sub>. *Applied physics letters* **2007**, *90* (17), 171909.
46. Irie, H.; Washizuka, S.; Yoshino, N.; Hashimoto, K., Visible-light induced hydrophilicity on nitrogen-substituted titanium dioxide films. *Chemical communications* **2003**, (11), 1298-1299.
47. Ananpattarachai, J.; Kajitvichyanukul, P.; Seraphin, S., Visible light absorption ability and photocatalytic oxidation activity of various interstitial N-doped TiO<sub>2</sub> prepared from different nitrogen dopants. *Journal of hazardous materials* **2009**, *168* (1), 253-261.
48. Di Valentin C, V.; Finazzi, E.; Pacchioni, G.; Selloni, A.; Livragui, S.; Paganini, M.; Giamello, E., N-doped TiO<sub>2</sub>: Theory and experiment. *Chemical Physics* **2007**, *339* (1-3), 44-56.
49. Hashimoto, K.; Irie, H.; Fujishima, A., TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics* **2005**, *44* (12), 8269-8285.
50. Mitoraj, D.; Kisch, H., The nature of nitrogen-modified titanium dioxide photocatalysts active in visible light. *Angewandte Chemie* **2008**, *47* (51), 9975-9978.
51. Huang, L. H.; Sun, C.; Liu, Y. L., Pt/N-codoped TiO<sub>2</sub> nanotubes and its photocatalytic activity under visible light. *Applied Surface Science* **2007**, *253*, 7029-7035.
52. Spurr, R. A.; Myers, H., Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer. *Analytical Chemistry* **1957**, *29*, 760-762.
53. Scherrer, P.; Gottingen, N. G. W. **1918**, p. 96-100.
54. Kudo, A.; Kato, H.; Tsuji, I., Strategies for the development of visible-light-driven photocatalysts for water splitting. *Chemistry Letters* **2004**, *33* (12), 1534-1539.
55. Leung, D.; Fu, X.; Wang, C.; Ni, M.; Leung, M.; Wang, X.; Fu, X., Hydrogen production over titania-based photocatalysts. *ChemSusChem* **2010**, *3* (6), 681-694.

56. Pankove, J. I., Optical processes in semiconductors. *Courier Dover Publications* **1971**. 416p. ISBN: 0-486-60275-3.
57. Sung-Mao, C.; Zhi-Sheng, C.; Kuo-Yuan, Y.; Yu-Lung, H.; Dershin, G., Photocatalytic activity of doped TiO<sub>2</sub> coatings prepared by sputtering deposition. *Journal of Materials Processing Technology* **2007**, *192-193*, 60-67.
58. IUPAC, IUPAC Commission on Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619.
59. Nakamura, R.; Tanaka, T.; Nakato, Y., Mechanism for Visible Light Responses in Anodic Photocurrents at N-Doped TiO<sub>2</sub> Film Electrodes. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 10617–10620.
60. Diwald, O.; Thompson, T.; Zubkov, T.; Goralski, E. G.; Yates, J., Photochemical Activity of Nitrogen-Doped Rutile TiO<sub>2</sub> (110) in Visible Light. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 6004–6008.
61. Jing, Y.; Haizan, B.; Xingchen, T.; Jianshe, L., IR and XPS investigation of visible-light photocatalysis—Nitrogen–carbon-doped TiO<sub>2</sub> film. *Applied Surface Science* **2006**, *253*, 1988-1994.
62. Ohtani, B., Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2010**, *11*, 157-178.
63. Kudo, A.; Miseki, Y., Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chemical Society reviews* **2009**, *38* (1), 253-278.
64. Li, Q.; Guo, B.; Yu, J.; Ran, J.; Zhang, B.; Yan, H.; Gong, J., Highly efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production of CdS-cluster-decorated graphene nanosheets. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (28), 10878-10884.
65. Antoniadou, M.; Daskalaki, V. M.; Balis, N.; Kondarides, D. I.; Kordulis, C.; Lianos, P., Photocatalysis and photoelectrocatalysis using (CdS-ZnS)/TiO<sub>2</sub> combined photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2011**, *107*, 188-196.
66. Gurunathan, K., Maruthamuthu, P., Sastri, M. Photocatalytic hydrogen production by dye-sensitized Pt/SnO<sub>2</sub> and Pt/SnO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> in aqueous methyl viologen solution. *International journal of hydrogen energy* **1997**, *22*, 67-62.
67. Kim, J.; Lee, C.; Choi, W., Platinized WO<sub>3</sub> as an environmental photocatalyst that generates OH radicals under visible light. *Environmental science & technology* **2010**, *44*, 6849-6854.

68. Ni, M.; Leung, M. K.; Leung, D.; Sumathy, K., A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2007**, *11*, 401-425.
69. Park, H.; Kim, Y. K.; Choi, W., Reversing CdS Preparation Order and Its Effects on Photocatalytic Hydrogen Production of CdS/Pt-TiO<sub>2</sub> Hybrids Under Visible Light. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115* (13), 6141-6148.
70. (a) Mohamed, S. H.; Shaaban, E. R., Microstructural, optical and photocatalytic properties of CdS doped TiO<sub>2</sub> thin films. *Physica B: Condensed Matter* **2011**, *406*, 4327-4331; (b) Koffyberg, F. P.; Dwight, K.; Wold, A., Interband transitions of semiconducting oxides determined from photoelectrolysis spectra. *Solid State Communications* **1979**, *30*, 433-437.
71. Kazuhiro, S.; Hiroki, H.; Takeo, A.; Masatoshi, Y.; Takahiro, G.; Hideki, S., Highly active WO<sub>3</sub> semiconductor photocatalyst prepared from amorphous peroxo-tungstic acid for the degradation of various organic compounds. *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, *94*, 150-157.
72. Xu, Y.; Schoonen, M. A. A., The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *American Mineralogist* **2000**, *85* (3-4), 543-556.
73. Zhu, J.; Zach, M., Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2009**, *14*, 260-269.
74. Yaacob, M. H.; Breedon, M.; Kalantar-zadeh, K.; Wlodarski, W., Absorption spectral response of nanotextured WO<sub>3</sub> thin films with Pt catalyst towards H<sub>2</sub>. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2009**, *137*, 115-120.
75. Ashokkumar, M.; Marathamuthu, P.; Photoalytic hydrogen production with semiconductor particulate systems: an effort to enhance the efficiency. *International journal of hydrogen energy* **1991**, *16*, 591-595.
76. Lunawat, P.; Senapati, S.; Kumar, R.; Gupta, N., Visible light-induced splitting of water using CdS nanocrystallites immobilized over water-repellant polymeric surface. *International journal of hydrogen energy* **2007**, *32*, 2784-2790.
77. Jum Suk, J.; Sang Min, J.; Sang Won, B.; Hyo Chang, S.; Jae Sung, L., Optimization of CdS/TiO<sub>2</sub> nano-bulk composite photocatalysts for hydrogen production from Na<sub>2</sub>S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> aqueous electrolyte solution under visible light ( $\lambda \geq 420\text{nm}$ ). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2007**, *188*, 112-119.
78. Li, Y.; Hu, Y.; Peng, S.; Lu, G.; Li, S., Synthesis of CdS nanorods by an ethylenediamine assisted hydrothermal method for photocatalytic hydrogen evolution. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (21), 9352-9358.

79. Tristao, J. C.; Magalhaes, F.; Corio, P.; Sansiviero, M. T., Electronic characterization and photocatalytic properties of CdS/TiO<sub>2</sub> semiconductor composite. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2006**, *181*, 152-157.
80. Hernandez, A.; Tzompantzi, F.; Gómez, R., An efficient ZnS-UV photocatalysts generated in situ from ZnS(en)0.5 hybrid during the H<sub>2</sub> production in methanol–water solution. *International journal of hydrogen energy* **2012**, *37*, 17002-17008.
81. Akihiko, K.; Masahiko, S., Photocatalytic H<sub>2</sub> evolution under visible light irradiation on Ni-doped ZnS photocatalyst. *Chemical Communications* **2000**, *15*, 1371-1372.
82. Roy, A.; De, G., Immobilisation of CdS, ZnS and mixed ZnS–CdS on filter paper: Effect of hydrogen production from alkaline Na<sub>2</sub>S/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2003**, *157*, 87-92.
83. Xing, C.; Zhang, Y.; Yan, W.; Guo, L., Band structure-controlled solid solution of Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S photocatalyst for hydrogen production by water splitting. *International journal of hydrogen energy* **2006**, *31*, 2018-2024.
84. Deshpande, A.; Shah, P.; Gholap, R.; Gupta, N. M., Interfacial and physico-chemical properties of polymer-supported CdSZnS nanocomposites and their role in the visible-light mediated photocatalytic splitting of water. *Journal of colloid and interface science* **2009**, *333* (1), 263-268.
85. Herrmann, J. M., Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems. *Catalysis Today* **1995**, *24*, 157-164.
86. Jing, D-W.; Tang, W-D.; Xing, C-J.; Guo, L-J., Study on photocatalytic hydrogen production in simulated organic pollutants over cadmium sulfide composite photocatalyst. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* **2011**, *39*, 135-139.
87. Roy, A.; De, G., Immobilisation of CdS, ZnS and mixed ZnS–CdS on filter paper: Effect of hydrogen production from alkaline Na<sub>2</sub>S/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2003**, *157*, 87-92.
88. (a) Fermín, D. J.; Ponomarev, E. A.; Peter, L. M., A kinetic study of CdS photocorrosion by intensity modulated photocurrent and photoelectrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, *473*, 192-203; (b) Raevskaya, A. E.; Korzhak, A. V.; Stroyuk, A. L.; Kuchmii, S. Y., Spectro-Optical and Photochemical Properties of ZnS Nanoparticles. *Theoretical and Experimental Chemistry* **2005**, *41*, 111-116.
89. Huang, M.; Xu C.; Wu, Z.; Huang, Y.; Lin, J.; Wu, J., Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO<sub>2</sub> loaded on natural zeolite. *Dyes and Pigments* **2008**, *77*, 327-334.



90. Xing, C.; Zhang, Y.; Yan, W.; Guo, L., Band structure-controlled solid solution of Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S photocatalyst for hydrogen production by water splitting. *International journal of hydrogen energy* **2006**, *31*, 2018-2024.
91. Minero, C.; Pelizzetti, E.; Malato, S.; Blanco, J., Large solar plant photocatalytic water decontamination: Degradation of pentachlorophenol. *Chemosphere* **1993**, *26*, 2013-2119.
92. Golish, R.; Dillert, R.; Banhemann, D., Solar water treatment: Principles and reactors. *Water Science and Technology* **1997**, *35*, 137-148.
93. Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Richter, C., Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. *Applied Catalysis B: Environmental* **2002**, *37*, 1-15.
94. Robert, D.; Malato, S., Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification. *Science of the total environment* **2002**, *291*, 85-97.
95. (a) Linkous, C.; Muradov, N.; Ramser, S., Consideration of reactor design for solar hydrogen production from hydrogen sulfide using semiconductor particulates. *International journal of hydrogen Energy* **1995**, *20*, 701-709; (b) Dengwei, J.; Liejin, G.; Liang, Z.; Ximin, Z.; Huan, L.; Mingtao, L.; Shaohua, S.; Guanjie, L.; Xiaowei, H.; Xianghui, Z., Efficient solar hydrogen production by photocatalytic water splitting: From fundamental study to pilot demonstration. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 7087-7097; (c) Baniyadi, E.; Dincer, I.; Naterer, G., Exergy and environmental impact assessment of solar photoreactors for catalytic hydrogen production. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *213*, 330-337.
96. Malato, S.; Blanco, J.; Maldonado, M. I; Fernandez, P.; Alarcon, D.; Collares M.; Farinha, J.; Correia, J., Engineering of solar photocatalytic collectors. *Solar Energy* **2004**, *77*, 513-524.
97. Maldonado, M.; Passarinho, P.; Oller, I.; Gernjak, W.; Fernández, P.; Blanco, J.; Malato, S., Photocatalytic degradation of EU priority substances: A comparison between TiO<sub>2</sub> and Fenton plus photo-Fenton in a solar pilot plant. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2007**, *185* (2), 354-363.
98. (a) Sreethawong, T.; Laehsatee, S.; Chavadej, S., Use of Pt/N-doped mesoporous-assembled nanocrystalline TiO<sub>2</sub> for photocatalytic H<sub>2</sub> production under visible light irradiation. *Catalysis Communications* **2009**, *10*, 538-543; (b) Huang, L. H.; Sun, C.; Liu, Y. L., Pt/N-codoped TiO<sub>2</sub> nanotubes and its photocatalytic activity under visible light. *Applied Surface Science* **2007**, *253*, 7029-7035.
99. Krishnan, R., Hydrogen generation at irradiated oxide semiconductor–solution interfaces. *Journal of Applied Electrochemistry* **2007**, *37*, 765-787.

# Apéndices

---



## APÉNDICE A

### A.1. ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b> Representación del suministro de energía primaria mundial (2011). <i>Figura adaptada del Key World Energy Statistics.</i> <sup>2</sup>	3
<b>Figura 1.2.</b> Fuentes de energía y métodos de obtención de hidrógeno.	6
<b>Figura 1.3.</b> Esquema de la descomposición del agua y oxidación de la biomasa a través de la irradiación de TiO <sub>2</sub> /Pt. <i>Figura adaptada de la Ref.</i> <sup>18</sup>	11
<b>Figura 1.4.</b> Esquema de un sistema fotocatalítico dual que emplea un par redox reversible. <i>Figura adaptada de la Ref.</i> <sup>14</sup>	12
<b>Figura 1.5.</b> Esquema de las características electrónicas del material.	14
<b>Figura 1.6.</b> Relación entre la estructura de banda de los semiconductores y los potenciales redox para la descomposición del agua.	15
<b>Figura 1.7.</b> Estructura de bandas de anatasa y rutilo.	16
<b>Figura 1.8.</b> Producción fotocatalítica de hidrógeno usando TiO <sub>2</sub> sensibilizado con un colorante orgánico.	19
<b>Figura 1.9.</b> Espectro de la radiación solar total. Estas curvas representadas provienen de los datos estándar de la American Society for Testing and Material (ASTM) para una radiación directa con una masa de aire (MA) de 1,5 y una radiación global para una inclinación de 37° con respecto al horizontal, también con una MA de 1,5. <sup>31</sup>	22
<b>Figura 3.1.</b> Reactor utilizado en el laboratorio para la producción de hidrógeno bajo irradiación con luz visible o ultravioleta.	40
<b>Figura 3.2.</b> Planta piloto utilizada para la producción de hidrógeno bajo irradiación con luz solar.	41
<b>Figura 3.3.</b> Reactor CPC solar utilizado para la generación de hidrógeno en la PSA.	42
<b>Figura 3.4.</b> Fotografía del radiómetro de UV global empleado en los ensayos en la PSA.	50
<b>Figura 4.1.</b> Representación de la estructura de la fase anatasa del TiO <sub>2</sub> dopada	

con nitrógeno (tipo sustitucional e intersticial). Figura adaptada de la Ref. <sup>48</sup> 55

**Figura 4.2.** Evolución de la concentración de ácido oxálico en función del tiempo, bajo irradiación con luz visible, cuando se usó el TiO<sub>2</sub>-solgel-N(urea). Contenido teórico de N para cada muestra fue de 0,46; 4,6; 9,2 y 18,4%. Condiciones de reacción: 0,5 g de catalizador, 250 mL de disolución de ácido oxálico (10<sup>-3</sup> M) a un pH de 3,0 y en presencia de aire. 57

**Figura 4.3.** Evolución de la concentración de ácido oxálico en función del tiempo, bajo irradiación con luz visible, cuando se usó el TiO<sub>2</sub>-P25-N(urea). Condiciones de reacción: 0,5g de catalizador, 250 mL de disolución de ácido oxálico (10<sup>-3</sup> M) a un pH de 3,4 y en presencia de aire. 58

**Figura 4.4.** Difractogramas de rayos X de las muestras de TiO<sub>2</sub> dopadas preparadas por el método sol-gel y a partir de la modificación del TiO<sub>2</sub> comercial. 60

**Figura 4.5.** Espectros de absorbancia correspondientes a los fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub> dopados y al TiO<sub>2</sub>-P25. 61

**Figura 4.6.** Relación (Absorbancia·hν)<sup>1/2</sup> vs hν para cada uno de los fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub>-N y para el TiO<sub>2</sub>-P25. 63

**Figura 4.7.** Micrografías de SEM para: a) Pt/(TiO<sub>2</sub>-solgel-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)) y b) Pt/(TiO<sub>2</sub>-P25-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)). 64

**Figura 4.8.** Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de las siguientes muestras: a) TiO<sub>2</sub>-solgel-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) y b) TiO<sub>2</sub>-P25-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>). 64

**Figura 4.9.** Espectros de XPS correspondientes a los niveles de energía N1s para los catalizadores dopados. 66

**Figura 4.10.** Generación de H<sub>2</sub> en función del tiempo de reacción, bajo irradiación con luz ultravioleta, para las siguientes muestras: (○) Pt/(TiO<sub>2</sub>-P25-N(urea)), (Δ) Pt/(TiO<sub>2</sub>-P25), (□) Pt/(TiO<sub>2</sub>-P25-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)), (■)TiO<sub>2</sub>-P25-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>), (●)TiO<sub>2</sub>-P25-N(urea) y (▲) TiO<sub>2</sub>-P25. Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 1 g de catalizador, 500 mL de disolución de ácido fórmico (10<sup>-3</sup> M) a un pH de 3,62. 68

**Figura 4.11.** Generación de H<sub>2</sub> en función del tiempo de reacción, bajo irradiación con luz ultravioleta, para las siguientes muestras: (□) Pt/(TiO<sub>2</sub>-solgel-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)), (■)TiO<sub>2</sub>-solgel-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>), (○)Pt/(TiO<sub>2</sub>-solgel-N(urea) y (●)TiO<sub>2</sub>-solgel-N(urea). Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 1 g de catalizador, 500 mL de

disolución de ácido fórmico ( $10^{-3}$  M) a un pH de 3,62. 69

**Figura 4.12.** Generación de  $H_2$  en función del tiempo de reacción, bajo irradiación con luz visible, para las siguientes muestras: ( $\square$ ) Pt/(TiO<sub>2</sub>-P25-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)), ( $\circ$ )Pt/(TiO<sub>2</sub>-P25-N(urea)), ( $\bullet$ )TiO<sub>2</sub>-P25-N(urea) y ( $\blacksquare$ )TiO<sub>2</sub>-P25-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>). Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 1 g de catalizador, 500 mL de disolución de ácido fórmico ( $10^{-3}$  M) a un pH de 3,62. 71

**Figura 4.13.** Generación de  $H_2$  en función del tiempo de reacción, bajo irradiación con luz visible, para las siguientes muestras: ( $\square$ ) Pt/(TiO<sub>2</sub>-solgel-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)), ( $\blacksquare$ )TiO<sub>2</sub>-solgel-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>), ( $\circ$ )Pt/(TiO<sub>2</sub>-solgel-N(urea)) y ( $\bullet$ )TiO<sub>2</sub>-solgel-N(urea). Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 1 g de catalizador, 500 mL de disolución de ácido fórmico ( $10^{-3}$  M) a un pH de 3,62. 73

**Figura 4.14.** Comparación del  $H_2$  generado en función del tiempo de reacción, bajo irradiación con luz visible, para las muestras de Pt/(TiO<sub>2</sub>-P25-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)) y Pt/(TiO<sub>2</sub>-anatasa-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)). Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 1 g de catalizador, 500 mL de disolución de ácido fórmico ( $10^{-3}$  M) a un pH de 3,62. 75

**Figura 4.15.** Evolución de la concentración de ácido fórmico ( $10^{-3}$  M) en función del tiempo, bajo irradiación con luz visible, en presencia de oxígeno y en ausencia de este mientras se producía hidrógeno utilizando Pt/(TiO<sub>2</sub>-P25-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)). Condiciones de reacción: 1 g de catalizador, 500 mL de disolución de ácido fórmico ( $10^{-3}$  M) a un pH de 3,62. 76

**Figura 4.16.** Generación de  $H_2$  en función del tiempo de reacción, bajo irradiación con luz visible, para el fotocatalizador TiO<sub>2</sub>-P25-N(urea). Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 1 g de catalizador, 500 mL de disolución de ácido oxálico ( $10^{-3}$  M) a un pH de 3,62. 78

**Figura 4.17.** Esquema del acoplamiento del CdS/Pt con el WO<sub>3</sub>/RuO<sub>2</sub>. 85

**Figura 4.18.** Difractograma de rayos X de la muestra de CdS comercial (calcinada a 650°C). 86

**Figura 4.19.** Difractogramas de rayos X de las muestras de WO<sub>3</sub> comercial y WO<sub>3</sub> sintetizado en el laboratorio. 87

<b>Figura 4.20.</b> Difractogramas de rayos X de las muestras de: CdS (precipitación), WO <sub>3</sub> y CdS/WO <sub>3</sub> .	88
<b>Figura 4.21.</b> Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> de las siguientes muestras: a) CdS (precipitación), b) WO <sub>3</sub> y c) Pt/(CdS/WO <sub>3</sub> ).	90
<b>Figura 4.22.</b> Espectros de absorbancia correspondientes a los fotocatalizadores CdS obtenido por precipitación, WO <sub>3</sub> y CdS/WO <sub>3</sub> .	91
<b>Figura 4.23.</b> Micrografías de SEM correspondientes al: a) WO <sub>3</sub> , b) CdS, c) CdS/WO <sub>3</sub> y d) CdS+WO <sub>3</sub> .	92
<b>Figura 4.24.</b> Micrografía de TEM correspondientes al CdS/WO <sub>3</sub> .	93
<b>Figura 4.25.</b> Generación de H <sub>2</sub> en función del tiempo de reacción, bajo irradiación con luz visible, para las muestras: (■) Pt/(CdS) y (□)CdS. Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 0,1 g de catalizador, 50 mL de disolución de ácido fórmico (10 <sup>-3</sup> M) a un pH de 3,48.	95
<b>Figura 4.26.</b> Generación de H <sub>2</sub> en función del tiempo de reacción, bajo irradiación con luz visible, para las siguientes muestras: (■) Pt/CdS+WO <sub>3</sub> /Pt, (Δ) Pt/CdS+WO <sub>3</sub> /RuO <sub>2</sub> y (●)Pt/CdS+WO <sub>3</sub> . Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 0,1 g de catalizador, 50 mL de disolución de ácido fórmico (10 <sup>-3</sup> M) a un pH de 1.	96
<b>Figura 4.27.</b> Generación de H <sub>2</sub> en función del tiempo de reacción, bajo irradiación con luz visible, para las siguientes muestras: (■) Pt/(CdS/WO <sub>3</sub> ), (▲)Pt/(CdS/(WO <sub>3</sub> -RuO <sub>2</sub> )), (□)CdS/WO <sub>3</sub> y (Δ)CdS/(WO <sub>3</sub> -RuO <sub>2</sub> ). Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 0,1 g de catalizador, 50 mL de disolución de ácido fórmico (10 <sup>-3</sup> M) a un pH de 1.	97
<b>Figura 4.28.</b> Relación entre la estructura de banda del CdS y ZnS y los potenciales redox para la descomposición del agua.	101
<b>Figura 4.29.</b> Difractogramas de rayos X de las muestras: a) ZnS, b) CdS, c) CdS+ZnS y d) CdS/ZnS.	103
<b>Figura 4.30.</b> Difractogramas de rayos X de las muestras de CdS/ZnS y Pt/(CdS/ZnS).	104
<b>Figura 4.31.</b> Espectro de energía dispersiva de rayos X del Pt/(CdS/ZnS).	105
<b>Figura 4.32.</b> Micrografías de SEM para: a) ZnS, b) CdS (precipitación), c) CdS/ZnS	

y d) imagen de TEM correspondiente al CdS/ZnS.	106
<b>Figura 4.33.</b> Espectros de absorbancia correspondientes a los fotocatalizadores CdS, ZnS, CdS/ZnS y CdS+ZnS.	107
<b>Figura 4.34.</b> Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> de las siguientes muestras: a) ZnS y b) CdS/ZnS.	108
<b>Figura 4.35.</b> Generación de H <sub>2</sub> en función del tiempo de reacción, bajo irradiación con luz visible, para las muestras de CdS+ZnS y CdS/ZnS. Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 0,1 g de catalizador, 50 mL de disolución de ácido fórmico (10 <sup>-3</sup> M) a un pH de 3,67.	110
<b>Figura 4.36.</b> Generación de H <sub>2</sub> en función del tiempo de reacción, bajo irradiación con luz visible, para el CdS/ZnS calcinado a 300, 500 y 700°C. Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 0,1 g de catalizador, 50 mL de disolución de ácido fórmico (10 <sup>-3</sup> M) a un pH de 3,67.	111
<b>Figura 4.37.</b> Difractogramas de rayos X correspondientes al composite de CdS/ZnS calcinado a las siguientes temperaturas: a) 300°C, b) 500°C y c) 700°C.	112
<b>Figura 4.38.</b> Imágenes del composite de CdS/ZnS calcinado a las siguientes temperaturas: a) 300°C, b) 500°C y c) 700°C.	112
<b>Figura 4.39.</b> Generación de H <sub>2</sub> en función del tiempo de reacción, bajo irradiación con luz visible, para el catalizador CdS/ZnS preparado con diferentes relaciones Zn: Cd. Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 0,1 g de catalizador, 50 mL de disolución de ácido fórmico (10 <sup>-3</sup> M) a un pH de 3,67.	113
<b>Figura 4.40.</b> Representación del hidrógeno generado en función de las siguientes cantidades de catalizador utilizada: 0,5; 1; 2; 3 y 4 g/L. Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 0,1 g de catalizador, 50 mL de disolución de ácido fórmico (10 <sup>-3</sup> M) a un pH de 3,67. Estos datos corresponden a 6 horas de irradiación.	115
<b>Figura 4.41.</b> Generación de H <sub>2</sub> en función del tiempo de reacción, bajo irradiación con luz visible, para el catalizador catalizador de CdS/ZnS utilizando diferentes concentraciones de ácido fórmico. Condiciones de reacción: atmósfera de	



nitrógeno, 0,1 g de catalizador, 50 mL de disolución de ácido fórmico a un pH de 3,67. 116

**Figura 4.42.** Hidrógeno generado en función del tiempo para el catalizador de CdS/ZnS utilizando ácido fórmico y glicerol a diferentes valores de pH. Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 0,1 g de catalizador, 50 mL de agente sacrificial ( $10^{-3}$  M) a diferentes pH. 118

**Figura 4.43.** Comparación del hidrógeno generado con: (a) Pt/(CdS/ZnS) irradiado con una mezcla de luz ultravioleta y la luz visible, (b) Pt/(CdS/ZnS) irradiado con luz visible, (c) CdS/(ZnS/Pt) irradiado con luz visible, (d) Pt/CdS irradiado con la luz visible y (e) Pt/ZnS irradiado con luz ultravioleta. Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 0,1 g de catalizador, 50 mL de disolución de ácido fórmico ( $10^{-3}$  M) a un pH de 3,5. Estos datos corresponden a 6 horas de irradiación. 119

**Figura 4.44.** Actividad fotocatalítica de los composites de Pt/(CdS/ZnS) y Pt/(CdS/ZnS)\* reutilizados durante 3 cinéticas consecutivas de generación de H<sub>2</sub>. Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 0,1 g de catalizador, 50 mL de disolución de de ácido fórmico ( $10^{-3}$  M) a un pH de 3,5. Estos datos corresponden a 6 horas de irradiación bajo luz visible. 121

**Figura 4.45.** Generación de H<sub>2</sub> en función de la energía acumulada (Q), bajo irradiación solar, para las siguientes cantidades del catalizador de Pt/(TiO<sub>2</sub>-P25-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)): 0,2; 0,5 y 1 g/L. Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 5 g de catalizador, 25 mL de una disolución acuosa de ácido fórmico ( $10^{-3}$  M) a un pH de 2,5. Datos correspondientes a 5 horas de irradiación solar. 129

**Figura 4.46.** Generación de H<sub>2</sub> en función de la energía acumulada (Q), bajo irradiación solar, para las siguientes cantidades del composite de Pt/(CdS/ZnS): 0,2; 0,5 y 1 g/L. Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 5 g de catalizador, 25 mL de una disolución acuosa de ácido fórmico ( $10^{-3}$  M) a un pH de 2,5. Datos correspondientes a 5 horas de irradiación solar. 130

**Figura 4.47.** Generación de H<sub>2</sub> en función de la energía acumulada (Q), bajo irradiación solar, para los catalizadores de Pt/(TiO<sub>2</sub>-P25-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)) y

Pt/(CdS/ZnS). Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 5 g de muestra, 25 L de una disolución acuosa de glicerol ( $10^{-3}M$ ) a pH 2,7. Estos datos corresponden a 5 horas de irradiación solar. 133

**Figura 4.48.** Generación de  $H_2$  en función de la energía acumulada (Q), bajo irradiación solar, para los catalizadores de Pt/(TiO<sub>2</sub>-P25-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)), TiO<sub>2</sub>-P25-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>), y TiO<sub>2</sub>-P25. Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 5 g de muestra, 25 L de una disolución acuosa de ácido fórmico ( $5,0 \cdot 10^{-2}M$ ) a pH 2,5. Estos datos corresponden a 5 horas de irradiación solar. 134

**Figura 4.49.** Generación de  $H_2$  en función de la energía acumulada (Q), bajo irradiación solar, para el composite de Pt/(CdS-ZnS). Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 5 g de muestra, 25 L de agua residual municipal a pH 2,93. Estos datos corresponden a 5 horas de irradiación solar. 136

## A.2. ÍNDICE DE TABLAS

**Tabla 3.1.** Productos químicos utilizados. 30

**Tabla 3.2.** Resultados de la actinometría bajo irradiación visible o ultravioleta. 39

**Tabla 4.1.** Tamaño de cristal, proporción anatasa/rutilo, área superficial, energía de banda prohibida, y valores de XPS correspondientes al pico N1s, para las diferentes muestras de TiO<sub>2</sub>-N estudiadas. 67

**Tabla 4.2.** Actividad de los catalizadores de TiO<sub>2</sub>-N (sin platinizar) en los experimentos de reutilización bajo irradiación con luz visible, y presencia de  $NH_4^+$  en la solución de ácido oxálico  $10^{-3}M$ , después de cada reacción. La relación  $C(2 \text{ horas})/C_0$  es la relación entre el COT detectado en la solución después de dos horas de irradiación y el COT inicial. Los porcentajes de nitrógeno están referidos respecto a la masa de los fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub>-N dopados. 81

**Tabla 4.3.** Valores de energía de banda prohibida para el CdS (precipitación), WO<sub>3</sub> y CdS/WO<sub>3</sub>. 91

**Tabla 4.4.** Energía de banda prohibida, y valores de área superficial correspondientes al CdS, ZnS, CdS+ZnS y CdS/ZnS. 109

**Tabla 4.5.** Concentraciones de  $Cd^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  en la solución después de cada experimento. El agente sacrificial utilizado fue ácido fórmico  $10^{-3}$  M, excepto para: <sup>(1)</sup> ácido fórmico  $10^{-2}$  M; <sup>(2)</sup> Glicerol  $10^{-3}$  M. 122

**Tabla 4.6.** Concentraciones de  $Cd^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  detectados en la solución después de cada experimento con el composite de Pt/(CdS-ZnS) y sus respectivas generaciones de hidrógeno en el proceso fotocatalítico. Condiciones de reacción: atmósfera de nitrógeno, 0,1 g de catalizador, 50 mL de agente sacrificial a un pH de 12,7. Estos datos corresponden a 6 horas de irradiación bajo luz visible. 123

**Tabla 4.7.** Valores de carbono orgánico total antes y después de la irradiación solar del Pt/(TiO<sub>2</sub>-P25-N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)) a partir de las disoluciones de ácido fórmico  $5,0 \cdot 10^{-2}$  M y glicerol ( $10^{-3}$  M) para un valor de energía acumulada de 35 kJ/L. 133

**Tabla 4.8.** Valores de COT, DQO y aniones detectados en el agua residual municipal antes y después de la generación fotocatalítica de hidrógeno con el composite de Pt/(CdS-ZnS). Condiciones de reacción: 5 g de catalizador, 25 L de agua residual real a pH 2.93. Estos datos corresponden a 5 horas de irradiación. 137

**Tabla 4.9.** Concentraciones de  $Cd^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  detectadas en el agua residual municipal después 5 horas de irradiación con sus respectiva generación de hidrógeno en el proceso fotocatalítico. 138

## APÉNDICE B

**Tabla B.1.** Descripción del significado de la nomenclatura que se le dio a cada uno de los catalizadores estudiados a lo largo de la tesis.

Catalizador	Configuración
TiO <sub>2</sub> -N	Conjunto de todas las muestras de TiO <sub>2</sub> dopadas con nitrógeno
TiO <sub>2</sub> -P25-N	Conjunto de todas las muestras de TiO <sub>2</sub> dopadas con nitrógeno obtenidas a partir de la modificación del TiO <sub>2</sub> -P25
TiO <sub>2</sub> -P25-N(urea)	TiO <sub>2</sub> -P25 dopado con nitrógeno a partir de urea
TiO <sub>2</sub> -P25-N(NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> )	TiO <sub>2</sub> -P25 dopado con nitrógeno a partir de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>
Pt/(TiO <sub>2</sub> -P25-N(urea))	TiO <sub>2</sub> -P25 dopado con nitrógeno a partir de urea. El conjunto fue, posteriormente, platinizado
Pt/(TiO <sub>2</sub> -P25-N(NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> ))	TiO <sub>2</sub> -P25 dopado con nitrógeno a partir de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> . El conjunto fue, posteriormente, platinizado
Pt/(TiO <sub>2</sub> -anatasa-N(NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> ))	TiO <sub>2</sub> -anatasa (Aldrich-100%) dopado con nitrógeno a partir de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> . El conjunto fue, posteriormente, platinizado
TiO <sub>2</sub> -solgel-N	Conjunto de todas las muestras de TiO <sub>2</sub> dopadas con nitrógeno obtenidas por el método solgel
TiO <sub>2</sub> -solgel-N(urea)	TiO <sub>2</sub> obtenido mediante síntesis solgel y dopado con nitrógeno a partir de urea
TiO <sub>2</sub> -solgel-N(NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> )	TiO <sub>2</sub> obtenido mediante síntesis solgel y dopado con nitrógeno a partir de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>
Pt/(TiO <sub>2</sub> -solgel-N(urea))	TiO <sub>2</sub> obtenido mediante síntesis solgel y dopado con nitrógeno a partir de urea. El conjunto fue, posteriormente, platinizado
Pt/(TiO <sub>2</sub> -solgel-N(NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> ))	TiO <sub>2</sub> obtenido mediante síntesis solgel y dopado con nitrógeno a partir de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> . El conjunto fue, posteriormente, platinizado
CdS-WO <sub>3</sub>	Conjunto de todos los composites de CdS y WO <sub>3</sub>
CdS+WO <sub>3</sub>	Composite formado a partir de la mezcla de partículas de CdS y WO <sub>3</sub>
Pt/CdS+WO <sub>3</sub>	Composite formado a partir de la mezcla de partículas de CdS (previamente platinizado) y WO <sub>3</sub>
Pt/CdS+WO <sub>3</sub> /Pt	Composite formado a partir de la mezcla de partículas de CdS y WO <sub>3</sub> previamente platinizados
Pt/CdS+WO <sub>3</sub> /RuO <sub>2</sub>	Composite formado a partir de la mezcla de partículas de CdS (previamente platinizado) y WO <sub>3</sub> (previamente impregnado con RuO <sub>2</sub> )
CdS/WO <sub>3</sub>	Composite formado a partir de la precipitación del CdS sobre partículas de WO <sub>3</sub>

<b>Catalizador</b>	<b>Configuración</b>
Pt/(CdS/WO <sub>3</sub> )	Composite formado a partir de la precipitación del CdS sobre partículas de WO <sub>3</sub> . El conjunto fue, posteriormente, platinizado
CdS/(WO <sub>3</sub> /Pt)	Composite formado a partir de la precipitación del CdS sobre partículas de WO <sub>3</sub> previamente platinizadas
CdS/(WO <sub>3</sub> /RuO <sub>2</sub> )	Composite formado a partir de la precipitación del CdS sobre partículas de WO <sub>3</sub> previamente impregnadas con RuO <sub>2</sub>
Pt/(CdS/(WO <sub>3</sub> -RuO <sub>2</sub> ))	Composite formado a partir de la precipitación del CdS sobre partículas de WO <sub>3</sub> previamente impregnadas con RuO <sub>2</sub> . El conjunto fue, posteriormente, platinizado
CdS-ZnS	Conjunto de todos los composites de CdS y ZnS
CdS+ZnS	Composite formado a partir de la mezcla de partículas de CdS y ZnS
CdS/ZnS	Composite formado a partir de la precipitación del CdS sobre partículas de ZnS
Pt/(CdS/ZnS)	Composite formado a partir de la precipitación del CdS sobre partículas de ZnS, y posteriormente platinizado

## APÉNDICE C

### B.1 ARTÍCULOS PUBLICADOS O PENDIENTES DE PUBLICACIÓN

Villa K, Black A, Domènech X, Peral J. Nitrogen doped TiO<sub>2</sub> for hydrogen production under visible light irradiation. Sol Energy 2012;86:558-66.

Villa K, Domènech X, Peral J. Photocatalytic hydrogen production under visible light by using a CdS-WO<sub>3</sub> composite, enviado a Journal of Molecular Catalysis.

Villa K, Domènech X, Peral J. Optimization of the experimental conditions of hydrogen production by the Pt/(CdS-ZnS) composite under visible light illumination, enviado a Chemical Engineering journal.

Villa K, Peral J. Heterogeneous photocatalytic hydrogen generation in a solar pilot plant, enviado a International Journal of Hydrogen Energy.