



UNIVERSITAT POLITÈCNICA
DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Producción fotocatalítica de H₂ con microrreactores y cristales fotónicos

Alejandra Castedo Rodríguez

ADVERTIMENT La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del repositori institucional UPCommons (<http://upcommons.upc.edu/tesis>) i el repositori cooperatiu TDX (<http://www.tdx.cat/>) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual **únicament per a usos privats** emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei UPCommons o TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a UPCommons (*framing*). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del repositorio institucional UPCommons (<http://upcommons.upc.edu/tesis>) y el repositorio cooperativo TDR (<http://www.tdx.cat/?locale-attribute=es>) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual **únicamente para usos privados enmarcados** en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio UPCommons. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a UPCommons (*framing*). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the institutional repository UPCommons (<http://upcommons.upc.edu/tesis>) and the cooperative repository TDX (<http://www.tdx.cat/?locale-attribute=en>) has been authorized by the titular of the intellectual property rights **only for private uses** placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading nor availability from a site foreign to the UPCommons service. Introducing its content in a window or frame foreign to the UPCommons service is not authorized (*framing*). These rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



UNIVERSITAT POLITÈCNICA
DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Producción fotocatalítica de H₂ con microrreactores y cristales fotónicos

Alejandra Castedo Rodríguez

Tesis presentada para obtener el título de Doctora por la
Universitat Politècnica de Catalunya

Directores: **Dr. Jordi Llorca Piqué y Dr. Lluís Soler Turu**

Programa de doctorado de Ingeniería Nuclear y de las Radiaciones Ionizantes

Institut de Tècniques Energètiques
Universitat Politècnica de Catalunya

Barcelona 2018

Esta tesis ha sido financiada por el Ministerio de Economía y Competitividad:

AYUDAS PARA CONTRATOS PREDOCTORALES PARA LA FORMACIÓN DE
PERSONAL INVESTIGADOR (FPI)

BES-2013-065709

AYUDAS A LA MOVILIDAD PREDOCTORAL PARA LA REALIZACIÓN DE
ESTANCIAS BREVES

EEBB-I-2015-10013

AYUDAS A LA MOVILIDAD PREDOCTORAL PARA LA REALIZACIÓN DE
ESTANCIAS BREVES

EEBB-I-2017-11988

“Abride escolas e pecharedes cárceres”

Concepción Arenal
(1820-1893)

***“Se estou coa xente que amasa o meu pan e mais colle no mar os peixes
da miña mesa, tamén quero falar con eles, falar a súa fala”***

***“Lugo foi unha páxina indeleble da miña vida [...] foi en Lugo onde Galicia
se revelou ante os meus ollos, enteira, no seu ser, na súa cultura, no seu
feitizo, na súa problemática e na súa lingua”***

María Victoria Moreno
(1939-2005)

Agradecementos

Chegou a hora de ir poñendo fin a esta etapa de doutoranda e agradecer a todas aquelas persoas que dun xeito ou doutro formaron parte dela. Ás que estaban e as novas incorporacións.

A historia desta tese ten un inicio ben curioso, quen diría que despois de dicirlle o teu posible director de tese na primeira conversa que tes con el "¡vaya acento más catalán tienes!" podería saír algo bo de aí. Pois iso é, o que precisamente lle agradezo o Dr. Jordi Llorca Piqué, a súa naturalidade, dispoñibilidade e motivación. Xa sabemos que se a porta do seu despacho está aberta sempre terá un momento para escoitarte. Jordi, son unha afortunada pola a oportunidade que me deches, permitíndome formar parte do teu grupo, por todo o que aprendín e por facerme crer e desfrutar da investigación. Así, si que mola facer unha tese. *Moltes gràcies!*

Tamén lle quero dar as grazas o meu outro director de tese o Dr. Lluís Soler Turu, xa din que o bo se fai esperar e aínda que os papeis poñan unha data a túa axuda e consellos científicos chegaron moito antes. Lluís, lograrás chegar a túa meta porque es un excelente docente e un gran investigador. Pero se algo che

agradezo son os momentos de risas vividos, Zipi e Zape (Lluís e Albert). Na miña opinión isto é o que fai que un grupo funcione así que non o deixes de facer.

Dr. Luis María Gandía e Dra. M^a Cruz Arzamendi, grazas por darme a oportunidade de formar parte do voso grupo durante uns meses, os cales foron intensos tanto a nivel científico como persoal. Fer, a ti darche as grazas polo teu soporte moral. Irantxu, unha e mil veces grazas, si ANSYS non me venceu débocho a ti. A miña lokiii favorita, daquela Ainara agora Dra. Ainaruki Moripunk, vaia chapas tiveches que aguantar, pero moitas grazas polo teu apoio, axuda e por suposto acollida. Non quería esquecerme dos juevintxos ou da Mejillonería (estrela Michelin xa!) hahahaha. Non todo vai ser ciencia.

Aínda que están un pouquiño mais lonxe, tamén lles quero agradecer o Dr. Geoff Waterhouse e os membros do seu grupo de Nova Zelandia todo o que me ensinaron durante os meses que pasei con eles. En especial a Wan-Ting Chen e Aubrey, que dende o minuto 1 que entrei pola porta acolléstesme no voso grupo como se fose unha mais. Tamén me quero lembrar da miña familia Kiwi, polo ben que me trataron, e que fixeron que non me sentise soa. Buff vaia experiencia, 100% repetible!

Agora creo que me toca dedicarlle unhas palabras aquelas persoas coas que compartín o día a día dende o 16 de Xaneiro do 2014, as cales fixeron e fan que te vaias cun sorriso o rematar o día (claro está, quitando aqueles días que as cousas non saen, porque tamén os hai eh!). Ós que xa se foron, David, Alí, Núria, Adrián, Raquel, James, (o ex-técnico deixo a parte) ou os que están, Ilaria, Xènia, Mini Jordi, Kwon, Anthea e Isa. Un punto e seguido dedícollo o meu “compi-tesis” Ander; grazas polas axudas cos saltos de páxina (hahaha), en serio graciñas polas dúbidas resoltas ou as ralladas metais que tiveches que escoitar e sobre todo polos pitis *et al.* Tamén me lembro daqueles que pasaron por este grupo aínda que foran períodos curtos, Érika, Victor, Laura, Gaetano, ou Javi, un recordo moi especial para Eduard xa que el foi quen me deu as primeiras clases de fotocátalise. Tod@s fixestes dos ratos no despacho ou no laboratorio, dels

dinars, das cerves, dos croissants *post-papers*, das ceas ou das calçotadas MOMENTOS INESQUECIBLES. En definitiva, fixestes de Barcelona un fogar.

A Juan Antonio e a Vicente, os creadores da luz, sen vós non sei como levaría a cabo os meus experimentos!

Claudia e Mari unha sorte atoparvos polo camiño ó inicio desta etapa. Á Comunidade 168, aínda que con algunha crise de orde hahahah, sentín que esa era a miña casa. A XII promoción EQ, en especial a Sara e a Antón, aínda que pasen os anos ou haxa km por medio sempre hai tempo para un whatsapp e un “que tal?” ou unha cea de Nadal para recordar vellas historias. Sharay e María moitas grazas por estar aí.

Pero chegar ata aquí no sería posible sen pasar por etapas previas cole, insti, uni, e unha nai e unha madriña insistentes coa frase estrela “Sandra estudia, Sandra estudia...”. Se no fondo tiñan razón, senón no estaríamos aquí. Madriña, grazas por todo o que fixeches e fas por min, son unha afortunada por ser criada por unha avoa. Papá grazas por tooooooda a paciencia que tiveches tódalas mañás esperando por min, e polos zumes de laranxa que me preparaches. A ti mamá que che vou dicir, se son como son é grazas a ti. Fina, a ti teño que agradecerche unha cousa; que sexas a miña tía, non hai outra mellor. Paquita e Josep a vós agradézovos que sempre vos acordedes de min.

Por último pero sen ser menos importante, desculpade o resto, a ti Albert por ser como es, XENIAL!

Mai mai deixes de riure i de fer riure!

Índice

Índice	IX
Lista de figuras	XV
Lista de tablas	XXIX
Lista de abreviaturas, siglas y símbolos. Constantes físicas.....	XXXI
Resumen	XXXVII
Resum	XLI
Abstract	XLV
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Panorama energético actual	2
1.2 El H₂ como vector energético	11
1.3 Métodos de producción de H₂.....	14

1.4 Fotocatálisis	17
1.4.1 Fundamentos teóricos	18
1.4.2 Potenciales fotocatalizadores para la generación de H ₂	22
1.5 Producción de H₂ empleando TiO₂ bajo radiación UV-visible	25
1.5.1 Estructura cristalina y estructura física del TiO ₂	25
1.6 Estrategias para mejorar la actividad fotocatalítica del TiO₂	30
1.6.1 Modificaciones morfológicas del TiO ₂	30
1.6.2 Sinergias usando mezclas de diferentes fases polimórficas de TiO ₂	31
1.6.3 Adición de agentes donadores de electrones	33
1.7 Modificación de la superficie de TiO₂: co-catalizadores	35
1.7.1 Mecanismo de reacción para el sistema Au/TiO ₂ y su potencial bajo la radiación visible	37
1.8 Estructuras tridimensionales: cristales fotónicos	42
1.8.1 Cristales fotónicos: ópalo inversos de TiO ₂	56
1.9 Influencia de los parámetros físicos que gobiernan la reacción de fotocatálisis	58
1.9.1 Eficiencia cuántica aparente.....	63
1.9.2 Eficiencia de la conversión de energía lumínica a química	64
1.10 Reactores fotocatalíticos	65
1.10.1 Configuración del fotorreactor: catalizador.....	66
1.10.2 Configuración de la iluminación del reactor	67
1.10.3 Estado actual de la investigación en el campo de los fotorreactores	67
1.10.4 Microrreactores fotocatalíticos.....	70
1.10.5 Técnicas de fabricación de microrreactores: mecanizado por control numérico computacional (CNC) e impresión 3D	71
1.10.6 Fuentes de luz	74

1.11 Modelado de microrreactores	77
1.11.1 CFD: aplicación de la Dinámica de Fluidos Computacional	77
1.12 Objetivos de la tesis doctoral	87
1.13 Organización de la tesis doctoral.....	88
1.14 Bibliografía.....	88
Capítulo 2. Microrreactores fotocatalíticos para la generación de H₂. 107	
2.1 Introducción.....	108
2.2 Métodos experimentales	110
2.2.1 Fabricación del microrreactor fotocatalítico a partir de la técnica molde-réplica	110
2.2.2 Caracterización del fotocatalizador	113
2.2.3 Experimentos fotocatalíticos	114
2.3 Resultados y discusión	116
2.3.1 Caracterización del fotocatalizador y del microrreactor	116
2.3.2 Estudio fotocatalítico	120
2.4 Conclusiones	128
2.5 Bibliografía.....	129
Capítulo 3. Microrreactores para la producción de H₂: análisis cinético y estudio mediante dinámica de fluidos computacional (CFD).....	133
3.1 Introducción.....	134
3.2 Métodos experimentales	136
3.2.1 Montaje experimental	136

3.2.2 Análisis de los datos	138
3.2.3 Modelado CFD.....	139
3.3 Análisis cinético	144
3.4 Resultados y discusión	146
3.4.1 Microrreactor de una capa.....	146
3.4.1.1 Distribución de flujo	146
3.4.1.2 Transferencia de masa.....	148
3.4.1.3 Modelo cinético.....	150
3.4.2 Microrreactor de tres capas.....	154
3.5 Conclusiones	158
3.6 Bibliografía	159

Capítulo 4. Estudio de la producción de H₂ bajo radiación solar directa.

Influencia de la temperatura.....	161
4.1 Introducción	162
4.2 Métodos experimentales.....	164
4.2.1 Fabricación de los microrreactores	164
4.2.2 Montaje experimental para la generación de H ₂ <i>indoor</i>	165
4.2.3 Montaje experimental para la generación de H ₂ <i>outdoor</i>	166
4.3 Análisis de los parámetros cinéticos y termodinámicos	168
4.4 Resultados y discusión	173
4.4.1. Producción de H ₂ en función de la temperatura bajo radiación UVA.....	173
4.4.2 Producción de H ₂ <i>outdoor</i> empleando un concentrador solar.....	180
4.5 Conclusiones	182

4.6 Bibliografía.....	183
Capítulo 5. Ópalos y ópalos inversos de TiO₂: fabricación y caracterización de cristales fotónicos	187
5.1 Introducción.....	188
5.2 Métodos experimentales	189
5.2.1 Materiales	189
5.2.2 Síntesis de nanoesferas de poliestireno (PS).....	190
5.2.3 Preparación de los cristales coloidales de poliestireno (PS)	193
5.2.4 Fabricación de ópalos inversos de TiO ₂ (TiO ₂ IOs)	195
5.2.5 Caracterización de los ópalos y los TiO ₂ IOs.....	196
5.3 Resultados y discusión	197
5.3.1 Caracterización estructural y óptica de los cristales coloidales de PS (ópalos).....	197
5.3.2 Caracterización estructural y óptica de ópalos inversos de TiO ₂ (TiO ₂ IOs)	216
5.4 Conclusiones	230
5.5 Bibliografía.....	231
Capítulo 6. Producción fotocatalítica de H₂ sobre capas delgadas de TiO₂ IOs y Au/TiO₂ IOs	235
6.1 Introducción.....	236
6.2 Métodos experimentales	239
6.2.1 Preparación de capas delgadas de TiO ₂ IOs y Au/TiO ₂ IOs	239
6.2.2 Caracterización de las capas delgadas de TiO ₂ IOs y Au/TiO ₂ IOs...	240
6.2.3. Fabricación de un fotorreactor metálico para el estudio de capas	

delgadas de <i>IOs</i> sobre sustratos de vidrio	241
6.2.4 Fabricación de un fotorreactor metálico para el crecimiento de Au/TiO ₂ <i>IOs</i>	243
6.2.5 Experimentos fotocatalíticos.....	245
6.3 Resultados y discusión	246
6.3.1 Caracterización de las capas delgadas de TiO ₂ <i>IOs</i> y Au/TiO ₂ <i>IOs</i> ...	246
6.3.2 Estudio fotocatalítico de la producción de H ₂	254
6.4 Conclusiones	261
6.5 Bibliografía	262
Capítulo 7. Conclusiones generales.....	267
7.1 Trabajo futuro	271
Producción científica	273

Lista de figuras

Capítulo 1. Introducción

- Figura 1.1.1.** Evolución de la demanda de energía y fuentes de generación de esta durante los últimos 200 años. Renovables (naranja), nuclear (rojo), hidráulica (azul), gas natural (gris claro), petróleo (gris oscuro), carbón (negro), combustibles tradicionales/biomasa (verde). Adaptada de [2]3
- Figura 1.1.2.** Evolución del precio del petróleo y acontecimientos económicos y geopolíticos a lo largo de los últimos años. Adaptada de [6,7].....4
- Figura 1.1.3.** Estimación de los gases de efecto invernadero de origen antropogénico. Adaptada de [10]5
- Figura 1.1.4.** Porcentajes estimados del origen de la energía global consumida a finales de 2014. A nivel global, las energías renovables aportaron un 19.2% de la energía consumida. Adaptada de [15] 7
- Figura 1.1.5.** Capacidad de energía renovable instalada en los principales países industrializados a finales 2015. Adaptada de [15].....10
- Figura 1.2.1.** Diferentes tipos de pilas de combustible comerciales. Extraída de [28].....13

Figura 1.3.1. Rutas y fuentes de energía para la producción de H₂. Adaptada de [25,36]..... 17

Figura 1.4.1. Esquema de la fotocatalisis del agua sobre semiconductores fotocatalíticos. El proceso implica cinco pasos: (I) absorción de los fotones, dando lugar a la generación de pares (e⁻-h⁺), en el semiconductor; (II) separación de las cargas, (III-IV) proceso redox, y (V) desorción de los productos de la superficie del catalizador. Adaptada de [32,33,42,43]..... 20

Figura 1.4.2. Requerimientos energéticos para la completa disociación del H₂O. El esquema muestra el requerimiento mínimo de energía para este proceso (líneas punteadas) (A) a pH=0. (B) a pH=7. Adaptada de [33,44,46]..... 21

Figura 1.4.3. Energías de ancho de banda prohibida y posiciones relativas de diferentes fotocatalizadores con respecto a los potenciales (NHE a pH=0) para las reacciones de oxidación/reducción del agua. Adaptada de [32,33,37,45,47] 22

Figura 1.4.4. Espectro solar en la superficie de la Tierra, mostrando la distribución de la energía solar entre UV, visible y la región infrarroja. Adaptada de [51].. 24

Figura 1.5.1. Estructura cristalina de la fase anatasa (A), rutilo (B) y brookita (C). En los octaedros (TiO₆) se muestran los átomos de oxígeno en color rojo, y los átomos de titanio en color azul. Extraída de [61] 28

Figura 1.5.2. Esquema, estructura de bandas electrónicas de la fase anatasa, rutilo y brookita a pH= 0. Adaptada de [39] 29

Figura 1.5.3. Comparación de los procesos de recombinación de las pares electrón-hueco fotogenerados en el TiO₂. *Band gap* directo (fase rutilo) y *band gap* indirecto (fase anatasa). Adaptada de [66] 29

Figura 1.6.1. Mecanismos propuestos para la heterounión de diferentes semiconductores o diferentes fases. (A) Tipo I. (B) Tipo II (mecanismo de alineación de bandas propuesto por Scanlon *et al.* para los sistemas anatasa/rutilo). (C) Tipo III. Adaptada de [91,92] 33

Figura 1.7.1. Esquema que representa la transferencia de carga desde el catalizador (TiO₂) hacia el co-catalizador (NP metálica) a través de la unión de Schottky. Adaptada de [47] 36

Figura 1.7.2. Diagrama esquemático del mecanismo propuesto para la producción fotocatalítica de H ₂ a partir de mezclas agua-etanol, bajo la radiación UV sobre Au/TiO ₂ . Adaptada de [113]	39
Figura 1.7.3. Efectos de LSPR que dan como resultado un incremento en la actividad de los fotocatalizadores plasmónicos. Extraída [11].....	40
Figura 1.8.1. Esquema donde se muestra la posición, indicada por los círculos rojos, donde ocurre la reducción de la velocidad de propagación de los fotones con respecto al PBG del cristal fotónico. Adaptada de [124].....	43
Figura 1.8.2. Estructuras de los cristales fotónicos en 1, 2, y 3 dimensiones. Extraída de [127]	44
Figura 1.8.3. Estructuras de cristales fotónicos que se encuentran en la naturaleza. 1D (concha de Paua), 2D (plumas de un pavo real macho), 3D (ópalo) y sus imágenes de SEM correspondientes en las que se observa su microestructura ordenada. Cortesía del Dr. Geoff Waterhouse (University of Auckland).....	45
Figura 1.8.4. Método de perforación empleado por Yablonovitch <i>et al.</i> para fabricar cristales fotónicos 3D. Extraída de [131].....	46
Figura 1.8.5. Método para la fabricación de ópalos sintéticos. (A) Sedimentación. (B) Centrifugación. (C) Filtración. (D) Deposición vertical mediante flujo controlado (FDCV). (E) Crecimiento entre substratos. Extraída de [135].....	49
Figura 1.8.6. Esquema representativo de la Ley de Snell de la refracción de la luz cuando haz de luz pasa de un medio con un índice de refracción menor (n_1) a otro medio con un índice de refracción mayor (n_2)	51
Figura 1.8.7. Esquema representativo de la Ley de Bragg de la difracción en términos de la reflexión de un haz de luz incidente con un ángulo θ para unos planos de Bragg con una distancia interplanar d_{hkl} . Para que ocurra el fenómeno de la reflexión tiene que existir interferencia constructiva, esta condición equivale a decir, que la suma de los segmentos AB y BC corresponde a un número entero (m) de veces la longitud de onda (λ)	52
Figura 1.8.8. Esquema representativo que muestra la combinación de la refracción y la difracción de un haz incidente sobre una estructura fotónica 3DOM	54

Figura 1.8.9. Celda unidad de la estructura <i>fcc</i> , a es el parámetro de red y D el diámetro de esfera. Extraída de [137]	55
Figura 1.8.10. Fabricación de ópalo inversos (<i>IOs</i>) a partir de ópalo artificiales. De acuerdo al factor de empaquetamiento de una red <i>fcc</i> está formada un 26% por aire y un 74% por nanoesferas en volumen. Teóricamente un ópalo inverso obtenido a partir del ópalo debería estar constituido por un 74% por aire y un 26% por el material de relleno. Adaptada de [135]	56
Figura 1.9.1. Influencia de diferentes parámetros físicos sobre la reacción de fotocatalisis. (A) Masa de catalizador. (B) Longitud de onda. (C) Concentración inicial de sustrato. Extraída de [143]	59
Figura 1.9.2. Influencia del flujo radiante (Φ) sobre la reacción de fotocatalisis. Extraída de [143]	62
Figura 1.9.3. Influencia de la temperatura sobre la reacción de fotocatalisis, y la dependencia de la E_a con este parámetro. Extraída de [143].....	63
Figura 1.10.1. Esquema de las dos configuraciones principales de un fotorreactor. (A) Catalizador suspendido en el reactor. (B) Catalizador inmovilizado. Adaptada de [148]	66
Figura 1.10.2. Esquema de las diferentes posiciones de iluminación en un fotorreactor. (A) Radiación interna radial. (B) Radiación externa radial. (C) Radiación externa lateral. (D) Radiación superior. Adaptada de [150].....	67
Figura 1.10.3. (A) Esquema del fotorreactor de fibras ópticas. (B) Fotografía de las fibras ópticas dentro monolito fotocatalítico. Extraída de [52,53,59]	69
Figura 1.10.4. Configuraciones típicas de microrreactores fotocatalíticos. (A) Microrreactor capilar. (B) Microrreactor con un solo canal. (C) Microrreactor con varios canales. (D) Microrreactor planar. Adaptada de [148].....	70
Figura 1.10.5. (A) CNC-3D de sobremesa y (B) impresora de polímeros utilizados en este trabajo. La tecnología CNC es sustractiva mientras que la tecnología de impresión 3D es aditiva, tal y como se muestra esquemáticamente en la figura	73
Figura 1.10.6. Espectro de la radiación solar (ASTM). (I) Irradiancia solar extraterrestre, fuera de la atmósfera. (II) Irradiación solar directa (ASTM, ángulo zenital= 48.2°). (III) Zona de actividad del TiO_2 Adaptada de [175].....	76

Figura 1.11.1. Imagen representativa de un mallado de microcanales, llevado a cabo con ANSYS Meshing ®85

Capítulo 2. Microrreactores fotocatalíticos para la generación de H₂

Figura 2.2.1. Molde del microrreactor en ácido poliláctico (PLA) empleado en este trabajo.....111

Figura 2.2.2. Esquema que representa la interacción entre las nanopartículas de Au y el soporte TiO₂ tras el proceso de calcinación a 673 K112

Figura 2.2.3. Esquema de fabricación de un microrreactor de PDMS.....113

Figura 2.2.4. Fotografía del montaje experimental diseñado para llevar a cabo los experimentos fotocatalíticos115

Figura 2.2.5. Diagrama de flujo del proceso de fotogeneración de H₂ estudiado en esta tesis116

Figura 2.3.1. Microrreactor de silicona para producción fotocatalítica de H₂. (A) Imagen de un microrreactor de silicona con el catalizador Au/TiO₂ depositado en sus canales. (B) Imagen obtenida mediante microscopía óptica de la deposición del catalizador en los microcanales117

Figura 2.3.2. (A) Imágenes de SEM, (B) TEM y (C) STEM del catalizador (Au/TiO₂). (D) Las imágenes HRTEM muestran los planos cristalográficos de TiO₂ y Au. (E) Imagen de STEM-HAADF y (F) análisis EDX de una nanopartícula individual de Au. La señal de Cu se debe al portamuestras empleado119

Figura 2.3.3. Espectro UV-Vis del catalizador Au/TiO₂ calcinado a 673 K120

Figura 2.3.4. Efecto de la intensidad (fotones incidentes sobre la superficie del microrreactor) hacia la producción de H₂. Carga de catalizador 2.4 mg(Au/TiO₂)·cm⁻² o 2.4 mg(TiO₂)·cm⁻² (blanco), empleando diferentes mezclas gaseosas agua:etanol (base molar) y un GHSV=10200 h⁻¹. Las barras de error corresponden a la desviación estándar respecto a la media de cuatro medidas122

Figura 2.3.5. Producción de H₂ obtenidas empleado un microrreactor cargado con 2.4 mg(Au/TiO₂)·cm⁻² a partir de mezclas gaseosas agua:etanol o agua:bioetanol del 90:10 (base molar) bajo diferentes irradiancias y tiempos de

contacto (azul oscuro: GHSV=10200 h⁻¹, azul claro: GHSV=6500 h⁻¹). Las barras de error corresponden a la desviación estándar respecto a la media de ocho medidas 125

Figura 2.3.6. Efecto de la carga de catalizador hacia la producción de H₂ a partir de una mezcla en fase gas agua:etanol 90:10 (base molar) bajo diferentes irradiancias y un tiempo de contacto de 0.35 s. Las barras de error corresponden a la desviación estándar respecto a la media de ocho medidas..... 126

Figura 2.3.7. Estudio de estabilidad empleando un microrreactor con una carga de catalizador de 2.4 mg·cm⁻² a partir de una mezcla agua:etanol 90:10 (base molar) empleando una irradiancia de 6 mW·cm⁻² y un GHSV=10200 h⁻¹ 127

Capítulo 3. Microrreactores para la producción de H₂: análisis cinético y estudio mediante dinámica de fluidos computacional (CFD)

Figura 3.2.1. (A) Fotografía y modelo físico (dominio fluídico) en CAD del microrreactor de una capa. (B) Fotografía y modelo físico (dominio fluídico) en CAD del microrreactor de tres capas 137

Figura 3.2.2. Principales pasos para llevar a cabo un análisis CFD usando el programa ANSYS® CFX 140

Figura 3.2.3. Mallas no estructuradas desarrolladas para los canales con ANSYS CFX-Mesh. (A) Sección transversal del canal 425000 elementos. (B) Sección transversal del canal 712000 elementos. (C) Sección longitudinal representativa del canal, se extruyeron 100 capas a lo largo del canal a partir de la malla bidimensional de la sección (A) o sección (B), respectivamente 141

Figura 3.4.1. (A) Perfil de velocidades en el dominio fluídico del microrreactor de una sola capa con un GHSV=10200 h⁻¹. (B) Perfil de velocidades a lo largo de una línea perpendicular a flujo de entrada para cada microcanal del reactor de una capa a una GHSV=41000 h⁻¹ (símbolos verdes) y GHSV=10200 h⁻¹ (símbolos rojos)..... 147

Figura 3.4.2. (A) Imagen representativa de SEM de la capa de catalizador Au/TiO₂ depositada sobre la superficie de los microcanales. (B) Ampliación del fondo del canal, donde se puede distinguir la capa de catalizador y el PDMS 148

Figura 3.4.3. Efecto de la velocidad espacial sobre la generación de H ₂ a partir de mezclas gaseosas agua-etanol=90:10 (base molar) a diferentes irradiancias. Las barras de error corresponden a la desviación estándar respecto a la media de cuatro medidas	149
Figura 3.4.4. Efecto de la presión parcial de EtOH sobre la producción de H ₂ en un microrreactor de una sola capa con una GHSV=10200 h ⁻¹ y diferentes intensidades. Las barras de error corresponden a la desviación estándar respecto a la media de cuatro medidas. Los símbolos corresponden a los resultados experimentales y las líneas sólidas al modelo cinético dado por la ecuación (3.5)	151
Figura 3.4.5. Generación de H ₂ en un reactor de una sola capa bajo diferentes irradiancias y mezclas de agua:etanol (base molar) para una GHSV=10200 h ⁻¹ . Los símbolos corresponden a los valores experimentales y las líneas sólidas a los valores obtenidos de las simulaciones en CFD.....	152
Figura 3.4.6. Rendimientos de H ₂ (Y _{H₂}) en un microrreactor de una sola capa obtenidos a través de simulaciones en CFD para una GHSV=10200 h ⁻¹ y una mezcla gaseosa de H ₂ O:EtOH=90:10 (base molar). I _{rad} =1.5 mW·cm ⁻² (a), I _{rad} =6 mW·cm ⁻² (b), I _{rad} =10 mW·cm ⁻² (c), I _{rad} =15 mW·cm ⁻² (d), I _{rad} =19 mW·cm ⁻² (e), I _{rad} =23 mW·cm ⁻² (f).....	153
Figura 3.4.7. Perfil de velocidades en un microrreactor de tres capas operando a una GHSV=3700 h ⁻¹ y una mezcla gaseosa de H ₂ O:EtOH=90:10 (base molar)	154
Figura 3.4.8. Velocidades de producción de H ₂ en el microrreactor de tres capas bajo diferentes valores de irradiancia y mezclas gaseosas de H ₂ O:EtOH (base molar) operando a una GHSV=3700 h ⁻¹ . Los símbolos corresponden a los valores experimentales y las líneas sólidas a los valores obtenidos de las simulaciones en CFD	156
Figura 3.4.9. Valores de actividad (producción de H ₂ normalizada por gramo de catalizador) obtenidos en el microrreactor de tres capas (GHSV=10200 h ⁻¹) y en el microrreactor de una sola capa (GHSV=3700 h ⁻¹). Mezclas gaseosas de H ₂ O:EtOH (base molar) en el caudal de alimentación de 99:1 (triángulos), 90:10 (rombos), 80:20 (cuadrados), y 50:50 (círculos).....	157

Capítulo 4. Estudio de la producción de H₂ bajo radiación solar directa.

Influencia de la temperatura

Figura 4.1.1. Diagrama de energía de las reacciones químicas que describe la formación del complejo activado. (A) Reacción endotérmica. (B) Reacción exotérmica 163

Figura 4.2.1. (A) Fotografías de los microrreactores de silicona empleados en este trabajo. Microrreactor de una sola capa con 9 canales de 500 μm (ancho) x 1 mm (profundidad) x 47 mm (longitud). (B) Microrreactor de una sola capa con 32 canales de 500 μm (ancho) x 1 mm (profundidad) x 117.5 mm (longitud). Diámetro moneda 1 €=23.25 mm 165

Figura 4.2.2. Montaje experimental para la generación de H₂ bajo la radiación solar 167

Figura 4.2.3. Esquema del concentrador solar, el microrreactor está situado en el foco de la parábola formada por la superficie reflectora 168

Figura 4.4.1. Velocidades de producción de H₂ obtenidas a diferentes temperaturas y bajo diferentes irradiancias. Fuente de luz artificial (radiación UVA $\lambda = 365 \text{ nm}$). Mezcla gaseosa H₂O:EtOH=9:1 (base molar) y tiempo de residencia 0.35 s. Las barras de error corresponden a la desviación estándar respecto a la media de cuatro medidas 174

Figura 4.4.2. Gráfico de Arrhenius correspondiente a los experimentos llevados a cabo bajo el rango de irradiancias 1.5-15 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (radiación UVA $\lambda = 365 \text{ nm}$) en el rango de temperaturas 298-348 K..... 177

Figura 4.4.3. Comparación entre los datos experimentales de producción de H₂ obtenidos a una GHSV=10200 h^{-1} bajo diferentes irradiancias y temperaturas (298, 323 y 348 K), y los obtenidos a partir del modelo (ecuación (4.22))..... 178

Figura 4.4.4. Velocidades de generación de H₂ obtenidas a diferentes temperaturas y bajo la radiación procedente del Sol. Mezcla gaseosa H₂O:EtOH=9:1 (base molar) y tiempo de residencia 0.35 s. Las barras de error corresponden a la desviación estándar respecto a la media de cuatro medidas 181

Figura 4.4.5. Producciones de H ₂ obtenidas con el concentrador solar normalizadas por área de catalizador irradiada obtenidas en ambos microrreactores (Figura 4.2.1).....	182
---	-----

Capítulo 5. Ópalos y ópalos inversos de TiO₂: fabricación y caracterización de cristales fotónicos

Figura 5.2.1. Mecanismo propuesto para la síntesis de coloides de PS mediante el método de polimerización en emulsión libre de surfactante del estireno y del ácido metacrílico (MAA). (a) Descomposición del iniciador (S ₂ O ₈ ²⁻) dando lugar a la formación de radicales (SO ₄ ^{•-}). (b) Los radicales atacan a los monómeros (M= estireno o MAA) dando inicio a un proceso de propagación en cadena. (c-d) Formación de unidades oligoméricas después las reacciones con más monómeros presentes, produciendo cadenas hidrofóbicas con terminaciones hidrófilas. (e) Agregación de oligómeros que forman lugares de nucleación para el crecimiento de esferas. (f) Crecimiento de la esfera hasta un tamaño determinado, limitado por cantidad de monómero libre y de iniciador. (g) Esfera densamente empaquetada debido a las fuerzas de solvatación y la minimización de la energía libre en la interfase (agua-oligómero) donde se encuentran predominantemente los grupos hidrófilos. Cortesía del Dr. Geoff Waterhouse (University of Auckland).	191
--	-----

Figura 5.2.2. Fotografía del montaje experimental. En la imagen insertada se puede ver en color de la suspensión tras la adición del iniciador (K ₂ S ₂ O ₈) que da comienzo a la reacción.....	192
--	-----

Figura 5.2.3. (A) Fotografía del montaje experimental para la formación de ópalos de PS. (B) Esquema de la formación de ópalos de PS empleando la técnica de FCVD.....	195
---	-----

Figura 5.3.1. Fotografía representativa de las doce muestras de cristales coloidales de PS fabricados que reflejan diferentes longitudes de onda dependiendo de su PBG. (A) Imagen tomada con un ángulo de incidencia diferente a 0° con respecto a la normal a la superficie. (B) Imagen tomada con un ángulo de incidencia de 0° con respecto a la normal a la superficie (θ=0°)	198
---	-----

Figura 5.3.2. Imágenes de SEM representativas de los cristales coloidales de PS (PS57-PS86). Las imágenes se registraron a 100000x aumentos. Las imágenes insertadas corresponden a una fotografía de las capas de cristales coloidales fabricados empleando la técnica de FCVD (véase Figura 5.3.1.B). 199

Figura 5.3.3. Imágenes de SEM representativas de los cristales coloidales de PS (PS105-PS210). Las imágenes se registraron a 100000x aumentos. Las imágenes insertadas corresponden a una fotografía de las capas de cristales coloidales fabricados empleando la técnica de FCVD (véase Figura 5.3.1.B) 200

Figura 5.3.4. Imágenes de SEM representativas de los cristales coloidales (PS84) fabricados empleando la técnica de deposición vertical mediante flujo controlado. (A) Imagen tomada a 6500x aumentos. (B) Imagen tomada a 25000x aumentos. (C) Imagen tomada a 50000x aumentos. (D) Imagen tomada a 100000x aumentos. (E) Imagen transversal tomada a 12000x aumentos. (F) Imagen transversal tomada a 20000x aumentos 202

Figura 5.3.5. Espectros de reflectancia UV-Vis que muestran la posición del PBG recogidos con un ángulo de incidencia $\theta=0^\circ$ a lo largo de la dirección [111] en aire para los doce lotes de cristales coloidales de PS. Desde la izquierda PS57 (coloides de menor tamaño) hacia la derecha PS210 (coloides de mayor tamaño) 205

Figura 5.3.6. Espectros de transmitancia UV-Vis que muestran la posición del PBG recogidos con un ángulo de incidencia $\theta=0^\circ$ a lo largo de la dirección [111] en aire, para los doce lotes de cristales coloidales de PS. Desde la izquierda PS57 (coloides de menor tamaño) hacia la derecha PS210 (coloides de mayor tamaño) 206

Figura 5.3.7. Espectros de transmitancia UV-vis de los cristales coloidales de PS recogidos a diferentes ángulos de incidencia con respecto a la normal a la superficie de la muestra, desde $\theta= 0^\circ$ hasta $\theta= 55^\circ$. (1) PS57, (2) PS63, (3) PS68, (4) PS73..... 209

Figura 5.3.8. Espectros de transmitancia UV-vis de los cristales coloidales de PS recogidos a diferentes ángulos de incidencia con respecto a la normal a la superficie de la muestra, sobre los planos (111). (5) PS84, (6) PS86, (7) PS105, (8) PS126..... 210

- Figura 5.3.9.** Espectros de transmitancia UV-vis de los cristales coloidales de PS recogidos a diferentes ángulos de incidencia con respecto a la normal a la superficie de la muestra, sobre los planos (111). (9) PS147, (10) PS168, (11) PS189, (12) PS210211
- Figura 5.3.10.** Representación de λ_{\max}^2 frente a $\sin^2\theta$ para cada una de las doce muestras de cristales coloidales de PS. Cada punto se recogió a diferentes ángulos de incidencia con respecto a la normal a la superficie (0° - 30°) con un incremento de 5° a lo largo de la dirección [111] sobre el plano (111). Se hizo un ajuste por mínimos cuadrados para cada grupo de datos213
- Figura 5.3.11.** Representación de λ_{\max} vs. $D_{\text{ángulo}}$ y $\Delta\lambda/\lambda_{\max}$ vs. $D_{\text{ángulo}}$. Se muestra la dependencia lineal de la posición PBG a lo largo de la dirección [111] con el $D_{\text{ángulo}}$. El ancho de banda normalizado ($\Delta\lambda/\lambda_{\max}$) del PBG permaneció constante con la variación del $D_{\text{ángulo}}$ 215
- Figura 5.3.12.** Imágenes de SEM representativas de los TiO_2 IOs (PS57-PS86). Las imágenes se registraron a 100000x aumentos. Las imágenes insertadas corresponden a una fotografía de los ópalos inversos de TiO_2 , tomadas con un ángulo de incidencia respecto a la normal a la superficie de $\theta = 0^\circ$ 217
- Figura 5.3.13.** Imágenes de SEM representativas de los TiO_2 IOs (PS105-PS210). Las imágenes se registraron a 100000x aumentos. Las imágenes insertadas corresponden a una fotografía de los ópalos inversos de TiO_2 , tomadas con un ángulo de incidencia respecto a la normal a la superficie de $\theta = 0^\circ$ 218
- Figura 5.3.14.** Imágenes de SEM representativas de los TiO_2 IOs 63. (A) Imagen tomada a 2500x aumentos. (B) Imagen tomada a 10000x aumentos. (C) Imagen tomada a 15000x aumentos. (D) Imagen tomada a 50000x aumentos. (E) Imagen tomada a 100000x aumentos. (F) Imagen tomada a 150000x aumentos219
- Figura 5.3.15.** Imágenes de SEM representativas de los TiO_2 IOs 147. (A) Imagen tomada a 2000x aumentos. (B) Imagen tomada a 10000x aumentos. (C) Imagen tomada a 50000x aumentos. (D) Imagen tomada a 100000x aumentos. (E) Imagen tomada a 10000x aumentos. (F) Imagen tomada a 25000x aumentos220
- Figura 5.3.16.** Espectros de reflectancia UV-Vis que muestran la posición del PBG recogidos con un ángulo de incidencia $\theta=0^\circ$ a lo largo de la dirección [111]

en aire para los diferentes TiO₂ IOs. Desde la izquierda IOs 57 (ópalos inversos de menor tamaño) hacia la derecha IOs 210 (ópalos inversos de mayor tamaño) 222

Figura 5.3.17. Espectros de transmitancia UV-Vis que muestran la posición del PBG recogidos con un ángulo de incidencia $\theta=0^\circ$ a lo largo de la dirección [111] en aire para los TiO₂ IOs. Desde la izquierda IOs 63 (ópalos inversos de menor tamaño) hacia la derecha IOs 210 (ópalos inversos de mayor tamaño)..... 223

Figura 5.3.18. Espectros de transmitancia UV-vis de los TiO₂ IOs recogidos a diferentes ángulos de incidencia con respecto a la normal a la superficie de la muestra, sobre los planos (111). (1) TiO₂ IOs 105, (2) TiO₂ IOs 126, (3) TiO₂ IOs 147 (4) TiO₂ IOs 168..... 225

Figura 5.3.19. Espectros de transmitancia UV-vis de los TiO₂ IOs recogidos a diferentes ángulos de incidencia con respecto a la normal a la superficie de la muestra, sobre los planos (111). (5) TiO₂ IOs 198, (6) TiO₂ IOs 210 226

Figura 5.3.20. Representación de λ_{max}^2 frente a $\text{sen}^2\theta$ para seis muestras diferentes de TiO₂ IOs. Cada punto se recogió a diferentes ángulos de incidencia con respecto a la normal a la superficie (0°-25°) con un incremento de 5°, a lo largo de la dirección [111] sobre el plano (111). Se hizo un ajuste por mínimos cuadrados para cada grupo de datos..... 227

Figura 5.3.21. Representación de λ_{max} vs. D_{SEM} y $\Delta\lambda/\lambda_{max}$ vs. D_{SEM}. Se muestra la dependencia lineal de la posición PBG a lo largo de la dirección [111] con el D_{SEM}. El ancho de banda normalizado ($\Delta\lambda/\lambda_{max}$) del PBG permaneció prácticamente constante, a pesar de la variación del D_{SEM} 229

Capítulo 6. Producción fotocatalítica de H₂ sobre capas delgadas de TiO₂

IOs y Au/TiO₂ IOs

Figura 6.2.1. Diseño del dispositivo metálico con el software Cut2D Desktop. (A) 2D. (B) 3D..... 242

Figura 6.2.2. Mecanizado del dispositivo fotocatalítico realizado con la STEPCRAFT-2/D.300 Construction Kit..... 242

Figura 6.2.3. Dispositivo de aluminio construido para llevar a cabo el estudio fotocatalítico de las capas delgadas de TiO_2 /Os y Au/TiO_2 /Os fabricadas sobre un sustrato de vidrio	243
Figura 6.2.4. Diseño del fotorreactor metálico con el software Cut2D Desktop. (A) 2D. (B) 3D.....	244
Figura 6.2.5. (A) Fabricación de cristales coloidales de PS (PS 68) sobre la superficie de aluminio. (B) Fotorreactor de aluminio con capas delgadas de ópalos inversos de TiO_2	245
Figura 6.2.6. Diagrama de flujo del proceso de fotogeneración de H_2 empleando capas delgadas de TiO_2 /Os y Au/TiO_2 /Os	246
Figura 6.3.1. Capas delgadas, desarrolladas sobre una superficie de vidrio de las muestras TiO_2 , TiO_2 /Os 84, TiO_2 /Os 73, TiO_2 /Os 68, TiO_2 /Os 63 y TiO_2 /Os 210. Imagen tomada con un ángulo de incidencia 0° con respecto a la normal a la superficie ($\theta = 0^\circ$)	247
Figura 6.3.2. Espectros de reflectancia UV-Vis que muestran la posición del PBG recogidos con un ángulo de incidencia $\theta = 0^\circ$ a lo largo de la dirección [111] en aire para los diferentes ópalos inversos de TiO_2 : TiO_2 /Os 84, TiO_2 /Os 73, TiO_2 /Os 68, TiO_2 /Os 63 y TiO_2 /Os 210	248
Figura 6.3.3. Imágenes SEM representativas registradas a 100000x aumentos. (A) Au/TiO_2 /Os 84-723 K. (B) Au/TiO_2 /Os 84-823 K. Las imágenes insertadas corresponden a una imagen representativa SEM y una fotografía de los cristales coloidales de PS84.....	250
Figura 6.3.4. Imágenes SEM representativas de la estructura Au/TiO_2 /Os 68-723 K. (A) La imagen se registró a 100000x. (B) Imagen SEM registrada con un detector de electrones retrodispersados. La imagen se registró a 100000x. (C) y (D) Imágenes SEM de la misma zona registrada con electrones secundarios y retrodispersados, respectivamente. Ambas imágenes se registraron a 200000x	251
Figura 6.3.5. Imágenes SEM representativas de la estructura Au/TiO_2 /Os 84-823 K. (A) La imagen se registró a 100000x. (B) Imagen SEM registrada con un detector de electrones retrodispersados. La imagen se registró a 100000x. (C) y (D) Imágenes SEM de la misma zona registrada con electrones secundarios y	

retrodispersados, respectivamente. Ambas imágenes se registraron a 200000x	252
Figura 6.3.6. Imagen SEM representativa de la morfología del catalizador TiO ₂ IOs 68-823 K desarrollado sobre la superficie de aluminio del dispositivo fotocatalítico (véase imagen insertada en la Figura 6.3.6.A). (A) Imagen registrada a 5000x aumentos. (B) Imagen registrada a 25000x aumentos	253
Figura 6.3.7. Espectros Raman de las estructuras TiO ₂ IOs 723 K y TiO ₂ IOs 823 K.....	253
Figura 6.3.8. Producción de H ₂ para las diferentes estructuras de IOs TiO ₂ calcinadas a 723 K y 823 K bajo una irradiancia de 23 mW·cm ⁻² (λ= 365 nm). Las barras de error corresponden a la desviación estándar respecto a la media de ocho medidas	254
Figura 6.3.9. Efecto de la irradiancia (λ= 365 nm) sobre producción de H ₂ , para una mezcla en fase gas de agua:etanol 90:10 (base molar). (A) TiO ₂ IOs 68-723 K y Au/TiO ₂ IOs 68-723 K. (B) TiO ₂ IOs 68-823 K y Au/TiO ₂ IOs 68-823 K. Las barras de error corresponden a la desviación estándar respecto a la media de cuatro medidas	257
Figura 6.3.10. Producción de H ₂ para las muestras Au/TiO ₂ IOs 210-823 K y Au/TiO ₂ IOs 68-823 K bajo radiación UV y UV-visible, con un PBG de 470 nm y 347 nm, respectivamente	260
Figura 6.3.11. Fotoproducción de H ₂ a partir de mezclas H ₂ O:EtOH. El esquema muestra la sinergia entre el “ <i>slow photon effect</i> ” de los TiO ₂ IOs y el SPR para el sistema Au/TiO ₂ IOs 210 bajo radiación UV-visible	261

Lista de tablas

Capítulo 1. Introducción

Tabla 1.1. Algunas semirreacciones de oxidación con sus correspondientes potenciales. Extraída de [39].....34

Capítulo 2. Microrreactores fotocatalíticos para la generación de H₂

Tabla 2.1. Parámetros específicos de trabajo123

Capítulo 3. Microrreactores para la producción de H₂: análisis cinético y estudio mediante dinámica de fluidos computacional (CFD)

Tabla 3.1. Condiciones iniciales y de contorno empleadas.....143

Capítulo 4. Estudio de la producción de H₂ bajo radiación solar directa.

Influencia de la temperatura

Tabla 4.1. AQE y LTH obtenidos a $1.5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ y una masa total de catalizador Au/TiO₂ de 0.005 g 176

Tabla 4.2. Parámetros cinéticos y termodinámicos para el complejo activado del proceso de generación de H₂ sobre Au/TiO₂ 179

Capítulo 5. Ópalos y ópalos inversos de TiO₂: fabricación y caracterización de cristales fotónicos

Tabla 5.1. Condiciones de reacción y cantidad de reactivos empleados para la síntesis de suspensiones coloidales de PS a través de la polimerización en emulsión libre de surfactante..... 193

Tabla 5.2. Protocolo de calcinación empleado para la obtención de TiO₂ /Os a partir de cristales coloidales de PS 196

Tabla 5.3. Resumen de las propiedades ópticas y físicas de los cristales coloidales de PS obtenidas en aire a lo largo de la dirección [111] y con un ángulo de incidencia $\theta=0^\circ$ con respecto a la normal a la superficie 207

Tabla 5.4. Resumen de los valores de $d_{(111)}$, n_{avg} , $D_{\text{ángulo}}$ y ϕ_{PS} calculados a partir del estudio del ángulo de incidencia de la luz (0° - 30°) sobre los cristales coloidales de PS 212

Tabla 5.5. Ancho de banda normalizado para los PS, calculados a partir de los espectros de transmitancia y a un $\theta=0^\circ$ 214

Tabla 5.6. Resumen de las propiedades ópticas y física de los TiO₂ /Os recogidos con un ángulo de incidencia $\theta=0^\circ$ con respecto a la normal a la superficie, a lo largo de la dirección [111] en aire 221

Tabla 5.7. Resumen de los valores n_{avg} , $D_{\text{ángulo}}$ para los TiO₂ /Os 228

Tabla 5.8. Ancho de banda normalizado para los TiO₂ /Os calculado a partir de los espectros de reflectancia con $\theta=0^\circ$ 230

Lista de abreviaturas, siglas y símbolos. Constantes físicas

Lista de abreviaturas, siglas y símbolos

AM	masa de aire (<i>Air Mass</i>)
AuNPs	nanopartículas de oro
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
AQE	eficiencia cuántica aparente (<i>Apparent Quantum Efficiency</i>)
BC	banda de conducción
BV	banda de valencia

CAD	diseño asistido por ordenador (<i>Computer-aided Design</i>)
CFD	dinámica de fluidos computacional (CFD, <i>Computational Fluid Dynamics</i>)
CG	cromatógrafo de gases
CNC	control numérico computacional (<i>Computer Numerical Control</i>)
COP21XXI	Conferencia de las Partes de la Convención Marco de Naciones Unidas sobre el Cambio Climático
DMFC	pilas de Metanol Directo (<i>Direct Methanol Fuel Cell</i>)
EBG	ancho de banda electrónica prohibida (<i>electronic band gap</i>)
EDX	espectroscopía de rayos X de energías dispersadas (<i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>)
EIA	Agencia de Información de la Energía (<i>Energy Information Administration</i>)
<i>fcc</i>	cúbica centrada en las caras (<i>face centered cubic</i>)
FCVD	deposición vertical mediante flujo controlado (<i>Flow-Controlled Vertical Deposition</i>)
FSR	rango espectral libre (<i>Free Spectral Range</i>)
GHSV	velocidad especial (<i>Gas Hourly Space Velocity</i>)
GW	gigavatio
GWEC	<i>Global Wind Energy Council</i>
HAADF	imagen de campo oscuro anular de alto ángulo (<i>high-angle anular dark-field imaging</i>)
HRTEM	microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (<i>high resolution transmission electron microscopy</i>)
HOMO	orbital molecular ocupado de más baja energía (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
IEA	Agencia Internacional de la Energía (<i>International Energy Agency</i>)
<i>IOs</i>	ópalos inversos (<i>inverse opals</i>)
IR	infrarrojo
I_{rad}	irradiancia

IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
J	Julio
kJ	kilojulio
kWh	kilovatio-hora
LEDs	diodos emisores de luz (<i>Light Emitting Diodes</i>)
LSPR	resonancia del plasmón localizada en la superficie (<i>Localized Surface Plasmon Resonance</i>)
LTH	eficiencia de la conversión de energía lumínica a química (<i>Light to Hydrogen</i>)
MAA	ácido metacrílico
MCFC	pilas de Carbonatos Fundidos (<i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>)
mCP	impresión por microcontacto (<i>microcontact printing</i>)
MIMIC	micromoldeado en capilares (<i>micromolding in capillaries</i>)
MJ	megajulio
mmbpd	millones de barriles de petróleo por día (<i>million barrels of oil per day</i>)
mTM	moldeado por microtransferencia (<i>microtransfer molding</i>)
Mtoe	millones de toneladas equivalentes de petróleo (<i>Million tonnes of oil equivalent</i>)
MW	megavatio
NHE	electrodo normal de hidrógeno (<i>Normal Hydrogen Electrode</i>)
NIR	infrarrojo cercano
nm	nanómetros
NPs	nanopartículas
NRSS	suma de cuadrados residual normalizada (<i>normalized residual sum of squares</i>)
N_{λ}	número de fotones incidentes
OPEP	Organización de países exportadores de petróleo
PAFC	pilas de Ácido fosfórico (<i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>)
PBG	ancho de banda fotónica prohibida (<i>photonic band gap</i>)
PBGs	anchos de banda fotónica prohibida (<i>photonic band gaps</i>)
PDMS	polidimetilsiloxano

PEMFC	pilas de Membrana Polimérica (<i>Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell</i>)
PLA	ácido poliláctico (<i>polylactic acid</i>)
PMMA	polimetilmetacrilato
ppm	partes por millón
PS	poliestireno
P25	Degussa P25 (TiO ₂)
P90	Degussa P90 (TiO ₂)
SAMIM	micromoldeado asistido con solventes (<i>solvent-assisted micromolding</i>)
SEM	microscopía electrónica de barrido (<i>scanning electron microscopy</i>)
SOFC	pilas de Óxido Sólido (<i>Solid Oxide Fuel Cell</i>)
STEM	microscopía electrónica de transmisión de barrido (<i>scanning transmission electron microscopy</i>)
R _{H₂}	velocidad de producción de H ₂
REM	molde-réplica (<i>replica molding</i>)
RMS	media cuadrática o valor cuadrático medio (<i>root mean square</i>)
TEM	microscopía electrónica de transmisión (<i>transmission electron microscopy</i>)
TiO ₂ IOs	ópalos inversos de dióxido de titanio
TST	Teoría del estado de transición (<i>Transition State Theory</i>)
UB	Universitat de Barcelona
UV	ultravioleta
UVA	ultravioleta A
UV-Vis	ultravioleta visible
XPS	espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
XRD	difracción de rayos X (<i>X-ray diffraction</i>)
3DOM	macroporosos ordenados tridimensionalmente (<i>3-dimensionally ordered macroporous</i>)
e ⁻	electrón
e ⁻ -h ⁺	pares electrón-hueco

E_f	nivel de Fermi
E_g	ancho de banda electrónica prohibida (<i>electronic band gap</i>)
eV	electrón-voltio
h^+	hueco
H^+	protón
ΔG°	cambio energía libre de Gibbs estandar
ΔH°	cambio entalpía libre de Gibbs estandar
Å	angstroms
μ CG	micro-cromatógrafo de gases
η	eficiencia
λ	longitud de onda
ν	frecuencia

Constantes físicas

Velocidad de la luz	$c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
Constante de Planck	$h = 6.62606957(29) \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
Número de Avogadro	$N_A = 6.02214129(27) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Entalpía combustión H_2	$\Delta H_{c,H_2} = 285.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Resumen

El agotamiento de los combustibles fósiles y el incremento del calentamiento global han conducido a la búsqueda de fuentes de energía alternativas, que sean baratas y de origen renovable, para suplir la demanda energética futura.

Además de la energía eólica o solar entre otras, la producción de electricidad empleando pilas de combustible alimentadas con H_2 se presenta como una de las alternativas más prometedoras dentro del mix energético de los próximos años. Sin embargo, en actualidad la mayor parte del H_2 producido es de origen fósil, por lo que la transición hacia una infraestructura donde el H_2 sea el vector energético exige métodos eficientes, de bajo coste y sostenibles para su producción. Dentro de estos métodos, la producción fotocatalítica de H_2 a partir de sustratos renovables y abundantes bajo radiación solar directa ha despertado un interés especial en los últimos años.

La producción fotocatalítica de H_2 no solo depende del desarrollo de fotocatalizadores, sino también del diseño de fotorreactores para lograr una buena transferencia de masa y una buena transmisión de los fotones.

En este trabajo se describe el diseño y la fabricación de microrreactores de silicona (PDMS), transparentes a la radiación solar, funcionalizados con el fotocatalizador Au/TiO₂ para la generación fotocatalítica de H₂ a partir de mezclas gaseosas de agua y etanol/bioetanol bajo radiación UVA y radiación solar directa. Se ha puesto de manifiesto que un procedimiento tan simple y barato como el uso de la impresión 3D puede utilizarse para desarrollar diseños de microrreactores de silicona que representan una solución atractiva y adaptable para realizar reacciones fotoquímicas para producir H₂ a bajo coste.

En base a los resultados obtenidos en estos sistemas y con el objetivo de llevar a cabo su escalado, se ha desarrollado un modelo cinético que describe el proceso estudiado, donde el H₂ se produce a partir de la deshidrogenación de etanol. Esta ecuación incorpora una constante de velocidad aparente (k_{app}) que se ha encontrado proporcional a la constante de velocidad cinética intrínseca (k), y que depende de la intensidad de la luz (I) de la siguiente manera: $k_{app} = kI^{0.65}$. El modelo describe tanto la producción de H₂ en microrreactores de una sola capa como en los microrreactores multicapa, lo que sugiere que la ampliación de esta tecnología y su escalado por medio del multiplicado de elementos (*numbering-up*) es viable y relativamente sencilla.

A pesar de que el proceso fotocatalítico de generación de H₂ no se trata de un proceso térmico, ciertos estudios han puesto de manifiesto la influencia de la temperatura sobre estos procesos, aunque esta no está del todo clara. Por ello y para intentar clarificar un poco dicha influencia, en este trabajo se ha estudiado el efecto de la temperatura en la generación de H₂ fotocatalítico para un rango entre 298 y 348 K, a partir de una mezcla gaseosa agua:etanol. Se ha empleado el microrreactor de una sola capa funcionalizado con fotocatalizador Au/TiO₂ bajo radiación UVA. Los resultados obtenidos indican que un incremento en la temperatura de reacción supone un incremento en la velocidad de producción de H₂, sin embargo, esta respuesta no es lineal. Con la misma idea se ha evaluado si la luz solar podría usarse para mejorar la fotoproducción de H₂, llevando a cabo la reacción bajo la radiación solar directa.

En referencia al catalizador, la idea de poder desarrollar estructuras fotónicas que permitan la manipulación de la luz es una de las estrategias actuales más prometedoras. En esta tesis se plantea el uso de cristales fotónicos basados en ópalos inversos de TiO_2 (TiO_2 IOs) como fotocatalizadores ya que, en este tipo de estructuras se produce un fenómeno denominado “*slow photon effect*” que se caracteriza por la reducción de la velocidad de propagación de los fotones en el interior del material (TiO_2). Para llevar a cabo el estudio de la actividad de estas estructuras se ha desarrollado un dispositivo fotocatalítico empleando la tecnología de mecanizado por CNC. Los resultados han mostrado que las estructuras de TiO_2 IOs dan lugar a producciones de H_2 superiores a las obtenidas a partir del catalizador de TiO_2 sin estructura fotónica. Los sistemas Au/TiO_2 IOs han dado lugar a una mayor actividad fotocatalítica bajo radiación UV-visible a través de la acción sinérgica del “*slow photon effect*” que ocurre en la estructura fotónica de los TiO_2 IOs y el efecto SPR que ocurre en las NPs de Au.

Resum

L'esgotament dels combustibles fòssils i l'increment de l'escalfament global han conduït a la recerca de fonts d'energia alternatives, que siguin barates i d'origen renovable, per suplir la demanda energètica futura.

A més de l'energia eòlica o solar entre altres, la producció d'electricitat utilitzant piles de combustible alimentades amb H_2 es presenta com una de les alternatives més prometedors dins del mix energètic dels propers anys. No obstant això, en l'actualitat la major part de l' H_2 produït és d'origen fòssil, de manera que la transició cap a una infraestructura on l' H_2 sigui el vector energètic exigeix mètodes eficients, de baix cost i sostenibles per a la seva producció. Dins d'aquests mètodes, la producció fotocatalítica d' H_2 a partir de substrats renovables i abundants sota radiació solar directa ha despertat un interès especial en els últims anys.

La producció fotocatalítica d' H_2 no només depèn del desenvolupament de fotocatalitzadors, sinó també del disseny de fotoreactors per aconseguir una bona transferència de massa i un bona transmissió dels fotons.

En aquest treball es descriu el disseny i la fabricació de microreactors de silicona (PDMS), transparents a la radiació solar, funcionalitzats amb el fotocatalitzador Au/TiO₂ per la generació fotocatalítica d'H₂ a partir de mescles gasoses d'aigua i etanol/bioetanol sota radiació UVA i radiació solar directa.

S'ha posat de manifest que un procediment tan simple i barat com l'ús de la impressió 3D pot utilitzar-se per desenvolupar dissenys de microreactors de silicona que representa una solució atractiva i adaptable per realitzar reaccions fotoquímiques per produir H₂ a baix cost.

En base als resultats experimentals obtinguts en aquests sistemes i amb l'objectiu d'escalar el sistema, s'ha desenvolupat un model cinètic que descriu el procés estudiat, on l'H₂ es produeix a partir de la deshidrogenació d'etanol. Aquesta equació cinètica incorpora una constant de velocitat aparent (k_{app}) que s'ha trobat proporcional a la constant de velocitat cinètica intrínseca (k), i que depèn de la intensitat de la llum (I) de la següent manera: $k_{app} = kI^{0.65}$. El model descriu tant la producció d'H₂ en microreactors d'una sola capa com en els microreactors multicapa, el que suggereix que l'ampliació d'aquesta tecnologia i el seu escalat per mitjà del multiplicat d'elements (*numbering-up*) és viable i relativament senzilla.

Malgrat que el procés fotocatalític de generació d'H₂ no és un procés tèrmic, certs estudis han posat de manifest la influència de la temperatura sobre aquest procés, tot i que aquesta no està del tot clara. Per això i per intentar aclarir una mica aquesta influència, en aquest treball s'ha estudiat l'efecte de la temperatura en la generació d'H₂ fotocatalític per un rang entre 298 i 348 K, a partir d'una mescla gasosa aigua:etanol. S'ha utilitzat el microreactor d'una sola capa funcionalitzat amb fotocatalitzador Au/TiO₂ sota radiació UVA. Els resultats obtinguts indiquen que un increment en la temperatura de reacció suposa un increment en la velocitat producció d'H₂, tot i que la resposta no és lineal. Amb la mateixa idea s'ha avaluat si la llum solar podria fer-se servir per millorar la fotoproducció d'H₂ duent a terme la reacció sota la radiació solar directa.

En referència al catalitzador, la idea de poder desenvolupar estructures fotòniques que permetin la manipulació de la llum és una de les estratègies actuals més prometedores. En aquesta tesi es planteja l'ús de cristalls fotònics basats en òpals inversos de TiO_2 (TiO_2 IOs) com a fotocatalitzadors, ja que en aquest tipus d'estructures es produeix un fenomen anomenat "*slow photon effect*" que es caracteritza per la reducció de la velocitat de propagació dels fotons a l'interior del material (TiO_2). Per dur a terme l'estudi d'activitat d'aquestes estructures s'ha desenvolupat un dispositiu fotocatalític emprant la tecnologia de mecanitzat per CNC. Els resultats han mostrat que les estructures de TiO_2 IOs donen lloc a produccions d' H_2 superiors a les obtingudes a partir del catalitzador de TiO_2 sense estructura fotònica. Els sistemes Au/TiO_2 IOs han donat lloc a una major activitat fotocatalítica sota radiació UV-visible a través de l'acció sinèrgica del "*slow photon effect*" que ocorre en l'estructura fotònica dels TiO_2 IOs i l'efecte SPR que té lloc a les NPs de Au.

Abstract

The depletion of fossil fuels and increase of global warming lead to a high demand for alternative energy sources that should be cheap and renewable to fulfill the future energy demand.

In addition to wind or solar energy, generation of electricity using fuel cells fed by H₂ is one of the most promising alternatives within the energy mix for the next years. Currently, most of H₂ is produced from fossil fuels, so the transition to an infrastructure where H₂ becomes an energy vector requires efficient, low-cost and sustainable methods for its generation. Within these methods, photocatalytic H₂ production from renewable and abundant substrates under direct solar radiation has attracted a special interest in recent years.

The photocatalytic generation of H₂ depends not only on the photocatalysts development but also on the photoreactors design in order to achieve a suitable mass transfer and light penetration.

This work deals with the design and manufacture of silicone (PDMS) microreactors that are transparent to incoming solar radiation and functionalized with a Au/TiO₂ photocatalyst for the photocatalytic generation of H₂ from water

and/or ethanol or bioethanol gaseous mixtures under UVA and direct solar irradiance. We have shown that a simple and cheap procedure based on 3D printing can be exploited for developing silicone microreactor designs, which represent an attractive and customizable solution for conducting photochemical reactions to produce H₂ at low cost.

Taking into account the obtained results in the experiments using silicone microreactors and with the purpose of carrying out its scaling-up, a kinetic model that accurately describes the process has been developed, considering that H₂ is produced through the photocatalytic dehydrogenation of ethanol. This equation incorporates an apparent rate constant (k_{app}) that has been found to be proportional to intrinsic kinetic rate constant (k), and that depends on the light intensity (I) as follows: $k_{app} = kI^{0.65}$. Indeed, the model adequately describes the H₂ production of both the single and triple stack configuration of silicon microreactors, suggesting that the scale-up of this technology through numbering-up could be relatively straightforward.

Despite the photocatalytic H₂ generation is not a thermal process, a few previous studies have shown the influence of temperature on these processes, although this is not fully understood. For this reason, in this work the effect of temperature from 298 to 348 K has been studied on the photocatalytic H₂ generation from water:ethanol gaseous mixtures under UVA irradiation, using a silicone microreactor functionalized with Au/TiO₂ photocatalyst. The obtained results demonstrate that an increase of the reaction temperature favors the generation of H₂, however, it has been observed that this trend is not linear. Following the same idea, it has been evaluated whether sunlight could lead to feasible production of solar H₂, carrying out the reaction under direct solar radiation.

Regarding the photocatalyst, the idea of developing photonic structures that allow the manipulation of light is one of the most promising current strategies to improve its efficiency. In this thesis, the use of photonic crystals based on inverse opals of TiO₂ (TiO₂ IOs) as photocatalysts has been proposed, since in this type of structures occurs a phenomenon named "slow photon effect", which is

characterized by the decrease in the velocity of propagation of photons inside the material (TiO_2). To test the activities of these structures, a photocatalytic device has been developed using a CNC machining technology. The results have shown that the TiO_2 /Os structures result in higher H_2 production rates than those obtained employing the TiO_2 catalyst without photonic structure. Au/ TiO_2 /Os systems have led to a larger photocatalytic activity under UV-visible radiation through the synergistic action of the slow photon effect that occurs over the photonic structure of TiO_2 /Os and the SPR effect that occurs over the Au NPs.

1.

Introducción

En este Capítulo se presentará la situación actual de los combustibles fósiles y su uso para la producción de energía. El hidrógeno (H_2) como vector energético será presentado como un sistema que permite, o puede ayudar, a disminuir la huella de carbono. Se describirán diferentes tecnologías de producción de H_2 , destacando sobre todas ellas la fotocatalisis del agua y el fotorreformado de alcoholes. Se describirán los conceptos fundamentales de los semiconductores empleados como fotocatalizadores, siendo el dióxido de titanio (TiO_2) el semiconductor de interés en este trabajo. Se presentarán diferentes métodos para mejorar la actividad fotocatalítica del TiO_2 hacia H_2 , por ejemplo, modificaciones del soporte o funcionalización del mismo con diferentes metales. Finalmente, se introducirá el potencial de las estructuras de los cristales fotónicos como una mejora en el desarrollo de los fotocatalizadores para un mayor aprovechamiento de los fotones.

Teniendo en cuenta que tan importante es el desarrollo de los catalizadores como el de los sistemas de reacción, aquí se hará una descripción de los diferentes sistemas de fotorreacción y la tendencia actual de desarrollar sistemas de bajo coste y su utilización directa bajo la radiación solar, sin la necesidad de una infraestructura para la captación y conducción de los fotones hacia el punto de interés.

Para una posible comercialización de la tecnología es primordial validar su posible escalado, para lo cual se introducirán las herramientas de modelado y simulación computacional y su potencial actual, a la hora de verificar las posibilidades de desarrollo e implementación de un sistema para producción fotocatalítica de H₂.

1.1 Panorama energético actual

En los últimos años el desarrollo económico e industrial de la sociedad ha provocado un gran aumento del consumo de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural) para poder satisfacer la demanda energética existente, como indica la Agencia Internacional de la Energía (IEA, *International Energy Agency*) [1].

La introducción en las industrias de la máquina de vapor a finales del siglo XVIII, diseñada por James Watt y alimentada por carbón, fue clave para el éxito de la primera revolución industrial. Desde entonces hasta la actualidad el consumo de energía se ha incrementado aproximadamente desde 5×10^{12} kWh·año⁻¹ hasta 1.2×10^{14} kWh·año⁻¹, tal y como se recoge en la **Figura 1.1.1** [2]. El crecimiento de la población y el consumo de energía fueron paralelos hasta la primera mitad del siglo XX. Sin embargo, en las últimas décadas del siglo XX el consumo de energía se multiplicó por 2, mientras que la población mundial aproximadamente se multiplicó por 1.6 [3]. Del total de energía consumida en el mundo en los últimos años prácticamente el 85% fue generada a partir de combustibles fósiles [1,2,4] y de acuerdo con la Agencia de Información de la Energía de Estados Unidos (EIA, *Energy Information Administration*), la tendencia de consumo será similar en los próximos años. Sus proyecciones muestran que el consumo de los combustibles fósiles podría crecer entre los años 2014 y 2035 pasando de las

13700 Mtoe (millones de toneladas de petróleo equivalente) consumidas en 2014 a 18000 Mtoe en 2035 [5].

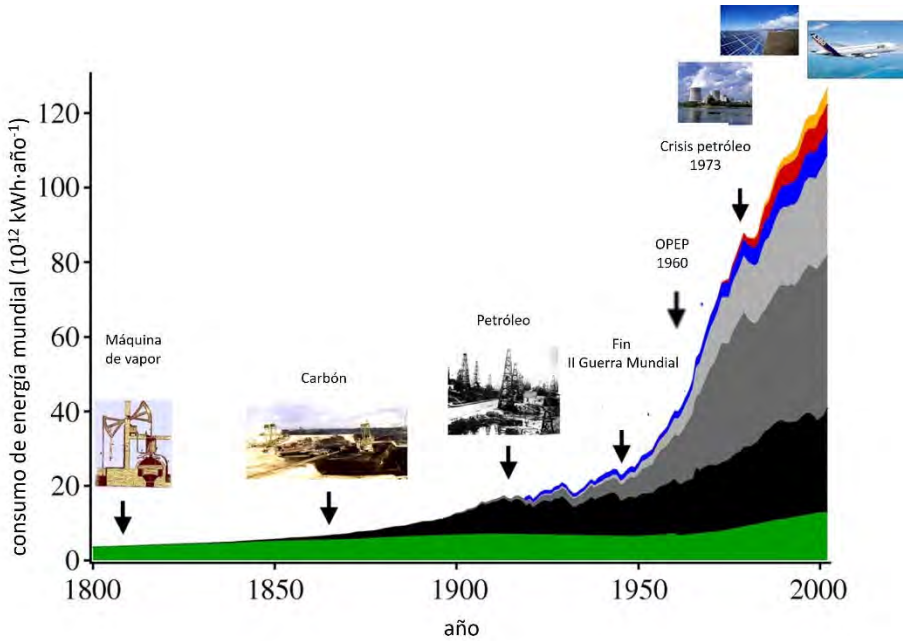


Figura 1.1.1. Evolución de la demanda de energía y fuentes de generación de esta durante los últimos 200 años. Renovables (naranja), nuclear (rojo), hidráulica (azul), gas natural (gris claro), petróleo (gris oscuro), carbón (negro), combustibles tradicionales/biomasa (verde). Adaptada de [2].

El modelo energético actual basado en los combustibles fósiles presenta serios problemas de sostenibilidad. No solo supone una dependencia económica variable del precio de este recurso, sino que también supone una dependencia estratégica que influye en el bienestar y el desarrollo de la sociedad. Es bien conocido que el control de estos recursos ha provocado numerosas guerras e invasiones de países a lo largo de la historia reciente (**Figura 1.1.2**).

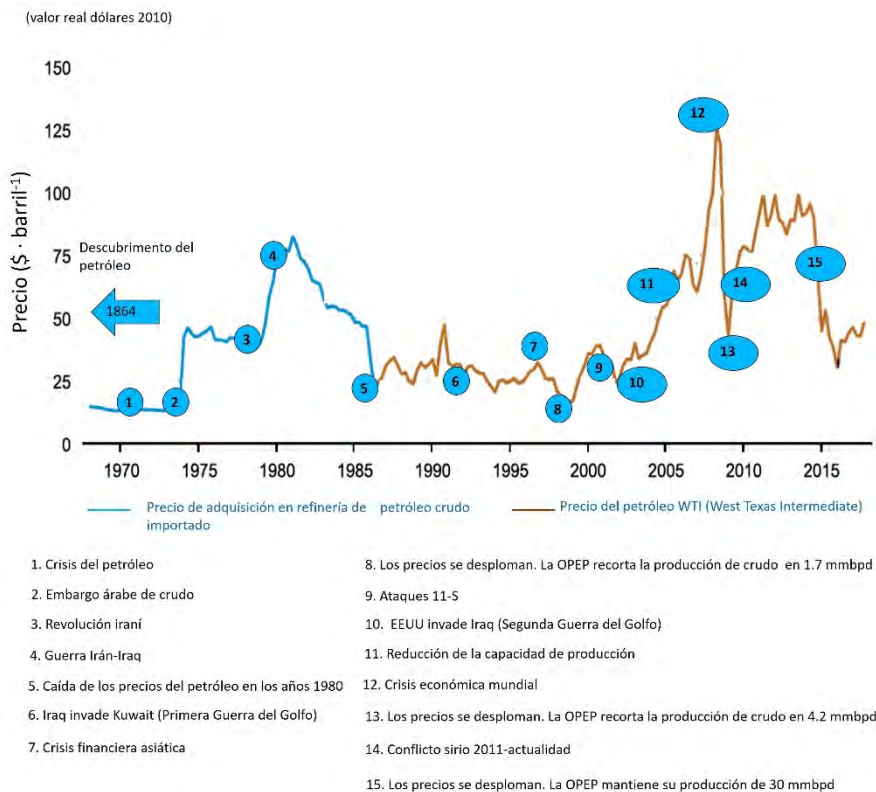
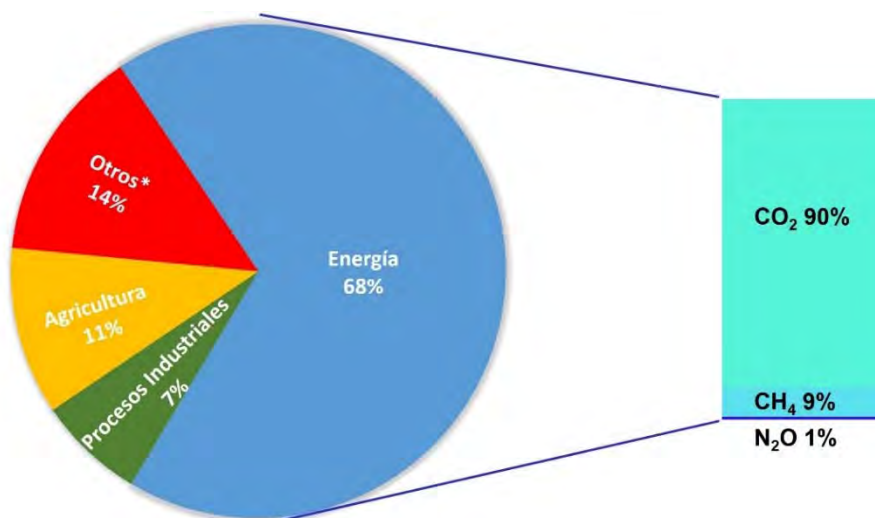


Figura 1.1.2. Evolución del precio del petróleo y acontecimientos económicos y geopolíticos a lo largo de los últimos años. Adaptada de [6,7].

Otros de los aspectos negativos asociados al consumo de combustibles fósiles son las graves consecuencias sobre el medio ambiente tales como el calentamiento global, la contaminación atmosférica, y la acidificación de los océanos, resultando todas ellas perjudiciales para los ecosistemas y ocasionando graves problemas de salud a las personas [8,9]. Algunos de los investigadores más influyentes en el campo del estudio del cambio climático han observado que las concentraciones de dióxido de carbono (CO_2) en la atmósfera se incrementaron significativamente a lo largo del siglo pasado, si estas se comparan con los niveles de la era preindustrial, los cuales estaban en torno a 280 partes por millón (ppm). En 2015, el nivel de concentración medio anual de CO_2 sobre el nivel del mar y expresado como una fracción molar en aire seco fue de 399 ppm, lo que significa aproximadamente un 40% más de CO_2 que en la

mitad del siglo XIX, con un crecimiento medio anual de 2 ppm en los últimos diez años [10]. Numerosos estudios científicos señalan que el incremento de la temperatura está directamente relacionado con la concentración de CO₂ en la atmósfera [11–13].

De entre las muchas actividades antropogénicas, son aquellas relacionadas con el sector energético las que representan la mayor fuente de emisiones de gases de efecto invernadero, tal y como se muestra en la **Figura 1.1.3**. Dentro del sector energético, la combustión del carbón, el gas natural y el petróleo son las principales fuentes de emisiones de CO₂ [10].



*Otros incluyen la quema de biomasa a gran escala, la descomposición posterior a la quema, la descomposición de la turba, las emisiones indirectas de N₂O de las emisiones no agrícolas de NO_x y NH₃, residuos y uso de solventes.

Figura 1.1.3. Estimación de los gases de efecto invernadero de origen antropogénico. Adaptada de [10].

A finales del año 2015, se celebró en París la XXI Conferencia de las Partes de la Convención Marco de Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (COP21) donde gobernantes de diferentes partes del mundo acordaron reducir las emisiones de CO₂. Un total de 193 países, entre los que se encontraban China y Estados Unidos (EEUU), el primer y segundo país que más CO₂ emiten a la atmósfera en el mundo, establecieron un plan de acción global recogido en el

llamado *Acuerdo de París*. Dicho acuerdo se trató de un pacto internacional crucial para la historia, firmado con el objetivo de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y tratar así de limitar el aumento de la temperatura global por debajo de 2 °C con respecto a la época preindustrial, y de este modo reducir las consecuencias negativas del cambio climático [14]. Sin embargo, la situación y los objetivos de este acuerdo podrían cambiar, ya que en 2017 EEUU anunció que se retiraba del *Acuerdo*. En este sentido, el presidente Donald Trump ha aprobado diversas normativas que ya han desmantelado la política de Barack Obama en su lucha contra el cambio climático y que contribuirán a que no se reduzcan las emisiones CO₂. Todos estos acontecimientos se enmarcan en un escenario en el cual EEUU ha reducido su dependencia energética, pasando a ser un país exportador de petróleo procedente en su mayoría de la explotación de yacimientos no convencionales mediante la fractura hidráulica (*fracking*).

Ante este tipo de políticas y ante el temor de que otros países abandonen el *Acuerdo de París*, la consecución de mejoras en la eficiencia de la tecnología en el sector energético renovable es vital para la reducción del consumo de combustibles fósiles y las emisiones asociadas de gases de efecto invernadero. Si bien es cierto que los combustibles fósiles, en especial el gas natural que está viviendo su época dorada, son y serán clave para nuestra infraestructura energética en los próximos años, estos no podrán satisfacer a largo plazo la demanda energética ya que no son fuentes inagotables de energía.

Las fuentes de energía son recursos materiales y fenómenos naturales utilizados para extraer energía útil para las actividades humanas. La prioridad de los últimos años del sector energético ha sido y es la de buscar métodos alternativos para la producción de energía que sean sostenibles y no provengan de origen fósil. Este efecto se puede observar en la **Figura 1.1.1**, en ella se ve que a finales del siglo XX y principios del siglo XXI las energías renovables comienzan a ganar mercado, presentándose como alternativas que suponen una oportunidad única para llevar a cabo la transición desde los sistemas tradicionales, basados en los combustibles fósiles, hacia tecnologías capaces de satisfacer la demanda a gran escala, siendo estas últimas de bajo coste, eficientes y con una huella de carbono cercana a cero.

Existen diferentes alternativas energéticas, algunas de las cuales emplean recursos renovables como fuente de energía. Entre ellas destacan la energía eólica, la hidroeléctrica, la geotérmica, la biomasa o la solar, siendo la fuente directa de energía de esta última el Sol y a su vez fuente indirecta de todas las demás. A finales del 2014, las energías renovables aportaron aproximadamente un 19.2% de la energía consumida a nivel global, **Figura 1.1.4**. Las principales ventajas de las energías renovables se enumeran a continuación: se tratan de tecnologías limpias, lo que significa baja huella de carbono ya que no emiten subproductos nocivos para el medio ambiente, sus fuentes de energía son renovables, son autóctonas y se pueden generar y consumir en el mismo punto, evitando la importación de la energía o recurso y reduciendo la dependencia energética. En este aspecto, un cambio hacia un sistema energético mundial basado en el consumo de energías renovables podría minimizar los conflictos geopolíticos surgidos por el control y la propiedad de las materias primas, ya que las fuentes de energía renovables son un recurso distribuido.

A pesar de todas sus ventajas, también presentan un inconveniente común: su fuente de energía es un recurso intermitente ya que depende de las condiciones climáticas o de las horas de Sol. Sin embargo, la inestabilidad de un recurso puede ser cubierto por otra fuente de energía o por energía previamente almacenada.

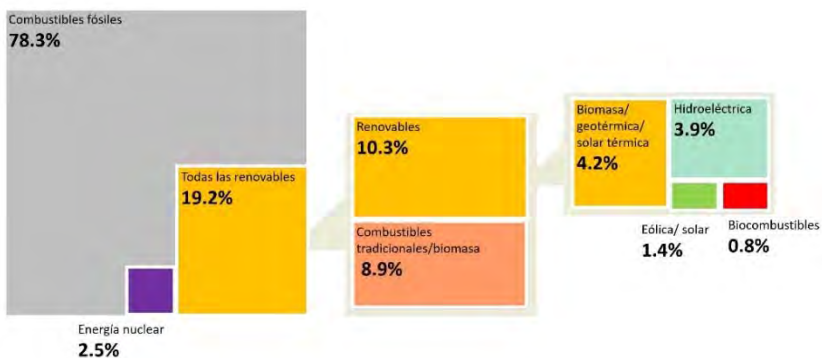


Figura 1.1.4. Porcentajes estimados del origen de la energía global consumida a finales de 2014. A nivel global, las energías renovables aportaron un 19.2% de la energía consumida. Adaptada de [15].

La energía eólica se caracteriza por su baja huella de carbono a la hora de generar electricidad, tanto si se analiza el ciclo de vida completo de los parques eólicos marinos como terrestres. Al ser una tecnología cuyo recurso energético es el viento, las plantas para la generación de electricidad se localizan en áreas de viento constante. Según el *Global Wind Energy Council* (GWEC) a finales del 2015 se alcanzaron los 433 GW de potencia instalada y apunta que los avances en esta tecnología han incrementado la eficiencia de las turbinas, reduciendo los costes de generación, haciendo que el precio de la energía eólica sea más competitivo [16].

La energía hidroeléctrica es relativamente barata y, al igual que la eólica la emisión de gases de efecto invernadero a lo largo de su ciclo de vida es baja. Por ello, este tipo de energía es adecuada para aplicaciones industriales. En el año 2015, entraron en servicio aproximadamente 28 GW de potencia hidroeléctrica, instalados principalmente en Brasil, Turquía e India, incrementando la capacidad global a 1064 GW. Se estimó que la energía generada en todo el mundo a finales del 2015 fue en torno a 3940 TWh. Aproximadamente unos 150 países aprovechan la energía hidroeléctrica, lo que supone en torno a un 3.9% de la energía consumida total (**Figura 1.1.4**). Los principales países productores son China, Brasil, Estados Unidos, Canadá, Federación Rusa, India y Noruega [15]. Sin embargo, este tipo de energía también presenta un cierto impacto ambiental; las centrales hidroeléctricas requieren grandes áreas de tierra y la construcción de presas, las cuales ocasionan la destrucción del ecosistema de la zona. Además, los períodos de sequía de los últimos años pueden ser un problema futuro a la hora de la producción de energía en algunas áreas.

La energía geotérmica es otra alternativa para la producción de energía renovable. Esta se basa en el aprovechamiento del calor que existe en el subsuelo, por lo que, a diferencia de las otras tecnologías renovables, la energía geotérmica no aprovecha los elementos externos como puede ser el agua, el aire o la radiación solar. Por lo general, el potencial de producción de energía es mucho menor, en parte porque este recurso no se encuentra distribuido en todo el planeta si se compara con el resto de tecnologías. La producción de esta

energía se centra en Estados Unidos, Filipinas, Indonesia, México, Nueva Zelanda e Islandia, con capacidad global instalada de 13.2 GW en el 2015 [15].

La biomasa como fuente de energía se emplea para producir electricidad y biocombustibles. Para la producción de biocombustibles normalmente se emplean el maíz, azúcar de caña, residuos forestales o aceites vegetales como los procedentes de la soja o el girasol. Hay dos principales biocombustibles que presentan el potencial para convertirse en sustitutos de la gasolina o el diésel procedentes del petróleo, estos son el bioetanol y el biodiésel. Sin embargo, el empleo directo de estos combustibles no es una alternativa 100% limpia, ya que contaminantes atmosféricos tales como los óxidos nitrosos (NO_x), CO_2 y CO son emitidos durante su combustión. Además, el alto coste del proceso de producción de estos biocombustibles es otro de los principales inconvenientes en el desarrollo e implementación de esta tecnología.

La energía solar es la energía procedente del Sol en forma de radiación electromagnética y se aprovecha para la conversión directa en electricidad a través del uso de paneles fotovoltaicos, o para la generación de calor con concentradores solares. El uso de los paneles solares se ha incrementado en los últimos 10 años debido a la reducción del coste de los materiales y al continuo incremento de los precios de los combustibles fósiles (**Figura 1.1.5**), siendo la capacidad global instalada en el 2015 de 227 GW [15]. A pesar de que las eficiencias de conversión han mejorado en los últimos años gracias al desarrollo de nuevos materiales, todavía es necesario alcanzar mayores conversiones en los paneles fotovoltaicos para hacer de esta energía una alternativa competitiva frente a los combustibles fósiles.

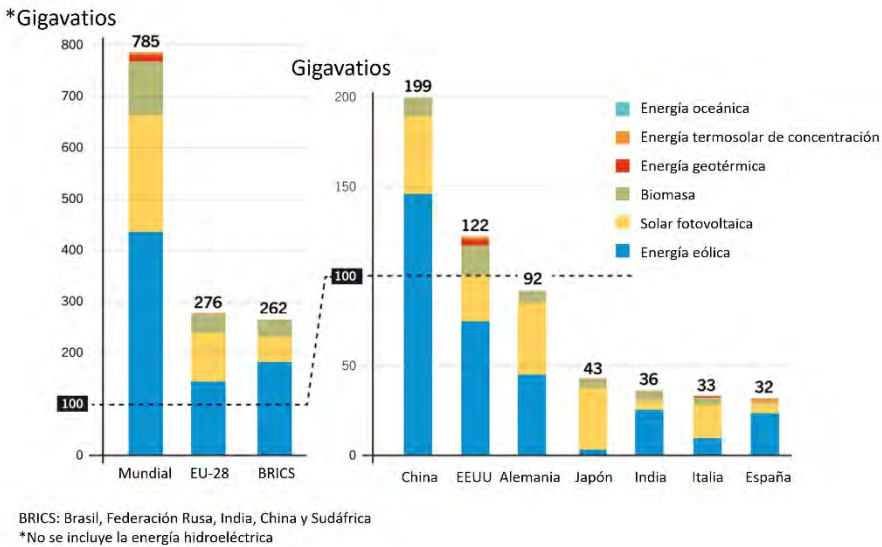


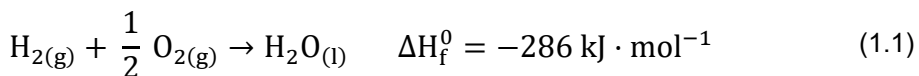
Figura 1.1.5. Capacidad de energía renovable instalada en los principales países industrializados a finales 2015. Adaptada de [15].

Aunque en la actualidad las energías renovables están en auge y la generación de electricidad a partir de recursos renovables está ganando cada vez más mercado, en el futuro serán necesarias tecnologías más eficientes, de bajo coste y completamente sostenibles para poder satisfacer la demanda energética de la sociedad. En este sentido, son muchos los que sostienen la idea de la implantación futura de una “*economía del hidrógeno*”, término que fue acuñado por el electroquímico John Bockris en 1970 [17,18]. No obstante, el H₂ no es una fuente de energía, sino que es un vector energético al igual que el calor o la electricidad. Los vectores energéticos son sustancias o dispositivos que almacenan energía, de tal manera que esta puede ser posteriormente liberada de forma controlada. La diferencia principal entre un vector energético y una fuente de energía yace en que el vector energético debe ser producido y su producción requiere un consumo de energía superior a la que posteriormente se podrá extraer de este vector energético. En consecuencia, para que la “*economía del hidrógeno*” pueda ser una realidad, es preciso que el H₂ se pueda producir a partir de recursos autóctonos, a bajo coste y de manera respetuosa con el medioambiente, y lo que es muy importante que las tecnologías de uso final sean

competitivas tanto técnica como económicamente, ganando cuota de mercado significativa [19–23]. En este sentido, dado que las fuentes de energía renovables son intermitentes, el H₂ podría jugar un papel importante ya que puede utilizarse para almacenar, transportar y utilizar dicha energía cuando sea conveniente.

1.2 El H₂ como vector energético

El hidrógeno (H) es el elemento químico más ligero y más abundante del universo, pero es extremadamente poco abundante en la superficie terrestre en estado libre. En estado combinado, la mayor parte del hidrógeno se encuentra en el agua, y en menor medida en hidrocarburos y otros compuestos orgánicos así como en hidróxidos metálicos [20,24,25]. En condiciones normales, existe como gas diatómico (H₂), es un gas incoloro, inodoro e inflamable. El H₂ presenta un amplio rango de aplicaciones, tales como combustible para cohetes, agente reductor en la industria para prevenir la oxidación y la corrosión, y como reactivo para la producción de amoníaco, metanol o refinado de petróleo. La principal ventaja del H₂ como combustible es que presenta cero emisiones de CO₂, ya que la combustión de H₂ con oxígeno tan solo genera agua y calor, (ecuación (1.1)) [26].



Sin embargo, uno de los principales cuellos de botella que dificulta la implementación del H₂ como vector energético es su almacenamiento; mientras que su calor de combustión por unidad de masa es de 120 MJ·kg⁻¹, un valor mucho más elevado que los 44.5 MJ·kg⁻¹ del petróleo, su calor de combustión por unidad de volumen es de 8960 MJ·m⁻³ frente a los 31170 MJ·m⁻³ del petróleo, ambos en estado líquido [27]. Actualmente, las técnicas de almacenamiento de H₂ más empleadas son la presurización o la licuefacción, las cuales tienen riesgos de seguridad asociados. También se puede almacenar en forma de hidruros metálicos o no metálicos, cuyo principal inconveniente es el elevado peso del sistema de almacenamiento [25].

El H_2 se puede emplear como combustible para generar energía eléctrica mediante pilas de combustible (*fuel cell*). Las denominadas pilas de combustible son dispositivos electroquímicos que pueden convertir continuamente y de forma directa la energía química de un combustible y un oxidante en energía eléctrica. A diferencia de lo que ocurre con las baterías convencionales, las pilas de combustible no almacenan energía, sino que la convierten, así que no están limitadas por su peso sino por la alimentación del H_2 , que actúa como combustible. Por este motivo, la generación *in-situ* y bajo demanda de H_2 a partir de un substrato fácilmente disponible, almacenable y seguro se postula como una solución eficaz para la alimentación de pilas de combustible en aplicaciones portátiles.

Sir William Robert Grove en 1839 fue el primero que descubrió que al combinarse electroquímicamente el H_2 con el oxígeno del aire se formaba agua y se generaba electricidad. Cincuenta años después Ludwig Mond y Charles Langer acuñaron el término Pila de Combustible y construyeron un modelo práctico para producir electricidad. Estos dispositivos presentan elevados rendimientos energéticos al no estar limitados por el Ciclo de Carnot¹. La eficiencia teórica de las pilas de combustible está en torno al 80%, sin embargo, en la actualidad esta tecnología logra unos rendimientos entre el 40-60%, alcanzando hasta un 85% en cogeneración cuando se trata de pilas de alta temperatura (**Figura 1.2.1**) en las que además de electricidad también se aprovecha el calor generado por la propia pila.

Existen diferentes tipos de pilas de combustible dependiendo del electrolito que contengan. En la **Figura 1.2.1** se resumen los diferentes tipos de pilas que existen en la actualidad, así como sus rangos de temperatura de trabajo y los diferentes combustibles de alimentación. Las Pilas de Óxido Sólido (SOFC, *Solid Oxide Fuel Cell*), Carbonatos Fundidos (MCFC, *Molten Carbonate Fuel Cell*) y de Ácido fosfórico (PAFC, *Phosphoric Acid Fuel Cell*) pueden ser alimentadas directamente con H_2 procedente de gas natural, ya que este tipo de pilas trabajan

¹ Ciclo reversible formado por dos transformaciones isoterms y dos adiabáticas, que toma calor de un foco o manantial térmico y cede la parte del mismo no transformado en trabajo a otro foco a temperatura inferior.

a altas temperaturas, lo que ayuda a evitar el envenenamiento del catalizador. Estas pilas se emplean en aplicaciones estacionarias cuando existe una alta demanda de energía (edificios, industria), ya que su potencia de trabajo está entre 1 kW-10 MW (SOFC) y entre 50 kW-10 MW (MCFC). Por otro lado, debido a las altas temperaturas de trabajo, los gases de salida pueden ser empleados en cogeneración incrementando la eficiencia de la pila. Por el contrario, las Pilas de Membrana Polimérica (PEMFC, *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*) o las Alcalinas (AFC, *Alkaline Fuel Cell*) trabajan a temperaturas menores y deben ser alimentadas con H₂ de alta pureza. La potencia generada por este tipo de pilas es menor y en general su uso está destinado a aplicaciones a escala pequeña. A parte de las pilas de combustible de H₂, también existen otros tipos de pila de combustible según el tipo de combinación de combustible y oxidante, donde destacan las de Metanol Directo (DMFC, *Direct Methanol Fuel Cell*), que son similares al tipo PEMFC, pero éstas trabajan a temperaturas ligeramente superiores y se alimentan directamente con metanol [25].

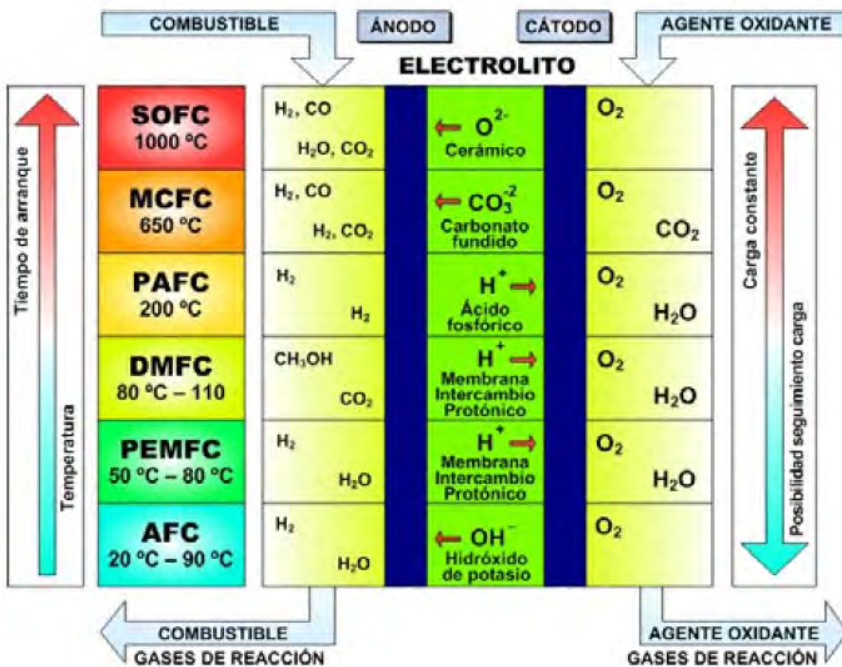


Figura 1.2.1. Diferentes tipos de pilas de combustible comerciales. Extraída de [28].

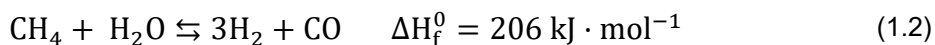
Si bien se han dedicado numerosos esfuerzos en el uso de pilas de combustible de tipo PEMFC para su aplicación en el transporte, su elevado precio debido al uso de platino como catalizador y la dificultad logística de distribuir el H₂ hacen que sean las aplicaciones portátiles (electrónica de consumo) las que en estos momentos están atrayendo la atención del sector productivo. De todos modos, a pesar de las ventajas de las pilas de combustible frente a los métodos convencionales de generación y almacenamiento de electricidad (baterías, generadores diésel, etc.), esta tecnología todavía no es competitiva con los métodos tradicionales en términos del coste del kWh. Por otro lado, en la actualidad el H₂ comercial que emplean este tipo de pilas para la generación de la electricidad se produce a partir de materias primas no renovables, por lo tanto, no se trata de un proceso 100% renovable.

En vista del panorama energético actual, el objetivo es lograr una producción limpia de H₂ a partir de fuentes renovables. Esto será sin duda un aspecto fundamental a la hora de concebir el H₂ como sistema de almacenamiento de energía o vector energético.

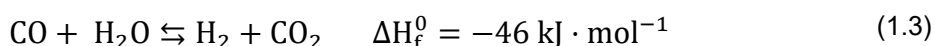
1.3 Métodos de producción de H₂

Del total de H₂ producido, en torno a 60 millones de toneladas en 2009, aproximadamente un 95% se consume como reactivo químico donde se produce, (síntesis de amoníaco) y no como vector energético [29]. Los métodos para la producción de H₂ que existen en la actualidad se pueden clasificar en tres, si atendemos al tipo de proceso empleado: termoquímico/termocatalítico, electroquímico y bioquímico, siendo los métodos termocatalíticos los más desarrollados hasta el momento. En ellos, diversos substratos procedentes de fuentes renovables o no, en presencia de aire y/o agua y un catalizador adecuado con una aportación de energía producen corrientes gaseosas ricas en H₂ [17,23,29–31]. De hecho, el 96% del H₂ producido en la actualidad se obtiene por medio de procesos termocatalíticos, siendo el reformado de gas natural con vapor cuyo componente mayoritario es el metano, el proceso más empleado. Este proceso es bien conocido y la producción de H₂ es barata. A pesar de ello se trata

de un proceso fuertemente endotérmico, y que produce notables emisiones de CO_2 (ecuaciones (1.2) y (1.3)). Tan solo el 4% de la producción comercial de H_2 procede de fuentes renovables vía electrólisis [23,29].



El CO producido (ecuación (1.2)) reacciona con agua (*water gas shift reaction*) dando lugar a la formación de CO_2



Otro de los procesos catalíticos es la gasificación, que puede emplear como fuente de energía la biomasa, es una de las tecnologías más desarrolladas y la cual se espera que sea comercialmente viable en un futuro próximo, presentando unos costes muy atractivos 1.15-2.26 € por kg de H_2 [29].

La electrólisis del agua es una tecnología bien conocida y a partir de la cual se puede obtener una corriente de H_2 de alta pureza (99.9999%). El problema es que esta vía no es rentable si la energía necesaria para llevar a cabo la electrólisis no procede de fuentes renovables. La combinación de energía eólica y electrólisis podría llegar a producir H_2 con un coste alrededor de 4.44-5.42 € por kg de H_2 [29].

Los métodos directos basados en la aportación energética de la luz solar incluyen la termólisis, biofotólisis, la fotoelectrólisis, o la fotocatalisis. Ninguno de ellos alcanza producciones de H_2 tan elevadas como los procesos anteriores, pero la biofotólisis, la fotoelectrólisis y los procesos fotocatalíticos presentan la ventaja que se pueden llevar a cabo a temperatura ambiente.

La termólisis, consiste en la descomposición directa del agua por medio de concentradores solares. El proceso es termodinámicamente desfavorable, ya que a la temperatura de 2200°C solo se alcanza un porcentaje del 25% de disociación y es necesario separar el oxígeno para evitar una mezcla explosiva. Además,

existen muchas pérdidas por radiación y problemas con los materiales empleados para la construcción del reactor originados por las altas temperaturas de trabajo. Debido a esto, el interés por esta técnica está siendo remplazada por el desarrollo de ciclos termoquímicos solares en los que las temperaturas de trabajo son más bajas; además el H₂ y el oxígeno se forman en pasos diferentes, así que no es necesaria una separación de los mismos a altas temperaturas [29].

Otro proceso que hace uso de la energía solar es la fotoelectrólisis, en la que se combina el uso de la luz solar y la electricidad. La diferencia principal con la electrólisis es que uno de los electrodos metálicos se sustituye por un electrodo semiconductor.

Otra alternativa es la producción biológica de H₂ mediante la biofotólisis, en la que ciertas algas verdes y cianobacterias pueden producir H₂ al descomponer el agua cuando se exponen a una fuente de luz, por ejemplo el Sol [29].

La fotocatalisis del agua bajo la radiación solar, empleando un catalizador, permite obtener H₂ a temperatura ambiente. Cabe destacar que los requerimientos energéticos para llevar a cabo la fotólisis del agua implican una $\Delta G^\circ > 237 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, o lo que es lo mismo, 2.46 eV (1 eV = $96.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). En definitiva, esta cantidad de energía corresponde a los fotones de longitudes de onda entre 500 nm y 1100 nm [32–34]. Afortunadamente para la vida en el planeta el agua no absorbe la radiación a estas longitudes de onda; para llevar a cabo la rotura del enlace O-H es necesario aplicar una energía en torno a $500 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, lo que implica longitudes de onda de 250 nm o inferiores. Estas longitudes de onda no alcanzan la superficie terrestre en cantidades significativas [35], por lo que se requiere el uso de un fotocatalizador. La principal ventaja de este proceso frente a la fotoelectrólisis es que es más simple y más barata tanto en lo que respecta a su desarrollo como a su uso. En los últimos años, la fotocatalisis destaca como una de las alternativas más prometedoras a los procesos convencionales para la producción H₂ de forma limpia y mediante recursos renovables, como veremos más adelante en el apartado 1.4.

Por otro lado, el aprovechamiento de la biomasa para la producción de H₂ también está considerado como uno de los procesos claves para llevar a cabo la transición desde la actual producción de H₂ a partir de recursos no renovables hacia la futura

producción de H₂ a partir de fuentes renovables de una manera sostenible y eficiente. Su empleo permite obtener un balance neto de emisiones de dióxido de carbono, ya que se genera una cantidad equivalente que es consumida durante el proceso de formación de biomasa.

Así pues, el H₂ es un vector energético muy versátil y que puede ser obtenido a partir de un amplio rango de recursos naturales empleando diferentes tecnologías las cuales se resumen en la **Figura 1.3.1**.

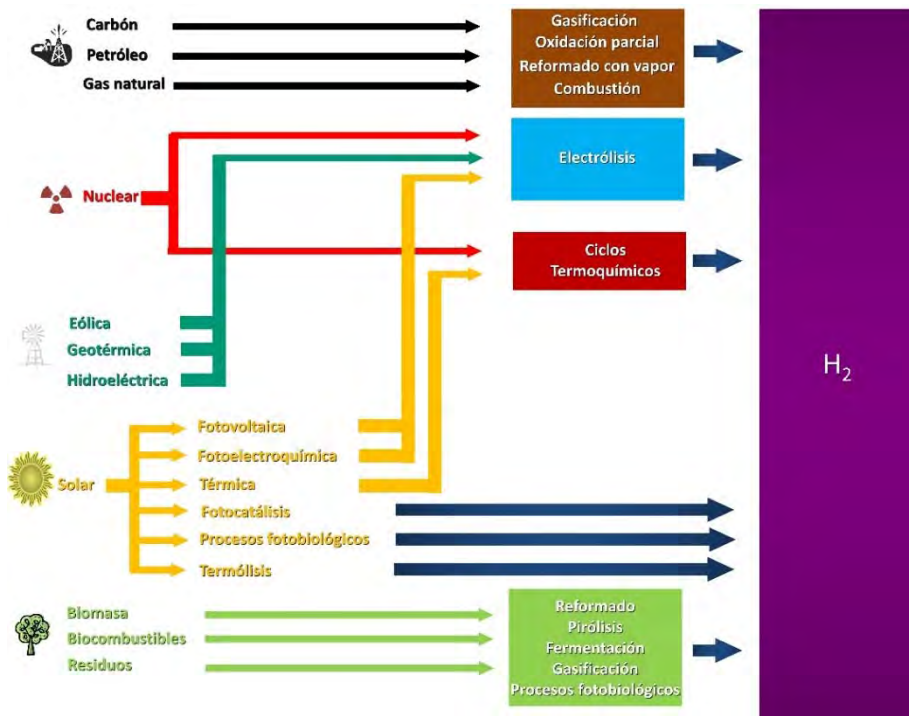


Figura 1.3.1. Rutas y fuentes de energía para la producción de H₂. Adaptada de [25,36].

1.4 Fotocatálisis

En los últimos años se ha incentivado el desarrollo de tecnologías para la producción de H₂ completamente renovable. Entre estas tecnologías, la producción fotocatalítica de H₂ a partir de agua y/o biocombustibles usando la radiación solar como fuente de energía y un semiconductor como catalizador está

entre las más prometedoras [33,34,37–39], tal como ya se ha mencionado en el anterior apartado.

1.4.1 Fundamentos teóricos

La IUPAC define la fotocatalisis como *“el cambio en la velocidad de una reacción química o al inicio de la misma, bajo la acción de radiación ultravioleta, visible o infrarroja, en presencia de una sustancia (fotocatalizador) que absorbe la luz y está implicada en la transformación química de los reactivos”* [40]. La diferencia que existe entre la fotocatalisis y la catalisis convencional está en el modo de activación del catalizador, en el primer caso se trata de una activación mediante fotones y en el segundo caso se trata de una activación térmica, es decir, en la fotocatalisis se sustituye la energía térmica por energía lumínica.

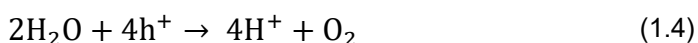
El principal interés de la fotocatalisis radica en ser una tecnología sostenible debido a la posibilidad de utilizar la radiación solar como fuente primaria de energía. La fotocatalisis en fase heterogénea (el fotocatalizador es un sólido y el medio de reacción es líquido o gaseoso) despierta una mayor atención, debido a la facilidad que presenta para llevar a cabo procesos en continuo y la no necesidad de incorporar procesos de separación entre reactivos/productos y el catalizador. La fotocatalisis en fase heterogénea ya se aplica en la eliminación de contaminantes atmosféricos y en aguas y en la actualidad presenta un especial interés en la generación de H_2 a partir de la descomposición fotocatalítica del agua empleando la radiación solar como fuente de energía.

Fujishima y Honda en 1972, fueron los primeros en obtener H_2 a partir de la descomposición del agua en presencia de un semiconductor irradiado. Para realizar dicha descomposición utilizaron una celda electroquímica con un electrodo de TiO_2 conectado a un electrodo de platino a través de un circuito externo, y observaron que cuando el electrodo de TiO_2 era expuesto a la luz ultravioleta se creaba una corriente desde el electrodo del TiO_2 al del platino, debido a la formación de los pares electrón-hueco (e^-h^+) [41]. Tras este descubrimiento, la fotocatalisis heterogénea se presentó como una alternativa prometedora para el desarrollo de nuevas reacciones catalíticas activadas por

luz, ya que presenta ventajas como son su sencillez conceptual y el bajo coste, aunque también tiene ciertos inconvenientes tales como su bajo rendimiento, materiales no suficientemente desarrollados y facilidad para que ocurra la reacción inversa.

En este sentido ha surgido un creciente interés en el desarrollo de nuevos materiales que mejoren la eficiencia del proceso, capaces de absorber eficientemente la energía solar en el rango del UVA-visible y que posteriormente rompan la molécula a través de una ruta indirecta. En el caso de la fotodescomposición del agua el mecanismo de fotocátalisis involucra cinco procesos principales, los cuales se describen a continuación [32,33]:

- I. Fotogeneración de pares de portadores de carga electrones (e^-) y huecos (h^+) en un semiconductor, cuando este es estimulado con fotones de energía igual o superior a la de su ancho de banda de energía prohibida (E_g , *electronic band gap*), o lo que es lo mismo, la diferencia de energía que hay entre la banda de conducción (BC) y la banda de valencia (BV), ($h\nu \geq E_g$). Dicha fotoestimulación promueve que un e^- de la BV se excite y pase a la BC, generándose un h^+ en la BV. Este proceso ocurre en una escala de femtosegundos.
- II. Los electrones y los huecos que no sufren recombinación (escala de nanosegundos) migran hacia la superficie del semiconductor (escala de picosegundos), para dar lugar a reacciones de transferencia electrónica.
- III. Reacción de oxidación (escala de segundos): los huecos fotogenerados en la BV oxidan el H_2O adsorbida en la superficie del semiconductor generando H^+ (ecuación (1.4)):



- IV. Reacción de reducción (escala de microsegundos): los iones H^+ adsorbidos en la superficie del semiconductor son reducidos por los electrones fotogenerados en la BC para generar H_2 molecular (ecuación (1.5)):



V. Desorción de los productos de la superficie del catalizador.

Estas etapas se representan de forma esquemática en la **Figura 1.4.1**.

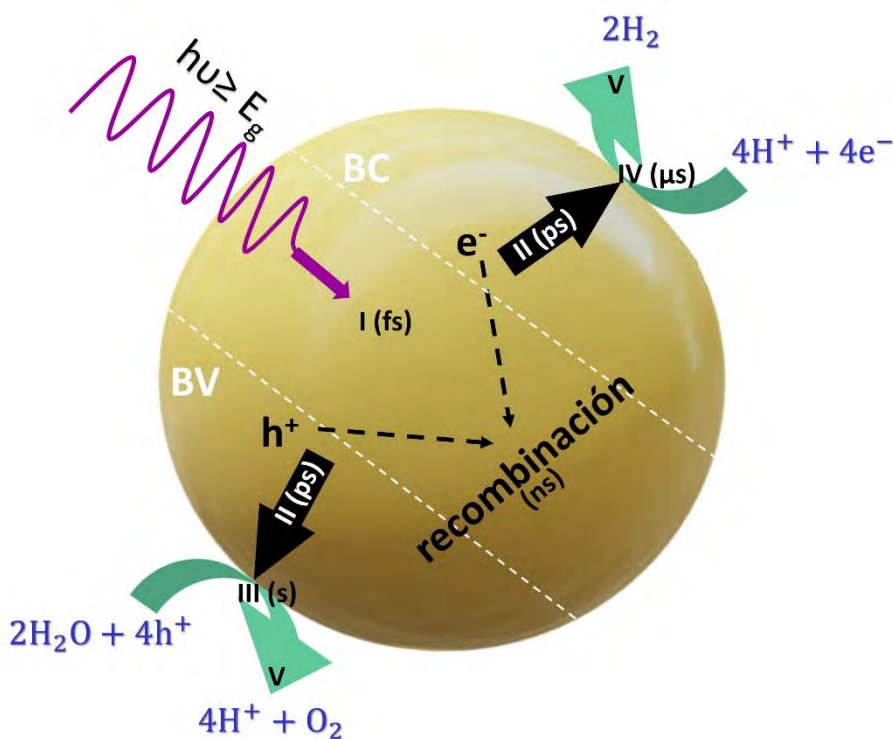


Figura 1.4.1. Esquema de la fotocatalisis del agua sobre semiconductores fotocatalíticos. El proceso implica cinco pasos: (I) absorción de los fotones, dando lugar a la generación de pares ($\text{e}^- \text{h}^+$), en el semiconductor; (II) separación de las cargas, (III-IV) proceso redox, y (V) desorción de los productos de la superficie del catalizador. Adaptada de [32,33,42,43].

Para alcanzar la disociación completa del agua, los requerimientos energéticos implican que la parte inferior de la BC del semiconductor debe localizarse en un potencial más negativo que el potencial de reducción del H^+/H_2 (0 V vs NHE *Normal Hydrogen Electrode*, a $\text{pH}=0$), mientras que la parte inferior de la BV debe localizarse en un potencial más positivo que el potencial de oxidación $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$

(1.23 V vs NHE a pH=0) [33,44], o H^+/H_2 (-0.41 V vs NHE *Normal Hydrogen Electrode*, a pH=7) y O_2/H_2O (0.82 V vs NHE a pH=7) [45], tal y como se esquematiza en la **Figura 1.4.2**.

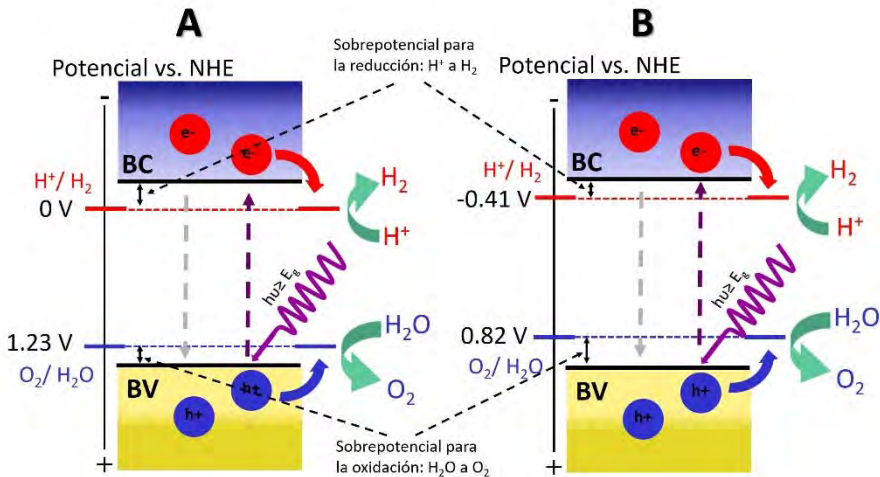


Figura 1.4.2. Requerimientos energéticos para la completa disociación del H_2O . El esquema muestra el requerimiento mínimo de energía para este proceso (líneas punteadas). (A) a pH=0. (B) a pH=7. Adaptada de [33,44,46].

En base a lo explicado hasta ahora, la reacción de disociación del agua solo se produce si la energía del fotón es igual o superior a 1.23 eV. Sin embargo, en la práctica es necesario aportar una mayor cantidad de energía, ya que aparte de la estructura del catalizador también hay que superar una barrera de activación en el proceso de transferencia de carga entre el fotocatalizador y las moléculas de agua, lo que conduce a un gasto energético adicional (transporte del electrón-hueco, pérdidas cinéticas, procesos de recombinación) asociado a la conversión de la energía solar. Como consecuencia de estas pérdidas de energía, para llevar a cabo el proceso fotocatalítico será necesario trabajar con semiconductores que presenten valores de ancho de banda prohibida superiores al teórico (1.23 eV), entre 2.0-2.2 eV, siendo entonces la estructura electrónica el parámetro que nos indica la capacidad del catalizador para captar la luz [37]. En la **Figura 1.4.3** se muestran las posiciones de las bandas de diferentes materiales semiconductores

con respecto al potencial (NHE a pH= 0) para la reacción oxidación-reducción del agua. Los semiconductores tales como ZnS, TiO₂ (anatasa, rutilo y brookita), SiC, KTaO₃, o SrTiO₃ absorben radiación en el rango del UV ($E_g \geq 3.0$ eV), que corresponde con una longitud de onda menor o igual a 410 nm, por lo que cumplen los requerimientos termodinámicos necesarios para llevar a cabo la descomposición fotocatalítica del agua. Otros materiales como el CdS, GaP o TaON tienen un *band gap* menor ($E_g < 3.0$ eV) y pueden trabajar en el rango visible, lo que ocurre es que no son estables. El semiconductor ideal para un proceso fotocatalítico debe ser químicamente estable, no tóxico, resistente a la corrosión, fácil de sintetizar y de bajo coste de producción [32,33,37,47].

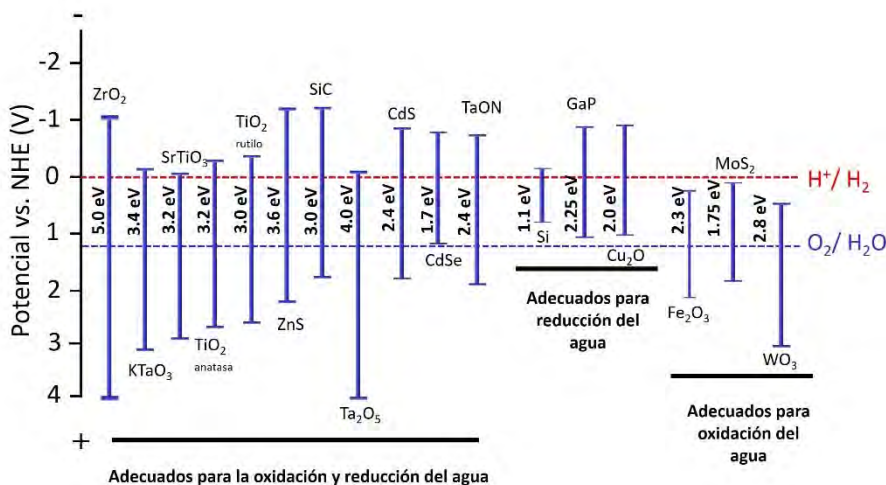


Figura 1.4.3. Energías de ancho de banda prohibida y posiciones relativas de diferentes fotocatalizadores con respecto a los potenciales (NHE a pH=0) para las reacciones de oxidación/reducción del agua. Adaptada de [32,33,37,45,47].

1.4.2 Potenciales fotocatalizadores para la generación de H₂

A día de hoy, se ha estudiado un amplio rango de semiconductores como fotocatalizadores para la generación de H₂ mediante la fotocatalisis del agua. Típicamente son óxidos metálicos, sulfuros metálicos, oxisulfuros o oxinitruros, entre otros. La mayoría de los óxidos metálicos, sulfuros, y nitruros contienen cationes metálicos con configuración d^0 (Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺ y W⁶⁺) y d^{10} (Zn²⁺,

Cd^{2+} , In^{3+} , Ga^{3+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} y Sb^{5+}). La parte inferior de la BC de los óxidos metálicos con una configuración electrónica d^0 está constituida principalmente por orbitales d vacíos de los metales de transición, mientras que en los óxidos con una configuración electrónica d^{10} la BC está compuesta de orbitales híbridos s y p . Por su parte, la BV correspondiente al O está compuesta por orbitales $2p$ [33,37,48–50]. La BV de los sulfuros metálicos, nitruros metálicos y oxinitruros está formada por los orbitales $3p$ (S), $2p$ (N) y $2p$ (O)- $2p$ (N) respectivamente. En la BV de algunos óxidos metálicos y sulfuros también contribuyen los metales, [Cu $3d$] en Cu^+ , [Ag $4d$] en Ag^+ , [Pb $6s$] en Pb^{2+} , [Bi $6s$] en Bi^{3+} , y [Sn $5s$] en Sn^{2+} . Los elementos alcalinos tales como Li, Na, K, Rb o Cs, los alcalinotérreos como Mg, Ca, Sr, Ba, y las tierras raras como el La son componentes electrónicos y estructurales importantes en muchos semiconductores, (ej. SrTaO_2N , LaTiO_2N), aunque estos cationes no están directamente involucrados en la formación de las bandas [33]. Algunos cationes de metales de transición como el Cr^{3+} , Ni^{2+} y Rh^{3+} , con orbitales d parcialmente llenos, se utilizan para introducir impurezas o como dopantes para modificar/reducir el *band gap* para una mayor absorción de la luz visible [33].

La mayoría de los óxidos metálicos binarios semiconductores con una configuración electrónica d^0 y d^{10} tales como TiO_2 , ZnO , ZrO_2 y Ta_2O_5 , son fotocatalizadores activos bajo la radiación UV. De estos, el TiO_2 satisface la totalidad de los criterios para llevar a cabo la generación fotocatalítica de H_2 puesto que además de presentar un *band gap* adecuado, se trata de un material disponible que presenta una elevada estabilidad química, no es tóxico y su coste es bajo. Sin embargo, tan solo ~4-5% de la radiación solar que alcanza la superficie de la Tierra corresponde a la radiación UV, siendo la luz visible aproximadamente un 43% de radiación solar que llega a nuestra superficie. La radiación infrarroja cercana (NIR) y la infrarroja (IR) también están presentes en el espectro solar, y corresponden ~50% del total. En la **Figura 1.4.4** se muestra el espectro solar medido en la superficie de la Tierra [51].

En las últimas décadas, se han llevado a cabo numerosos esfuerzos para mejorar la actividad fotocatalítica del TiO_2 , incluyendo el uso de dopantes con metales

tales como hierro, cobre, platino, o paladio entre otros, o con no metales tales como nitrógeno, carbono, y azufre. En ambos casos el objetivo es disminuir el *band gap*, por medio de la introducción de nuevos niveles de energía por debajo de la banda de conducción (dopaje con metales), o por la aparición de altos niveles de energía HOMO sobre la banda de valencia (dopaje con no metales) [51]. Paralelamente, también se han desarrollado otros materiales semiconductores, tales como nitruros (C_3N_4), oxinitruros ($TaON$, $LaTiO_2N$) y algunos sulfuros metálicos (CdS) con un *band gap* menor ($E_g < 3\text{ eV}$), lo cual hace que sean activos bajo la radiación visible. Sin embargo, los procesos bajo este rango visible generalmente tienen una menor fotoactividad comparada con la del TiO_2 bajo la radiación UV y, además, la estabilidad de estos catalizadores no es muy elevada, si se compara con la del TiO_2 .

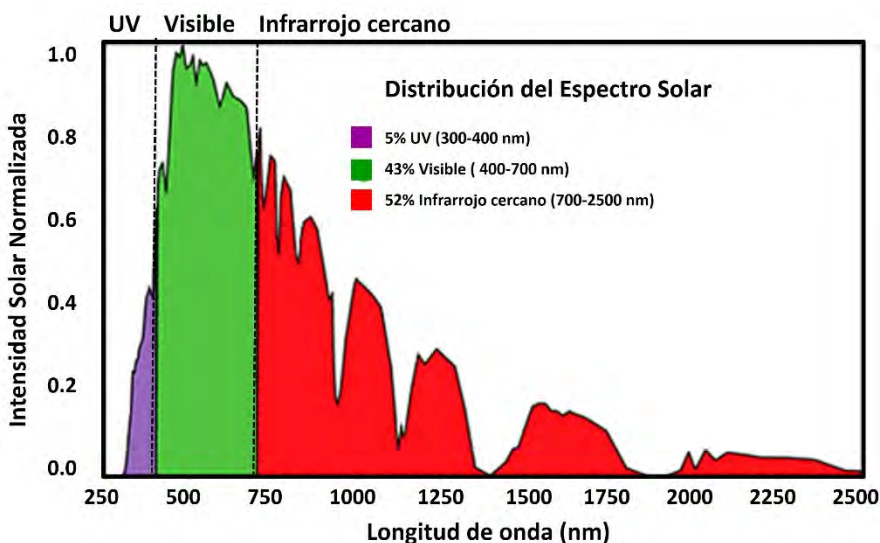


Figura 1.4.4. Espectro solar en la superficie de la Tierra, mostrando la distribución de la energía solar entre UV, visible y la región infrarroja. Adaptada de [51].

1.5 Producción de H₂ empleando TiO₂ bajo radiación UV-visible

El TiO₂, como ya se ha indicado, es un semiconductor fotocatalítico que ha sido ampliamente estudiado en numerosas reacciones de fotocatalisis en fase heterogénea, en las que se han llevado a cabo múltiples procesos de degradación o transformación, por ejemplo en procesos de oxidación avanzada, tecnologías de reducción incluyendo la producción de H₂, la degradación de tintes y las aplicaciones electroquímicas [39,41,44,52–59]. En los últimos años se ha hecho un gran esfuerzo para medir las velocidades de reacción y tratar de entender el mecanismo de reacción de la fotocatalisis.

1.5.1 Estructura cristalina y estructura física del TiO₂

El TiO₂ presenta varias fases polimórficas naturales y artificiales, las naturales son la anatasa ($E_g = 3.2\text{-}3.4$ eV), el rutilo ($E_g = 3.0$ eV), la brookita ($E_g = 3.1\text{-}3.3$ eV) [60,61] y el TiO₂-(B), también llamada la cuarta fase polimórfica natural [62]. De acuerdo a su *band gap* la anatasa puede ser excitada solo bajo radiación UV, mientras que el rutilo o la brookita también extienden su respuesta bajo el rango visible. La fase rutilo es la más estable termodinámicamente, mientras que la anatasa y la brookita son fases metaestables a bajas temperaturas [63]. Desde el punto de vista estructural la celda unitaria de estas estructuras se puede describir en términos de cadenas de octaedros de TiO₆, donde cada ion Ti⁴⁺ está rodeado por un octaedro de aniones de O²⁻ (**Figura 1.5.1**) [64,65].

La celda unitaria del rutilo presenta una estructura tetragonal y grupo espacial P4₂/mnm ($a = 4.5937$ Å, $c = 2.9587$ Å, $Z = 2$) en el que dos vértices opuestos de cada octaedro se comparten para formar cadenas lineales a lo largo del eje c (dirección [001]). Al igual que el rutilo, la celda unidad de la anatasa también presenta una estructura tetragonal con un grupo espacial I4₁/amb ($a = 3.7845$ Å, $c = 9.5143$ Å, $Z = 4$) y comparten los vértices del octaedro. En el caso de la brookita, su celda unidad tiene una estructura ortorrómbica y cada TiO₆ comparte tres bordes con el octaedro contiguo y su grupo espacial Pcab, ($a = 5.4558$ Å, $b =$

9.1819 Å, $c = 5.1429$ Å, $Z=8$) con octaedros distorsionados paralelos al eje c (**Figura 1.5.1**) [61,64,66–68].

La fase polimórfica, el tamaño, la cristalinidad y el área superficial de TiO_2 son parámetros que dependen de los métodos de síntesis y temperatura de calcinación. En general la anatasa se puede obtener mediante el método de síntesis sol-gel a bajas temperaturas de calcinación, alrededor de 400°C , mientras que la formación del rutilo ocurre a mayores temperaturas, sobre los 600°C [63]. Estas fases también se pueden sintetizar a través de procesos hidrotermales a temperaturas inferiores, a unos 200°C [60,69]. La estabilidad térmica de la anatasa y de la brookita, y el inicio de su transición de fase al rutilo está influenciada por el método síntesis, pero tanto la anatasa como la brookita se transforman a rutilo aumentando la temperatura ya que esta última, como ya se ha dicho, es la fase termodinámicamente más estable [63,68,70].

Debido a las diferencias cristalográficas, la anatasa y el rutilo tienen diferente estructura de bandas electrónicas, lo que influye en la velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco y en su actividad fotocatalítica. La banda de valencia del TiO_2 está constituida por los orbitales O $2p$ ($1s^2 2s^2 2p^4$) y la banda de conducción está formada por los orbitales Ti $3d$ ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$) [39,63,66,70]; en la **Figura 1.5.2** se representa la estructura electrónica del TiO_2 . A pesar de que la anatasa posee un mayor *band gap*, este es indirecto, lo que hace que los procesos de recombinación sean más lentos, siendo la velocidad de recombinación del rutilo (*band gap* directo) entre uno y tres órdenes de magnitud mayor que la de la anatasa (véase **Figura 1.5.3**). Consecuentemente, a menores velocidades de recombinación mayor número de portadores de carga disponibles para participar en la reacción [50,61,66,70–73]. La anatasa y el rutilo son las fases polimórficas del TiO_2 más estudiadas en las reacciones de fotocatálisis. Hasta ahora, solo se han publicado un número limitado de estudios que emplean la fase brookita como fotocatalizador, esto se debe principalmente a la dificultad que supone sintetizar esta fase pura [57,67,74]. La fase brookita es un semiconductor que presenta al igual que la anatasa un *band gap* indirecto y muestra actividades fotocatalíticas similares a la anatasa en muchas reacciones [57,75,76].

Sin embargo, la eficiencia del proceso fotocatalítico cuando únicamente se trabaja con cualquiera de las fases de TiO_2 descritas es baja, debido a la rápida recombinación de los pares electrón-hueco generados, a la velocidad con la que ocurre la reacción inversa entre el H_2 y el O_2 para dar H_2O , y el sobrepotencial que se genera entre la superficie del TiO_2 y los reactivos para dar lugar a la formación de H_2 . Además, con vistas a una aplicación industrial bajo la radiación solar directa, este material presenta una gran desventaja ya que su rango de absorción se encuentra en la región ultravioleta cercano (UVA). Debido a esto, en las últimas décadas se ha trabajado en el desarrollo de diferentes estrategias con el objetivo de mejorar la actividad fotocatalítica del TiO_2 , y entre ellas destacan las modificaciones morfológicas, los efectos sinérgicos de las mezclas de fases, o la funcionalización de la superficie del TiO_2 con co-catalizadores. Asimismo, el desarrollo de materiales que presentan una estructura tridimensionalmente ordenada [77] en combinación con alguna de las anteriores estrategias se presenta como una alternativa prometedora para aumentar el rendimiento del proceso hacia la producción de H_2 . Todo ello será discutido en las secciones siguientes.

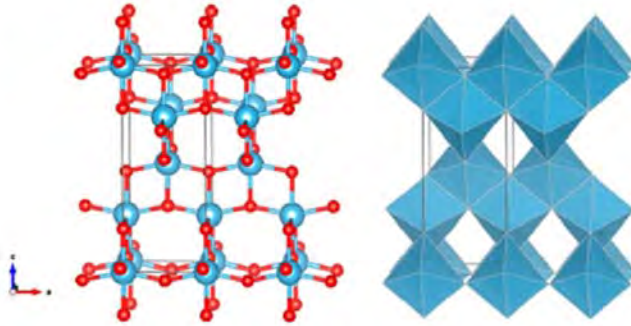
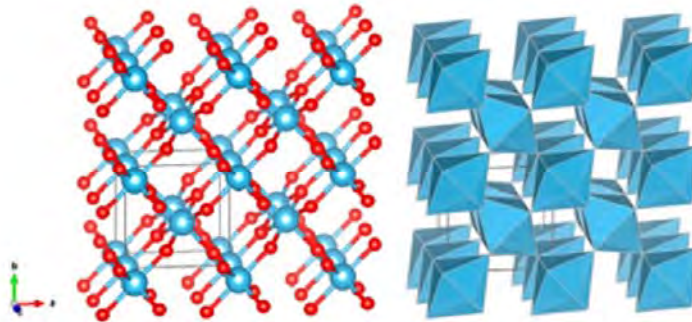
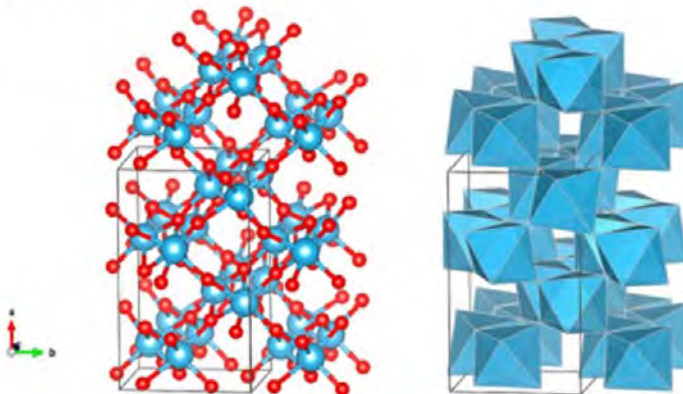
(A) Anatasa**(B) Rutilo****(C) Brookita**

Figura 1.5.1. Estructura cristalina de la fase anatasa (A), rutilo (B) y brookita (C). En los octaedros (TiO_6) se muestran los átomos de oxígeno en color rojo, y los átomos de titanio en color azul. Extraída de [61].

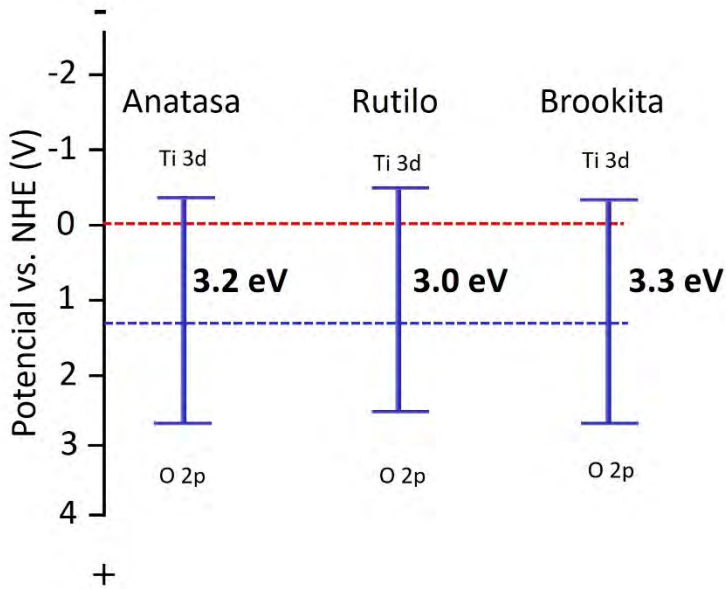


Figura 1.5.2. Esquema, estructura de bandas electrónicas de la fase anatasa, rutilo y brookita a pH= 0. Adaptada de [39].

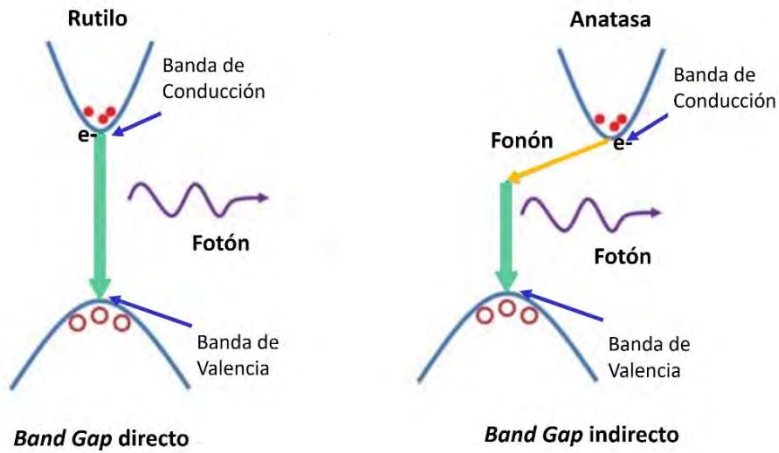


Figura 1.5.3. Comparación de los procesos de recombinación de las pares electrón-hueco fotogenerados en el TiO₂. *Band gap* directo (fase rutilo) y *band gap* indirecto (fase anatasa). Adaptada de [66].

1.6 Estrategias para mejorar la actividad fotocatalítica del TiO₂

Bajo este escenario, las limitaciones que presenta el TiO₂ pueden ser superadas empleando diferentes estrategias, tales como: (1) modificar las propiedades físicas y químicas incrementando su área superficial, porosidad o cristalinidad, (2) usar diferentes proporciones de mezclas de fases (ej. anatasa/rutilo), (3) adicionar a los reactivos agentes donadores de electrones (ej. alcoholes/bioalcoholes), (4) funcionalizar la superficie del semiconductor con co-catalizadores, tales como nanopartículas de metales (ej. Au, Pd, Pt, Ni, Cu, Ru) o un segundo semiconductor (ej. NiO, CuO o RuO₂), y/o (5) emplear materiales con estructuras ordenadas tridimensionalmente, como los ópalos inversos de TiO₂. Las estrategias 1-3 serán descritas en esta sección y las estrategias 4 y 5, que tienen por objetivo disminuir *el band gap* o incrementar la absorción bajo el espectro visible y disminuir las recombinaciones de los pares electrón-hueco, serán descritas en las secciones 1.7 y 1.8, respectivamente.

1.6.1 Modificaciones morfológicas del TiO₂

En los últimos años el control de las formas (*nanoshapes*) de las nanopartículas (NPs) de TiO₂ ha atraído la atención de la comunidad científica, puesto que lograr formas que expongan los planos cristalográficos más reactivos para llevar a cabo la disociación del agua mejoraría el rendimiento de la reacción. Dado que una de las principales propiedades de las NPs de TiO₂ y en general de cualquier semiconductor nanoestructurado es su elevada relación superficie/volumen, y que las reacciones de fotocátalisis se inician tras la adsorción de las especies sobre el semiconductor, conseguir una elevada superficie expuesta con una forma determinada que exponga el plano cristalográfico más reactivo nos asegura una mayor densidad de centros activos expuestos [62,65,78]. Entre estas formas desarrolladas podemos destacar los nanohilos (*nanowires*) los nanotubos (*nanotubes*) o las nanobarras (*nanorods*) como sistemas en una dimensión (1D), y las nanocapas (*nanolayers* o *nanosheets*) como sistemas en dos dimensiones (2D) [65,79–83]. Se ha demostrado que los *nanotubes* y *nanowires* comparados

con las NPs esféricas mejoran la separación de las cargas incrementando la eficiencia del catalizador casi el doble [37].

Bajo condiciones de equilibrio tanto la anatasa natural como la sintética exponen preferencialmente el plano (101) ya que es el plano que presenta una mayor estabilidad termodinámica ($0.90 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ para (001), $0.53 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ para (100), $0.44 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ para (101)), siendo a su vez la menos reactiva. Así que sintetizar anatasa que exponga preferencialmente el plano (001) ha despertado un gran interés dentro de la comunidad científica [84]. Yang *et al.* sintetizaron cristales con la cara (001) expuesta preferencialmente, usando ácido fluorhídrico (HF) [85]. En el caso de los nanocristales de rutilo, las caras preferencialmente expuestas son la (100) y la (110), siendo la cara más activa para la oxidación fotoelectroquímica del agua la cara (100) [86]. El empleo de HF en la síntesis hidrotérmica para llevar a cabo la modificación de la morfología es un gran problema medioambiental, por lo que buscar métodos alternativos para lograr estas modificaciones es aconsejable.

Al igual que la *nanoshape* o la orientación cristalográfica, el tamaño de partícula es otro parámetro a estudiar. Xu *et al.* estudiaron la degradación del azul de metileno empleando diferentes tamaños de NPs de TiO_2 (fase anatasa) entre el rango de 30 nm a 50 μm y encontraron que el tamaño óptimo de NPs era de 30 nm [87], en cambio Nadeem *et al.* compararon la actividad entre micro y nano partículas de TiO_2 para el sistema Au/ TiO_2 (fase anatasa) hacia la producción de H_2 [88] y encontraron que los resultados eran similares al normalizarlos por área expuesta.

1.6.2 Sinergias usando mezclas de diferentes fases polimórficas de TiO_2

La mezcla de fases, generalmente anatasa-rutilo y brookita-rutilo, ha demostrado que incrementa la actividad del fotocatalizador debido a la formación de una heterounión estable para separar con eficacia los pares electrón-hueco generados, si se compara con el empleo de la fase anatasa o rutilo puras [89,90]. Generalmente los semiconductores presentan tres tipos de heterouniones diferentes, ya sea con otros semiconductores o cuando existen mezclas de fases

de un mismo semiconductor (**Figura 1.6.1**). Las heterouniones Tipo I y Tipo II se caracterizan porque los electrones pueden ser inyectados en un material con una posición de banda de conducción más positiva y los huecos se transfieren a un material con una posición de banda de valencia más negativa. Es decir, los electrones y los huecos se transfieren en direcciones opuestas, de este modo se produce una separación de carga estratificada, lo cual también se conoce como *Z-scheme* directo. Sin embargo, en la Tipo III los electrones y los huecos se transfieren al otro material sin que se produzca una separación de carga escalonada [91]. Para los sistemas anatasa/rutilo existe una cierta controversia, tradicionalmente se ha considerado que la banda de conducción de la anatasa se sitúa en una posición más negativa que la del rutilo (~ 0.2 eV), lo que corresponde con una heterounión Tipo I. Sin embargo, estudios recientes han puesto de manifiesto que la función de trabajo² del rutilo es ~ 0.2 eV menor que la de la anatasa, colocando la BC de la anatasa 0.2 eV por debajo de la del rutilo (heterounión Tipo II), y haciendo que los electrones fluyan de la BC del rutilo a la BC de la anatasa. Con el objetivo de clarificar que tipo de alineación se produce en los sistemas anatasa/rutilo Scanlon *et al.* propusieron un modelo basado en la teoría y los resultados experimentales, y concluyeron que los electrones fotogenerados del rutilo fluyen de la BC de este a la BC de la anatasa a través de una heterounión Tipo II (**Figura 1.6.1**), mientras que los huecos que se forman se mueven desde la banda de valencia de la anatasa al rutilo [92].

² En física del estado sólido representa el trabajo necesario para arrancar un electrón desde la superficie del material al vacío con energía cinética nula.

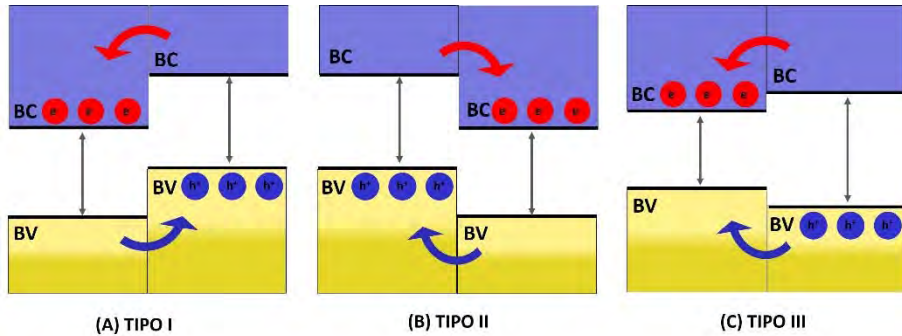
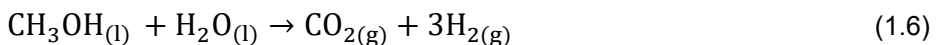


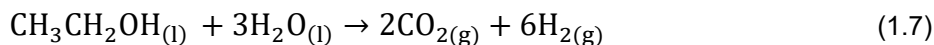
Figura 1.6.1. Mecanismos propuestos para la heterounión de diferentes semiconductores o diferentes fases. (A) Tipo I. (B) Tipo II (mecanismo de alineación de bandas propuesto por Scanlon *et al.* para los sistemas anatasa/rutilo). (C) Tipo III. Adaptada de [91,92].

Los materiales AEROXIDE® TiO₂ P25 o AEROXIDE® TiO₂ P90 fabricados por Evonik Degussa Co. según especificaciones del fabricante están compuestos por un ~75% de fase anatasa y un ~25% de fase rutilo, el tamaño medio de las NPs es de ~21 nm (P25) y ~14 nm (P90) y el área superficial específica (BET) es de 50±15 m²·g⁻¹ (P25) y 90±20 m²·g⁻¹ (P90) [93]. Este material semiconductor comercial se ha convertido en un referente en la investigación por su elevada actividad fotocatalítica, reproducibilidad y disponibilidad, que suele atribuirse a la mezcla anatasa/rutilo.

1.6.3 Adición de agentes donadores de electrones

Dado que la producción de oxígeno simultánea con la producción de H₂ no suele ser el objetivo principal de la disociación fotocatalítica de las moléculas de agua, se han planteado alternativas para la semirreacción de oxidación. Entre ellas, la producción fotocatalítica de H₂ a partir de agua y de productos derivados de la biomasa, denominados agentes donadores de electrones, se presenta como un método atractivo para la producción de H₂ [94]. Las ecuaciones, (1.6) y (1.7) representan las reacciones globales del proceso empleando metanol y etanol como agentes donadores de electrones, un proceso conocido también como fotorreformado:





Para un mismo sistema fotocatalítico, la adición de estos agentes donadores de electrones al agua incrementa la producción de H_2 en varios órdenes de magnitud. Esto se debe a la supresión de la recombinación de los pares electrón-hueco, ya que estas moléculas “consumen” de forma irreversible los huecos generados en la banda de valencia durante el proceso de oxidación de las mismas [70,71]. Además estos compuestos son más fácilmente oxidables ya que su potencial de oxidación es más negativo que el del agua (véase **Tabla 1.1**); en definitiva son una fuente adicional de protones para la producción de H_2 [39].

Tabla 1.1. Algunas semirreacciones de oxidación con sus correspondientes potenciales. Extraída de [39].

	Reacción	$E_{\text{Oxd}}^0/\text{V vs. NHE}$ (pH= 0)
1	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{h}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}^+$	-0.12
2	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{h}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^+$	-0.12
3	$\text{HCHO} + \text{H}_2\text{O} + 4\text{h}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}^+$	-0.07
4	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O} + 24\text{h}^+ \rightarrow 6\text{CO}_2 + 24\text{H}^+$	-0.01
5	$\text{H}_2 + 2\text{h}^+ \rightarrow 2\text{H}^+$	0.00
6	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + 6\text{h}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+$	0.03
7	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} + 12\text{h}^+ \rightarrow 2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+$	0.08
8	$2\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{h}^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+$	0.12
9	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 8\text{h}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 8\text{H}^+$	0.17
10	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{h}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{H}^+$	0.19
11	$\text{H}_2\text{O} + 2\text{h}^+ \rightarrow 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	1.23

Entre las moléculas más empleadas para llevar a cabo este tipo de reacciones de producción de H_2 destacan el metanol, etanol, etilenglicol, glicerol e isopropanol, siendo el etanol el más prometedor por la seguridad en su manejo y transporte, además de su amplia disponibilidad (bioetanol) y miscibilidad en agua en cualquier proporción [39]. Aunque existen numerosos trabajos científicos acerca del uso de alcoholes en procesos fotocatalíticos para generar H_2 , solo unos pocos estudian sistemáticamente el efecto de las concentraciones de estos

alcoholes y sus efectos en la producción de H₂ [52,53,95], lo que motiva a llevar a cabo una investigación en detalle.

1.7 Modificación de la superficie de TiO₂: co-catalizadores

En las secciones anteriores se han descrito diferentes estrategias para mejorar la producción de H₂ empleando TiO₂ como catalizador, pero todas ellas requieren como fuente de energía la radiación UV. Las modificaciones o estrategias que se describirán en esta sección tienen como objetivo incrementar la fotorrespuesta del catalizador bajo la radiación visible, y en consecuencia lograr una mayor producción de H₂.

Se han empleado como co-catalizadores, para la producción de H₂ bajo radiación UV-visible o incluso bajo radiación solar, nanopartículas de metales de transición como el platino, oro, paladio, rodio, níquel, cobre o plata o aleaciones de ellos, y óxidos metálicos como (NiO, CuO o RuO₂) [32,33,47,50,53,54,58,71,72,79,95–105]. Las actividades de M/TiO₂ (M= Pt, Au, Pd, Rh, Ru, Ag, Cu o aleaciones bimetalicas) para el fotorreformado de alcoholes dependen fuertemente del metal que actúa como co-catalizador y de la carga de co-catalizador. En general las velocidades de producción de H₂ para un catalizador M/TiO₂ decrecen en el orden Pd>Pt>Ir>Au>Rh≈Ru>Ni [96,97,100]. Fu *et al.* examinaron la producción de H₂ a partir de mezclas acuosas de glucosa empleando diferentes metales nobles soportados sobre TiO₂ y observaron que, para una concentración de metal del 1% en peso, la generación de H₂ decrecía en el orden: Pd/TiO₂> Pt/TiO₂> Au/TiO₂~Rh/TiO₂> Ag/TiO₂~Ru/TiO₂ [104].

El sistema Au/TiO₂ presenta una buena actividad fotocatalítica y estabilidad para llevar a cabo el fotorreformado de alcoholes, lo cual puede deberse a la mayor función de trabajo del Au (5.0 eV) con respecto al TiO₂ (4.7 eV). Normalmente, se crea una unión de Schottky³, cuando dos materiales con diferentes funciones de trabajo se combinan, creando un campo eléctrico donde los electrones se

³ Unión de un metal y un semiconductor para crear un potencial de contacto.

transfieren desde el material cuya función de trabajo es menor hacia el material con una mayor función de trabajo. Esta barrera no permite el proceso contrario, excepto en el caso de que las nanopartículas de Au sufran un efecto plasmónico, el cual no tiene lugar bajo la radiación UV si no que ocurre bajo longitudes de onda en torno a 550 nm (más adelante se explicará con detalle el efecto plasmónico y sus aspectos positivos). En el sistema Au/TiO₂ la energía de Fermi del Au se encuentra por debajo de la banda de conducción del TiO₂ debido a su mayor función de trabajo [105,106]. De esta manera se consigue una separación de cargas eficiente, evitando el proceso de recombinación de los pares electrón-hueco, y el metal se convierte en zona preferente para llevar a cabo los procesos de reducción, mientras los huecos se encargan de los procesos de oxidación, como se describe en la **Figura 1.7.1** [47,71]. Este efecto se conoce por “*charge trapping*” y fue descrito primera vez por Sato *et al.* en 1980 [107].

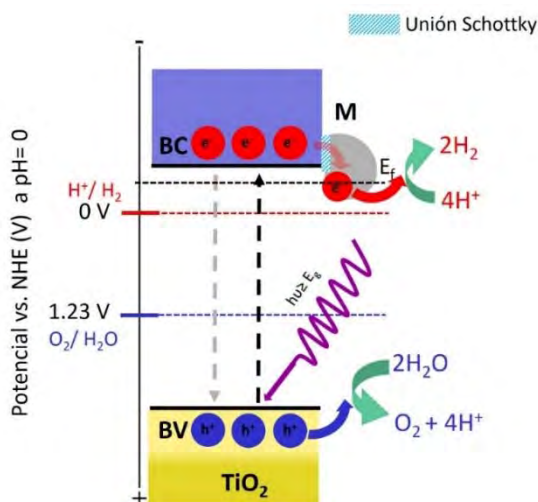


Figura 1.7.1. Esquema que representa la transferencia de carga desde el catalizador (TiO₂) hacia el co-catalizador (NP metálica) a través de la unión de Schottky y bajo la radiación UV. Adaptada de [47].

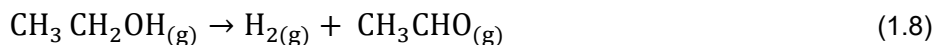
La concentración de co-catalizador es otro de los parámetros a tener en cuenta a la hora de mejorar la actividad fotocatalítica. Se ha encontrado que la cantidad óptima de metal para el fotorreformado de alcoholes bajo radiación UV está entre

0.5-1% en peso para el Pt y Pd sobre TiO_2 [97,98,101,103] y entre el 0.5-2% en peso para el sistema Au/TiO_2 [53,96,99,102,103]. Un exceso de co-catalizador conduce a un bloqueo de los centros activos del TiO_2 en la generación de los pares electrón-hueco. Todos estos estudios deben ser analizados cuidadosamente prestando un interés especial al tamaño de partícula del metal a la hora de comparar la concentración de catalizador y la preparación del mismo, como han reportado Bamwenda *et al.* [102]. La mayoría de los investigadores sostienen que el efecto positivo de las NPs de Au desaparece cuando el tamaño de las NPs es mayor que 20 nm [108]. Concretamente Murdoch *et al.* estudiaron la producción de H_2 para un rango de NPs de Au soportadas sobre TiO_2 entre 3-30 nm y observaron que a partir 12 nm la producción de H_2 disminuía [72].

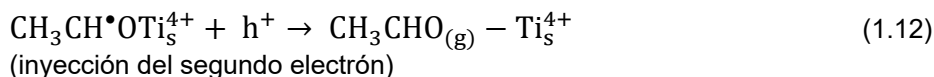
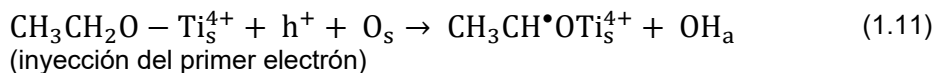
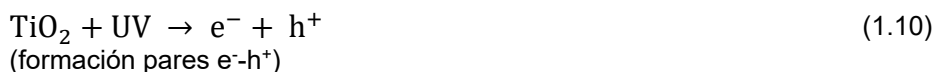
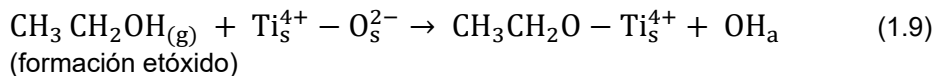
Recientemente se han reportado sistemas que tienen como co-catalizador metales no nobles como el Ni u otros semiconductores como el CuO y el RuO_2 que dan lugar a valores de generación de H_2 elevados [95,109,110]. Sin embargo, si se comparan estas alternativas con el dopaje de metales nobles clásicos (Pt, Pd, o Au), su eficiencia y estabilidad son significativamente menores. Por lo tanto, hasta ahora la utilización de metales nobles para la fotogeneración de H_2 no ha podido ser remplazada por otros co-catalizadores no nobles. La fotoactividad de los sistemas Pt/TiO_2 han sido los más estudiados, sin embargo, desde que Tsubota *et al.* en 1995 publicara su trabajo donde mostró que las NPs de Au podían ser muy activas [111], los sistemas Au/TiO_2 han despertado un gran interés en los últimos años [112].

1.7.1 Mecanismo de reacción para el sistema Au/TiO_2 y su potencial bajo la radiación visible

El fotocatalizador Au/TiO_2 es estable y eficiente para la producción de H_2 a partir de mezclas agua-etanol bajo la radiación UV-visible. El papel del Au como co-catalizador bajo la radiación UV ha sido descrito en el apartado anterior (véase **Figura 1.7.1**). Murdoch *et al.* han propuesto un mecanismo de fotorreacción del etanol (ecuación (1.8)) [72], el cual se describe a continuación:

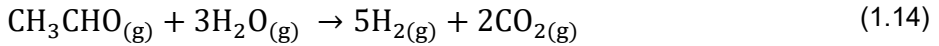


La reacción general (1.8) se divide en:

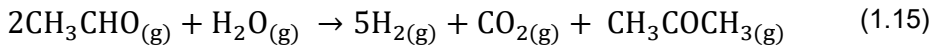


a: adsorbido; g: gas; s: superficie

En la reacción (1.9) el etanol es adsorbido sobre la superficie del catalizador y se disocia dando lugar a un grupo etóxido y un grupo OH en superficie. La reacción (1.10) implica la formación de pares e⁻-h⁺ bajo la radiación ultravioleta. La reacción (1.11) describe la inyección del primer electrón que da lugar al primer radical y se libera el segundo ion H (OH en superficie). El radical formado es demasiado inestable sobre el TiO₂ y la reacción (1.12) ocurre inmediatamente, dando lugar a la formación del acetaldehído. Según la estequiometría de la reacción hay dos electrones debido a la reacción (1.11) y (1.12), los cuales sirven para reducir los dos iones H producidos en las reacciones (1.9) y (1.11) para dar lugar a la formación de la molécula de H₂ (1.13). La presencia del Au es fundamental ya que en su ausencia este proceso no ocurriría o sería prácticamente despreciable. La presencia de agua puede dar lugar a la reacción de reformado del acetaldehído, lo que explica la formación de CO₂ en algunos casos [53]:



También puede tener lugar la formación de acetona a través de la condensación del acetaldehído sobre el TiO_2 [53]:



En la **Figura 1.7.2** se resume de manera esquemática la estructura y mecanismo de reacción en la fotoproducción de H_2 sobre Au/TiO_2 . En ella se puede ver la configuración de un catalizador óptimo de acuerdo con lo que se descrito hasta ahora.

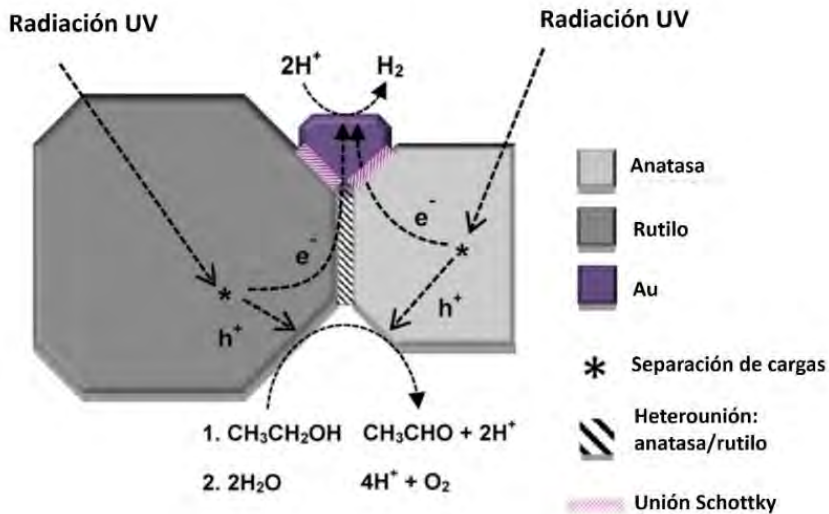


Figura 1.7.2. Diagrama esquemático del mecanismo propuesto para la producción fotocatalítica de H_2 a partir de mezclas agua-etanol, bajo la radiación UV sobre Au/TiO_2 . Adaptada de [113].

Por otro lado, son muchos los estudios que afirman que el Au incrementa la actividad del sistema Au/TiO_2 bajo la radiación visible, condiciones bajo las cuales el TiO_2 no absorbe. Sin embargo, son pocos los trabajos que han demostrado de

manera experimental la influencia positiva, sobre el incremento de la producción de H_2 , de las NPs de Au en estos sistemas bajo la radiación visible. De acuerdo con estos estudios, las NPs de Au de un determinado rango de tamaño y forma absorben luz en torno a 500-600 nm debido a la resonancia del plasmón localizada en la superficie (LSPR, *localized surface plasmon resonance*) del Au. Los tres efectos principales que se recogen en la literatura (véase **Figura 1.7.3**) que tratan de explicar cómo el LSPR de las NPs metálicas, este caso de oro, influye positivamente en las reacciones fotocatalíticas son: (1) dispersión de la luz “*intense scattering*” y el fenómeno del campo cercano “*near-field*” (radiación electromagnética) alrededor de la NP metálica (depende de la referencia consultada este efecto los dividen en dos), (2) generación de pares electrón-hueco en la NP metálica, conocido con el término inglés “*hot electron*”, y (3) efecto del calentamiento localizado resultante de la disipación de energía en fonones⁴ “*plasmonic heating*” [114,115].

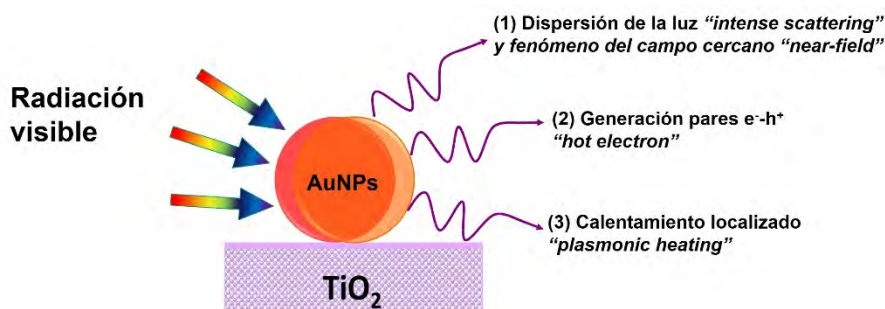


Figura 1.7.3. Efectos de LSPR que dan como resultado un incremento en la actividad de los fotocatalizadores plasmónicos bajo la radiación visible. Extraída [114].

La dispersión de la luz se puede asociar con un proceso de transferencia de energía radiativa, los fotones emitidos por las NPs (materiales plasmónicos) pueden ser absorbidos por los semiconductores cercanos, dando lugar a un incremento en la formación de pares e^-h^+ en estos semiconductores. Este efecto

⁴ Cuasipartículas de calor (fonones ópticos) y sonido (fonones acústicos). Un fonón es la cantidad de energía que se encuentra dentro de una vibración. Estos están presentes en todos los objetos que están vibrando activamente donde la propagación de las ondas de longitud larga "transportan sonido" y las longitudes de onda corta "transportan calor".

se puede ver reflejado en una mayor eficiencia del proceso fotocatalítico [116]. Sin embargo, los trabajos realizados hasta la fecha que tratan de estudiar este efecto han puesto de manifiesto que la eficiencia de la dispersión de la luz por parte de las AuNPs es bastante baja, lo que provoca bajos rendimientos en las reacciones fotocatalíticas [117,118].

El segundo efecto y quizás el más estudiado en el campo de la fotocatalisis pone de manifiesto el comportamiento dual de las NPs de Au, que actúan al mismo tiempo como centros reductores y bajo la radiación visible como centros de oxidación. Este efecto favorece la transferencia de los electrones fotoexcitados desde el Au a la banda de conducción del TiO₂ que se encuentra en un nivel energético superior; los huecos resultantes de la migración de los electrones en el oro actuarían ahora como centros oxidantes [119–121].

Sin bien, son más numerosas las investigaciones que atribuyen la mejora en la actividad fotocatalítica bajo la radiación visible a la generación de pares electrón-hueco en las NPs metálicas, el efecto “*plasmonic heating*” o generación de calor en las NPs metálicas tras la absorción de la radiación que finalmente se traduce en un aumento de la temperatura en la superficie de dichas NPs excitadas, también se cree que promueve las reacciones de fotocatalisis. Sin embargo, la estimación directa del calentamiento plasmónico localizado es una tarea desafiante, y en este sentido hasta la fecha se han propuesto varios modelos teóricos para cuantificar este aumento de temperatura inducido por SPR en la superficie de las NPs, pero pocos son los estudios experimentales acerca de este fenómeno y de ellos la mayoría exploran este efecto para tratar células tumorales con objetivo de infligir daño localizado [115,117,122].

Todos estos efectos todavía están lejos de una completa comprensión, ya que se trata de un área de investigación reciente. Será necesario profundizar en el estudio del comportamiento del LSPR de las NPs y su influencia positiva sobre la producción de H₂ para un mayor conocimiento de los efectos aquí descritos.

1.8 Estructuras tridimensionales: cristales fotónicos

Otra alternativa para disminuir los procesos de recombinación de los pares electrón-hueco generados es la de emplear materiales macroporosos tridimensionalmente ordenados (3DOM, *3-dimensionally ordered macroporous*), también conocidos como cristales fotónicos, en este caso basados en ópalos inversos de TiO_2 , que serán descritos en profundidad en el apartado 1.8.1.

En este tipo de estructuras se produce un fenómeno denominado “*slow photon effect*” que se caracteriza por la reducción de la velocidad de propagación de los fotones en el interior del material. Como consecuencia de este efecto se incrementa la interacción de la luz con el material y la posibilidad de amplificar la absorción de los fotones. Este fenómeno ocurrirá siempre y cuando el ancho de banda electrónica prohibida del material (EBG, *electronic band gap*) coincida con el borde del ancho de banda fotónica prohibida (PBG, *photonic band gap*) del cristal fotónico [123–125]. En el caso del TiO_2 su EBG es ~ 390 nm. Se sabe que el campo electromagnético de los “*slow photons*” en el borde derecho del ancho de banda prohibida “*red edge*” tiende a concentrarse en el material, que presenta una mayor constante dieléctrica, mientras que en el borde izquierdo del ancho de banda prohibida “*blue edge*” el campo electromagnético se concentraría en los huecos (aire o líquido) que presentaría una menor constante dieléctrica (véase **Figura 1.8.1**). Sin embargo, recientemente esta teoría se ha visto contradicha por el estudio teórico presentado por Deparis *et al.* en 2015 donde pone de manifiesto que el “*blue edge*” también poseería a capacidad de capturar los fotones e incrementar su interacción con el material [126]. Este resultado es bastante interesante y abriría la puerta a nuevas investigaciones en el campo de los cristales fotónicos y en nuestro caso concreto destinados a aplicaciones fotocatalíticas.

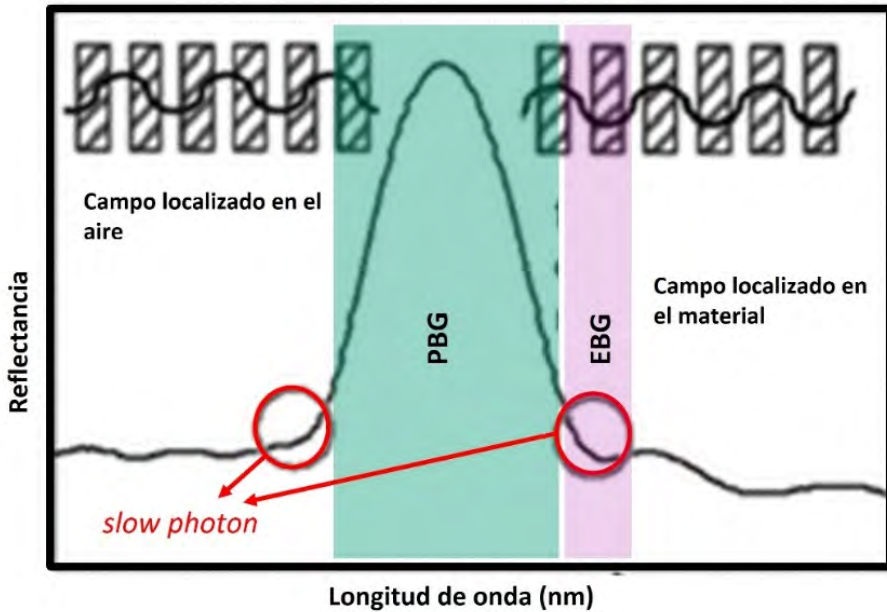


Figura 1.8.1. Esquema donde se muestra la posición, indicada por los círculos rojos, donde ocurre la reducción de la velocidad de propagación de los fotones con respecto al PBG del cristal fotónico. Adaptada de [124].

Los ópalos inversos de TiO_2 presentan dos características principales y positivas para llevar a cabo el proceso fotocatalítico: elevada área superficial y canales a escala nanométrica formados por las paredes de los mesoporos. Estos mesoporos pueden facilitar la transferencia de las cargas generadas hacia la superficie e incrementar la dispersión de la luz dentro del material, incrementado a su vez la generación de los pares electrón-hueco.

En los cristales fotónicos existe una periodicidad en el índice de refracción o constante dieléctrica, como se muestra en la **Figura 1.8.2**, donde los diferentes colores corresponden al cambio de la constante dieléctrica que puede ser modulada en una dirección (1D), dos direcciones (2D) o tres direcciones (3D). Dicha periodicidad afecta a la propagación de las ondas electromagnéticas en el material. El resultado es la obtención de un PBG, es decir, una banda de frecuencias donde la propagación de la luz en el cristal fotónico está prohibida. Los cristales fotónicos representan para la luz, o en general para las ondas

electromagnéticas, lo que los semiconductores para los electrones, esto quiere decir que al igual que los semiconductores presentan un rango de energías prohibidas para los electrones (*gap*), los cristales fotónicos lo presentan para los fotones.

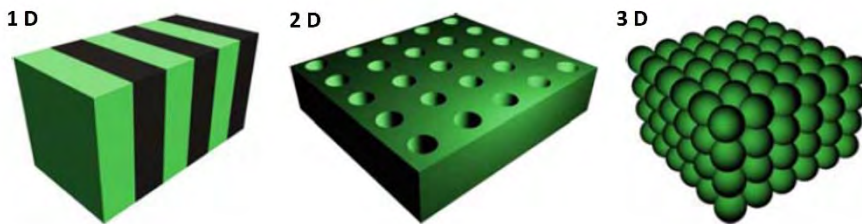


Figura 1.8.2. Estructuras de los cristales fotónicos en 1, 2, y 3 dimensiones. Extraída de [127].

Cuando la periodicidad del material tiene una escala de longitud comparable a las longitudes de onda del rango visible se observa un color debido a la difracción selectiva de la luz blanca dentro de la estructura cristalina a diferencia de los pigmentos, que cuyo color observado se debe a la longitud de onda absorbida por el material. En la naturaleza existen numerosos ejemplos que presentan estructuras de cristal fotónico en 1D, 2D, o 3D, (**Figura 1.8.3**) las cuales han inspirado a los investigadores para la construcción de cristales fotónicos artificiales. Concretamente la estructura de los ópalos naturales ha servido de inspiración para el diseño de las estructuras tridimensionalmente ordenadas de interés en esta tesis.

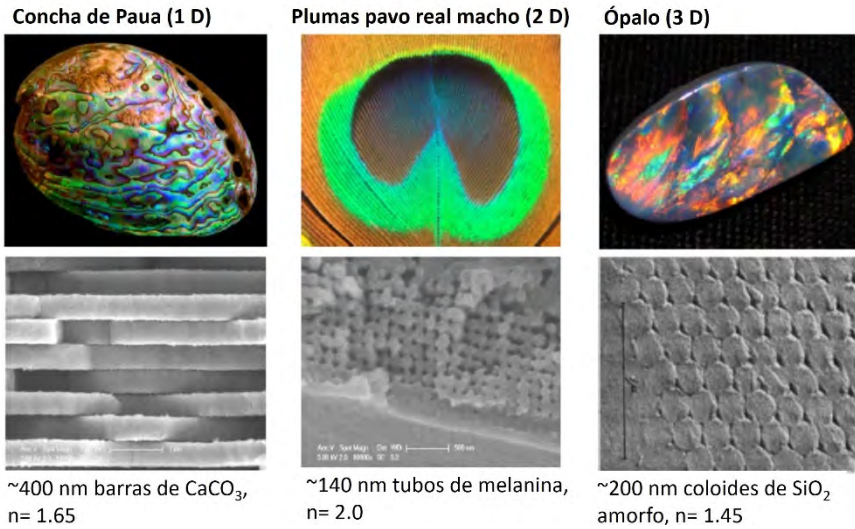


Figura 1.8.3. Estructuras de cristales fotónicos que se encuentran en la naturaleza. 1D (concha de Paua), 2D (plumas de un pavo real macho), 3D (ópalo) y sus imágenes de SEM correspondientes en las que se observa su microestructura ordenada. Cortesía del Dr. Geoff Waterhouse (University of Auckland).

A pesar de la existencia de algunos trabajos previos que describían la difracción de los fotones en medios periódicos el término de cristal fotónico fue acuñado por primera vez por Eli Yablonovitch [128] y Sajeev John [129] en 1987, aunque ya en el año 1887 Lord Rayleigh comenzó a estudiarlos. Este tipo de estructuras permiten manipular y controlar la luz ya que se puede diseñar y fabricar cristales fotónicos evitando que la luz se propague en ciertas direcciones con determinadas frecuencias. El valor de las constantes dieléctricas de los componentes del cristal fotónico y el periodo espacial de su variación determinan la posición y anchura de estos *gaps*. Sin embargo, a diferencia de las estructuras en una dimensión o dos dimensiones que han sido ampliamente estudiadas e incluso son de uso comercial, los cristales fotónicos tridimensionales no se han explorado tanto debido a la mayor dificultad para llevar a cabo su construcción. De hecho, uno de los principales retos en este campo es precisamente desarrollar una técnica que permita una reproducibilidad de la estructura con una elevada calidad y a un bajo coste [130].

En la actualidad existen dos estrategias principales para la fabricación de estas estructuras tridimensionalmente ordenadas, denominadas “*top-down*” y la “*bottom-up*”. La primera se basa en técnicas de fotolitografía, *etching* químico o escritura directa con láser, entre otras, para crear pequeños agujeros periódicos en un material mediante herramientas externas. Yablonovitch *et al.* demostró que se podían construir cristales fotónicos con estructuras tridimensionales que presentaban PBGs completos de tamaño comparable al infrarrojo cercano (1.5 μm) y ondas de radio a través de un proceso de perforación del material [131], como se muestra en la **Figura 1.8.4**.

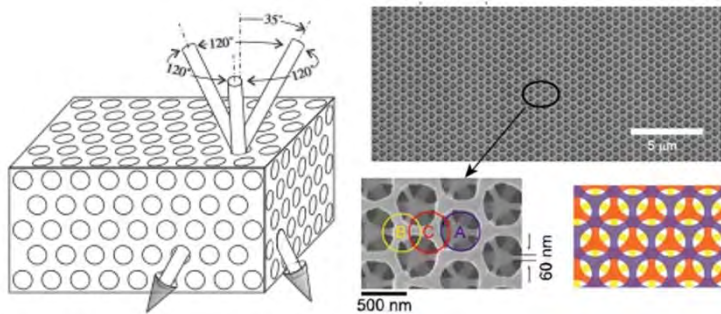


Figura 1.8.4. Método de perforación empleado por Yablonovitch *et al.* para fabricar cristales fotónicos 3D. Extraída de [131].

Estos métodos son versátiles en términos de uniformidad de la periodicidad, sin embargo, el uso de estrategias “*top-down*” requieren tiempo y presentan un coste elevado. Además, crear materiales con un PBG en la región visible es complicado, ya que la tecnología está limitada por el desarrollo de los láseres. Debido a las dificultades para su escalado, ya que solo se pueden producir unas pocas capas, los investigadores han apostado por métodos más sencillos como el auto-ensamblaje de cristales coloidales, que se ha convertido en la metodología más utilizada dentro de las estrategias de síntesis tipo “*bottom up*”. Se trata de una alternativa más simple, de bajo coste, y que puede llegar a generar una estructura con cientos de capas.

La estrategia “*bottom-up*” se basa en la tendencia que presentan en la naturaleza los materiales y sustancias a escala microscópica a auto-ordenarse, debido a sus propiedades químicas a nivel molecular. Este fenómeno se produce de forma

natural, por ejemplo, en los ópalos naturales (estructuras 3D) que se encuentran en las gemas semipreciosas (véase, **Figura 1.8.3**). Durante la última década se han realizado avances en el desarrollo de técnicas para la fabricación de estos cristales, por ejemplo, ciertos sistemas coloidales como los formados por nanoesferas de sílice (SiO_2), nanoesferas de poliestireno (PS) o polimetilmetacrilato (PMMA) son susceptibles de ser ordenados con facilidad para elaborar cristales fotónicos, por lo que en la actualidad ocupan un importante lugar en la investigación en este campo. Los métodos más utilizados para la obtención de estas estructuras, también conocidas como ópalos artificiales o sintéticos, son el método de sedimentación, centrifugación y deposición de capas verticales [132]. El método de sedimentación como su propio nombre indica se basa en las fuerzas gravitacionales y la velocidad de sedimentación se puede predecir mediante la Ley de Stokes (ecuación (1.16)), (véase **Figura 1.8.5.A**):

$$v_{\text{sed}} = \frac{(\rho_{\text{esfera}} - \rho_{\text{solvente}})gD_{\text{esfera}}^2}{18\eta_{\text{solvente}}} \quad (1.16)$$

donde v_{sed} es la velocidad de sedimentación, ρ_{esfera} y ρ_{solvente} son las densidades de las nanoesferas (ej. PS, PMMA o SiO_2) y las del solvente, respectivamente, g es la constante gravitacional, D es el diámetro del coloide y η_{solvente} es la viscosidad del solvente.

El método de centrifugación, **Figura 1.8.5.B**, permite acelerar el proceso de obtención de cristales coloidales con respecto al método de sedimentación, el cual depende de la velocidad de sedimentación del material y presenta un periodo medio de duración de aproximadamente 2 meses. Si se emplea una centrifuga se pueden conseguir cristales en unas dos semanas, ya que una vez se elimina el sobrenadante se dejan secar los cristales coloidales a temperatura ambiente por un periodo aproximado de 1-2 semanas.

Cualquiera de los dos métodos descritos es adecuado para la fabricación de polvos con estructuras de cristal fotónico; sin embargo, estos cristales fotónicos presentan en muchas ocasiones desorden estructural no deseado, como resultado de la fuerza de gravedad que imponen el ensamblaje de las estructuras. Por todo ello, y teniendo en cuenta que cualquier defecto presente en la

estructura es desfavorable para conocer correctamente el comportamiento de la luz en dichos materiales, la fabricación de cristales fotónicos depositados en capas se presenta como una solución para evitar el desorden estructural. Esta técnica permite crear capas con una gran uniformidad en un corto periodo de tiempo, de unos 2 días en la mayoría de los casos. La deposición vertical de los cristales coloidales sobre una superficie, **Figura 1.8.5.D**, se lleva a cabo mediante la evaporación controlada del solvente, siguiendo una metodología denominada deposición vertical mediante flujo controlado (FCVD, *flow-controlled vertical deposition method*). Este método, basado en la ordenación de los materiales coloidales promovida por las fuerzas de capilaridad, es comúnmente empleado para el auto-ensamblaje de sistemas coloidales como los formados por nanoesferas de SiO₂, PS o PMMA [133,134]. El crecimiento de los cristales comienza cuando el grosor del menisco se vuelve más pequeño que el diámetro de las esferas, momento en el cual las fuerzas capilares juntan los coloides y los arrastran hacia el sustrato, con la consecuente formación de una estructura tridimensionalmente ordenada. La suspensión restante aporta más esferas coloidales al punto de cristalización, es decir, al menisco.

Adicionalmente, se deben considerar otros parámetros como el control del espesor de la capa desarrollada o la velocidad de desplazamiento del menisco asociada a la velocidad de evaporación del solvente. Este método, además de favorecer la formación de estructuras cúbicas centradas en las caras (*fcc*, *face centered cubic*) con planos (111) expuestos preferencialmente, es ideal para los estudios de caracterización óptica y para la fabricación de ópalo inversos a partir de los cristales coloidales obtenidos.

Otros métodos empleados para la fabricación de cristales fotónicos son los métodos de filtración (**Figura 1.8.5.C**), el crecimiento entre dos sustratos plano-paralelos (**Figura 1.8.5.E**), *spin-coating*, etc.

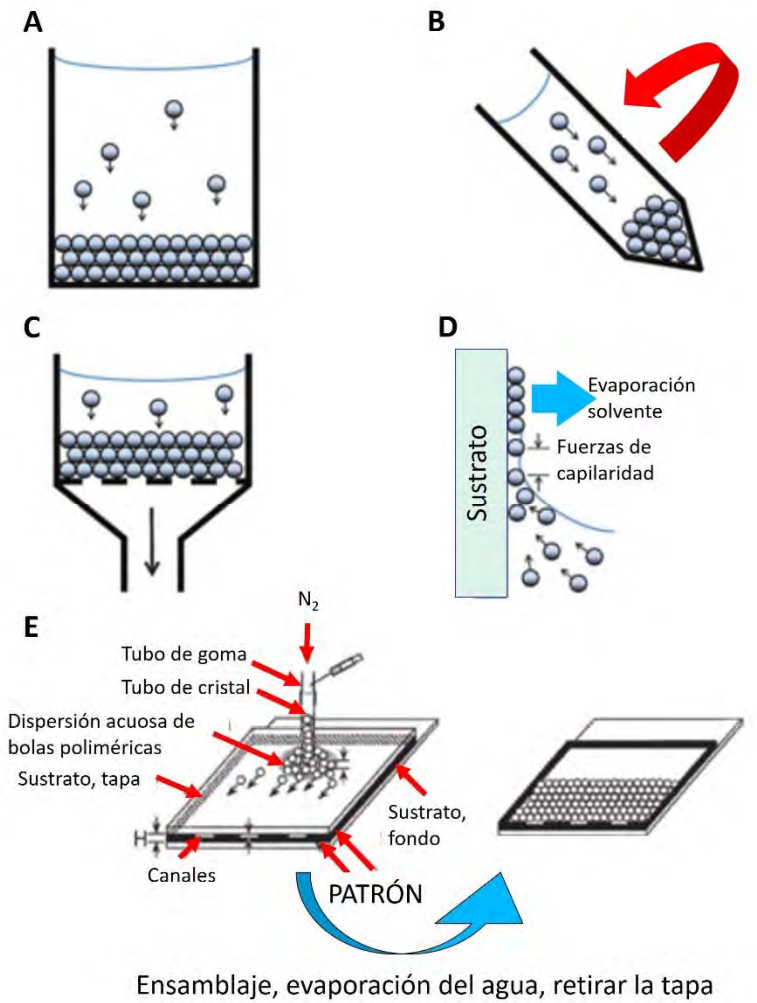


Figura 1.8.5. Método para la fabricación de ópalos sintéticos. (A) Sedimentación. (B) Centrifugación. (C) Filtración. (D) Deposición vertical mediante flujo controlado (FDCV). (E) Crecimiento entre sustratos. Extraída de [135].

Independientemente del método empleado para la fabricación de cristales fotónicos, es necesario determinar el PBG de la estructura fabricada para predecir el fenómeno “*slow photon*”. La posición del PBG en un cristal fotónico se puede calcular empleando la Ley de Bragg modificada (ecuación (1.17)), que tiene en cuenta la refracción de la luz en el cristal fotónico y el ángulo que forma la luz incidente con respecto a la normal a la superficie.

$$\lambda_{\max} = \frac{2d_{hkl}}{m} \sqrt{n_{\text{avg}}^2 - \text{sen}^2 \theta} \quad (1.17)$$

Donde λ_{\max} es la posición del PBG, d_{hkl} es la distancia interplanar, m es el orden de difracción de Bragg, n_{avg} es el índice de refracción medio de los materiales que forman la estructura fotónica, y θ es el ángulo que forman los fotones incidentes sobre la estructura con respecto a la normal.

La Ley de Bragg modificada se obtiene combinando la Ley de Bragg que describe la difracción de la luz y la Ley de Snell que describe la refracción de la luz. La Ley de Snell viene dada por la siguiente expresión:

$$n_1 \text{sen} \theta_{\text{ext}} = n_2 \text{sen} \theta_{\text{int}} \quad (1.18)$$

Donde n_1 y n_2 son los índices de refracción de cada medio, θ_{ext} es el ángulo de incidencia de la luz sobre el medio con respecto a la normal a la superficie y θ_{int} es el ángulo de refracción, como se muestra en la **Figura 1.8.6**:

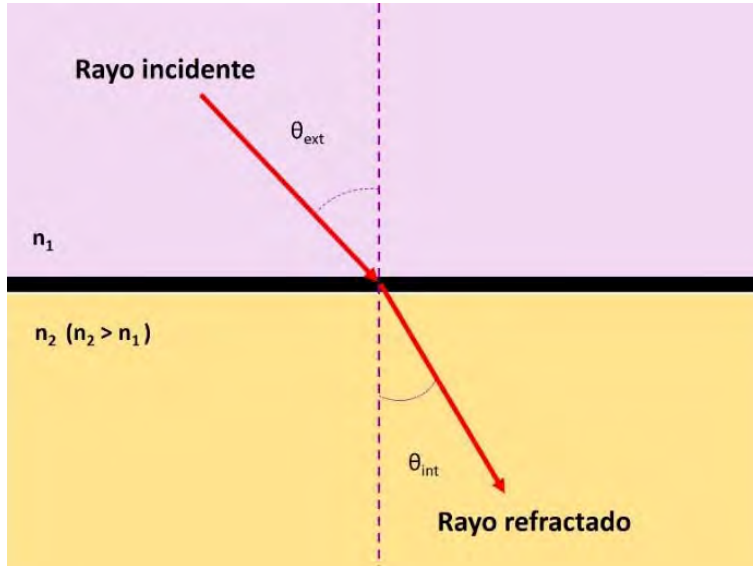


Figura 1.8.6. Esquema representativo de la Ley de Snell de la refracción de la luz cuando haz de luz pasa de un medio con un índice de refracción menor (n_1) a otro medio con un índice de refracción mayor (n_2).

La Ley de Bragg de la difracción de la luz viene dada por la siguiente expresión:

$$m\lambda = 2d_{hkl}n_2\cos\theta_{int} \quad (1.19)$$

Donde λ es la posición del PBG, d_{hkl} es la distancia interplanar, m es el orden de difracción de Bragg, n_2 es el índice de refracción del medio 2 y θ es el ángulo que forma el rayo incidente con el plano de difracción, como se muestra en la **Figura 1.8.7**.

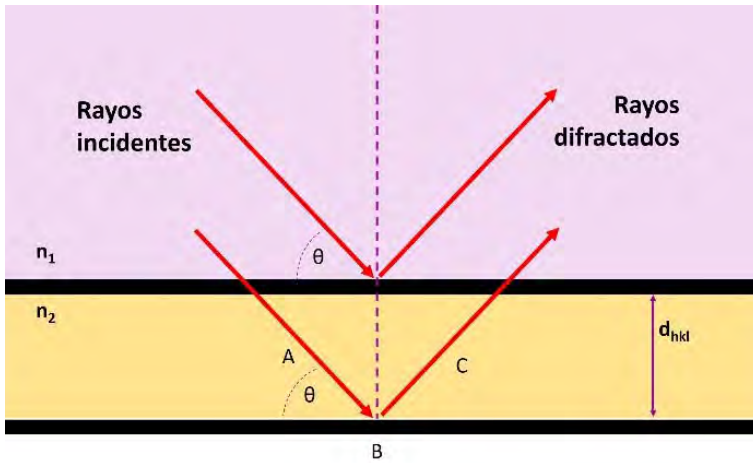


Figura 1.8.7. Esquema representativo de la Ley de Bragg de la difracción en términos de la reflexión de un haz de luz incidente con un ángulo θ para unos planos de Bragg con una distancia interplanar d_{hkl} . Para que ocurra el fenómeno de la reflexión tiene que existir interferencia constructiva, esta condición equivale a decir, que la suma de los segmentos AB y BC corresponde a un número entero (m) de veces la longitud de onda (λ).

Reorganizando la Ley de Snell obtenemos la siguiente expresión:

$$\text{sen}\theta_{\text{int}} = \frac{n_1 \text{sen}\theta_{\text{ext}}}{n_2} \quad (1.20)$$

si se eleva al cuadrado ambos términos de la expresión se tiene:

$$\text{sen}^2 \theta_{\text{int}} = \frac{n_1^2 \text{sen}^2 \theta_{\text{ext}}}{n_2^2} \quad (1.21)$$

elevando al cuadrado la Ley de Bragg (ecuación 1.21), se tiene:

$$(m\lambda)^2 = (2d_{hkl})^2 n_2^2 \cos^2 \theta_{\text{int}} \quad (1.22)$$

teniendo en cuenta la identidad trigonométrica:

$$\cos^2 \theta = 1 - \text{sen}^2 \theta \quad (1.23)$$

y sustituyendo la ecuación (1.21) en la ecuación (1.22), se obtiene la siguiente expresión:

$$(m\lambda)^2 = (2d_{hkl})^2 n_2^2 \left(1 - \frac{n_1^2 \sin^2 \theta_{ext}}{n_2^2}\right) \quad (1.24)$$

Simplificando se obtiene la ecuación

$$(m\lambda)^2 = (2d_{hkl})^2 (n_2^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_{ext}) \quad (1.25)$$

Teniendo en cuenta que el medio 1 es aire y su índice de refracción es $n_1 = 1$ y considerando que $n_2 = n_{avg}$ se obtiene la expresión de la Ley de Bragg modificada, ecuación (1.17). El n_{avg} se puede expresar de acuerdo a la ecuación

$$n_{avg} = [\phi n_{sólido} + (1 - \phi) n_{hueco}] \quad (1.26)$$

donde ϕ , $n_{sólido}$, n_{hueco} son la fracción de volumen ocupada por cada material, el índice de refracción del material (sólido) y el índice de refracción del material que ocupa los huecos, respectivamente.

Por lo tanto, cuando un haz de luz incide sobre un cristal fotónico 3DOM se tendrá la situación que se muestra en la **Figura 1.8.8** que es la combinación de los dos comportamientos descritos, la difracción y la refracción de la luz. Las longitudes de onda que no satisfagan las condiciones de la Ley de Bragg (interferencia no constructiva), simplemente pasarán a través del material fotónico.

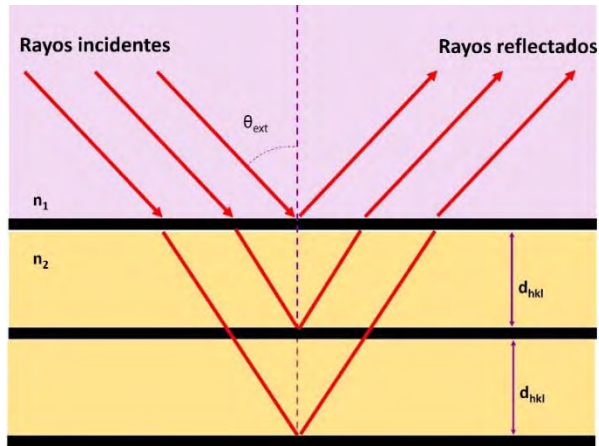


Figura 1.8.8. Esquema representativo que muestra la combinación de la refracción y la difracción de un haz incidente sobre una estructura fotónica 3DOM.

Teniendo en cuenta que los ópalos (y los ópalos inversos, que serán descritos más adelante) típicamente se ordenan (auto-ensamblan) siguiendo un sistema *fcc*, ya que este tipo de empaquetamiento se ve favorecido energéticamente [136], la Ley de Bragg modificada se puede expresar como se describe a continuación.

Para una red *fcc*, la distancia interplanar (d_{hkl}) se expresa como:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (1.27)$$

donde h , k y l son los índices de Miller de un plano dado y, a es el parámetro de red de la celda cúbica, el cual viene dado por:

$$a = \sqrt{2}D \quad (1.28)$$

donde D es el diámetro de la esfera o la distancia media desde el centro de una esfera al centro de la esfera continua (**Figura 1.8.9**).

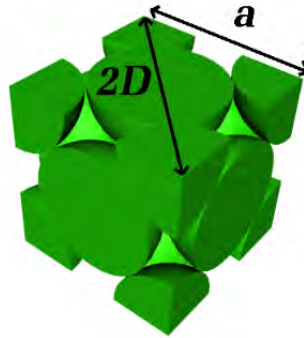


Figura 1.8.9. Celda unidad de la estructura *fcc*, a es el parámetro de red y D el diámetro de esfera. Extraída de [137].

Si se conoce que los planos (111) son los que se exponen preferencialmente en este tipo de estructuras, la ecuación (1.27) se puede expresar como sigue:

$$d_{111} = \frac{\sqrt{2}D}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}D \approx 0.8165D \quad (1.29)$$

En definitiva, si se trata del primer orden de difracción, $m=1$, de un empaquetamiento *fcc* y los planos expuestos son los (111), la Ley de Bragg modificada (1.17) se puede expresar como:

$$\lambda_{\max} = 1.633D \sqrt{n_{\text{avg}}^2 - \text{sen}^2 \theta_{\text{ext}}} \quad (1.30)$$

La ecuación (1.30) permite calcular la posición del PBG (λ_{\max}) sobre el plano (111) de una red *fcc*. De acuerdo a dicha ecuación la posición del PBG a lo largo de la dirección [111] puede ser modulado o depender de la distancia entre los centros de las esferas (D sobre el plano (111)), del índice de refracción de los materiales que componen el cristal fotónico (n_{avg}) y del ángulo de incidencia de los fotones (θ_{ext}), siendo el λ_{\max} cuando $\theta_{\text{ext}} = 0^\circ$.

La expresión de la ecuación (1.30) será muy útil para poder entender las propiedades ópticas de los cristales fotónicos sintetizados.

1.8.1 Cristales fotónicos: ópalos inversos de TiO_2

Empleando los materiales (ej. SiO_2 , PS o PMMA) y las metodologías de fabricación de cristales fotónicos descritas en el apartado 1.8, diferentes estudios han mostrado que existe un *pseudo band gap* en la dirección [111] para un ordenamiento *fcc* de esferas, y que estos ópalos no poseen un completo PBG [132]. Para alcanzar un *pseudo* PBG es necesario que exista una relación mínima entre los índices de refracción de ambos medios de 0.05. Sin embargo, los requerimientos teóricos para alcanzar un *band gap* completo dicen que la relación entre los índices de refracción que forman el material debe ser mayor que 2.9, sin embargo, las relaciones entre los índices de refracción para los cristales coloidales de sílice ($n_{\text{silica}}/n_{\text{aire}}=1.45$), PS ($n_{\text{PS}}/n_{\text{aire}}=1.59$) y PMMA ($n_{\text{PMMA}}/n_{\text{aire}}=1.49$), están por debajo del valor requerido. Para lograr una estructura que presente *band gap* completo o cercano al completo, será necesario trabajar con estructuras de ópalos inversos (*IOs*, *inverse opals*), las cuales se construyen a partir de los ópalos artificiales descritos en el apartado 1.8. Estos *IOs* estarán constituidos por esferas de aire con un ordenamiento *fcc* y los huecos que queden entre las esferas estarán llenos del material empleado, como se esquematiza en la **Figura 1.8.10**.



Figura 1.8.10. Fabricación de ópalo inversos (*IOs*) a partir de ópalo artificiales. De acuerdo al factor de empaquetamiento⁵ de una red *fcc* está formada un 26% por aire y un 74% por nanoesferas, en volumen. Teóricamente un ópalo inverso debería estar constituido por un 74% por aire y un 26% por el material de relleno. Adaptada de [135].

⁵ En cristalografía, el factor de empaquetamiento atómico (APF, *atomic packing factor*), es la fracción de volumen en una celda unidad que está ocupada por átomos. Este factor es adimensional y siempre menor que la unidad. Para propósitos prácticos, el APF de una celda unidad se determina asumiendo que los átomos son esferas rígidas.

Para aplicaciones en fotocatalisis el TiO_2 se presenta como un material de relleno adecuado, ya que de por sí es un material activo bajo la radiación UV, como se ha explicado en anteriores secciones. A pesar de que su índice de refracción es $n=2.5$, con el cual no se logra un *band gap* completo, el empleo de ópalos inversos de TiO_2 (*IOs* TiO_2) supone un incremento en la actividad fotocatalítica debido al fenómeno del “*slow photon*”, descrito al inicio de este apartado. Este fenómeno ha sido estudiado en diferentes trabajos; así Chen *et al.* buscaron el PBG óptimo en función del semiconductor empleado y demostraron que la fotoactividad del TiO_2 se veía mejorada con el empleo de estructuras *IOs* de TiO_2 [123]; Sordello *et al.* estudiaron la actividad de los *IOs* TiO_2 concluyendo que el efecto del “*slow photon*” juega un papel fundamental en el incremento de la actividad fotocatalítica [138]; Waterhouse *et al.* mostraron que la actividad catalítica del sistema Au/TiO_2 con estructura de ópalo inverso hacia H_2 depende fuertemente del PBG que presenta la estructura fotónica [139]; Dinh *et al.* describieron la actividad fotocatalítica bajo la radiación visible del fotocatalizador Au/TiO_2 3DOM frente al catalizador en polvo convencional de Au/TiO_2 [140]. Otro ejemplo del efecto positivo del “*slow photon*” fue descrito en el trabajo de Jovic *et al.* en el que se estudió la fotodegradación del etanol en fase gas empleando *IOs* de TiO_2 que presentaban diferentes PBG [141]. En definitiva, estas estructuras se presentan como una plataforma ideal para el desarrollo de fotocatalizadores M/TiO_2 debido a su gran área superficial, la fácil difusión de las especies reactivas hacia los centros activos del catalizador y el mayor aprovechamiento de los fotones y, por lo tanto, una menor recombinación de los pares electrón-hueco mediante el acoplamiento del PBG en los 3DOM de TiO_2 al EBG del TiO_2 (logrando el denominado “*slow photon effect*”), lo que se traduce en un incremento de la eficiencia del proceso hacia la generación de H_2 .

1.9 Influencia de los parámetros físicos que gobiernan la reacción de fotocatalisis

El proceso fotocatalítico es complejo y fuertemente dependiente de las condiciones de operación [142,143]. En este apartado se presentan algunos de los parámetros más relevantes a tener en cuenta.

I. Masa del catalizador

En cualquier sistema fotocatalítico la velocidad de reacción del proceso es proporcional a la masa (m) del catalizador o, lo que es lo mismo, a la cantidad de sitios activos. Sin embargo, hay un límite máximo de cantidad de catalizador a partir del cual esta dependencia presenta un comportamiento de saturación con respecto a la velocidad de reacción (r) (**Figura 1.9.1.A**). Esto se debe a la aglomeración de partículas y/o a la pobre penetración y dispersión de la luz. Este límite depende de la geometría del reactor y de las condiciones de reacción por lo que para llevar a cabo un diseño óptimo de cualquier tipo de fotorreactor se debe determinar la concentración óptima del catalizador correspondiente a la absorción máxima de los fotones incidentes.

II. Longitud de onda

Las variaciones de la velocidad de reacción en función de la longitud de onda siguen el espectro de absorción del catalizador (**Figura 1.9.1.B**), con un umbral correspondiente a la energía del ancho de banda prohibida, EBG.

III. Concentración inicial de sustrato

Es conocido que el proceso fotocatalítico sigue generalmente el mecanismo descrito por Langmuir-Hinshelwood, donde la velocidad de reacción varía proporcionalmente con el recubrimiento de la superficie del fotocatalizador por el sustrato (θ), como se indica en la ecuación (1.31):

$$r = k\theta = \frac{kKC}{1 + KC} \quad (1.31)$$

donde k es la constante de velocidad de reacción y K es la constante de adsorción del compuesto y C es la concentración del sustrato. En las reacciones en fase gas el mecanismo puede ser descrito incluyendo las presiones parciales (P) en vez de las concentraciones (C).

En términos generales, se puede afirmar que pequeños incrementos en la concentración inicial incrementan la velocidad de reacción, pero a partir de un punto, a medida que se incrementa la concentración la eficiencia del proceso empeora, ya que el sustrato o bien los productos de reacción bloquean los centros activos en la superficie del fotocatalizador, tal y como se indica en la **Figura 1.9.1.C**.

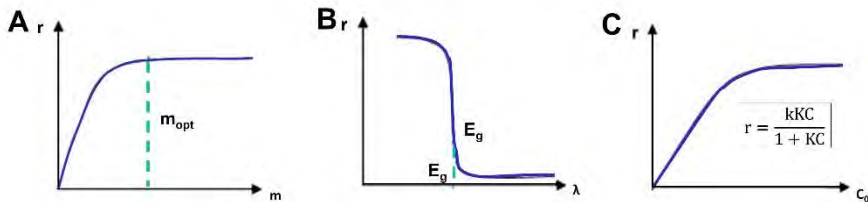
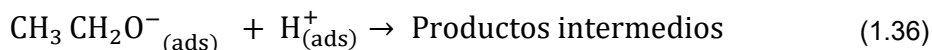
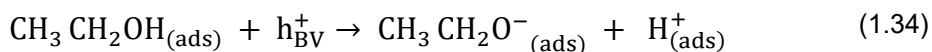


Figura 1.9.1. Influencia de diferentes parámetros físicos sobre la reacción de fotocatalisis. (A) Masa de catalizador. (B) Longitud de onda. (C) Concentración inicial de sustrato. Extraída de [143].

IV. Flujo radiante

Se ha visto que para todo tipo de reacciones fotocatalíticas la velocidad de reacción (r) es proporcional al flujo radiante (Φ) como se muestra en la **Figura 1.9.2**. Esto confirma la naturaleza fotoinducida de la activación del proceso catalítico, con la participación de cargas eléctricas fotoinducidas (electrones y huecos) en el mecanismo de la reacción. Muchos estudios han mostrado que la velocidad de reacción es proporcional al flujo radiante hasta un cierto valor, a partir del cual la velocidad de reacción es proporcional a $\Phi^{1/2}$. Tal comportamiento se explica teniendo en cuenta que a flujos elevados de luz la concentración de pares electrón-hueco se incrementa, pero en consecuencia también se incrementa la recombinación de los mismos al no ser aprovechados por los reactivos. Incluso un exceso elevado de flujo de fotones nos llevaría a un tercer

caso donde la velocidad de reacción es proporcional a Φ^0 [142,144]. Dicho comportamiento para la reacción de fotorreformado de etanol se describe a continuación:



De acuerdo con los principios de la fotocatalisis heterogénea el paso limitante en el fotorreformado de alcoholes es la reacción de las fases adsorbidas (ecuación (1.36)). Por lo tanto, en nuestro caso:

$$r = r_{(1.36)} = k_{(1.36)} [\text{CH}_3 \text{CH}_2\text{O}^-_{(\text{ads})}] [\text{H}^+_{(\text{ads})}] \quad (1.37)$$

Teniendo en cuenta que el TiO_2 es un semiconductor tipo n, los huecos son menos numerosos que los electrones fotoinducidos, $[\text{h}^+] \ll [\text{e}^-]$, por lo que son la especie limitante. La ecuación (1.34) se puede escribir como:

$$r = r_{(1.36)} = r_{(1.34)} = k_{(1.34)} [\text{CH}_3 \text{CH}_2\text{OH}_{(\text{ads})}] [\text{h}_{\text{BV}}^+] \quad (1.38)$$

En cualquier instante de la reacción tenemos:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{h}_{\text{BV}}^+]}{dt} &= r_{(1.32)} - r_{(1.33)} - r_{(1.34)} = 0 \\ &= k_{(1.32)} - k_{(1.33)} [\text{e}_{\text{BC}}^-] [\text{h}_{\text{BV}}^+] \\ &\quad - k_{(1.34)} [\text{CH}_3 \text{CH}_2\text{OH}_{(\text{ads})}] [\text{h}_{\text{BV}}^+] \end{aligned} \quad (1.39)$$

Reordenado nos quedaría:

$$k_{(1.32)} = k_{(1.33)} [e^-][h_{BV}^+] + k_{(1.34)} [CH_3 CH_2 OH_{(ads)}][h_{BV}^+] \quad (1.40)$$

$$[h_{BV}^+] = \frac{k_{(1.32)} \Phi}{k_{(1.33)} [e_{BC}^-] + k_{(1.34)} [CH_3 CH_2 OH_{(ads)}]} \quad (1.41)$$

Sustituyendo en la ecuación (1.38):

$$\begin{aligned} r &= \frac{k_{(1.34)} [CH_3 CH_2 OH_{(ads)}] k_{(1.32)} \Phi}{k_{(1.33)} [e_{BC}^-] + k_{(1.34)} [CH_3 CH_2 OH_{(ads)}]} \\ &= \frac{k_{(1.34)} k_{(1.32)} [CH_3 CH_2 OH_{(ads)}] \Phi}{k_{(1.33)} [e_{BC}^-] + k_{(1.34)} [CH_3 CH_2 OH_{(ads)}]} \propto \Phi \end{aligned} \quad (1.42)$$

De la ecuación (1.42) podemos extraer que la velocidad de reacción es proporcional al flujo de radiación. En el caso de trabajar con valores elevados de intensidad la concentración de $[h^+]$ y $[e^-]$ se incrementa y por lo tanto la etapa limitante ya no es la formación de los huecos, así pues la ecuación (1.41) se describe de la siguiente forma:

$$[h^+] = \frac{k_{(1.32)} \Phi}{k_{(1.33)} [e_{BC}^-]} \quad \text{donde } [h^+] \sim [e^-] \quad (1.43)$$

$$[h^+]^2 = \frac{k_{(1.32)} \Phi}{k_{(1.33)}} \quad (1.44)$$

y la ecuación final queda como:

$$r = r_{(1.36)} = r_{(1.34)} = k_{(1.34)} [CH_3 CH_2 OH_{(ads)}] \left[\frac{k_{(1.32)} \Phi}{k_{(1.33)}} \right]^{\frac{1}{2}} \propto \Phi^{\frac{1}{2}} \quad (1.45)$$

Por tanto, y como se describe en la **Figura 1.9.2** para un flujo radiante moderado la velocidad de reacción es proporcional al flujo emitido hasta un valor máximo, por encima del cual la velocidad disminuye para seguir una variación con la raíz

cuadrada. Los flujos radiantes elevados aumentan en gran medida las concentraciones de electrones y huecos fotogenerados, lo que aumenta significativamente la velocidad de recombinación. El cambio del orden parcial de 1 a 0.5, indica que la recombinación de los pares electrón-hueco comienza a limitar el aprovechamiento de los fotones disponibles. El cambio a un orden cero indica que el sustrato no puede generar más pares y no absorberá más energía, aunque se aumente la intensidad de la radiación. En cualquier sistema de reacción, la geometría óptima entre la fuente de luz y el fotocatalizador será aquella que haga que el sistema se encuentre en la primera región de la gráfica. Esto constituye uno de los principales retos en el diseño de fotorreactores.

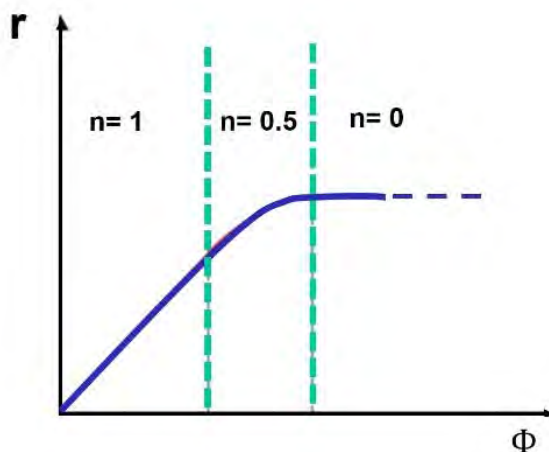


Figura 1.9.2. Influencia del flujo radiante (Φ) sobre la reacción de fotocatalisis. Extraída de [143].

V. Temperatura

El efecto de la temperatura en la velocidad de reacción es complejo. A pesar que la fotocatalisis no es, en principio, un proceso termoactivado la temperatura puede tener un efecto importante en la adsorción de reactivos y desorción de productos. Esto ha sido descrito por Herrmann *et al.* [142–144], y Liu *et al.* [145]. Brevemente, se define la constante de reacción aparente (k_{app}) como la constante que tiene en cuenta la k de reacción y las k de los demás procesos asociados como la adsorción de reactivos y desorción de productos. Así la k_{app} varía con la

temperatura, dando lugar a un valor no constante de la energía de activación aparente (E_a) en todo el rango de temperaturas, lo cual da lugar a un complejo modelo de Arrhenius no lineal (**Figura 1.9.3**). De acuerdo a lo que se recoge en la literatura este comportamiento se explica dentro del modelo de Langmuir-Hinshelwood. Los dos casos extremos se pueden describir de manera cualitativa de la siguiente manera; dado que la adsorción es un fenómeno espontáneo y exotérmico, las bajas temperaturas favorecen la adsorción, incluida la de los productos finales que se convierten en inhibidores. Por el contrario, las altas temperaturas son perjudiciales para la adsorción de los reactivos y la velocidad de reacción disminuye.

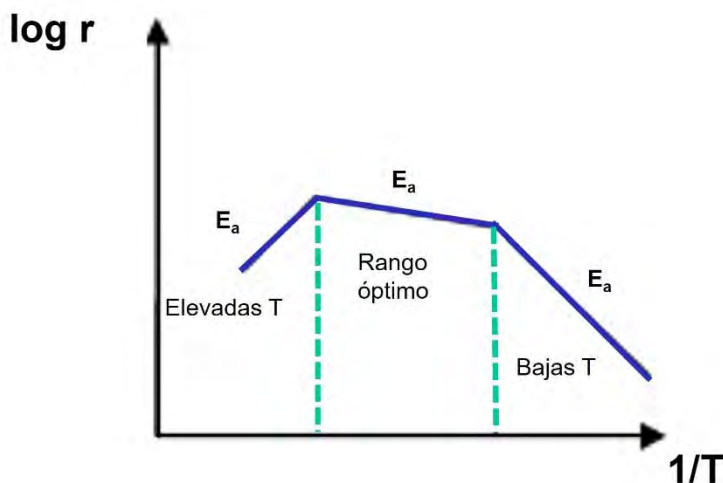


Figura 1.9.3. Influencia de la temperatura sobre la reacción de fotocatalisis, y la dependencia de la E_a con este parámetro. Extraída de [143].

1.9.1 Eficiencia cuántica aparente

La eficiencia cuántica aparente (AQE, *Apparent Quantum Efficiency*), no se trata de un parámetro físico, pero sí de una magnitud adimensional relacionada con los parámetros descritos en la sección anterior, y es ampliamente utilizada para evaluar la eficiencia de los materiales fotocatalíticos y poder realizar estudios comparativos. Este parámetro se puede definir como la relación entre las

moléculas de reactivo consumidas (o moléculas de producto formadas, r_i) y el número de fotones incidentes sobre el catalizador N_λ , ecuación (1.46) :

$$AQE = \frac{r_i}{N_\lambda} 100 \quad (1.46)$$

El valor máximo teórico es igual al 100%, es decir, un sistema ideal en el que todos los fotones incidentes son aprovechados.

1.9.2 Eficiencia de la conversión de energía lumínica a química

La eficiencia de la conversión de energía lumínica a química, η o LTH (*light to hydrogen*), es la energía almacenada en el H_2 generado. Al igual que la AQE no se trata de un parámetro físico, es otra magnitud adimensional que permite determinar la conversión de la energía lumínica incidente (potencia incidente) en energía química. Viene definida por ecuación (1.47):

$$\eta (\%) = \frac{r_{H_2} \Delta H_{c,H_2}}{I_{rad} \text{Área}} 100 \quad (1.47)$$

Donde, r_{H_2} velocidad de producción de H_2 $\Delta H_{c,H_2}$ es la entalpía de combustión del H_2 , I_{rad} es la potencia incidente por superficie, y Área corresponde a la superficie catalítica iluminada. El valor máximo teórico es igual al 100%.

Tanto para la AQE como para LTH el valor obtenido varía de acuerdo con la naturaleza del catalizador o con las condiciones experimentales (temperatura, flujo de fotones incidentes, concentración de reactivos, masa del catalizador...). Así, para una correcta comparación de resultados es imprescindible trabajar con parámetros de reacción similares.

1.10 Reactores fotocatalíticos

Mientras que el desarrollo de los catalizadores constituye un área activa de investigación, esta solo representa uno de los elementos clave de un sistema fotocatalítico. Diseñar un sistema funcional fotocatalítico para un uso práctico requiere un enfoque integrado, que involucra una ingeniería adecuada del fotorreactor para el mayor aprovechamiento de los fotones, así como una óptima transferencia de masa. Es lo que se conoce como intensificación del proceso, que busca desarrollar procesos con eficiencias mayores, reducir tamaños de los equipos y costes de operación, generar la menor cantidad posible de residuos y obtener la mayor cantidad de productos con la menor cantidad de materia prima. Por ejemplo, a nivel de la reacción química la transferencia de masa se da en la interfase y por ello es allí donde tiene lugar la reacción química, siendo necesario que lleguen los fotones a dicha interfase para que la reacción ocurra de manera eficiente. En el caso de emplear volúmenes de fluido muy grandes se podría estar desaprovechando áreas donde ocurren procesos de transferencia de masa, favoreciendo la absorción y dispersión la luz por efecto de las partículas en suspensión y de la propia fase líquida o gas. La clave para lograr un diseño óptimo de un fotorreactor es conseguir un triple contacto simultáneo y eficaz entre reactivos, luz y catalizador. Ante este objetivo, el uso de microrreactores se presenta como una solución. En esta sección se hará una revisión de los diferentes sistemas de reacción que existen en la actualidad teniendo en cuenta que las dos características principales para describir el sistema serán:

- La configuración del fotorreactor: configuración del catalizador y configuración de la iluminación del reactor.
- El tipo de fuente de luz, artificial (lámparas) o el Sol.

1.10.1 Configuración del fotorreactor: catalizador

Aunque en los últimos años se han desarrollado varios diseños de fotorreactores, la mayoría de ellos se han empleado en la eliminación de contaminantes en el agua o aire y no hay mucha información acerca de reactores para la producción de H_2 . Atendiendo a la configuración del fotorreactor encontramos principalmente dos tipos de sistemas: configuraciones donde el catalizador está suspendido en el reactor (**Figura 1.10.1.A**) o sistemas donde el catalizador está inmovilizado sobre un soporte (**Figura 1.10.1.B**). Estos últimos presentan la ventaja que no es necesario llevar a cabo un proceso de separación y recuperación del catalizador una vez finalizada la reacción, lo que disminuye los costes de operación [146–148].

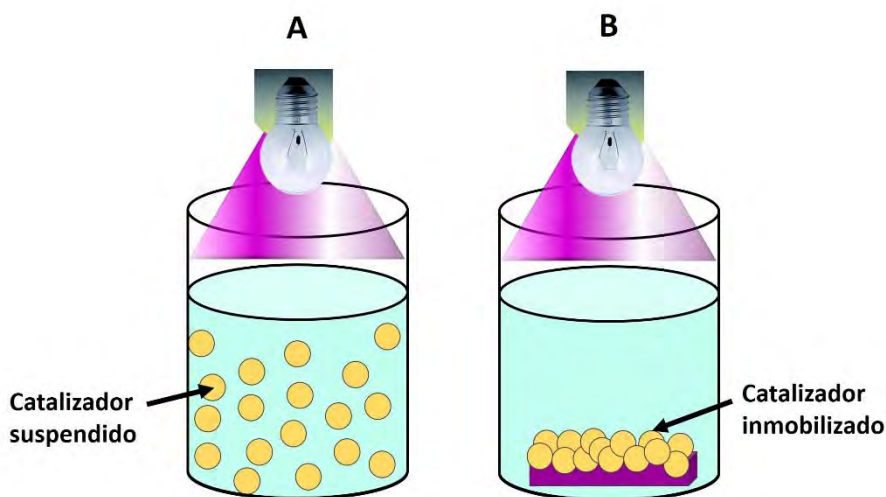


Figura 1.10.1. Esquema de las dos configuraciones principales de un fotorreactor. (A) Catalizador suspendido en el reactor. (B) Catalizador inmovilizado. Adaptada de [148].

En la actualidad los fotorreactores tipo *slurry* (con sólidos en suspensión) son los más usados en el campo de la investigación de procesos fotocatalíticos [149]. Este tipo de reactores facilitan la transferencia de masa, aunque el volumen de trabajo es mayor del que realmente se aprovecha. Las principales desventajas que presentan estos sistemas es que están limitados por la baja penetración de

la luz a través de la suspensión y, como ya se ha mencionado la costosa recuperación del catalizador una vez finalizado el proceso.

1.10.2 Configuración de la iluminación del reactor

Atendiendo a la configuración de la iluminación (**Figura 1.10.2**), existen sistemas que pueden iluminarse por la parte superior, o de forma radial desde el interior donde la lámpara está inmersa en la suspensión (tubo óptico, irradiación anular), desde el exterior del reactor de forma radial (reactores anulares o de disco rotatorio), o lateral. Este tipo de configuraciones hace necesario que el material empleado para la construcción del reactor sea transparente a la radiación de trabajo.

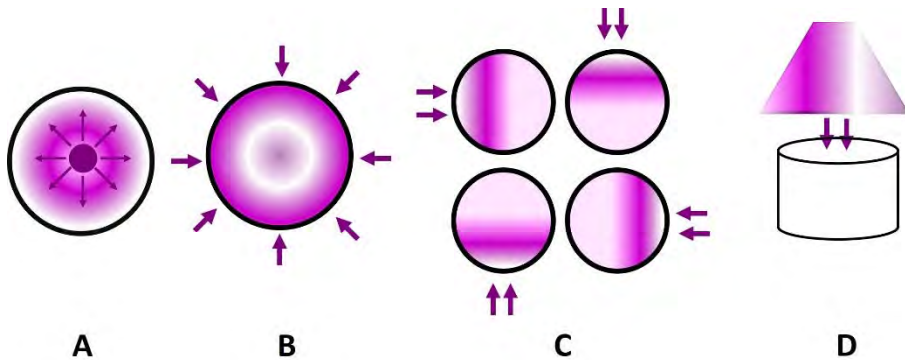


Figura 1.10.2. Esquema de las diferentes posiciones de iluminación en un fotoreactor. (A) Radiación interna radial. (B) Radiación externa radial. (C) Radiación externa lateral. (D) Radiación superior. Adaptada de [150].

1.10.3 Estado actual de la investigación en el campo de los fotoreactores

En los últimos años se han hecho esfuerzos para construir sistemas en los que el catalizador se encuentra inmovilizado sobre algún soporte físico [151]. Al mismo tiempo se trata de desarrollar sistemas de iluminación más eficientes ya que la etapa limitante sigue siendo la penetración de la luz, siendo la tendencia

actual el empleo de sistemas de iluminación a microescala basados en diodos emisores de luz (LEDs, *Light Emitting Diodes*) UVA [152,153].

Puesto que el principal reto es obtener una buena relación entre la superficie iluminada y el volumen del reactor, los reactores de película en los que el catalizador se encuentra inmovilizado se presentan como una buena alternativa [147,154]. Uno de los principales acontecimientos en la mejora de la eficiencia de la iluminación ha sido la introducción de fibras ópticas [147]. Los pioneros en este sistema de reacción fueron Ollis y Marinangeli [155] en la década de los 80, posteriormente Peill y Hoffmann [156] estudiaron la degradación del 4-Clorofenol empleando este sistema de reacción. Normalmente en este tipo de sistemas el fotocatalizador se deposita sobre la pared externa de las fibras y la luz se propaga longitudinalmente a lo largo de la fibra por la reflexión sobre la pared de la fibra. Sin embargo, uno de los problemas que presentan estos sistemas es que la intensidad de la luz decae exponencialmente a lo largo de la dirección axial de la fibra recubierta y que la luz refractada depende del grosor de la capa de fotocatalizador. Otro problema con el recubrimiento de las fibras ópticas es que los portadores de carga (electrones y huecos) no se generan en la interfase entre el fotocatalizador y los reactivos (debido a la radiación interna) y en consecuencia son más susceptibles a la recombinación [147]. Recientemente se ha alcanzado una mejora sustancial en el campo del tratamiento del agua/aire mediante el diseño de reactores que emplean monolitos estructurados (tanto cerámicos como metálicos) [157,158]. Estos monolitos generalmente presentan una estructura de panal de abeja o *honeycomb* como se muestra en la **Figura 1.10.3.B**, la cual se caracteriza por una elevada relación superficie expuesta/volumen (m^2/m^3), y en los que las fibras ópticas se introducen dentro de los canales sobre los que se inmoviliza el fotocatalizador. Con esta configuración se logra un aprovechamiento eficaz de la radiación y supone la posibilidad de lograr una óptima transferencia de masa además de ser un sistema fácilmente escalable. El “Laboratori de Catàlisi i Energia” del Institut de Tècniques Energètiques de la Universitat Politècnica de Catalunya ha empleado esta tecnología para llevar a cabo diferentes estudios de producción de H_2 a partir de diferentes mezclas de alcoholes y agua tanto en fase gas como en fase líquida empleando fotocatalizadores de Au/TiO_2 soportados sobre monolitos de cordierita (material

cerámico e inactivo fotocatalíticamente). En la **Figura 1.10.3.A** se puede ver el esquema del fotorreactor de fibras ópticas empleado [52,53,59].

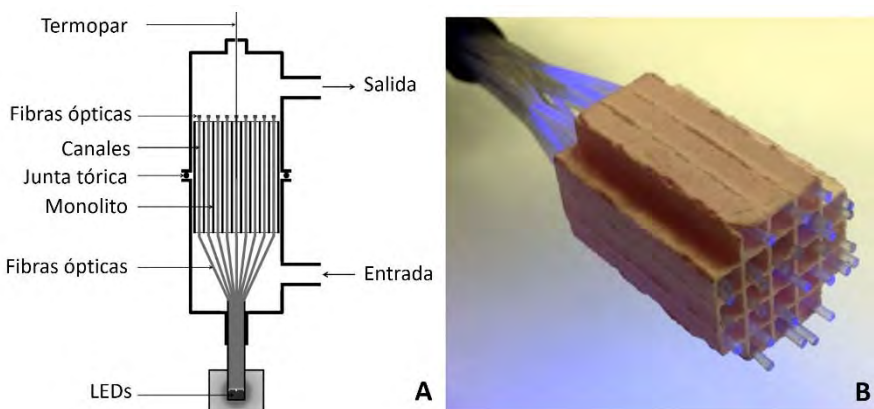


Figura 1.10.3. (A) Esquema del fotorreactor de fibras ópticas. (B) Fotografía de las fibras ópticas dentro monolito fotocatalítico. Extraída de [52,53,59].

Los soportes descritos (monolitos) en estos sistemas de reacción se suelen fabricar empleando técnicas convencionales como la extrusión y la posterior impregnación del catalizador. Sin embargo, la evolución de la tecnología de fabricación aditiva (AM, *additive manufacturing*) de estructuras 3D aplicadas a procesos energéticos, tal y como se recoge en las revisiones bibliográficas llevadas a cabo por Zhakeyev *et al.* [159], Zhou *et al.* [160] o Ruiz-Morales *et al.* [161] publicadas en 2017, supone una alternativa muy prometedora para el desarrollo de sistemas catalíticos y fotocatalíticos. Al usar material catalítico esta tecnología es capaz de fabricar de forma directa las estructuras catalíticas, como se muestran en sendos trabajos de Tubío *et al.* [162,163] o fotocatalíticas, como las desarrolladas en el grupo al que pertenezco, evitando en ocasiones el paso de la impregnación del catalizador. Además de su rápido prototipado y la facilidad que presenta la técnica para adaptar la configuración a cada fuente de luz. Sin embargo, el empleo de este tipo de estructuras monolíticas, ya sean fabricadas mediante tecnología convencional o 3D, implican el uso o desarrollo de sistemas para la conducción de los fotones hacia el catalizador. Por el contrario, los microrreactores se presentan como sistemas de reacción alternativos que

pueden ser utilizados bajo la radiación directa del Sol. Mediante el uso de la tecnología de impresión 3D no solo podemos fabricar estructuras monolíticas, sino que también podemos fabricar microrreactores.

1.10.4 Microrreactores fotocatalíticos

Dentro de los microrreactores existen diferentes configuraciones para llevar a cabo reacciones de fotocatalisis [148], como se recoge en la **Figura 1.10.4**. Sin embargo, los microrreactores compuestos por varios canales aparecen como la opción más adecuada para la fotogeneración de H_2 ya que si se comparan con los microrreactores basados en microcapilares o con un solo microcanal el aprovechamiento de los fotones es mayor y, si se compara con un reactor planar, el contacto entre los reactivos y el catalizador es mejor ya que la distancia a recorrer por las moléculas hacia la superficie del catalizador es menor.

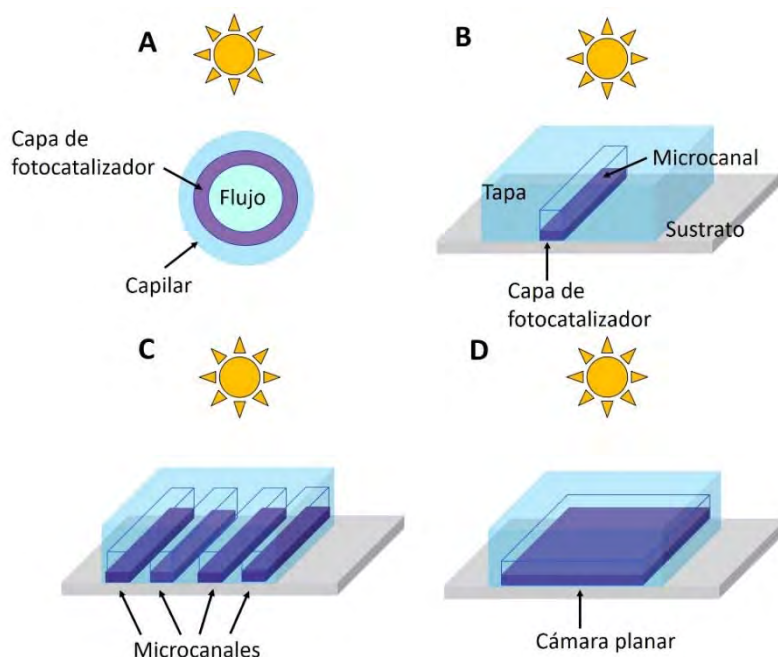


Figura 1.10.4. Configuraciones típicas de microrreactores fotocatalíticos. (A) Microrreactor capilar. (B) Microrreactor con un solo canal. (C) Microrreactor con varios canales. (D) Microrreactor planar. Adaptada de [148].

Por lo general, en estos sistemas el catalizador se deposita sobre las paredes de los microcanales, que se sellan posteriormente con una tapa fabricada con material transparente a la radiación UV-visible. Las configuraciones de estos sistemas hacen que todo el catalizador esté expuesto y de este modo los fotones lleguen a la superficie del catalizador, por lo que la geometría y disposición de los canales es sumamente importante, ya que de ello dependerá en gran medida la producción de H_2 por unidad de volumen. Al tratarse de estructuras a escala micrométrica el flujo del fluido sigue un régimen laminar. Además se consiguen distancias de difusión molecular cortas y elevadas relaciones entre superficie expuesta de catalizador/volumen reactor [164]. Con respecto al escalado, este se puede llevar a cabo de manera fácil mediante la replicación de las unidades con impresión 3D, lo que podría eliminar los costes de diseño de plantas piloto y acortar los tiempos entre los ensayos a escala de laboratorio y su implementación a escala industrial. En esta tesis se estudia la fotogeneración de H_2 en microrreactores.

1.10.5 Técnicas de fabricación de microrreactores: mecanizado por control numérico computacional (CNC) e impresión 3D

En los últimos años, el avance de las tecnologías de microfabricación ha facilitado el desarrollo de múltiples métodos para la elaboración de microrreactores. A continuación, se presentan algunas técnicas de fabricación de microrreactores, atendiendo a su relación con los estudios que se recogen en la presente tesis. El polidimetilsiloxano (PDMS, *polydimethylsiloxane*) se ha convertido en el material polimérico más empleado para el desarrollo de sistemas microfluídicos debido a su bajo coste, fácil réplica de moldes, flexibilidad y gran transparencia óptica (>240 nm), propiedad fundamental para desarrollar dispositivos ópticos [165,166]. La aparición de las técnicas de “*soft-lithography*” introducidas por Whitesides *et al.* a finales de los años 90 dieron el impulso definitivo para el empleo del PDMS como material de fabricación de dispositivos microfluídicos [167]. Diferentes técnicas se engloban dentro del concepto de “*soft-lithography*”, como son la impresión por microcontacto (mCP, *microcontact printing*), el molde-réplica (REM,

replica molding), el moldeado por microtransferencia (mTM, *microtransfer molding*), el micromoldeado en capilares (MIMIC, *micromolding in capillaries*) y el micromoldeado asistido con solventes (SAMIM, *solvent-assisted micromolding*). Todas ellas tienen en común la necesidad de crear un molde elastomérico previo como elemento clave para transferir el patrón al sustrato. Además, en todas las técnicas se emplean materiales orgánicos flexibles en lugar de los materiales inorgánicos rígidos comúnmente utilizados para la fabricación de sistemas microelectrónicos [167,168]. Chen *et al.* diseñaron un microrreactor de PDMS para llevar a cabo la fotorreacción de disociación del H₂O; para la fabricación de este reactor emplearon la técnica REM usando una fotorresina (SU8) para crear previamente el patrón [169]. Una alternativa barata a las técnicas de “*soft-lithography*” para fabricar patrones es el empleo de las técnicas de impresión 3D. En el trabajo de McDonald *et al.* se describe la impresión de un patrón de material termoplástico de forma rápida y sencilla para fabricar réplicas en PDMS, obteniendo de este modo el dispositivo microfluídico deseado [170]. Recientemente, en el trabajo de Castedo *et al.* basado en el “*Concepto y metodología para la fabricación de microcanales mediante la técnica de molde-réplica. Prototipado de microcanales mediante impresión 3D*” de E. Mendoza, se empleó una impresora 3D con el objetivo de crear un molde de ácido poliláctico (PLA), a partir del cual se fabricó un microrreactor de PDMS (este concepto y metodología no forman parte de esta tesis doctoral) [171].

Como ya se ha mencionado, el PDMS es un material adecuado para llevar a cabo procesos fotocatalíticos a temperatura ambiente, sin embargo, a temperaturas superiores a 200 °C las propiedades fisicoquímicas del material cambian, reduciéndose de este modo la durabilidad del mismo. Por ello, si el objetivo es llevar a cabo reacciones a mayor temperatura o si se desea sinterizar un catalizador en los canales, será necesario buscar materiales alternativos a los polímeros conocidos hasta ahora, así como otras técnicas de fabricación que sigan permitiendo el rápido prototipado de estos dispositivos a un bajo coste. Ante esta necesidad, el mecanizado por control numérico computacional (CNC, *computer numerical control*) surgido en los años 50-60, es una excelente opción si se quiere fabricar microrreactores metálicos, cerámicos o de cuarzo resistentes

a temperaturas elevadas y con un bajo coste asociado. El CNC es un sistema de automatización de máquinas/herramientas que son operadas por ordenadores mediante comandos programados, en estos sistemas el diseño de una pieza mecánica y su programa de fabricación está altamente automatizado y, al igual que las impresoras 3D, las dimensiones mecánicas de la pieza se definen utilizando un software de diseño asistido por computadora (CAD, *computer-aided design*). En este sentido, Gorges *et al.* desarrollaron un microrreactor fotocatalítico cerámico empleando TiO_2 como catalizador para llevar a cabo la degradación del 4-clorofenol. Para la fabricación del microrreactor emplearon una fresadora controlada por CNC [172].

Existen numerosos ejemplos de máquinas basadas en CNC y la característica común a todas ellas es que se trata de una tecnología de manufacturado sustractivo, a diferencia de la impresión 3D que se trata de un proceso aditivo, como se esquematiza en la **Figura 1.10.5**. En el mecanizado CNC el proceso comienza con un bloque sólido de material y el material no deseado es eliminado para lograr la forma final requerida, usando una variedad de herramientas rotativas como fresas o cuchillas. El CNC ofrece una excelente reproducibilidad de los diseños, alta precisión y trabaja con una amplia gama de materiales y acabados superficiales.

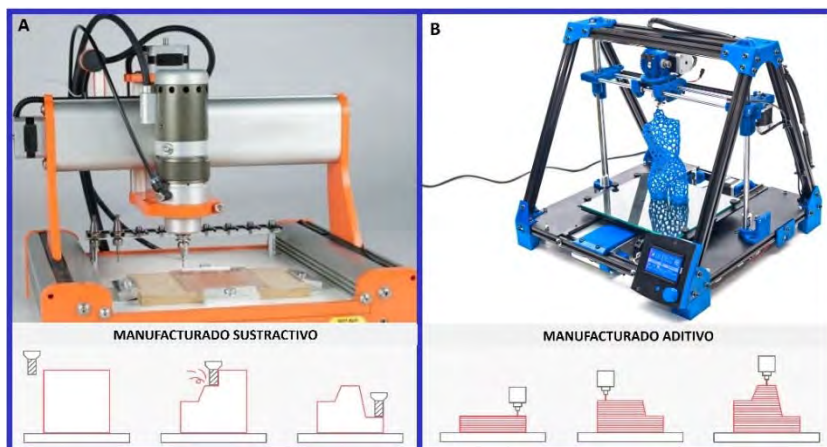


Figura 1.10.5. (A) CNC-3D de sobremesa y (B) impresora de polímeros utilizados en este trabajo. La tecnología CNC es sustractiva mientras que la tecnología de impresión 3D es aditiva, tal y como se muestra esquemáticamente en la figura.

En definitiva, la elección de la tecnología de impresión 3D o del mecanizado por CNC dependerá de las necesidades y del material empleado para la fabricación del microrreactor.

1.10.6 Fuentes de luz

Este apartado tiene como objetivo resumir las diferentes fuentes de iluminación artificial empleadas para llevar a cabo los procesos fotocatalíticos, tratando de mostrar sus ventajas e inconvenientes y la evolución durante los últimos años de estas fuentes para llevar a cabo un proceso fotocatalítico más eficiente. Por último, se hará una breve introducción al uso de la energía solar de forma directa, ya que es la clave para lograr que esta tecnología sea sostenible y viable en un futuro próximo.

En general, las lámparas de arco, entre ellas las lámparas de mercurio, las lámparas de xenón, las lámparas fluorescentes y las lámparas de haluros metálicos, fueron y son las más empleadas en los estudios de fotocatalisis. Todas ellas emiten un espectro continuo y en ciertas longitudes de onda. Tanto la longitud de onda como la potencia de la radiación dependen de varios parámetros como son el gas empleado, la temperatura del arco y la presión en el interior de la lámpara. De entre todas las lámparas citadas las de mercurio son las más utilizadas. En las lámparas de mercurio de baja presión aproximadamente el 85% de la radiación emitida corresponde a una longitud de onda de 254 nm; con el aumento de la presión se pueden conseguir longitudes de onda en el rango de 300-365 nm e incluso se puede llegar a longitudes de onda en el rango visible. Las lámparas fluorescentes emiten por encima de los 254 nm y tienen espectros relativamente anchos. Las de xenón emiten en el rango UV-visible y son las fuentes más comunes utilizadas como simuladores solares. Sin embargo, en los últimos años la tecnología de diodos emisores de luz, *LEDs*, ha surgido como una alternativa a las lámparas de arco, ya que estos dispositivos se pueden encontrar en el mercado a un precio bajo y, además existen *LEDs* que emiten radiación monocromática en todo el rango UV y visible. Otras ventajas de estas fuentes frente a las anteriores son su mayor eficiencia energética, robustez, tiempo de vida (50000 horas de emisión con un 50% de emisión de luz original, siendo 5

veces más larga la vida de estas que las de mercurio), aparte de evitar el problema de la contaminación por mercurio. Otro aspecto muy importante es que las fuentes de luz *LED* ofrecen una mayor flexibilidad a la hora del diseño del sistema fotocatalítico. Todos estos aspectos positivos hacen que los *LEDs* se presenten como la fuente de iluminación artificial más empleadas en el futuro [173].

Aunque los *LEDs* se presentan como los dispositivos más adecuados para emitir iluminación artificial, no hay que olvidar que lo ideal y el objetivo final es llevar a cabo el proceso fotocatalítico de producción de H_2 bajo la radiación del Sol. El espectro de la radiación solar abarca un amplio rango de longitudes de onda, que ya se presentaron en el apartado 1.4.2 de este documento. En términos de radiación, el Sol puede considerarse como un cuerpo negro de temperatura 5777 K; la radiación solar recibida procedente de este cuerpo negro (Sol) en el límite superior de la atmósfera, radiación extraterrestre, tiene un valor prácticamente constante de $1350 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, según la ASTM (*American Society for Testing and Materials*). Sin embargo, aunque esta irradiancia está disponible en todas las regiones de la atmósfera extraterrestre la radiación sufre una serie de modificaciones al atravesar la atmósfera debido a la composición de la misma, haciendo que el valor de dicha radiación disminuya con respecto a la extraterrestre. Los principales fenómenos que tienen lugar en la atmósfera son debidos a la absorción y dispersión de la radiación por los diferentes componentes atmosféricos (vapor de agua, ozono, dióxido de carbono, etc...),

Figura 1.10.6. La cuantificación de la potencia de radiación solar recibida se realiza a través del parámetro de Masa de Aire⁶ (*AM*, *Air Mass*), que indica la distancia relativa que recorre un fotón durante su paso a través de la atmósfera, por lo que la radiación extraterrestre corresponde con el punto *AM0*. Un valor de la Masa de Aire igual a uno ($AM= 1$) indica que el Sol está situado verticalmente sobre el observador y un fotón recorre la trayectoria mínima posible sobre la atmósfera. En este punto la potencia total recibida es de $\sim 1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$. Un valor

⁶ Se define como cociente entre la trayectoria óptica oblicua descrita por un fotón a lo largo de la atmósfera y la trayectoria vertical mínima que tendría que recorrer para llegar al mismo punto sobre la superficie terrestre.

de $AM = 1.5$ ocurre cuando el Sol está situado con una inclinación, o ángulo zenital, de 48.2° sobre la vertical, y la potencia recibida es de $\sim 840 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ (**Figura 1.10.6**). Al incrementarse el valor de la AM la radiación directa recorre mayores distancias dentro de la atmósfera, lo que se traduce en una mayor dispersión y absorción de la radiación directa para las mismas condiciones atmosféricas [174]. No obstante, no hay que olvidar que solo el $\sim 5\%$ es UV y que, además, el flujo de la radiación procedente del Sol fluctúa, lo que condiciona el desarrollo e implementación de los procesos de fotocatalisis y la mejora de los reactores solares.

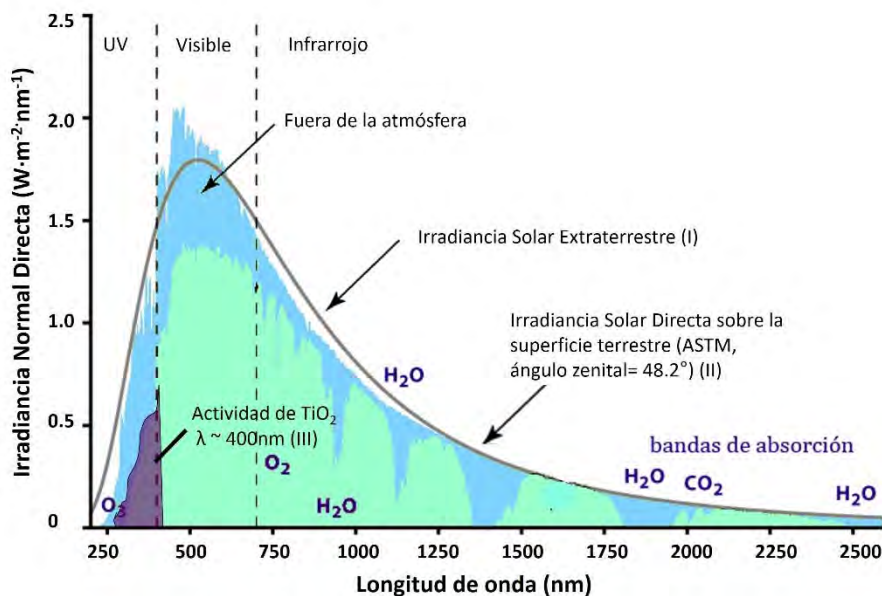


Figura 1.10.6. Espectro de la radiación solar (ASTM). (I) Irradiación solar extraterrestre, fuera de la atmósfera. (II) Irradiación solar directa (ASTM, ángulo zenital= 48.2°). (III) Zona de actividad del TiO_2 . Adaptada de [175].

Cuando se trabaja bajo la radiación solar hay que tener en cuenta también el factor temperatura, ya que una parte muy importante del espectro está compuesto por radiación infrarroja, como ya se ha comentado con anterioridad.

Los reactores solares se pueden clasificar básicamente en dos tipos de sistemas, los que concentran la luz o los que trabajan sin concentración, lo que está directamente relacionado con la temperatura que pueden alcanzar. En general los sistemas que no concentran la luz pueden ser tan simples como una placa plana, la cual puede tener acoplada un sistema de seguimiento solar en uno o dos ejes. La temperatura máxima que alcanzan está en torno a 150°C. Los sistemas que concentran la luz requieren formas determinadas y solo recogen la radiación solar directa y, además, deben tener acoplado un sistema de seguimiento en los dos ejes. Estos sistemas se clasifican por la temperatura que alcanza el punto focal, que puede superar los 400°C. A pesar de ser sistemas más caros permiten trabajar con reactores que requieren un tamaño menor para obtener la misma producción, lo que también significa una menor carga de catalizador o incluso poder usar catalizadores más caros [176].

1.11 Modelado de microrreactores

En esta sección se describe brevemente los principios fundamentales de la Dinámica de Fluidos Computacional (CFD, *Computational Fluid Dynamics*), que permite estudiar sistemas físicos hasta tres dimensiones (3D) y que se ha utilizado en esta tesis doctoral para el modelado de microrreactores.

1.11.1 CFD: aplicación de la Dinámica de Fluidos Computacional

La Dinámica de Fluidos Computacional (CFD) se puede definir como una herramienta de simulación que permite analizar y resolver problemas relativos a la circulación de fluidos, permite la predicción de los campos de velocidad o presión, perfiles de temperatura, así como perfiles de concentración en sistemas multicomponentes que pueden o no incluir reacciones químicas [177]. Los primeros programas informáticos de CFD se desarrollaron en los años 60 pero su capacidad estaba muy limitada por la de los ordenadores disponibles en aquella época. El primer código comercial apareció en la década de los 80 y desde entonces se ha producido un desarrollo espectacular paralelo a la capacidad de

cálculo de los equipos informáticos. Actualmente, esta disciplina está muy desarrollada tanto a nivel práctico como a nivel académico, y es considerada una herramienta de diseño de carácter general en cualquier ámbito de la ingeniería para una gran diversidad de aplicaciones. Respecto a los procesos químicos, cada vez es más habitual el uso de CFD para el análisis y diseño de equipos empleados como reactores químicos, redes de tuberías, cámaras de combustión, etc. Además, la utilización de CFD es especialmente útil en la etapa de escalado ya que permite simular el comportamiento del sistema en condiciones que resultan prácticamente imposibles de reproducir a escala piloto [178,179]. Existen poderosos softwares de CFD en el mercado tales como ANSYS®, FLUENT®, OpenFoam® o COMSOL®, entre otros con códigos/modelos matemáticos implementados, que permiten la resolución de los problemas anteriormente planteados. En los últimos años han surgido números trabajos dedicados al modelado mediante CFD de microrreactores empleados para llevar a cabo procesos de reformado [180–182] u oxidación preferencial de CO [183,184]. Sin embargo, existe un número reducido de trabajos sobre el modelado de microrreactores para llevar a cabo procesos de fotocatalisis, y los pocos que existen se centran en la degradación de contaminantes (especialmente reacciones en fase gas) o fármacos [185–189]. Esto abre una vía de investigación sobre el modelado y la simulación de fotomicroreactores para la generación de H₂ con fines energéticos. En todo caso, es muy importante tener en cuenta que esta herramienta no se puede considerar como sustituta de la experimentación. Será útil solo si ha sido validada por resultados experimentales ya que para una completa modelización del reactor se requiere en primer lugar el conocimiento de la cinética del proceso químico involucrado. El estudio de un sistema físico a través de la simulación con CFD se puede resumir en las siguientes etapas [179]:

I. Formulación del problema y del modelo físico (geometría)

Gran parte del éxito y el esfuerzo de cálculo en CFD dependen de una cuidadosa y adecuada formulación del problema. Esto exige definir la precisión con la que se necesita conocer la solución, qué simplificaciones y suposiciones es posible realizar, así como determinar las condiciones iniciales y de contorno. También es necesario tener en cuenta características tales como si se trabaja en estado

estacionario o no, si es un régimen turbulento, si el fluido es compresible o incompresible⁷, la transferencia de calor o la cinética del proceso. En definitiva, el modelo físico tiene que ser definido en este punto.

II. Modelado matemático

Las ecuaciones básicas de los modelos en CFD son los balances de materia y cantidad de movimiento, que determinan los campos de velocidad, presión y densidad, en el sistema físico. Dependiendo de la naturaleza del problema hay que añadir los balances de energía (total o térmica) y los balances a especies individuales cuando tienen lugar reacciones químicas. Las propiedades extensivas⁸ (materia, energía, cantidad de movimiento) están sujetas a las leyes de conservación, por lo que es posible someterlas a balances para conocer los cambios sufridos por un sistema físico. A partir de las derivadas de los balances se pueden obtener las ecuaciones de transporte, que son ecuaciones diferenciales que describen la distribución temporal y espacial de magnitudes intensivas⁹ (fracciones máscas o molares, energía específica, densidad o concentración). De este modo, se representará una concentración de una propiedad o magnitud de transporte mediante Φ siendo la siguiente ecuación (1.48), la ecuación general de transporte:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = -\text{div}(\vec{v} \cdot \Phi) - \text{div} \vec{J}_{\Phi} + S_{\Phi} \quad (1.48)$$

donde t es el tiempo y $\frac{\partial \Phi}{\partial t}$ es el incremento de la magnitud de transporte, \vec{v} es la velocidad, el término $-\text{div}(\vec{v} \cdot \Phi)$ representa la entrada neta de propiedad por

⁷ Fluido caracterizado por no variar el valor de su densidad en su dominio.

⁸ Toda magnitud de un sistema que sea proporcional a la masa de sus componentes, por ejemplo: el volumen, la entropía, la entalpía, etc.

⁹ Propiedades independientes de la cantidad o forma de la substancia en consideración, como la temperatura, la presión o la composición.

transporte advectivo¹⁰, \vec{J}_ϕ es el flujo de propiedad por difusión molecular y $-\text{div}\vec{J}_\phi$ es la entrada neta de propiedad asociada a este mecanismo de transporte. Por último, S_ϕ es un término “fuente” de propiedad (generación neta); es utilizado para representar la generación neta de propiedad, es decir, en el transporte de energía representa el intercambio entre unas formas y otras de energía, y para el transporte de materia el consumo o formación de la especie de interés.

Las ecuaciones de transporte de una propiedad se pueden deducir a partir de principios fundamentales. De este modo del principio de conservación de la materia se deduce la ecuación de continuidad en la que la propiedad de transporte es la densidad (ρ) y que sigue la siguiente ecuación (1.49):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\text{div}(\vec{v} \cdot \rho) \quad (1.49)$$

Por otro lado, a partir del principio de conservación de la cantidad de movimiento se deduce la ecuación del movimiento, en la que la propiedad de transporte es la cantidad de movimiento referida al volumen ($\rho\vec{v}$) y viene dada por la ecuación (1.50):

$$\frac{\partial \rho\vec{v}}{\partial t} = -\text{div}(\rho\vec{v}\cdot\vec{v}) - \text{div}\tau - \text{grad} p + \rho\vec{g} \quad (1.50)$$

siendo τ el tensor esfuerzo cortante y $\text{grad} p$ el gradiente de presión, que puede considerarse un término fuente, como sucede en este caso, o bien como un esfuerzo en cuyo caso se suele incluir en τ . En esta ecuación, el grupo $-\text{div}\tau$ y $\text{grad} p$ representan el incremento neto de cantidad de movimiento por unidad de volumen asociado al transporte molecular y la acción de la fuerza de la gravedad

¹⁰ Es la transferencia de una propiedad física atribuible únicamente al movimiento global de un fluido, que “acarrea” consigo dicha propiedad. El transporte advectivo es por lo tanto directamente proporcional a la velocidad del fluido.

$(\rho \vec{g})$ representa un término fuente. Esta ecuación es de vital importancia en CFD pues el objetivo final es describir la dinámica de los fluidos.

En el caso particular de los fluidos newtonianos¹¹, como sucede en este trabajo, con densidad (ρ) y viscosidad (μ) constantes en el tiempo, las ecuaciones (1.49) y (1.50) adoptan respectivamente las siguientes expresiones:

$$\text{div}(\vec{v}) = 0 \quad (1.51)$$

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -\rho \vec{v} \cdot \text{grad} \vec{v} + \mu \cdot \nabla^2 \vec{v} - \text{grad} p + \rho \vec{g} \quad (1.52)$$

Estas ecuaciones son las denominadas ecuaciones de Navier-Stokes, y constituyen una primera aproximación razonable en muchos casos.

Respecto a las ecuaciones de materia, la ecuación de continuidad empleada en los modelos matemáticos de CFD surge de un balance de materia total. En un sistema multicomponente se precisa conocer la concentración de las diferentes especies que intervienen, por lo que además de la ecuación de continuidad se deben plantear tantas ecuaciones de concentración (c_i) como número de componentes menos uno, tal como se expresa en la ecuación (1.53):

$$\frac{\partial(\rho c_i)}{\partial t} = -\text{div}(\rho \vec{v} c_i) - \text{div}(\vec{J}_i) + r_i(MW)_i \quad (1.53)$$

Donde r_i es la velocidad de producción o desaparición de las especies a través de las reacciones químicas, $(MW)_i$ es el peso molecular de las especies y \vec{J}_i representa la difusión de flujo de las especies.

Respecto a la ecuación de la energía, la ecuación de transporte para la energía interna específica (u) también está incluida en los modelos matemáticos de CFD

¹¹ Es un fluido cuya viscosidad puede considerarse constante en el tiempo, y solo depende de la temperatura.

para calcular el perfil de temperaturas, no siendo de interés en el trabajo de esta tesis. La energía interna engloba la energía cinética de los átomos y moléculas, la energía potencial de las interacciones atómicas, la energía asociada a los enlaces químicos y la energía nuclear, ecuación (1.54):

$$\frac{\partial \rho u}{\partial t} = -\text{div}(\rho u \cdot \vec{v}) - \text{div} \vec{q} - (\tau : \text{grad} \vec{v}) - \rho(\text{div} \vec{v}) + S_u \quad (1.54)$$

donde $-\text{div}(\rho u \cdot \vec{v})$ representa el transporte advectivo de energía, \vec{q} el flujo de energía por transporte molecular (conducción), $-(\tau : \text{grad} \vec{v})$ representa el aumento neto de energía por disipación viscosa, $-\rho(\text{div} \vec{v})$ el aumento por compresión y S_u es el término fuente. Un caso de particular interés es cuando la única fuente procede del cambio de entalpía asociado a una reacción química S_{hr} . Si además es posible despreciar la disipación viscosa y otros fenómenos como la radiación se pueden plantear una ecuación de la temperatura, ecuación (1.55):

$$\frac{\partial \rho C_p T}{\partial t} = -\vec{v} \cdot \text{grad}(\rho C_p T) - \text{div}(\lambda \cdot \text{grad}(\rho C_p T)) + S_{hr} \quad (1.55)$$

donde C_p es el calor específico y λ la conductividad térmica.

En las reacciones de fotocatalisis, la reacción química ocurre en la superficie del catalizador, la velocidad de reacción se describe por lo tanto usando la velocidad de descomposición sobre una superficie teórica. Para la reacción de superficie, la concentración de la especie en la superficie de reacción se basa en un equilibrio entre la convección/difusión de cada especie hacia o desde la superficie y la tasa de consumo o producción en la superficie. Debido a que el patrón de flujo sobre la superficie del catalizador se considera completamente desarrollado¹² y régimen laminar, el transporte de convección en la dirección

¹² Aquel que tiene el perfil de velocidad constante a lo largo de la longitud de un conducto, más allá de lo que se conoce como región de entrada.

vertical podría ser despreciado en comparación con el transporte por difusión. Por lo tanto, la condición límite de la adsorción y reacción de los reactivos sobre la superficie catalítica se puede expresar como se indica en la ecuación (1.56) [189]:

$$\vec{J}_i \cdot \vec{n} = r_i^s \quad (1.56)$$

Donde \vec{n} es el vector unidad perpendicular a la superficie y r_i^s es la velocidad de producción o desaparición de las especies sobre la superficie del catalizador.

En caso de ajustarse al modelo cinético Langmuir-Hinshelwood anteriormente descrito (ecuación (1.31), apartado 1.9), la ecuación (1.56) se puede expresar como sigue:

$$r_i^s = \frac{k_{app} K C_i}{1 + K C_i} = \frac{k K C_i}{1 + K C_i} [I]^\alpha \quad (1.57)$$

donde k_{app} es la constante de velocidad aparente, la cual depende de la temperatura, la irradiancia, y las propiedades de catalizador, K es la pseudoconstante de equilibrio, C_i son las concentraciones de las especies, k es la constante cinética intrínseca independiente de la irradiancia sobre la superficie del catalizador I , y el exponente α depende del aprovechamiento de los fotones.

III. Dominio computacional y definición de las condiciones iniciales y de contorno

Las ecuaciones de transporte son ecuaciones diferenciales en derivadas parciales por lo que es necesario establecer las condiciones iniciales y de contorno para poder resolverlas. En el caso del análisis de microrreactores por CFD las más habituales son:

- Entrada (*inlet*): se asumen conocidas las condiciones de la corriente de fluido en la entrada del microrreactor y por lo tanto se dan los valores de todas las propiedades de transporte.
- Salida (*outlet*): en general se toma el caudal másico de salida igual al caudal de entrada para asegurar la conservación de la materia o bien se puede establecer el valor de la presión a la salida.

- Pared (*wall*): la mayoría de los sistemas físicos están limitados, al menos en parte, por paredes sólidas que pueden ser estáticas o móviles. Son fronteras que permiten el flujo de calor, pero no el de materia.

Para el flujo de calor, la pared se puede considerar adiabática, o bien isoterma, con un valor constante de la temperatura de la pared. En el estudio de microrreactores, sobre las paredes de los microcanales se deposita el catalizador, por lo que es una zona de especial interés. En relación a la velocidad, lo habitual es que el flujo presente condiciones no deslizantes, es decir, la velocidad del fluido en contacto con la pared es nula si dicha pared es estática, como ocurre en los sistemas estudiados en esta tesis. Los microrreactores se caracterizan por unas dimensiones reducidas, por lo que se puede asumir que los fluidos que circulen tendrán un comportamiento laminar, con valores de número de Reynolds iguales o inferiores a 2100.

IV. Discretización (preproceso)

Dada la complejidad y el carácter acoplado de las ecuaciones diferenciales parciales que constituyen el modelo matemático, estas se deben resolver numéricamente mediante métodos iterativos para los casos de interés práctico. Para ello, es necesario reemplazar las ecuaciones diferenciales en derivadas parciales, definidas de forma continua en el espacio y el tiempo, por un sistema de ecuaciones algebraicas capaces de proporcionar soluciones solo en unos determinados puntos discretos. Los dos métodos más utilizados en CFD son el método de volúmenes finitos (FVM, *finite volume method*) y el método de los elementos finitos (FEM, *finite element method*). Ambos requieren la subdivisión del espacio computacional en una serie de celdas que no deben solaparse y cuyo conjunto constituye una malla, como la que se puede ver en la **Figura 1.11.1**.

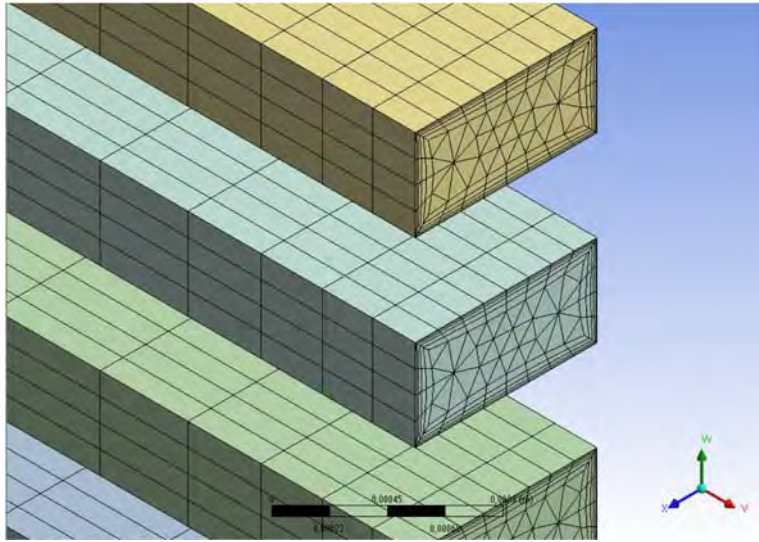


Figura 1.11.1. Imagen representativa de un mallado de microcanales, llevado a cabo con el software ANSYS Meshing ©.

Las mallas se deben ajustar a los siguientes requisitos:

- Geométricos: los bordes de las mallas se deben ajustar lo mejor posible a los extremos del dominio físico para introducir las condiciones de contorno en los puntos correctos.
- Físicos: la densidad de celdas debe ser mayor en lugares donde se producen cambios bruscos, y sin embargo se permiten celdas de mayor tamaño en aquellas zonas en las que las variaciones de las propiedades sean más suaves.
- Numéricos: es necesario evitar cambios bruscos en el tamaño de las celdas, así como impedir que su relación volumen/superficie sea muy pequeña.

El mallado del sistema es una de las etapas más importantes en cualquier estudio de simulación por CFD; con un mayor número de celdas se obtiene una mayor resolución en la descripción del sistema, pero se debe lograr un compromiso para no llegar a situaciones virtualmente imposibles de resolver. Existen dos tipos de mallas, las estructuradas y las no estructuradas. Las primeras son más fáciles de generar y se adaptan bien a geometrías simples sin curvaturas, sin embargo, las

mallas no estructuradas son más flexibles y permiten adaptarse a geometrías complejas, con curvaturas y ángulos complejos.

V. Resolución numérica de las ecuaciones discretizadas

El método más utilizado en los códigos CFD es el método de los volúmenes finitos (VFM), que se basa en considerar una serie de celdas en las que se asumen constantes todas las propiedades. Así los balances se integran para cada elemento transformando las integrales de volumen en integrales de superficie a través del teorema de la divergencia¹³. Para expresar los valores de flujo de propiedad en la superficie de los elementos, se pueden emplear diferentes estrategias de discretización numérica que proporcionan los softwares de CFD, de acuerdo a las necesidades de cada caso estudiado, entre ellas podemos destacar:

- *Upwind Differencing Scheme* (UD): resulta un procedimiento simple y matemáticamente muy estable, aunque el error numérico es relativamente grande; además se tiende a suavizar los gradientes de propiedad (difusión numérica).
- *Central Differencing Scheme* (CD): más adecuado para describir cambios pronunciados en las propiedades, aunque los resultados tienden a mostrar oscilaciones numéricas que en ocasiones dificultan que la solución alcance la convergencia.
- *Quadratic Upstream Interpolation for Convective Kinetics* (QUICK): comparte aspectos de los dos anteriores; las oscilaciones numéricas no son tan marcadas como para CD pero presenta limitaciones para sistemas con una marcada componente difusa.

¹³ El teorema de la divergencia relaciona una integral triple extendida a un sólido con una integral de superficie tomada sobre la frontera de dicho sólido.

VI. Interpretación de resultados (postproceso)

El volumen de resultados que proporcionan las simulaciones por CFD es enorme al igual que las posibilidades que el programa ofrece para representarlos gráficamente. Esos gráficos son capaces de representar los campos de las propiedades de transporte en líneas, superficies o volúmenes, así como mostrar las líneas de corriente y animaciones. Es necesario llevar a cabo una interpretación cuidadosa de los resultados para poder determinar su coherencia y su grado de confianza, y así realizar modificaciones en la malla, en el modelo o en alguno de sus parámetros si es necesario.

1.12 Objetivos de la tesis doctoral

El objetivo principal de esta tesis doctoral es la producción fotocatalítica de H_2 a partir de sustratos renovables y abundantes bajo radiación solar directa. Los objetivos específicos son:

- I. Desarrollo de microrreactores catalíticos de silicona (PDMS) de bajo coste funcionalizados con Au/TiO_2 para la producción de H_2 a partir de mezclas agua-etanol y agua-bioetanol.
- II. Realización de un modelado cinético contemplando la influencia de la intensidad de la luz para la fotoproducción de H_2 con Au/TiO_2 a partir de mezclas agua-etanol.
- III. Estudio de la producción de H_2 bajo radiación solar directa empleando microrreactores de PDMS funcionalizados con Au/TiO_2 y un concentrador solar parabólico.
- IV. Desarrollo de cristales fotónicos de TiO_2 (ópalos inversos de TiO_2) para la fotoproducción de H_2 .
- V. Desarrollo de nuevos sistemas de reacción para el estudio de la generación de H_2 sobre ópalos inversos de TiO_2 y Au/TiO_2 .

1.13 Organización de la tesis doctoral

El trabajo realizado referente a los objetivos I y II se presentan en los Capítulos 2 y 3 de la tesis, respectivamente, en los que se muestra el estudio de la deposición y caracterización del fotocatalizador Au/TiO_2 en los canales de los microrreactores de PDMS así como el estudio cinético de la reacción de generación de H_2 a partir de mezclas agua-etanol y agua-bioetanol en fase gas bajo radiación de *LEDs* UVA a temperatura ambiente. También se incluye el desarrollo de un modelo de fluidodinámica computacional (CFD) con el objetivo de describir la producción de H_2 en estos sistemas y mostrar el potencial de la tecnología para un posible escalado. Los resultados obtenidos relacionados con el objetivo III se presentan en el Capítulo 4 de la tesis, en el que se incluye el estudio de la influencia de la temperatura sobre la reacción de generación de H_2 a partir de una mezcla agua-etanol en fase gas bajo diferentes irradiancias y bajo luz solar directa. Los resultados obtenidos referidos al objetivo IV se presentan en el Capítulo 5 de la tesis, en el que se incluye la síntesis de nanoesferas de poliestireno (PS) de diferentes diámetros en el rango 200-300 nm correspondientes a un PBG en el rango visible y la síntesis y caracterización de los cristales fotónicos de TiO_2 preparados a partir de las nanoesferas de PS mediante un proceso de infiltración con un sol-gel. Por último, los resultados conseguidos referidos al objetivo V se presentan en el Capítulo 6 de la tesis, en el que se incluye la fabricación de dispositivos de aluminio mediante mecanizado por CNC y el estudio de la fotoproducción de H_2 sobre ópalos inversos de TiO_2 y Au/TiO_2 .

1.14 Bibliografía

- [1] International Energy Agency, Key World Energy Statistics, 2016.
- [2] A. Zuttel, A. Remhof, A. Borgschulte, O. Friedrichs, Hydrogen: the future energy carrier, *Philos. Trans. R. Soc. A*, 368, **2010**, 3329–3342.
- [3] L. Pérez-Lombard, J. Ortiz, C. Pout, A review on buildings energy consumption information, *Energy Build.*, 40, **2008**, 394–398.

- [4] International Energy Agency, Key World Energy Statistics, **2012**.
- [5] British Petroleum (BP), BP Energy Outlook 2035, **2015**.
- [6] H. Aghababa, W.A. Barnett, Dynamic structure of the spot price of crude oil: does time aggregation matter?, *Energy Econ.*, 59, **2016**, 227–237.
- [7] U.S. Energy Information Administration, What drives crude oil prices?, **2018**.
- [8] J. Edmonds, J. Reilly, A long-term global energy- economic model of carbon dioxide release from fossil fuel use, *Energy Econ.*, 5, **1983**, 74–88.
- [9] I. Dincer, M.A. Rosen, Energy, environment and sustainable development, *Appl. Energy*, 64, **1999**, 427–440.
- [10] International Energy Agency, Statistics. CO₂ emissions from fuel combustion. Highlights, **2016**.
- [11] W.S. Broecker, Climatic Change : Are We on the Brink of a Pronounced Global Warming?, *Am. Assoc. Adv. Sci.*, 189, **1975**, 460–463.
- [12] J. Hansen, M. Sato, P. Kharecha, D. Beerling, R. Berner, V. Masson-Delmotte, M. Pagani, M. Raymo, D.L. Royer, J.C. Zachos, Target Atmospheric CO₂: Where Should Humanity Aim?, *Open Atmos. Sci. J.*, 2, **2008**, 217–231.
- [13] IPCC Panel, Climate Change 2014: Synthesis Report, **2014**.
- [14] European Commission, The Paris Protocol- A Blueprint for Tackling Global Climate Change Beyond 2020, **2015**.
- [15] REN21. 2016, Renewables 2016 Global Status Report, Paris, **2016**.
- [16] Global Wind Energy Council, Opening up new markets for business, **2015**.
- [17] S.S. Penner, Steps toward the hydrogen economy, *Energy*, 31, **2006**, 33–43.
- [18] J.O. Bockris, Hydrogen economy in the future, *Int. J. Hydrogen Energy*, 24, **1999**, 1–15.

- [19] L. Barreto, A. Makihiro, K. Riahi, The Hydrogen Economy in the 21st century : a sustainable development scenario, *Int. J. Hydrogen Energy*, 28, **2003**, 267–284.
- [20] G.W. Crabtree, M.S. Dresselhaus, M. V. Buchanan, The Hydrogen Economy, *Phys. Today*, 57, **2004**, 39–44.
- [21] J.I. Linares, B.Y. Moratilla, El hidrógeno y la energía, ICAI, Asociación Nacional de Ingenieros del Comillas, Universidad Pontificia de Madrid, Madrid, **2007**.
- [22] S. Dunn, Hydrogen futures: toward a sustainable energy system, *Int. J. Hydrogen Energy*, 27, **2002**, 235–264.
- [23] N. Armaroli, V. Balzani, The Hydrogen Issue, *ChemSusChem*, 4, **2011**, 21–36.
- [24] D. Das, T.N. Veziroglu, Hydrogen production by biological processes: a survey of literature, *Int. J. Hydrogen Energy*, 26, **2001**, 13–28.
- [25] J. Llorca, El hidrógeno y nuestro futuro energético, Edicions de la Universitat Politècnica de Catalunya, SL, Barcelona, **2010**.
- [26] G. Marbán, T. Valdés-Solís, Towards the hydrogen economy?, *Int. J. Hydrogen Energy*, 32, **2007**, 1625–1637.
- [27] A.W.C. van den Berg, C.O. Areán, Materials for hydrogen storage: current research trends and perspectives, *Chem. Commun.*, **2008**, 668–681.
- [28] J.I. San Martín, I. Zamora, J.J. San Martín, V. Aperribay, P. Eguia, Análisis del comportamiento dinámico de una pila de combustible PEMFC, XIII ERIAC, Puerto Iguazú, Argentina, **2009**.
- [29] L.M. Gandía, G. Arzamendi, P.M. Diéguez, Renewable Hydrogen Energy: An Overview, L.M. Gandía, G. Arzamendi, P.M. Diéguez (Eds.), *Renew. Hydrog. Technol.*, Elsevier B.V, Oxford, UK, **2013**: pp. 1–17.
- [30] J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang, An overview of hydrogen production technologies, *Catal. Today*, 139, **2009**, 244–260.

- [31] J. Llorca, V. Cortés Corberán, N. J. Divins, R. Olivera Fraile, E. Taboada, Hydrogen from Bioethanol, L.M. Gandía, G. Arzamendi, P.M. Diéguez (Eds.), *Renew. Hydrog. Technol.*, Elsevier B.V, Oxford, UK, **2013**: pp. 135–170.
- [32] A.A. Ismail, D.W. Bahnemann, Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **128**, **2014**, 85–101.
- [33] A. Kudo, Y. Miseki, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, **2009**, 253–278.
- [34] R.M. Navarro, M.C. Alvarez-Galván, J.A. Villoria de la Mano, S.M. Al-Zahrani, J.L.G. Fierro, A framework for visible-light water splitting, *Energy Environ. Sci.*, **3**, **2010**, 1865–1882.
- [35] M. Bowker, Sustainable hydrogen production by the application of ambient temperature photocatalysis, *Green Chem.*, **13**, **2011**, 2235–2246.
- [36] L. Soler i Turu, Estudi i desenvolupament de nous processos de generació d'hidrogen a partir de l'aigua mitjançant l'oxidació d'alumini en medi bàsic, Tesis doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, **2010**.
- [37] R.M. Navarro, M.C. Alvarez-Galván, F. Vaquero, J. Arenales, J.L.G. Fierro, Hydrogen Production from Water Splitting Using Photo-Semiconductor Catalyst, L.M. Gandía, G. Arzamendi, P.M. Diéguez (Eds.), *Renew. Hydrog. Technol.*, Elsevier B.V, Oxford, UK, **2013**: pp. 43–59.
- [38] H. Ahmad, S.K. Kamarudin, L.J. Minggu, M. Kassim, Hydrogen from photocatalytic water splitting process: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **43**, **2015**, 599–610.
- [39] K. Shimura, H. Yoshida, Heterogeneous photocatalytic hydrogen production from water and biomass derivatives, *Energy Environ. Sci.*, **4**, **2011**, 2467–2481.
- [40] S.E. Braslavsky, Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition (IUPAC Recommendations 2006), *Pure Appl. Chem.*, **79**, **2007**, 293–465.

- [41] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, 238, **1972**, 37–38.
- [42] T. Hisatomi, K. Takanabe, K. Domen, Photocatalytic Water-Splitting Reaction from Catalytic and Kinetic Perspectives, *Catal. Letters*, 145, **2015**, 95–108.
- [43] J. Tang, J.R. Durrant, D.R. Klug, Mechanism of Photocatalytic Water Splitting in TiO₂. Reaction of Water with Photoholes, Importance of Charge Carrier Dynamics, and Evidence for Four-Hole Chemistry, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, **2008**, 13885–13891.
- [44] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy, A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 11, **2007**, 401–425.
- [45] X. Li, J. Yu, J. Low, Y. Fang, J. Xiao, X. Chen, Engineering heterogeneous semiconductors for solar water splitting, *J. Mater. Chem. A*, 3, **2015**, 2485–2534.
- [46] X. Li, J. Yu, J. Low, Y. Fang, J. Xiao, X. Chen, Engineering heterogeneous semiconductors for solar water splitting, *J. Mater. Chem. A*, 3, **2015**, 2485–2534.
- [47] C. Xiaobo, S. Shaohua, G. Liejin, M. Samuel S, Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation, *Chem. Rev.*, 110, **2010**, 6503–6570.
- [48] T. Hisatomi, J. Kubota, K. Domen, Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting, *Chem. Soc. Rev.*, 43, **2014**, 7520–7535.
- [49] K. Maeda, K. Domen, New Non-Oxide Photocatalysts Designed for Overall Water Splitting under Visible Light, *J. Phys. Chem. C*, 111, **2007**, 7851–7861.
- [50] J. Zhu, M. Zäch, Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 14, **2009**, 260–269.

- [51] A. Primo, H. García, *Solar Photocatalysis for Environment Remediation*, S.L. Suib (Ed.), *New Futur. Dev. Catal. Sol. Photocatal.*, Elsevier B.V., Oxford, UK, **2013**: pp. 145–165.
- [52] E. Taboada, I. Angurell, J. Llorca, Hydrogen photoproduction from bio-derived alcohols in an optical fiber honeycomb reactor loaded with Au/TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 281, **2014**, 35–39.
- [53] E. Taboada, I. Angurell, J. Llorca, Dynamic photocatalytic hydrogen production from ethanol-water mixtures in an optical fiber honeycomb reactor loaded with Au/TiO₂, *J. Catal.*, 309, **2014**, 460–467.
- [54] A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, *Surf. Sci. Rep.*, 63, **2008**, 515–582.
- [55] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44, **2005**, 8269–8285.
- [56] A. Syoufian, K. Nakashima, Degradation of methylene blue in aqueous dispersion of hollow titania photocatalyst: Study of reaction enhancement by various electron scavengers, *J. Colloid Interface Sci.*, 317, **2008**, 507–512.
- [57] Y. Liu, L.; Zhao, H.; Andino, J. M.; Li, Photocatalytic CO₂ Reduction with H₂O on TiO₂ Nanocrystals: Comparison of Anatase, Rutile, and Brookite Polymorphs and Exploration of Surface Chemistry, *ACS Catal.*, 2, **2012**, 1817–1828.
- [58] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review, *Appl. Catal. B Environ.*, 49, **2004**, 1–14.
- [59] E. Bonmatí, A. Casanovas, I. Angurell, J. Llorca, Hydrogen Photoproduction from Ethanol–Water Mixtures Over Au–Cu Alloy Nanoparticles Supported on TiO₂, *Top. Catal.*, 58, **2015**, 77–84.
- [60] D. Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M.E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. de Coss, G. Oskam, Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile, *Nanotechnology*, 19, **2008**, 145605–145615.

- [61] M. Landmann, E. Rauls, W.G. Schmidt, The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂, *J. Phys. Condens. Matter*, **24**, **2012**, 195503–195509.
- [62] F. De Angelis, C. Di Valentin, S. Fantacci, A. Vittadini, A. Selloni, Theoretical Studies on Anatase and Less Common TiO₂ Phases: Bulk, Surfaces, and Nanomaterials, *Chem. Rev.*, **114**, **2014**, 9708–9753.
- [63] J. Nowotny, *Semiconductors for Solar Energy Conversion Titanium Dioxide*, CRC Press, Boca Raton, FL, **2012**.
- [64] J.K. Burdett, T. Hughbanks, G.J. Miller, J.W.R. Jr, J. V Smith, Structural-Electronic Relationships in Inorganic Solids: Powder Neutron Diffraction Studies of the Rutile and Anatase Polymorphs of Titanium Dioxide at 15 and 295 K, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, **1987**, 3639–3646.
- [65] K. Glassford, J. Chelikowsky, Structural and electronic properties of titanium dioxide, *Phys. Rev. B*, **46**, **1992**, 1284–1298.
- [66] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, J. Yu, New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, **2014**, 20382–20386.
- [67] A. Di Paola, M. Bellardita, L. Palmisano, Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst, *Catalysts*, **3**, **2013**, 36–73.
- [68] H. Zhang, J.F. Banfield, Structural Characteristics and Mechanical and Thermodynamic Properties of Nanocrystalline TiO₂, *Chem. Rev.*, **114**, **2014**, 9613–9644.
- [69] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Prog. Solid State Chem.*, **32**, **2004**, 33–177.
- [70] M.D. Hernández-Alonso, F. Fresno, S. Suárez, J.M. Coronado, Development of alternative photocatalysts to TiO₂: Challenges and opportunities, *Energy Environ. Sci.*, **2**, **2009**, 1231–1257.
- [71] K. Connelly, A.K. Wahab, H. Idriss, Photoreaction of Au/TiO₂ for hydrogen production from renewables: a review on the synergistic effect between

- anatase and rutile phases of TiO₂, *Mater. Renew. Sustain. Energy*, 1:3, **2012**, 1–12.
- [72] M. Murdoch, G.I.N. Waterhouse, M.A. Nadeem, J.B. Metson, M.A. Keane, R.F. Howe, J. Llorca, H. Idriss, The effect of gold loading and particle size on photocatalytic hydrogen production from ethanol over Au/TiO₂ nanoparticles., *Nat. Chem.*, 3, **2011**, 489–492.
- [73] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D.W. Bahnemann, Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials, *Chem. Rev.*, 114, **2014**, 9919–9986.
- [74] G.L. Chiarello, A. Di Paola, L. Palmisano, E. Selli, Effect of titanium dioxide crystalline structure on the photocatalytic production of hydrogen, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 10, **2011**, 355–360.
- [75] M. Addamo, M. Bellardita, A. Di Paola, L. Palmisano, Preparation and photoactivity of nanostructured anatase, rutile and brookite TiO₂ thin films, *Chem. Commun.*, **2006**, 4943–4945.
- [76] T.A. Kandiel, L. Robben, A. Alkaim, D. Bahnemann, Brookite versus anatase TiO₂ photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 12, **2013**, 602–609.
- [77] D. Fattakhova-rohl, A. Zaleska, T. Bein, Three-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials, *Chem. Rev.*, 114, **2014**, 9487–9558.
- [78] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, M. Batzill, Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films, *Sci. Rep.*, **2014**, 4043.
- [79] A.G. Dosado, W.T. Chen, A. Chan, D. Sun-Waterhouse, G.I.N. Waterhouse, Novel Au/TiO₂ photocatalysts for hydrogen production in alcohol-water mixtures based on hydrogen titanate nanotube precursors, *J. Catal.*, 330, **2015**, 238–254.
- [80] H.G. Yang, G. Liu, S.Z. Qiao, C.H. Sun, Y.G. Jin, S.C. Smith, J. Zou, H.M. Cheng, G. Qing, M. Lu, Solvothermal Synthesis and Photoreactivity of

- Anatase TiO₂ Nanosheets with Dominant (001) Facets, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, **2009**, 4078–4083.
- [81] L. Wang, T. Sasaki, Titanium Oxide Nanosheets : Graphene Analogues with Versatile Functionalities, *Chem. Rev.*, 114, **2014**, 9455–9486.
- [82] K. Lee, A. Mazare, P. Schmuki, One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: Nanotubes, *Chem. Rev.*, 114, **2014**, 9385–9454.
- [83] A. Naldoni, T. Montini, F. Malara, M.M. Mróz, A. Beltram, T. Virgili, C.L. Boldrini, M. Marelli, I. Romero-Ocaña, J.J. Delgado, V. Dal Santo, P. Fornasiero, Hot Electron Collection on Brookite Nanorods Lateral Facets for Plasmon-Enhanced Water Oxidation, *ACS Catal.*, 7, **2017**, 1270–1278.
- [84] C.Z. Wen, H.B. Jiang, S.Z. Qiao, H.G. Yang, G.Q. (Max) Lu, Synthesis of high-reactive facets dominated anatase TiO₂, *J. Mater. Chem.*, 21, **2011**, 7052–7061.
- [85] H.G. Yang, C.H. Sun, S.Z. Qiao, J. Zou, G. Liu, S.C. Smith, Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets, *Nature*, 453, **2008**, 638–641.
- [86] Y. Nakabayashi, Y. Nosaka, The pH dependence of OH radical formation in photo-electrochemical water oxidation with rutile TiO₂ single crystals, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, **2015**, 30570–30576.
- [87] N. Xu, Z. Shi, Y. Fan, J. Dong, J. Shi, M.Z.-C. Hu, Effects of Particle Size of TiO₂ on Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in Aqueous Suspensions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, **1999**, 373–379.
- [88] M.A. Nadeem, M. Murdoch, G.I.N. Waterhouse, J.B. Metson, M. a. Keane, J. Llorca, H. Idriss, Photoreaction of ethanol on Au/TiO₂ anatase: Comparing the micro to nanoparticle size activities of the support for hydrogen production, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 216, **2010**, 250–255.
- [89] F. Xu, W. Xiao, B. Cheng, J. Yu, Direct Z-scheme anatase/ rutile bi-phase nanocomposite TiO₂ nanofiber photocatalyst with enhanced photocatalytic H₂ -production activity, *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, **2014**, 15394–15402.

- [90] L. Liu, X. Chen, Titanium Dioxide Nanomaterials: Self-Structural Modifications, *Chem. Rev.*, 114, **2014**, 9890–9918.
- [91] Y. Ma, X.L. Wang, Y.S. Jia, X.B. Chen, H.X. Han, C. Li, Titanium Dioxide-Based Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations, *Chem. Rev.*, 114, **2014**, 9987–10043.
- [92] D.O. Scanlon, R.R.A. Catlow, D.O. Scanlon, C.W. Dunnill, J. Buckeridge, S.A. Shevlin, A.J. Logsdail, S.M. Woodley, C.R.A. Catlow, M.J. Powell, R.G. Palgrave, I.P. Parkin, G.W. Watson, T.W. Keal, P. Sherwood, A. Walsh, A.A. Sokol, Band alignment of rutile and anatase TiO₂ Band alignment of rutile and anatase TiO₂, *Nat. Mater.*, 12, **2013**, 798–801.
- [93] AEROXIDE®, AERODISP® and AEROPERL® Titanium Dioxide as Photocatalyst EVONIK Industries, **2010**. www.evonik.com.
- [94] W.T. Chen, A. Chan, Z.H.N. Al-Azri, A.G. Dosado, M.A. Nadeem, D. Sun-Waterhouse, H. Idriss, G.I.N. Waterhouse, Effect of TiO₂ polymorph and alcohol sacrificial agent on the activity of Au/TiO₂ photocatalysts for H₂ production in alcohol–water mixtures, *J. Catal.*, 329, **2015**, 499–513.
- [95] W.T. Chen, A. Chan, D. Sun-Waterhouse, T. Moriga, H. Idriss, G.I.N. Waterhouse, Ni/TiO₂: A promising low-cost photocatalytic system for solar H₂ production from ethanol-water mixtures, *J. Catal.*, 326, **2015**, 43–53.
- [96] J. Greaves, L. Al-Mazroai, A. Nuhu, P. Davies, M. Bowker, Photocatalytic methanol reforming on Au/TiO₂ for hydrogen production, *Gold Bull.*, 39, **2006**, 216–219.
- [97] A. Caravaca, W. Jones, C. Hardacre, M. Bowker, H₂ production by the photocatalytic reforming of cellulose and raw biomass using Ni, Pd, Pt and Au on titania, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, 472, **2016**, 20160054.
- [98] J. Ran, J. Zhang, J. Yu, M. Jaroniec, S.Z. Qiao, Earth-abundant cocatalysts for semiconductor-based photocatalytic water splitting, *Chem. Soc. Rev.*, 43, **2014**, 7787–7812.
- [99] V. Jovic, W.T. Chen, D. Sun-Waterhouse, M.G. Blackford, H. Idriss, G.I.N. Waterhouse, Effect of gold loading and TiO₂ support composition on the

- activity of Au/TiO₂ photocatalysts for H₂ production from ethanol-water mixtures, *J. Catal.*, 305, **2013**, 307–317.
- [100] Z.H.N. Al-Azri, W.T. Chen, A. Chan, V. Jovic, T. Ina, H. Idriss, G.I.N. Waterhouse, The roles of metal co-catalysts and reaction media in photocatalytic hydrogen production: Performance evaluation of M/TiO₂ photocatalysts (M= Pd, Pt, Au) in different alcohol–water mixtures, *J. Catal.*, 329, **2015**, 355–367.
- [101] M. Bowker, C. Morton, J. Kennedy, H. Bahruji, J. Greves, W. Jones, P.R. Davies, C. Brookes, P.P. Wells, N. Dimitratos, Hydrogen production by photoreforming of biofuels using Au, Pd and Au-Pd/TiO₂ photocatalysts, *J. Catal.*, 310, **2014**, 10–15.
- [102] G.R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, Photoassisted hydrogen production from a water-ethanol solution: a comparison of activities of Au/TiO₂ and Pt/TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 89, **1995**, 177–189.
- [103] V. Jovic, Z.H.N. Al-Azri, W.-T. Chen, D. Sun-Waterhouse, H. Idriss, G.I.N. Waterhouse, Photocatalytic H₂ Production from Ethanol–Water Mixtures Over Pt/TiO₂ and Au/TiO₂ Photocatalysts: A Comparative Study, *Top. Catal.*, 56, **2013**, 1139–1151.
- [104] X. Fu, J. Long, X. Wang, D.Y.C. Leung, Z. Ding, L. Wu, Z. Zhang, Z. Li, X. Fu, Photocatalytic reforming of biomass: A systematic study of hydrogen evolution from glucose solution, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, **2008**, 6484–6491.
- [105] J.C. Duran-Alvarez, R. Zanella, S. Oros-Ruiz, Superficial Modification of Semiconductors with Gold Nanoparticles for Photocatalytic Applications, Z. Ma, S. Dai (Eds.), *Heterog. Gold Catal. Catal.*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom, **2014**: pp. 155–228.
- [106] P. Fageria, S. Gangopadhyay, S. Pande, Synthesis of ZnO/Au and ZnO/Ag nanoparticles and their photocatalytic application using UV and visible light, *RSC Adv.*, 4, **2014**, 24962–24972.

- [107] S. Sato, J.M. White, Photoassisted Water-Gas Shift Reaction over Platinized TiO₂ Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, **1980**, 7206–7210.
- [108] M. Haruta, Size- and support-dependency in the catalysis of gold, *Catal. Today*, 36, **1997**, 153–166.
- [109] X. Zong, H. Yan, G. Wu, G. Ma, F. Wen, L. Wang, C. Li, Enhancement of Photocatalytic H₂ Evolution on CdS by Loading MoS₂ as Cocatalyst under Visible Light Irradiation, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, **2008**, 7176–7177.
- [110] J. Yang, D. Wang, H. Han, C. Li, Roles of Cocatalysts in Photocatalysis and Photoelectrocatalysis, *Acc. Chem. Res.*, 46, **2013**, 1900–1909.
- [111] S. Tsubota, D.A.H. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta, Preparation of nanometer gold strongly interacted with TiO₂ and the structure sensitivity in low-temperature oxidation of CO, *Study Surf. Sci. Catal.*, 91, **1995**, 227–235.
- [112] A. Primo, A. Corma, H. García, Titania supported gold nanoparticles as photocatalyst, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, **2011**, 886–910.
- [113] V. Jovic, K.E. Smith, H. Idriss, G.I.N. Waterhouse, Heterojunction Synergies in Titania-Supported Gold Photocatalysts: Implications for Solar Hydrogen Production, *ChemSusChem*, 8, **2015**, 2551–2559.
- [114] A.A. Upadhye, I. Ro, X. Zeng, H.J. Kim, I. Tejedor, M.A. Anderson, J.A. Dumesic, G.W. Huber, Plasmon-enhanced reverse water gas shift reaction over oxide supported Au catalysts, *Catal. Sci. Technol.*, 5, **2015**, 2590–2601.
- [115] G. Baffou, R. Quidant, Nanoplasmonics for chemistry, *Chem. Soc. Rev.*, 43, **2014**, 3898–3907.
- [116] Q. Zhang, D. Thrithamarassery Gangadharan, Y. Liu, Z. Xu, M. Chaker, D. Ma, Recent advancements in plasmon-enhanced visible light-driven water splitting, *J. Mater.*, 3, **2017**, 33–50.
- [117] T. Bora, D. Zoepfl, J. Dutta, Importance of Plasmonic Heating on Visible Light Driven Photocatalysis of Gold Nanoparticle Decorated Zinc Oxide Nanorods, *Sci. Rep.*, 6, **2016**, 1–10.

- [118] X.C. Ma, Y. Dai, L. Yu, B.B. Huang, Energy transfer in plasmonic photocatalytic composites, *Light Sci. Appl.*, 5, **2016**, 1–13.
- [119] C.G. Silva, R. Juárez, T. Marino, R. Molinari, H. García, Influence of excitation wavelength (UV or visible light) on the photocatalytic activity of titania containing gold nanoparticles for the generation of hydrogen or oxygen from water., *J. Am. Chem. Soc.*, 133, **2011**, 595–602.
- [120] A. Tanaka, S. Sakaguchi, K. Hashimoto, H. Kominami, Preparation of Au/TiO₂ with metal cocatalysts exhibiting strong surface plasmon resonance effective for photoinduced hydrogen formation under irradiation of visible light, *ACS Catal.*, 3, **2013**, 79–85.
- [121] Y. Zhang, S. He, W. Guo, Y. Hu, J. Huang, J.R. Mulcahy, W.D. Wei, Surface-Plasmon-Driven Hot Electron Photochemistry, *Chem. Rev.*, 118, **2018**, 2927–2954.
- [122] J.R. Adleman, D.A. Boyd, D.G. Goodwin, D. Psaltis, Heterogenous catalysis mediated by plasmon heating, *Nano Lett.*, 9, **2009**, 4417–4423.
- [123] J.I.L. Chen, G. Von Freymann, S.Y. Choi, V. Kitaev, G.A. Ozin, Amplified photochemistry with slow photons, *Adv. Mater.*, 18, **2006**, 1915–1919.
- [124] J.I.L. Chen, G. Von Freymann, S.Y. Choi, V. Kitaev, G.A. Ozin, Slow photons in the fast lane in chemistry, *J. Mater. Chem.*, 18, **2008**, 369–373.
- [125] M. Curti, C.B. Mendive, M.A. Grela, D.W. Bahnemann, Stopband tuning of TiO₂ inverse opals for slow photon absorption, *Mater. Res. Bull.*, 91, **2017**, 155–165.
- [126] O. Deparis, S.R. Mouchet, B.-L. Su, Light harvesting in photonic crystals revisited: why do slow photons at the blue edge enhance absorption?, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, **2015**, 30525–30532.
- [127] I.A. Sukhoivanov, I. V. Guryev, *Introduction to photonic crystals*, Springer Ser. Opt. Sci., 152, **2010**, 1–12.
- [128] E. Yablonovitch, Inhibited Spontaneous Emission in Solid State Physics and Electronics, *Phys. Rev. Lett.*, 58, **1987**, 2059–2062.

- [129] S. John, Strong Localization of Photons in Certain Disordered Dielectric Superlattices, *Phys. Rev. Lett.*, 58, **1987**, 2486–2489.
- [130] E. Yablonovitch, Photonic crystals: semiconductors of light, *Sci. Am.*, **2001**, 47–55.
- [131] E. Yablonovitch, T.J. Gmitter, K.M. Leung, Photonic band structure: The face-centered-cubic case employing nonspherical atoms, *Phys. Rev. Lett.*, 67, **1991**, 2295–2298.
- [132] G.I.N. Waterhouse, M.R. Waterland, Opal and inverse opal photonic crystals: Fabrication and characterization, *Polyhedron*, 26, **2007**, 356–368.
- [133] Z. Zhou, X.S. Zhao, Flow-Controlled Vertical Deposition Method for the Fabrication of Photonic Crystals, *Langmuir*, 20, **2004**, 1524–1526.
- [134] Z. Zhou, X.S. Zhao, Opal and inverse opal fabricated with a flow-controlled vertical deposition method, *Langmuir*, 21, **2005**, 4717–4723.
- [135] A. Stein, B.E. Wilson, S.G. Rudisill, Design and functionality of colloidal-crystal-templated materials—chemical applications of inverse opals, *Chem. Soc. Rev.*, 42, **2013**, 2763–2803.
- [136] P.G. Bolhuis, D. Frenkel, S.-C. Mau, D.A. Huse, Entropy difference between crystal phases, *Nature*, 388, **1997**, 235–236.
- [137] M. Ibasate Muñoz, Cristales fotónicos basados en ópalos, Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, **2003**.
- [138] F. Sordello, C. Duca, V. Maurino, C. Minero, Photocatalytic metamaterials: TiO₂ inverse opals, *Chem. Commun.*, 47, **2011**, 6147–6149.
- [139] G.I.N. Waterhouse, A.K. Wahab, M. Al-Oufi, V. Jovic, D.H. Anjum, D. Sun-Waterhouse, J. Llorca, H. Idriss, Hydrogen production by tuning the photonic band gap with the electronic band gap of TiO₂, *Sci. Rep.*, 3, **2013**, 2849–2853.
- [140] C.T. Dinh, H. Yen, F. Kleitz, T.O. Do, Three-dimensional ordered assembly of thin-shell Au/TiO₂ hollow nanospheres for enhanced visible-light-driven photocatalysis, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 53, **2014**, 6618–6623.

- [141] V. Jovic, H. Idriss, G.I.N. Waterhouse, Slow photon amplification of gas-phase ethanol photo-oxidation in titania inverse opal photonic crystals, *Chem. Phys.*, 479, **2016**, 109–121.
- [142] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications, *Top. Catal.*, 34, **2005**, 49–65.
- [143] J.M. Herrmann, Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions, *Appl. Catal. B Environ.*, 99, **2010**, 461–468.
- [144] J.-M. Herrmann, E. Puzenat, Photocatalytic Engineering, M. Poux, P. Cognet, C. Gourdon (Eds.), *Green Process Eng. From Concepts to Ind. Appl.*, Dunod, Paris, **2010**: pp. 364–395.
- [145] B. Liu, X. Zhao, Kinetic study of the heterogeneous photocatalysis of porous nanocrystalline TiO₂ assemblies using a continuous random walk simulation, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, **2014**, 22343–22351.
- [146] A.K. Ray, A. a. C.. Beenackers, Development of a new photocatalytic reactor for water purification, *Catal. Today*, 40, **1998**, 73–83.
- [147] T. Van Gerven, G. Mul, J. Moulijn, A. Stankiewicz, A review of intensification of photocatalytic processes, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, 46, **2007**, 781–789.
- [148] N. Wang, X. Zhang, Y. Wang, W. Yu, H.L.W. Chan, Microfluidic reactors for photocatalytic water purification, *Lab Chip*, 14, **2014**, 1074–1082.
- [149] S.E. Salas, B. Serrano Rosales, H. De Lasa, Quantum yield with platinum modified TiO₂ photocatalyst for hydrogen production, *Appl. Catal. B Environ.*, 140–141, **2013**, 523–536.
- [150] S.E. Salas, Photocatalytic Water Splitting using a Modified Pt-TiO₂. Kinetic Modeling and Hydrogen Production Efficiency, Tesis doctoral, The University of Western Ontario, **2013**.
- [151] G.E. Imoberdorf, A.E. Cassano, H.A. Irazoqui, O.M. Alfano, Optimal design and modeling of annular photocatalytic wall reactors, *Catal. Today*, 129, **2007**, 118–126.

- [152] D. Sannino, P. Ciambelli, V. Palma, V. Vaiano, R.S. Mazzei, Improved performances of a fluidized bed photoreactor by a microscale illumination system, *Int. J. Photoenergy*, 2009, **2009**, 1–7.
- [153] M. Khademalrasool, M. Farbod, M.D. Talebzadeh, The improvement of photocatalytic processes: Design of a photoreactor using high-power LEDs, *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, 1, **2016**, 382–387.
- [154] L. Li, R. Chen, Q. Liao, X. Zhu, G. Wang, D. Wang, High surface area optofluidic microreactor for redox mediated photocatalytic water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, **2014**, 19270–19276.
- [155] R.E. Marinangeli, D.F. Ollis, Photoassisted Heterogeneous Catalysis with Optical Fibers, *AIChE J.*, 23, **1977**, 415–426.
- [156] N.J. Peill, M.R. Hoffmann, Development and Optimization of a TiO₂-Coated Fiber-Optic Cable Reactor: Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol, *Environ. Sci. Technol.*, 29, **1995**, 2974–2981.
- [157] P. Du, J.T. Carneiro, J.A. Moulijn, G. Mul, A novel photocatalytic monolith reactor for multiphase heterogeneous photocatalysis, *Appl. Catal. A Gen.*, 334, **2008**, 119–128.
- [158] J.T. Carneiro, R. Berger, J.A. Moulijn, G. Mul, An internally illuminated monolith reactor: Pros and cons relative to a slurry reactor, *Catal. Today*, 147, **2009**, 324–329.
- [159] A. Zhakeyev, P. Wang, L. Zhang, W. Shu, H. Wang, J. Xuan, Additive Manufacturing: Unlocking the Evolution of Energy Materials, *Adv. Sci.*, 4, **2017**, 1–44.
- [160] X. Zhou, C. Liu, Three-dimensional Printing for Catalytic Applications: Current Status and Perspectives, *Adv. Funct. Mater.*, 27, **2017**, 1701134–1701147.
- [161] J.C. Ruiz-Morales, A. Tarancón, J. Canales-Vázquez, J. Méndez-Ramos, L. Hernández-Afonso, P. Acosta-Mora, J.R. Marín Rueda, R. Fernández-González, Three dimensional printing of components and functional devices

- for energy and environmental applications, *Energy Environ. Sci.*, 10, **2017**, 846–859.
- [162] C.R. Tubío, F. Guitián, A. Gil, Fabrication of ZnO periodic structures by 3D printing, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 36, **2016**, 3409–3415.
- [163] C.R. Tubío, J. Azuaje, L. Escalante, A. Coelho, F. Guitián, E. Sotelo, A. Gil, 3D printing of a heterogeneous copper-based catalyst, *J. Catal.*, 334, **2016**, 110–115.
- [164] E.E. Coyle, M. Oelgemöller, Micro-photochemistry: photochemistry in microstructured reactors. The new photochemistry of the future?, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 7, **2008**, 1313–1322.
- [165] S. Tang, G. Whitesides, Basic microfluidic and soft lithographic techniques, Y. Fainman, L. Lee, D. Psaltis, C. Yang (Eds.), *Optofluidics Fundam. Devices, Appl.*, McGraw-Hill, **2010**: pp. 7–32.
- [166] Y. Temiz, R.D. Lovchik, G. V. Kaigala, E. Delamarche, Lab-on-a-chip devices: How to close and plug the lab?, *Microelectron. Eng.*, 132, **2015**, 156–175.
- [167] Y. Xia, G. Whitesides, Soft Lithography, *Angew Chem Int Ed Engl*, 37, **1998**, 550–575.
- [168] J.C. McDonald, G.M. Whitesides, Poly (dimethylsiloxane) as a Material for Fabricating Microfluidic Devices, *Acc. Chem. Res.*, 35, **2002**, 491–499.
- [169] R. Chen, L. Li, X. Zhu, H. Wang, Q. Liao, M.X. Zhang, Highly-durable optofluidic microreactor for photocatalytic water splitting, *Energy*, 83, **2015**, 797–804.
- [170] J.C. McDonald, M.L. Chabinyc, S.J. Metallo, J.R. Anderson, A.D. Stroock, G.M. Whitesides, Prototyping of Microfluidic Devices in Poly (dimethylsiloxane) Using Solid-Object Printing, *Anal. Chem.*, 74, **2002**, 1537–1545.
- [171] A. Castedo, E. Mendoza, I. Angurell, J. Llorca, Silicone microreactors for the photocatalytic generation of hydrogen, *Catal. Today*, 273, **2016**, 106–111.

- [172] R. Gorges, S. Meyer, G. Kreisel, Photocatalysis in microreactors, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 167, **2004**, 95–99.
- [173] C. Casado, Aplicación de técnicas de fluidodinámica computacional al modelado y simulación de reactores fotocatalíticos a partir de parámetros cinéticos intrínsecos, Tesis doctoral, Universidad Rey Juan Carlos, **2017**.
- [174] J.A. Herron, J. Kim, A.A. Upadhye, G.W. Huber, C.T. Maravelias, A general framework for the assessment of solar fuel technologies, *Energy Environ. Sci.*, 8, **2015**, 126–157.
- [175] M. Majka, T.M. Majka, Healthy light source, 2nd Sustain. Forum, Basel, Switzerland, **2012**: pp. 1–11.
- [176] S.J. Bell, The effect of light intensity and temperature on photocatalytic water splitting, Tesis doctoral, Queensland University of Technology, **2011**.
- [177] A. Bakker, A.H. Haidari, L.M. Oshinowo, Realize greater benefits from CFD, *Chem. Eng. Prog.*, 97, **2001**, 45–53.
- [178] A. Bakker, A.H. Haidari, E.M. Marshall, Design reactors via CFD, *Chem. Eng. Prog.*, 97, **2001**, 30–39.
- [179] I. Uriz, G. Arzamendi, P.M. Diéguez, L.M. Gandía, Computational Fluid Dynamics as a Tool for Designing Hydrogen Energy Technologies, L.M. Gandía, G. Arzamendi, P.M. Diéguez (Eds.), *Renew. Hydrog. Technol.*, Elsevier B.V., Oxford, UK, **2013**: pp. 401–436.
- [180] I. Uriz, G. Arzamendi, E. López, J. Llorca, L.M. Gandía, Computational fluid dynamics simulation of ethanol steam reforming in catalytic wall microchannels, *Chem. Eng. J.*, 167, **2011**, 603–609.
- [181] G. Arzamendi, I. Uriz, A. Navajas, P.M. Dieguez, L.M. Gandia, M. Montes, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, A CFD Study on the Effect of the Characteristic Dimension of Catalytic Wall Microreactors, *AIChE J.*, 58, **2012**, 2785–2797.
- [182] I. Uriz, G. Arzamendi, P.M. Diéguez, F.J. Echave, O. Sanz, M. Montes, L.M. Gandía, CFD analysis of the effects of the flow distribution and heat losses

- on the steam reforming of methanol in catalytic (Pd/ZnO) microreactors, *Chem. Eng. J.*, 238, **2014**, 37–44.
- [183] G. Arzamendi, I. Uriz, P.M. Diéguez, O.H. Laguna, W.Y. Hernández, A. Álvarez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, M. Montes, L.M. Gandía, Selective CO removal over Au/CeFe and CeCu catalysts in microreactors studied through kinetic analysis and CFD simulations, *Chem. Eng. J.*, 167, **2011**, 588–596.
- [184] I. Uriz, G. Arzamendi, P.M. Diéguez, O.H. Laguna, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, L.M. Gandía, Preferential oxidation of CO over Au/CuO_x-CeO₂ catalyst in microstructured reactors studied through CFD simulations, *Catal. Today*, 216, **2013**, 283–291.
- [185] F. Taghipour, M. Mohseni, CFD simulation of UV photocatalytic reactors for air treatment, *AIChE J.*, 51, **2005**, 3039–3047.
- [186] M. Vezzoli, W.N. Martens, J.M. Bell, Investigation of phenol degradation: True reaction kinetics on fixed film titanium dioxide photocatalyst, *Appl. Catal. A Gen.*, 404, **2011**, 155–163.
- [187] A. Visan, D. Rafeian, W. Ogieglo, R.G.H. Lammertink, Modeling intrinsic kinetics in immobilized photocatalytic microreactors, *Appl. Catal. B Environ.*, 150–151, **2014**, 93–100.
- [188] S.W. Verbruggen, S. Lenaerts, S. Denys, Analytic versus CFD approach for kinetic modeling of gas phase photocatalysis, *Chem. Eng. J.*, 262, **2015**, 1–8.
- [189] X. Wang, X. Tan, T. Yu, Kinetic study of ozone photocatalytic decomposition using a thin film of TiO₂ coated on a glass plate and the CFD modeling approach, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, **2014**, 7902–7909.

2.

Microrreactores fotocatalíticos para la generación de H₂

2.1. Introducción

Como ya se ha discutido en el Capítulo 1 de este documento la fotocatalisis en fase heterogénea se presenta como un proceso adecuado para el tratamiento del agua y la purificación del aire [1,2]. Recientemente, este proceso también ha sido propuesto como una ruta interesante para la producción de H₂ renovable con fines energéticos, a partir de agua y compuestos orgánicos [3,4]. Todo ello ha fomentado de nuevo el interés en la formulación de nuevos fotocatalizadores y en el diseño y desarrollo de nuevos reactores fotocatalíticos.

Los semiconductores como material fotocatalítico se presentan como una solución adecuada para capturar y convertir la energía suministrada por el Sol (fotones) en energía química almacenándola en enlaces H-H. Numerosos semiconductores han sido presentados para llevar a cabo este proceso, muchos de ellos se resumen en el apartado 1.4.2 de esta tesis. De entre todos ellos se ha concluido que el dióxido de titanio (TiO₂) es el que presenta unas mejores características, debido a su disponibilidad, alta estabilidad química, no toxicidad y bajo coste. Como ya se ha discutido, el TiO₂ solo presenta actividad bajo longitudes del espectro UVA y alguna de sus fases se extiende dentro del rango visible ($\lambda \leq 413$ nm) debido a su ancho de banda prohibida (3.0-3.2 eV), por lo que es necesario modificar su superficie o composición para lograr un mayor aprovechamiento de los fotones procedentes del espectro visible y así aumentar la eficiencia del proceso. Estas mejoras han sido explicadas en detalle en el Capítulo 1, y de entre todas ellas la deposición de co-catalizadores, como nanopartículas (NPs) metálicas (Pd, Pt, Au, Ag, Ni, etc. y sus aleaciones), sobre la superficie del TiO₂ presenta un interés especial. Estas NPs metálicas actúan como centros aceptores de los electrones fotoexcitados de la banda de conducción del semiconductor bajo radiación UVA, evitando de este modo los procesos de recombinación de las cargas (pares electrón-hueco). Otra de las mejoras descritas es la adición de agentes donadores de electrones, alcoholes o bioalcoholes preferentemente, cuyos procesos de oxidación son irreversibles, promoviendo de nuevo la no recombinación de las cargas ya que los huecos generados en la banda de valencia son consumidos por estos agentes

reductores. El etanol y/o bioetanol han sido presentados como excelentes agentes donadores de electrones, debido a su disponibilidad, carácter renovable (bioetanol), y su facilidad y seguridad en el transporte [3,5].

Cabe recordar que el desarrollo e implementación a escala industrial de la generación de H₂ mediante el proceso fotocatalítico no solo dependerá de la actividad del catalizador empleado, sino que también estará condicionado por la transmisión de los fotones a su superficie. En el apartado 1.10 del Capítulo 1 se ha presentado un resumen de la situación actual de los sistemas de fotorreacciones, siendo los reactores tipo *slurry* los más empleados para llevar a cabo este tipo de procesos. En estos sistemas el catalizador se encuentra suspendido en la solución y, aunque estos reactores presentan una buena transferencia de masa (contacto íntimo entre catalizador y reactivos), se caracterizan por una pobre transferencia de fotones desde la fuente que los genera a las partículas de fotocatalizador en suspensión. Además, cabe recordar que las partículas de fotocatalizador deben recuperarse aguas abajo utilizando centrifugas y filtros, lo que dificulta y encarece el proceso. Se han propuesto varias soluciones para superar las limitaciones de transferencia de fotones, como la colocación de fibras ópticas en el interior de estructuras tipo panal de abeja (*honeycomb*) en las que el catalizador está inmovilizado en las paredes [6–8], o el empleo de dispositivos optoflúidicos convencionales construidos con cuarzo o Pyrex que presentan microcanales mecanizados (microfresado, proceso de grabado, o ablación con láser) [9,10]. En estos dispositivos, además de aumentar la velocidad de producción de H₂ debido a la buena transferencia fotónica y másica, el catalizador se encuentra inmovilizado en las paredes de los canales. Además, se han descrito microrreactores con TiO₂ inmovilizado en sus canales que ya han demostrado ser una herramienta altamente efectiva para la síntesis de sustancias químicas finas y para la separación selectiva de péptidos y proteínas [11,12]. Sin embargo, el empleo de estas tecnologías y materiales para la fabricación de estos dispositivos son lentas y costosas y en consecuencia encarecen el coste del proceso. Por ello aquí se explicará el desarrollo y fabricación de un microrreactor de silicón con el fotocatalizador Au/TiO₂

inmovilizado en sus paredes para llevar a cabo la generación de H₂ a partir de mezclas de agua y etanol/bioetanol.

2.2. Métodos experimentales

2.2.1. Fabricación del microrreactor fotocatalítico a partir de la técnica molde-réplica

El concepto y metodología de la fabricación del microrreactor con microcanales se basa en la técnica molde-réplica de E. Mendoza [13], y no forma parte de esta tesis doctoral. Brevemente, esta técnica consiste en la obtención de un molde de los microcanales impreso con una impresora 3D a partir del cual se obtiene su réplica en PDMS (polidimetilsiloxano), un tipo de silicona transparente a la radiación UV hasta unos 240 nm [14]. La principal ventaja de esta técnica es que permite crear infinitas formas y geometrías en un periodo de tiempo relativamente corto.

Con el objetivo de obtener nuestro microrreactor siguiendo esta metodología, el primer paso fue el de obtener el molde. Para ello se creó el diseño del mismo en CAD (*Computer-Aided Design*) empleando el software “SketchUp” (Trimble) y posteriormente se utilizó el software de código abierto “Slic3r” para crear un formato de archivo compatible con la impresora 3D (RepRap BCN3D). Por último, se realizó la impresión para obtener el molde del microrreactor en ácido poliláctico (PLA), **Figura 2.2.1**. El tiempo de impresión para cada molde fue de aproximadamente 8 min y este estaba formado por 9 canales, cuyas dimensiones fueron de 500 μm de ancho, 1 mm de profundidad y 47 mm de largo, con un volumen total de 0.21 cm³. Se dispusieron dos colectores a la entrada y salida, para una adecuada distribución y recolección del fluido.

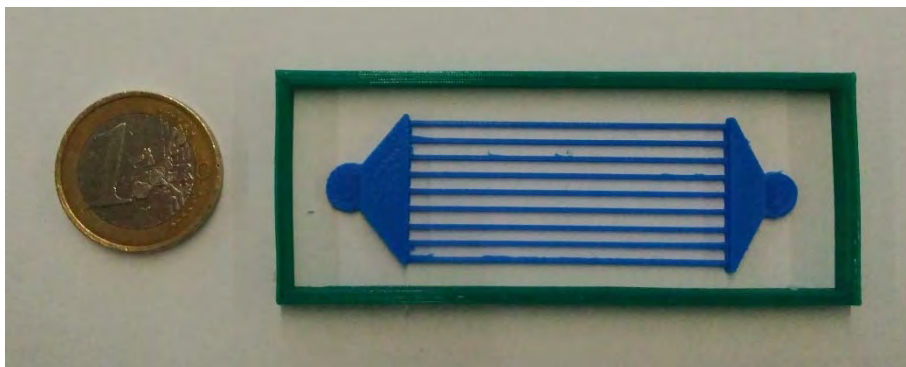


Figura 2.2.1. Molde del microrreactor en ácido poliláctico (PLA) empleado en este trabajo.

Para fabricar el microrreactor de silicona se preparó una mezcla de prepolímero PDMS (elastómero) y agente de unión, ambos de la marca Sylgard 184 (Dow Corning) con una relación 10:1 en peso, respectivamente. La mezcla se vertió sobre el molde de PLA (véase **Figura 2.2.1**), previamente desgasificada, y se dejó solidificar durante 45 min a 100°C. Después de su curado, la silicona se desmoldó obteniendo la réplica del molde impreso. El mismo procedimiento se siguió para fabricar la tapa del reactor, cuyo espesor fue de aproximadamente de unos 400 μm . En este caso el PDMS en estado líquido se vertió sobre una superficie plana de vidrio, sobre la cual se llevó el proceso de solidificación y posterior desmoldado. Tras el desmolde del reactor se insertaron las conexiones de entrada y salida.

El siguiente paso fue depositar el catalizador Au/TiO₂ sobre las paredes de los microcanales, el cual fue previamente sintetizado. El fotocatalizador fue preparado mediante el método de impregnación húmeda a sequedad incipiente. Se depositaron nanopartículas preformadas de oro dispersas en tolueno sobre TiO₂ comercial (Degussa P90) con una carga de metal entorno al 1.8% en peso con respecto al TiO₂. Como ya se indicó en la introducción de esta tesis (apartado 1.7), los valores óptimos encontrados en la bibliografía de carga de co-catalizador están en torno al 1-2% en peso para tamaños similares de nanopartículas [7,15,16]. Las nanopartículas preformadas de Au fueron sintetizadas por el Grupo de Dendrímeros y Polígonos Moleculares (Departamento de Química Inorgánica, UB). Estas nanopartículas preformadas consisten en un núcleo metálico de Au

rodeado por ligandos dodecanotiol, las cuales fueron preparadas siguiendo el método de Brust [17]. Brevemente, el AuCl₄⁻ es transferido de una solución acuosa de ácido tetracloroáurico (HAuCl₄) 40 mM a un medio orgánico (tolueno) usando el bromuro de tetraoctilamonio como agente de transferencia de fase. Después de esta etapa se añade dodecanotiol a la solución con una relación molar 1:1 de dodecanotiol: Au y se adiciona lentamente un exceso de solución acuosa de NaBH₄ para reducir la sal metálica. Como resultado se obtienen nanopartículas metálicas de Au encapsuladas por grupos dodecanotiol. Al finalizar la síntesis las nanopartículas se secan y limpian con etanol y se redisuelven en tolueno hasta una concentración 40 mM en Au.

Tras la impregnación de las nanopartículas de Au preformadas sobre el TiO₂ se llevó a cabo la eliminación de los ligandos mediante un proceso de calcinación a 673 K durante 2 h (2 K·min⁻¹), de esta manera se aseguró además un buen contacto entre la nanopartícula de Au y el soporte TiO₂ (**Figura 2.2.2**). Esta rampa de temperatura fue seleccionada siguiendo los estudios reportados por Llorca *et al.* [18]. Tras la calcinación no fue necesario llevar a cabo ningún proceso adicional de activación del catalizador para realizar los experimentos fotocatalíticos.

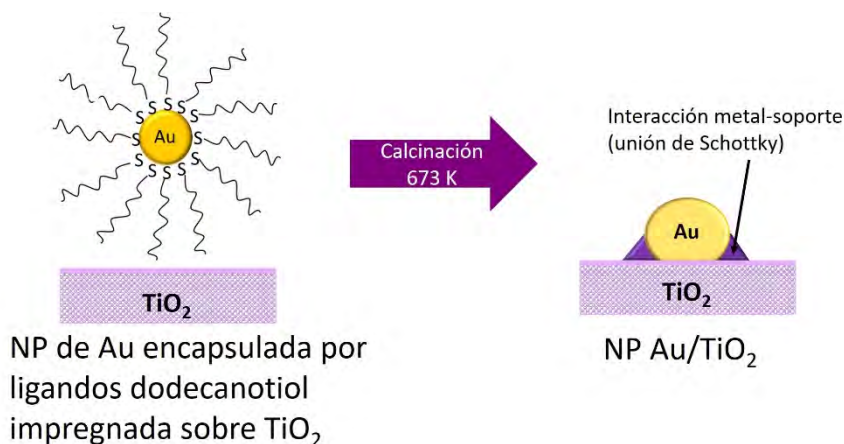


Figura 2.2.2. Esquema que representa la interacción entre las nanopartículas de Au y el soporte TiO₂ tras el proceso de calcinación a 673 K.

En este estudio se ensayaron diferentes concentraciones de fotocatalizador Au/TiO₂, 0.5, 1.2, 2.4, y 7.1 mg·cm⁻² (masa total de catalizador con respecto a la superficie expuesta del canal).

Como último paso y después de la deposición del catalizador en los microcanales, el microrreactor fue sellado, empleando para ello un tratamiento de plasma de corona (BD-20AC Electro-Technic Products) durante ~2 minutos. Finalmente, el sellado del microrreactor se completó tras dejar el dispositivo en una estufa a 75 °C durante 24 h. En la **Figura 2.2.3** se muestra el esquema de fabricación de un microrreactor de PDMS descrito en este apartado.

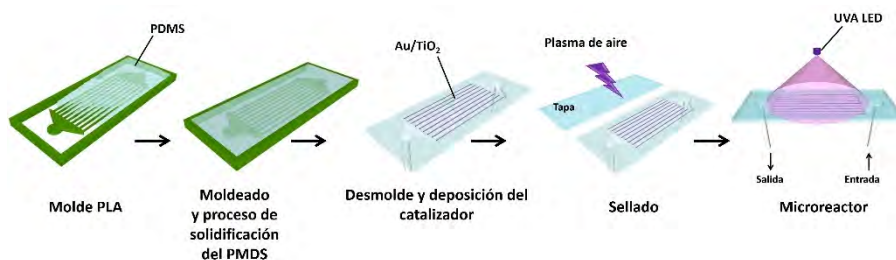


Figura 2.2.3. Esquema de fabricación de un microrreactor de PDMS.

2.2.2. Caracterización del fotocatalizador

El catalizador en polvo se caracterizó por difracción de rayos X (XRD, *X-ray diffraction*), espectroscopia de reflectancia UV-visible, microscopía electrónica de barrido (SEM, *scanning electron microscopy*), microscopía electrónica de transmisión (TEM, *transmission electron microscopy*) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, *X-ray photoelectron spectroscopy*). Los microcanales y la deposición del fotocatalizador en sus paredes fueron observados antes y después de la prueba fotocatalítica mediante microscopía óptica. Las mediciones de XRD se llevaron a cabo con un difractómetro Bruker D8 con radiación Cu K_α y un monocromador de grafito. Los difractogramas se registraron entre 5 y 80° de 2θ con un paso de 0.02° y un tiempo de adquisición por paso de 1s. Los espectros UV-Vis se registraron con un espectrómetro Shimadzu UV3600 UV-Vis-NIR equipado con una esfera integradora. Para llevar a cabo el SEM se empleó un equipo Zeiss Neon40 Crossbeam equipado con una

fuentes de electrones de emisión de campo. La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, *high resolution transmission electron microscopy*) se llevó a cabo utilizando un equipo JEOL JEM 2010F equipado con una fuente de emisión de campo a una tensión de aceleración de los electrones de 200 kV. El catalizador se suspendió en metanol bajo tratamiento ultrasónico antes de depositarlo en una rejilla de carbón agujereada. La resolución punto a punto alcanzada fue de 0.19 nm y la resolución entre líneas fue de 0.14 nm. El tamaño de partícula se determinó utilizando un mínimo de 200 partículas. El límite inferior para la detección de nanopartículas en el soporte es de aproximadamente 1 nm. El diámetro medio de partícula se calculó a partir de la distribución de frecuencias con la fórmula: $d = \sum n_i d_i / \sum n_i$, donde n_i es el número de partículas con diámetro de partícula d_i en un cierto rango. Las imágenes en campo oscuro se registraron en modo STEM con un detector anular de ángulo alto (HAADF, high-angle anular dark-field imaging) en un microscopio electrónico de transmisión Tecnai G2 F20 S-TWIN equipado con una fuente de electrones de emisión de campo operada a 200 kV y con una resolución punto a punto de 0.24 nm. La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se realizó con un equipo SPECS provisto de una fuente XR50 con ánodo de Al operado a 150 mW y un detector Phoibos 150 MCD-9. La energía de paso del analizador hemisférico se ajustó a 25 eV, con un paso de medida ajustado a 0.1 eV. Los valores de las energías de enlace (BE, *binding energy*) fueron referenciados al pico de C 1s situado en 284.8 eV.

2.2.3. Experimentos fotocatalíticos

Los experimentos fotocatalíticos se llevaron a cabo a presión atmosférica y a temperatura ambiente bajo condiciones dinámicas. Se burbujeó un flujo de argón a través de una botella de Drechsel empleada como saturador, la cual contenía agua y/o etanol o bioetanol de forma pura o mezclados en distintas proporciones, según cada experimento. La mezcla de gases de salida del saturador se introdujo directamente en el microrreactor, el cual previamente se purgó con argón. En la **Figura 2.2.4** se puede ver una fotografía del montaje experimental diseñado para tal fin. Se emplearon dos LEDs como fuente de iluminación, con una longitud de

onda de 365 ± 2 nm (LED Engin LZ1-10U600), los cuales estaban conectados a una fuente de alimentación ajustable (Grelco, modelo G1307). Ajustando la salida de voltaje de corriente de la fuente de alimentación se puede variar la potencia de radiación sobre la superficie fotocatalítica entre 0 y $23 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Dicha irradiancia fue medida directamente en la superficie del microrreactor con un sensor UVA (modelo PMA 2110, Solar Light Co.). Se seleccionó este rango de irradiancias UVA para realizar los estudios con el objetivo de trabajar en un orden de magnitud similar al de la radiación solar en nuestras latitudes ($\sim 4 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$). Tanto el soporte de los LEDs como el soporte para el microrreactor (imagen insertada en la **Figura 2.2.4**) fueron diseñados y posteriormente fabricados empleando una impresora 3D. El efluente gaseoso a la salida del microrreactor se conectó directamente a un cromatógrafo de gases Agilent 490 Micro GC equipado con columnas MS 5 Å, Plot U y Stabilwax para un análisis completo de los productos de reacción cada 3.5 min.

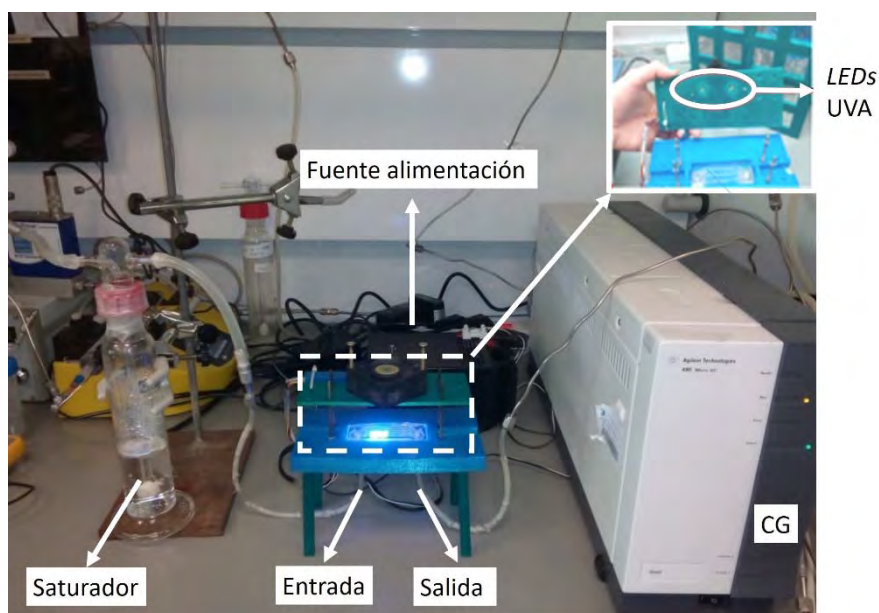


Figura 2.2.4. Fotografía del montaje experimental diseñado para llevar a cabo los experimentos fotocatalíticos.

Los reactivos empleados para las pruebas fotocatalíticas fueron etanol puro (> 99.9% de pureza) suministrado por Scharlau, mientras que el bioetanol comercial (bioetanol-1) provenía de la compañía Deulep (Francia, aproximadamente con un 96% de pureza) y el bioetanol-2 fue suministrado por la compañía Bioetanol de La Mancha (España, >90% de pureza, 5 ppm de azufre). Los estudios fotocatalíticos se llevaron a cabo utilizando mezclas de agua:etanol o agua:bioetanol de: 100:0, 99:1, 90:10, 80:20, 65:35, 50:50 y 0:100 en base molar en fase gas. Se estudiaron dos tiempos de residencia 0.56 y 0.35 s, que corresponden a valores de velocidad espacial (GHSV, *gas hourly space velocity*) de 6500 y 10200 h⁻¹, respectivamente.

La **Figura 2.2.5** describe el sistema experimental del proceso, a través un diagrama de flujo.

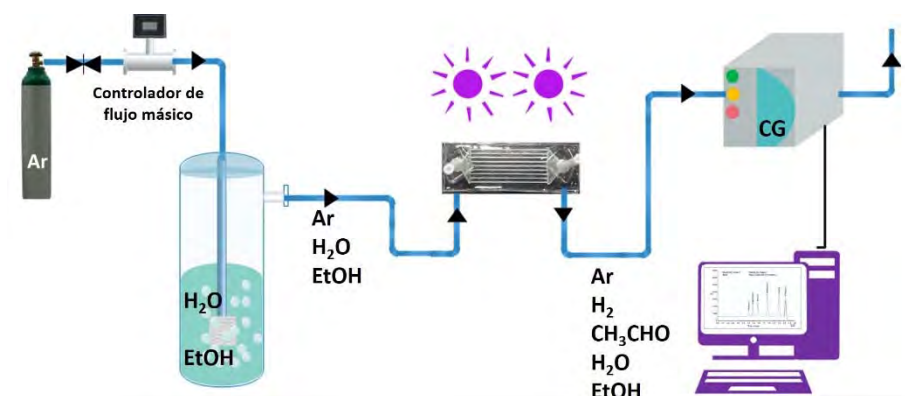


Figura 2.2.5. Diagrama de flujo del proceso de fotogeneración de H₂ estudiado en esta tesis.

2.3. Resultados y discusión

2.3.1. Caracterización del fotocatalizador y del microrreactor

La **Figura 2.3.1.A** muestra una fotografía de un microrreactor de PDMS con el catalizador Au/TiO₂ depositado en sus canales. La deposición del fotocatalizador

se llevó a cabo con éxito, el recubrimiento fue homogéneo tal y como se puede observar en la **Figura 2.3.1.B**.

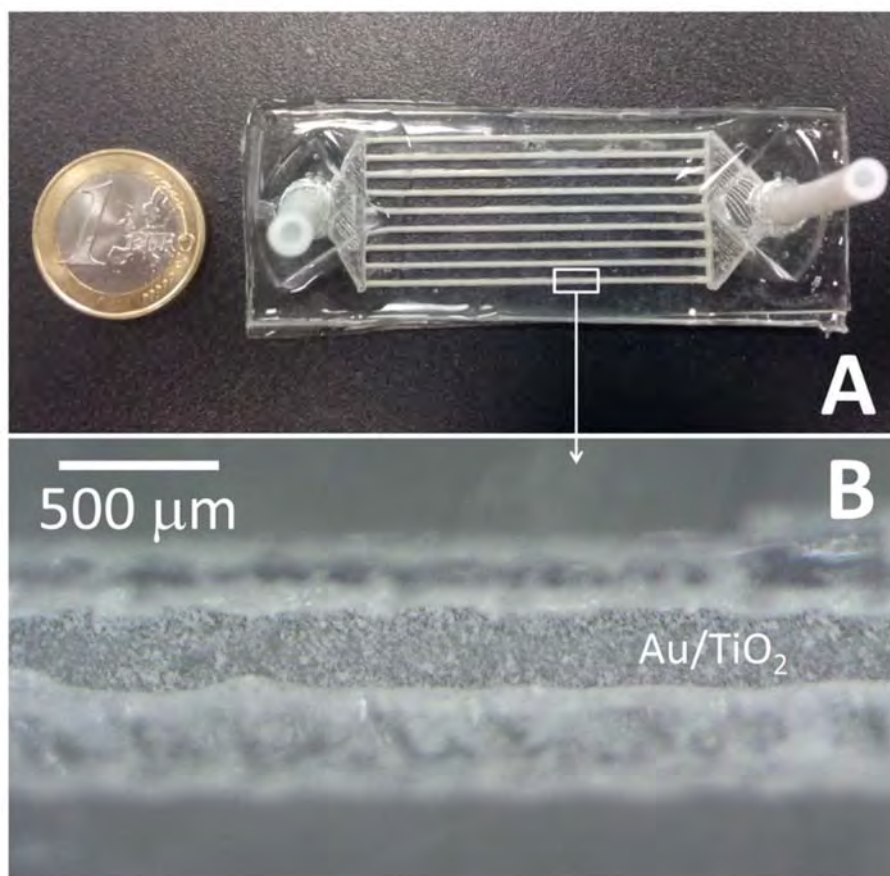


Figura 2.3.1. Microrreactor de silicón para producción fotocatalítica de H₂. (A) Imagen de un microrreactor de silicón con el catalizador Au/TiO₂ depositado en sus canales. (B) Imagen obtenida mediante microscopía óptica de la deposición del catalizador en los microcanales.

El difractograma de rayos X mostró la presencia de anatasa y rutilo con una relación de anatasa:rutilo ~80:20, la cual se determinó según el método descrito en [19]. La morfología del catalizador fue estudiada por SEM, se observó una distribución muy homogénea de nanopartículas de TiO₂ con un tamaño de partícula medio entre 15-20 nm (**Figura 2.3.2.A**). La microestructura del fotocatalizador fue observada por TEM, HRTEM, STEM-HAADF y analizada por

EDX. Las **Figura 2.3.2.B** y **Figura 2.3.2.C** muestran imágenes representativas de la microestructura del fotocatalizador y corresponden a imágenes en modo TEM y STEM de la misma zona, respectivamente. Se evidencia una excelente distribución de nanopartículas de TiO₂ individuales junto con la presencia de pequeñas nanopartículas de Au (que aparecen en contraste oscuro en TEM y contraste brillante en STEM). El tamaño medio de las nanopartículas de Au es de ~4 nm, lo que representa un aumento ligero de tamaño con respecto a las nanopartículas metálicas preformadas de Au como resultado del tratamiento de calcinación de acuerdo con lo descrito en [18]. La homogeneidad en tamaño y buena dispersión de las nanopartículas de Au merece ser destacada y es una consecuencia directa del método de preparación empleado.

La **Figura 2.3.2.D** corresponde a una imagen de HRTEM representativa y su imagen obtenida mediante transformada de Fourier, que muestra los planos cristalográficos (101) de la fase anatasa del TiO₂ a 3.52 Å y los planos (200) de Au metálico a 2.04 Å. Se observa un contacto íntimo entre las nanopartículas de Au y el TiO₂. En la **Figura 2.3.2.F** se muestra un espectro de EDX representativo correspondiente a las nanopartículas de Au indicadas en la **Figura 2.3.2.E**, en el que se identifican las señales correspondientes al Ti y O procedentes del TiO₂ y señales de Au (las señales de Cu se deben a la rejilla de Cu utilizada para TEM). De acuerdo con los resultados de XPS, las energías de enlace registradas a 83.9 eV (Au 4f_{7/2}) y a 87.4 eV (Au 4f_{5/2}) en el espectro fotoelectrónico correspondiente al nivel Au 4f indicaron que la única especie presente en la superficie era Au metálico.

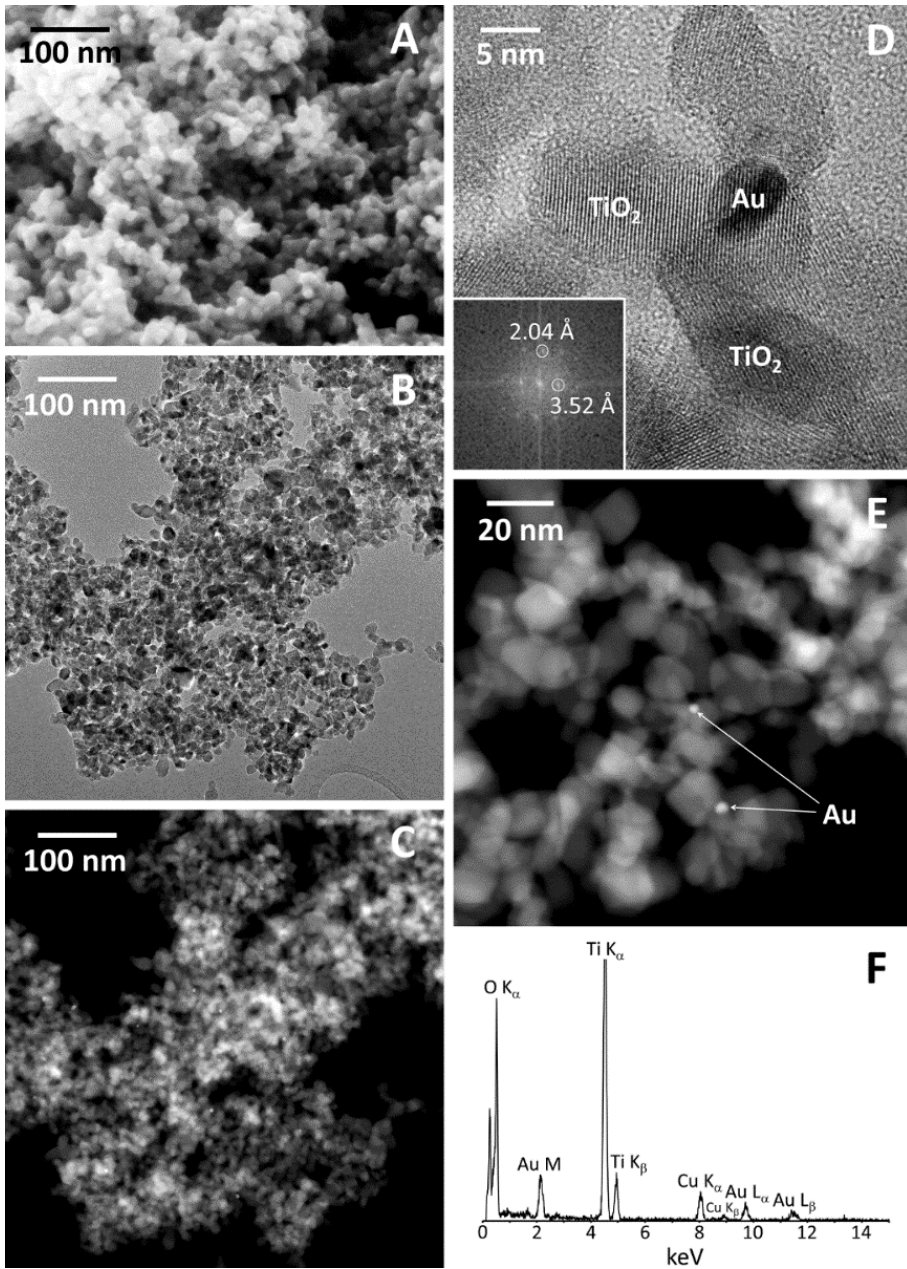


Figura 2.3.2. (A) Imágenes de SEM, (B) TEM y (C) STEM del catalizador (Au/TiO₂). (D) Las imágenes HRTEM muestran los planos cristalográficos de TiO₂ y Au. (E) Imagen de STEM-HAADF y (F) análisis EDX de una nanopartícula individual de Au. La señal de Cu se debe al portamuestras empleado.

El espectro de absorbancia UV-Vis (**Figura 2.3.3**) para una muestra representativa del catalizador Au/TiO₂ mostró una resonancia del plasmón localizada en la superficie (LSPR, *localized surface plasmon resonance*) en torno a 550-580 nm, que es bastante similar a los valores reportados en la literatura para nanopartículas de Au que miden 3-5 nm soportadas sobre anatasa [15].

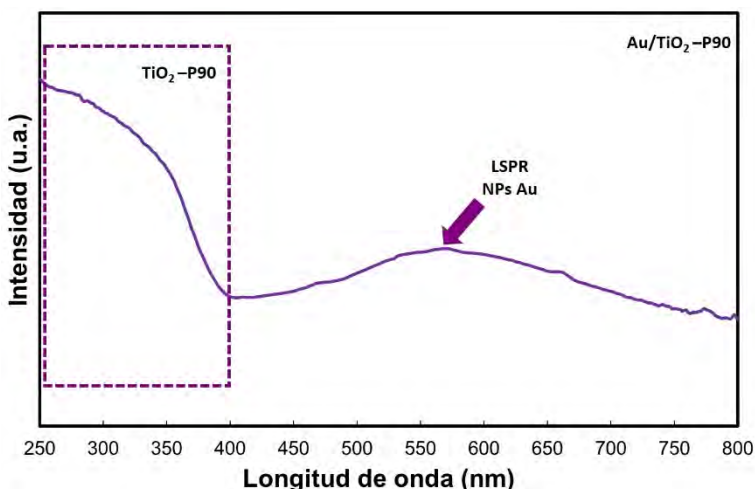


Figura 2.3.3. Espectro UV-Vis del catalizador Au/TiO₂ calcinado a 673 K.

2.3.2. Estudio fotocatalítico

Se llevaron a cabo una serie de experimentos a temperatura ambiente en un microrreactor de PDMS cargado con 2.4 mg·cm⁻² de fotocatalizador Au/TiO₂. Se hicieron pasar diferentes mezclas gaseosas de agua:etanol a través del microrreactor bajo un tiempo de residencia de 0.35 s (GHSV=10200 h⁻¹). Bajo estas condiciones se llevó a cabo el estudio de la producción de H₂ en función de la irradiancia incidente sobre la superficie del microrreactor. Se realizó el mismo test catalítico descrito para estudiar la producción de H₂ para las mezclas agua:etanol 99:1 y 90:10 (base molar) sustituyendo el fotocatalizador Au/TiO₂ por TiO₂; estos experimentos se consideran blancos (véase **Figura 2.3.4**). Los únicos productos detectados a la salida del microrreactor fueron H₂ y acetaldehído en una proporción casi estequiométrica cuando el etanol estaba presente en la mezcla de reacción, confirmando así que la reacción global del proceso puede

escribirse como $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$, de acuerdo con trabajos previos reportados en la literatura [3]. En todos los casos se alcanzó el estado estacionario rápidamente y, como regla general, la cantidad de H₂ generado aumentó con la irradiancia, lo que significa que progresivamente se involucran más fotones en el proceso.

Sin embargo, la ausencia de agua en la mezcla de reacción (100% etanol), provocó que la fotoproducción de H₂ permaneciera constante para valores superiores a 10 mW·cm⁻². Este comportamiento puede indicar que, en ausencia de agua, el acetaldehído se adsorbe fuertemente sobre la superficie del fotocatalizador, provocando el bloqueo de los sitios activos del mismo [6]. La ausencia de este efecto cuando el agua está presente en la mezcla de reacción puede ser indicativa de una adsorción competitiva entre agua y acetaldehído, lo que es beneficioso para el progreso de la fotorreacciones. En estos casos, la cantidad de H₂ producido es aproximadamente proporcional a la raíz cuadrada de la intensidad incidente, lo que se explica en términos de competencia entre las reacciones de oxidación/reducción y los procesos de recombinación de las cargas (pares electrón-hueco) [20,21]; este comportamiento se ha analizado en detalle en el apartado 1.9 de este documento.

La fotoproducción de H₂ aumentó bruscamente al aumentar la cantidad de etanol en la mezcla de reacción de 1 a 10% (**Figura 2.3.4**), pero para valores de concentración de etanol entre 20 y 50% la generación de H₂ permaneció prácticamente constante, lo que indica que para altas concentraciones de etanol el orden aparente de la reacción es cero.

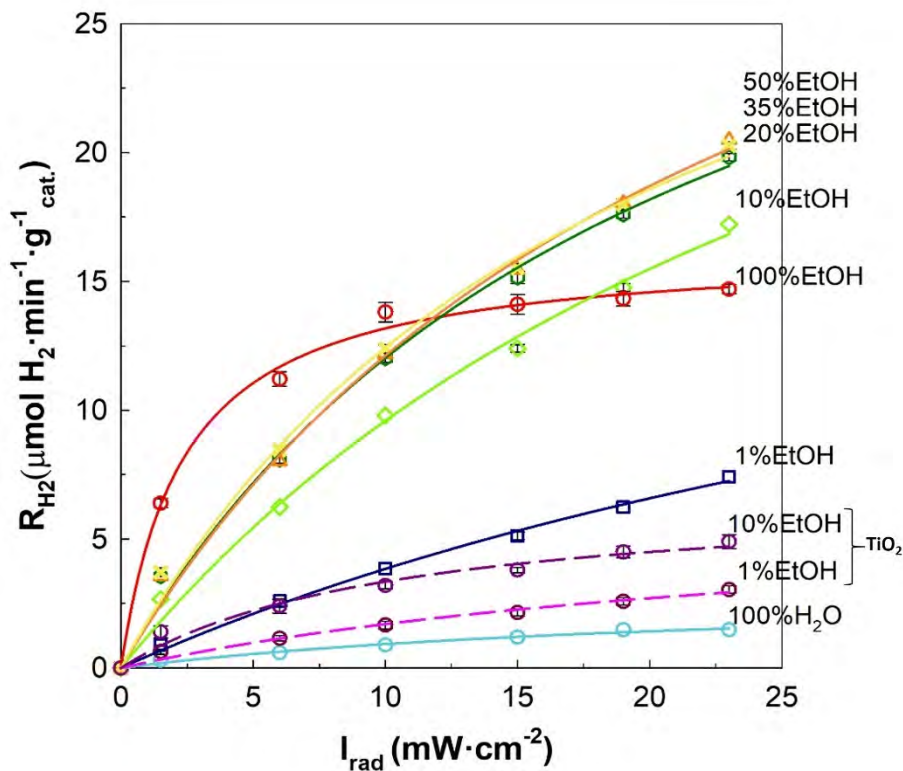


Figura 2.3.4. Efecto de la intensidad (fotones incidentes sobre la superficie del microrreactor) sobre la producción de H₂. Carga de catalizador 2.4 mg(Au/TiO₂)·cm⁻² o 2.4 mg(TiO₂)·cm⁻² (blanco), empleando diferentes mezclas gaseosas agua:etanol (base molar) y un GHSV=10200 h⁻¹. Las barras de error corresponden a la desviación estándar respecto a la media de cuatro medidas.

La eficiencia cuántica aparente (AQE) del proceso se calculó teniendo en cuenta la velocidad de fotoproducción de H₂ obtenida a partir de una mezcla gaseosa de agua-etanol con 10% de etanol (base molar), empleando una carga de catalizador 2.4 mg(Au/TiO₂)·cm⁻², y suponiendo que se requieren dos fotones para producir una molécula de H₂. Para ello se utilizó la ecuación (2.1), que proviene de la ecuación (1.47) recogida en la introducción de esta tesis, y los parámetros de la **Tabla 2.1**:

$$AQE (\%) = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moléculas de H}_2 \text{ generadas}}{\text{n}^\circ \text{ de fotones incidentes}} = \frac{2 r_{H_2}}{N_\lambda} 100 \quad (2.1)$$

Tabla 2.1. Parámetros específicos de trabajo.

Parámetros	Valores
r_{H_2} ($\mu\text{molH}_2 \cdot \text{min}^{-1}$)	0.013
Longitud de onda, λ (m)	365×10^{-9}
Irradiancia, I_{rad} ($\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)	1.5
Área del reactor (cm^2)	2.115
1 mol de fotones, N_A (mol^{-1})	$6.02214129(27) \times 10^{23}$

El n° de fotones incidentes N_λ fue obtenido a partir de la ecuación (2.2):

$$E_p = \frac{h c}{\lambda} \quad (2.2)$$

donde E_p es la energía de un fotón en Julios (J), h es la constante de Plank ($6.62606957(29) \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$), c es la velocidad de la luz ($2.99792458 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$), y λ es la longitud de onda de la fuente de luz empleada medida en metros. Así, los fotones procedentes de los *LEDs* empleados tienen una energía (E_p) de $5.44 \times 10^{-19} \text{ J}$ o $\sim 3.4 \text{ eV}$. El flujo de fotones o n° de fotones incidentes N_λ , expresado en ($\mu\text{mol}_{\text{fotón}} \cdot \text{min}^{-1}$) puede ser calculado como indica la ecuación (2.3):

$$N_\lambda = I_{\text{rad}} \left(\frac{\text{mW}}{\text{cm}^2} \right) \text{Área}(\text{cm}^2) \frac{1}{1000} \left(\frac{\text{J}}{\text{s}} \right) \frac{1}{5.44 \times 10^{-19} \left(\frac{\text{fotón}}{\text{J}} \right)} \frac{1}{N_A} \left(\frac{\text{mol}}{\text{fotón}} \right) \frac{10^6}{1} \left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{mol}} \right) \frac{60}{1} \left(\frac{\text{s}}{\text{min}} \right) \quad (2.3)$$

En estas condiciones, el valor de AQE (ecuación (2.1)) fue del 4.6%.

La eficiencia de la conversión de energía lumínica a química, η , o LTH (*light to hydrogen*), energía almacenada en el H₂ generado) viene definida por ecuación (1.48) (véase apartado 1.9.2). Donde $\Delta H_{c,H_2}$ es la entalpía de combustión del H₂ ($\Delta H_{c,H_2} = 285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) y el resto de parámetros se obtiene de la **Tabla 2.1**. El valor obtenido o rendimiento del proceso para este caso fue en torno al 2%. Estos valores son comparables a otros valores reportados en la literatura para catalizadores M/TiO₂ [6,7,22,23].

También se realizó un experimento empleando como reactivo agua, sin la adición de agentes reductores, con el objetivo de estudiar la fotodisociación del agua, y como se esperaba, la fotoproducción de H₂ fue notablemente inferior (**Figura 2.3.4**), de acuerdo con los resultados previos encontrados en la literatura [6,7]. Análogamente, los experimentos en los que tan solo se empleó TiO₂ como catalizador en ausencia de co-catalizador dieron como resultado velocidades de producción de H₂ considerablemente menores con respecto a las obtenidas con el fotocatalizador Au/TiO₂ en las mismas condiciones (**Figura 2.3.4**).

Otra serie de experimentos se llevaron a cabo utilizando bioetanol comercial. Los valores de fotoproducción de H₂ obtenidos a diferentes irradiancias y tiempos de contacto y su comparación con el H₂ generado empleando etanol comercial se muestran en la **Figura 2.3.5**. Para una irradiancia dada y un GHSV=10200 h⁻¹, la velocidad de generación de H₂ fue prácticamente idéntica entre los experimentos realizados con etanol y en los que se utilizaron diferentes bioetanoles comerciales (el **bioetanol-1** corresponde al proporcionado por Deulep y el **bioetanol-2** corresponde al de Bioetanol de la Mancha). Este es un resultado importante y proporciona una evidencia directa de que esta tecnología puede usarse en la valorización de residuos agrícolas para la fotoproducción de H₂ con sustratos reales. Sin embargo, el incremento del tiempo de residencia en los experimentos realizados con bioetanol tuvo un efecto negativo sobre las velocidades de producción de H₂ a una irradiancia dada. En cambio, para un GHSV=6500 h⁻¹, la producción de H₂ fue mayor en los experimentos realizados con etanol que en los llevados a cabo a un GHSV=10200 h⁻¹ debido a un tiempo de contacto más largo (0.56 frente a 0.35 s). Este comportamiento distinto puede explicarse teniendo en cuenta la presencia de otros compuestos orgánicos en el bioetanol comercial (por ejemplo, alcoholes superiores, fenoles, aldehídos, ácidos orgánicos, etc.), que a tiempos de contacto más largos pueden ser fuertemente adsorbidos en la superficie del fotocatalizador, disminuyendo así su fotoactividad.

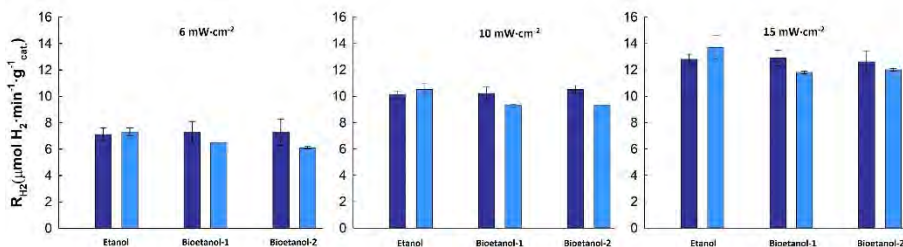


Figura 2.3.5. Producciones de H₂ obtenidas empleando un microrreactor cargado con 2.4 mg(Au/TiO₂):cm⁻² a partir de mezclas gaseosas agua:etanol o agua:bioetanol del 90:10 (base molar) bajo diferentes irradiancias y tiempos de contacto (azul oscuro: GHSV=10200 h⁻¹, azul claro: GHSV=6500 h⁻¹). Las barras de error corresponden a la desviación estándar respecto a la media de ocho medidas.

Por otro lado, se realizó un estudio del efecto de la carga de catalizador sobre la producción de H₂ irradiando el sistema con diferentes intensidades dentro del rango de trabajo. El microrreactor fue alimentado con una mezcla en fase gas agua:etanol 90:10 (base molar) con un tiempo de residencia de 0.35 s. Los resultados se muestran en la **Figura 2.3.6** y, como cabía esperar, se obtuvieron mayores velocidades de producción de H₂ a mayor irradiancia (mayor número de fotones incidentes), en concordancia con los resultados presentados en las **Figura 2.3.4** y **Figura 2.3.5**, discutidas anteriormente. Por otro lado, la cantidad de fotocatalizador depositado (peso del catalizador por área superficial de los microcanales en el microrreactor) tuvo una fuerte influencia en la velocidad de fotoproducción del H₂. Para todos los valores de irradiancia hubo un máximo de fotoactividad para una carga de catalizador de aproximadamente 1.2 mg·cm⁻². Para un valor de carga de fotocatalizador inferior (aproximadamente 0.5 mg·cm⁻²) la producción de H₂ se redujo considerablemente, mientras que el empleo de cargas superiores (aprox. 2.4 mg·cm⁻² y superiores) no se tradujeron en aumentos en la producción de H₂. Esto se puede explicar en términos de penetración de luz a través de la capa de catalizador depositada sobre la superficie de los microcanales. Lograr una utilización óptima de la luz implica trabajar con una carga óptima de catalizador, que depende del sistema de reacción empleado. Con la carga de fotocatalizador óptima se maximiza la interacción de los fotones con el fotocatalizador y se obtienen las velocidades

más altas de generación de H₂. La AQE máxima obtenida con la carga óptima de fotocatalizador (1.2 mg·cm⁻²) es del 9.2% bajo una irradiancia de 1.5 mW·cm⁻² y un 10% de etanol.

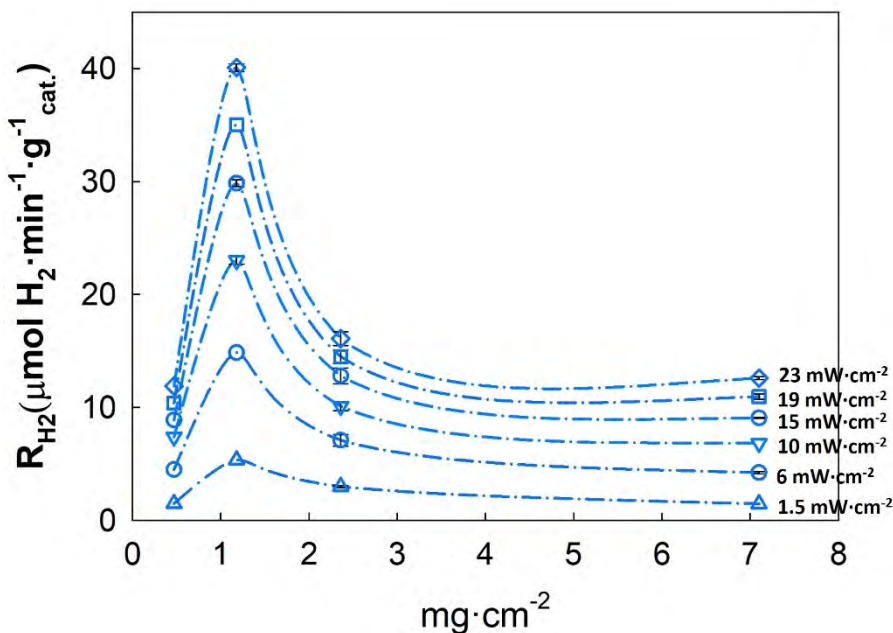


Figura 2.3.6. Efecto de la carga de catalizador respecto la producción de H₂ a partir de una mezcla en fase gas agua:etanol 90:10 (base molar) bajo diferentes irradiancias y un tiempo de contacto de 0.35 s. Las barras de error corresponden a la desviación estándar respecto a la media de ocho medidas.

Es interesante observar que el aumento en la producción de H₂ no es exactamente proporcional al aumento de la irradiancia, ya que aumentar el número de fotones incidentes no se traduce en un mayor aprovechamiento del catalizador depositado. Para cargas de catalizador de aprox. 2.4 mg·cm⁻² y superiores hay un exceso de fotocatalizador con respecto a la profundidad de penetración de los fotones incidentes y en consecuencia las velocidades relativas de producción de H₂ disminuyen.

Finalmente, se realizó una prueba de estabilidad durante dos días bajo una irradiancia de 6 mW·cm⁻², haciendo pasar de manera ininterrumpida una mezcla

gaseosa de agua y etanol (EtOH al 10%, base molar) a un GHSV=10200 h⁻¹ (Figura 2.3.7). Se observó una desactivación inicial de aproximadamente un 11% durante las primeras 15 h y después de este efecto la producción de H₂ se mantuvo constante alcanzando un valor de 6.8 μmol·min⁻¹·g⁻¹.

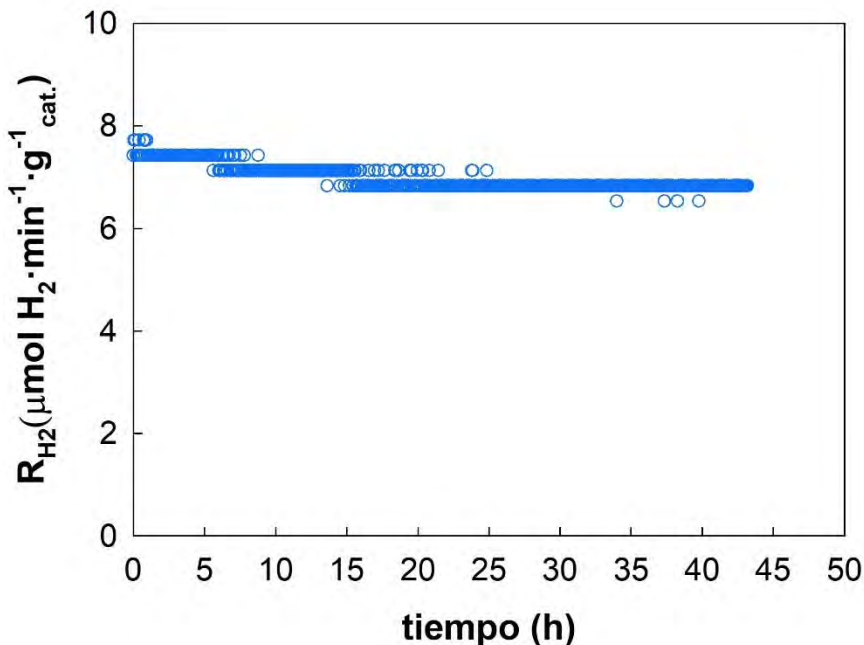


Figura 2.3.7. Estudio de estabilidad empleando un microrreactor con una carga de catalizador de 2.4 mg·cm⁻² a partir de una mezcla agua:etanol 90:10 (base molar) empleando una irradiancia de 6 mW·cm⁻² y un GHSV=10200 h⁻¹.

La velocidad de fotogeneración de H₂ normalizada obtenida en el fotomicroreactor de silicona fue 0.013 μmol·min⁻¹·mg⁻¹·mW⁻¹. Empleando exactamente el mismo fotocatalizador y una mezcla gaseosa agua:etanol (10% EtOH, base molar), la velocidad de generación de H₂ normalizada obtenida en un forreactor de fibra óptica fue de 0.032 μmol·min⁻¹·mg⁻¹·mW⁻¹ [8]. En este último sistema se ha alcanzado una mayor producción como consecuencia directa de la transferencia de fotones (todos los fotones emitidos por la fibra óptica están dentro de los microcanales del monolito en el que se encuentra soportado en catalizador). Sin embargo, esta geometría no permite el uso directo de la

radiación solar, ya que primero debe recogerse y dirigirse a las fibras ópticas. El microrreactor de silicona, aunque es menos eficiente bajo los mismos parámetros de operación, puede utilizarse directamente bajo el Sol sin ningún tipo de limitación geométrica.

2.4. Conclusiones

La fabricación de microrreactores de silicona ofrece una nueva estrategia para llevar a cabo procesos fotocatalíticos destinados a la generación de H₂. Hemos demostrado que un procedimiento tan simple y barato como el uso de la impresión 3D y la polimerización de PDMS puede utilizarse para desarrollar diseños y conceptos novedosos en el área de los fotomicrorreactores. Aquí se ha aplicado esta tecnología para fabricar microrreactores de silicona para la fotoproducción de H₂. Hemos probado un fotocatalizador Au/TiO₂ en un microrreactor con canales de 500 μm de ancho a temperatura ambiente y presión atmosférica empleando diferentes mezclas gaseosas de agua y etanol, diferentes cargas de fotocatalizador y distintas irradiancias bajo condiciones dinámicas. Se obtuvo una AQE máxima del 4.6% para una mezcla de agua:etanol 9:1 (base molar) a 1.5 mW·cm⁻² (365 nm). Se ha determinado un valor óptimo de carga de fotocatalizador en los microcanales de 1.2 mg·cm⁻² con el que se maximiza el aprovechamiento de los fotones incidentes (AQE= 9.2% bajo una irradiancia de 1.5 mW·cm⁻² y un 10% de etanol). Para validar el interés potencial de esta tecnología para la valorización de residuos agrícolas se han realizado pruebas similares con diferentes tipos de bioetanol comercial y las velocidades de fotoproducción de H₂ obtenidas para un mismo tiempo de contacto (0.35 s) han sido prácticamente idénticas a las obtenidas con etanol puro. Para comprobar la estabilidad del microrreactor fotocatalítico se dejó trabajando el dispositivo por un periodo ininterrumpido de 48 h, y tras una leve desactivación inicial la producción de H₂ se mantuvo constante.

2.5. Bibliografía

- [1] S. Dong, J. Feng, M. Fan, Y. Pi, L. Hu, X. Han, M. Liu, J. Sun, J. Sun, Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: a review, *RSC Adv.*, **5**, **2015**, 14610–14630.
- [2] K. Rajeshwar, M.E. Osugi, W. Chanmanee, C.R. Chenthamarakshan, M.V.B. Zaroni, P. Kajitvichyanukul, R. Krishnan-Ayer, Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, **9**, **2008**, 171–192.
- [3] M. Murdoch, G.I.N. Waterhouse, M.A. Nadeem, J.B. Metson, M.A. Keane, R.F. Howe, J. Llorca, H. Idriss, The effect of gold loading and particle size on photocatalytic hydrogen production from ethanol over Au/TiO₂ nanoparticles., *Nat. Chem.*, **3**, **2011**, 489–492.
- [4] L.M. Gandía, G. Arzamendi, P.M. Diéguez, Renewable Hydrogen Energy: An Overview, L.M. Gandía, G. Arzamendi, P.M. Diéguez (Eds.), *Renew. Hydrog. Technol.*, Elsevier B.V, Oxford, UK, **2013**: pp. 1–17.
- [5] W. Schrott, M. Svoboda, Z. Slouka, M. Přebyl, D. Šnita, PDMS microfluidic chips prepared by a novel casting and pre-polymerization method, *Microelectron. Eng.*, **87**, **2010**, 1600–1602.
- [6] E. Taboada, I. Angurell, J. Llorca, Hydrogen photoproduction from bio-derived alcohols in an optical fiber honeycomb reactor loaded with Au/TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **281**, **2014**, 35–39.
- [7] E. Taboada, I. Angurell, J. Llorca, Dynamic photocatalytic hydrogen production from ethanol-water mixtures in an optical fiber honeycomb reactor loaded with Au/TiO₂, *J. Catal.*, **309**, **2014**, 460–467.
- [8] E. Bonmatí, A. Casanovas, I. Angurell, J. Llorca, Hydrogen Photoproduction from Ethanol–Water Mixtures Over Au–Cu Alloy Nanoparticles Supported on TiO₂, *Top. Catal.*, **58**, **2015**, 77–84.
- [9] S.S. Ahsan, A. Gumus, D. Erickson, Redox mediated photocatalytic water-splitting in optofluidic microreactors, *Lab Chip*, **13**, **2013**, 409–414.

- [10] K.F. Jensen, Microreaction engineering—is small better?, *Chem. Eng. Sci.*, **56**, **2001**, 293–303.
- [11] E.E. Coyle, M. Oelgemöller, Micro-photochemistry: photochemistry in microstructured reactors. The new photochemistry of the future?, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **7**, **2008**, 1313–1322.
- [12] D.M. Roberge, L. Ducry, N. Bieler, P. Cretton, B. Zimmermann, Microreactor Technology: A Revolution for the Fine Chemical and Pharmaceutical Industries?, *Chem. Eng. Technol.*, **28**, **2005**, 318–323.
- [13] A. Castedo, E. Mendoza, I. Angurell, J. Llorca, Silicone microreactors for the photocatalytic generation of hydrogen, *Catal. Today*, **273**, **2016**, 106–111.
- [14] S. Tang, G. Whitesides, Basic microfluidic and soft lithographic techniques, Y. Fainman, L. Lee, D. Psaltis, C. Yang (Eds.), *Optofluidics Fundam. Devices, Appl.*, McGraw-Hill, **2010**: pp. 7–32.
- [15] V. Jovic, W.T. Chen, D. Sun-Waterhouse, M.G. Blackford, H. Idriss, G.I.N. Waterhouse, Effect of gold loading and TiO₂ support composition on the activity of Au/TiO₂ photocatalysts for H₂ production from ethanol-water mixtures, *J. Catal.*, **305**, **2013**, 307–317.
- [16] G.R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, Photoassisted hydrogen production from a water-ethanol solution: a comparison of activities of Au/TiO₂ and Pt/TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **89**, **1995**, 177–189.
- [17] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin, R. Whyman, Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system, *Chem. Commun.*, **7**, **1994**, 801–802.
- [18] J. Llorca, M. Domínguez, C. Ledesma, R.J. Chimentão, F. Medina, J. Sueiras, I. Angurell, M. Seco, O. Rossell, Propene epoxidation over TiO₂-supported Au-Cu alloy catalysts prepared from thiol-capped nanoparticles, *J. Catal.*, **258**, **2008**, 187–198.
- [19] B. Metal, O. Tio, T. Zro, X. Fu, L. a Clark, Q. Yang, M. a Anderson, Enhanced Photocatalytic Performance of Titania-Based, **30**, **1996**, 647–653.

- [20] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications, *Top. Catal.*, 34, **2005**, 49–65.
- [21] J.-M. Herrmann, E. Puzenat, Photocatalytic Engineering, M. Poux, P. Cognet, C. Gourdon (Eds.), *Green Process Eng. From Concepts to Ind. Appl.*, Dunod, Paris, **2010**: pp. 364–395.
- [22] Y.Z. Yang, C.H. Chang, H. Idriss, Photo-catalytic production of hydrogen from ethanol over M/TiO₂ catalysts (M= Pd, Pt or Rh), *Appl. Catal. B Environ.*, 67, **2006**, 217–222.
- [23] K. Connelly, A.K. Wahab, H. Idriss, Photoreaction of Au/TiO₂ for hydrogen production from renewables: a review on the synergistic effect between anatase and rutile phases of TiO₂, *Mater. Renew. Sustain. Energy*, 1:3, **2012**, 1–12.

3.

**Microrreactores para la
producción de H₂:
análisis cinético y
estudio mediante
dinámica de fluidos
computacional (CFD)**

3.1. Introducción

134

Como hemos visto en el Capítulo 2 la descomposición fotocatalítica de mezclas agua-etanol/bioetanol empleando Au/TiO₂ como fotocatalizador se presenta como una alternativa prometedora para la producción de H₂ limpio, de bajo coste y respetuosa con el medio ambiente mediante el uso de agua, biomasa y energía solar [1,2]. En los últimos años se han realizado grandes esfuerzos para lograr la implementación de esta tecnología a escala industrial empleando el Sol directamente como fuente de energía; pero para lograr un mayor aprovechamiento de los fotones incidentes y una buena transferencia de masa se requieren mejoras en el diseño de los reactores fotocatalíticos.

Tal y como ya se ha comentado en la introducción de esta tesis, los microrreactores aparecen como herramientas adecuadas en las que llevar a cabo reacciones fotocatalíticas debido a sus características prometedoras, como la mejora de la transferencia de masa y de fotones hacia el fotocatalizador, un control de flujo adecuado, elevadas relaciones superficie de catalizador expuesto/volumen y la posibilidad de realizar un escalado directo. Sin embargo, hay varios aspectos que aún deben mejorarse, como una mejor eficiencia fotónica o el uso de materiales y procedimientos de fabricación más baratos con el objetivo de disminuir el coste total del H₂ producido. Para maximizar el contacto reactivo-catalizador y la eficiencia lumínica, nuestro grupo ha desarrollado dos sistemas de reacción, en los que se llevaron a cabo reacciones gas-sólido para estudiar la producción de H₂ utilizando mezclas agua:etanol con Au/TiO₂. Uno de estos sistemas consistía en un fotorreactor constituido por un monolito de cordierita con estructura *honeycomb* en cuyos canales se inmovilizó el catalizador y a través de estos canales se introdujeron fibras ópticas para lograr un contacto íntimo entre el catalizador y los fotones [3–5] (ver apartado 1.10.3 para mayor detalle en este sistema). Un paso posterior a este dispositivo fue el desarrollo del microrreactor de silicona descrito en el Capítulo 2, siendo la principal ventaja de este dispositivo la posibilidad de usar directamente la radiación solar [6].

De acuerdo con la literatura, el diseño de fotorreactores a menudo se centra en parámetros de eficiencia (por ejemplo, rendimiento cuántico y eficiencia fotónica) [7]. Por el contrario, muy pocos estudios exploran los aspectos cinéticos para realizar modelados precisos, los cuales también son importantes para el desarrollo del proceso y su aplicación a escala industrial. De hecho, el desarrollo de modelos cinéticos y la determinación precisa de sus parámetros resultan imprescindibles para la optimización de los fotorreactores. Vale la pena mencionar que uno de los desafíos más grandes en el estudio cinético de las reacciones fotocatalíticas es evaluar la influencia de la intensidad de la luz en la velocidad de reacción [8].

La dinámica de fluidos computacional (CFD, *computational fluid dynamics*) se presenta como una herramienta cada vez más empleada para el análisis y diseño de equipos de procesos químicos. CFD es una herramienta computacional de simulación que permite, por ejemplo, predecir el comportamiento de un reactor químico siempre que el modelo haya sido validado anteriormente mediante una buena concordancia entre los resultados experimentales y los simulados (ver apartado 1.11 para más detalles) [9]. En este Capítulo, se mostrará un modelo CFD capaz de simular la producción fotocatalítica de H₂ a partir de mezclas de agua y etanol empleando un microrreactor como sistema de reacción bajo diferentes condiciones de operación. El modelo incorpora una cinética de la reacción, desarrollada sobre la base de los resultados experimentales descritos en el Capítulo 2 y ha sido validado utilizando los resultados experimentales obtenidos en ensayos llevados a cabo en un reactor formado por el apilamiento de tres capas de microcanales. Los resultados obtenidos demuestran el buen rendimiento y las posibilidades de escalado de los microrreactores de silicona para la producción de H₂ renovable.

Los resultados principales de este Capítulo han sido publicados en [10] y tanto el desarrollo de la ecuación cinética como el modelo CFD se llevaron a cabo durante una estancia doctoral en el Departamento de Química Aplicada de la Universidad Pública de Navarra, dirigido por el Profesor Luis M^a Gandía Pascual.

3.2. Métodos experimentales

136

3.2.1. Montaje experimental

En la **Figura 3.2.1** se puede ver las fotografías de los microrreactores catalíticos fabricados en el laboratorio para llevar a cabo la producción fotocatalítica de H₂ y sus correspondientes modelos CAD (*Computer-Aided Design*). En la **Figura 3.2.1.A** se muestra el microrreactor de una capa de microcanales, el cual ha sido descrito en profundidad en el Capítulo 2 y se recoge en [6]. Brevemente, este dispositivo consta de nueve microcanales de 500 μm de ancho x 1 mm de profundidad x 47 mm de longitud (volumen total de 0.21 cm³), y de dos colectores para facilitar la distribución del fluido (entrada) y la recolección del fluido (salida). El microrreactor con tres capas de microcanales se muestra en la **Figura 3.2.1.B**. Este dispositivo fue diseñado para que los canales de la capa 2 estuvieran ligeramente desplazados con respecto a la capa 1, y a su vez los de la capa 3 estuvieran ligeramente desplazados con respecto a la capa 2 para garantizar la exposición de todos los microcanales catalíticos a la luz. El dispositivo cuenta con 25 microcanales y sus dimensiones son las mismas que las del microrreactor de una sola capa. Sin embargo, el volumen total de los microcanales fue 2.7 veces mayor que el microrreactor de una sola capa. Aunque este sistema es una ruta interesante para lograr la intensificación del proceso, se debe tener en cuenta que a medida que aumenta el grosor del PDMS hay una menor penetración de la luz. En todos los casos (microrreactor de una capa y de tres capas) los microcanales se funcionalizaron con Au/TiO₂ (1.8% de Au en peso) siguiendo la metodología descrita en el Capítulo 2 y con una carga de ~2.4 mg·cm⁻². El montaje experimental desarrollado para llevar a cabo los ensayos de reacción en el microrreactor de tres capas y el estudio de diferentes tiempos de contacto en el microrreactor de una sola capa fue exactamente el mismo que se describió en el apartado 2.2.3 (véase **Figura 2.2.4**).

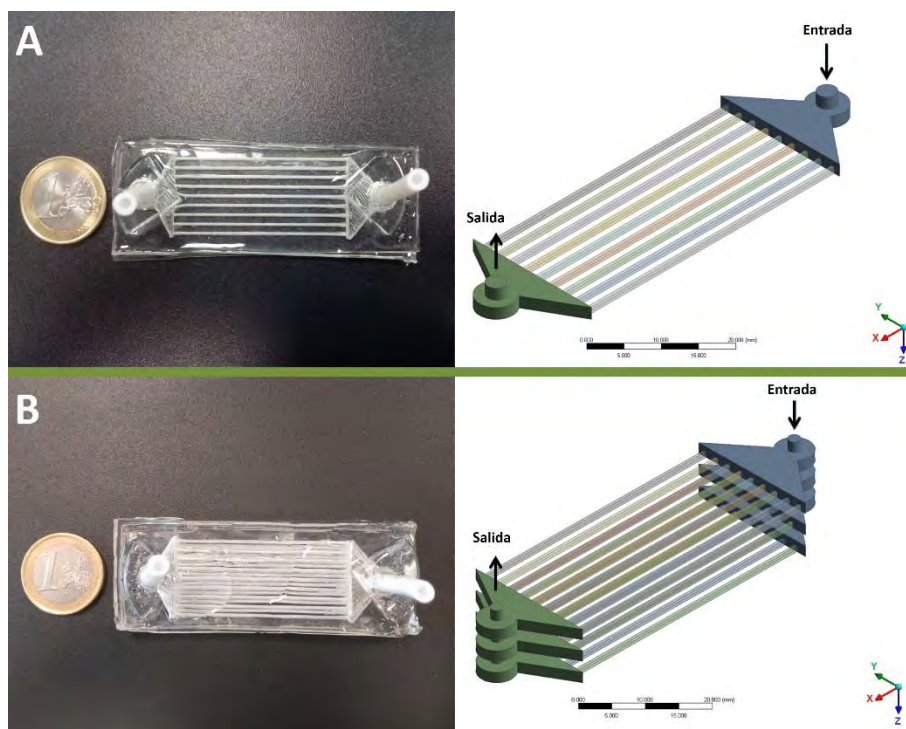


Figura 3.2.1. (A) Fotografía y modelo físico (dominio fluido) en CAD del microrreactor de una capa. (B) Fotografía y modelo físico (dominio fluido) en CAD del microrreactor de tres capas.

Los experimentos llevados a cabo se realizaron a presión atmosférica y temperatura ambiente bajo condiciones dinámicas. Para llevar a cabo el estudio cinético de la reacción se emplearon los datos obtenidos con el microrreactor de una sola capa y mezclas de H₂O:EtOH de 99:1, 90:10, 80:20, 65:35, 50:50 y 25:75 (base molar en fase gas) con un tiempo de residencia de 0.35 s (GHSV=10200 h⁻¹), todos ellos descritos en profundidad en el Capítulo 2. Estos ensayos se complementaron con el estudio de diferentes velocidades espaciales (13700, 7600 y 4600 h⁻¹) utilizando una mezcla de H₂O:EtOH de 90:10 para evaluar las posibles limitaciones de transferencia de masa. El microrreactor de tres capas se ensayó usando mezclas H₂O:EtOH de 99:1, 90:10, 80:20 y 50:50 (base molar) y un tiempo de residencia de 0.98 s (GHSV=3700 h⁻¹).

3.2.2. Análisis de los datos

138

Los experimentos fotocatalíticos se llevaron a cabo en condiciones diferenciales, con niveles de conversión del etanol muy por debajo del 5%. Los únicos productos de reacción detectados fueron H₂ y acetaldehído en una proporción aproximadamente estequiométrica, lo que indica que la reacción global del proceso fue la deshidrogenación de etanol a acetaldehído e H₂ (ecuación (3.1)):



Bajo estas condiciones, la velocidad de producción de H₂ definida como R_{H₂} se puede obtener de acuerdo a la expresión siguiente:

$$R_{\text{H}_2} = \frac{F_{\text{H}_2}}{W_c} \quad (3.2)$$

Donde F_{H₂} es el flujo molar de H₂ generado y W_c es la masa de catalizador dentro del microrreactor.

Los datos de velocidad de reacción se ajustaron al modelo cinético por medio de un análisis de regresión no lineal usando un algoritmo Levenberg-Marquardt modificado, proporcionado por la subrutina DRNLIN de la biblioteca numérica de Fortran IMSL. Este algoritmo permitió minimizar la función objetivo, es decir, la suma de cuadrados residual normalizada (NRSS, *normalized residual sum of squares*):

$$\text{NRSS} = \sum_{n=1}^N \left(\frac{R_{e,n} - R_n}{R_n} \right)^2 \quad (3.3)$$

donde R_{e,n} es la velocidad de reacción estimada por el modelo, R_n corresponde al n número de medidas experimentales de acuerdo a la ecuación 3.2 y N es el número total de experimentos.

3.2.3. Modelado CFD

Las ecuaciones de transporte de masa, concentración de las especies químicas y movimiento se resolvieron en condiciones isotérmicas y en estado estacionario. Para ello se ha utilizado ANSYS®, un programa informático de CFD comercial. Este programa tiene dos líneas fundamentales de trabajo: ANSYS® Mechanical para cálculos mecánicos y térmicos (tensiones, deformaciones, fatiga, etc.) de elementos estructurales fabricados en infinidad de materiales y ANSYS® CFX que se encarga del comportamiento fluidodinámico de los sistemas donde intervienen fluidos con diferentes niveles de complejidad. Cabe destacar la posibilidad que ofrece ANSYS® CFX para considerar sistemas en los que intervienen reacciones químicas. En este estudio, se ha empleado la versión CFX 12.1 ANSYS®, Inc., instalada en un ordenador Lenovo con una estación de trabajo Intel® Xenon® ThinkStation D20 de doble procesador. El programa se ejecuta bajo un sistema operativo MS Windows 7 Professional® x64 con una memoria RAM disponible de 64.0 GB.

Los pasos principales para llevar a cabo un análisis mediante CFD son los que se describen en la **Figura 3.2.2**, todos estos pasos están incorporados en ANSYS Workbench, que es un interfaz de usuario para acceso y conexión de los diferentes programas de ANSYS®.

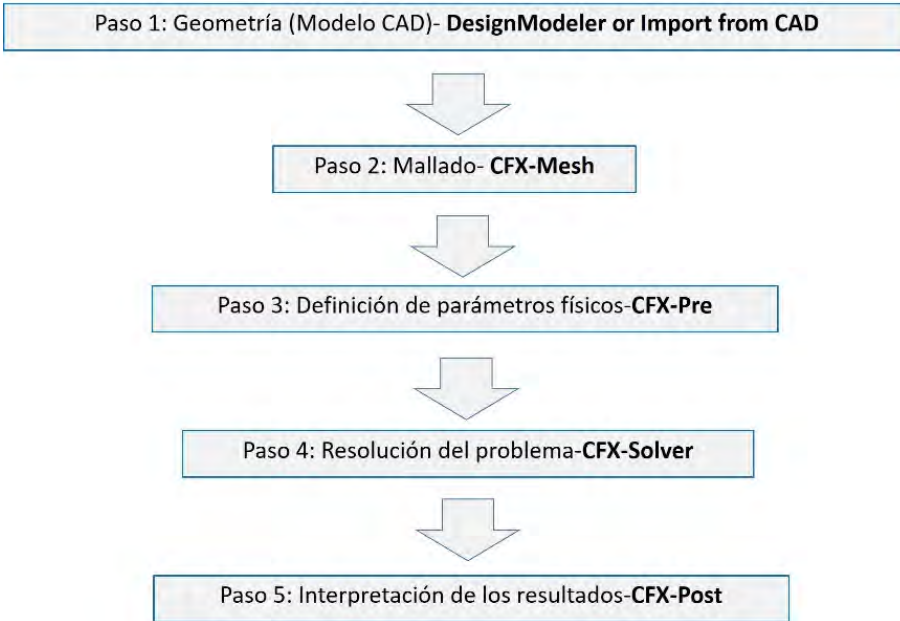


Figura 3.2.2. Principales pasos para llevar a cabo un análisis CFD usando el programa ANSYS® CFX.

En primer lugar, se llevó a cabo la elaboración de las geometrías (ver **Figura 3.2.1** derecha) mediante la aplicación CAD DesignModeler de ANSYS® y se definieron los dominios de estudio fluídico.

Para construir el modelo físico lo que se hizo fue diseñar un canal y replicarlo 8 veces en el caso del microrreactor de una capa y 24 veces para el microrreactor triple capa, con una separación entre canales de 2 mm. Los canales obtenidos se fusionaron constituyendo un bloque. Posteriormente se añadieron las cámaras de distribuciones para obtener el diseño final.

La realización del mallado (paso 2, **Figura 3.2.2**) del modelo físico creado se llevó a cabo mediante la aplicación ANSYS CFX-Mesh. Este paso es relevante para el análisis CFD, ya que, para poder llevar a cabo la resolución numérica de las ecuaciones de transporte en los dominios, hay que dividir estos dominios en elementos o volúmenes finitos. Así, se obtendrá un valor de cada una de las propiedades (velocidad, presión, concentraciones, etc.) en cada elemento. El número de elementos es, obviamente, un factor crítico. Cuanto mayor es su número mayor es la resolución y la precisión con la que se describe el sistema,

pero el tiempo de cálculo se incrementa exponencialmente, pudiendo llegar a rebasar la capacidad del ordenador disponible. El equipo empleado en este trabajo permite procesar alrededor de 2 millones de elementos. El programa ANSYS CFX-Mesh tiene varias herramientas, con las que por ejemplo se puede definir las diferentes regiones de la geometría, con diferentes tamaños de elemento (*Face Spacing*) o definir una región en la cual se tiene en cuenta la influencia de la capa límite (*Inflated Boundary*). Esta última opción se ha aplicado en la región del fluido próxima al catalizador.

En el caso de los microcanales se desarrollaron mallas bidimensionales y se extruyeron a lo largo del eje longitudinal. La malla se constituyó de elementos prismáticos y hexaédricos dando lugar a la formación de una malla no estructurada, como se muestra en **Figura 3.2.3**. El mallado es mucho más denso en las proximidades de las paredes donde tiene lugar la reacción química. Los distribuidores de flujo se mallaron siguiendo el trabajo realizado por Uriz *et al.* [11].

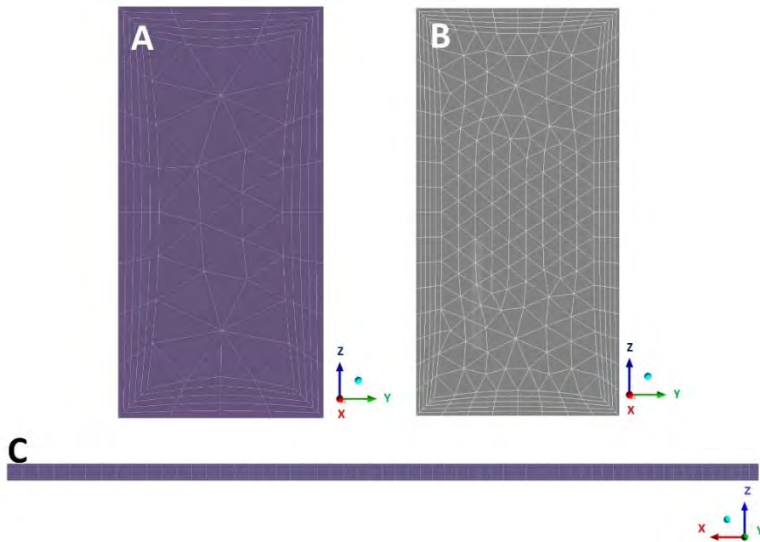


Figura 3.2.3. Mallas no estructuradas desarrolladas para los canales con ANSYS CFX-Mesh. (A) Sección transversal del canal 425000 elementos. (B) Sección transversal del canal 712000 elementos. (C) Sección longitudinal representativa del canal, se extruyeron 100 capas a lo largo del canal a partir de la malla bidimensional de la sección (A) o sección (B), respectivamente.

Posteriormente se definieron las interfases por donde se unieron los dos dominios, puesto que el mallado de los dos componentes (colectores y microcanales) se llevaron a cabo por separado.

Además de establecer una malla para llevar a cabo la resolución del problema es necesario definir las propiedades físicas, condiciones iniciales y condiciones de contorno (paso 3, **Figura 3.2.2**). El fluido se definió como una mezcla multicomponente de composición variable en estado gaseoso puesto que, a medida que la mezcla avanza por el canal, esta reacciona en las paredes con el catalizador y su composición cambia. Para ello ANSYS® CFX incorpora una base de datos de compuestos químicos con sus propiedades físico-químicas (densidad, calor específico, peso molecular, etc...).

Como en nuestro caso de estudio todo el dominio es fluido, solo queda definir las condiciones iniciales de la reacción y las condiciones de contorno. Las condiciones se recogen en la **Tabla 3.1**. Como condiciones de entrada se definieron el caudal másico de entrada y las fracciones másicas de cada componente. En la condición de contorno de salida solo se estableció que $\Delta P=0$ atm.

La velocidad de reacción química obtenida a partir de los datos experimentales se implementó en el modelo de CFD. La reacción catalítica se modeló considerando las paredes inferiores de los microcanales como fuentes de productos y sumideros de reactivos, con una carga de catalizador de $2.4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$. Con respecto a la velocidad del fluido en contacto con la pared para los casos estudiados nos encontramos siempre en régimen no deslizante, es decir, velocidad nula, donde el número de Knudsen, $K_n < 0.001$. La transferencia de masa a través de la capa catalítica fue despreciada, debido a su poca profundidad.

Tabla 3.1. Condiciones iniciales y de contorno empleadas.

Dominio	Secciones frontera	Condiciones de contorno
FLUÍDICO (mezcla multicomponente de composición variable)	Entrada	Caudal másico
		Fracciones másicas
		Temperatura
	Salida	$\Delta P=0$ atm (Presión atmosférica)
Paredes internas	Fuente de productos y sumidero de reactivos	
	Flujo no deslizante	

Para resolver las ecuaciones de transporte (paso 4, **Figura 3.2.2**), ANSYS® CFX incorpora tres métodos diferentes “*Upwind*”, “*High Resolution*” y “*Specified Blend Factor*”. Aquí se ha utilizado el método “*Upwind*” para obtener una solución aproximada, ya que se trata de un método robusto, y posteriormente para una mayor precisión se ha aplicado el “*High Resolution*”.

Para problemas en estado estacionario (nuestro caso de estudio), ANSYS® CFX-Solver emplea un intervalo o paso de tiempo para iterar hasta alcanzar la solución. Si la escala de tiempo es demasiado grande el resultado puede presentar oscilaciones, por lo que habrá que reducir el valor de escala de tiempo, o analizar otras causas posibles que puede ocasionar que el problema no converja. Si la escala de tiempo es demasiado pequeña, la convergencia será muy lenta. En este sentido, ANSYS® CFX- Solver permite reducir o aumentar este valor, multiplicando por un factor, denominado *timescale factor*.

Es importante tener un buen control de convergencia, ya que de esto depende de que la solución sea suficientemente precisa. Un parámetro para este control es el tipo de residuales. Los residuales son una medida de desequilibrio local de cada ecuación conservativa del volumen de control. El programa itera y los residuales disminuyen a medida que se avanza hacia una solución que satisface

las condiciones del problema, es decir, a medida que avanza hacia la convergencia. La media cuadrática o valor cuadrático medio (RMS, *root mean square*) es la forma más común para evaluar la convergencia, donde cuanto más pequeño sea el valor de los residuales, mejor precisión tiene la solución, aunque el valor debe ser examinado para ver si su significado físico es coherente. El proceso de iteración concluye cuando los valores de los residuales alcanzados son menores que los especificados por el usuario, *Residual Target* (RT). Los valores típicos son:

RT > 5x10⁻⁵: convergencia muy pobre o poco precisa. Se puede utilizar para obtener una idea aproximada de la solución.

1x10⁻⁶ < RT < 1x10⁻⁵: buena convergencia

RT < 1x10⁻⁶: convergencia muy exigente

En este trabajo el valor del RMS seleccionado fue el de 10⁻⁶, y el factor de tiempo empleado fue 0.5, 0.1 para obtener los resultados previos y 0.01 para llevar a cabo las simulaciones que se presentan en este trabajo. Otro criterio de convergencia establecido fue el valor del *imbalance level* (nivel de desequilibrio) de las ecuaciones de conversión. Después de la convergencia el *imbalance level* típicamente se encontraba por debajo de 0.1%.

Para comprobar que las soluciones son independientes de la malla, se consideraron dos mallas para el reactor de una sola capa. La primera incluyó un total de 425000 elementos de volumen y la segunda tenía 712000 elementos, (véase **Figura 3.2.3**). Ambas mallas proporcionaron los mismos resultados, aunque se aparecieron diferencias muy pequeñas solo a velocidades espaciales muy altas (por encima de 40000 h⁻¹); por lo tanto, la malla con menos elementos de volumen fue la seleccionada debido a su menor tiempo de resolución y coste computacional. El microrreactor de tres capas se malló siguiendo el mismo procedimiento descrito para el microrreactor de una sola capa.

3.3. Análisis cinético

Las ecuaciones empleadas generalmente para describir las reacciones de fotocatalisis se basan en expresiones que siguen la ley de la potencia:

$$R = k' C I^\alpha \quad (3.4)$$

donde R es la velocidad de reacción, k' es la constante de velocidad que es independiente de la intensidad de la luz I, C es la concentración de un reactivo y α es un exponente que depende de la eficiencia de los procesos de formación y recombinación de los pares electrón-hueco. Los valores de α varían entre 0.5 y 1 dependiendo de la intensidad de la luz. En el apartado 1.9 del Capítulo 1 se da una explicación más detallada de este fenómeno. Brevemente, podemos decir que como el TiO₂ es un semiconductor de tipo n la formación de huecos es menos numerosa que la generación de electrones a bajas irradiancias, lo que provoca que la formación de los huecos sea el paso limitante y, por lo tanto, la velocidad de reacción es directamente proporcional a la intensidad de la luz. Por el contrario, a altas intensidades la velocidad de formación de pares electrón-hueco es mayor que la velocidad de reacción fotocatalítica, lo que favorece la recombinación de las cargas y la velocidad de reacción se vuelve proporcional a la raíz cuadrada de la intensidad de la luz. Debido a la importancia de este parámetro cinético, α debe determinarse experimentalmente en cada caso porque su valor se ve afectado por las características del dispositivo fotocatalítico utilizado.

Las expresiones cinéticas del tipo Langmuir-Hinshelwood (L-H) son ampliamente utilizadas en el campo de la fotocatalisis heterogénea. Pruden y Ollis [12] fueron pioneros en el campo de la cinética de las reacciones fotocatalizadas con TiO₂. En este trabajo, se ha adoptado la siguiente ecuación de velocidad de tipo L-H para describir la velocidad de producción de H₂:

$$R_{H_2} = \frac{k_{app} K P_{EtOH}}{1 + K P_{EtOH}} \quad (3.5)$$

donde P_{EtOH} es la presión parcial del EtOH, K se puede considerar como una *pseudo* constante de equilibrio, y k_{app} es la constante cinética aparente que depende de la constante cinética k y de la irradiancia I, como se indica en la ecuación (3.6), [13]:

$$k_{\text{app}} = k I^{\alpha} \quad (3.6)$$

3.4. Resultados y discusión

3.4.1. Microrreactor de una capa

3.4.1.1. Distribución de flujo

Debido a la importancia de la distribución de flujo y del tiempo de residencia del mismo en el microrreactor a la hora de evaluar el rendimiento de la reacción, se realizaron una serie de simulaciones para investigar la distribución del flujo de gas en los microcanales del reactor de una sola capa. Se simularon numéricamente diferentes caudales bajo un valor de irradiancia fija ($I_{\text{rad}}=1.5 \text{ mW cm}^{-2}$) y una mezcla gaseosa de entrada de agua-etanol de 90:10 (base molar) para cada caudal. Los GHSV estudiados variaron entre 2900 y 41000 h^{-1} .

Como ejemplo representativo de los resultados obtenidos, la **Figura 3.4.1.A** muestra el perfil de velocidades para un GHSV=10200 h^{-1} en todo el dominio fluídico del microrreactor. Se puede ver que la distribución de flujo es muy homogénea con valores de velocidad promedio de $0.254 \pm 0.002 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ en la entrada de cada canal. La **Figura 3.4.1.B** muestra los perfiles de velocidad a lo largo de una línea central perpendicular al flujo, en la entrada de los microcanales. Se muestran dos perfiles de velocidad para dos velocidades espaciales (10200 y 41000 h^{-1}), obviamente en contacto con las paredes sólidas la velocidad del fluido es 0. Cabe resaltar que los perfiles de velocidad son muy similares para los 9 microcanales y que estos son parabólicos, de acuerdo con el régimen laminar que rige el flujo en las condiciones consideradas.

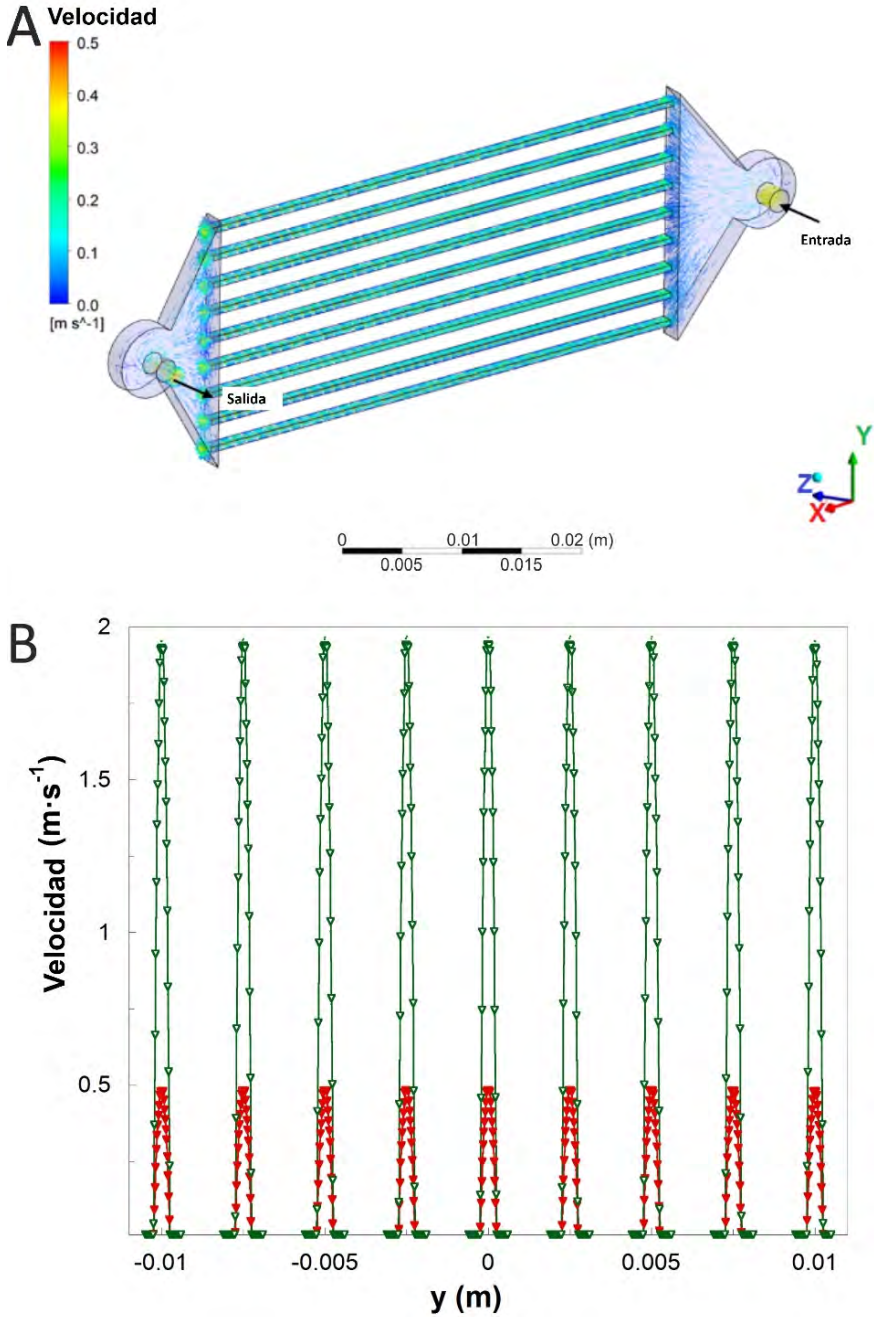


Figura 3.4.1. (A) Perfil de velocidades en el dominio fluido del microrreactor de una sola capa con un GHSV=10200 h⁻¹. (B) Perfil de velocidades a lo largo de una línea perpendicular a flujo de entrada para cada microcanal del reactor de una capa a una GHSV=41000 h⁻¹ (símbolos verdes) y GHSV=10200 h⁻¹ (símbolos rojos).

De acuerdo con las simulaciones CFD se puede concluir que el diseño de los distribuidores utilizados (con una entrada perpendicular a los microcanales y una cámara de distribución y difusión relativamente pequeña) proporciona una distribución de flujo bien desarrollada y uniforme en los microcanales. El diseño del colector de salida es menos exigente debido a las bajas velocidades de trabajo, usando la misma geometría que para la sección de entrada se logra un flujo muy uniforme en la salida del microrreactor y no se crea recirculación.

3.4.1.2. Transferencia de masa

La capa fotocatalítica fue examinada por SEM para estudiar su deposición, homogeneidad y espesor promedio. La **Figura 3.4.2.A** muestra una imagen representativa de la sección transversal de un microcanal. Se puede observar una capa de Au/TiO₂ homogénea que recubre el fondo del microcanal con un espesor promedio de aproximadamente $8 \pm 2 \mu\text{m}$. Con un mayor aumento (**Figura 3.4.2.B**), es posible observar que la capa de fotocatalizador está compuesta de partículas individuales con una distribución media de tamaño de partícula entre 15-20 nm. Debido al delgado espesor de la capa catalítica, las limitaciones del transporte interno de masa no se han incluido en el modelo matemático [14,15].

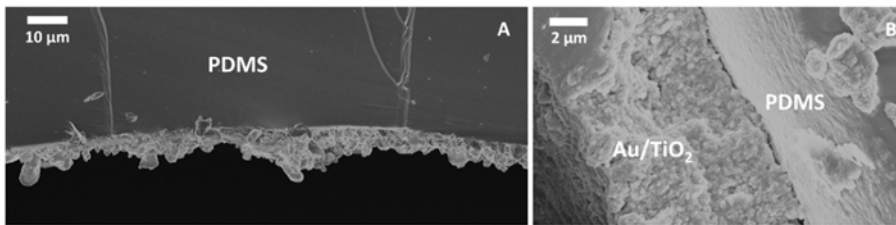


Figura 3.4.2. (A) Imagen representativa de SEM de la capa de catalizador Au/TiO₂ depositada sobre la superficie de los microcanales. (B) Ampliación del fondo del canal, donde se puede distinguir la capa de catalizador y el PDMS.

En cuanto a las limitaciones del transporte de masa externa sí se tienen en cuenta para el modelo CFD en los términos de convección y difusión de las ecuaciones de conservación. Para su estudio se llevaron a cabo varios ensayos catalíticos a diferentes velocidades espaciales y bajo diferentes irradiancias. Las velocidades de producción de H₂ (R_{H_2}) obtenidas se muestran en la **Figura 3.4.3**. Los

resultados apenas muestran limitaciones de transporte de masa externa sobre la producción de H₂ en los casos estudiados. La generación de H₂ aumenta con la intensidad de la luz, como se esperaba, pero para una intensidad de luz dada permanece casi sin cambios a medida que la velocidad espacial varía. Solo a valores de GHSV superiores a 10000 h⁻¹ hay un ligero aumento en la velocidad de producción de H₂ a medida que aumenta la velocidad espacial, lo que apunta a un impacto menor del transporte de masa externa sobre la producción de H₂. Este efecto parece ser ligeramente más importante al incrementar la potencia de luz incidente, probablemente debido a unas cinéticas de reacción fotoquímicas más rápidas.

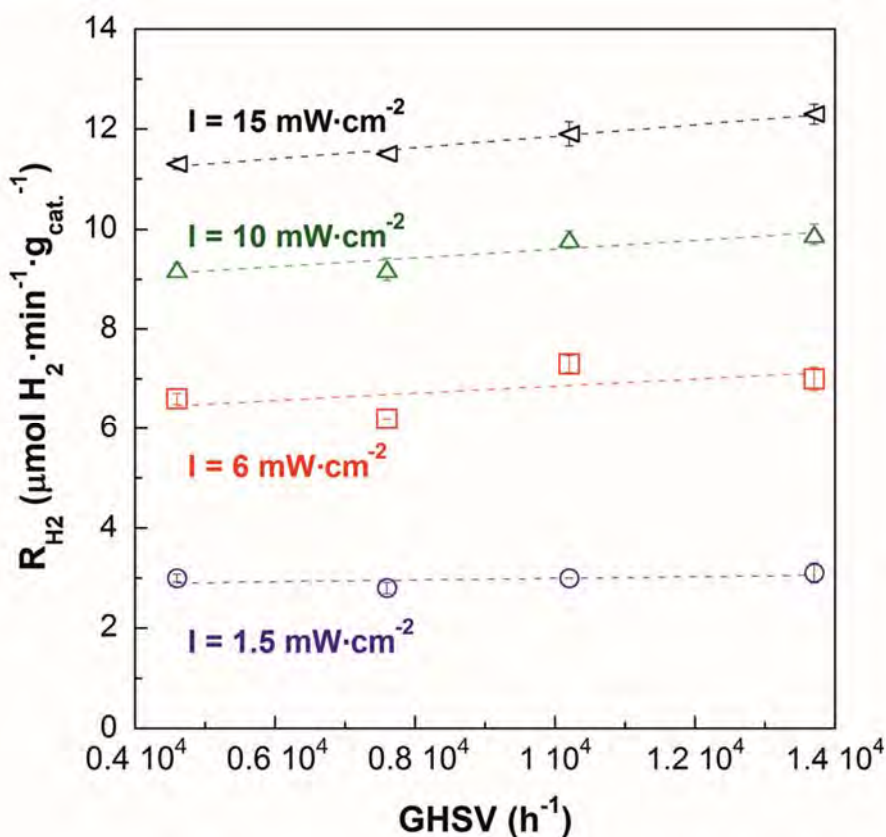


Figura 3.4.3. Efecto de la velocidad espacial sobre la generación de H₂ a partir de mezclas gaseosas agua-etanol=90:10 (base molar) a diferentes irradiancias. Las barras de error corresponden a la desviación estándar respecto a la media de cuatro medidas.

3.4.1.3. Modelo cinético

150

Los valores experimentales de las velocidades de producción de H₂ obtenidos a partir de diferentes presiones parciales de etanol en el flujo de alimentación del reactor (que corresponden a mezclas gaseosas agua-etanol con contenidos molares de etanol que varían entre el 1%-75%) y diferentes intensidades de luz se muestran en la **Figura 3.4.4**. El tiempo de residencia para cada uno de los ensayos fue de 0.35 s (GHSV=10200 h⁻¹). Como se puede ver (**Figura 3.4.4**), para una presión parcial de etanol dada en el caudal de alimentación, la velocidad de reacción aumenta con la intensidad de la luz. Por otra parte, para una intensidad de luz dada, la velocidad de fotoproducción de H₂ aumenta bruscamente hasta alcanzar una presión parcial de etanol de aproximadamente 0.30 kPa (que corresponde a aproximadamente a un 10% en base molar de etanol en el caudal de alimentación). Un aumento adicional de la presión parcial de etanol da lugar a un pequeño aumento de la velocidad de producción de H₂ que parece alcanzar un valor casi constante a contenidos muy altos de etanol. Este comportamiento puede ser descrito mediante la ecuación de Langmuir-Hinshelwood, descrita en la ecuación (3.5), y como se puede ver en la **Figura 3.4.4** este modelo se ajusta perfectamente a los datos experimentales (véase líneas continuas en la **Figura 3.4.4**). El mejor ajuste se obtuvo con los siguientes valores de los parámetros cinéticos con un nivel de confianza del 95%: $\alpha = 0.65 \pm 0.03$; $K = 16 \pm 2 \text{ kPa}^{-1}$; $k = 2.8 \pm 0.2 (\mu\text{mol H}_2 \cdot \text{cm}^{1.3}) \cdot (\text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{mW}^{-0.65})$. La suma de cuadrados residual normalizada (NRSS) fue 0.18 y el valor obtenido para el exponente α se encontró dentro del rango esperado de 0.5-1. Teniendo en cuenta el valor de α obtenido, podemos deducir que la k_{app} depende de la irradiancia según la relación $I^{0.65}$.

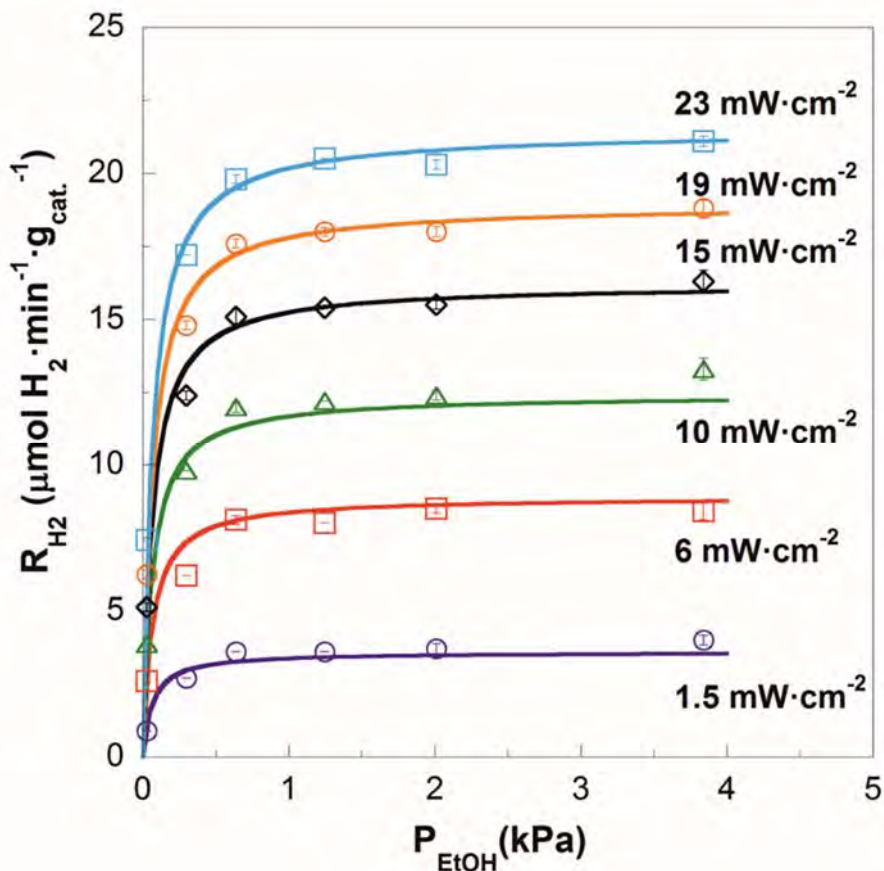


Figura 3.4.4. Efecto de la presión parcial de EtOH sobre la producción de H₂ en un microrreactor de una sola capa con una GHSV=10200 h⁻¹ y diferentes intensidades. Las barras de error corresponden a la desviación estándar respecto a la media de cuatro medidas. Los símbolos corresponden a los resultados experimentales y las líneas sólidas al modelo cinético dado por la ecuación (3.5).

Este modelo cinético fue implementado en el código CFD desarrollado, el cual permitió simular el rendimiento del microrreactor de una sola capa bajo condiciones variables (caudal de alimentación e irradiancia). Los valores experimentales del H₂ producido en el microrreactor y los dados por las simulaciones en CFD se comparan en la **Figura 3.4.5**. Se puede observar que existe una buena concordancia entre los resultados experimentales y los simulados, lo que indica que el modelo cinético desarrollado describe con precisión el microrreactor.

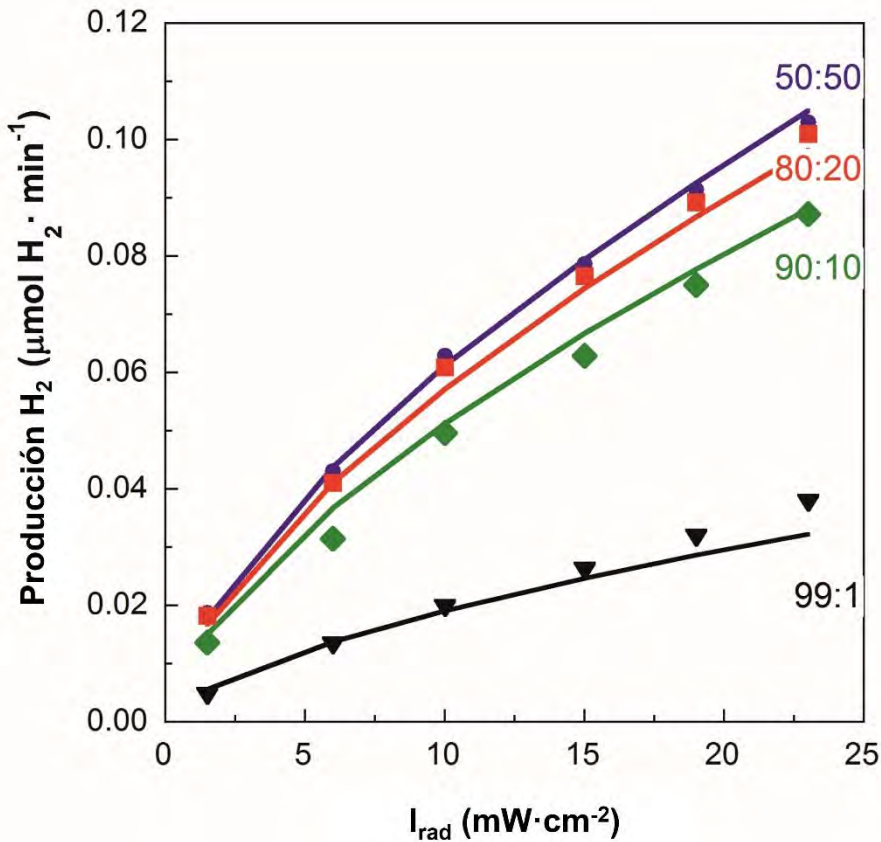


Figura 3.4.5. Generación de H₂ en un reactor de una sola capa bajo diferentes irradiancias y mezclas de agua:etanol (base molar) para una GHSV=10200 h⁻¹. Los símbolos corresponden a los valores experimentales y las líneas sólidas a los valores obtenidos de las simulaciones en CFD.

Los resultados muestran claramente que la fotoproducción de H₂ aumenta cuando la irradiancia aumenta, sin llegar a la saturación bajo las condiciones de estudio. Para obtener una mayor información sobre cómo evoluciona la producción de H₂ en el microrreactor fotocatalítico se calculó el rendimiento de H₂ (Y_{H₂}) mediante simulaciones CFD, de acuerdo con la estequiometría de la reacción de deshidrogenación de etanol y definido como el flujo molar de H₂ dividido por el flujo molar de etanol en el caudal de alimentación. Los resultados se muestran en la **Figura 3.4.6** donde se puede ver que la producción de H₂

aumenta progresivamente a lo largo de los canales y que el rendimiento de H₂ a la salida del reactor es considerablemente mayor a medida que la irradiancia aumenta. En este sentido, la producción de H₂ puede mejorarse en gran medida, en nuestro caso utilizando microcanales más largos y particularmente, aumentando la potencia incidente por encima del valor máximo de trabajo (23 mW·cm⁻²) considerado en este estudio. Sin embargo, si se aumenta la potencia, el rendimiento cuántico probablemente disminuiría y, por lo tanto, el parámetro cinético α también podría disminuir hacia 0.5. Por lo tanto, se debe lograr un compromiso entre los fotones incidentes y el diseño del microrreactor para un aprovechamiento más efectivo de la energía lumínica.

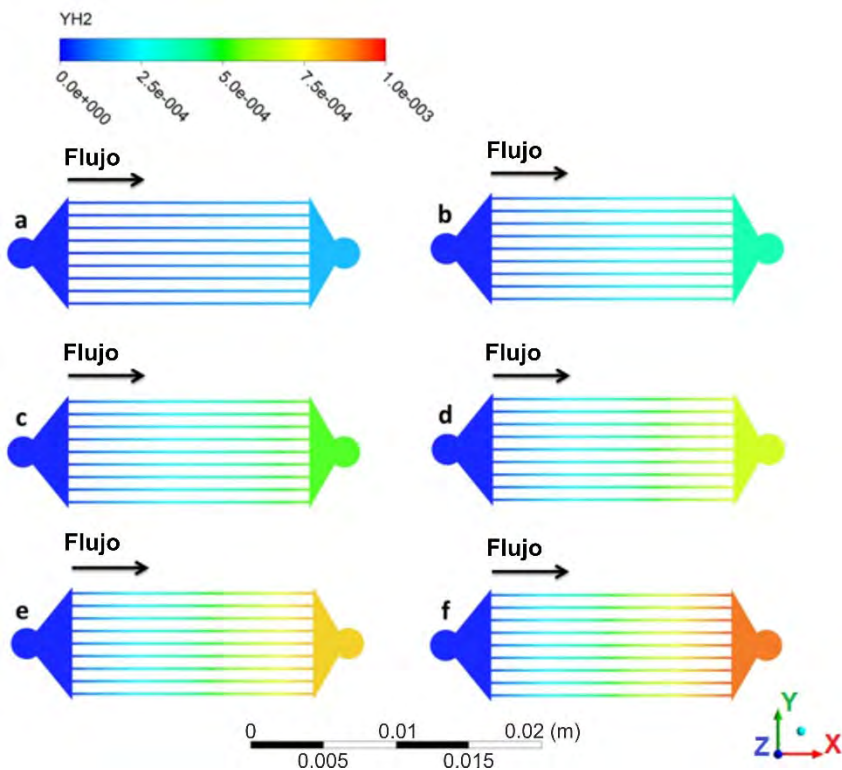


Figura 3.4.6. Rendimientos de H₂ (Y_{H_2}) en un microrreactor de una sola capa obtenidos a través de simulaciones en CFD para una GHSV=10200 h⁻¹ y una mezcla gaseosa de H₂O:EtOH=90:10 (base molar). $I_{rad}=1.5$ mW·cm⁻² (a), $I_{rad}=6$ mW·cm⁻² (b), $I_{rad}=10$ mW·cm⁻² (c), $I_{rad}=15$ mW·cm⁻² (d), $I_{rad}=19$ mW·cm⁻² (e), $I_{rad}=23$ mW·cm⁻² (f).

3.4.2. Microrreactor de tres capas

154

Con respecto al microrreactor de tres capas, primero se realizaron una serie de simulaciones para investigar la distribución de flujo a través de los 25 canales. El intervalo de GHSV estudiado fue desde 1000 a 15300 h⁻¹. Como ejemplo representativo, la **Figura 3.4.7** muestra el campo de velocidades una vez alcanzado el estado estacionario para un valor de GHSV de 3700 h⁻¹. Se puede ver que la distribución de flujo es muy homogénea y que se obtienen perfiles de velocidad casi idénticos para las tres capas. Un análisis más detallado reveló que las velocidades medias en las entradas de los microcanales son ligeramente más altas en el caso de la capa que está más cerca de la entrada del microrreactor, aproximadamente un 5% mayores, siendo la velocidad media de la primera capa de 0.097 ± 0.002 m s⁻¹. Este efecto desaparece a medida que los valores de los caudales estudiados aumentan.

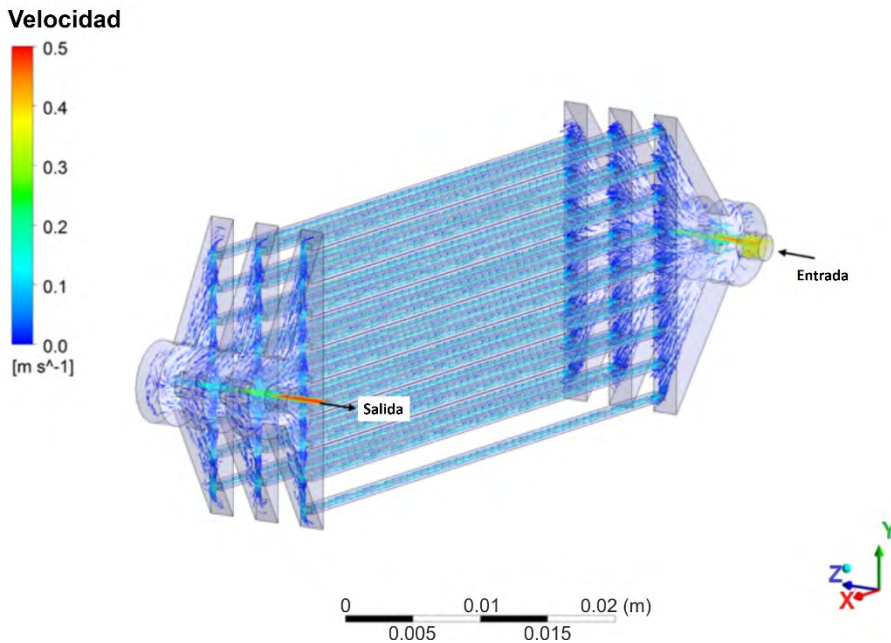


Figura 3.4.7. Perfil de velocidades en un microrreactor de tres capas operando a una GHSV=3700 h⁻¹ y una mezcla gaseosa de H₂O:EtOH=90:10 (base molar).

Se realizaron una segunda serie de simulaciones para el microrreactor de tres capas y los resultados se compararon con los datos experimentales obtenidos en el laboratorio, con el objetivo de validar el modelo desarrollado en este trabajo. Las mezclas gaseosas de agua:etanol (base molar) estudiadas fueron 99:1, 90:10, 80:20 y 50:50, y el tiempo de contacto de 0.98 s (GHSV=3700 h⁻¹). La fotoproducción de H₂ experimental y la simulada se compara en la **Figura 3.4.8**. Se puede observar una buena concordancia entre los resultados experimentales y los obtenidos en la simulación, lo que indica que el modelo matemático desarrollado describe de manera razonable el rendimiento del microrreactor fotocatalítico. Sin embargo, el modelo CFD proporciona valores de producción de H₂ que son ligeramente mayores que los obtenidos experimentalmente, en especial a elevadas irradiancias y presiones parciales de etanol. Esta pequeña discrepancia no es extraña ya que se puede esperar que la intensidad de luz recibida por una capa disminuya a medida que aumenta la cantidad de capas. Este efecto no se ha tenido en cuenta en el modelo actual de CFD, pero presumiblemente se puede incorporar por medio de un factor de corrección adecuado de la intensidad de la luz recibida por cada capa.

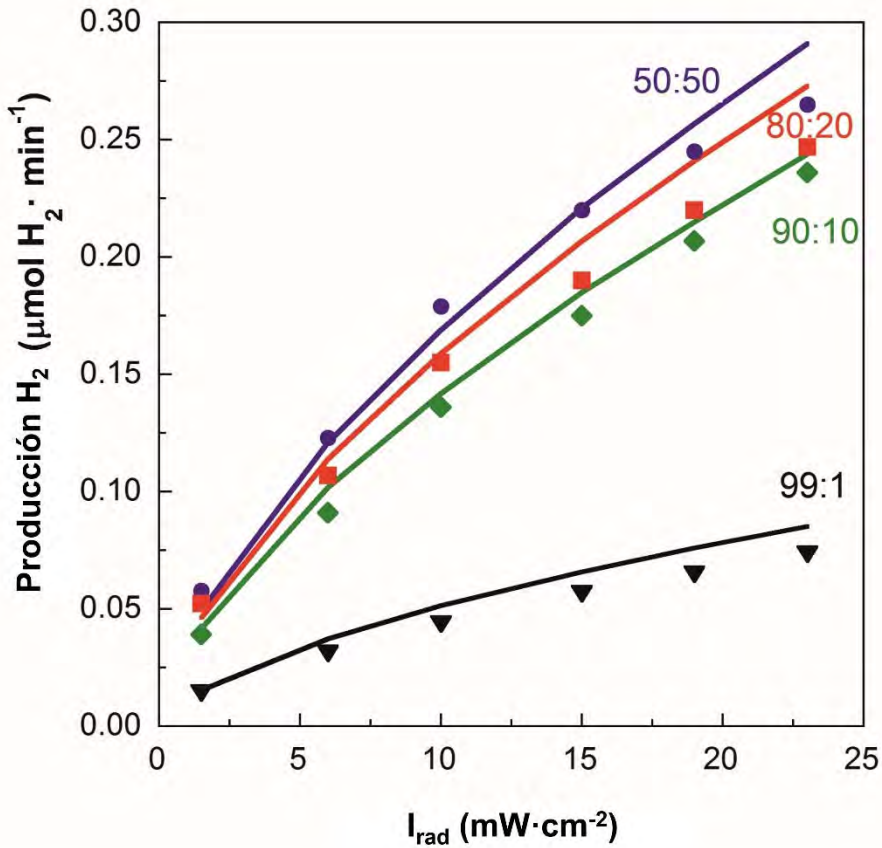


Figura 3.4.8. Velocidades de producción de H₂ en el microrreactor de tres capas bajo diferentes valores de irradiancia y mezclas gaseosas de H₂O:EtOH (base molar) operando a una GHSV=3700 h⁻¹. Los símbolos corresponden a los valores experimentales y las líneas sólidas a los valores obtenidos de las simulaciones en CFD.

Finalmente, los valores de actividad (producción de H₂ normalizada por gramo de catalizador) obtenidos en el microrreactor de tres capas (GHSV=10200 h⁻¹) y en el microrreactor de una sola capa (GHSV=3700 h⁻¹) se comparan en la **Figura 3.4.9**. Las producciones en cada microrreactor son comparables bajo estos GHSV, puesto que el microrreactor de una sola capa se amplió a un dispositivo de tres capas con un volumen de microcanales 2.7 veces mayor que el del microrreactor de una sola capa. Se puede observar que, existe en general una buena concordancia entre los resultados proporcionados por ambos dispositivos, lo que apunta hacia un escalado relativamente simple mediante el incremento de

elementos (capas). La pequeña desviación observada a altos valores de irradiancia para cada mezcla de agua y etanol se puede atribuir a la absorción de luz por parte del PDMS, lo que se traduce en valores de actividad ligeramente menores si se compara con el microrreactor de una sola capa.

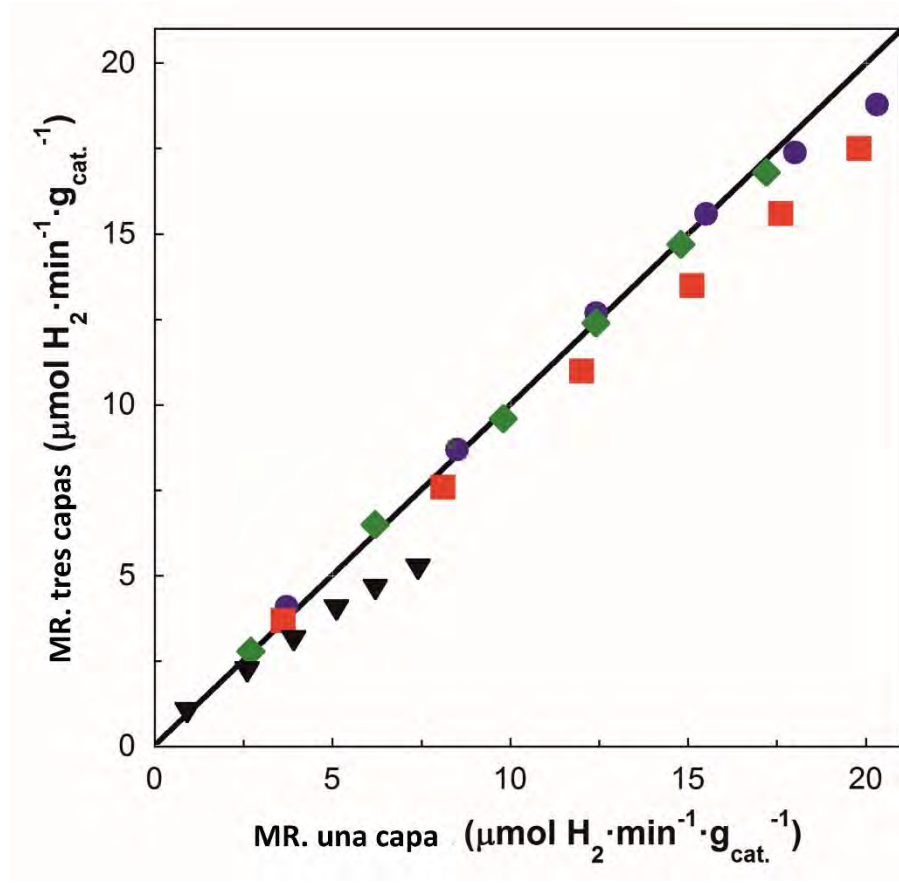


Figura 3.4.9. Valores de actividad (producción de H₂ normalizada por gramo de catalizador) obtenidos en el microrreactor de tres capas (GHSV=10200 h⁻¹) y en el microrreactor de una sola capa (GHSV=3700 h⁻¹). Mezclas gaseosas de H₂O:EtOH (base molar) en el caudal de alimentación de 99:1 (triángulos), 90:10 (rombos), 80:20 (cuadrados), y 50:50 (círculos).

3.5. Conclusiones

158

La conversión de etanol a H₂ de origen renovable empleando un proceso fotocatalítico puede intensificarse mediante el uso de microrreactores fotocatalíticos adecuados que permitan un uso eficiente de los fotones, favoreciendo el contacto entre el fotocatalizador y los reactivos y una buena exposición a la luz.

En este Capítulo se han utilizado los resultados experimentales descritos en el Capítulo 2 y obtenidos mediante el microrreactor de PDMS de una sola capa de microcanales, para obtener la cinética de la fotoreacciones, la cual se ha ajustado a una ecuación del tipo Langmuir-Hinshelwood en la que la constante cinética aparente depende de la intensidad de la luz (^{10.65}). El análisis cinético mostró un efecto positivo de la presión parcial de etanol, aunque la velocidad de reacción presenta un valor de saturación con respecto a esta variable cuando se alcanza un valor ~0.30 kPa (correspondiente al 10% base molar de etanol en el caudal de alimentación). Una vez validado el modelo cinético, en el microrreactor de una sola capa, se estudió el microrreactor de tres capas. Las actividades (producción de H₂ normalizada por gramo de catalizador) de ambos microrreactores fueron muy similares, lo que sugiere que la ampliación de esta tecnología y su escalado por medio del multiplicado de elementos (*numbering-up*) es viable y relativamente sencilla.

La ecuación que describe la velocidad de producción de H₂ se implementó en un modelo de dinámica de fluidos computacional (CFD), tanto para el microrreactor de una sola capa como para el de tres capas. Las simulaciones CFD revelaron que el diseño de ambos microrreactores permite una distribución muy homogénea del flujo de gas a través de los canales. Los modelos CFD predijeron además las velocidades de producción de H₂ de los microrreactores, haciendo que esta herramienta resulte muy útil para el escalado de estos sistemas. Las pequeñas discrepancias entre los valores simulados y los obtenidos en el laboratorio se pueden atribuir a la pequeña fracción de la luz que es absorbida por el PDMS al aumentar el número de capas de microcanales.

3.6. Bibliografía

- [1] M. Murdoch, G.I.N. Waterhouse, M.A. Nadeem, J.B. Metson, M.A. Keane, R.F. Howe, J. Llorca, H. Idriss, The effect of gold loading and particle size on photocatalytic hydrogen production from ethanol over Au/TiO₂ nanoparticles., *Nat. Chem.*, 3, **2011**, 489–492.
- [2] J. Llorca, V. Cortés Corberán, N. J. Divins, R. Olivera Fraile, E. Taboada, Hydrogen from Bioethanol, L.M. Gandía, G. Arzamendi, P.M. Diéguez (Eds.), *Renew. Hydrog. Technol.*, Elsevier B.V, Oxford, UK, **2013**: pp. 135–170.
- [3] E. Taboada, I. Angurell, J. Llorca, Hydrogen photoproduction from bio-derived alcohols in an optical fiber honeycomb reactor loaded with Au/TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 281, **2014**, 35–39.
- [4] E. Taboada, I. Angurell, J. Llorca, Dynamic photocatalytic hydrogen production from ethanol-water mixtures in an optical fiber honeycomb reactor loaded with Au/TiO₂, *J. Catal.*, 309, **2014**, 460–467.
- [5] E. Bonmatí, A. Casanovas, I. Angurell, J. Llorca, Hydrogen Photoproduction from Ethanol–Water Mixtures Over Au–Cu Alloy Nanoparticles Supported on TiO₂, *Top. Catal.*, 58, **2015**, 77–84.
- [6] A. Castedo, E. Mendoza, I. Angurell, J. Llorca, Silicone microreactors for the photocatalytic generation of hydrogen, *Catal. Today*, 273, **2016**, 106–111.
- [7] T. Van Gerven, G. Mul, J. Moulijn, A. Stankiewicz, A review of intensification of photocatalytic processes, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, 46, **2007**, 781–789.
- [8] A. Visan, D. Rafieian, W. Ogieglo, R.G.H. Lammertink, Modeling intrinsic kinetics in immobilized photocatalytic microreactors, *Appl. Catal. B Environ.*, 150–151, **2014**, 93–100.
- [9] I. Uriz, G. Arzamendi, P.M. Diéguez, L.M. Gandía, *Computational Fluid Dynamics as a Tool for Designing Hydrogen Energy Technologies*, L.M.

Gandía, G. Arzamendi, P.M. Diéguez (Eds.), *Renew. Hydrog. Technol.*, Elsevier B.V., Oxford, UK, **2013**: pp. 401–436.

- [10] A. Castedo, I. Uriz, L. Soler, L.M. Gandía, J. Llorca, Kinetic analysis and CFD simulations of the photocatalytic production of hydrogen in silicone microreactors from water-ethanol mixtures, *Appl. Catal. B, Environ.*, **203**, **2017**, 210–217.
- [11] I. Uriz, G. Arzamendi, P.M. Diéguez, F.J. Echave, O. Sanz, M. Montes, L.M. Gandía, CFD analysis of the effects of the flow distribution and heat losses on the steam reforming of methanol in catalytic (Pd/ZnO) microreactors, *Chem. Eng. J.*, **238**, **2014**, 37–44.
- [12] A.L. Pruden, D.F. Ollis, Photoassisted Heterogeneous Catalysis: The Degradation of Trichloroethylene in Water, *J. Catal.*, **82**, **1983**, 404–417.
- [13] A.K. Ray, A. a. C.M. Beenackers, Novel swirl-flow reactor for kinetic studies of semiconductor photocatalysis, *AIChE J.*, **43**, **1997**, 2571–2578.
- [14] G. Arzamendi, I. Uriz, A. Navajas, P.M. Dieguez, L.M. Gandia, M. Montes, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, A CFD Study on the Effect of the Characteristic Dimension of Catalytic Wall Microreactors, *AIChE J.*, **58**, **2012**, 2785–2797.
- [15] S. Walter, S. Malmberg, B. Schmidt, M.A. Liauw, Mass transfer limitations in microchannel reactors, *Catal. Today*, **110**, **2005**, 15–25.

4.

Estudio de la producción de H₂ bajo radiación solar directa. Influencia de la temperatura

4.1. Introducción

162

En los últimos años el H₂ ha despertado un especial interés como portador energético, convirtiéndose en una alternativa prometedora para gestionar la producción de energía renovable de manera más eficiente. Sin embargo, como ya se ha discutido en el Capítulo 1, la mayor parte del H₂ que se consume en la actualidad es de origen no renovable, producido principalmente a través del reformado de gas natural, un proceso que además de requerir un aporte de energía externo genera emisiones de CO₂ [1]. Debido a estos efectos negativos, la búsqueda de tecnologías alternativas sostenibles para la producción de H₂ es de vital importancia. Entre las alternativas desarrolladas, aquellas que hacen uso de la energía solar se presentan como una solución muy prometedora. Dentro de estas tecnologías, la descomposición fotocatalítica del agua junto con el fotorreformado de alcoholes se presenta como un sistema potencialmente eficiente, ya que transforma directamente la energía lumínica procedente del Sol en energía química sin pérdidas asociadas [2,3].

Como ya se ha presentado en el Capítulo 2 y Capítulo 3, los microrreactores de silicona funcionalizados con Au/TiO₂ constituyen un sistema de reacción prometedor para llevar a cabo las reacciones de fotocatalisis. Se trata de un sistema de fabricación simple, rápido y de bajo coste [4]. Para estudiar las posibilidades de esta tecnología a escala industrial, en el Capítulo 3 se presentó un análisis cinético de la reacción de producción de H₂ llevada a cabo en un microrreactor de silicona con una sola capa de microcanales y con tres capas a temperatura ambiente a partir de una mezcla de alimentación agua:etanol en fase gas. El modelo cinético obtenido se ajustó a un modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H), donde la constante cinética aparente (k_{app}) dependía de la constante cinética (k) y de la irradiancia (I) como se indica: $k_{app}=k \cdot I^{0.65}$ [5]. Tal y como ya se ha comentado en los anteriores capítulos de esta tesis, el modelo tipo L-H puede adaptarse a muchos procesos fotocatalíticos; sin embargo, este modelo no ilustra el proceso fotocatalítico a escala microscópica. En este Capítulo se va a estudiar en primer lugar el efecto de la temperatura sobre el proceso de la producción de H₂ en microrreactores de silicona de una sola capa bajo radiación UVA. Para este

propósito se utilizará la teoría de Arrhenius y la teoría del estado de transición (TST, *transition state theory*) postulada por Eyring con el objetivo de describir la influencia de la temperatura sobre la velocidad de producción de H₂, postulando una relación intrínseca entre la termodinámica y la cinética del proceso fotocatalítico. También se ha calculado la entalpía de activación (ΔH^\ddagger), la entropía de activación (ΔS^\ddagger), la energía libre de activación de Gibbs (ΔG^\ddagger) y la energía de activación (E_a) que describen la formación del complejo activado (véase **Figura 4.1.1**).

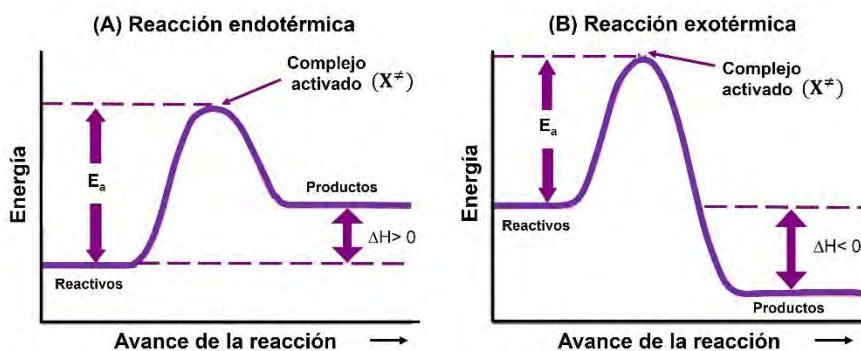


Figura 4.1.1. Diagrama de energía de las reacciones químicas que describe la formación del complejo activado. (A) Reacción endotérmica. (B) Reacción exotérmica.

A continuación, y aprovechado las ventajas que presentan los microrreactores para llevar a cabo un escalado horizontal (*scale out*), se ha incrementado las dimensiones del microrreactor de silicón de una sola capa con el objetivo de aumentar el área fotocatalítica expuesta y así aumentar la eficiencia del proceso. Este nuevo dispositivo se ha estudiado bajo la radiación solar directa, empleando un concentrador solar para un mayor aprovechamiento de la radiación, que ahora incluye el rango UVA para la generación pares electrón-hueco en el TiO₂ así como la radiación visible e infrarroja (calor), tal y como se ha explicado en el apartado 1.10.6. Los resultados principales de este Capítulo han sido publicados en [6].

4.2. Métodos experimentales

164

4.2.1. Fabricación de los microrreactores

Para llevar a cabo los estudios que se describen en este Capítulo se han fabricado dos microrreactores de silicón, los cuales se muestran en la **Figura 4.2.1**. Uno de ellos (**Figura 4.2.1.A**) corresponde al microrreactor de una sola capa similar al empleado en los Capítulos anteriores. Este microrreactor contiene nueve microcanales de 500 μm (ancho) x 1 mm (profundidad) x 47 mm (longitud) y dos colectores, el de entrada y el de salida, para facilitar la distribución del gas. El otro microrreactor (**Figura 4.2.1.B**) es el resultado de escalar por un factor ~ 10 el área fotocatalítica del microrreactor de nueve canales. Consta de treinta y dos microcanales de 500 μm (ancho) x 1 mm (profundidad) x 117.5 mm (longitud). Tanto el proceso de fabricación de los microrreactores como la preparación y deposición del catalizador (Au/TiO₂) en los canales han sido descritos en el apartado 2.2.1 del Capítulo 2. En este trabajo la carga de catalizador empleada en ambos microrreactores fue de $\sim 2.4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Al tratarse del mismo catalizador que se empleó en los estudios anteriores no se llevó a cabo ninguna caracterización adicional [4,5].

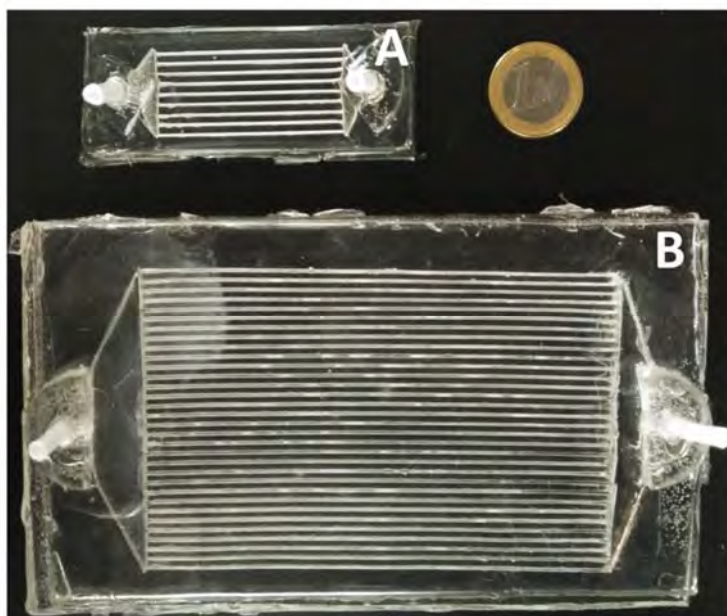


Figura 4.2.1. (A) Fotografías de los microrreactores de silicona empleados en este trabajo. Microrreactor de una sola capa con 9 canales de 500 μm (ancho) x 1 mm (profundidad) x 47 mm (longitud). (B) Microrreactor de una sola capa con 32 canales de 500 μm (ancho) x 1 mm (profundidad) x 117.5 mm (longitud). Diámetro moneda 1 €=23.25 mm.

4.2.2. Montaje experimental para la generación de H₂ *indoor*

Para llevar a cabo los ensayos experimentales en el laboratorio (*indoor*) se empleó el microrreactor de 9 canales (**Figura 4.2.1.A**), en el cual se llevaron a cabo las reacciones fotocatalíticas a 298, 323 y 348 K en el interior de una estufa (Mettert UNE 200). El resto del montaje experimental fue exactamente el mismo que el que se describió en el apartado 2.2.3 del Capítulo 2. Del mismo modo que en estudios anteriores, la potencia incidente sobre el microrreactor se varió entre 0 y 23 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ para cada temperatura estudiada y los experimentos se llevaron a cabo en fase gaseosa, presión atmosférica y bajo condiciones dinámicas. En este caso el caudal de alimentación estaba compuesto por una mezcla de agua:etanol 90:10 (base molar) y el tiempo de residencia de los reactivos en el microrreactor fue de 0.35 s (GHSV de 10200 h^{-1}). Asimismo, el efluente se analizó cada 3.5 min con un cromatógrafo de gases Agilent 490 Micro

GC equipado con columnas MS 5 Å, Plot U y Stabilwax con el objetivo de llevar a cabo un análisis completo de los productos de reacción.

4.2.3. Montaje experimental para la generación de H₂ *outdoor*

Los ensayos experimentales llevados a cabo bajo la radiación solar directa (*outdoor*) alcanzaron temperaturas de 423 K y se realizaron con los dos microrreactores descritos anteriormente (sección 4.2.1 y **Figura 4.2.1**). Para ello se empleó un concentrador solar comercial (AISol K10, España). El concentrador tenía un diámetro de 1 m y un área de apertura de 0.8 m² (véase **Figura 4.2.2**). Los ensayos se realizaron en la ciudad de Barcelona (latitud 41.38°, longitud 2.17°) a lo largo de los meses de junio y julio del año 2016, aproximadamente entre las 1:00 pm y las 4:00 pm (GMT+2). La radiación solar global y la radiación UVA fueron medidas con un piranómetro (Kipp & Zonen, modelo CM11) y un radiómetro UV (Kipp & Zonen, modelo UVS-A-T), respectivamente. Los valores promedio medidos para la radiación solar global y la radiación UVA durante los períodos mencionados fueron 90±5 mW·cm⁻² y 5.0±0.5 mW·cm⁻², respectivamente. Estos datos fueron proporcionados por el Departamento de Astronomía y Meteorología de la Universidad de Barcelona.

Para medir la temperatura se emplearon cinco termopares tipo K, como se muestra en la **Figura 4.2.2**. El procedimiento experimental que se llevó a cabo para estudiar ambos microrreactores fue exactamente el mismo. La única diferencia entre ambos fue el tiempo de residencia, el cual se incrementó hasta un valor de 3.2 s (GHSV de 1130 h⁻¹) en el microrreactor de 32 canales.

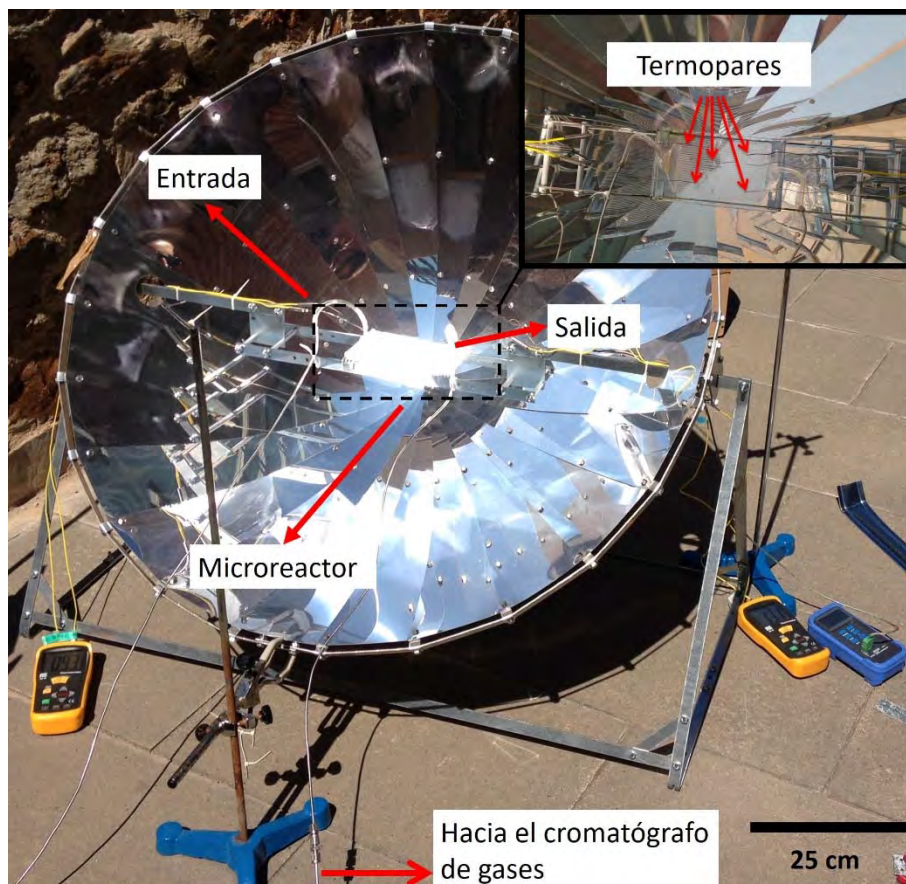


Figura 4.2.2. Montaje experimental para la generación de H₂ bajo la radiación solar.

Como se puede ver en la **Figura 4.2.2** los microreactores se colocaron en el foco del concentrador solar, de modo que se irradiaron por la parte superior directamente con la luz solar recibida y por la parte inferior con la luz solar concentrada, como se muestra en el esquema de la **Figura 4.2.3**.

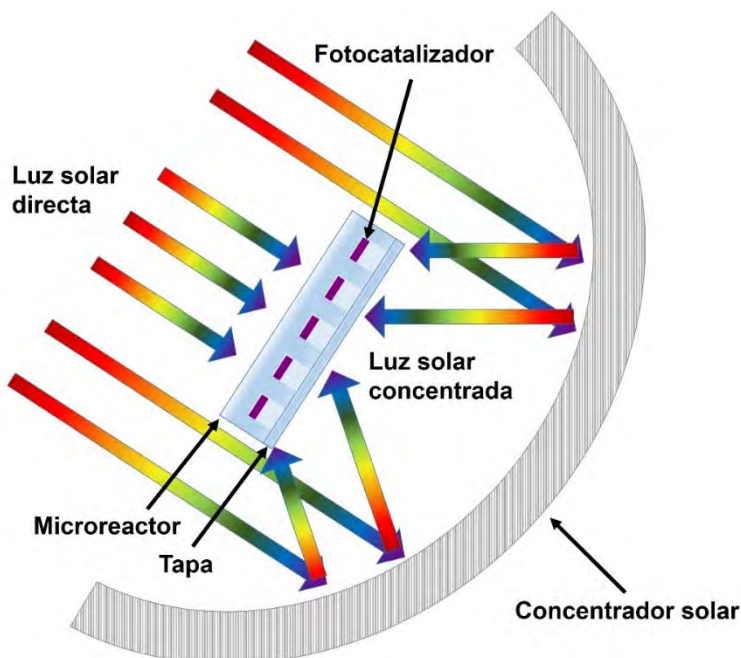


Figura 4.2.3. Esquema del concentrador solar, el microreactor está situado en el foco de la parábola formada por la superficie reflectora.

4.3. Análisis de los parámetros cinéticos y termodinámicos

En el Capítulo 3 se ha desarrollado una cinética que describe la velocidad de producción de H₂ (R_{H₂}) en un microreactor de silicona de una sola capa a partir de mezclas agua:etanol y a temperatura ambiente. Tal como se describe en dicho Capítulo, el modelo cinético se ajustó a una ecuación tipo Langmuir-Hinshelwood, ecuación (4.1). Los únicos productos de reacción detectados fueron H₂ y acetaldehído en una proporción estequiométrica y no se detectaron otros subproductos, por lo que la reacción considerada fue únicamente la deshidrogenación del etanol para dar acetaldehído e H₂, de acuerdo con estudios previos [5,7]:

$$R_{H_2} = \frac{k_{app} K P_{EtOH}}{1 + K P_{EtOH}} \quad (4.1)$$

donde P_{EtOH} es la presión parcial del EtOH, K se puede considerar como una pseudoconstante de equilibrio, y k_{app} es la constante cinética aparente que a su vez engloba la constante cinética k y de la irradiancia I , como se indica en la ecuación (4.2):

$$k_{\text{app}} = k I^{\alpha} \quad (4.2)$$

Tal y como se comentó en el Capítulo 3, el mejor ajuste se obtuvo con los siguientes valores de los parámetros cinéticos a temperatura ambiente: $\alpha = 0.65 \pm 0.03$, $K = 16 \pm 2 \text{ kPa}^{-1}$, y $k = 2.8 \pm 0.2 (\mu\text{mol H}_2 \cdot \text{cm}^{1.3}) \cdot (\text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{mW}^{-0.65})$. Teniendo en cuenta que el modelo que hemos presentado describe el comportamiento de la reacción a escala macroscópica, si queremos estudiar el efecto de la temperatura sobre la producción de H₂ a escala microscópica se deberá buscar la relación entre ambas. A partir de este momento la k_{app} vendrá dada en función de la temperatura y la intensidad de la luz, de modo que habrá una constante cinética intrínseca k para cada temperatura como se muestra en la ecuación (4.3); esta constante de velocidad aparente k_{app} también vendrá dada por la expresión de Arrhenius (ecuación (4.4)),

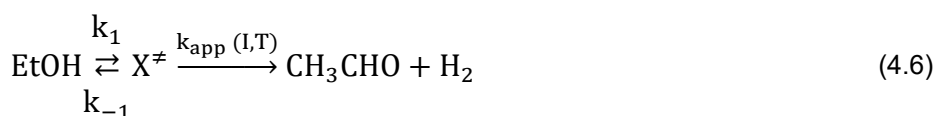
$$k_{\text{app}}(T, I) = k(T) I^{\alpha} \quad (4.3)$$

$$k_{\text{app}} = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (4.4)$$

donde A es el factor pre-exponencial, E_a es la energía de activación, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta. La ecuación (4.4) se puede expresar en forma logarítmica como:

$$\ln k_{\text{app}} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (4.5)$$

La dependencia de la constante cinética aparente con la temperatura también puede ser modelada por la teoría clásica del estado de transición (TST) [8], asumiendo la existencia de un complejo activado X[‡] en equilibrio con el reactivo (EtOH). Esta suposición es consistente con los detalles del mecanismo básico de la fotorreacción de EtOH sobre Au/TiO₂ [9], donde una molécula de EtOH se adsorbe disociativamente en la superficie del fotocatalizador para formar un etóxido en equilibrio con el reactivo, siendo el etóxido el único intermedio que se ha podido detectar [7]:



De acuerdo con lo descrito, la constante de equilibrio (K[‡]) se puede escribir de la siguiente manera:

$$K^\ddagger = \frac{[\text{X}^\ddagger]}{[\text{EtOH}]} \quad (4.7)$$

y la velocidad de producción de H₂ puede expresarse como sigue:

$$R_{\text{H}_2} = \kappa \nu [\text{X}^\ddagger] \quad (4.8)$$

donde ν es la frecuencia de vibración y κ es el coeficiente de transmisión, que puede suponerse igual a 1 [8]. El valor de ν depende de la temperatura y es independiente de la naturaleza de los reactivos; por lo tanto, una vez que se forma el estado de transición, los productos se originan con una frecuencia igual a:

$$\nu = \frac{\kappa_B T}{h} \quad (4.9)$$

siendo κ_B y h las constantes de Boltzmann y Planck, respectivamente. Finalmente, sustituyendo [X[‡]] de la ecuación (4.7) y ν de la ecuación (4.9) en la ecuación (4.8) se obtiene la siguiente expresión para la velocidad de reacción:

$$R_{H_2} = \frac{\kappa_B T}{h} K^\ddagger [\text{EtOH}] \quad (4.10)$$

Considerando que en la TST la constante cinética de reacción se puede expresar como:

$$k = \frac{\kappa_B T}{h} K^\ddagger \quad (4.11)$$

Teniendo en cuenta la influencia de la potencia incidente en el proceso fotocatalítico, la constante cinética aparente k_{app} puede escribirse como:

$$k_{app}(T, I) = \frac{\kappa_B T}{h} K^\ddagger I^\alpha \quad (4.12)$$

Por otro lado, los parámetros termodinámicos ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , también se pueden calcular. Por ejemplo, la constante de equilibrio K^\ddagger se relaciona con la energía libre de Gibbs (ΔG^\ddagger) según la siguiente expresión:

$$K^\ddagger = e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (4.13)$$

$$k = \frac{\kappa_B T}{h} e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (4.14)$$

Teniendo en cuenta que la ΔG^\ddagger depende de ΔH^\ddagger y de $T\Delta S^\ddagger$:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (4.15)$$

la ecuación (4.14) se puede escribir como:

$$k = \frac{\kappa_B T}{h} e^{\frac{-(\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger)}{RT}} \quad (4.16)$$

El valor de la entropía de activación se puede obtener reordenando la ecuación (4.15), una vez conocida la ΔH^\ddagger y ΔG^\ddagger :

$$\Delta S^\ddagger = \frac{(\Delta H^\ddagger - \Delta G^\ddagger)}{T} \quad (4.17)$$

Desarrollando la ecuación (4.16) de forma logarítmica para dos temperaturas diferentes ($T_1 = 298 \text{ K}$ y $T_2 > T_1$):

$$\ln k_1 = \ln \frac{\kappa_B T_1}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT_1} \quad (4.18)$$

$$\ln k_2 = \ln \frac{\kappa_B T_2}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT_2} \quad (4.19)$$

y dividiendo la ecuación (4.19) entre la ecuación (4.18) se obtiene la siguiente expresión:

$$k_2(T_2) = k_1(T_1) \left[\frac{T_2}{T_1} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \right] \quad (4.20)$$

donde la constante de velocidad k_1 a $T_1 = 298 \text{ K}$ es igual a $2.8 \text{ } (\mu\text{mol H}_2 \text{ cm}^{-1.3}) \cdot (\text{min}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ mW}^{-0.65})$ [5]. Ahora la constante cinética aparente k_{app} de la ecuación (4.3) se puede escribir como:

$$k_{\text{app}}(T, I) = k_2(T_2) I^\alpha = k_1(T_1) \left[\frac{T_2}{T_1} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \right] I^\alpha \quad (4.21)$$

Finalmente, sustituyendo k_{app} de la ecuación (4.21) en la ecuación (4.1) podemos obtener una expresión que describe la velocidad de producción de H₂ en función de la temperatura y de la irradiancia:

$$R_{H_2} = \frac{k_1(T_1) \left[\frac{T_2}{T_1} e^{\frac{-\Delta H^\ddagger}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \right] I^\alpha K_{P_{EtOH}}}{1 + K_{P_{EtOH}}} \quad (4.22)$$

La generación de H₂ obtenida experimentalmente a diferentes temperaturas e irradiancias se ajustó al modelo cinético descrito por la ecuación (4.22). Para llevar a cabo este ajuste se empleó un algoritmo de programación no lineal, disponible en la herramienta Solver de Excel, el gradiente reducido general (GRG). Este algoritmo permitió minimizar la función objetivo, que fue la suma de cuadrados residual normalizada (NRSS, *normalized residual sum of squares*):

$$NRSS = \sum_{n=1}^N \left(\frac{R_{e,n} - R_n}{R_n} \right)^2 \quad (4.23)$$

donde $R_{e,n}$ es la velocidad de reacción estimada por el modelo, R_n corresponde al n número de medidas experimentales de producción de H₂ y N es el número total de experimentos.

4.4. Resultados y discusión

4.4.1. Producción de H₂ en función de la temperatura bajo radiación UVA

Se investigó el efecto de la temperatura bajo diferentes irradiancias. Las temperaturas estudiadas en los experimentos *indoor* fueron 298, 323 y 348 K. Los análisis cinéticos se llevaron a cabo bajo un régimen diferencial, donde las conversiones de etanol se encontraron por debajo del 10%. Los resultados se resumen en la **Figura 4.4.1**. En todos los casos el estado estacionario se alcanzó rápidamente y cabe destacar que bajo cualquiera de las tres temperaturas estudiadas no se observó producción de H₂ en condiciones de oscuridad ($I_{rad} = 0 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$), lo que descarta la posibilidad que la producción de H₂ provenga de un proceso termocatalítico.

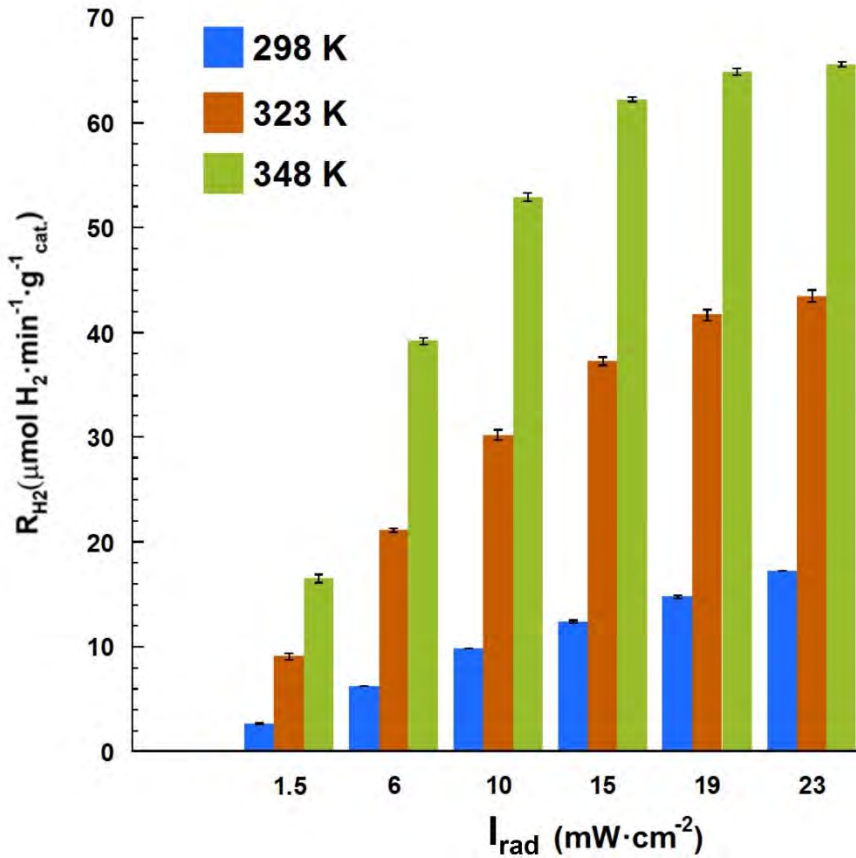


Figura 4.4.1. Velocidades de producción de H₂ obtenidas a diferentes temperaturas y bajo diferentes irradiancias. Fuente de luz artificial (radiación UVA $\lambda = 365$ nm). Mezcla gaseosa H₂O:EtOH=9:1 (base molar) y tiempo de residencia 0.35 s. Las barras de error corresponden a la desviación estándar respecto a la media de cuatro medidas.

Dentro del rango de temperaturas estudiadas la generación de H₂ se ve favorecida por el incremento de la temperatura. Este efecto se observa para todas las irradiancias ya que, como se puede ver en la **Figura 4.4.1**, la fotoproducción de H₂ aumenta con la temperatura. Sin embargo, mientras que a 298 K se observa un aumento en la producción prácticamente lineal a medida que el número de fotones incidentes aumenta, a temperaturas mayores la generación de H₂ solo aumenta de manera lineal hasta ~ 10 mW·cm⁻². A partir de este valor

la tendencia cambia y la velocidad de producción no sigue una tendencia lineal dependiente de la irradiancia.

A 298 K (temperatura ambiente) y 1.5 mW·cm⁻², la cantidad de H₂ producida es 2.7±0.1 μmol·min⁻¹·g⁻¹, mientras que a 323 K la cantidad de H₂ aumenta hasta 9.1±0.3 μmol·min⁻¹·g⁻¹ bajo la misma irradiancia (~3.4 factor de mejora). Al elevar aún más la temperatura bajo la irradiancia de 1.5 mW·cm⁻² hasta 348 K la velocidad de producción de H₂ es notablemente más alta, 16.5±0.4 μmol·min⁻¹·g⁻¹, lo que representa un factor de mejora de ~6 con respecto al valor obtenido a temperatura ambiente. En realidad, es conocido que las energías de adsorción de acetaldehído sobre óxidos inorgánicos son más altas que las energías de adsorción de etanol y, como resultado, tiene lugar el bloqueo de los centros activos de los catalizadores en función de las condiciones empleadas [10]. Por esa razón, un aumento de la temperatura se cree que debilita la adsorción del acetaldehído en la superficie fotocatalítica, lo que da como resultado el desbloqueo de los sitios activos del catalizador [11], causando un efecto beneficioso en la producción de H₂. Sin embargo, debe destacarse que la mejora de la velocidad de la producción de H₂ no es directamente proporcional al valor de la temperatura en el rango estudiado, como se puede ver en la **Figura 4.4.1**. El factor de mejora es progresivamente menor cuando se aumenta la temperatura. Esto puede indicar que, cuanto mayor es la temperatura, mayor es la recombinación de los pares electrón-hueco. Este efecto ya fue reportado en trabajos previos, por ejemplo, Kim *et al.* observaron que al incrementar la temperatura de reacción de 298 K a 353 K la movilidad de las cargas en el TiO₂ aumentaba entorno a dos órdenes de magnitud [12]. Kopidakis *et al.* observaron una relación entre la temperatura y el coeficiente de difusión de los electrones, el cual se veía mejorado ~10 veces al incrementar la temperatura de 298 a 348 K [13]. Agrell *et al.* estudiaron como influía la temperatura en el transporte de las cargas en capas nanoestructuradas de TiO₂ y demostraron que su conductividad aumentaba con la temperatura [14]. Por lo tanto, la temperatura probablemente tiene un doble efecto; por un lado, favorece la fotogeneración del H₂ al favorecer la desorción del acetaldehído producido durante la reacción, pero, por otro lado, acelera la recombinación de los pares electrón-hueco.

Así pues, cabe pensar que la temperatura óptima para la generación de H₂ no solo depende de la capacidad de captura de los electrones de la banda de conducción del TiO₂ por parte del co-catalizador empleado, sino que también depende del agente oxidante empleado y, en particular, de la adsorción de los productos de oxidación generados en la reacción.

Se ha calculado la eficiencia cuántica aparente (AQE) para cada temperatura a 1.5 mW·cm⁻² como se describió en el apartado 2.3.2 del Capítulo 2, siendo la cantidad total de fotones que alcanzaron el microrreactor, N_λ, igual a 0.58 μmol fotones·min⁻¹ [4]. Este valor de irradiancia se ha seleccionado teniendo en cuenta la relación lineal entre la velocidad de producción de H₂ y la irradiancia en el rango de 1.5-10 mW·cm⁻² para todas las temperaturas estudiadas (sin limitaciones de transferencia de fotones). La eficiencia de la conversión de energía lumínica a química, η, o LTH (*light to hydrogen*) energía almacenada en el H₂ generado) también se ha calculado de acuerdo a la ecuación (2.4) y los parámetros resumidos en la **Tabla 2.1** (Capítulo 2) [4, 15]. Los valores obtenidos para ambos parámetros se muestran en la **Tabla 4.1**, donde claramente se puede ver el efecto positivo que tiene la temperatura.

Tabla 4.1. AQE y LTH obtenidos a 1.5 mW·cm⁻² y una masa total de catalizador Au/TiO₂ de 0.005 g.

T (K)	R _{H2} (μmol·min ⁻¹)	AQE (%)	LTH (%)
298	0.013	4.6	2.0
323	0.046	15.7	6.8
348	0.083	28.4	12.4

La energía de activación de la reacción para el rango de temperaturas estudiadas se puede obtener a partir de la expresión logarítmica de la ecuación de Arrhenius (ecuación (4.4)). La **Figura 4.4.2** muestra la dependencia lineal de ln k_{app} frente a 1/T para el rango de irradiancias de 1.5 a 15 mW·cm⁻², siendo la pendiente de cada recta igual a $\frac{E_a}{R}$. Como se puede ver en la **Figura 4.4.2** se obtuvieron rectas paralelas, por lo que el valor de la pendiente de cada una de ellas fue similar, dando lugar a un valor de la energía de activación de 24±1 kJ·mol⁻¹. El valor

obtenido está de acuerdo con los reportados por otros autores para la misma reacción sobre el fotocatalizador Au/TiO₂, 30.3 kJ·mol⁻¹ [11] o para sistemas Pd/TiO₂, 10-25 kJ·mol⁻¹ [12,16].

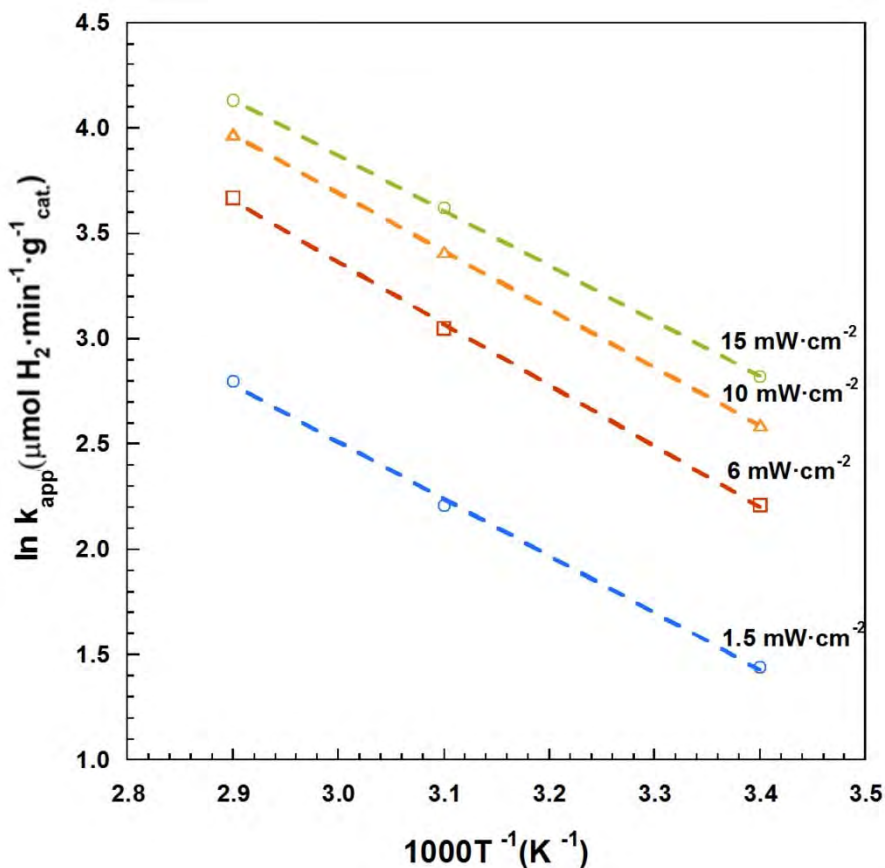


Figura 4.4.2. Gráfico de Arrhenius correspondiente a los experimentos llevados a cabo bajo el rango de irradiancias 1.5-15 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (radiación UVA $\lambda=365$ nm) en el rango de temperaturas 298-348 K.

Las velocidades de producción de H₂ a diferentes valores de temperatura e irradiancia obtenidos experimentalmente se ajustaron a la ecuación (4.22) de manera satisfactoria. Como se puede ver en la **Figura 4.4.3** se observa una buena correlación entre el modelo y los datos experimentales. El mejor ajuste para el rango estudiado se obtuvo para un valor de $\Delta H^\ddagger= 27.5$ kJ·mol⁻¹, lo que indica que es una reacción endotérmica y un valor de NRSS de 0.26.

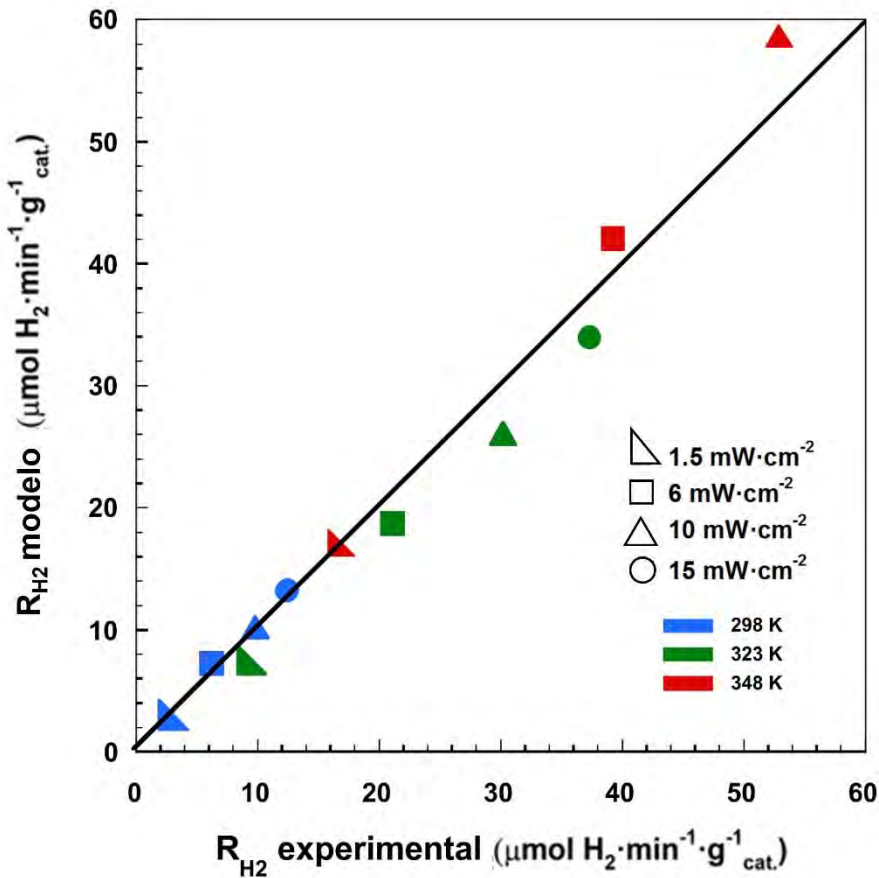


Figura 4.4.3. Comparación entre los datos experimentales de producción de H₂ obtenidos a una GHSV=10200 h⁻¹ bajo diferentes irradiancias y temperaturas (298, 323 y 348 K), y los obtenidos a partir del modelo (ecuación (4.22)).

La constante de equilibrio (K^\ddagger), la energía libre de activación de Gibbs (ΔG^\ddagger), y la entropía de activación (ΔS^\ddagger) fueron calculadas para cada temperatura a partir de las ecuaciones (4.11), (4.13) y (4.17), respectivamente. Tanto los parámetros cinéticos como los termodinámicos se recogen en la **Tabla 4.2**.

Tabla 4.2. Parámetros cinéticos y termodinámicos para el complejo activado del proceso de generación de H₂ sobre Au/TiO₂.

T (K)	k (T) ($\mu\text{mol H}_2 \cdot \text{cm}^{1.3} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mW}^{-0.65}$)	K [‡] (T) ($\mu\text{mol H}_2 \cdot \text{cm}^{1.3} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mW}^{-0.65}$)	ΔG^\ddagger (kJ·mol ⁻¹)	ΔH^\ddagger (kJ·mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (kJ K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
298	2.8	7.4x10 ⁻¹⁵	80.7	27.5	-0.182
323	6.7	1.7x10 ⁻¹⁴	85.2		
348	14.7	3.4x10 ⁻¹⁴	89.7		

Tanto el valor positivo de ΔH^\ddagger como el valor progresivamente creciente de la constante de velocidad cinética k con la temperatura indican que la fotoproducción de H₂ a partir de mezclas gaseosas de etanol y agua, empleando Au/TiO₂ como catalizador, se trata de un proceso endotérmico. Además, el valor creciente de ΔG^\ddagger con la temperatura indica la naturaleza no espontánea del proceso. El valor negativo de ΔS^\ddagger se atribuye al cambio en la configuración de las especies reactivas a lo largo de la reacción, donde la formación del complejo activado implica la pérdida de grados de libertad, tal y como se ha observado en otros estudios [8].

Por lo tanto, nuestros resultados son consistentes con el ciclo fotocatalítico de la producción de H₂ a partir de EtOH sobre Au/TiO₂ propuesto por Idriss *et al.* [7,9], y que ha sido descrito en el Capítulo 1. Brevemente, una molécula de EtOH se adsorbe disociativamente en la superficie del fotocatalizador para formar un etóxido en equilibrio con el reactivo, tal y como se indicó en la ecuación (4.6) y un ion de H₂ (como hidroxilo de superficie). Luego, los etóxidos inyectan dos electrones en la banda de valencia y se genera acetaldehído, y los dos iones de H₂ creados se reducen a una molécula de H₂ mediante dos electrones de la banda de conducción. La presencia de agua es importante para evitar el bloqueo de los sitios activos del fotocatalizador mediante la adsorción de moléculas de acetaldehído. En nuestro caso de estudio, las moléculas de agua no participan en el modelo cinético porque la presión parcial de esta es mucho mayor que la presión parcial de etanol, lo que conduce a una cinética de *pseudo* primer orden en el reactivo limitante, es decir, etanol.

4.4.2. Producción de H₂ *outdoor* empleando un concentrador solar

180

Los experimentos realizados al aire libre con el concentrador solar tuvieron como objetivo evaluar tanto el proceso de fotoproducción de H₂ en condiciones reales hasta 423 K (luz solar concentrada directa, **Figura 4.2.2**) como el estudio del escalado del sistema. Como se explicó en la sección experimental, se estudiaron dos microrreactores diferentes, siendo uno de ellos el resultado de escalar el microrreactor de 9 microcanales en un orden de magnitud (**Figura 4.2.1**). Como se esperaba, y al igual que ocurrió en los ensayos que se presentaron en el apartado 4.4.1, un aumento de la temperatura se tradujo en un aumento de la actividad (**Figura 4.4.4**), lo que confirma que la temperatura (luz y calor procedente del espectro visible) tiene un efecto positivo en la fotogeneración de H₂.

El valor de la energía de activación determinada por la ecuación de Arrhenius (ecuación (4.5)) a partir de los datos experimentales obtenidos fue $\sim 26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (véase imagen insertada en la **Figura 4.4.4**), valor que concuerda con los resultados obtenidos en los experimentos realizados en el laboratorio. Cabe señalar que el control de la temperatura en los experimentos llevados a cabo bajo la radiación solar presentó mayores dificultades debido a las condiciones dinámicas bajo las que se realizó el estudio. La órbita de la Tierra alrededor del Sol, las condiciones climatológicas y la exposición prolongada a la radiación, causó oscilaciones durante las mediciones de temperatura con un error estándar de $\pm 5 \text{ K}$. De manera similar, la medición de la radiación UVA arrojó valores comprendidos entre 40-60 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Se observó que las velocidades de fotoproducción de H₂ obtenidas en los experimentos *indoor* (**Figura 4.4.1**) y *outdoor* (**Figura 4.4.4**) entre el rango de temperaturas 323 y 348 K fueron similares. Sin embargo, el uso del concentrador solar permitió alcanzar temperaturas de trabajo mayores (hasta 423 K, que es el límite de estabilidad de los microrreactores de PDMS), y en consecuencia se lograron mayores velocidades de producción de H₂ en el rango de trabajo estudiado. Esto podría deberse no solo a un efecto positivo de la temperatura procedente de la radiación infrarroja, sino también a un mayor aprovechamiento del resto del rango del

espectro visible, y en especial de las longitudes de onda UV de mayor energía que llegan a la superficie terrestre.

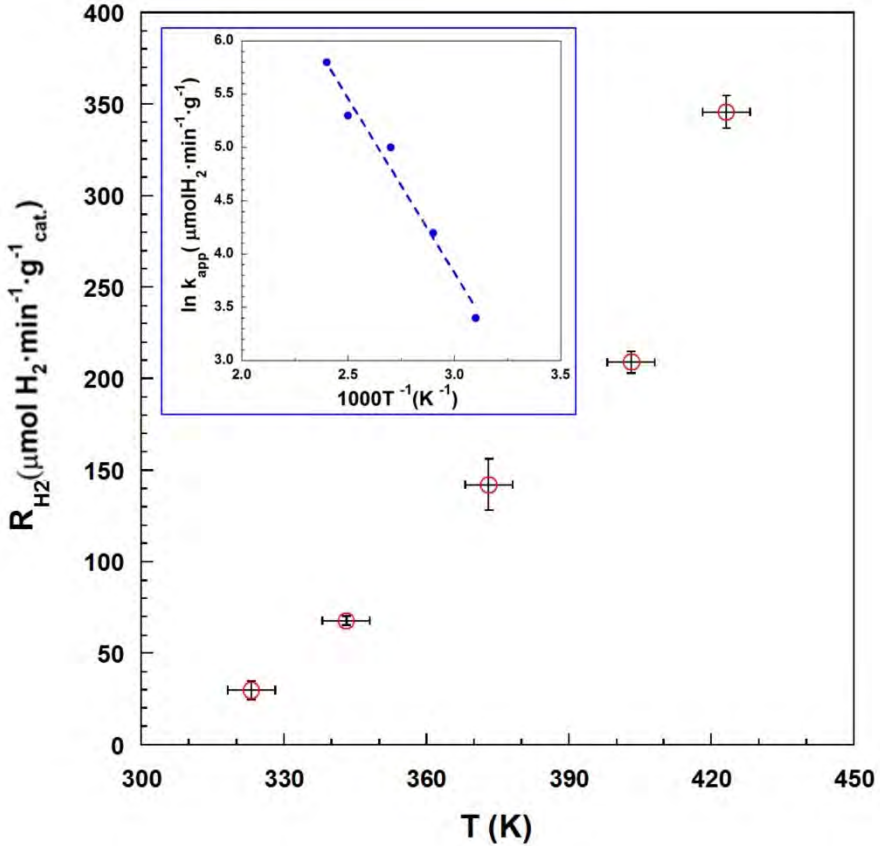


Figura 4.4.4. Velocidades de generación de H₂ obtenidas a diferentes temperaturas y bajo la radiación procedente del Sol. Mezcla gaseosa H₂O:EtOH=9:1 (base molar) y tiempo de residencia 0.35 s. Las barras de error corresponden a la desviación estándar respecto a la media de cuatro medidas.

Finalmente, se realizó el estudio del escalado del sistema de reacción dentro del rango de temperaturas de 323-373 K. Los resultados de la producción de H₂ normalizados por el área irradiada de catalizador de cada microrreactor (véase **Figura 4.2.1**) se muestran en la **Figura 4.4.5**, donde se puede observar una muy buena correspondencia entre los datos obtenidos en cada uno de ellos. Teniendo en cuenta que el área expuesta de catalizador para el microrreactor de 9 canales

es de ~2.12 cm² y el del microrreactor de 32 canales es de ~21.2 cm² se demuestra la viabilidad para un posible escalado de la tecnología.

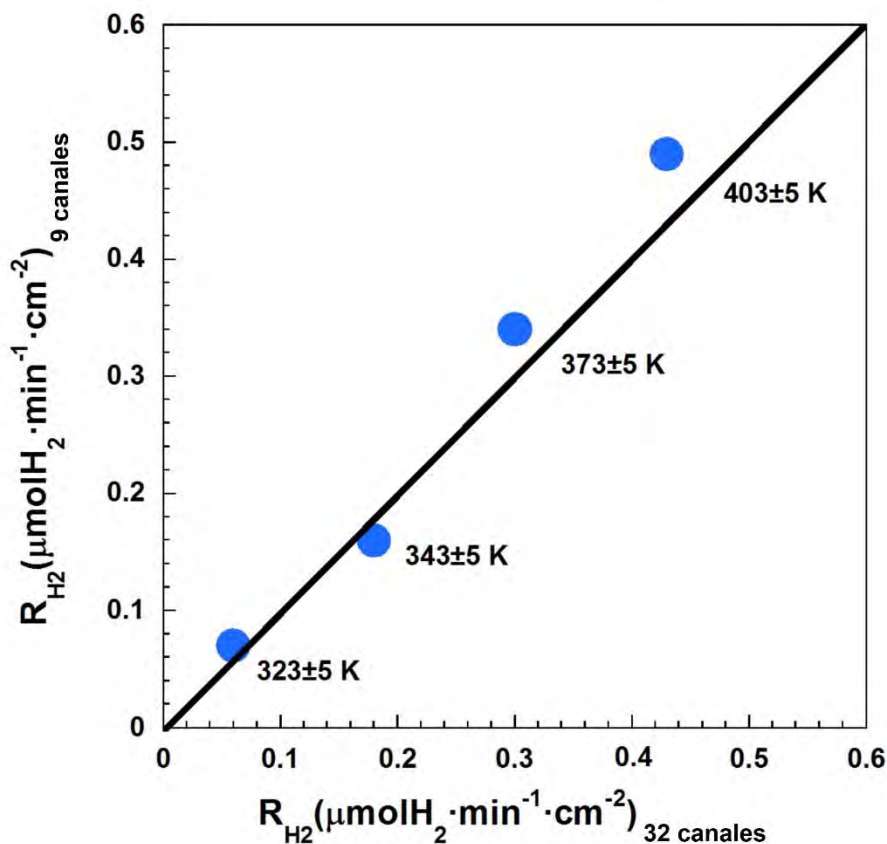


Figura 4.4.5. Producciones de H₂ obtenidas con el concentrador solar normalizadas por área de catalizador irradiada obtenidas en ambos microrreactores (Figura 4.2.1).

4.5. Conclusiones

Se ha estudiado el efecto de la temperatura sobre la reacción de fotogeneración de H₂ a partir de una mezcla de agua:etanol en fase gas llevada a cabo en un microrreactor de silicona funcionalizado con Au/TiO₂. Estos estudios se realizaron bajo radiación UVA y radiación solar directa. Se ha visto que un aumento de la temperatura favorece la generación de H₂ a diferentes irradiancias, siguiendo una

relación de Arrhenius. Para el intervalo de temperaturas estudiado se ha encontrado que la energía de activación del proceso fotocatalítico es de 24 ± 1 kJ·mol⁻¹. La generación de H₂ obtenida experimentalmente bajo radiación artificial UVA ($\lambda=365$ nm) y a diferentes temperaturas se ha ajustado a un modelo cinético de acuerdo a la teoría del estado de transición. Estos estudios han permitido observar un doble efecto; por un lado, la fotoproducción de H₂ aumenta con el incremento de la temperatura, posiblemente debido a una mejor desorción del acetaldehído, pero, por otro lado, la temperatura también puede favorecer los procesos de recombinación de los pares electrón-hueco. Además, se ha demostrado que es posible realizar un escalado horizontal (*scale out*) de estos sistemas de reacción de manera fácil y sencilla para producir H₂ de manera renovable empleando un concentrador solar. Los resultados experimentales y el modelo cinético reportados aquí son de interés para el diseño de nuevos microrreactores más eficientes para la producción de H₂ empleando como fuente de energía el Sol.

4.6. Bibliografía

- [1] I. Dincer, C. Acar, Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability, *Int. J. Hydrogen Energy*, 40, **2014**, 11094–11111.
- [2] L.M. Gandía, G. Arzamendi, P.M. Diéguez, *Renewable Hydrogen Energy: An Overview*, L.M. Gandía, G. Arzamendi, P.M. Diéguez (Eds.), *Renew. Hydrog. Technol.*, Elsevier B.V, Oxford, UK, **2013**: pp. 1–17.
- [3] R.M. Navarro, M.C. Alvarez-Galván, F. Vaquero, J. Arenales, J.L.G. Fierro, *Hydrogen Production from Water Splitting Using Photo-Semiconductor Catalyst*, L.M. Gandía, G. Arzamendi, P.M. Diéguez (Eds.), *Renew. Hydrog. Technol.*, Elsevier B.V, Oxford, UK, **2013**: pp. 43–59.
- [4] A. Castedo, E. Mendoza, I. Angurell, J. Llorca, *Silicone microreactors for the photocatalytic generation of hydrogen*, *Catal. Today*, 273, **2016**, 106–111.
- [5] A. Castedo, I. Uriz, L. Soler, L.M. Gandía, J. Llorca, *Kinetic analysis and CFD simulations of the photocatalytic production of hydrogen in silicone*

microreactors from water-ethanol mixtures, *Appl. Catal. B, Environ.*, 203, **2017**, 210–217.

- 184
- [6] A. Castedo, A. Casanovas, I. Angurell, L. Soler, J. Llorca, Effect of temperature on the gas-phase photocatalytic H₂ generation using microreactors under UVA and sunlight irradiation, *Fuel*, 222, **2018**, 327–333.
- [7] M.A. Nadeem, M. Murdoch, G.I.N. Waterhouse, J.B. Metson, M. a. Keane, J. Llorca, H. Idriss, Photoreaction of ethanol on Au/TiO₂ anatase: Comparing the micro to nanoparticle size activities of the support for hydrogen production, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 216, **2010**, 250–255.
- [8] L.L. Schaleger, F.A. Long, Entropies of Activation and Mechanisms of Reactions in Solution, V. Gold (Ed.), *Adv. Phys. Org. Chem. Vol. 1*, Academic Press Inc. Ltd., London, **1963**: pp. 1–33.
- [9] M. Murdoch, G.I.N. Waterhouse, M.A. Nadeem, J.B. Metson, M.A. Keane, R.F. Howe, J. Llorca, H. Idriss, The effect of gold loading and particle size on photocatalytic hydrogen production from ethanol over Au/TiO₂ nanoparticles., *Nat. Chem.*, 3, **2011**, 489–492.
- [10] J.M. Guil, N. Homs, J. Llorca, P.R. De La Piscina, Microcalorimetric and infrared studies of ethanol and acetaldehyde adsorption to investigate the ethanol steam reforming on supported cobalt catalysts, *J. Phys. Chem. B*, 109, **2005**, 10813–10819.
- [11] E. Taboada, I. Angurell, J. Llorca, Dynamic photocatalytic hydrogen production from ethanol-water mixtures in an optical fiber honeycomb reactor loaded with Au/TiO₂, *J. Catal.*, 309, **2014**, 460–467.
- [12] G. Kim, H.J. Choi, H. Kim, J. Kim, D. Monllor-Satoca, M. Kim, H. Park, Temperature-boosted photocatalytic H₂ production and charge transfer kinetics on TiO₂ under UV and visible light, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 15, **2016**, 1247–1253.
- [13] N. Kopidakis, K.D. Benkstein, J. Van De Lagemaat, A.J. Frank, Q. Yuan, E.A. Schiff, Temperature dependence of the electron diffusion coefficient in electrolyte-filled TiO₂ nanoparticle films: Evidence against multiple trapping

in exponential conduction-band tails, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 73, **2006**, 045326–045333.

- [14] H.G. Agrell, G. Boschloo, A. Hagfeldt, Conductivity studies of nanostructured TiO₂ films permeated with electrolyte, *J. Phys. Chem. B*, 108, **2004**, 12388–12396.
- [15] L. Ye, K.H. Chu, B. Wang, D. Wu, H. Xie, G. Huang, H.Y. Yip, P.-K. Wong, Noble-metal loading reverses the temperature dependent photocatalytic hydrogen generation in methanol-water solution, *Chem. Commun.*, 52, **2016**, 11657–11660.
- [16] Y.Z. Yang, C.H. Chang, H. Idriss, Photo-catalytic production of hydrogen from ethanol over M/TiO₂ catalysts (M= Pd, Pt or Rh), *Appl. Catal. B Environ.*, 67, **2006**, 217–222.

5.

**Ópalos y ópalos inversos
de TiO₂: fabricación y
caracterización de
cristales fotónicos**

5.1. Introducción

188 Como ya se ha descrito en profundidad en la introducción de esta tesis, los procesos fotocatalíticos que emplean dióxido de titanio (TiO₂) como catalizador han sido foco de una intensa investigación, ya que se presentan como una de las tecnologías solares más prometedoras para el tratamiento de aguas o aire y la producción de energía limpia, generación de hidrógeno y combustibles químicos [1,2]. El potencial de esta tecnología ha estimulado el desarrollo de catalizadores de TiO₂ que mejoren la eficiencia del proceso bajo luz visible/solar, que se ve seriamente afectada por la recombinación de las cargas (pares electrón-hueco) y las limitaciones que presenta con respecto a la captura de la luz derivadas del ancho de banda electrónica prohibida (EBG) que presenta el TiO₂ (3.0-3.2 eV) [3]. Además de las modificaciones “extrínsecas” como el dopaje iónico y el acoplamiento de nanopartículas metálicas o las modificaciones morfológicas del TiO₂ [4,5], la idea de poder desarrollar estructuras fotónicas que permitan la manipulación de la luz es una de las estrategias actuales más prometedoras [6,7]. El avance de las técnicas de nanofabricación, imitando en muchos casos los comportamientos que ocurren en la naturaleza, han permitido la fabricación de cristales fotónicos y ópalos artificiales o sintéticos, que generalmente se obtienen a partir de esferas de poliestireno (PS) o polimetilmetacrilato (PMMA).

La manipulación del tamaño de las esferas y la fabricación de ópalos inversos de TiO₂ (TiO₂ IOs) a partir de los ópalos artificiales permiten obtener estructuras con un determinado ancho de banda fotónica prohibida (PBG) donde la propagación de la luz no es permitida. Sin embargo, se sabe que los fotones con longitudes de onda cercanas a los bordes del PBG ven disminuida su velocidad de propagación, lo que se conoce como “*slow photon effect*”, efecto que incrementa el tiempo de contacto de los fotones con el material. Como se ha mencionado en el apartado 1.8 de la introducción la gran mayoría de los trabajos que se encuentran en la bibliografía explican que si los ópalos inversos de TiO₂ presentan un PBG cuyo borde derecho de su ancho de banda prohibida “*red edge*” coincide con el EBG del material, (TiO₂ ~380nm), se producirá un mayor aprovechamiento de los fotones para llevar a cabo el proceso fotocatalítico y esto se traducirá en un incremento en la producción de H₂. Sin embargo, trabajos

recientes como el estudio computacional de Deparis *et al.* [8] o el publicado en 2018 por Zhao *et al.* [9] han puesto de manifiesto que el borde izquierdo “*blue edge*” puede experimentar al igual que el derecho el mismo o incluso un mayor aprovechamiento de los fotones incidentes. Al mismo tiempo la estructura porosa que presenta el cristal fotónico facilita la difusión de los reactivos durante la reacción de fotocatalisis [2,10–15].

El primer objetivo de este trabajo es obtener TiO₂ /Os que presenten un PBG cuyos bordes del ancho de la banda prohibida coincidan con el EBG del material, (TiO₂ ~380-410 nm). Para ello se sintetizarán una serie de suspensiones coloidales de PS de diferentes diámetros con el objetivo de obtener las estructuras de TiO₂ /Os de interés. En este Capítulo se describe la fabricación y caracterización de estos cristales coloidales (ópalos artificiales) de PS con un alto grado de ordenamiento a partir de las diferentes series de suspensiones coloidales sintetizadas. Estos ópalos serán los moldes empleados para la fabricación de los TiO₂ /Os con PBG en el rango visible y UV cercano cuyo fin será actuar como catalizador para la fotoproducción de H₂.

El trabajo presentado en este Capítulo se llevó a cabo durante una estancia temporal en el grupo de investigación del Dr. Geoff Waterhouse en el School of Chemical Sciences en la University of Auckland de New Zealand.

5.2. Métodos experimentales

5.2.1. Materiales

Para llevar a cabo la síntesis de nanoesferas de poliestireno (PS) se emplearon los siguientes reactivos: estireno (C₆H₅CH=CH₂, 99%, Sigma-Aldrich) y ácido metacrílico (C₄H₆O₂, 99%, Sigma-Aldrich) como monómeros, persulfato de potasio (K₂S₂O₈, 99%, The British Drug Houses LTD) como iniciador de la reacción, e hidróxido sódico (NaOH, 97.0%, ECP) y carbonato sódico (NaCO₃, 99.9%, MERCK) como reguladores del pH.

Para la síntesis de TiO₂ mediante el método sol-gel se emplearon los siguientes reactivos: etanol (CH₃CH₂OH, 99.9%, ECP), ácido clorhídrico (HCl, 37%, ROMIL) y propóxido de titanio (IV) (Ti(OC₃H₇)₄, 98%, Sigma-Aldrich).

En todas las síntesis se empleó agua desionizada ultrapura (Tipo I, 18.2MΩ·cm a 25°C) de acuerdo a los estándares de la ASTM (*American Society for Testing and Materials*).

5.2.2. Síntesis de nanoesferas de poliestireno (PS)

En este trabajo se han sintetizado 12 lotes de suspensiones coloidales monodispersas de poliestireno con terminaciones ácidas (PS) cuyos diámetros estaban comprendidos entre 200-320 nm. La síntesis se realizó mediante el método de polimerización en emulsión libre de surfactante del estireno y del ácido metacrílico (MAA) en agua, con una relación en peso de MAA:estireno=1:20 siguiendo el procedimiento descrito por Wu *et al.* [16] con unas pequeñas modificaciones. El mecanismo propuesto para la síntesis de coloides de PS se muestra en la **Figura 5.2.1**. Brevemente, la polimerización se inicia tras la adición del S₂O₈²⁻ (iniciador), el cual a temperaturas superiores a 343 K se descompone térmicamente dando lugar a la generación de radicales SO₄^{•-}. Estos radicales aniónicos reaccionan con un monómero, ya sea el estireno o el MAA, y la reacción continúa propagándose a través de reacciones entre los monómeros y los radicales libres sin reaccionar dando lugar a la formación de unidades oligoméricas, es decir, largas cadenas hidrofóbicas de hidrocarburos con los grupos hidrófilos de ácido carboxílico, como se muestra en los pasos (c) y (d) de la **Figura 5.2.1**. Análogamente a los surfactantes, a medida que estos oligómeros aumentan su concentración, se agregan en un intento de minimizar la energía total superficial libre ya que las cadenas hidrofóbicas evitan el contacto con el agua y el grupo hidrófilo (ácido carboxílico) se posiciona hacia la interfase agua-oligómero. Finalmente, se forman esferas parecidas a micelas y su crecimiento está limitado por la disponibilidad de monómeros libres e iniciador presente. La cantidad del monómero disuelto en la solución, la temperatura de reacción, la velocidad de agitación y el tiempo de reacción determinan el tamaño global y la morfología de los coloides poliméricos monodispersos de poliestireno (PS).

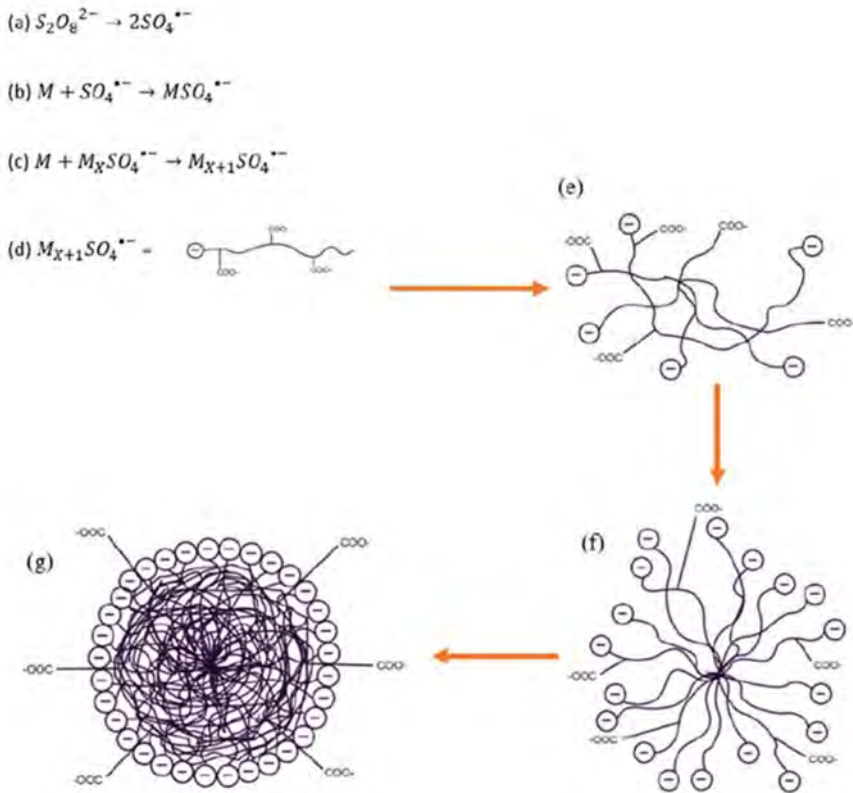


Figura 5.2.1. Mecanismo propuesto para la síntesis de coloides de PS mediante el método de polimerización en emulsión libre de surfactante del estireno y del ácido metacrílico (MAA). (a) Descomposición del iniciador ($S_2O_8^{2-}$) dando lugar a la formación de radicales ($SO_4^{\bullet-}$). (b) Los radicales atacan a los monómeros (M= estireno o MAA) dando inicio a un proceso de propagación en cadena. (c-d) Formación de unidades oligoméricas después las reacciones con más monómeros presentes, produciendo cadenas hidrofóbicas con terminaciones hidrófilas. (e) Agregación de oligómeros que forman lugares de nucleación para el crecimiento de esferas. (f) Crecimiento de la esfera hasta un tamaño determinado, limitado por cantidad de monómero libre y de iniciador. (g) Esfera densamente empaquetada debido a las fuerzas de solvatación y la minimización de la energía libre en la interfase (agua-oligómero) donde se encuentran predominantemente los grupos hidrófilos. Cortesía del Dr. Geoff Waterhouse (University of Auckland).

Las síntesis se realizaron en un reactor de vidrio de cinco bocas de fondo redondo (capacidad 3 L), equipado con un agitador mecánico (pala y varilla de teflón), un burbujeador de N_2 , un termómetro, un condensador de reflujo y un tapón de vidrio.

El montaje experimental se muestra en la **Figura 5.2.2**.

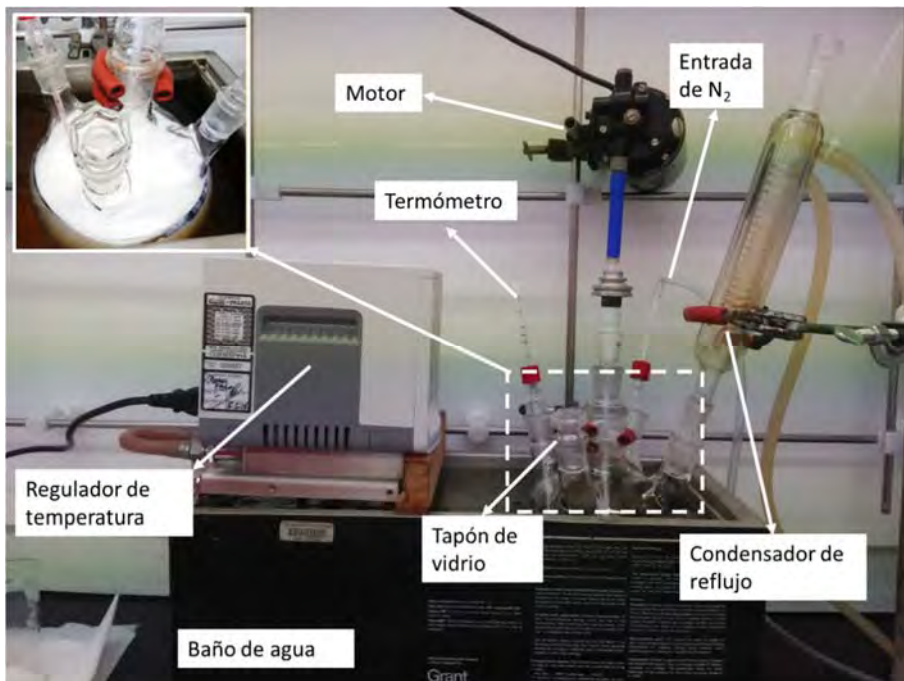


Figura 5.2.2. Fotografía del montaje experimental. En la imagen insertada se puede ver en color de la suspensión tras la adición del iniciador ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) que da comienzo a la reacción.

En primer lugar, se añadieron 1.6 L de agua al reactor y, a continuación 0.50 g de NaOH y 0.5 g de NaCO_3 para regular el pH. El reactor se introdujo en un baño de agua a 298 K y la mezcla se puso en agitación y bajo una atmósfera de N_2 . Cuando la mezcla alcanzó una temperatura de 348 K se adicionó una mezcla de los monómeros distinta para cada lote; las cantidades correspondientes de estireno y MAA para cada lote se recogen en la **Tabla 5.1**. Tras la adición de los monómeros la temperatura decayó ligeramente. Cuando la temperatura alcanzó de nuevo los 348 K se adicionaron 1.50 g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, iniciando en ese momento la reacción de polimerización. Típicamente, la temperatura de la mezcla de

reacción se incrementó unos ~5°C al inicio de la reacción, sin embargo, transcurridos unos 30 minutos la temperatura se estabilizó de nuevo en 348 K. Este ligero aumento de la temperatura se atribuye a la descomposición exotérmica del K₂S₂O₈ en radicales SO₄^{•-} y a la iniciación de la reacción de polimerización. La mezcla se mantuvo bajo agitación y atmósfera de N₂ a 348 K durante 5 horas. Transcurridas las 5 horas el reactor se retiró del baño de agua y la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente. La suspensión coloidal resultante de nanoesferas de PS se filtró a través de lana de vidrio para eliminar las posibles aglomeraciones existentes. Finalmente, la suspensión se almacenó en una botella de cristal.

Tabla 5.1. Condiciones de reacción y cantidad de reactivos empleados para la síntesis de suspensiones coloidales de PS a través de la polimerización en emulsión libre de surfactante.

Lote	Muestra ^a	T (K)	Volumen H ₂ O (L)	Masa estireno (g)	Masa MAA (g)
1	PS57	348	1.6	55.00	2.75
2	PS63	348	1.6	60.00	3.00
3	PS68	348	1.6	65.00	3.25
4	PS73	348	1.6	70.00	3.50
5	PS84	348	1.6	80.00	4.00
6	PS86	348	1.6	82.50	4.13
7	PS105	348	1.6	100.00	5.00
8	PS126	348	1.6	120.00	6.00
9	PS147	348	1.6	140.00	7.00
10	PS168	348	1.6	160.00	8.00
11	PS189	348	1.6	180.00	9.00
12	PS210	348	1.6	200.00	10.00

^aPS#: PS= Poliestireno y #= suma de la masa de PS y de la masa de MAA.

5.2.3. Preparación de los cristales coloidales de poliestireno (PS)

Las suspensiones coloidales de PS sintetizadas se autoensamblaron en capas finas sobre un sustrato de vidrio, concretamente sobre un portaobjetos, con el objetivo de obtener ópalos artificiales de PS de diferentes PBG dependiendo del diámetro de las esferas coloidales. Teniendo en cuenta que estos ópalos

fabricados serán los patrones a partir de los cuales se fabricarán los TiO₂ IOs, el ensamblaje u ordenamiento de las esferas será vital. Por ello y de acuerdo a lo explicado en el Capítulo 1, apartado 1.8, la técnica de nanofabricación de los cristales coloidales seleccionada ha sido el método de deposición vertical mediante un flujo controlado (FCVD, *flow-controlled vertical deposition method*) [17,18]. Brevemente, esta técnica se basa en el auto-ensamblaje de coloides esféricos monodispersos en una red cúbica centrada en el caras (*fcc*); el cristal comienza a crecer cuando el espesor del menisco es menor que el diámetro de las esferas y son las fuerzas de capilaridad que actúan en el menisco las que favorecen la formación de capas en 2D de los coloides sobre la superficie del sustrato (mecanismo de Denkov *et al.* [19]). La formación de estructuras tridimensionales se logra por medio del contacto del solvente sobre la capa 2D y la evaporación del mismo, como se muestra en el esquema de la **Figura 5.2.3.B**.

Para llevar a cabo la etapa de cristalización, las suspensiones coloidales se diluyeron entre 30 y 50 veces, dependiendo del lote, en agua desionizada y posteriormente se llevaron a un baño de ultrasonidos por un periodo de 15 minutos, para romper cualquier aglomeración que pudiera haberse formado. Tras este proceso, la suspensión diluida se vertió en un cristizador con una capacidad de 500 ml y se colocó sobre una placa calefactora a 55°C. A continuación, se introdujeron verticalmente en la suspensión entre 11-12 portaobjetos de vidrio, de tal forma que quedaron paralelos a la pared del cristizador. A medida que el nivel del líquido descendía (evaporación) una capa fina de cristales coloidales de PS se formaba sobre el sustrato de vidrio (véase **Figura 5.2.3.A**). El proceso de evaporación tuvo una duración de aproximadamente 48 h.

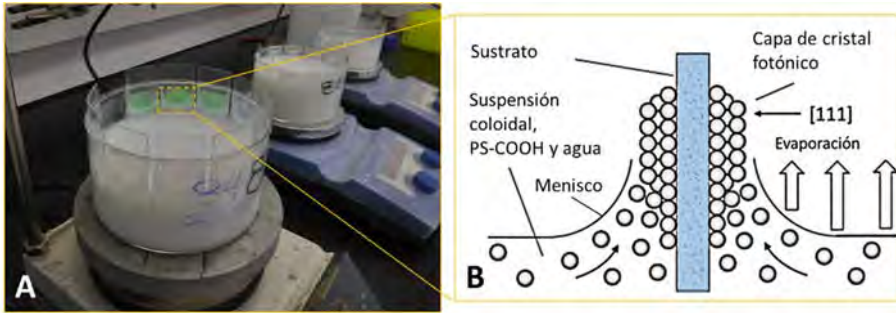


Figura 5.2.3. (A) Fotografía del montaje experimental para la formación de ópalos de PS. (B) Esquema de la formación de ópalos de PS empleando la técnica de FCVD.

5.2.4. Fabricación de ópalos inversos de TiO_2 (TiO_2 IOs)

Los TiO_2 IOs se prepararon mediante la infiltración de los huecos (espacios intersticiales) de los cristales coloidales de PS con TiO_2 . El método empleado para la infiltración de TiO_2 fue el método sol-gel utilizando como precursor propóxido de titanio (IV). Para ello se vertió en un vaso de precipitados 5 ml de propóxido de titanio (IV) a los cuales se añadieron 5 ml de etanol bajo una constante agitación a temperatura ambiente, teniendo precaución de que el precursor no se hidrolizara al entrar en contacto con el aire. Después, se añadió 1 ml de HCl concentrado (gota a gota) seguido de 2 ml de agua desionizada (gota a gota), ambas adiciones se realizaron bajo una agitación constante. El TiO_2 -sol obtenido se dejó agitando por un periodo de tiempo de 10 minutos, y posteriormente se diluyó ~ 7 veces con etanol.

Los ópalos de PS fabricados sobre los portaobjetos se colocaron con una inclinación de $\sim 5^\circ$ con respecto a la superficie. A continuación, se vertieron sobre el extremo superior del portaobjetos unas gotas de TiO_2 -sol con ayuda de una pipeta Pasteur. La combinación de las fuerzas de capilaridad y gravedad condujeron a la infiltración de los huecos de los ópalos en un periodo de 10-15 segundos. Las capas infiltradas se dejaron secar al aire durante 24 horas a temperatura ambiente. Finalmente, las muestras se calcinaron con el objetivo de eliminar las esferas de PS y dar lugar a la formación de ópalos inversos de TiO_2 . Tras una serie de pruebas se determinó que el protocolo de calcinación que da lugar a la formación de una óptima estructura fotónica es el que se describe en la

Tabla 5.2. La temperatura se incrementó desde 298 K hasta 573 K en varios intervalos de temperatura y se mantuvo durante un periodo de 1 h a dicha temperatura. El incremento de la temperatura entre cada intervalo se hizo a razón de 2.5 K·min⁻¹. La temperatura se incrementó de nuevo hasta 623 K a razón de 2.5 K·min⁻¹ y se mantuvo durante 30 min. Por último, la temperatura se incrementó hasta 723 K a 2 K·min⁻¹ durante 2 h.

Tabla 5.2. Protocolo de calcinación empleado para la obtención de TiO₂ /Os a partir de cristales coloidales de PS.

T (K)	Tiempo (min)
423	30
473	30
523	30
573	60
623	30
723	120

5.2.5. Caracterización de los ópalos y los TiO₂ /Os

Los cristales coloidales de PS obtenidos de cada uno de los 12 lotes sintetizados y sus respectivos ópalos inversos de TiO₂ fabricados se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM, *scanning electron microscopy*), espectroscopia de reflectancia UV-visible y espectroscopia de transmitancia UV-visible.

Para realizar el SEM se empleó un microscopio Philips XL-30S con una fuente de electrones de emisión de campo (FEGSEM). Todas las imágenes se obtuvieron a 5 kV bajo unas condiciones de vacío de $\sim 10^{-5}$ mbar. Las muestras se montaron sobre una cinta adhesiva de carbono y se recubrieron con una película fina de Pt para aumentar su conductividad eléctrica.

Los espectros de reflectancia UV-vis se registraron con un espectrómetro Ocean Optics CCD S-2000 equipado con un microscopio acoplado a un cable de fibra óptica. La iluminación y la detección de la luz reflejada se llevó a cabo de forma

perpendicular a la superficie de la muestra de cristal fotónico, es decir a $\theta = 0^\circ$ con respecto a la dirección [111]. Se empleó una fuente de iluminación halógena y de deuterio Ocean Optics DH-2000-BAL con un diámetro de punto de aproximadamente 1-2 mm². La adquisición de datos se realizó entre 300-880 nm, con un tiempo de adquisición espectral de 100 ms. Típicamente, se promediaron 10 barridos espectrales con un tiempo de integración total de 50 s.

Los espectros de transmitancia UV-vis se registraron con un espectrómetro Shimadzu UV-1700 entre 300-1100 nm equipado con un soporte hecho a medida para llevar a cabo las medidas de transmitancia a diferentes ángulos incidencia con respecto a la normal a la superficie de la muestra, con el objetivo de conocer la variación del PBG con el ángulo de incidencia de los fotones.

5.3. Resultados y discusión

5.3.1. Caracterización estructural y óptica de los cristales coloidales de PS (ópalos)

La calidad óptica de los cristales coloidales de PS depende de la uniformidad del tamaño de las esferas de PS (monodispersión) usadas para fabricar el ópalo. En la **Figura 5.3.1** se muestra una fotografía representativa de los ópalos fabricados (12 lotes sintetizados) sobre portaobjetos siguiendo el método descrito en el apartado 5.2.3. Se puede observar un color diferente para cada uno de ellos en función de la posición de su PBG, es decir en función de la longitud de onda reflejada. EL PBG depende entre otros parámetros del ángulo de incidencia de la luz sobre la muestra y del diámetro de las esferas de PS, como ya se ha explicado de manera más extensa en el apartado 1.8 del Capítulo 1. Con respecto al diámetro de las esferas, este a su vez está directamente relacionado con la cantidad de monómero disponible durante el proceso de polimerización, en general a mayor concentración de monómero mayor diámetro.

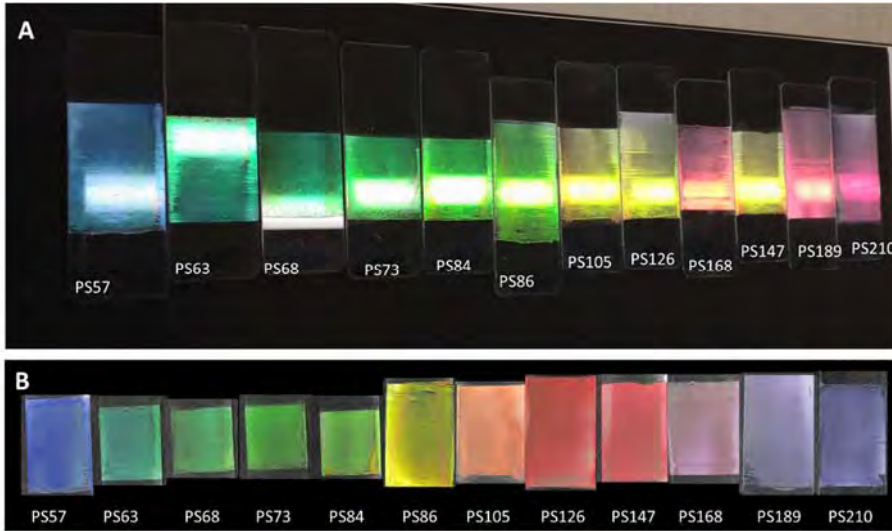


Figura 5.3.1. Fotografía representativa de las doce muestras de cristales coloidales de PS fabricados que reflejan diferentes longitudes de onda dependiendo de su PBG. (A) Imagen tomada con un ángulo de incidencia diferente a 0° con respecto a la normal a la superficie. (B) Imagen tomada con un ángulo de incidencia de 0° con respecto a la normal a la superficie ($\theta=0^\circ$).

La **Figura 5.3.2** y la **Figura 5.3.3** muestran las imágenes de SEM obtenidas de los cristales coloidales de PS fabricados, y posteriormente empleados como patrones para la fabricación de TiO₂ IOs. Todas las imágenes se tomaron a 100000x aumentos para comparar los respectivos tamaños de los diferentes coloides sintetizados. En las imágenes se puede observar un alto grado de ordenamiento, teniendo en cuenta la dificultad que supone la síntesis de coloides de dimensiones tan pequeñas y la simplicidad del método de auto-ensamblaje empleado. En general, cada lote de coloides mostró buena monodispersión, aunque en algunos lotes se observaron esferas de menor tamaño. En todas las muestras analizadas se descartó la formación de una estructura cúbica centrada en el cuerpo (*bcc*), ya que la cara triangular compacta que muestran todos los cristales coloidales solo es compatible con un empaquetamiento compacto, ya sea cúbico centrado en las caras (*fcc*) (ABCABC...) o hexagonal (*hcp*) (ABABAB...).

Además, a partir de estas imágenes se determinó la distancia media entre las esferas (D_{SEM}), calculada desde el centro de una esfera al centro de la esfera vecina (centro a centro), los valores se mostrarán más adelante.

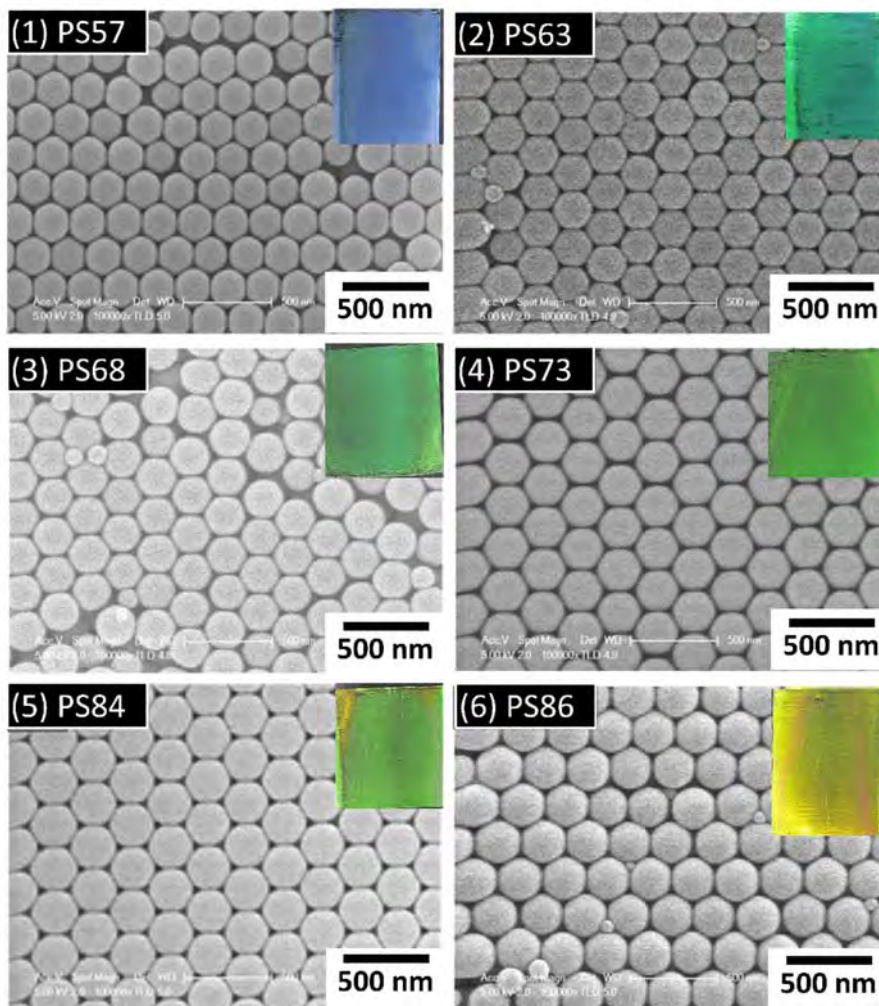


Figura 5.3.2. Imágenes de SEM representativas de los cristales coloidales de PS (PS57-PS86). Las imágenes se registraron a 100000x aumentos. Las imágenes insertadas corresponden a una fotografía de las capas de cristales coloidales fabricados empleando la técnica de FCVD (véase **Figura 5.3.1.B**).

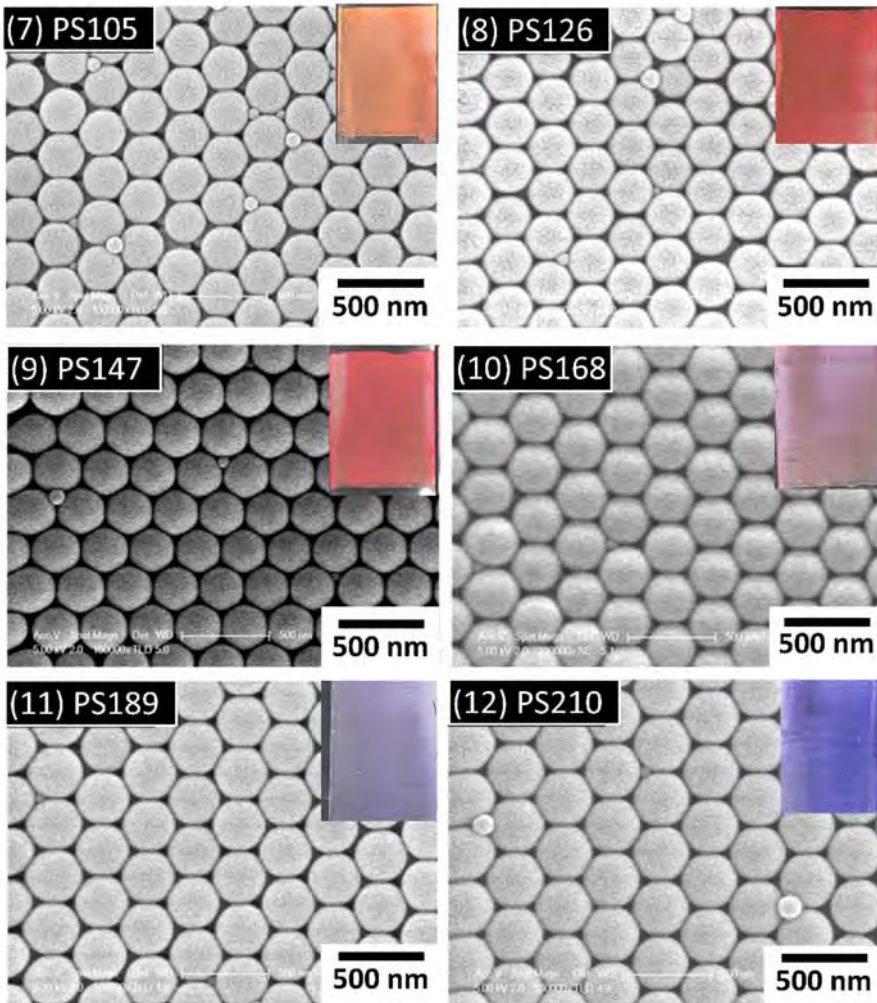


Figura 5.3.3. Imágenes de SEM representativas de los cristales coloidales de PS (PS105-PS210). Las imágenes se registraron a 100000x aumentos. Las imágenes insertadas corresponden a una fotografía digital de las capas de cristales coloidales fabricados empleando la técnica de FCVD (véase **Figura 5.3.1.B**).

Las fracturas superficiales son un rasgo característico de las capas delgadas de cristales coloidales artificiales, especialmente cuando se producen mediante la técnica de deposición vertical [20,21]. Tales imperfecciones surgen tras la evaporación del H₂O del sistema de suspensión coloidal, ya que el estrés mecánico aplicado por la tensión superficial del solvente sobre los cristales coloidales conduce a grietas macroscópicas. Sin embargo, la calidad óptica de la

estructura fotónica no se ve afectada negativamente por estas fracturas. En la **Figura 5.3.4** se muestran imágenes de SEM representativas para la muestra PS84. Las imágenes de la **Figura 5.3.4.E** y **Figura 5.3.4.F** aportan información no solo sobre el espesor de capa del cristal fotónico fabricado, sino que también acerca del tipo de empaquetamiento de los cristales coloidales. Las imágenes de la **Figura 5.3.2** y la **Figura 5.3.3** confirman un ordenamiento regular pero no permiten distinguir entre una estructura *fcc* o *hcp*. Aunque energéticamente es más favorable la *fcc* que la *hcp*, es necesario estudiar la estructura, por ello se realizó el análisis de las **Figura 5.3.4.E** y **Figura 5.3.4.F** donde se pueden observar las superficies internas del cristal, que confirman que se trata de una estructura *fcc*, ya que la presencia de planos de red triangular (111) paralelos al sustrato de vidrio es característico de este tipo de empaquetamiento.

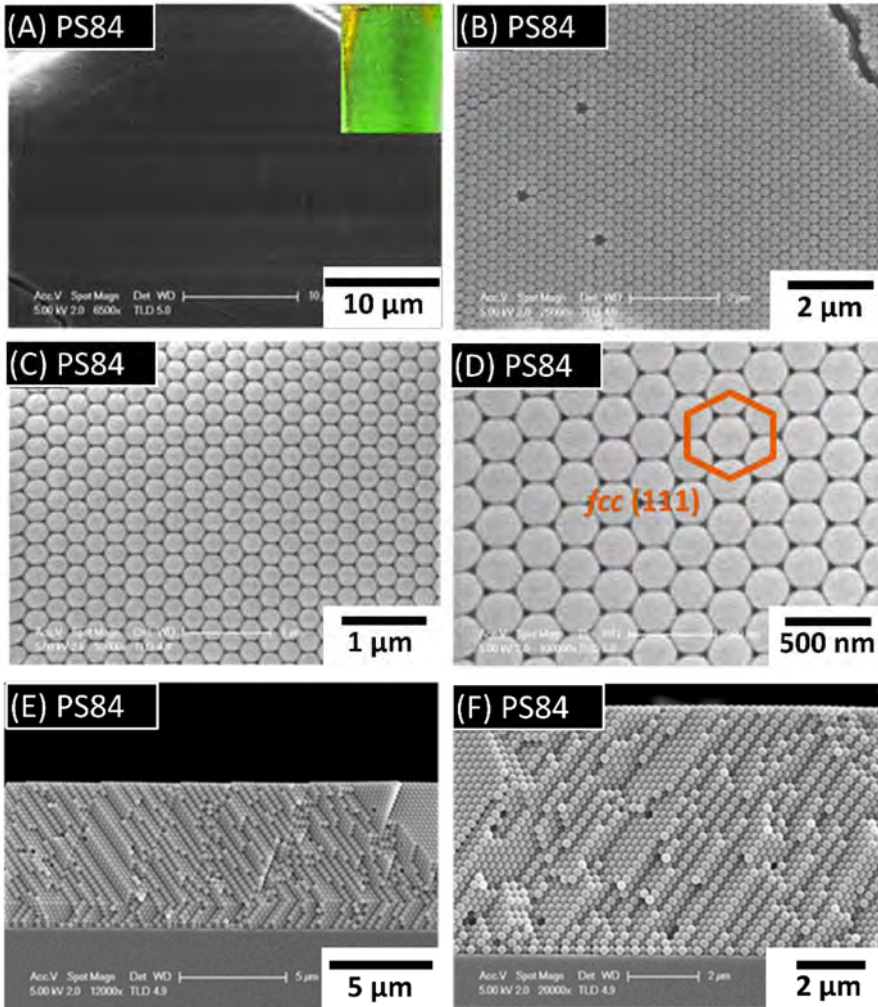


Figura 5.3.4. Imágenes de SEM representativas de los cristales coloidales (PS84) fabricados empleando la técnica de deposición vertical mediante flujo controlado. (A) Imagen tomada a 6500x aumentos. (B) Imagen tomada a 25000x aumentos. (C) Imagen tomada a 50000x aumentos. (D) Imagen tomada a 100000x aumentos. (E) Imagen transversal tomada a 12000x aumentos. (F) Imagen transversal tomada a 20000x aumentos.

La posición del PBG en un cristal fotónico con un ordenamiento *fcc* se puede determinar empleando la Ley de Bragg modificada (ecuación (5.1)), la cual tiene en cuenta la refracción de la luz incidente y su ángulo de incidencia sobre las

muestras de cristales coloidales de PS (véase explicación detallada en el apartado 1.8, Capítulo 1).

$$\lambda_{\max} = \frac{2d_{hkl}}{m} \sqrt{n_{\text{avg}}^2 - \text{sen}^2 \theta} \quad (5.1)$$

Donde λ_{\max} es la longitud de onda donde tiene lugar el pico de reflectancia máxima (posición del PBG), d_{hkl} es la distancia interplanar, m es el orden de difracción de Bragg, n_{avg} es el índice de refracción medio de la estructura fotónica, y θ es el ángulo que forman los fotones incidentes y la normal con respecto a la superficie de la muestra. Para un cristal coloidal de PS en aire a 25 °C, n_{avg} vendría dado por:

$$n_{\text{avg}} = [\phi_{\text{PS}}n_{\text{PS}} + \phi_{\text{aire}}n_{\text{aire}}] \quad (5.2)$$

donde $n_{\text{PS}} = 1.59$, $n_{\text{aire}} = 1.00$, y ϕ_{PS} ϕ_{aire} son las fracciones ocupadas por las esferas de PS y el aire en la estructura, teóricamente sus valores son 74% y 26%, respectivamente para una red *fcc*.

Para el primer orden de difracción de una estructura *fcc* cuyos planos preferencialmente expuestos son (111), $d_{hkl} = 0.8165D$, donde D es la distancia media entre los centros de las esferas en dichos planos.

Por lo tanto, la Ley de Bragg modificada (ecuación (5.1)) se puede expresar como:

$$\lambda_{\max} = 1.633D \sqrt{n_{\text{avg}}^2 - \text{sen}^2 \theta} \quad (5.3)$$

En la **Figura 5.3.5** y la **Figura 5.3.6** se muestran los espectros de reflectancia y transmitancia, respectivamente obtenidos para las doce muestras de cristales coloidales de PS, recogidos en aire ($n_{\text{aire}} = 1.0$), con una ángulo de incidencia $\theta=0^\circ$, sobre los planos (111) y a lo largo de la dirección [111]. En la **Figura 5.3.5**

se puede observar que cada espectro presenta un máximo local (modo reflectancia) y en la **Figura 5.3.6** cada espectro presenta un mínimo local (modo transmitancia) que pueden atribuirse al PBG de primer orden de cada muestra, estos valores se recogen en la **Tabla 5.3**. Como se puede ver los valores de los PBG aumentan con el incremento de los diámetros de los coloides (D), en concordancia con la Ley de Bragg modificada. Se observó una diferencia de tan solo ± 5 nm entre los valores obtenidos por cada técnica de caracterización.

Las oscilaciones observadas en los espectros a ambos lados del PBG (máximos o mínimos dependiendo de la técnica de caracterización) se denominan oscilaciones Fabry-Perot (**Figura 5.3.5** y **Figura 5.3.6**) y se originan debido a la interferencia constructiva de la luz entre dos caras de las capas consecutivas que forman el cristal fotónico. Este tipo de oscilaciones son un indicador de calidad del cristal ya que reflejan el grado de orden estructural que presenta el cristal coloidal [22]. A partir de la separación entre dos picos consecutivos de las oscilaciones ($\Delta\lambda$) o rango espectral libre (FSR, *Free Spectral Range*) y de acuerdo a la ecuación (5.4) se puede conocer el espesor del cristal coloidal:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda_{\max}^2}{2nl\cos\theta} \quad (5.4)$$

donde (l) es el espesor del cristal fotónico, (λ) es el PBG, (θ) es el ángulo de incidencia de la luz sobre la muestra, y (n) es el índice de refracción del material. La ecuación puede reordenarse en términos de espesor del cristal (l), un parámetro que podría evaluarse adicionalmente ya que tiene una influencia en las propiedades ópticas de un ópalo sintético. Una vez conocido los espesores de los ópalos fabricados, también se puede calcular el número de capas si se conoce la distancia interplanar d_{111} . El número de capas calculadas a partir de las oscilaciones de Fabry-Perot de los espectros (**Figura 5.3.5**) para cada muestra, de acuerdo a lo explicado (ecuación (5.4)) oscilaron entre 20 y 40 capas, siendo el espesor medio de las capas de cristales fotónicos entre 5 y 8 μm . Estos valores concuerdan con las imágenes de SEM (véase **Figura 5.3.4.F**, correspondiente a la muestra PS84).

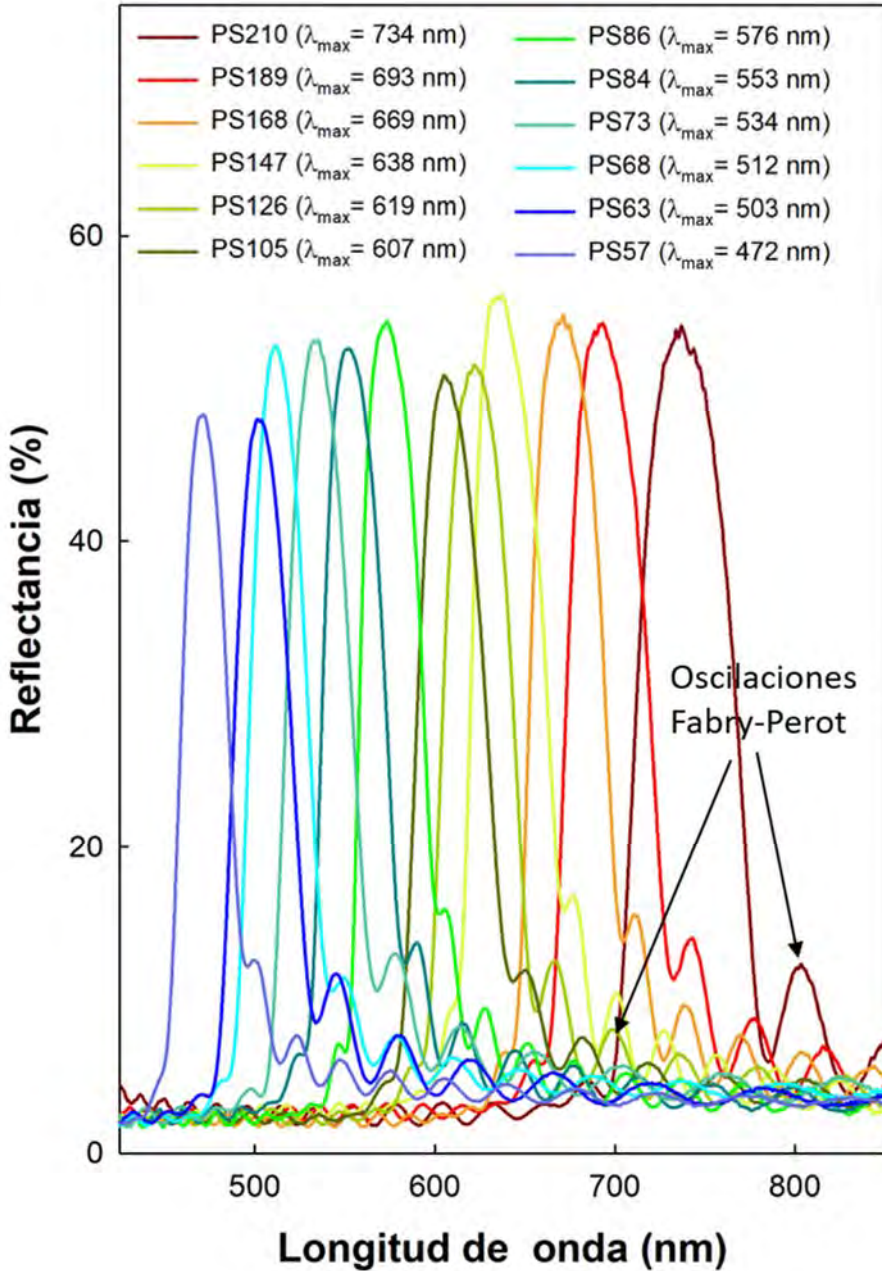


Figura 5.3.5. Espectros de reflectancia UV-Vis que muestran la posición del PBG recogidos con un ángulo de incidencia $\theta=0^\circ$ a lo largo de la dirección [111] en aire para los doce lotes de cristales coloidales de PS. Desde la izquierda PS57 (coloides de menor tamaño) hacia la derecha PS210 (coloides de mayor tamaño).

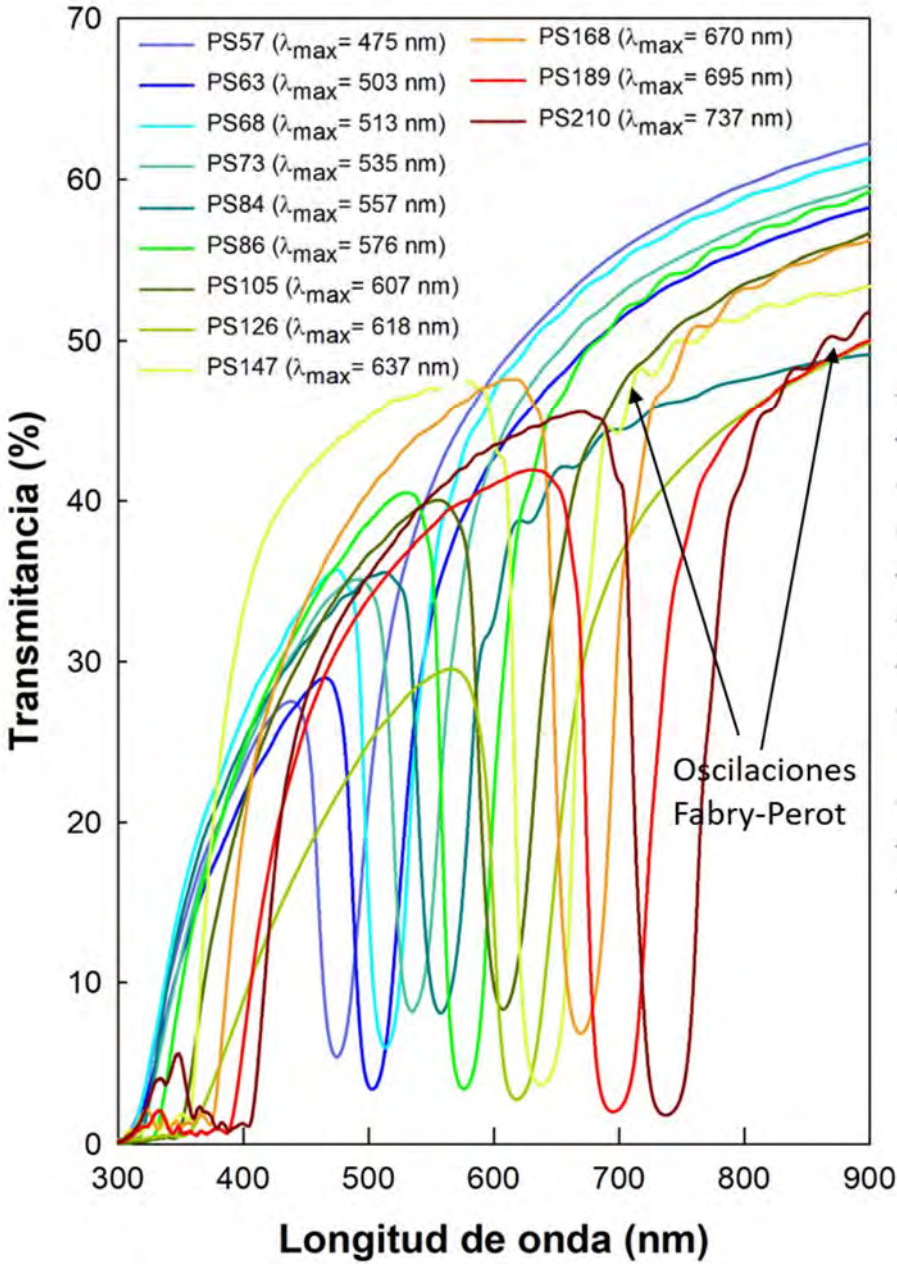


Figura 5.3.6. Espectros de transmittancia UV-Vis que muestran la posición del PBG recogidos con un ángulo de incidencia $\theta=0^\circ$ a lo largo de la dirección [111] en aire, para los doce lotes de cristales coloidales de PS. Desde la izquierda PS57 (coloides de menor tamaño) hacia la derecha PS210 (coloides de mayor tamaño).

Una vez conocidos los PBG para cada muestra a ($\theta=0^\circ$) se pudo determinar los D_r y D_t a partir de la ecuación (5.3) donde $n_{avg}=1.437$, ya que de acuerdo con la teoría un ópalo con un ordenamiento *fcc* debería estar formado aproximadamente por un 26% de aire y un 74% PS en volumen (véase apartado 1.8 Capítulo 1), y λ_{max} se obtiene a partir de las medidas experimentales de reflectancia y transmitancia. Los valores de D_r y D_t se recogen en la **Tabla 5.3**, que se presenta a continuación. En dicha tabla también se recogen los valores de D_{SEM} , obtenidos a partir de las imágenes de SEM.

Tabla 5.3. Resumen de las propiedades ópticas y físicas de los cristales coloidales de PS obtenidas en aire a lo largo de la dirección [111] y con un ángulo de incidencia $\theta=0^\circ$ con respecto a la normal a la superficie.

Lote	Muestra	PBG _r ($\theta=0^\circ$) (nm)	PBG _t ($\theta=0^\circ$) (nm)	D_r^a ($\theta=0^\circ$) (nm)	D_t^a ($\theta=0^\circ$) (nm)	D_{SEM}^b (nm)
1	PS57	472	475	201	202	207
2	PS63	503	503	214	214	214
3	PS68	512	513	218	219	219
4	PS73	534	535	228	228	230
5	PS84	553	557	236	237	241
6	PS86	576	576	246	246	246
7	PS105	607	607	259	259	264
8	PS126	619	618	264	263	266
9	PS147	638	637	272	272	271
10	PS168	669	670	285	286	291
11	PS189	693	695	295	296	306
12	PS210	734	737	313	314	319

^a Calculados a partir de la relación teórica $\lambda_{max} = 1.633D_{n_{avg}}$, donde $n_{avg} = 1.437$.

^b Medidos directamente de las imágenes del SEM.

Como se puede ver, los valores de D_{SEM} fueron ligeramente superiores que los determinados a partir de las medidas de reflectancia y transmitancia (D_t o D_r).

Otra de las características de los cristales fotónicos es la dependencia del PBG con el ángulo, es decir el ángulo que la luz incidente forma con la normal sobre la superficie del cristal. Hasta ahora los espectros de transmitancia que se han presentado se recogieron con un ángulo de incidencia $\theta=0^\circ$ con respecto a la normal a la superficie (**Figura 5.3.6**), a partir de los cuales se obtuvieron los λ_{max}

a $\theta=0^\circ$. Sin embargo, el estudio experimental de la transmitancia de la luz a diferentes ángulos de incidencia permitió conocer el λ_{\max} para ese ángulo de incidencia (**Figura 5.3.7**, **Figura 5.3.8** y **Figura 5.3.9**), lo cual será de gran interés para el estudio fotocatalítico bajo la radiación solar directa, ya que los movimientos de la Tierra hacen que el ángulo de incidencia de la radiación solar sobre la muestra (fotocatalizador) varíe. A partir de estas medidas también se pudo determinar experimentalmente el valor de la distancia interplanar de cada estructura (d_{hkl}), y el índice de refracción medio (n_{avg}) de los cristales coloidales. El ángulo de incidencia de la luz con respecto a la normal a la superficie se varió desde $\theta=0^\circ$ hasta $\theta=55^\circ$, sin embargo para la determinación de los parámetros d_{hkl} y n_{avg} se emplearon los valores de λ_{\max} obtenidos hasta $\theta=30^\circ$, de este modo se aseguró que el plano expuesto fuera el (111), puesto que a partir de $\theta=54.7^\circ$ el plano sobre el que incide la luz es el (200) [13]. Si se analizan los espectros de las **Figura 5.3.7**, **Figura 5.3.8** y **Figura 5.3.9** en mayor profundidad se pueden observar intensidades mínimas que corresponde al primer orden de difracción de los planos (111), y a partir del ángulo $\theta=30^\circ$ se puede observar en los espectros de cada muestra un pico débil entre los 300 nm y 500 nm dependiendo de la muestra, que corresponde al segundo orden de difracción de los planos (200). Las figuras muestran que la posición del PBG se desplaza hacia longitudes de ondas menores a medida que el ángulo de incidencia se incrementa, tal como predice la Ley de Bragg modificada.

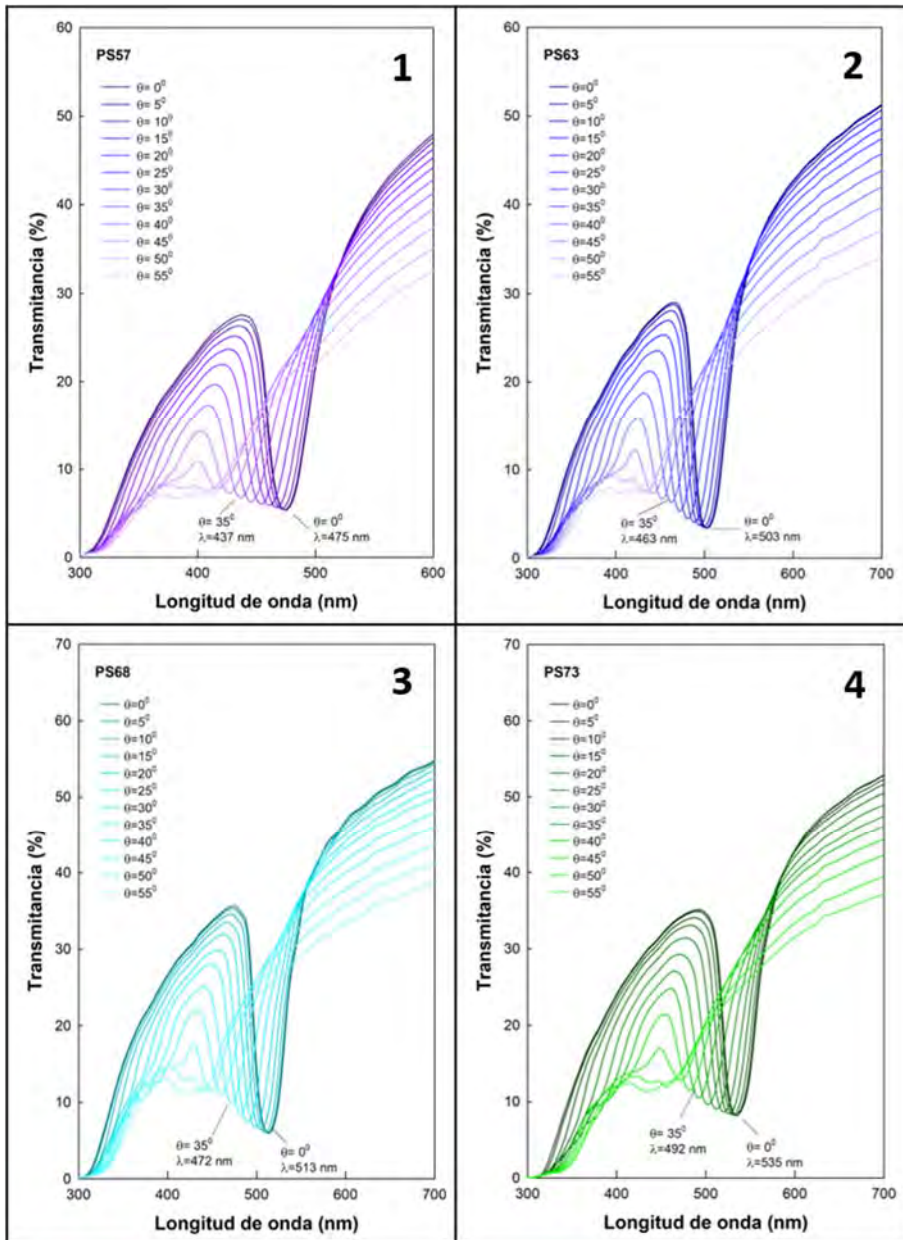


Figura 5.3.7. Espectros de transmitancia UV-vis de los cristales coloidales de PS recogidos a diferentes ángulos de incidencia con respecto a la normal a la superficie de la muestra, desde $\theta = 0^\circ$ hasta $\theta = 55^\circ$. (1) PS57, (2) PS63, (3) PS68, (4) PS73.

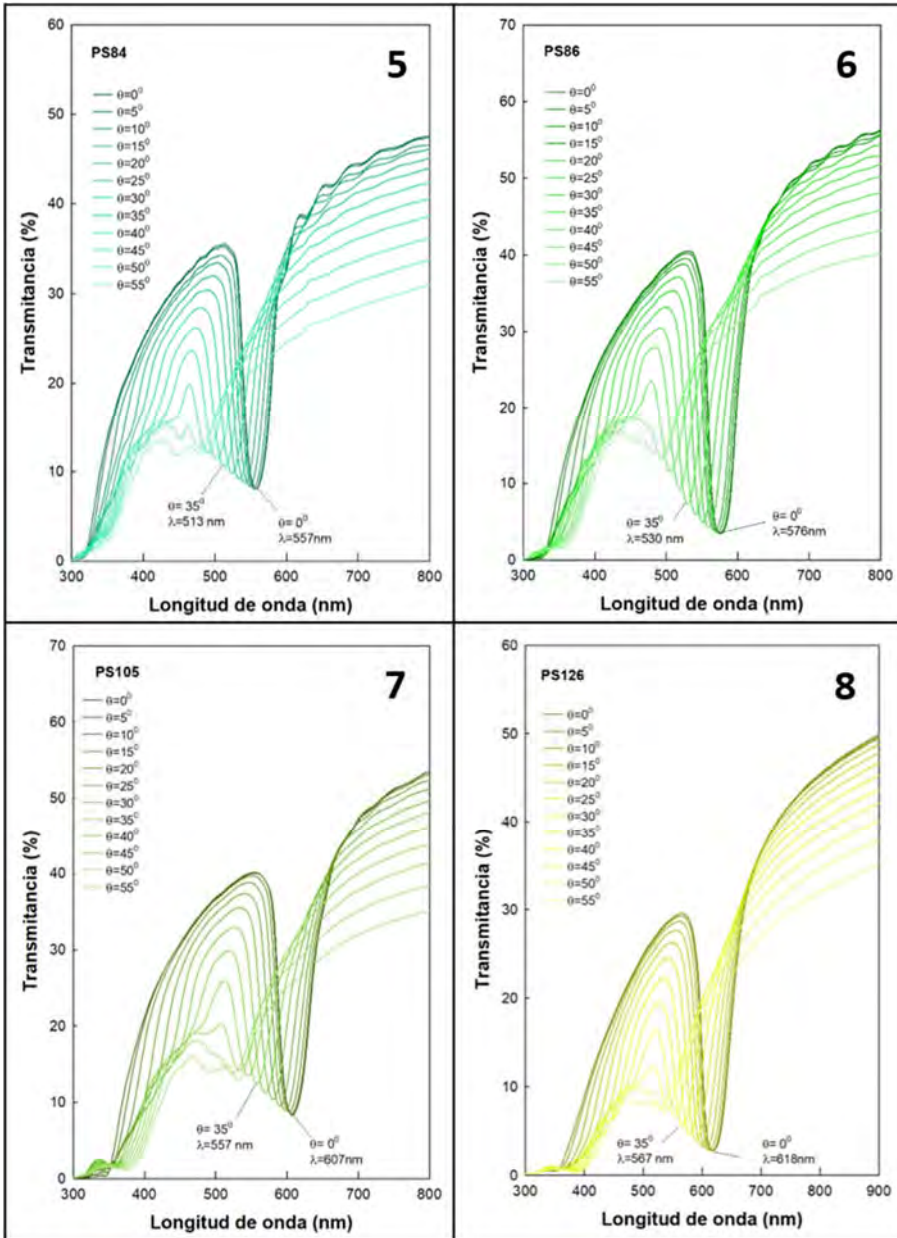


Figura 5.3.8. Espectros de transmitancia UV-vis de los cristales coloidales de PS recogidos a diferentes ángulos de incidencia con respecto a la normal a la superficie de la muestra, sobre los planos (111). (5) PS84, (6) PS86, (7) PS105, (8) PS126.

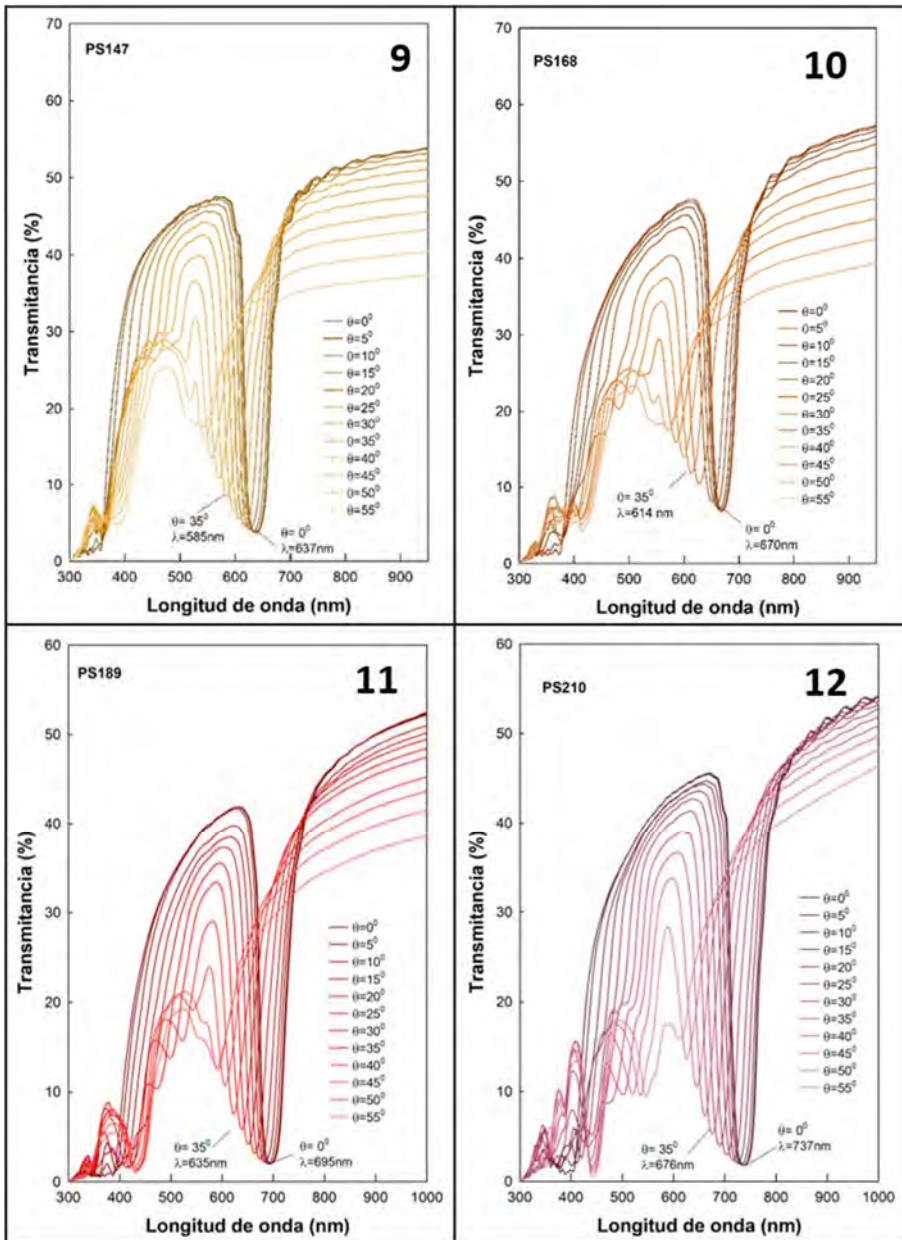


Figura 5.3.9. Espectros de transmitancia UV-vis de los cristales coloidales de PS recogidos a diferentes ángulos de incidencia con respecto a la normal a la superficie de la muestra, sobre los planos (111). (9) PS147, (10) PS168, (11) PS189, (12) PS210.

Para una mayor comprensión de la dependencia del PBG con el ángulo de incidencia en la **Figura 5.3.10** se representa λ_{\max}^2 frente a $\sin^2\theta$ (ecuación (5.1)) para cada muestra. Como se puede, ver los datos se ajustan a una recta de pendiente igual a $-(2d_{\text{hkl}})^2$ y con una intersección con el eje $y = (2d_{\text{hkl}})^2 n_{\text{avg}}^2$ para cada uno de los casos, satisfaciendo así la Ley de Bragg. A partir del ajuste de los datos se puede determinar la distancia interplanar para cada una de las muestras y a partir de la relación $d_{\text{hkl}} = 0.8165D$ se puede calcular la distancia media desde el centro de una esfera a la esfera vecina, denominada $D_{\text{ángulo}}$. A partir de estos datos experimentales también se pudo conocer el n_{avg} y de forma directa determinar la fracción de volumen ocupada por las esferas de poliestireno (**Tabla 5.4**).

Tabla 5.4. Resumen de los valores de $d_{(111)}$, n_{avg} , $D_{\text{ángulo}}$ y ϕ_{PS} calculados a partir del estudio del ángulo de incidencia de la luz (0°-30°) sobre los cristales coloidales de PS.

Lote	Muestra	PBG _t (θ=0°) (nm)	(d ₁₁₁) (nm)	n _{avg}	D _{ángulo} (nm)	φ _{PS} (%)
1	PS57	475	164	1.45	201	76
2	PS63	503	173	1.45	212	76
3	PS68	513	176	1.46	216	78
4	PS73	535	183	1.46	224	78
5	PS84	557	190	1.47	232	80
6	PS86	576	198	1.46	242	78
7	PS105	607	211	1.44	258	75
8	PS126	618	215	1.44	264	74
9	PS147	637	222	1.44	271	74
10	PS168	670	233	1.43	286	74
11	PS189	695	237	1.46	291	78
12	PS210	737	258	1.43	316	72

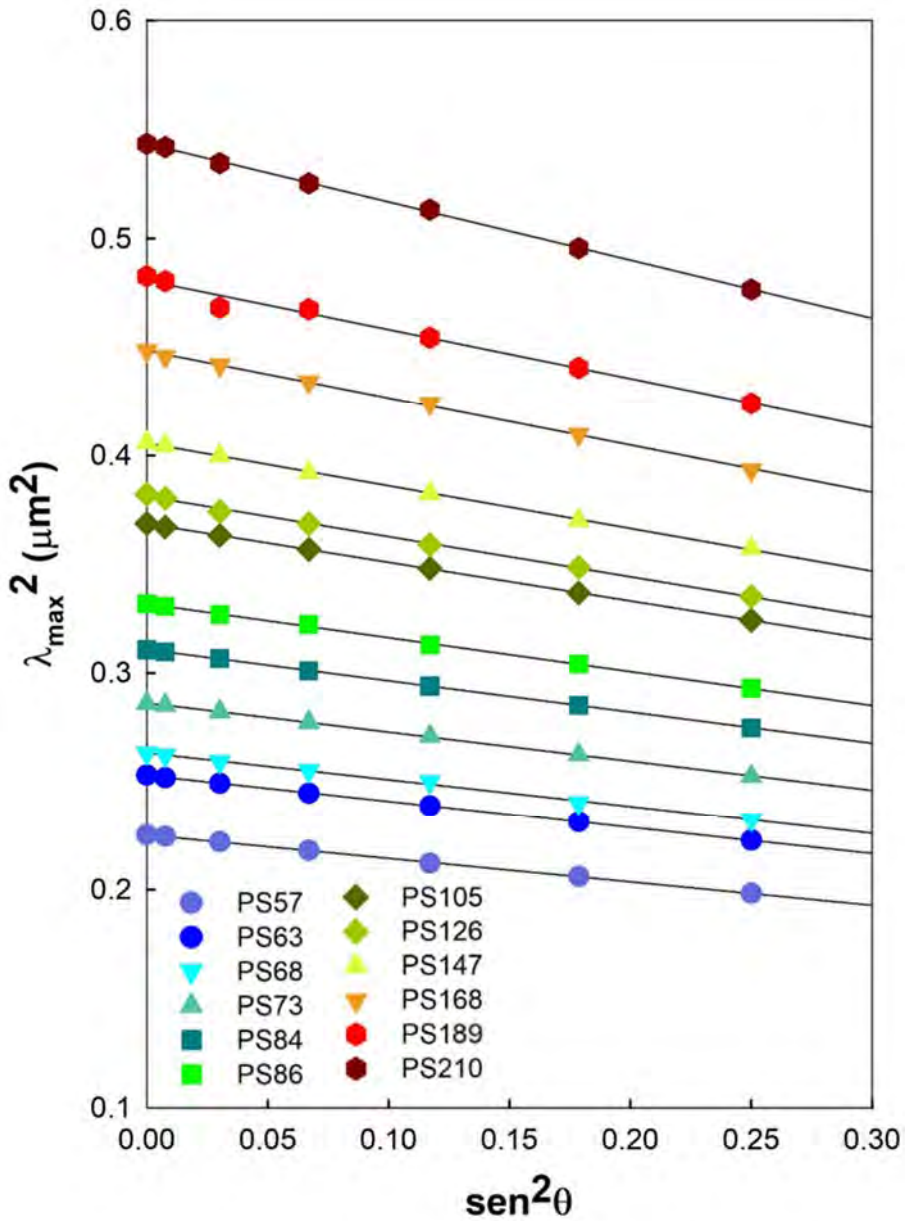


Figura 5.3.10. Representación de λ_{\max}^2 frente a $\text{sen}^2\theta$ para cada una de las doce muestras de cristales coloidales de PS. Cada punto se recogió a diferentes ángulos de incidencia con respecto a la normal a la superficie (0° - 30°) con un incremento de 5° a lo largo de la dirección [111] sobre el plano (111). Se hizo un ajuste por mínimos cuadrados para cada grupo de datos.

De acuerdo con la ecuación (5.3) también se encontró una dependencia lineal a lo largo de la dirección [111] entre la posición PBG (λ_{\max}) y el diámetro del coloide de PS ($D_{\text{ángulo}}$), como se muestra en la **Figura 5.3.11**. Los datos se ajustaron a una recta de pendiente 2.30, cercano al valor teórico de 2.35 (1.633×1.437) donde 1.437 es el índice de refracción medio (n_{avg}) (véase ecuación (5.2)). Además, en esta misma figura también se muestra el ancho de banda normalizado ($\Delta\lambda/\lambda_{\max}$), que se calculó dividiendo la anchura del pico a media altura (FWHM) por λ_{\max} ($\theta=0^\circ$). El valor de anchura a media altura $\Delta\lambda$ se obtuvo a partir de los espectros de transmitancia (**Figura 5.3.6**). Como se puede ver, el valor de ancho de banda normalizado fue prácticamente constante ~ 0.072 para todas las muestras (**Tabla 5.5**). Este comportamiento es el que cabía esperar ya que el ancho de banda del PBG es directamente proporcional al contraste del índice de refracción [23]. Por lo que se puede concluir que la fracción de volumen sólido (PS) y el índice de refracción medio no varían respecto a los diferentes diámetros de los coloides (D).

Tabla 5.5. Ancho de banda normalizado para los PS, calculados a partir de los espectros de transmitancia y a un $\theta=0^\circ$.

Lote	Muestra	PBG _t ($\theta=0^\circ$) (nm)	D _{ángulo} (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	$\Delta\lambda/\text{PBG}_t$
1	PS57	475	201	34	0.072
2	PS63	503	212	38	0.075
3	PS68	513	216	37	0.072
4	PS73	535	224	36	0.067
5	PS84	557	232	40	0.072
6	PS86	576	242	41	0.071
7	PS105	607	258	44	0.072
8	PS126	618	264	44	0.071
9	PS147	637	271	43	0.067
10	PS168	670	286	50	0.074
11	PS189	695	291	54	0.078
12	PS210	737	316	54	0.073

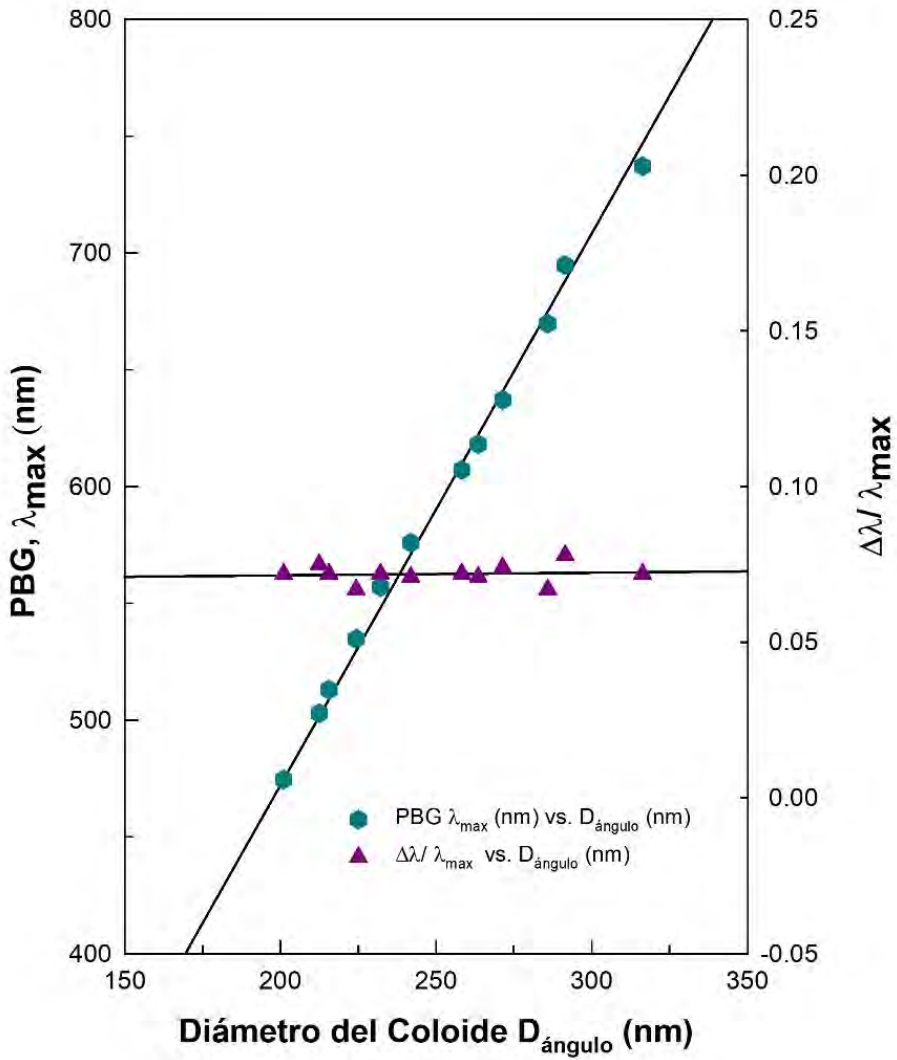


Figura 5.3.11. Representación de λ_{max} vs. $D_{\text{ángulo}}$ y $\Delta\lambda/\lambda_{\text{max}}$ vs. $D_{\text{ángulo}}$. Se muestra la dependencia lineal de la posición PBG a lo largo de la dirección [111] con el $D_{\text{ángulo}}$. El ancho de banda normalizado ($\Delta\lambda/\lambda_{\text{max}}$) del PBG permaneció constante con la variación del $D_{\text{ángulo}}$.

5.3.2. Caracterización estructural y óptica de ópalos inversos de TiO₂ (TiO₂ IOs)

216 En la **Figura 5.3.12** y **Figura 5.3.13** se recogen imágenes representativas de SEM para los TiO₂ IOs preparados. Las imágenes muestran las estructuras de los macroporos ordenadas tridimensionalmente (3DOM) de los ópalos inversos fabricados a partir de los patrones de los cristales coloidales caracterizados en el apartado 5.3.1. Todas las imágenes se tomaron a 100000x aumentos y como se puede observar presentan un ordenamiento *fcc* de esferas de aire envueltas en TiO₂.

En la **Figura 5.3.14** y **Figura 5.3.15** se muestran imágenes de SEM representativas para la muestra PS63 y PS147, respectivamente, a diferentes aumentos. En la **Figura 5.3.14.A**, **Figura 5.3.14.B**, **Figura 5.3.15.A** y **Figura 5.3.15.B**, se pueden observar fracturas en las capas de cristal fotónico como resultado de la retracción que sufre la estructura durante el proceso de calcinación durante el cual tiene lugar la eliminación de las esferas de PS. Las imágenes de la **Figura 5.3.15.E** y **Figura 5.3.15.F** aportan información representativa sobre el espesor de capa del cristal fotónico fabricado.

Al igual que en la caracterización de los ópalos artificiales, los diámetros de los macroporos también se determinaron a través de las imágenes de SEM (D_{SEM}), calculados desde el centro de una esfera vacía al centro de la esfera vacía vecina (centro a centro), los valores se presentan más adelante. Para cada ópalo inverso preparado los diámetros de las esferas fueron aproximadamente entre un 10% y un 20% menor que los diámetros de las esferas de los patrones correspondientes. Se han reportado resultados similares en trabajos previos para ópalos inversos preparados a partir de poliestireno [24]. A pesar de la reducción de los parámetros de red, los ópalos inversos han presentado un alto grado de ordenación.

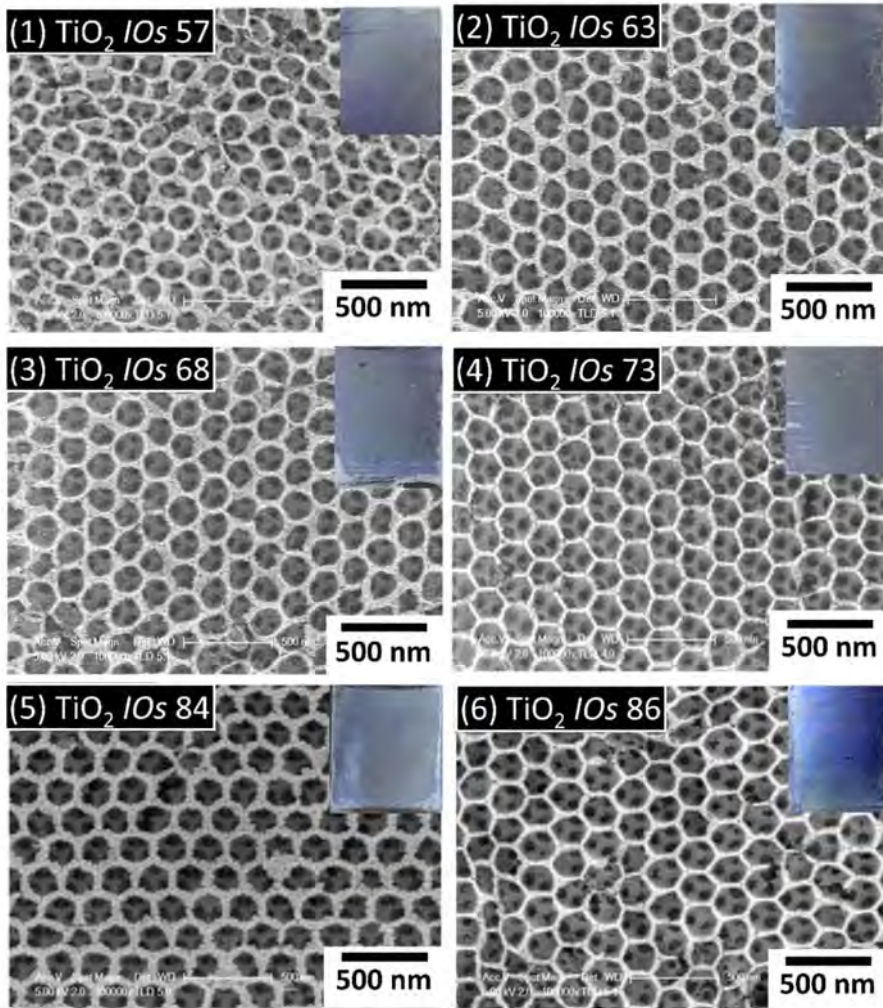


Figura 5.3.12. Imágenes de SEM representativas de los TiO_2 IOs (PS57-PS86). Las imágenes se registraron a 100000x aumentos. Las imágenes insertadas corresponden a una fotografía de los ópalos inversos de TiO_2 , tomadas con un ángulo de incidencia respecto a la normal a la superficie de $\theta = 0^\circ$.

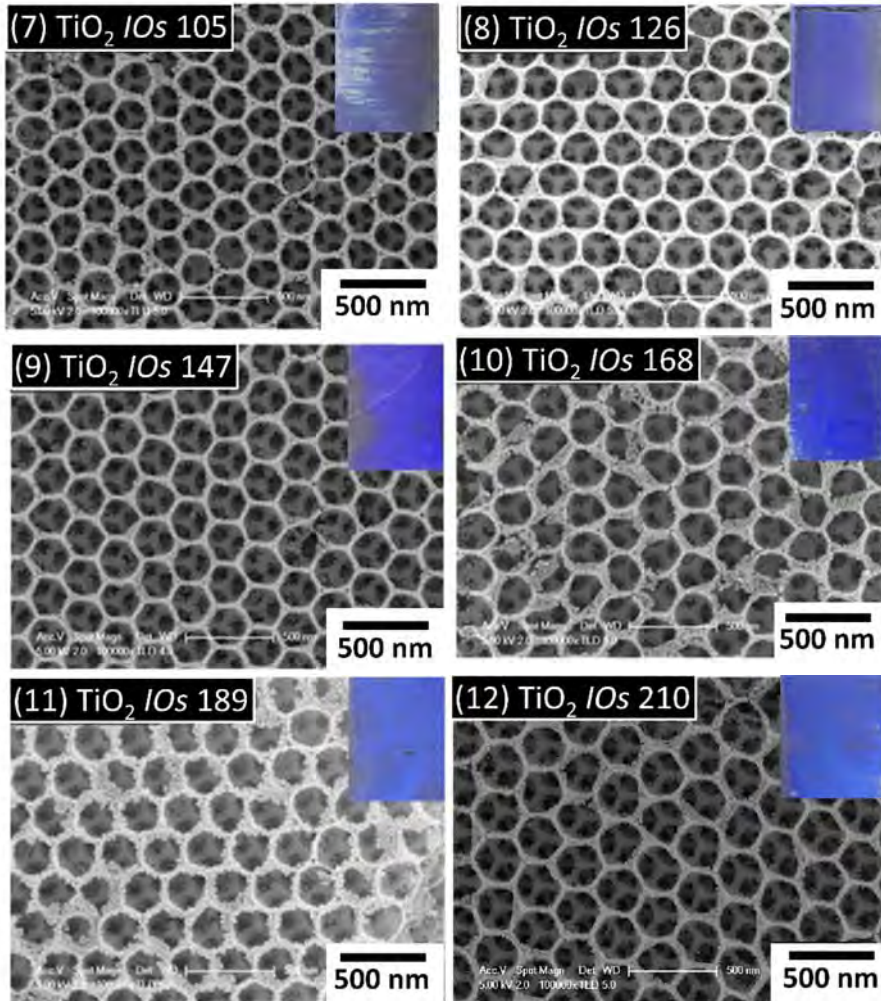


Figura 5.3.13. Imágenes de SEM representativas de los TiO_2 IOs (PS105-PS210). Las imágenes se registraron a 100000x aumentos. Las imágenes insertadas corresponden a una fotografía de los ópalos inversos de TiO_2 , tomadas con un ángulo de incidencia respecto a la normal a la superficie de $\theta = 0^\circ$.

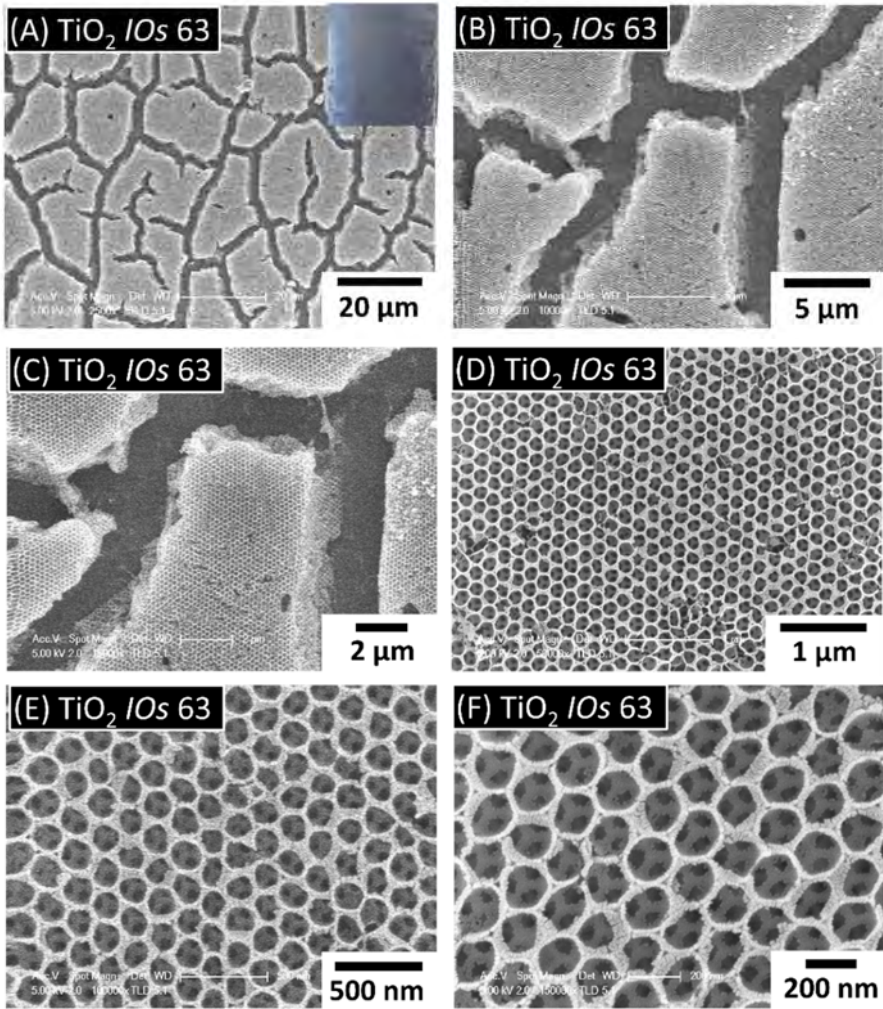


Figura 5.3.14. Imágenes de SEM representativas de los TiO_2 IOs 63. (A) Imagen tomada a 2500x aumentos. (B) Imagen tomada a 10000x aumentos. (C) Imagen tomada a 15000x aumentos. (D) Imagen tomada a 50000x aumentos. (E) Imagen tomada a 100000x aumentos. (F) Imagen tomada a 150000x aumentos.

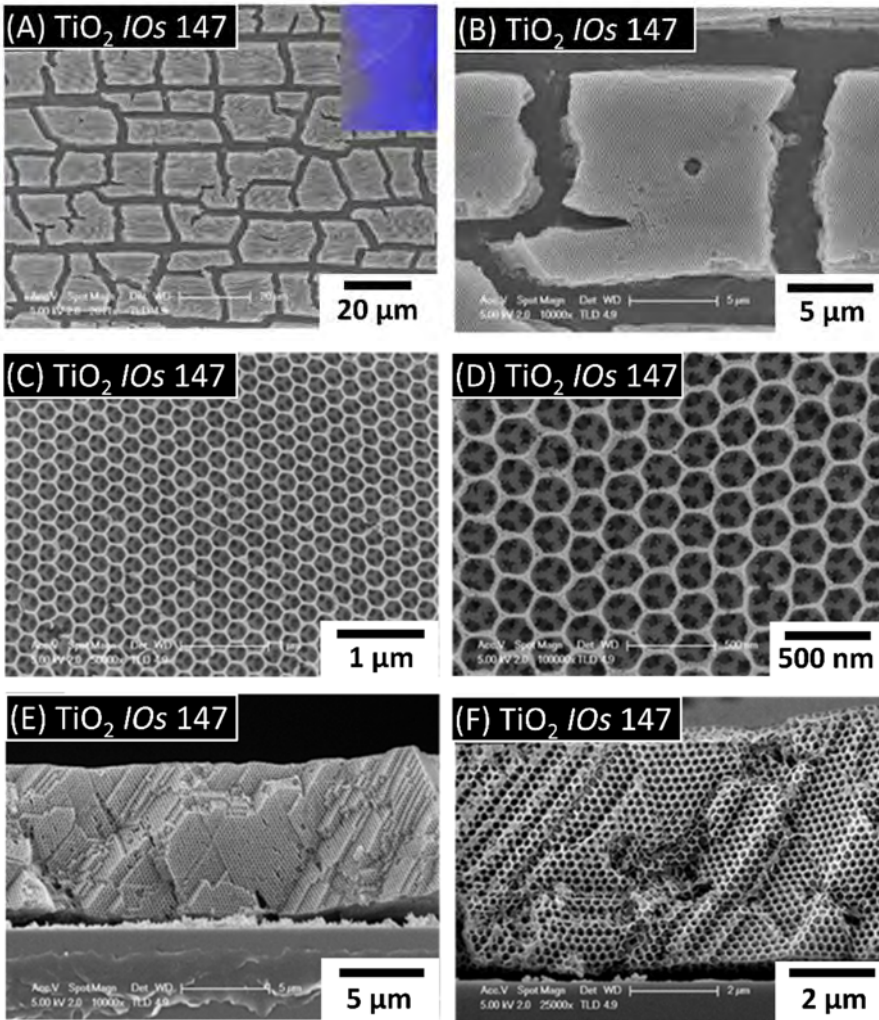


Figura 5.3.15. Imágenes de SEM representativas de los TiO_2 IOs 147. (A) Imagen tomada a 2000x aumentos. (B) Imagen tomada a 10000x aumentos. (C) Imagen tomada a 50000x aumentos. (D) Imagen tomada a 100000x aumentos. (E) Imagen tomada a 10000x aumentos. (F) Imagen tomada a 25000x aumentos.

En la **Figura 5.3.16** y la **Figura 5.3.17** se muestran los espectros de reflectancia y transmitancia, respectivamente, obtenidos para las muestras de ópalos inversos fabricados, recogidos en aire ($n_{\text{aire}} = 1.0$), con una ángulo de incidencia $\theta=0^\circ$ sobre los planos (111) y a lo largo de la dirección [111]. En la **Figura 5.3.16** se puede observar que cada espectro presenta un máximo local (modo reflectancia) y en la **Figura 5.3.17** cada espectro presenta un mínimo local (modo transmitancia) que pueden atribuirse al PBG de primer orden de difracción. Los valores obtenidos para cada muestra se recogen en la **Tabla 5.6** y, como cabía esperar, los valores de los PBG aumentaron con el incremento de los diámetros de los coloides (D_{SEM}), de acuerdo con la Ley de Bragg modificada. No se registraron valores de PBG en los espectros de transmitancia (picos mínimos) para las muestras TiO₂ /Os 57, TiO₂ /Os 63, TiO₂ /Os 68, y TiO₂ /Os 73 debido a la proximidad de los valores de anchos de banda prohibidas al límite de detección del equipo empleado.

Tabla 5.6. Resumen de las propiedades ópticas y física de los TiO₂ /Os. recogidos con un ángulo de incidencia $\theta=0^\circ$ con respecto a la normal a la superficie, a lo largo de la dirección [111] en aire.

Lote	Muestra	PBG _r ($\theta=0^\circ$) (nm)	PBG _t ($\theta=0^\circ$) (nm)
1	TiO ₂ /Os 57	328	-
2	TiO ₂ /Os 63	342	-
3	TiO ₂ /Os 68	347	-
4	TiO ₂ /Os 73	354	-
5	TiO ₂ /Os 84	363	365
6	TiO ₂ /Os 86	377	380
7	TiO ₂ /Os 105	392	392
8	TiO ₂ /Os 126	402	404
9	TiO ₂ /Os 147	413	412
10	TiO ₂ /Os 168	432	434
11	TiO ₂ /Os 189	455	459
12	TiO ₂ /Os 210	470	476

Si se comparan los valores recogidos en la **Tabla 5.3** (ópalos) con los valores de la **Tabla 5.6** (ópalos inversos) se puede ver que las posiciones de los PBG para los ópalos inversos se desplazaron ~35% hacia longitudes de onda menores con

respecto a los PBG obtenidos para los patrones de PS. Esto se debe a la retracción que sufre la estructura de PS.

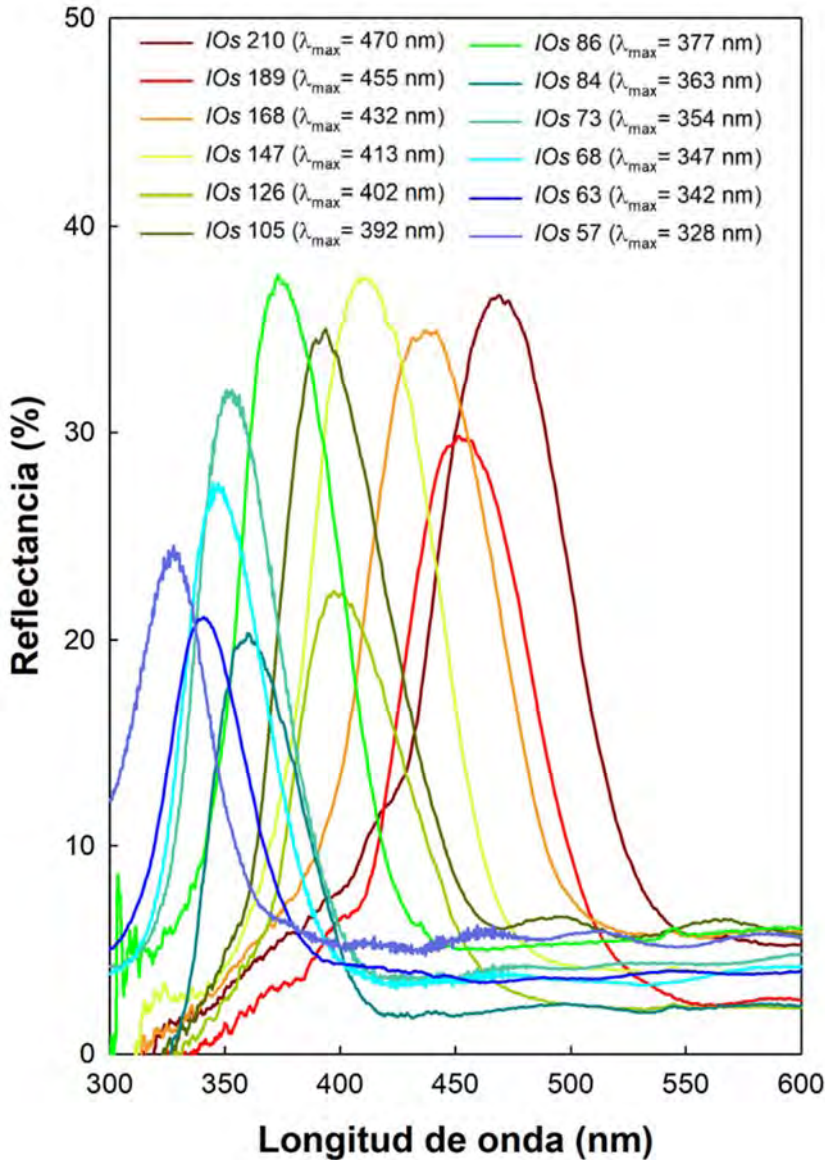


Figura 5.3.16. Espectros de reflectancia UV-Vis que muestran la posición del PBG recogidos con un ángulo de incidencia $\theta=0^\circ$ a lo largo de la dirección [111] en aire para los diferentes TiO₂ IOs. Desde la izquierda IOs 57 (ópalos inversos de menor tamaño) hacia la derecha IOs 210 (ópalos inversos de mayor tamaño).

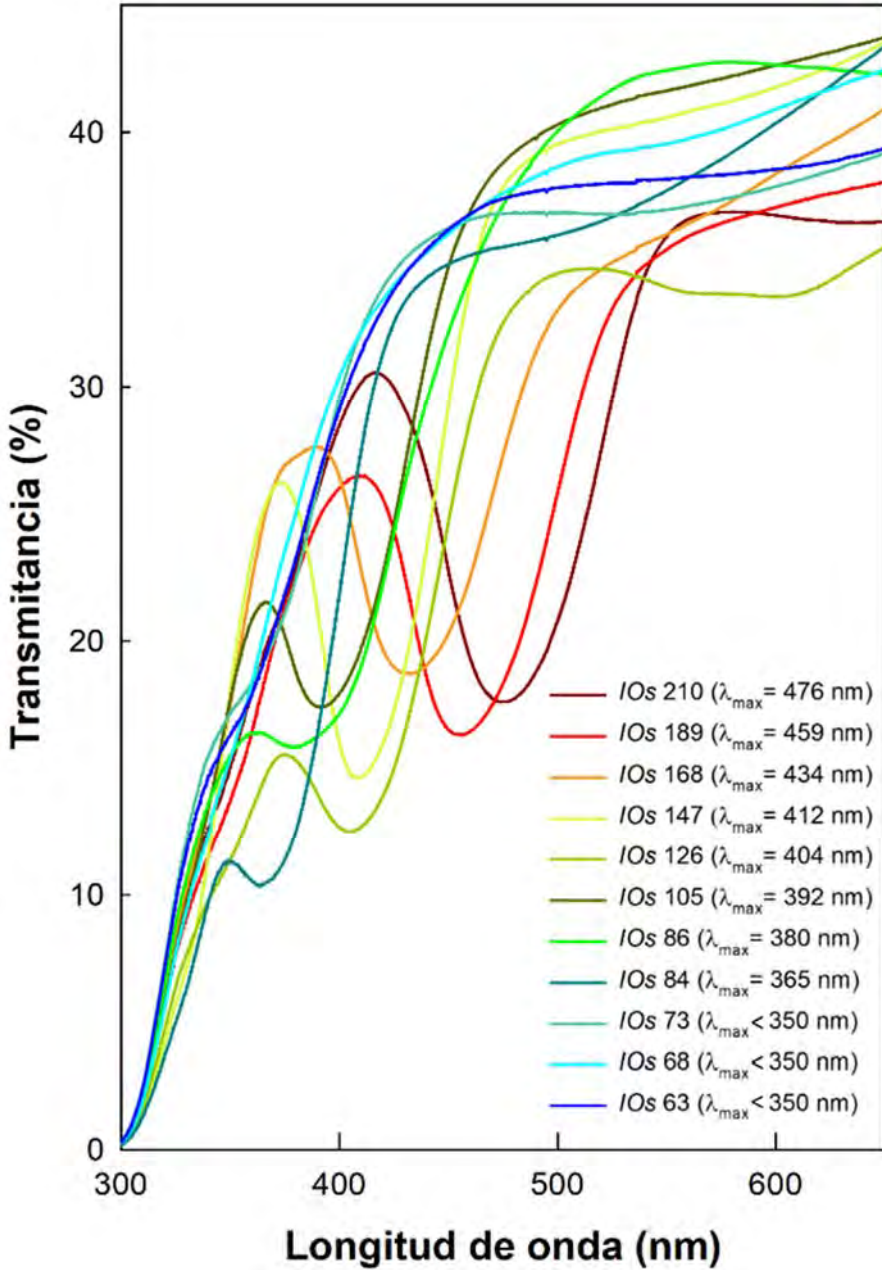


Figura 5.3.17. Espectros de transmittancia UV-Vis que muestran la posición del PBG recogidos con un ángulo de incidencia $\theta=0^\circ$ a lo largo de la dirección [111] en aire para los TiO₂ IOs. Desde la izquierda IOs 63 (ópalos inversos de menor tamaño) hacia la derecha IOs 210 (ópalos inversos de mayor tamaño).

En las **Figura 5.3.18** y **Figura 5.3.19** se recogen los espectros obtenidos para las muestras TiO₂ /Os 210, TiO₂ /Os 189, TiO₂ /Os 168, TiO₂ /Os 147, TiO₂ /Os 126 y TiO₂ /Os 105, con una variación de θ de 5° desde 0° hasta 30°. Se puede observar el mismo comportamiento que en los cristales coloidales de PS, es decir, el desplazamiento del PBG hacia longitudes onda menores a medida que se incrementa el valor del ángulo de incidencia, θ , con respecto a la normal a la superficie del ópalo inverso sobre el plano (111). Se realizaron los mismos estudios para el resto de muestras, TiO₂ /Os 86, TiO₂ /Os 84, TiO₂ /Os 73, TiO₂ /Os 68, TiO₂ /Os 63 y TiO₂ /Os 57, sin embargo, el límite de detección del equipo no permitió obtener unos espectros en los que se pudiese observar un mínimo relativo (PBG) a medida que se incrementó el ángulo de incidencia. En la **Figura 5.3.17** ya se puede intuir la dificultad para encontrar un mínimo relativo correspondiente al PBG de los ópalos inversos, con valores inferiores a 380 nm. Por lo tanto, a la hora de analizar la dependencia del PBG con el ángulo de incidencia a lo largo de la dirección [111] en los ópalos inversos de TiO₂ se utilizaron los datos experimentales de las muestras TiO₂ /Os 210, TiO₂ /Os 189, TiO₂ /Os 168, TiO₂ /Os 147, TiO₂ /Os 126 y TiO₂ /Os 105.

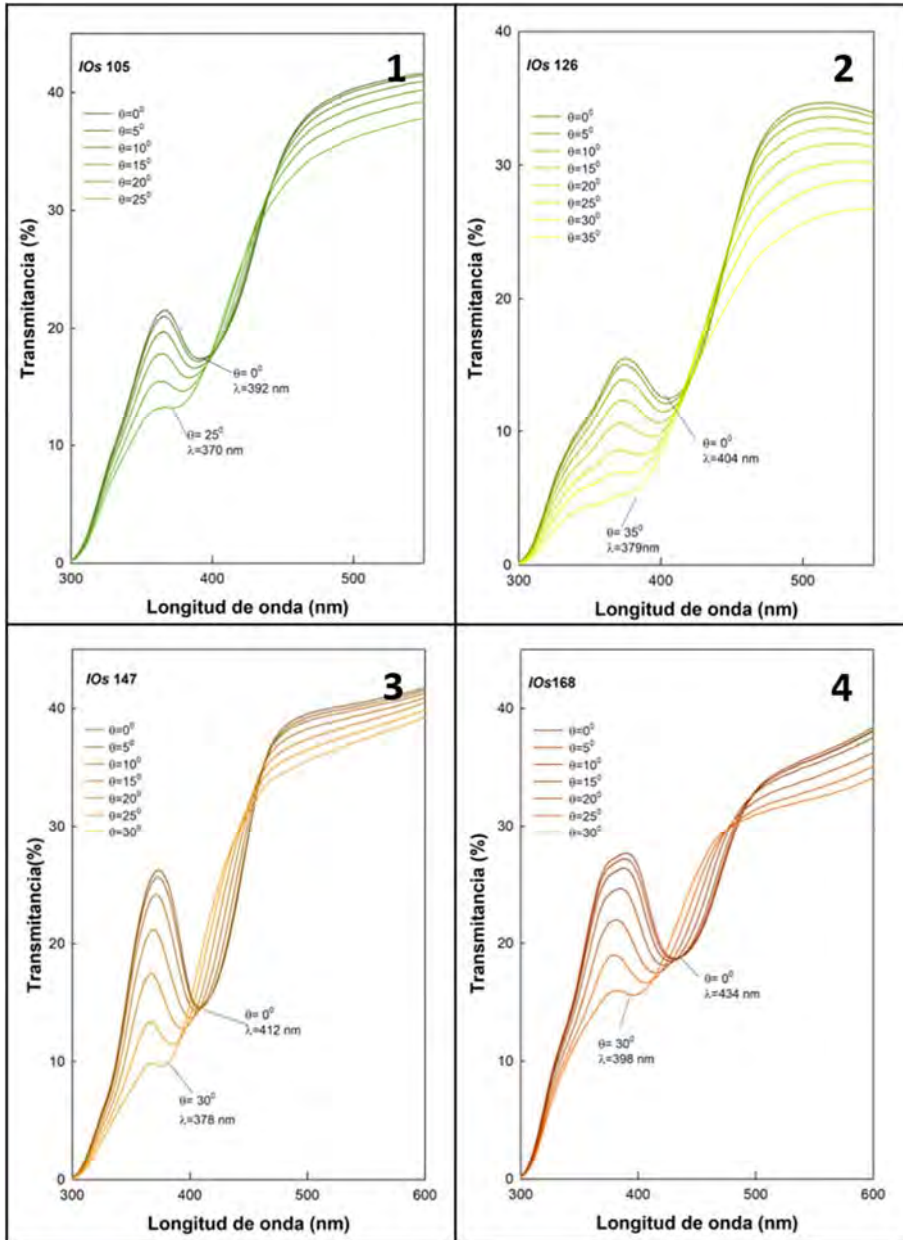


Figura 5.3.18. Espectros de transmitancia UV-vis de los TiO₂ IOs recogidos a diferentes ángulos de incidencia con respecto a la normal a la superficie de la muestra, sobre los planos (111). (1) TiO₂ IOs 105, (2) TiO₂ IOs 126, (3) TiO₂ IOs 147 (4) TiO₂ IOs 168.

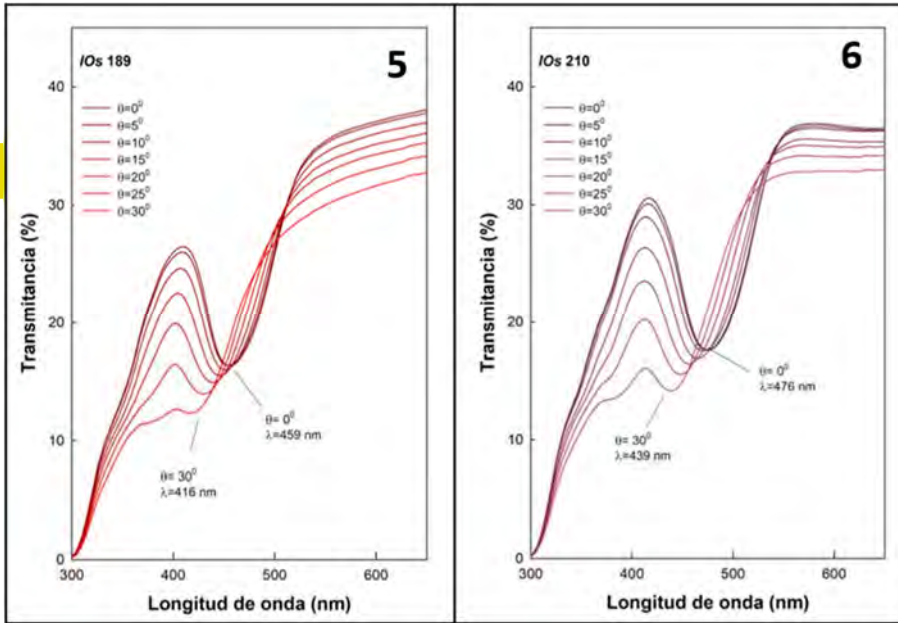


Figura 5.3.19. Espectros de transmitancia UV-vis de los TiO₂ IOs recogidos a diferentes ángulos de incidencia con respecto a la normal a la superficie de la muestra, sobre los planos (111). (5) TiO₂ IOs 189, (6) TiO₂ IOs 210.

De acuerdo a la ecuación (5.3) en la **Figura 5.3.20** se representa λ_{\max}^2 frente a $\text{sen}^2\theta$, para cada muestra donde la pendiente = $-1.633^2 D^2$, y la intercepción con el eje y = $1.633^2 D^2 n_{\text{avg}}^2$, donde D corresponde con $D_{\text{ángulo}}$. A partir de esta relación se puede determinar también n_{avg} cuyo valor varía entre 1.20-1.29, y directamente se puede determinar la fracción de volumen ocupada por el TiO₂ (Φ_{TiO_2}), cuyos valores están entre 13%-19%, lejos del valor teórico del 26% que corresponde a un empaquetamiento fcc ideal y para un índice de refracción del TiO₂ de 2.3. Cabe mencionar que la variación en la fracción sólida de TiO₂ resultante de los ópalos inversos depende de las condiciones de infiltración y calcinación. Todos los parámetros calculados se recogen en la **Tabla 5.7** donde se puede observar que los valores de los diámetros obtenidos por SEM fueron ligeramente superiores a los determinados a partir de los estudios de transmitancia, lo cual puede ser debido a la variabilidad del valor de fracción de sólido (TiO₂) entre las diferentes muestras.

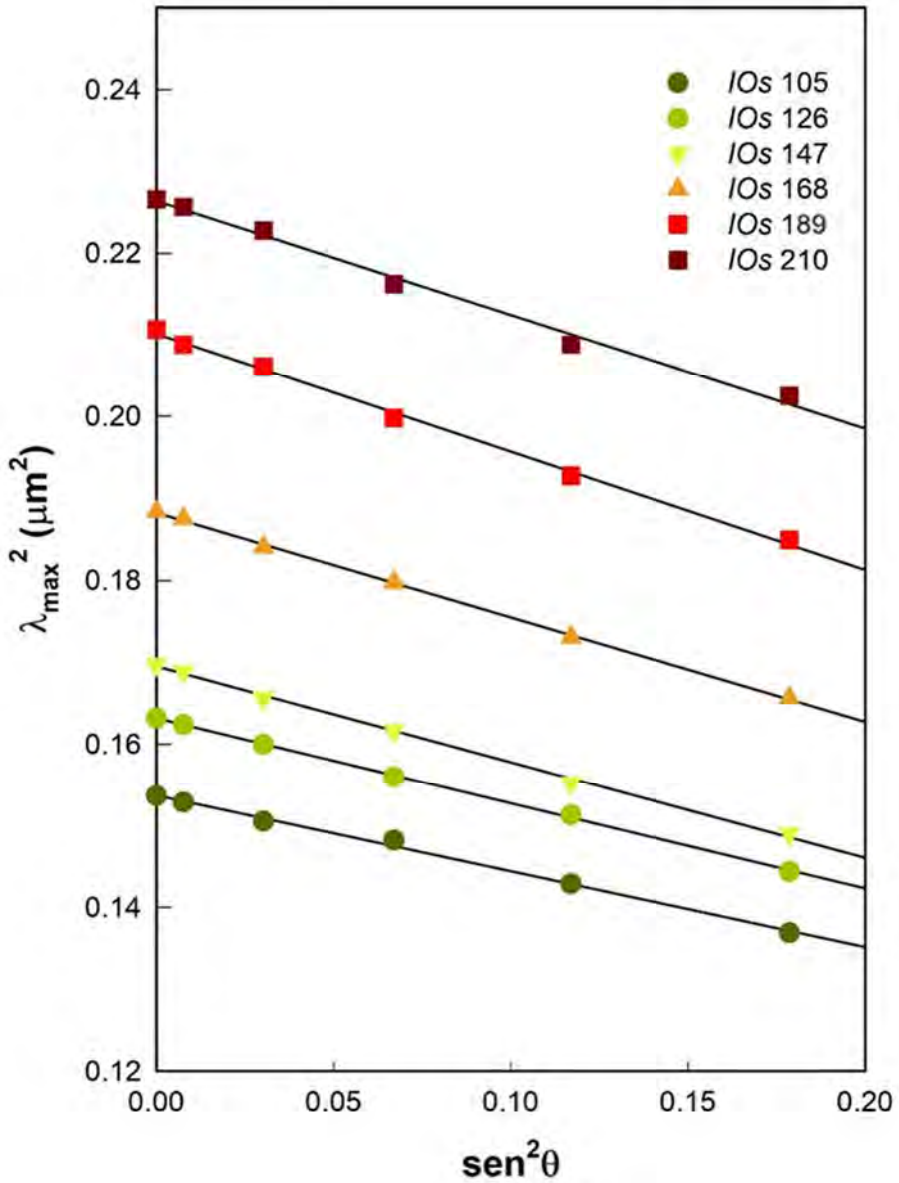


Figura 5.3.20. Representación de λ_{max}^2 frente a $\text{sen}^2\theta$ para seis muestras diferentes de TiO_2 IOs. Cada punto se recogió a diferentes ángulos de incidencia con respecto a la normal a la superficie (0° - 25°) con un incremento de 5° , a lo largo de la dirección [111] sobre el plano (111). Se hizo un ajuste por mínimos cuadrados para cada grupo de datos.

Tabla 5.7. Resumen de los valores n_{avg} , $D_{\text{ángulo}}$ para los TiO₂ IOs.

Lote	Muestra	PBG _t ($\theta=0^\circ$) (nm)	D_{SEM}^a (nm)	$D_{\text{ángulo}}$ (nm)	n_{avg}	Φ_{TiO_2} (%)
1	TiO ₂ IOs 57	-	172	-	-	-
2	TiO ₂ IOs 63	-	185	-	-	-
3	TiO ₂ IOs 68	-	188	-	-	-
4	TiO ₂ IOs 73	353	197	-	-	-
5	TiO ₂ IOs 84	365	201	-	-	-
6	TiO ₂ IOs 86	380	207	-	-	-
7	TiO ₂ IOs 105	392	221	187	1.29	19
8	TiO ₂ IOs 126	404	226	198	1.25	17
9	TiO ₂ IOs 147	412	233	210	1.20	14
10	TiO ₂ IOs 168	434	238	219	1.21	13
11	TiO ₂ IOs 189	459	251	233	1.21	14
12	TiO ₂ IOs 210	476	267	229	1.27	18

^a Medidos directamente de las imágenes del SEM.

La dependencia lineal de la posición del PBG con la distancia del centro de una esfera a la esfera vecina (D_{SEM}) como se puede ver en la **Figura 5.3.21** presenta un ajuste relativamente bueno ($r^2= 0.986$), siendo 1.59 el valor de la pendiente. Con respecto al ancho de banda normalizado ($\Delta\lambda/\lambda_{max}$), este permaneció relativamente constante (~ 0.120), teniendo en cuenta la influencia de los procesos de infiltración y posterior calcinación. En la

Tabla 5.8 se recogen los valores de estos parámetros para cada muestra, el ancho de la banda supone un incremento $\sim 40\%$ con respecto a los valores obtenidos para los patrones de PS. Este incremento en el ancho de la banda del PBG es debido al mayor contraste de la constante dieléctrica ($\sim 2.2-2.5$) en las estructuras de los ópalos inversos relativo a los cristales coloidales de PS (1.59) [13].

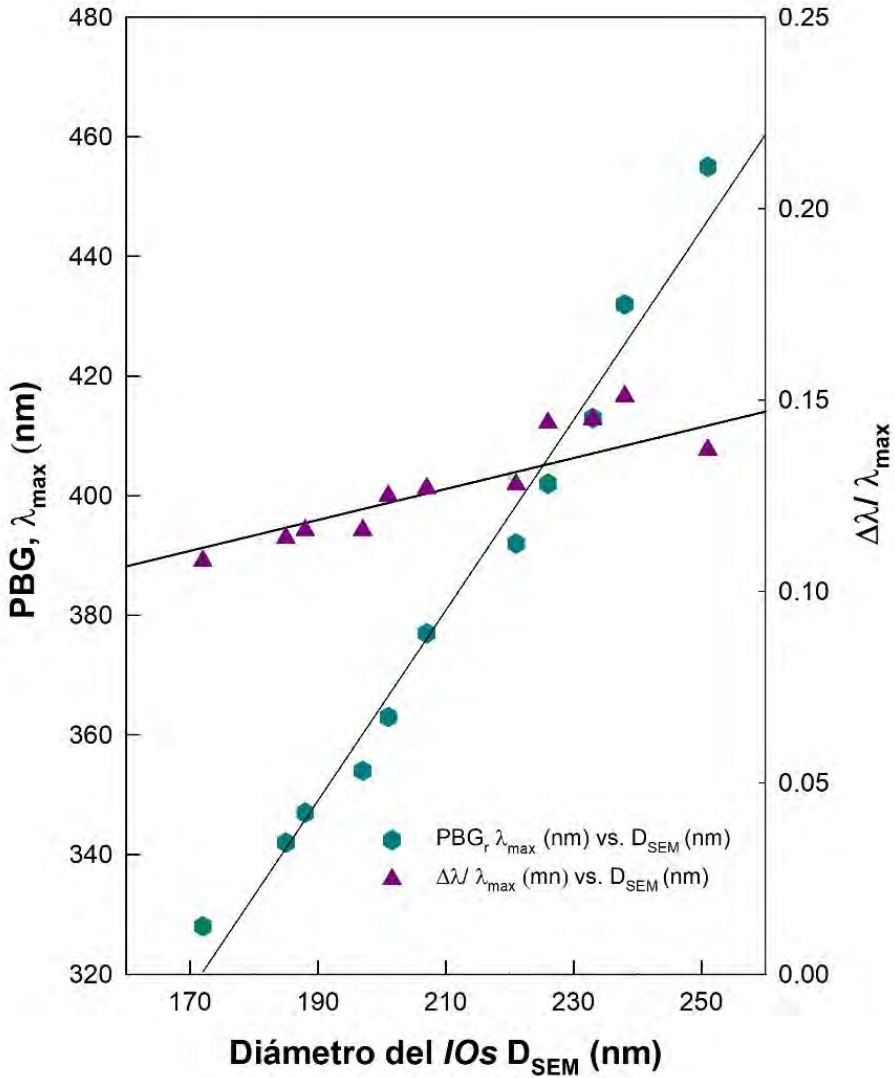


Figura 5.3.21. Representación de λ_{max} vs. D_{SEM} y $\Delta\lambda/\lambda_{max}$ vs. D_{SEM} . Se muestra la dependencia lineal de la posición PBG a lo largo de la dirección [111] con el D_{SEM} . El ancho de banda normalizado ($\Delta\lambda/\lambda_{max}$) del PBG permaneció prácticamente constante, a pesar de la variación del D_{SEM} .

Tabla 5.8. Ancho de banda normalizado para los TiO₂ /Os calculado a partir de los espectros de reflectancia con $\theta=0^\circ$.

Lote	Muestra	PBG _r ($\theta=0^\circ$) (nm)	D _{SEM} (nm)	$\Delta\lambda$	$\Delta\lambda/\text{PBG}_r$
1	TiO ₂ /Os 57	328	172	35	0.108
2	TiO ₂ /Os 63	342	185	39	0.114
3	TiO ₂ /Os 68	347	188	40	0.116
4	TiO ₂ /Os 73	354	197	41	0.116
5	TiO ₂ /Os 84	363	201	45	0.125
6	TiO ₂ /Os 86	377	207	48	0.127
7	TiO ₂ /Os 105	392	221	50	0.128
8	TiO ₂ /Os 126	402	226	58	0.144
9	TiO ₂ /Os 147	413	233	60	0.145
10	TiO ₂ /Os 168	432	238	65	0.151
11	TiO ₂ /Os 189	455	251	62	0.137
12	TiO ₂ /Os 210	470	267	64	0.137

5.4. Conclusiones

La fabricación de ópalos inversos de TiO₂ con fines fotocatalíticos a partir de cristales coloidales se presenta como una alternativa novedosa, con un bajo coste asociado. Para lograr las estructuras de ópalos inversos de TiO₂ de interés se han sintetizado doce familias de coloides monodispersos de esferas de poliestireno con terminaciones ácidas (PS-COOH) de diferentes diámetros, en el rango de 200-320 nm, para dar lugar a la posterior formación de cristales fotónicos con un PBG a lo largo de la dirección [111] en el rango visible (470-740 nm). Los coloides se han preparado mediante la polimerización en emulsión de radicales libres de surfactante de estireno y ácido metacrílico. Se ha realizado una deposición vertical de las esferas coloidales mediante flujo controlado a través de calentamiento conductivo, dando lugar a la formación de capas delgadas de cristales coloidales sobre sustratos de vidrio. La cristalización de los coloides tiene lugar mediante un ordenamiento cúbico centrado en las caras (*fcc*) con planos (111) expuestos preferentemente.

La disposición cúbica compacta de los coloides observada para cada una de las muestras mediante SEM sugiere un alto grado de ordenamiento tridimensional. Los espectros obtenidos mediante espectroscopia Uv-vis tanto de transmitancia

como reflectancia, han permitido calcular diferentes parámetros tales como la distancia interplanar ($d_{(111)}$) o n_{avg} que han puesto de manifiesto la concordancia entre los valores experimentales y la Ley de Bragg modificada. Los cristales coloidales de PS fabricados han mostrado una uniformidad y periodicidad estructural adecuada para ser empleados como patrones de sacrificio y posteriormente obtener los ópalos inversos de TiO₂.

Las estructuras de ópalos inversos de TiO₂ fabricados presentan un PBG a lo largo de la dirección [111] correspondiente a longitudes de onda en la región visible e UV cercano. Las propiedades estructurales y ópticas de los ópalos inversos se han caracterizado en detalle utilizando técnicas de SEM y espectroscopia UV-Visible. Las propiedades ópticas de los ópalos inversos de TiO₂ con respecto al D en los planos de *fcc* (111) obedecen a la expresión de la ley de Bragg modificada. La caracterización llevada a cabo ha permitido conocer cuáles de las familias de suspensiones coloidales sintetizadas son las más adecuadas para desarrollar estructuras fotocatalíticas. Las muestras seleccionadas serán TiO₂ IOs 84, TiO₂ IOs 73, TiO₂ IOs 68, TiO₂ IOs 63 cuyos bordes derechos "*red egde*" de su PBG coinciden con el EBG del TiO₂ (~380-410 nm) y la estructura TiO₂ IOs 210 cuyo borde izquierdo "*blue egde*" de su PBG coincide con el EBG del TiO₂ y su borde derecho coincide con el LSPR de las NPs Au empleadas en esta tesis (véase apartado 2.3.1 Capítulo 2).

5.5. Bibliografía

- [1] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D.W. Bahnemann, Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials, Chem. Rev., 114, **2014**, 9919–9986.
- [2] X. Zheng, S. Meng, J. Chen, J. Wang, J. Xian, Y. Shao, X. Fu, D. Li, Titanium Dioxide Photonic Crystals with Enhanced Photocatalytic Activity: Matching Photonic Band Gaps of TiO₂ to the Absorption Peaks of Dyes, J. Phys. Chem. C, 117, **2013**, 21263–21273.
- [3] D.D. Dionysiou, New Insights into the Mechanism of Visible Light Photocatalysis, J. Phys. Chem. Lett., 5, **2014**, 2543–2554.

- 232
- [4] Y.N. Zhang, W. Huang, Y. Zhang, B. Tang, H. Xiao, G. Zhao, Fabrication and enhanced visible-light photoelectrochemical performance of periodic hierarchical 3D Ti-Fe-O structure, *Mater. Lett.*, 168, **2016**, 24–27.
 - [5] V. Likodimos, A. Chrysi, M. Calamiotou, C. Fernández-Rodríguez, J.M. Dõ Na-Rodríguez, D.D. Dionysiou, P. Falaras, Microstructure and charge trapping assessment in highly reactive mixed phase TiO₂ photocatalysts, *Appl. Catal. B Environ.*, 192, **2016**, 242–252.
 - [6] E. Yablonovitch, Inhibited Spontaneous Emission in Solid State Physics and Electronics, *Phys. Rev. Lett.*, 58, **1987**, 2059–2062.
 - [7] G. Collins, E. Armstrong, D. McNulty, S. O'Hanlon, H. Geaney, C. O'Dwyer, 2D and 3D photonic crystal materials for photocatalysis and electrochemical energy storage and conversion, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 17, **2016**, 563–582.
 - [8] O. Deparis, S.R. Mouchet, B.-L. Su, Light harvesting in photonic crystals revisited: why do slow photons at the blue edge enhance absorption?, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, **2015**, 30525–30532.
 - [9] H. Zhao, Z. Hu, J. Liu, Y. Li, M. Wu, G. Van Tendeloo, B.L. Su, Blue-edge slow photons promoting visible-light hydrogen production on gradient ternary 3DOM TiO₂-Au-CdS photonic crystals, *Nano Energy*, 47, **2018**, 266–274.
 - [10] J.I.L. Chen, G. Von Freymann, S.Y. Choi, V. Kitaev, G.A. Ozin, Amplified photochemistry with slow photons, *Adv. Mater.*, 18, **2006**, 1915–1919.
 - [11] J. Parmar, S. Jang, L. Soler, D.-P. Kim, S. Sánchez, Nano-photocatalysts in microfluidics, energy conversion and environmental applications, *Lab Chip*, 15, **2015**, 2352–2356.
 - [12] G.I.N. Waterhouse, A.K. Wahab, M. Al-Oufi, V. Jovic, D.H. Anjum, D. Sun-Waterhouse, J. Llorca, H. Idriss, Hydrogen production by tuning the photonic band gap with the electronic band gap of TiO₂, *Sci. Rep.*, 3, **2013**, 2849–2853.

- [13] V. Jovic, H. Idriss, G.I.N. Waterhouse, Slow photon amplification of gas-phase ethanol photo-oxidation in titania inverse opal photonic crystals, *Chem. Phys.*, 479, **2016**, 109–121.
- [14] J.I.L. Chen, G.A. Ozin, Heterogeneous photocatalysis with inverse titania opals: probing structural and photonic effects, *J. Mater. Chem.*, 19, **2009**, 2675–2678.
- [15] J.I.L. Chen, G. Von Freymann, S.Y. Choi, V. Kitaev, G.A. Ozin, Slow photons in the fast lane in chemistry, *J. Mater. Chem.*, 18, **2008**, 369–373.
- [16] F. Li, Y.N. Wu, W. Zhu, J. Cui, C.A. Tao, C. Lin, P.M. Hannam, G. Li, Metal-organic frameworks with a three-dimensional ordered macroporous structure: Dynamic photonic materials, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 50, **2011**, 12518–12522.
- [17] Z. Zhou, X.S. Zhao, Flow-Controlled Vertical Deposition Method for the Fabrication of Photonic Crystals, *Langmuir*, 20, **2004**, 1524–1526.
- [18] Z. Zhou, X.S. Zhao, Opal and inverse opal fabricated with a flow-controlled vertical deposition method, *Langmuir*, 21, **2005**, 4717–4723.
- [19] N.D. Denkov, O.D. Velev, P.A. Kralchevsky, I.B. Ivanov, Mechanism of Formation of Two-Dimensional Crystals from Latex Particles on Substrates, *Langmuir*, 8, **1992**, 3183–3190.
- [20] S. Wong, V. Kitaev, G.A. Ozin, Colloidal Crystal Films: Advances in Universality and Perfection, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, **2003**, 15589–15598.
- [21] G.I.N. Waterhouse, M.R. Waterland, Opal and inverse opal photonic crystals: Fabrication and characterization, *Polyhedron*, 26, **2007**, 356–368.
- [22] T. Maka, Thin film opal photonic crystals, Tesis doctoral, Bergischen Universität Wuppertal, **2004**.
- [23] R.J. Spry, D.J. Kosan, Theoretical Analysis of the Crystalline Colloidal Array Filter., *Appl. Spectrosc.*, 40, **1986**, 782–784.

- [24] G. Subramania, R. Biswas, K. Constant, M.M. Sigalas, K.M. Ho, Structural characterization of thin film photonic crystals, *Phys. Rev. B*, 63, **2001**, 235111–235118.

6.

**Producción fotocatalítica
de H₂ sobre capas
delgadas de TiO₂ /Os y
Au/TiO₂ /Os**

6.1. Introducción

236

Como ya se ha puesto de manifiesto en la introducción de esta tesis, los materiales semiconductores macroporosos ordenados tridimensionalmente (3DOM), como son los cristales fotónicos, han recibido mucha atención en el campo de la fotocatalisis, y así lo recoge Likodimos en la revisión bibliográfica que ha publicado recientemente [1]. Como se puede ver en la literatura, desde que Ozin y sus colaboradores publicaron el primer estudio detallado sobre el efecto del “*slow photon*” para una reacción fotocatalítica en el 2006 [2], son numerosos los trabajos que ponen de manifiesto que la estructura periódica de los materiales 3DOM muestra un efecto en la reducción de la velocidad de propagación de la luz que afecta de manera positiva al proceso de fotocatalisis. Cabe recordar que dicha reducción de la velocidad de propagación mejora la interacción fotón-materia, lo que incrementa la eficiencia de conversión de la energía lumínica que incide sobre el semiconductor [3–5]. Además, el diseño racional de estas estructuras 3DOM ha hecho posible lograr un mayor aprovechamiento de los fotones procedentes del rango visible del espectro solar [1,6].

Existen numerosos ejemplos de materiales semiconductores 3DOM que han sido empleados como fotocatalizadores para la descomposición de contaminantes ambientales, entre los que destacan el Bi₂WO₆ [7] o SnO₂ [8,9], siendo el TiO₂ [10–19] el que despierta un mayor interés, por razones que con anterioridad ya han sido descritas en este documento. Sin embargo, existen muy pocos ejemplos de semiconductores utilizados en la separación fotocatalítica o fotoelectroquímica del agua o el fotorreformado de alcoholes para la generación de H₂ [20–26]. Dentro de este campo cabe destacar el estudio publicado en este grupo en el año 2013 en colaboración con la Universidad de Auckland (Nueva Zelanda) y de la Universidad King Abdullah de Ciencia y Tecnología (Arabia Saudí) [27], principal motivación para desarrollar el trabajo que aquí se describe.

Casi la totalidad de los estudios realizados hasta ahora han sido llevados a cabo en reactores tipo *slurry*, en fase líquida y operando de manera discontinua, donde

generalmente los cristales fotónicos en polvo se encuentran dispersos en la solución. Sin embargo, y como han puesto de manifiesto Jovic *et al.* [24], los sólidos con una estructura 3DOM exponen una alta proporción de planos *fcc* (111), aunque durante los estudios fotocatalíticos solo una pequeña fracción de estos planos se irradiarán realmente a lo largo de la dirección [111], con un ángulo de incidencia igual a 0° con respecto a la normal a la superficie de la muestra. La mayoría de los planos (111) serán irradiados en algún otro ángulo con respecto a la dirección [111], y así el PBG se desplazará. Dado que el efecto del *slow photon* depende del solapamiento del borde del ancho de banda prohibida y el borde de absorción del TiO₂ (para este caso de estudio), es razonable suponer que cualquier mejora hacia la reducción de la velocidad de propagación de la luz se perderá cuando el ángulo de incidencia se incremente con respecto a la dirección [111].

Por todo lo descrito, la motivación de este Capítulo es estudiar la producción fotocatalítica de H₂ sobre capas delgadas de TiO₂ /Os y Au/TiO₂ /Os, de modo que se pueda tener un control sobre el ángulo de incidencia de la luz sobre la estructura fotónica. En primer lugar, se desarrollará un dispositivo de aluminio para poder llevar a cabo el estudio fotocatalítico en fase gas y de manera continua. Para la fabricación de este dispositivo se va a emplear la tecnología de mecanizado por CNC descrita en el apartado 1.10.5 de la introducción de este documento. Este dispositivo representa una prueba de concepto que permitirá poner de manifiesto el potencial que presenta la posibilidad de crear estructuras fotónicas de capas delgadas en microrreactores sobre un soporte de vidrio. Se van a comparar las actividades fotocatalíticas bajo radiación UVA ($\lambda = 365$ nm) hacia la producción de H₂ que presentan las muestras seleccionadas en el Capítulo 5 (TiO₂ /Os 84, TiO₂ /Os 73, TiO₂ /Os 68 y TiO₂ /Os 63), cuyo borde derecho “*red edge*” de su PBG, se solapa con EBG del TiO₂. Además, se hará un estudio exploratorio donde se comparará la producción de H₂ dada por las estructuras anteriores que presentan una disminución de la velocidad de propagación de los fotones en el “*red edge*” con el “*slow photon effect*” que tiene lugar en el borde izquierdo “*blue edge*” del PBG de la estructura TiO₂ /Os 210. La principal motivación para llevar a cabo este estudio es la poca información

bibliográfica que para nuestro conocimiento existe al respecto [26], y el estudio teórico de Deparis *et al.* donde pone de manifiesto el potencial del “blue edge” para promover el aprovechamiento de los fotones incidentes [28]. Convencionalmente se cree que el “slow photon effect” en el “red edge” es más útil para incrementar la eficiencia de los procesos fotocatalíticos. Además, se va a estudiar la influencia de la temperatura de calcinación a la hora de formar los ópalos inversos de TiO₂ en capas delgadas y su efecto sobre la producción fotocatalítica de H₂.

Sobre aquellas estructuras 3DOM que presenten una mayor actividad fotocatalítica se depositarán NPs de Au y se estudiará de nuevo su actividad bajo la radiación UV y visible. Con este último paso se tratará de incrementar la producción de H₂, ya que se combinará el “slow photon” de la estructura fotónica con el efecto “charge trapping” de las NPs de Au que ocurre bajo la radiación UV disminuyendo la recombinación de los pares electrón-hueco formados (véase apartado 1.7 Capítulo 1) y bajo la radiación visible se explorará la fotoabsorción de la luz visible que experimentan las NPs de Au en torno a 500-600 nm, debido a la resonancia del plasmón localizada en la superficie (LSPR) (véase apartado 1.7.1 Capítulo 1). Por lo tanto, se tratará de superponer el “slow photon effect” con la región de la SPR de las NPs de Au para lograr un mayor aprovechamiento de los fotones incidentes. Son pocos los estudios que han investigado la sinergia de ambos efectos.

Finalmente, se hará crecer el cristal fotónico directamente sobre un fotorreactor metálico previamente diseñado y fabricado para tal fin. De esta manera no será necesario crear las estructuras fotónicas en sustratos externos, ya que el aluminio nos permite realizar los tratamientos térmicos necesarios para la fabricación de los ópalos inversos.

6.2. Métodos experimentales

6.2.1. Preparación de capas delgadas de TiO₂ IOs y Au/TiO₂ IOs

239

La síntesis de las nanoesferas de poliestireno (PS), la fabricación de capas delgadas de cristales coloidales de PS sobre un sustrato de vidrio y la fabricación de ópalos inversos de TiO₂ fueron descritos en detalle en los apartados 5.2.2, 5.2.3 y 5.2.4, respectivamente, del Capítulo 5. Brevemente, los ópalos inversos cuyos PBG se encuentran comprendidos entre 342 y 363 nm (TiO₂ IOs 84, TiO₂ IOs 73, TiO₂ IOs 68, TiO₂ IOs 63) y la estructura TiO₂ IOs 210 con un PBG en torno a 470 nm, a lo largo de la dirección [111] en aire, se fabricaron a partir de los moldes de los cristales coloidales de PS. Los cristales coloidales fabricados a partir de una suspensión coloidal de nanoesferas de PS monodispersas (diámetros entre 214 y 241 nm o 319 nm, respectivamente) se prepararon mediante el método de deposición vertical mediante flujo controlado (FCVD, *flow-controlled vertical deposition method*). Posteriormente, las capas delgadas de cristales coloidales de PS se infiltraron mediante el método sol-gel, utilizando propóxido de titanio (IV) como precursor. Sobre cada estructura se depositaron ~3 gotas de la solución sol-gel de TiO₂. Todas las estructuras se secaron al aire durante 24 horas y se calcinaron para eliminar las nanoesferas de PS, dando lugar a la formación de ópalos inversos de TiO₂.

Se estudiaron dos protocolos de calcinación para determinar su efecto sobre la producción fotocatalítica. En el primero, descrito en el Capítulo 5, la temperatura se incrementó sucesivamente en varias etapas: una primera etapa desde 298 K hasta 573 K, manteniendo esta temperatura durante 1 h. El incremento de temperatura aplicado fue de 2.5 K·min⁻¹. En una segunda etapa, la temperatura se incrementó hasta 623 K a 2.5 K·min⁻¹ y se mantuvo durante 30 min. Por último, la temperatura se incrementó hasta 723 K a 2 K·min⁻¹ y se mantuvo durante 2 h. En el segundo protocolo se añadió una etapa más, transcurridas las dos horas a 723 K la temperatura se elevó hasta 823 K a 2 K·min⁻¹ y se mantuvo 2 h.

También se prepararon dos muestras “blanco” de TiO₂ sin estructura de cristal fotónico denominadas TiO₂-723 K y TiO₂-823 K con el fin de estudiar la actividad fotocatalítica de estas muestras. Para ello se depositaron ~3 gotas de la solución sol-gel de TiO₂ sobre un sustrato de vidrio con el objetivo de lograr la misma cantidad de TiO₂ que en las estructuras fotónicas.

240

Sobre las capas delgadas de TiO₂ /Os se depositaron nanopartículas preformadas de oro dispersas en tolueno (descritas en el Capítulo 2), mediante el método de impregnación libre. Esto consistió en la inmersión del sustrato de vidrio, sobre el que se hizo crecer las capas delgadas de TiO₂ /Os, en una suspensión de tolueno con una concentración de NPs de Au conocida, dejando que estas se distribuyan y depositen de manera homogénea sobre la estructura de TiO₂ /Os a medida que el tolueno se evapora. Tras la impregnación de las NPs de Au preformadas sobre los TiO₂ /Os se llevó a cabo la eliminación de los ligandos mediante un proceso de calcinación a 673 K durante 2 h (2 K·min⁻¹) [29].

6.2.2. Caracterización de las capas delgadas de TiO₂ /Os y Au/TiO₂ /Os

Los cristales coloidales de PS obtenidos y sus respectivos ópalos inversos de TiO₂ calcinados hasta 723 K se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM, *scanning electron microscopy*), espectroscopia de reflectancia UV-visible y espectroscopia de transmitancia UV-visible. Estas caracterizaciones se recogen en el Capítulo 5.

Las capas delgadas de TiO₂ /Os calcinadas a 723 K y a 823 K, a partir de ahora denominadas TiO₂ /Os-723 K y TiO₂ /Os-823 K, se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD, *X-ray diffraction*). Las mediciones de XRD se llevaron a cabo con un difractómetro Bruker D8 con radiación Cu K_α y un monocromador de grafito. Los difractogramas se registraron entre 5 y 80° de 2θ con un paso de 0.02° y un tiempo de adquisición por paso de 1s.

Las fases cristalinas de las muestras TiO₂ /Os-723 K y TiO₂ /Os-823 K también se estudiaron mediante espectroscopia Raman, con un instrumento microscopio Raman Renishaw inVia Qontor. Las muestras se excitaron con un láser de 532

nm de 100 mW de potencia. Los espectros se registraron en un rango 0-900 cm⁻¹, con un tiempo de acumulación de 1s de exposición del láser al 50% de potencia y realizando un total de 9 acumulaciones. Por último y con el objetivo de estudiar la dispersión de las NPs de Au, las muestras Au/TiO₂ /Os-723 K y Au/TiO₂ /Os-823 K se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, *scanning electron microscopy*) con un equipo Zeiss Neon40 Crossbeam equipado con una fuente de electrones de emisión de campo y empleando el modo de operación de detección de electrones retrodispersados (*backscattered electrons detector*). Puesto que los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados, las imágenes obtenidas por los electrones retrodispersados revelan diferencias en la composición química por diferencias de contraste.

6.2.3. Fabricación de un fotorreactor metálico para el estudio de capas delgadas de /Os sobre sustratos de vidrio

Con el objetivo de obtener nuestro dispositivo metálico, en este caso de aluminio, donde contener y poder llevar a cabo el estudio fotocatalítico de las capas delgadas, en primer lugar, se creó el diseño del dispositivo. Existen numerosos programas de diseño gráfico, en este caso se creó un diseño 2D con el software Cut2D Desktop de Vectric Ltd. (**Figura 6.2.1.A**). Se trata de una herramienta de creación y de edición de vectores para el mecanizado de piezas con una máquina CNC. Este programa permite simular el corte o mecanizado de las piezas, como se muestra en la **Figura 6.2.1.B**.

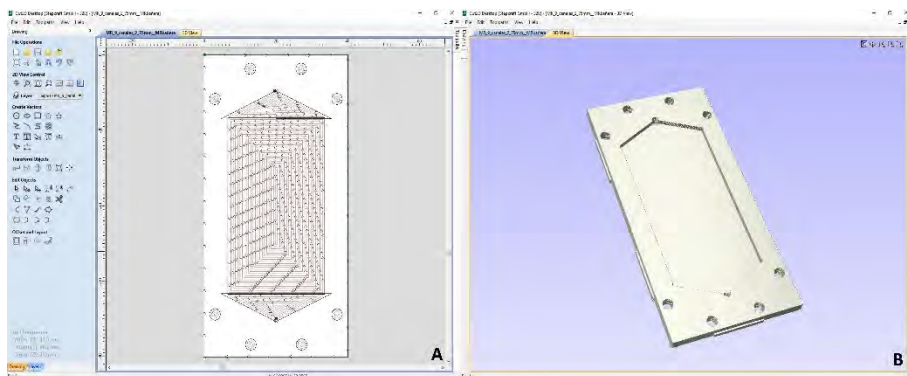


Figura 6.2.1. Diseño del dispositivo metálico con el software Cut2D Desktop. (A) 2D. (B) 3D.

Una vez creado el diseño 2D, este se exportó a un formato compatible con el software UCCNC, el cual viene con el programa STEPCRAFT desktop 3D System, que es el encargado de controlar la fresadora STEPCRAFT-2/D.300 Construction Kit empleada en este trabajo. El mecanizado de la placa de aluminio se realizó empleando una broca de 1 mm. El tiempo empleado para obtener la pieza de la **Figura 6.2.2** fue de unas 3 horas, aproximadamente. Las dimensiones de la superficie plana central fueron 47 mm de largo, 26 mm de ancho y 1.5 mm de profundidad. También se mecanizaron dos colectores para conducir el flujo a la entrada y la salida del dispositivo, y sobre cada uno de ellos se mecanizó un agujero de 1 mm de diámetro para poder introducir los reactivos y extraer los productos a través de unos conectores de teflón.



Figura 6.2.2. Mecanizado del dispositivo fotocatalítico realizado con la STEPCRAFT-2/D.300 Construction Kit.

Sobre la superficie plana se fijó el sustrato de vidrio sobre el que previamente se preparó una capa delgada de IOs para su estudio fotocatalítico, cuyas dimensiones fueron 30 mm de largo y 25 mm de ancho. El dispositivo se selló con una capa delgada de polidimetilsiloxano (PDMS), cuyo espesor fue de aproximadamente 400 μm . Además, el reactor cuenta con un marco de aluminio externo, mecanizado también mediante CNC, con el objetivo de proporcionar presión mecánica al dispositivo para asegurar un buen sellado. Del mismo modo, por la parte posterior y para fijar las conexiones se colocaron unas placas de aluminio, creando una estructura tipo *sandwich*, como se puede ver en la **Figura 6.2.3**.

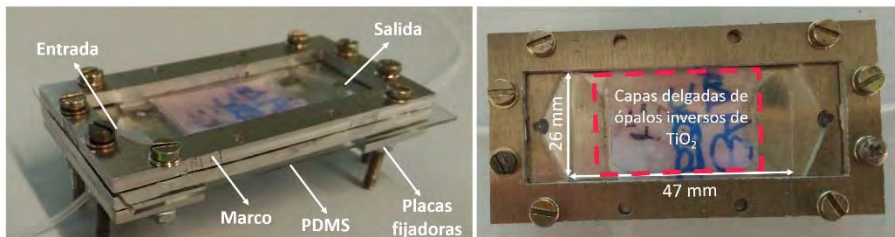


Figura 6.2.3. Dispositivo de aluminio construido para llevar a cabo el estudio fotocatalítico de las capas delgadas de TiO₂ /IOs y Au/TiO₂ /IOs fabricadas sobre un sustrato de vidrio.

6.2.4. Fabricación de un fotorreactor metálico para el crecimiento de Au/TiO₂ /IOs

Para la construcción del fotorreactor se siguieron los mismos pasos que han sido descritos en el apartado anterior. Se realizó el diseño y su posterior mecanizado mediante CNC empleando las mismas herramientas. La geometría y dimensiones del dispositivo son las que se muestran en la **Figura 6.2.4**, en el que la parte central, donde se hacen crecer los cristales fotónicos, tiene unas dimensiones de 47 mm de largo, 23 mm de ancho y 0.2 mm de profundidad.

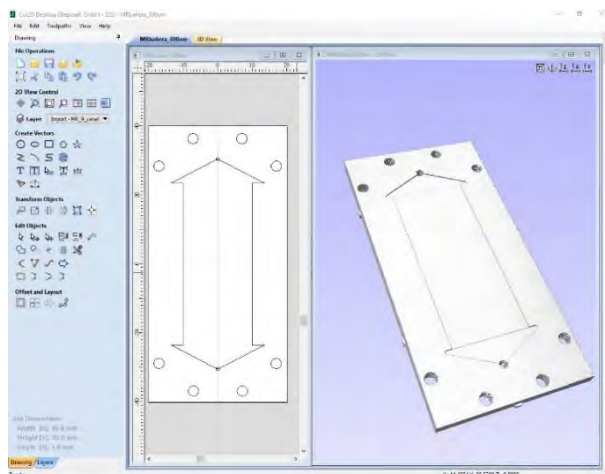


Figura 6.2.4. Diseño del fotorreactor metálico con el software Cut2D Desktop. (A) 2D. (B) 3D.

Antes de la deposición de los coloides de PS (véase **Figura 6.2.5.A**) sobre la superficie de aluminio, ésta se sometió a un tratamiento térmico de oxidación en aire con el objetivo de generar un mayor número de grupos hidroxilo. La temperatura se incrementó desde 298 K hasta 773 K a 8 K·min⁻¹ y se mantuvo a esta temperatura durante 6 h.

Para la fabricación de los cristales coloidales de PS se siguieron los pasos descrito en el aparato 5.2.3 del Capítulo 5, pero en este caso utilizando el dispositivo de aluminio como sustrato. Para la obtención de los ópalos inversos de TiO₂ se siguió el mismo procedimiento descrito en el apartado 6.2.1, siendo la temperatura de calcinación seleccionada para la formación de ópalos inversos de 823 K. El dispositivo se selló con una capa delgada de polidimetilsiloxano (PDMS), sobre la cual se colocó un marco de aluminio para proporcionar presión mecánica al dispositivo para asegurar un buen sellado. Del mismo modo, por la parte posterior y para fijar las conexiones se colocó una placa de aluminio, creando una estructura tipo *sandwich*, como se puede ver en la **Figura 6.2.5.B**.

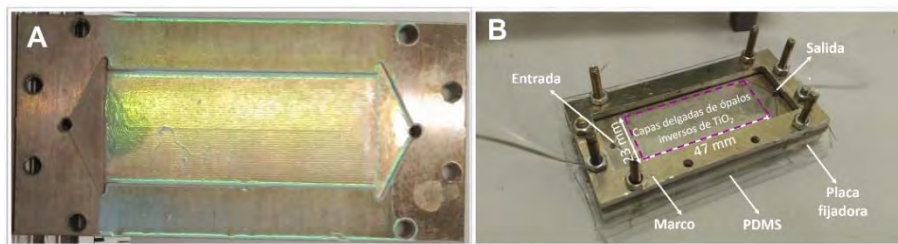


Figura 6.2.5. (A) Fabricación de cristales coloidales de PS (PS 68) sobre la superficie de aluminio. (B) Fotorreactor de aluminio con capas delgadas de ópalo inverso de TiO₂.

6.2.5. Experimentos fotocatalíticos

Los experimentos fotocatalíticos se llevaron a cabo siguiendo la misma metodología descrita en el Capítulo 2, siendo el montaje experimental similar al que se muestra en la **Figura 2.2.4** de dicho Capítulo. Los estudios se llevaron a cabo a presión atmosférica y a temperatura ambiente bajo condiciones dinámicas. Tras el sellado del dispositivo su entrada se conectó a un saturador y la salida a un cromatógrafo de gases. El saturador empleado se trata de una botella de Drechsel con una mezcla de agua y etanol, a través de la cual se burbujeó una corriente de argón a razón de 22 ml·min⁻¹. La mezcla de gases de salida del saturador con un relación agua:etanol 90:10 en base molar se introdujo directamente en el microrreactor, el cual previamente fue purgado con argón. El cromatógrafo de gases empleado se trata de un equipo Agilent 490 Micro GC equipado con columnas MS 5 Å, Plot U y Stabilwax para un análisis completo de los productos de reacción cada 3.5 min.

Para llevar a cabo los estudios bajo radiación UV se emplearon dos fuentes LED, con una longitud de onda de 365±2 nm (LED Engin LZ1-10U600), las cuales se conectaron a un potenciómetro, lo que permitió variar las irradiancias entre 0 y 23 mW·cm⁻², al igual que ya se hizo en experimentos anteriores. Para llevar a cabo los estudios UV-visible se emplearon dos fuentes independientes de luz adquiridas en SACOPA, S.A.U. La fuente de luz UV se compone de cuatro LEDs monocromáticos de 365±5nm y una lente cilíndrica de cristal de cuarzo sintético (sílice fundida de grado UV) que transmite la luz al fotocatalizador [30]. La fuente de luz visible se compone de dos LEDs de luz blanca (potencia de 663 mW según

especificaciones del fabricante) y al igual que la fuente UV dispone de una lente cilíndrica para conducir la radiación.

A través del diagrama de flujo que se muestra en **Figura 6.2.6** se describe el sistema experimental del proceso.

246

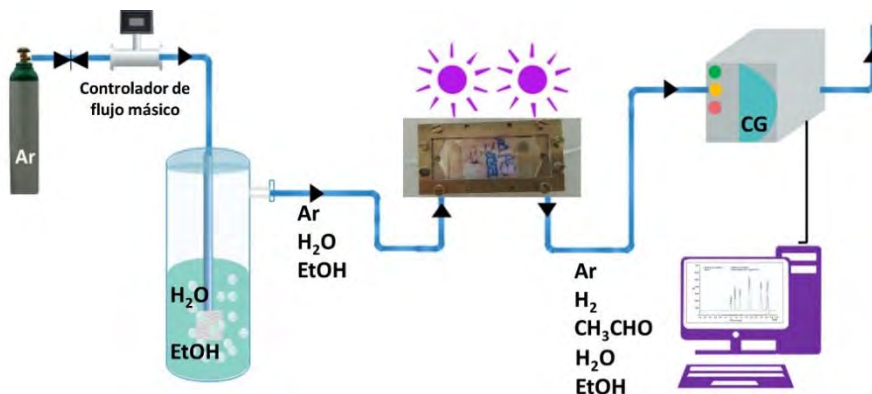


Figura 6.2.6. Diagrama de flujo del proceso de fotogeneración de H₂ empleando capas delgadas de TiO₂ /Os y Au/TiO₂ /Os.

6.3. Resultados y discusión

6.3.1. Caracterización de las capas delgadas de TiO₂ /Os y Au/TiO₂ /Os

Las capas delgadas de las estructuras TiO₂ /Os 84, TiO₂ /Os 73, TiO₂ /Os 68, TiO₂ /Os 63 y TiO₂ /Os 210 cuyo espesor fue entre 5 y 8 μm (véase Capítulo 5) presentaron una iridiscencia muy homogénea para un mismo ángulo de incidencia de la luz sobre la superficie respecto a la normal. La masa de catalizador fue ~1 mg, siendo este el contenido de TiO₂ aproximado en las tres gotas que impregnaron los cristales coloidales. Como se puede observar en la **Figura 6.3.1** las muestras con un PBG entre 342 y 363 nm (TiO₂ /Os 84, TiO₂ /Os 73, TiO₂ /Os 68, TiO₂ /Os 63) presentan un color violeta. Por el contrario, la muestra TiO₂ /Os 210 (PBG= 470nm) muestra un color índigo o añil (una variedad

muy oscura del azul) de acuerdo al PBG de las estructuras para $\theta=0^\circ$. La temperatura de calcinación no influyó en la iridiscencia de la estructura. Las muestras TiO₂-723 K y TiO₂-823 K no presentaron ningún color característico, como cabía esperar, ya que se trata de una capa delgada de TiO₂ sin ningún tipo de estructura 3DOM.

Una vez depositadas las NPs de Au sobre las estructuras fotónicas y tras su posterior calcinación, todas las muestras adquirieron un tono morado característico de las NPs de Au de este tamaño, que miden 3-5 nm [31].

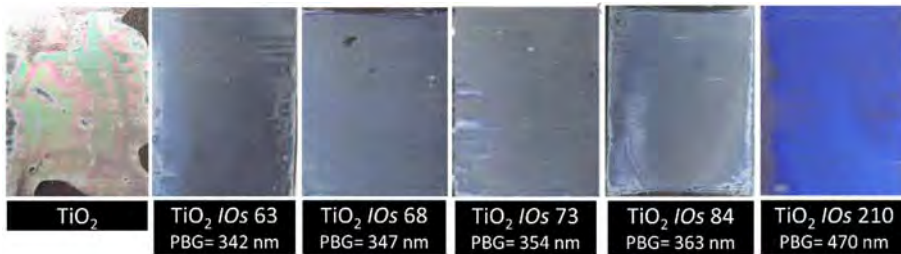


Figura 6.3.1. Capas delgadas, desarrolladas sobre una superficie de vidrio de las muestras TiO₂, TiO₂ /Os 84, TiO₂ /Os 73, TiO₂ /Os 68, TiO₂ /Os 63 y TiO₂ /Os 210. Imagen tomada con un ángulo de incidencia 0° con respecto a la normal a la superficie ($\theta=0^\circ$)

De acuerdo a los espectros de reflectancia recogidos en aire que se presentan en el Capítulo 5 y que se muestran en la **Figura 6.3.2**, las estructuras TiO₂ /Os 84, TiO₂ /Os 73, TiO₂ /Os 68, TiO₂ /Os 63 presentan un ancho de banda cuyo borde de menor energía “red edge” se encuentra entre los 370 nm y 420 nm, aproximadamente, siendo el EBG del TiO₂ ~380-410 nm, dependiendo de la fase cristalina. Por el contrario, para la estructura TiO₂ /Os 210 es el borde izquierdo “blue edge” de su PBG el que se solapa con el EBG del TiO₂ y es el “red edge” el que coincide con el LSPR de las NPs de Au (550-580 nm, véase **Figura 2.3.3** Capítulo 2).

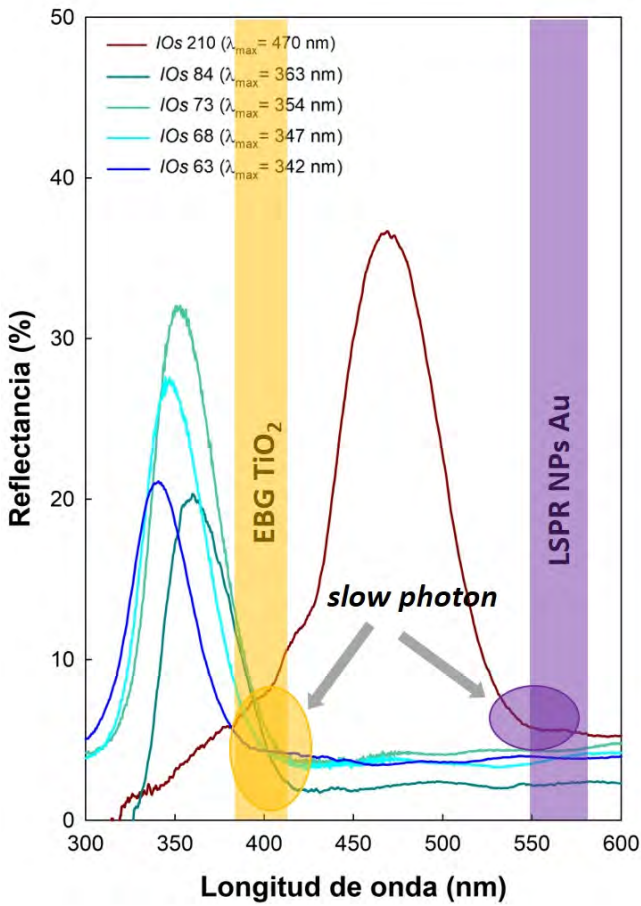


Figura 6.3.2. Espectros de reflectancia UV-Vis que muestran la posición del PBG recogidos con un ángulo de incidencia $\theta=0^\circ$ a lo largo de la dirección [111] en aire, para los diferentes ópalos inversos de TiO₂: TiO₂ IOs 84, TiO₂ IOs 73, TiO₂ IOs 68, TiO₂ IOs 63 y TiO₂ IOs 210.

Como se indica en el pie de la **Figura 6.3.2**, los espectros de reflectancia se recogieron con un ángulo de incidencia $\theta=0^\circ$ a lo largo de la dirección [111] en aire. A pesar de que los ensayos fotocatalíticos se realizaron con mezclas agua:etanol en fase gas y se empleó argón como gas portador, como sus índices de refracción (n) tienen un valor aproximadamente de 1 igual que el del aire, no fue necesaria ninguna caracterización adicional ya que los valores de PBG se mantuvieron invariables [32].

La morfología del catalizador fue estudiada por SEM para todas las estructuras, las calcinadas a 723 K y las calcinadas a 823 K, antes y después de la deposición de las NPs de Au. En la **Figura 6.3.3** se recogen imágenes representativas de SEM para las estructuras Au/TiO₂ IOs 84-723 K Au/TiO₂ IOs 84-823 K. Las imágenes muestran la estructura macroporosa (círculos azules) con un alto grado de ordenamiento de los ópalos inversos, y conectados entre sí a través de mesoporos (círculos verdes), lo que favorecerá el contacto de las especies con el material catalítico. Las imágenes se tomaron a 100000x aumentos y como se puede observar existe una diferencia en la morfología del catalizador en función de la temperatura de calcinación. Las imágenes parecen indicar que una mayor temperatura de calcinación provoca un proceso parcial de sinterizado, lo que conduce a un crecimiento de los cristales de TiO₂, haciendo que las estructuras 3DOM muestren un aspecto frágil. Esto indica que el empleo de una mayor temperatura de calcinación podría debilitar aún más la estructura, llegando incluso a destruirla. Se observaron algunas fracturas a lo largo de la estructura, lo que permite apreciar la estructura interna (capas) del cristal fotónico (**Figura 6.3.3.A**).

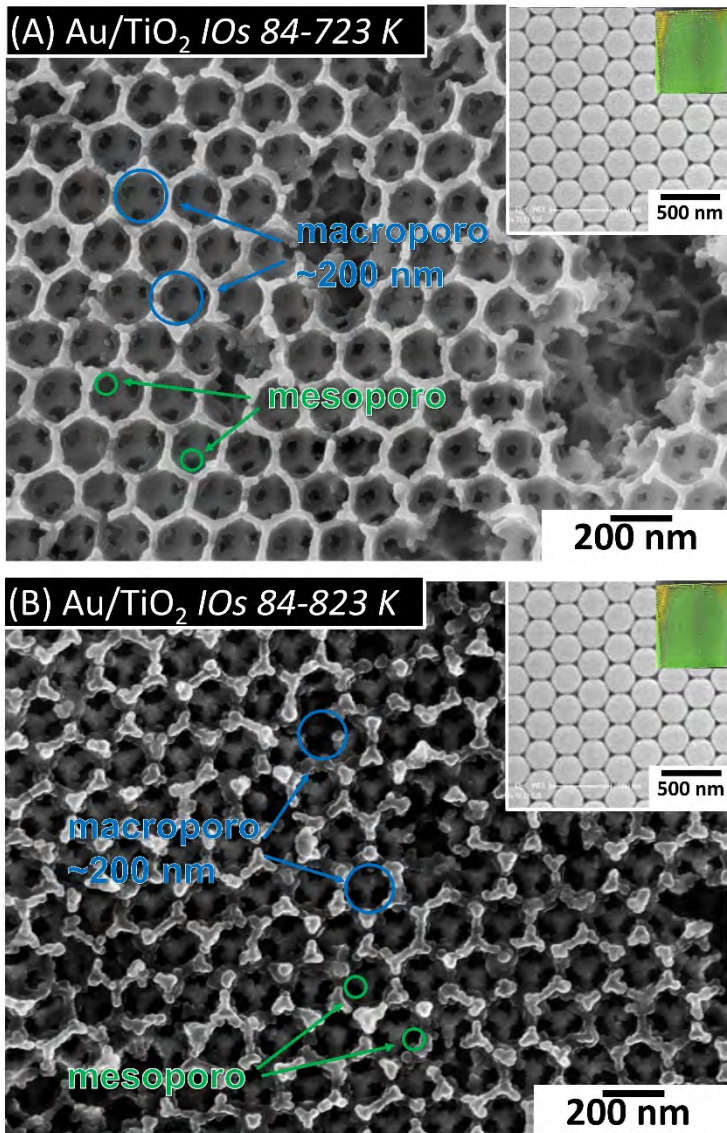


Figura 6.3.3. Imágenes SEM representativas registradas a 100000x aumentos. (A) Au/TiO₂ IOs 84-723 K. (B) Au/TiO₂ IOs 84-823 K. Las imágenes insertadas corresponden a una imagen representativa SEM y una fotografía de los cristales coloidales de PS84.

En la **Figura 6.3.4** y **Figura 6.3.5** se recogen imágenes SEM representativas para las estructuras Au/TiO₂ *IOs* 68-723 K y Au/TiO₂ *IOs* 84-823 K, respectivamente. Como se puede ver, ambas estructuras muestran una dispersión homogénea de las NPs de Au infiltradas. Aquí solo se presentan las imágenes para dos estructuras calcinadas a diferentes temperaturas como representación del resto de muestras, las cuales mostraron la misma dispersión homogénea de las NPs.

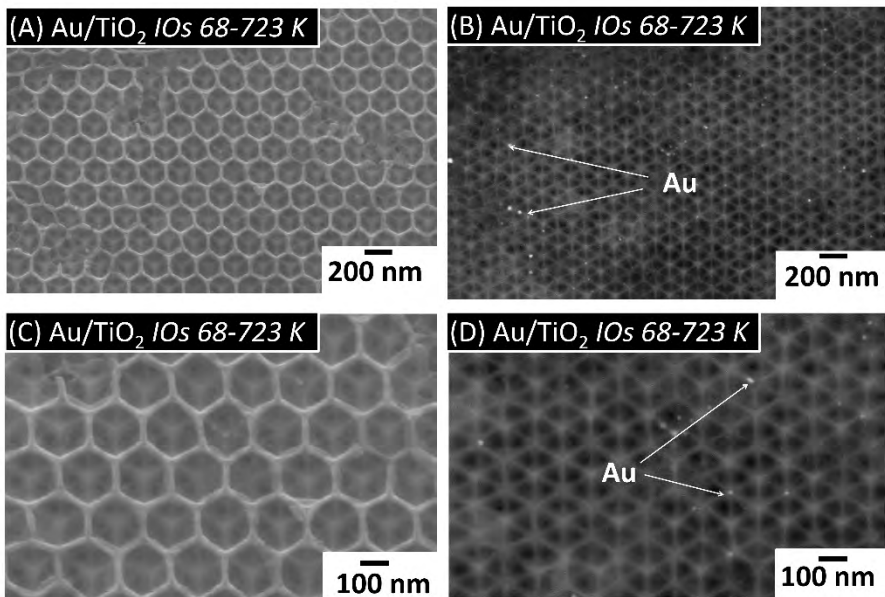


Figura 6.3.4. Imágenes SEM representativas de la estructura Au/TiO₂ *IOs* 68-723 K. (A) La imagen se registró a 100000x. (B) Imagen SEM registrada con un detector de electrones retrodispersados. La imagen se registró a 100000x. (C) y (D) Imágenes SEM de la misma zona registrada con electrones secundarios y retrodispersados, respectivamente. Ambas imágenes se registraron a 200000x.

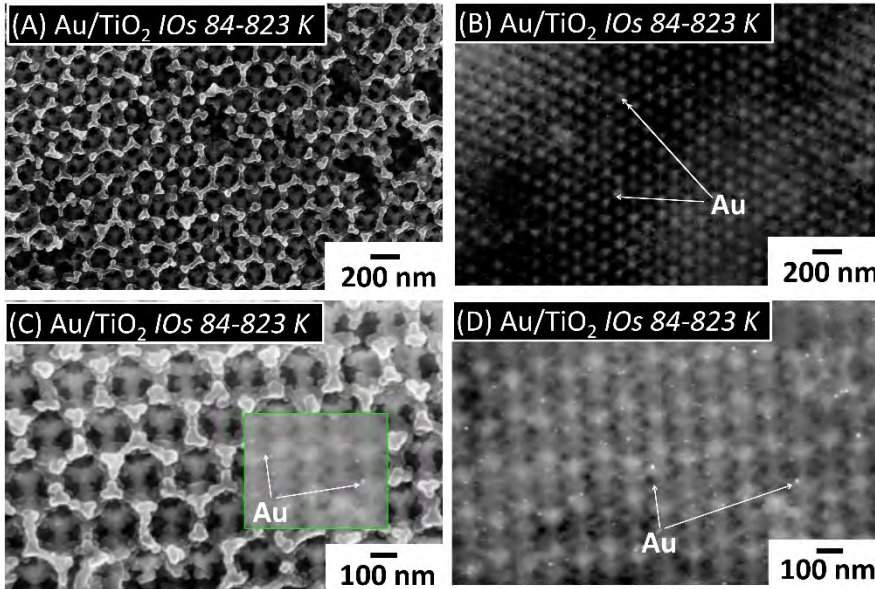


Figura 6.3.5. Imágenes SEM representativas de la estructura Au/TiO₂ IOs 84-823 K. (A) La imagen se registró a 100000x. (B) Imagen SEM registrada con un detector de electrones retrodispersados. La imagen se registró a 100000x. (C) y (D) Imágenes SEM de la misma zona registrada con electrones secundarios y retrodispersados, respectivamente. Ambas imágenes se registraron a 200000x.

La morfología del catalizador, estructura TiO₂ IOs 68-823 K, que se ha desarrollado sobre la superficie de aluminio del dispositivo fotocatalítico también fue estudiada por SEM (**Figura 6.3.6**). Como se puede ver en la imagen no se observa una estructura macroporosa ordenada tridimensionalmente a lo largo de la superficie estudiada, es decir se trata de TiO₂ sin estructura fotónica, a pesar de partir de un cristal coloidal (PS68) que presentaba una iridiscencia homogénea (véase **Figura 6.2.5.A**). Sí que se observaron ciertas zonas macroporosas sin ordenación, sin embargo, estas zonas estaban cubiertas por una capa delgada continua de TiO₂. En vista de esta morfología y tras realizar los estudios fotocatalíticos correspondientes (aquí no se recogen) no se obtuvo actividad fotocatalítica. Se demuestra, por tanto, que el soporte sobre el que se hacen crecer las estructuras fotónicas juega un papel muy importante a la hora de lograr de crear una estructura macroporosa ordenada tridimensionalmente.

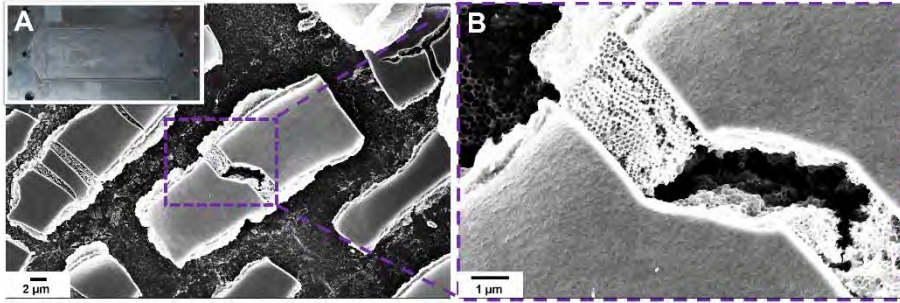


Figura 6.3.6. Imagen SEM representativa de la morfología del catalizador TiO₂ IOs 68-823 K desarrollado sobre la superficie de aluminio del dispositivo fotocatalítico (véase imagen insertada en la **Figura 6.3.6.A**). (A) Imagen registrada a 5000x aumentos. (B) Imagen registrada a 25000x aumentos.

Los difractogramas de rayos X obtenidos solo mostraron la presencia de fase anatasa en todas las muestras, independientemente de la temperatura de calcinación a la que fueran sometidas. La **Figura 6.3.7** recoge los espectros Raman para las muestras TiO₂ IOs 723 K y TiO₂ IOs 823 K. Esta técnica también determinó la presencia únicamente de la fase anatasa.

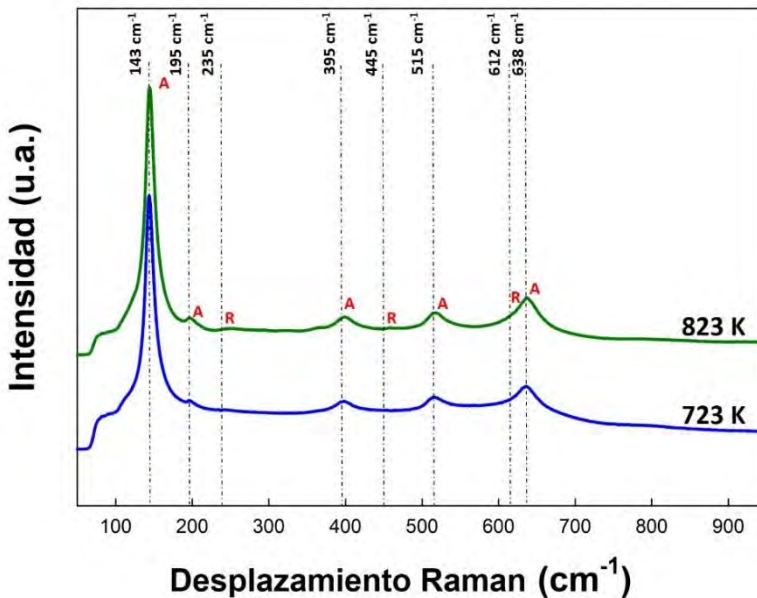


Figura 6.3.7. Espectros Raman de las estructuras TiO₂ IOs 723 K y TiO₂ IOs 823 K.

6.3.2. Estudio fotocatalítico de la producción de H₂

Se llevaron a cabo una serie de experimentos para estudiar el efecto de la temperatura de calcinación sobre la formación de /Os TiO₂ y el del PBG de estos /Os TiO₂ hacia la fotoproducción de H₂.

254

En la **Figura 6.3.8** se recogen los resultados obtenidos para las diferentes muestras de capas delgadas de /Os TiO₂ estudiadas en este trabajo bajo radiación UVA ($\lambda = 365$ nm) y una irradiancia incidente de $23 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. También se muestran los valores de producción de H₂ a partir del TiO₂ sin estructura fotónica. Los únicos productos detectados a la salida del dispositivo fueron H₂ y acetaldehído en una proporción casi estequiométrica. En todos los casos se alcanzó el estado estacionario rápidamente y en condiciones de oscuridad no se observó actividad catalítica.

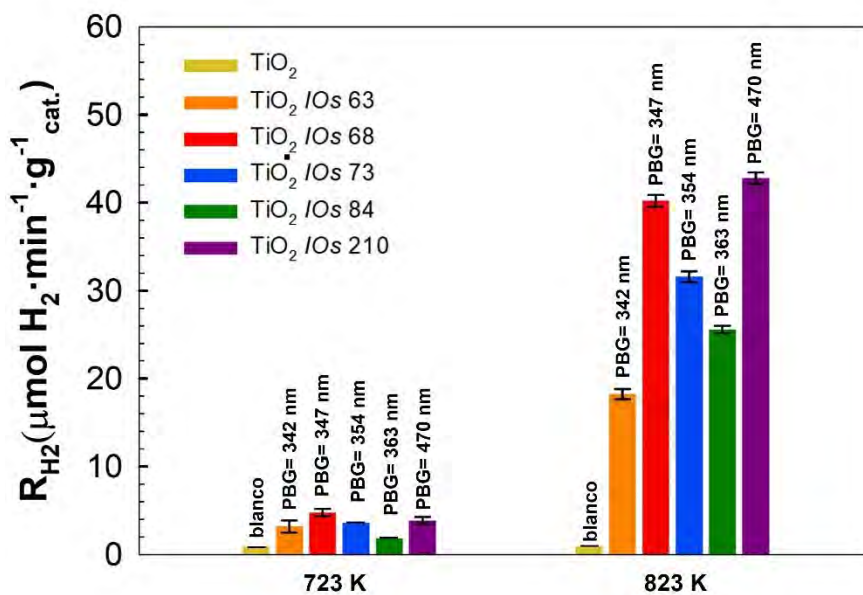


Figura 6.3.8. Producción de H₂ para las diferentes estructuras de /Os TiO₂ calcinadas a 723 K y 823 K bajo una irradiancia de $23 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($\lambda = 365$ nm). Las barras de error corresponden a la desviación estándar respecto a la media de ocho medidas.

Como se puede observar en la **Figura 6.3.8** existe un efecto positivo de la estructura fotónica, ya que si se analiza la producción de H₂ obtenida con el

blanco de TiO₂ se ve que este presentó una baja actividad fotocatalítica, independientemente de la temperatura de calcinación. Este resultado pone de manifiesto la importancia del desarrollo de estructuras ordenadas tridimensionalmente y justifica lo descrito en la introducción de este trabajo. La estructura de macroporos y mesoporos que presentan es beneficiosa para que tenga lugar una buena transferencia de masa y mejore la absorción de la luz incidente a través de procesos de dispersión y refracción de la misma, promoviendo que esta llegue a zonas internas del cristal fotónico.

Independientemente del PBG que presenten las estructuras estudiadas, si se analiza la temperatura de calcinación de dichas estructuras se puede observar que a mayor temperatura de calcinación también se logra una mayor producción. De acuerdo a la información aportada por la XRD y Raman, la única fase presente en ambas muestras fue la anatasa. Así que teniendo en cuenta esto, una posible explicación podría ser que a 823 K no exista una fase rutilo característica, pero sí que el cristal de TiO₂ presente una mejor cristalinidad (menos defectos), que como ya se ha indicado en la introducción de esta tesis, los defectos cristalinos son zonas de alta recombinación de los pares electrón hueco. Por ejemplo, la estructura TiO₂ /Os 68, con PBG de 347 nm y cuyo “red edge” se solapa con el EBG del TiO₂, calcinada a 823 K ha presentado una actividad 8 veces superior a la misma estructura calcinada a 723 K. Además, esta estructura es la que dio lugar a una mayor fotoproducción de H₂ entre las estructuras cuyo “red edge” se solapa con el del EBG del TiO₂.

Si se compara la producción de H₂ dada por la estructura TiO₂ /Os 68, en la cual el “slow photon effect” ocurre en el borde derecho de su PBG, con la producción obtenida a partir de la muestra TiO₂ /Os 210, en la cual el “slow photon effect” ocurre en el borde izquierdo de su PBG (véase **Figura 6.3.2**), esta es muy similar. Esto parece que contradice el concepto convencional (véase apartado 1.8 introducción) el cual postula que la disminución de la velocidad de los fotones incidentes en el “red edge” tiene mayores aplicaciones para llevar a cabo el proceso de fotocatalisis. Sin embargo, concuerda con lo postulado por Deparis *et al.* que manifiesta que el “slow photon effect” que ocurre en el “blue edge” del

PBG contribuye de igual manera que el “*slow photon effect*” que ocurre en el “*red edge*” mejorando en ambos casos la absorción de los fotones incidentes.

En la **Figura 6.3.9.A** se muestra la fotoproducción de H₂ bajo radiación UV ($\lambda = 365$ nm) para la estructura TiO₂ /Os 68-723 K y Au/TiO₂ /Os 68-723 K y en la **Figura 6.3.9.B** se muestra la producción de H₂ para la estructura TiO₂ /Os 68-823 K y Au/TiO₂ /Os 68-823 K. En los cuatro casos de estudio se hizo un barrido de irradiancias entre 0 y 23 mW·cm⁻² para analizar la relación de la producción H₂ con la potencia incidente por superficie. El dispositivo catalítico se alimentó a razón de 22 ml·min⁻¹ con una corriente gaseosa de agua:etanol 90:10 en base molar como se detalló con anterioridad.

Como se puede observar en la **Figura 6.3.9** en los cuatro casos estudiados la cantidad de H₂ generado aumentó con la irradiancia, lo que significa que progresivamente se involucran más fotones en el proceso. Sin embargo, como ya se ha indicado en anteriores capítulos el incremento de la producción no sigue una tendencia lineal con el incremento de la irradiancia [33].

Como cabía esperar la adición de NPs a las estructuras de /Os TiO₂ se traduce en un incremento en la producción de H₂. Como ya se ha discutido en el Capítulo 1 la presencia de NPs de Au disminuye los procesos recombinación pares electrón-hueco a través de la heterounión (unión de Schottky) que se forma entre el semiconductor y el metal, mejorando la eficiencia cuántica del proceso [31]. Este incremento se manifiesta de manera más clara sobre las muestras calcinadas a 723 K, aunque en ambos casos aumenta la producción. Mientras que las muestras calcinadas a 723 K con la adición de las NPs de Au aumentan su producción en un factor ~4.5, las calcinadas a 823 K tan solo incrementan su producción en un factor ~1.3. A pesar de ello las producciones obtenidas a partir de la estructura Au/TiO₂ /Os 68-823 K son entre 2.7-3 veces superiores a las obtenidas a partir de la estructura Au/TiO₂ /Os 68-723 K.

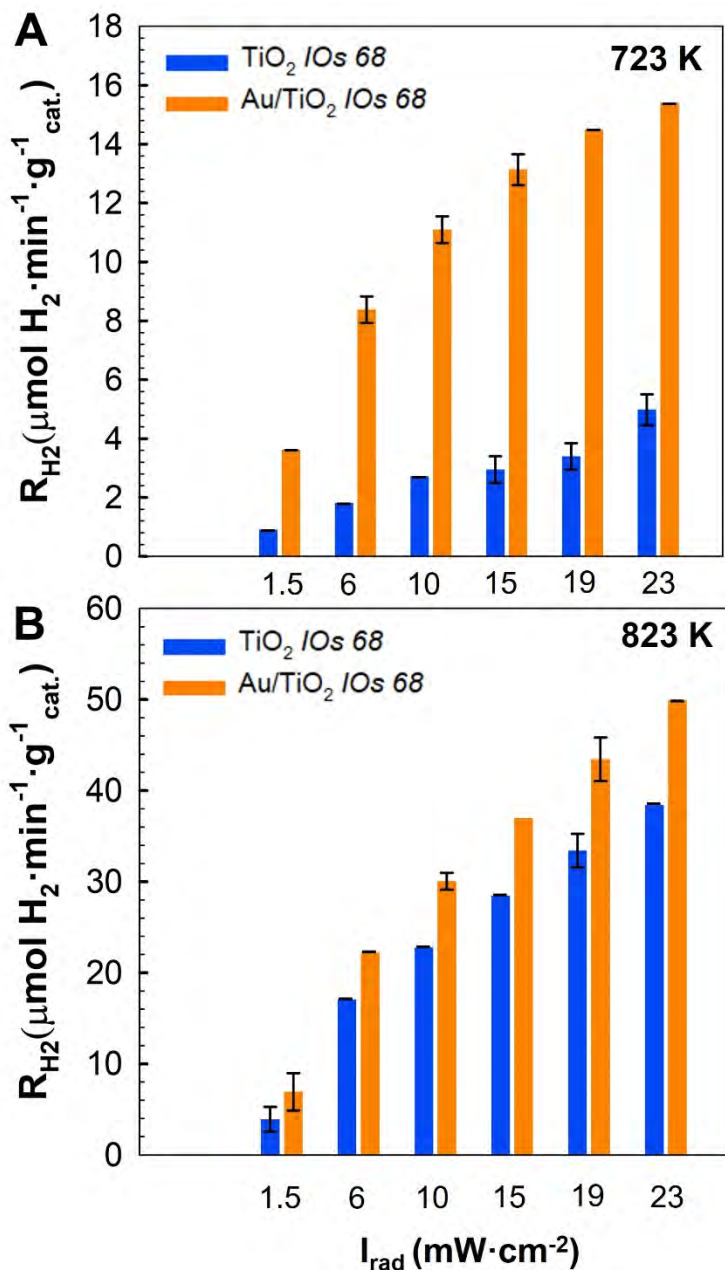


Figura 6.3.9. Efecto de la irradiancia ($\lambda = 365$ nm) sobre producción de H₂, para una mezcla en fase gas de agua:etanol 90:10 (base molar). (A) TiO₂ /Os 68-723 K y Au/TiO₂ /Os 68-723 K. (B) TiO₂ /Os 68-823 K y Au/TiO₂ /Os 68-823 K. Las barras de error corresponden a la desviación estándar respecto a la media de cuatro medidas.

En la **Figura 6.3.10** se muestra la producción de H₂ para las estructuras Au/TiO₂ /Os 210 y Au/TiO₂ /Os 68 ambas calcinadas a 823 K sometidas a las mismas condiciones de operación. Se hizo pasar un flujo de una mezcla gaseosa agua:etanol con una relación 90:10 (base molar) a razón de 22 ml·min⁻¹. La temperatura permaneció prácticamente constante durante la reacción, esta se monitorizó a lo largo del experimento, para ello se colocó un termopar tipo K en contacto con la tapa del reactor. En ambos casos no se observó actividad fotocatalítica en ausencia de radiación UV y transcurridos unos 40 min ambas muestras se iluminaron con luz UV ($\lambda=365$) y una irradiancia ~ 23 mW·cm⁻². Una vez alcanzado un estado estacionario de producción de H₂ en ambas estructuras se procedió a irradiarlas también con radiación visible y como se puede ver en la **Figura 6.3.10** la respuesta de ambas muestras es completamente diferente. La estructura Au/TiO₂ /Os 68 no experimenta ningún incremento de la actividad fotocatalítica bajo luz visible, sin embargo, la estructura Au/TiO₂ /Os 210 a medida que transcurre el tiempo la producción de H₂ se incrementa hasta alcanzar el estado estacionario. El incremento observado bajo la radiación UV-visible está en torno a un 70% con respecto a la producción obtenida la radiación UV. Para confirmar este incremento ambas muestras se sometieron a ciclos de iluminación UV o UV-visible, observado siempre el mismo comportamiento que se acaba de describir.

La diferencia existente entre ambas estructuras, a parte del tamaño de los macroporos y su PBG, se puede ver en la **Figura 6.3.2**. Mientras que bajo radiación UV (véase **Figura 6.3.8**) tanto la estructura Au/TiO₂ /Os 210 como Au/TiO₂ /Os 68 dieron lugar a una producción de H₂ similar, los resultados que se muestran en la **Figura 6.3.10** parecen indicar que el solapamiento del “red edge” de la estructura Au/TiO₂ /Os 210 con la LSPR de las NPs de Au (~ 550 nm), se traduce en incremento en la producción de H₂. Como dicho solapamiento no tiene lugar en la estructura Au/TiO₂ /Os 68, sobre ella no se observa ningún incremento en la actividad bajo la radiación visible, es decir las NPs de Au presentes en la estructura no absorben radiación visible, no hay un efecto plasmónico que se traduzca en incremento en la actividad fotocatalítica.

Ahora bien, si se analiza el incremento de la producción de H₂ este se produce de manera gradual, tras iluminar la muestra con radiación visible, por lo tanto, no se puede atribuir a una mayor formación de pares electrón-hueco dentro las NPs ya que si estuviésemos ante este efecto la producción sería constante bajo una misma irradiancia. De acuerdo a lo discutido en el apartado 1.7.1 existen otros efectos que tratan de explicar cómo el LSPR de las NPs metálicas, en este caso de oro, influyen positivamente en las reacciones fotocatalíticas, y observando el comportamiento de los estudios aquí presentados todo parece indicar que estamos ante un calentamiento localizado en las NPs *“plasmonic heating”* capaces de absorber la radiación visible y transformarla en calor mejorando de este modo la eficiencia cuántica del proceso [34], tal y como se ha mostrado en el Capítulo 4 de esta tesis. Este efecto ha sido estudiado por Bora *et al.* en la fotodegradación del azul de metileno sobre Au/ZnO, [35]. Dependiendo de la naturaleza de la NPs y de la potencia de luz incidente se pueden alcanzar cientos de grados en superficie de dichas NPs [35–39].

La **Figura 6.3.11** ilustra un esquema del mecanismo propuesto para la acción sinérgica del *“slow photon effect”* que ocurre en la estructura fotónica de los TiO₂ /Os y el efecto SPR que ocurre en las NPs Au para llevar a cabo la fotogeneración de H₂ bajo la radiación UV-visible. Los fotones se propagan con una velocidad reducida en los bordes del PBG de la estructura; los del borde izquierdo *“blue edge”* se solapan con el EBG del TiO₂ y los del borde derecho *“red edge”* se solapan con la LSPR de las NPs dando lugar al efecto *“plasmonic heating”* debido a la mayor absorción de los fotones incidentes. Este calentamiento localizado da lugar a un incremento de la temperatura sobre la superficie de las NPs, lo que se traduce en una mayor actividad fotocatalítica.

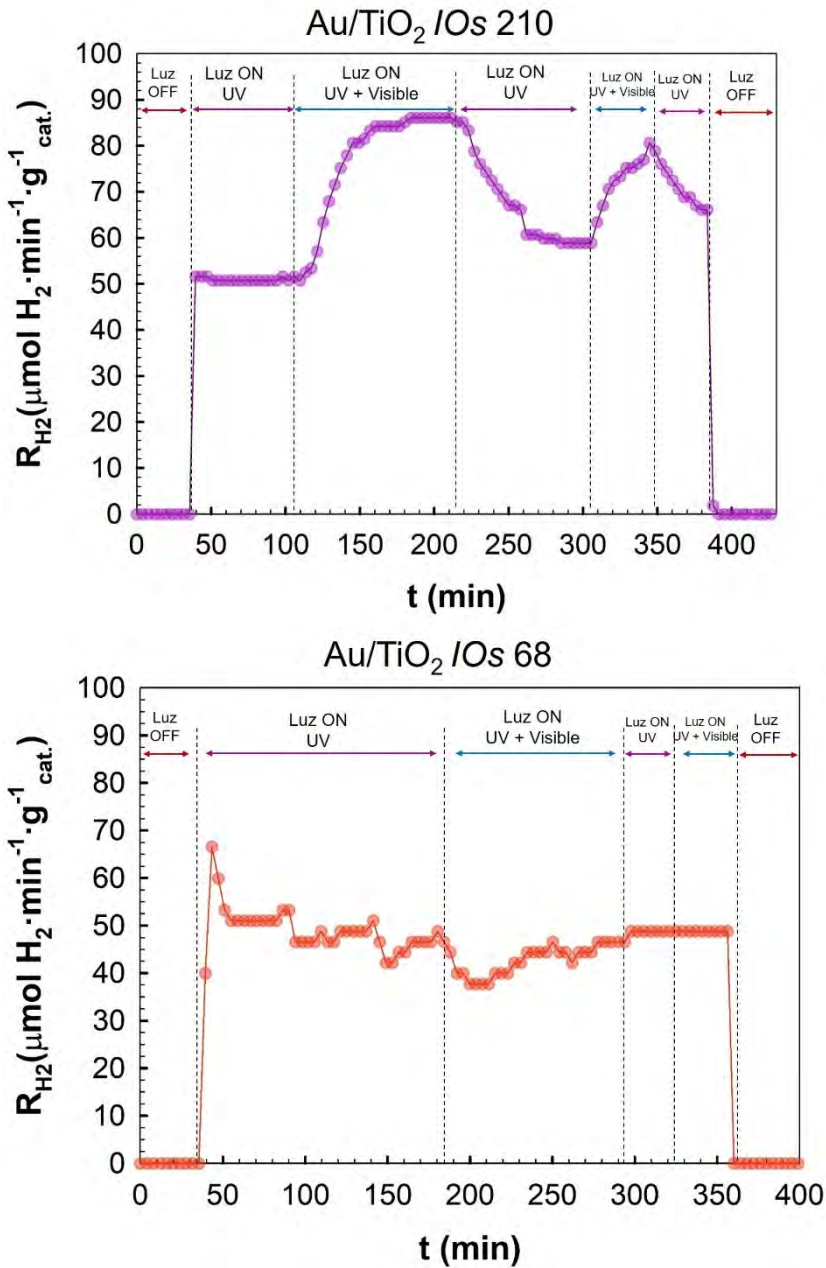


Figura 6.3.10. Producción de H₂ para las muestras Au/TiO₂ /Os 210-823 K y Au/TiO₂ /Os 68-823 K bajo radiación UV y UV-visble, con un PBG de 470 nm y 347 nm, respectivamente.

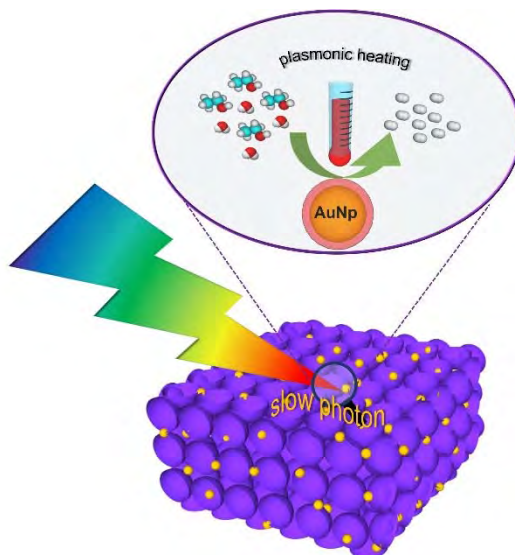


Figura 6.3.11. Fotoproducción de H₂ a partir de mezclas H₂O:EtOH. El esquema muestra la sinergia entre el “*slow photon effect*” de los TiO₂ IOs y el SPR para el sistema Au/TiO₂ IOs 210 bajo radiación UV-visible.

6.4. Conclusiones

Los estudios fotocatalíticos llevados a cabo han puesto de manifiesto que el empleo de estructuras fotónicas, en este caso TiO₂ IOs incrementan la velocidad de producción de H₂, ya que la estructura de macroporos y mesoporos que presentan es beneficiosa para que tenga lugar una buena transferencia de masa y mejore la absorción de la luz incidente haciendo que llegue a capas internas del cristal fotónico. A pesar de que la anatasa ha sido la única fase del TiO₂ observada para ambas temperaturas de calcinación la estructura TiO₂ IOs 68, cuyo PBG es de 347 nm, calcinada a 823 K ha presentado una actividad 8 veces superior a la misma estructura calcinada a 723 K.

Se ha puesto de manifiesto que tanto el solapamiento del “*blue edge*” del PBG de la estructura TiO₂ IOs 210 como el “*red edge*” del PBG de la estructura TiO₂ IOs 68 con el EBG del TiO₂ da lugar a producciones de H₂ similares. Se puede afirmar que la disminución de la velocidad de propagación de los fotones es favorable en ambos bordes para llevar a cabo procesos fotocatalíticos. Como cabía esperar la

adición de NPs de Au a las estructuras de IOs TiO₂ se traduce en un incremento en la producción de H₂, su presencia disminuye los procesos de recombinación de los portadores de carga (e⁻-h⁺). Las muestras calcinadas a 723 K con la adición de las NPs de Au aumentan su producción en un factor ~4.5 y las calcinadas a 823 K tan solo incrementan su producción en un factor ~1.3. A pesar de ello las producciones obtenidas a partir de la estructura Au/TiO₂ IOs 68-823 K son entre un 2.7- 3 veces superiores a las obtenidas a partir de la estructura Au/TiO₂ IOs 68-723 K.

Se ha demostrado que la sinergia entre el “*slow photon effect*” que ocurre en la estructura fotónica Au/TiO₂ IOs 210 con el LSPR (~550 nm) de las NPs Au, aumenta la fotoabsorción de la luz por parte de las NPs del oro. Estos fotones absorbidos por las AuNPs (energía lumínica) se convierte en energía térmica dando lugar a un incremento de temperatura en la superficie de las NPs. Este efecto denominado “*plasmonic heating*”, da lugar a un incremento de velocidad de producción de H₂ en torno a un 70% con respecto a la producción obtenida bajo radiación UV.

A pesar de haber construido un reactor fotocatalítico de manera rápida y con un bajo coste asociado empleando para ello la tecnología CNC, no se ha logrado que los TiO₂ IOs crezcan directamente sobre la superficie de este dispositivo. Será necesario desarrollar dispositivos sin rugosidades que faciliten el crecimiento de estos cristales fotónicos.

El empleo de cristales fotónicos (Au/TiO₂ IOs) diseñados específicamente para lograr el acoplamiento de ambos efectos “*slow photon effect*” y “*plasmonic heating*” se muestra como una alternativa muy interesante. En definitiva, el trabajo que aquí se ha presentado proporciona una estrategia para lograr un mayor aprovechamiento del espectro solar y llevar a cabo la producción fotocatalítica de H₂ bajo la radiación solar directa.

6.5. Bibliografía

- [1] V. Likodimos, Photonic crystal-assisted visible light activated TiO₂ photocatalysis, Appl. Catal. B Environ., 230, **2018**, 269–303.

- [2] J.I.L. Chen, G. Von Freymann, S.Y. Choi, V. Kitaev, G.A. Ozin, Amplified photochemistry with slow photons, *Adv. Mater.*, 18, **2006**, 1915–1919.
- [3] A. Stein, B.E. Wilson, S.G. Rudisill, Design and functionality of colloidal-crystal-templated materials—chemical applications of inverse opals, *Chem. Soc. Rev.*, 42, **2013**, 2763–2803.
- [4] Y. Wei, J. Jiao, Z. Zhao, J. Liu, J. Li, G. Jiang, Y. Wang, A. Duan, Fabrication of inverse opal TiO₂-supported Au@CdS core-shell nanoparticles for efficient photocatalytic CO₂ conversion, *Appl. Catal. B Environ.*, 179, **2015**, 422–432.
- [5] M. Curti, J. Schneider, D.W. Bahnemann, C.B. Mendive, Inverse Opal Photonic Crystals as a Strategy to Improve Photocatalysis: Underexplored Questions, *J. Phys. Chem. Lett.*, 6, **2015**, 3903–3910.
- [6] Y. Lu, H. Yu, S. Chen, X. Quan, H. Zhao, Integrating plasmonic nanoparticles with TiO₂ photonic crystal for enhancement of visible-light-driven photocatalysis, *Environ. Sci. Technol.*, 46, **2012**, 1724–1730.
- [7] S. Sun, W. Wang, L. Zhang, Facile preparation of three-dimensionally ordered macroporous Bi₂WO₆ with high photocatalytic activity, *J. Mater. Chem.*, 22, **2012**, 19244–19249.
- [8] S.L. Chen, A.J. Wang, C. Dai, J.B. Benziger, X.C. Liu, The effect of photonic band gap on the photo-catalytic activity of nc-TiO₂/SnO₂ photonic crystal composite membranes, *Chem. Eng. J.*, 249, **2014**, 48–53.
- [9] L. Chen, L. Xie, M. Wang, X. Ge, Preparation of three-dimensional inverse opal SnO₂/graphene composite microspheres and their enhanced photocatalytic activities, *J. Mater. Chem. A*, 3, **2015**, 2991–2998.
- [10] Y. Li, F. Piret, T. Léonard, B.L. Su, Rutile TiO₂ inverse opal with photonic bandgap in the UV-visible range, *J. Colloid Interface Sci.*, 348, **2010**, 280–288.
- [11] M. Wu, Y. Li, Z. Deng, B.L. Su, Three-dimensionally ordered macroporous titania with structural and photonic effects for enhanced photocatalytic efficiency, *ChemSusChem*, 4, **2011**, 1481–1488.

- [12] M. Wu, A. Zheng, F. Deng, B.L. Su, Significant photocatalytic activity enhancement of titania inverse opals by anionic impurities removal in dye molecule degradation, *Appl. Catal. B Environ.*, 138–139, **2013**, 219–228.
- [13] D. Qi, L. Lu, Z. Xi, L. Wang, J. Zhang, Enhanced photocatalytic performance of TiO₂ based on synergistic effect of Ti³⁺ self-doping and slow light effect, *Appl. Catal. B Environ.*, 160–161, **2014**, 621–628.
- [14] M. Srinivasan, T. White, Degradation of methylene blue by three-dimensionally ordered macroporous titania., *Environ. Sci. Technol.*, 41, **2007**, 4405–4409.
- [15] Q. Li, J.K. Shang, Inverse opal structure of nitrogen-doped titanium oxide with enhanced visible-light photocatalytic activity, *J. Am. Ceram. Soc.*, 91, **2008**, 660–663.
- [16] F. Sordello, C. Duca, V. Maurino, C. Minero, Photocatalytic metamaterials: TiO₂ inverse opals, *Chem. Commun.*, 47, **2011**, 6147–6149.
- [17] A. Toumazatou, M.K. Arfanis, P.A. Pantazopoulos, A.G. Kontos, P. Falaras, N. Stefanou, V. Likodimos, Slow-photon enhancement of dye sensitized TiO₂ photocatalysis, *Mater. Lett.*, 197, **2017**, 123–126.
- [18] J.I.L. Chen, E. Loso, N. Ebrahim, G.A. Ozin, Synergy of slow photon and chemically amplified photochemistry in platinum nanocluster-loaded inverse titania opals, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, **2008**, 5420–5421.
- [19] Z. Cai, Z. Xiong, X. Lu, J. Teng, In situ gold-loaded titania photonic crystals with enhanced photocatalytic activity, *J. Mater. Chem. A*, 2, **2014**, 545–553.
- [20] K. Yu, C. Zhang, Y. Chang, Y. Feng, Z. Yang, T. Yang, L.L. Lou, S. Liu, Novel three-dimensionally ordered macroporous SrTiO₃ photocatalysts with remarkably enhanced hydrogen production performance, *Appl. Catal. B Environ.*, 200, **2017**, 514–520.
- [21] K.Y. Yoon, J.S. Lee, K. Kim, C.H. Bak, S.I. Kim, J.B. Kim, J.H. Jang, Hematite-based photoelectrochemical water splitting supported by inverse opal structures of graphene, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, **2014**, 22634–22639.

- [22] X. Zhang, Y. Liu, S.-T. Lee, S. Yang, Z. Kang, Coupling surface plasmon resonance of gold nanoparticles with slow-photon-effect of TiO₂ photonic crystals for synergistically enhanced photoelectrochemical water splitting, *Energy Environ. Sci.*, **7**, **2014**, 1409–1419.
- [23] F. Sordello, C. Minero, Photocatalytic hydrogen production on Pt-loaded TiO₂ inverse opals, *Appl. Catal. B, Environ.*, **163**, **2015**, 452–458.
- [24] V. Jovic, H. Idriss, G.I.N. Waterhouse, Slow photon amplification of gas-phase ethanol photo-oxidation in titania inverse opal photonic crystals, *Chem. Phys.*, **479**, **2016**, 109–121.
- [25] R. Fiorenza, M. Bellardita, S. Scirè, L. Palmisano, Photocatalytic H₂ production over inverse opal TiO₂ catalysts, *Catal. Today*, **2017**, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.12.011>.
- [26] H. Zhao, Z. Hu, J. Liu, Y. Li, M. Wu, G. Van Tendeloo, B.L. Su, Blue-edge slow photons promoting visible-light hydrogen production on gradient ternary 3DOM TiO₂-Au-CdS photonic crystals, *Nano Energy*, **47**, **2018**, 266–274.
- [27] G.I.N. Waterhouse, A.K. Wahab, M. Al-Oufi, V. Jovic, D.H. Anjum, D. Sun-Waterhouse, J. Llorca, H. Idriss, Hydrogen production by tuning the photonic band gap with the electronic band gap of TiO₂, *Sci. Rep.*, **3**, **2013**, 2849–2853.
- [28] O. Deparis, S.R. Mouchet, B.-L. Su, Light harvesting in photonic crystals revisited: why do slow photons at the blue edge enhance absorption?, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, **2015**, 30525–30532.
- [29] J. Llorca, M. Domínguez, C. Ledesma, R.J. Chimentão, F. Medina, J. Sueiras, I. Angurell, M. Seco, O. Rossell, Propene epoxidation over TiO₂-supported Au-Cu alloy catalysts prepared from thiol-capped nanoparticles, *J. Catal.*, **258**, **2008**, 187–198.
- [30] A. May-Masnou, L. Soler, M. Torras, P. Salles, J. Llorca, A. Roig, Fast and Simple Microwave Synthesis of TiO₂/Au Nanoparticles for Gas-Phase Photocatalytic Hydrogen Generation, *Front. Chem.*, **6**, **2018**, 1–13.

- [31] A. Castedo, E. Mendoza, I. Angurell, J. Llorca, Silicone microreactors for the photocatalytic generation of hydrogen, *Catal. Today*, 273, **2016**, 106–111.
- [32] http://www.kayelaby.npl.co.uk/general_physics/2_5/2_5_7.html, **2017**.
- [33] J.-M. Herrmann, E. Puzenat, Photocatalytic Engineering, M. Poux, P. Cognet, C. Gourdon (Eds.), *Green Process Eng. From Concepts to Ind. Appl.*, Dunod, Paris, **2010**: pp. 364–395.
- [34] J.R. Adleman, D.A. Boyd, D.G. Goodwin, D. Psaltis, Heterogenous catalysis mediated by plasmon heating, *Nano Lett.*, 9, **2009**, 4417–4423.
- [35] T. Bora, D. Zoepfl, J. Dutta, Importance of Plasmonic Heating on Visible Light Driven Photocatalysis of Gold Nanoparticle Decorated Zinc Oxide Nanorods, *Sci. Rep.*, 6, **2016**, 1–10.
- [36] E.T. Kho, T.H. Tan, E. Lovell, R.J. Wong, J. Scott, R. Amal, A review on photo-thermal catalytic conversion of carbon dioxide, *Green Energy Environ.*, 2, **2107**, 204–217.
- [37] D. Agarwal, C.O. Aspetti, M. Cargnello, M.L. Ren, J. Yoo, C.B. Murray, R. Agarwal, Engineering Localized Surface Plasmon Interactions in Gold by Silicon Nanowire for Enhanced Heating and Photocatalysis, *Nano Lett.*, 17, **2017**, 1839–1845.
- [38] A.A. Golubev, B.N. Khlebtsov, R.D. Rodriguez, Y. Chen, D.R.T. Zahn, Plasmonic Heating Plays a Dominant Role in the Plasmon-Induced Photocatalytic Reduction of 4-Nitrobenzenethiol, *J. Phys. Chem. C*, 122, **2018**, 5657–5663.
- [39] X. Zhang, X. Li, M.E. Reish, D. Zhang, N.Q. Su, Y. Gutiérrez, F. Moreno, W. Yang, H.O. Everitt, J. Liu, Plasmon-Enhanced Catalysis: Distinguishing Thermal and Nonthermal Effects, *Nano Lett.*, 18, **2018**, 1714–1723.

7.

Conclusiones generales

- ❧ La fabricación de microrreactores de silicona (PDMS) ofrece una nueva estrategia para llevar a cabo procesos fotocatalíticos destinados a la generación de H_2 . Se ha demostrado que un procedimiento tan simple y barato como el uso de la impresión 3D y la polimerización de PDMS puede utilizarse para este fin.
- ❧ Se ha probado un fotocatalizador (Au/TiO_2) en un microrreactor con canales de $500\ \mu m$ de ancho a temperatura ambiente y presión atmosférica empleando diferentes mezclas gaseosas de agua y etanol, diferentes concentraciones de fotocatalizador y distintas irradiancias bajo

condiciones dinámicas, determinando un valor óptimo de concentración de fotocatalizador en los microcanales de $1.2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ con el que se maximiza el aprovechamiento de los fotones incidentes (AQE= 9.2% bajo una I_{rad} de $1.5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ y un 10% de etanol).

- ❧ Para validar el interés potencial de esta tecnología para la valorización de residuos agrícolas se han realizado pruebas similares con diferentes tipos de bioetanol comercial y las tasas de fotoproducción de H_2 obtenidas han sido prácticamente idénticas a las obtenidas con etanol puro.
- ❧ Se ha obtenido una expresión cinética que describe la producción de H_2 en microrreactores de PDMS de una sola capa, con una concentración de fotocatalizador de $2.4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. La expresión se ha ajustado a una ecuación tipo Langmuir-Hinshelwood en la que la constante cinética aparente depende de la intensidad de la luz ($I^{0.65}$).
- ❧ Una vez validado el modelo cinético en el microrreactor de una sola capa, se estudió un microrreactor de tres capas superpuestas. Las actividades (producción de H_2 normalizada por gramo de catalizador) de ambos microrreactores fueron muy similares, lo que sugiere que la ampliación de esta tecnología y su escalado por medio del multiplicado de elementos (*numbering-up*) es viable y relativamente sencilla.
- ❧ La ecuación que describe la velocidad de producción de H_2 se implementó en un modelo de dinámica de fluidos computacional (CFD), tanto para el microrreactor de una sola capa como para el de tres capas. Las simulaciones CFD revelaron que el diseño de ambos microrreactores permite una distribución homogénea de la corriente de gas a través de los canales. Los modelos CFD predijeron además las velocidades de producción de H_2 de los microrreactores, haciendo que esta herramienta resulte útil en el diseño y escalado de estos sistemas.

- ☯ Se ha estudiado el efecto de la temperatura sobre la reacción de fotogeneración de H₂ a partir de una mezcla de agua:etanol en fase gas llevada a cabo en un microrreactor de PDMS funcionalizado con Au/TiO₂, bajo radiación UVA y radiación solar directa. Se ha visto que, para el rango de temperaturas estudiado, un aumento de la temperatura favorece la generación de H₂ a diferentes irradiancias.
- ☯ No se ha observado una relación lineal entre el incremento de la temperatura y el incremento en la producción de H₂, lo que sugiere un doble efecto al aumentar la temperatura; una mejor desorción del acetaldehído y un aumento de la recombinación de los pares electrón-hueco.
- ☯ La generación de H₂ obtenida bajo radiación artificial UVA en el rango de temperaturas estudiado se ha ajustado a un modelo cinético de acuerdo a la teoría del estado de transición y al modelo de Arrhenius, siendo los parámetros característicos $\Delta H^\ddagger = 27.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $E_a = 24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente.
- ☯ Se ha demostrado que es posible realizar un escalado horizontal (*scale out*) de estos sistemas de reacción de manera fácil y sencilla para producir H₂ de manera renovable empleando un concentrador solar.
- ☯ La fabricación de ópalos inversos de TiO₂ (TiO₂ IOs) con fines fotocatalíticos a partir de cristales coloidales se presenta como una alternativa novedosa y con un bajo coste asociado.
- ☯ La deposición controlada de las esferas coloidales previamente sintetizadas ha dado lugar a la formación de capas delgadas de cristales coloidales sobre sustratos de vidrio. La ordenación de los coloides tiene lugar mediante un ordenamiento cúbico centrado en las caras (*fcc*) con planos (111) expuestos preferentemente.

- ❧ Los cristales coloidales de PS fabricados han mostrado una uniformidad y periodicidad estructural adecuada para ser empleados como patrones de sacrificio y posteriormente obtener los TiO₂ /Os.
- ❧ Los estudios fotocatalíticos sobre capas delgadas de TiO₂ /Os han puesto de manifiesto la importancia de que el catalizador presente una estructura 3DOM. La estructura de macroporos y mesoporos que presentan es beneficiosa para que tenga lugar una buena transferencia de masa y mejore la absorción de la luz incidente haciendo que llegue a capas internas del cristal fotónico.
- ❧ A pesar de que la anatasa ha sido la única fase del TiO₂ observada para las temperaturas de calcinación de 723 K y 823 K, la estructura TiO₂ /Os 68, cuyo “red edge” de su PBG se solapa con el EBG del TiO₂, calcinada a 823 K ha presentado una actividad 8 veces superior a la misma estructura calcinada a 723 K.
- ❧ Se ha puesto de manifiesto que tanto el solapamiento del “blue edge” del PBG de la estructura TiO₂ /Os 210 como el “red edge” del PBG de la estructura TiO₂ /Os 68 con el EBG del TiO₂ da lugar a producciones de H₂ similares.
- ❧ La adición de las NPs de Au sobre las estructuras fotónicas ha promovido el aumento de la fotogeneración de H₂ bajo radiación UV en un factor ~4.5 para las muestras calcinadas a 723 K, mientras que las calcinadas a 823 K tan solo incrementan su producción en un factor ~1.3. A pesar de ello, las producciones obtenidas a partir de la estructura Au/TiO₂ /Os 68-823 K son entre un 2.7-3 veces superiores a las obtenidas a partir de la estructura Au/TiO₂ /Os 68-723 K.
- ❧ Se ha demostrado que la sinergia entre el “slow photon effect” que ocurre en la estructura fotónica Au/TiO₂ /Os 210 con el LSPR de las NPs de Au, aumenta la fotoabsorción de la radiación visible por parte de las NPs. El

efecto “*plasmonic heating*” incrementa la velocidad de producción de H₂ en torno a un 70% con respecto a la producción obtenida bajo radiación UV.

- Se han desarrollado nuevos sistemas de reacción empleando la tecnología de CNC, pero no se ha logrado el crecimiento ordenado de ópalos inversos de TiO₂ en su interior.

7.1. Trabajo futuro

- Estudiar el efecto que tiene la temperatura sobre el parámetro α , con el objetivo de desarrollar un modelo cinético que pueda describir en mayor profundidad la reacción de fotogeneración de H₂.
- Desarrollar dispositivos fotocatalíticos total o parcialmente transparentes a la radiación solar, con un bajo coste asociado al proceso de fabricación, que soporten mayores temperaturas que el PDMS.
- Optimizar la concentración de NPs de Au o de otros metales sobre las estructuras fotónicas para lograr un mayor aprovechamiento de los fotones incidentes en el rango visible.
- Monitorizar la temperatura para adquirir un mayor entendimiento del efecto “*plasmonic heating*” directamente en la estructura fotónica.
- Lograr el crecimiento de los TiO₂ IOs en el interior de dichos dispositivos fotocatalíticos.

Producción científica

Publicaciones científicas:

- A. Castedo, A. Casanovas, I. Angurell, L. Soler, J. Llorca, Effect of temperature on the gas-phase photocatalytic H₂ generation using microreactors under UVA and sunlight irradiation, *Fuel* 222, **2018**, 327–333.
- A. Castedo, I. Uriz, L. Soler, L.M. Gandía, J. Llorca, Kinetic analysis and CFD simulations of the photocatalytic production of hydrogen in silicone microreactors from water-ethanol mixtures, *Applied Catalysis B: Environmental* 203, **2017**, 210-217.

Congresos:

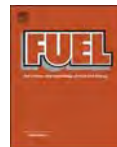
- E. Molins, M. Benito, I. Mata, A. Castedo, L. Soler, J. Llorca, “Photocatalysis for Energy Applications”. **10th Workshop on Computational Chemistry and Molecular Spectroscopy WCCMS, O13**. 17-20 de octubre 2016. Punta de Tralca, Chile.

- A. Castedo, E. Mendoza, I. Angurell, J. Llorca, "Silicone microreactors for the photocatalytic generation of hydrogen". **16th International Congress on Catalysis, PGO41** 3-8 de julio de 2016. Beijing, China.
- A. Castedo, E. Mendoza, J. Llorca, "A simple method to fabricate silicone microreactors for photocatalytic reaction". **5th International Conference on Structured Catalysts and Reactors (ICOSCAR5), FOP-11** 22-24 de junio de 2016. Donostia-San Sebastián, España.
- A. Castedo, E. Mendoza, J. Llorca, "Hydrogen photoproduction in a silicone microreactor loaded with Au/TiO₂". **XII European Congress on Catalysis (EUROPACATXII), I-PP13, DS10-2**. 30 de agosto-04 de septiembre de 2015. Kazán, Rusia.



Contents lists available at ScienceDirect

Fuel

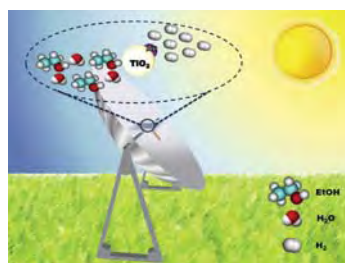
journal homepage: www.elsevier.com/locate/fuel

Full Length Article

Effect of temperature on the gas-phase photocatalytic H₂ generation using microreactors under UVA and sunlight irradiation

Alejandra Castedo^a, Albert Casanovas^a, Inma Angurell^b, Lluís Soler^{a,c,*}, Jordi Llorca^{a,c}^a Institute of Energy Technologies and Barcelona Research Center in Multiscale Science and Engineering, Universitat Politècnica de Catalunya, Eduard Maristany 16, EEBE, 08019 Barcelona, Spain^b Department of Inorganic Chemistry, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Spain^c Departament d'Enginyeria Química, Universitat Politècnica de Catalunya, Eduard Maristany 16, EEBE, 08019 Barcelona, Spain

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:

Hydrogen production
Solar-to-hydrogen
Gas-phase photocatalysis
Microreactor
Renewable energy

ABSTRACT

The effect of temperature on the photocatalytic hydrogen generation from a gaseous water-ethanol mixture has been tested in a silicone microreactor containing nine microchannels of 500 μm (width) × 1 mm (depth) × 47 mm (length) coated with Au/TiO₂ photocatalyst under UVA irradiation. Kinetic analyses have indicated that the hydrogen production rate follows the Langmuir-Hinshelwood model. The effect of temperature from 298 to 348 K has been determined by thermodynamic parameters, such as enthalpy (ΔH^\ddagger), entropy (ΔS^\ddagger) and Gibbs free energy (ΔG^\ddagger) of activation, using the transition state theory (TST). The apparent rate constants (k_{app}) are higher by increasing the temperature, and the activation energy has been determined to be $24 \pm 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. In order to evaluate if solar concentration could be used to enhance the photoproduction of hydrogen, the reaction has also been conducted under direct sunlight using a solar concentrator of about 1 m in diameter. Finally, the microreactor has been scaled out by a factor of ca. 10 to a device containing thirty-two microchannels of 500 μm (width) × 1 mm (depth) × 117.5 mm (length). The specific (i.e. per irradiated area of catalyst) hydrogen production rates of both microreactors using sunlight are very similar suggesting that this technology could lead to viable solar hydrogen production.

* Corresponding author at: Universitat Politècnica de Catalunya, Eduard Maristany 16, EEBE, 08019 Barcelona, Spain.

E-mail address: lluis.soler.turu@upc.edu (L. Soler).<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.128>Received 14 July 2017; Received in revised form 16 February 2018; Accepted 20 February 2018
0016-2361/ © 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Hydrogen as a sustainable energy carrier has received much attention over the last years, becoming a promising alternative to manage renewable energy more efficiently. However, most of the hydrogen is obtained nowadays from fossil fuels, such as natural gas and petroleum fractions, mainly by steam reforming and partial oxidation processes, which lead to CO₂ emissions [1]. Among the existing renewable energy-based processes of hydrogen production, solar energy is the most versatile form of renewable energy to use water as a source of hydrogen [2]. Solar energy can be used to generate hydrogen in the form of heat (thermochemistry), photons (photochemistry or photovoltaic) or electricity (electrolysis). Among them, photocatalytic systems are potentially the most efficient to carry out water splitting for hydrogen production, so that photon energy is directly converted into chemical energy, whereas the other processes have losses associated with thermal transformations or with the conversion of solar energy to electricity [3].

Oxide semiconductors, such as TiO₂, are promising candidates for photocatalytic water splitting. The advantages of TiO₂ over other oxide semiconductors are its availability, high chemical stability, non-toxicity and low cost. Surface functionalization of TiO₂ with transition metal oxides or noble metals such as Pt, Pd, Au and Ag or bimetallic alloy nanoparticles has been found to enhance hydrogen production by facilitating electron transfer and therefore inhibiting electron-hole recombination, as well as by improving the photocatalytic response under the visible region [4–11]. On the other hand, some of the problems related to inefficient solar light responsive photocatalysts for water splitting can be overcome by adding sacrificial agents, typically alcohols, as they increase charge-separation efficiency and give higher H₂ generation rates. Ethanol and methanol are considered excellent hole scavengers because they are readily available, easy to obtain from biomass and, concerning ethanol, safe to handle. The oxidative potentials of ethanol and methanol are 0.08 and 0.03 V, respectively, which are substantially lower than that of water (1.23 V), so they can be more easily oxidized than water by the holes in the valence band of the photoexcited semiconductor [12–15]. Up to now, most of the researches on photocatalytic hydrogen production have been focused on developing new photocatalytic materials and testing different sacrificing reagents and light intensities [16]. In contrast, there are very few works focused on the effect of temperature on the photogeneration of hydrogen. There are several studies that have revealed an interesting synergetic effect between light and heat [10,17,18]. This is particularly important since around 50% of the overall solar energy that reaches Earth's surface is derived from the infrared band of the spectrum, which is perceived as heat [19].

The manufacture of silicone microreactors for photocatalytic reactions using 3D printed molds allows a simple, cheap and reproducible fabrication method of UV-light transparent microreactors with custom-made dimensions and flexible in design [20]. We have recently reported a kinetic analysis for the gas-phase photogeneration of hydrogen at room temperature in a silicone microreactor coated with Au/TiO₂ expressed in terms of the Langmuir-Hinshelwood (L-H) model. The apparent rate constant (k_{app}) was found to be proportional to the intrinsic kinetic rate constant (k), which depends on the light intensity (I) as $k_{app} = kI^{0.65}$ [21]. L-H can fit many photocatalytic processes, although it does not illustrate the microscopic process of photocatalysis. In this work, we extend our work on photocatalytic hydrogen production in silicone microreactors by studying the effect of temperature under UVA. We have first found out an intrinsic relation between thermodynamics and kinetics in the photocatalytic process. For this purpose, Arrhenius theory and transition state theory (TST) have been used for the first time to describe the temperature dependence of the hydrogen photoproduction rate. Standard enthalpy (ΔH^\ddagger), entropy (ΔS^\ddagger), Gibbs free energy (ΔG^\ddagger) and activation energy (E_a) values have been calculated. Finally, we have exploited the modularity of microreactors to demonstrate an easy and cheap scale out of the process. We have used silicone

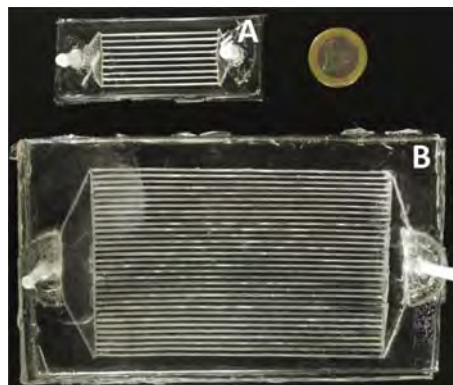


Fig. 1. Photographs of the silicone microreactors used in this work. (A) Microreactor with 9 microchannels of 500 μm (width) \times 1 mm (depth) \times 47 mm (length). (B) Microreactor with 32 microchannels of 500 μm (width) \times 1 mm (depth) \times 117.5 mm (length). 1 ϵ coin diameter, 23.25 mm.

microreactors, direct sunlight and a solar concentrator to increase the efficiency of the solar driven hydrogen production.

2. Experimental section

2.1. Fabrication of microreactors

The two silicone microreactors used to carry out the photocatalytic generation of hydrogen are shown in Fig. 1. One of them (Fig. 1A) contains nine microchannels of 500 μm (width) \times 1 mm (depth) \times 47 mm (length) and two headers to facilitate gas distribution. The other (Fig. 1B) is the result of scaling up by a factor of ca. 10 the irradiated area of photocatalyst. It consists of thirty-two microchannels of 500 μm (width) \times 1 mm (depth) \times 117.5 mm (length). The fabrication of silicone microreactors by casting polydimethylsiloxane (PDMS) has been reported previously [20]. A suspension of Au/TiO₂ in ethanol was prepared and deposited onto the walls of the microchannels by means of a 1 ml analytical microsyringe, in order to reach a photocatalyst loading of ca. 2.4 mg cm⁻². To achieve a proper immobilization of the photocatalyst, the microchannels were previously exposed to a corona discharge (air) plasma treatment (BD-20AC Electro-Technic Products) to produce a silanol-terminated surface. The catalyst was prepared by incipient wetness impregnation over commercial TiO₂ (Degussa P90) from a toluene solution containing pre-formed Au nanoparticles (3–4 nm in diameter, final metal loading of 1.8 wt%). The preparation of the dodecanethiol-capped monometallic Au nanoparticles was detailed in Refs. [11,22]. An optimum Au loading of 1–2 wt% was reported in previous studies [4,9,10]. The photocatalyst was calcined at 673 K for 2 h (2 K min⁻¹) to remove the dodecanethiol protecting shell around the Au nanoparticles used to prevent agglomeration and also to ensure a good contact between Au and TiO₂ [23]. The characterization of the Au/TiO₂ photocatalyst and its deposition on the microchannels has been already studied by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, UV–vis reflectance spectroscopy, transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy [20,21]. This methodology allowed to obtain a homogeneous Au/TiO₂ layer (average thickness of ca. 8 \pm 2 μm) coating the reactor microchannels [21]. After depositing the photocatalyst onto the microchannels, the microreactor was sealed with a PDMS cover using a corona plasma treatment [20].

2.2. Experimental setup for indoor photocatalytic H₂ production

Indoor photocatalytic tests were carried out over the microreactor shown in Fig. 1A at 298, 323, and 348 K inside an oven (Memmert UNE 200) by using two high-efficacy LEDs emitting at 365 ± 2 nm (LED Engin LZ1-10U600) connected to an adjustable regulated DC power supply (Grelco, model G1307). The radiation intensity at the microreactor surface was varied between 0 and $23 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ for each temperature by tuning the current-voltage output of the power supply. The radiation power was measured using a UVA sensor (model PMA 2110, Solar Light Co.), which registers the UV radiation within a spectral response of 320–400 nm, connected to a radiometer (model PMA2200, Solar Light Co.), which gives the measured irradiance in $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. The experiments were carried out in gas phase at atmospheric pressure under dynamic conditions. The experimental setup consisted of an argon stream bubbled through a saturator containing a mixture of water:ethanol (> 99.9%, Scharlau); the resulting gaseous mixture of water:ethanol (90:10, molar basis) was directly introduced into the microreactor, which was previously purged with an Ar stream, at a residence time of 0.35 s (GHSV of $10,200 \text{ h}^{-1}$). The effluent was monitored online every 3.5 min with an Agilent 490 Micro gas chromatograph equipped with MS 5 Å, Plot U and Stabilwax columns for a complete analysis of products. No hydrogen was generated at any temperature in dark conditions.

2.3. Experimental setup for outdoor photocatalytic H₂ production

Photocatalytic tests using direct sunlight were conducted up to 423 K over the two microreactors shown in Fig. 1 with a commercial parabolic aluminum reflector (AlSol K10, Spain). The solar reflector had a diameter of 1 m and an aperture area of 0.8 m^2 (Fig. 2). The photocatalytic tests were carried out in Barcelona (Latitude 41.38° , longitude 2.17°) from June to July 2016 and from 1:00 pm to 4:00 pm GMT + 2, approximately. The global solar radiation and the UVA radiation were measured with a pyranometer (Kipp & Zonen, model CM11) and a UV radiometer (Kipp & Zonen, model UVS-A-T), respectively. The measured average values for global solar radiation and UVA radiation during the mentioned periods were $90 \pm 5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ and $5.0 \pm 0.5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectively. The microreactors were placed in the collector focus, irradiating the top cover with sunlight gathered by the parabolic mirror and the bottom of the reactor with direct sunlight.

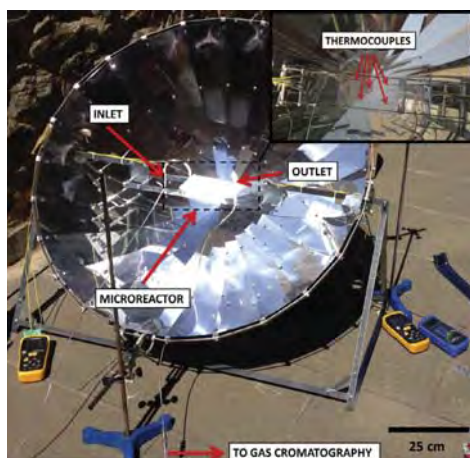


Fig. 2. Photograph of the outdoor experimental test setup.

The temperature was measured with five K-type thermocouples (Fig. 2). The experimental procedure was exactly the same as the one described in Section 2.2, except that the residence time was increased up to 3.2 s (GHSV of 1130 h^{-1}) when the large microreactor (Fig. 1B) was used.

3. Analysis of kinetic and thermodynamic parameters

Recently, we have reported that the rates of hydrogen production (R_{H_2}) at room temperature by using silicone microreactors loaded with Au/TiO₂ and using ethanol as sacrificial agent follow a Langmuir-Hinshelwood-type equation, Eq. (1). The only reaction products detected were hydrogen and acetaldehyde in a stoichiometric proportion and no other byproducts were detected, hence the overall reaction was the dehydrogenation of ethanol into acetaldehyde and hydrogen, in accordance with previous studies [6,21].

$$R_{\text{H}_2} = \frac{k_{\text{app}} K P_{\text{EtOH}}}{1 + K P_{\text{EtOH}}} \quad (1)$$

P_{EtOH} is the partial pressure of EtOH, K is an equilibrium pseudo constant, and k_{app} is an apparent kinetic constant that depends on the intrinsic kinetic constant k and the light intensity I as shown in Eq. (2).

$$k_{\text{app}} = k I^\alpha \quad (2)$$

The best fit was obtained with the following values of the kinetic parameters at room temperature: $\alpha = 0.65 \pm 0.03$, $K = 16 \pm 2 \text{ kPa}^{-1}$, and $k = 2.8 \pm 0.2 \mu\text{mol H}_2\cdot\text{cm}^{1.3}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{mW}^{-0.65}$. Taking into account that the model presented above is restricted to the macroscopic level, here we attempt to gain microscopic knowledge by understanding the effect of temperature on the photocatalytic hydrogen production. Now the k_{app} will be a function of both temperature and light intensity, so that there will be an intrinsic kinetic constant k for each temperature as shown in Eq. (3), being the apparent rate constant expressed by the Arrhenius relation (Eq. (4)),

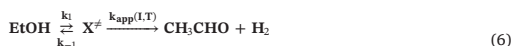
$$k_{\text{app}}(T, I) = k(T) I^\alpha \quad (3)$$

$$k_{\text{app}} = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4)$$

where A is the pre-exponential factor, E_a is the activation energy, R is the universal gas constant and T is the absolute temperature. Eq. (4) can be written in a non-exponential form:

$$\ln k_{\text{app}} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

The dependence of the apparent kinetic constant k_{app} on temperature can be modelled adequately with classical transition state theory (TST) [24], assuming the existence of an activated complex X^\ddagger in equilibrium with the reactant (EtOH). This assumption is consistent to previously reported details of basic mechanism of the photoreaction of EtOH on Au/TiO₂ [7], where an EtOH molecule is dissociatively adsorbed on the photocatalyst surface to form an ethoxide in equilibrium with the reactant, which has been the only detectable intermediate species [6]:



According to the foregoing, the equilibrium constant may be written as:

$$K^\ddagger = \frac{[X^\ddagger]}{[\text{EtOH}]} \quad (7)$$

and the rate for the photocatalytic hydrogen production may be expressed as follows:

$$R_{\text{H}_2} = \kappa \nu [X^\ddagger] \quad (8)$$

where ν is the frequency vibration, and κ is the transmission coefficient, which can be assumed equal to 1 [24]. The value of ν depends on

temperature and it is independent of the nature of the reactants; therefore, once the transition state is formed, the products originate with a frequency equal to:

$$\nu = \frac{\kappa_B T}{h} \quad (9)$$

being κ_B and h the Boltzmann and Planck constants, respectively. Finally, substituting $[X^*]$ from Eq. (7) and ν from Eq. (9) into Eq. (8) we obtain:

$$R_{H_2} = \frac{\kappa_B T}{h} K^\ddagger [\text{EtOH}] \quad (10)$$

and the TST intrinsic kinetic rate constant k can be expressed as:

$$k = \frac{\kappa_B T}{h} K^\ddagger \quad (11)$$

Taking into account the influence of the irradiance on the photocatalytic hydrogen generation an apparent kinetic constant k_{app} can be obtained:

$$k_{app}(T, I) = \frac{\kappa_B T}{h} K^\ddagger I^\alpha \quad (12)$$

The thermodynamic parameters ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger can also be calculated. For instance, it is known that the equilibrium constant K^\ddagger is related to the Gibbs energy of activation, ΔG^\ddagger , hence:

$$K^\ddagger = e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (13)$$

$$k = \frac{\kappa_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (14)$$

Taking into account that ΔG^\ddagger depends on ΔH^\ddagger and $T\Delta S^\ddagger$:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (15)$$

Eq. (14) can be written as:

$$k = \frac{\kappa_B T}{h} e^{-\frac{(\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger)}{RT}} \quad (16)$$

By developing Eq. (16) in logarithmic form at two different temperatures ($T_1 = 298$ K and $T_2 > T_1$):

$$\ln k_1 = \ln \frac{\kappa_B T_1}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT_1} \quad (17)$$

$$\ln k_2 = \ln \frac{\kappa_B T_2}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT_2} \quad (18)$$

and dividing Eq. (18) by Eq. (17) we obtain:

$$k_2(T_2) = k_1(T_1) \left[\frac{T_2}{T_1} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \right] \quad (19)$$

where the intrinsic kinetic rate constant k_1 at $T_1 = 298$ K is equal to $2.8 \mu\text{mol H}_2 \text{ cm}^{-1.3} \text{ min}^{-1} \text{ g}_{cat}^{-1} \text{ mW}^{-0.65}$ [21]. Now, the apparent kinetic constant k_{app} in Eq. (3) can be written as:

$$k_{app}(T, I) = k_2(T_2) I^\alpha = k_1(T_1) \left[\frac{T_2}{T_1} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \right] I^\alpha \quad (20)$$

Finally, substituting k_{app} from Eq. (20) into Eq. (1) provides the rate of hydrogen production (R_{H_2}), expressed in Eq. (21):

$$R_{H_2} = \frac{k_1(T_1) \left[\frac{T_2}{T_1} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \right] I^\alpha K P_{EtOH}}{1 + K P_{EtOH}} \quad (21)$$

The generation of hydrogen obtained experimentally at different temperatures and irradiances was fitted to the kinetic model described in Eq. (21) by means of nonlinear generalized reduced gradient (GRG). This algorithm allowed minimizing the objective function for normalized residual sum of squares (NRSS):

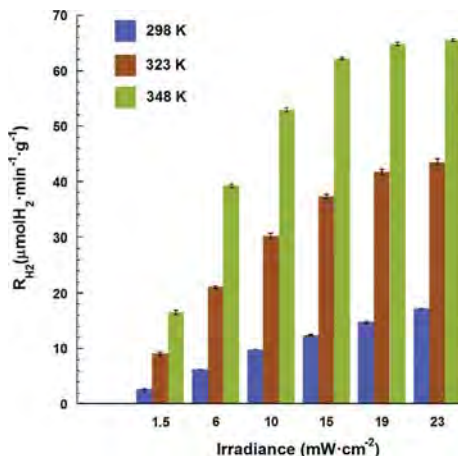


Fig. 3. Hydrogen photoproduction rates obtained at different temperatures under different UVA light intensity values (residence time 0.35 s, GHSV = 10200 h⁻¹, H₂O:EtOH = 9:1 M). The error bars correspond to the standard deviation of four measurements.

$$NRSS = \sum_{n=1}^N \left(\frac{R_{e,n} - R_n}{R_n} \right)^2 \quad (22)$$

where $R_{e,n}$ is the reaction rate estimated by the model, R_n corresponds to the n value of the experimental hydrogen production rate, and N is the total number of experiments. Finally, the entropy of activation can be calculated using Eq. (23)

$$\Delta S^\ddagger = \frac{(\Delta H^\ddagger - \Delta G^\ddagger)}{T} \quad (23)$$

4. Results and discussion

4.1. Hydrogen production as function of temperature and UVA irradiation

The effect of temperature and different light intensities was investigated at 298, 323 and 348 K for indoor photocatalytic tests. The kinetic analysis was conducted under differential conditions, at ethanol conversions below 10%, and the results are summarized in Fig. 3. In all cases, steady state was rapidly achieved.

Photocatalytic hydrogen generation is always favored by increasing the temperature within the range used. Also, hydrogen production rates for a given temperature increase with light intensity. However, whereas they increase practically linearly at 298 K, at higher temperatures the generation of hydrogen only increase linearly up to ca. 10 mW·cm⁻², and at higher light intensity values the hydrogen photoproduction rates increase slowly. Therefore it is clear that, for a given light intensity, H₂ photoproduction increases strongly with temperature. At 298 K (room temperature) and 1.5 mW·cm⁻² the amount of H₂ produced is $2.7 \pm 0.1 \mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, whereas at 323 K the amount of H₂ increases up to $9.1 \pm 0.3 \mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ under the same irradiance (~3.4 enhancement factor). By further elevating the temperature up to 348 K the hydrogen production rate is remarkably higher, $16.5 \pm 0.4 \mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, which represents an enhancement factor of about 6 with respect to the value obtained at room temperature. Actually, it is well known that adsorption energies of acetaldehyde on inorganic oxides are higher than adsorption energies of ethanol and, as a result, the blockage of active sites of the catalysts takes place [25]. For that reason, the beneficial effect of temperature could be due to a

weaker adsorption of acetaldehyde on the photocatalytic surface, resulting in the unblocking of the active sites of the catalyst, in accordance with a previous work [10]. However, it should be stressed out that the enhancement of the hydrogen photoproduction rate is not directly proportional to the temperature value in the range studied. In particular, the enhancement factor is progressively lower when the temperature is increased. This may indicate that, the higher the temperature the higher the electron-hole recombination rate. In fact, previous works reported temperature-dependent charge carrier mobility. For instance, Kim et al. estimated for a single-crystalline TiO₂ that increasing the reaction temperature from 298 K to 353 K the hole mobility was increased by two orders of magnitude [17]. Kopydakis et al. experimentally observed a temperature dependence of the electron diffusion coefficient, improving ca. 10 times the diffusion coefficients with increasing temperatures from 298 to 348 K [26]. Hagfeldt and co-workers studied the temperature dependence of the charge transport in nanostructured TiO₂ films, demonstrating an increase of conductivity with increasing temperature [27]. Therefore, the effect of temperature likely has a double effect, on one hand it favors the photogeneration of hydrogen by favoring the desorption of acetaldehyde produced during the photoreaction but, on the other hand, accelerates the electron-hole recombination rate. Consequently, the optimum temperature for the photogeneration of hydrogen may depend not only on the electron sequestration capacity of the titania modified with metal nanoparticles, but also on the hole scavenger agent used and, in particular, on the adsorption strength of the oxidation products generated by the reaction between the sacrificial agent and the holes in the valence band.

For further evaluation of the process the apparent quantum efficiency (AQE) was calculated for each temperature at 1.5 mW·cm⁻² by using the equation $AQE = (2R_{H_2}/N_s) \cdot 100$ [18,28] being the overall amount of photons reaching the microreactor, N_s , equal to 0.58 μmol photons·min⁻¹ [20]. This light intensity value has been selected taking into account the linear relationship between the hydrogen production rate and light irradiance in the range 1.5–10 mW·cm⁻² for all temperatures tested (no photon transfer limitations). The efficiency of light to hydrogen (LTH) energy conversion, defined as the energy stored as hydrogen ($R_{H_2} \cdot \Delta H_{c,H_2}$, where $\Delta H_{c,H_2}$ is the higher heating value of hydrogen, 285.8 kJ·mol⁻¹) divided by the total incident photon power over the irradiated area of ca. 2.12 cm² (3.17 mW) was also calculated [18,20]. The values are reported in Table 1. Clearly, the positive effect of temperature is observed over both the AQE and LTH values.

The activation energy for the photogeneration of H₂ can be calculated following the Arrhenius equation (Eq. (5)). Fig. 4 shows a linear dependence of $\ln k_{app}$ versus $1/T$ for light irradiances of 1.5–15 mW·cm⁻². As expected, parallel straight lines are obtained, which define an activation energy of 24 ± 1 kJ·mol⁻¹. This value is in accordance with those reported by other authors for the same reaction over Au/TiO₂ photocatalyst, 30.3 kJ·mol⁻¹ [10], or for Pd/TiO₂ systems, 10–25 kJ·mol⁻¹ [5,17].

The hydrogen photoproduction rates at different temperature and irradiance values are well described by Eq. (21). The parity plot in Fig. 5 shows a very good correlation between the model and the experimental data. The best fit was obtained for a ΔH^\ddagger value of about 27.5 kJ·mol⁻¹, with an NRSS value of 0.26.

The equilibrium constant K^\ddagger , Gibbs free energy activation, ΔG^\ddagger , and entropy of activation, ΔS^\ddagger , were calculated at each temperature using;

Table 1
Apparent quantum efficiency (AQE) and light to hydrogen (LTH) conversion efficiency obtained at 1.5 mW·cm⁻² UVA and 0.005 g of Au/TiO₂ photocatalyst.

T (K)	R _{H₂} (μmol·min ⁻¹)	AQE (%)	LTH (%)
298	0.013	4.6	2
323	0.046	15.7	6.8
348	0.083	28.4	12.4

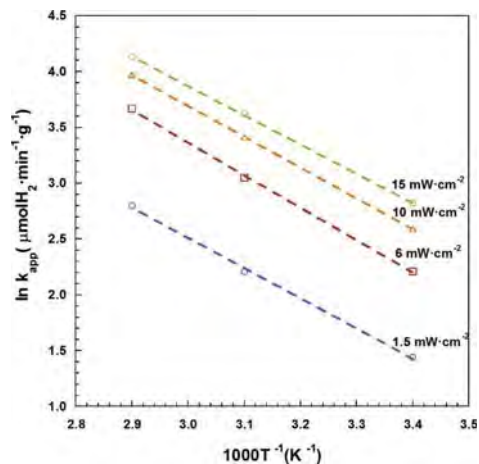


Fig. 4. Arrhenius plots corresponding to the experiments conducted at 1.5–15 mW·cm⁻² UVA at 298–348 K.

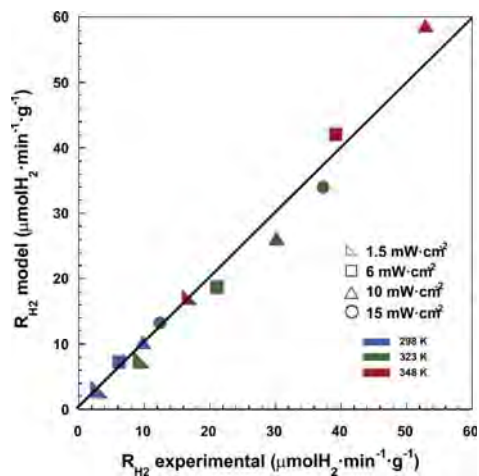


Fig. 5. Parity plot of the experimental hydrogen photoproduction rates obtained at GHSV = 10200 h⁻¹ for different light intensity values and temperatures (298, 323 and 348 K) against the model results calculated from Eq. (21).

Eqs. (11), (13) and (23), respectively. Kinetic and thermodynamic parameters are summarized in Table 2.

The positive value of ΔH^\ddagger and the progressively increasing value of the intrinsic kinetic rate constant k with temperature indicate that the H₂ photoproduction from water-ethanol using Au/TiO₂ is an endothermic process. Also, the increasing value of ΔG^\ddagger with temperature indicates the non-spontaneous nature of the process. The negative value of ΔS^\ddagger is commonly observed and it is ascribed to the change in the configuration of the reactant species along the reaction path, where the formation of the activated complex involves the loss of freedom degrees [24].

Therefore, our findings are consistent with the photocatalytic cycle involved in the photo-production of hydrogen from EtOH over Au/TiO₂ previously proposed by Idriss and co-workers [6,7]. Briefly, an EtOH

Table 2
Kinetic and thermodynamic parameters for the photocatalytic H₂ production over Au/TiO₂.

T (K)	k (T) ($\mu\text{mol H}_2\text{cm}^{-1.3}\text{min}^{-1}\text{g}^{-1}\text{mW}^{-0.65}$)	K [‡] (T) ($\mu\text{mol H}_2\text{cm}^{-1.3}\text{g}^{-1}\text{mW}^{-0.65}$)	ΔG^\ddagger (kJ·mol ⁻¹)	ΔH^\ddagger (kJ·mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (kJ·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
298	2.8	7.4×10^{-15}	80.7	27.5	-0.182
323	6.7	1.7×10^{-14}	85.2		
348	14.7	3.4×10^{-14}	89.7		

molecule is dissociatively adsorbed on the photocatalyst surface to form an ethoxide in equilibrium with the reactant, as we stated in Eq. (6), and a hydrogen ion (as a surface hydroxyl). Then, ethoxides inject two electrons into the valence band and acetaldehyde is produced, and two hydrogen ions are reduced to a hydrogen molecule by two electrons from the conduction band. The presence of water is important to avoid the blockage of the active sites of the photocatalyst by adsorption of acetaldehyde molecules. In our case of study, water molecules do not participate in the kinetic modelling because the partial pressure of water was much higher than the partial pressure of ethanol thus leading to a pseudo first-order kinetics on the limiting reactant, i.e., ethanol.

4.2. Hydrogen production outdoor by using a solar concentrator

The outdoor experiments were carried out aimed at evaluating both the hydrogen photoproduction process under real conditions up to 423 K (direct concentrated sunlight, Fig. 2) and the scale out of the microreactor concept. As explained in the experimental section, two different microreactors were tested, being one of them the result of scaling up by one order of magnitude (Fig. 1). As expected from the study reported in Section 4.1, an increase of temperature resulted in higher photoactivity (Fig. 6), thus confirming that temperature (from the solar concentrator) has a positive effect in the photogeneration of hydrogen. The activation energy determined from the Arrhenius equation Eq. (5) was $\sim 26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (see inset in Fig. 6), in accordance with the results obtained in the indoor experiments reported above. It should be noted that the control of the temperature in the outdoor experiments was more difficult to achieve than in the indoor case. The experimental conditions for outdoor experiments were intrinsically dynamic due to Earth's orbit, length of the exposition to solar radiation

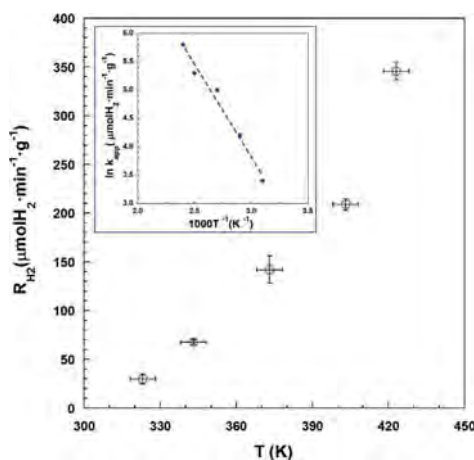


Fig. 6. Photocatalytic hydrogen generation rates obtained at different temperatures under sunlight irradiance (residence time 0.35 s, GHSV = 10200 h⁻¹, H₂O:EtOH = 9:1 M). The error bars correspond to the standard deviation of four measurements.

and weather conditions, which caused oscillations during the measurements of temperature with a standard error of $\pm 5 \text{ K}$. Similarly, the measurement of the UVA radiation yielded values in the range 40–60 mW·cm⁻². It was observed that the hydrogen photoproduction rates obtained in the indoor (Fig. 3) and outdoor (Fig. 6) experiments at 323 and 348 K were similar. However, the outdoor experiments carried out with the solar concentrator at higher temperatures (up to 423 K, which was the stability limit of the silicone microreactors) yielded remarkable hydrogen photoproduction rates. In contrast to the indoor experiments carried out with solely UVA radiation, the use of concentrated sunlight proved to be effective in spanning the operational temperature range. This might be due not only to a positive effect of temperature, but also to the intrinsic wavelength distribution of the solar spectrum.

Finally, the study of the scale out of the process was carried out at 323–373 K by using the two microreactors depicted in Fig. 1. Fig. 7 shows a parity plot with the hydrogen photoproduction rates obtained over both microreactors normalized per irradiated area of catalyst. A good correspondence between the data obtained over the two microreactors is observed, which demonstrates that direct scaling up is feasible.

5. Conclusions

The effect of temperature on the gas-phase photocatalytic H₂ production from a water:ethanol mixture has been studied using silicone microreactors loaded with Au/TiO₂ photocatalyst under UVA and sunlight irradiance. An increase of temperature favors the generation of hydrogen at different irradiances following the Arrhenius relation. The activation energy of the photocatalytic process has been found to be $24 \pm 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. The generation of hydrogen obtained experimentally

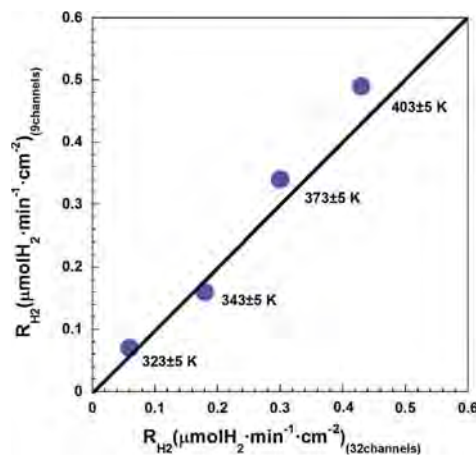


Fig. 7. Hydrogen photoproduction rates normalized per irradiated area of catalyst obtained over the two silicone microreactors shown in Fig. 1.

at different temperatures and irradiances has been fitted to a kinetic model taking into account the transition state theory. It has been encountered that, under UVA radiation, temperature has a double effect; on one hand it enhances the H₂ photoproduction by possibly favoring the desorption of acetaldehyde but, on the other hand, it also favors electron-hole recombination. Additionally, we have demonstrated an easy and cheap scale out using silicone microreactors and a solar concentrator. The experimental results and the kinetic model reported here is of importance for the design of new and more efficient photo-microreactors for solar driven hydrogen production.

Acknowledgments

This work has been funded through Spanish Ministry of the Economy, Industry and Competitiveness (MINECO) and the European Regional Development Fund (ERDF), grant ENE2015-63969-R. JL is Serra Hünter Fellow and is grateful to ICREA Academia program. AC is grateful to MINECO for PhD grant BES-2013-065709. The authors thank Y. Sola-Salvatierra (Department of Astronomy and Meteorology, Universitat de Barcelona, Spain) for providing global solar and UVA radiation measurements and J. Arias for technical assistance.

References

- [1] Dincer I, Acar C. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *Int J Hydrogen Energy* 2014;40:11094–111.
- [2] Gandía LM, Arzamendi G, Diéguez PM. Renewable hydrogen energy: an overview. In: Gandía LM, Arzamendi G, Diéguez PM, editors. *Renew Hydrog Technol Prod Purification, Storage, Appl Saf*, Oxford, UK; 2013, p. 1–17.
- [3] Yerga RMN, Alvarez-Galván MC, Vaquero F, Arenales J, Fierro JLG. Hydrogen production from water splitting using photo-semiconductor catalyst. In: Gandía LM, Arzamendi G, Diéguez PM, editors. *Renew Hydrog Technol Prod Purification, Storage, Appl Saf*, Oxford, UK; 2013, p. 43–59.
- [4] Bamwenda GR, Tsubota S, Nakamura T, Haruta M. Photoassisted hydrogen production from a water-ethanol solution: a comparison of activities of AuTiO₂ and PtTiO₂. *J Photochem Photobiol A Chem* 1995;89:177–89.
- [5] Yang YZ, Chang C-H, Idriss H. Photo-catalytic production of hydrogen from ethanol over M/TiO₂ catalysts (M = Pd, Pt or Rh). *Appl Catal B Environ* 2006;67:217–22.
- [6] Nadeem MA, Murdoch M, Waterhouse GIN, Metson JB, Keane MA, Llorca J, et al. Photoreaction of ethanol on Au/TiO₂ anatase: comparing the micro to nanoparticle size activities of the support for hydrogen production. *J Photochem Photobiol A Chem* 2010;216:250–5.
- [7] Murdoch M, Waterhouse GIN, Nadeem MA, Metson JB, Keane MA, Howe RF, et al. The effect of gold loading and particle size on photocatalytic hydrogen production from ethanol over Au/TiO₂ nanoparticles. *Nat Chem* 2011;3:489–92.
- [8] Connelly K, Wahab AK, Idriss H. Photoreaction of Au/TiO₂ for hydrogen production from renewables: a review on the synergistic effect between anatase and rutile phases of TiO₂. *Mater Renewable Sustainable Energy* 2012;1:3.
- [9] Jovic V, Chen WT, Sun-Waterhouse D, Blackford MG, Idriss H, Waterhouse GIN. Effect of gold loading and TiO₂ support composition on the activity of Au/TiO₂ photocatalysts for H₂ production from ethanol-water mixtures. *J Catal* 2013;305:307–17.
- [10] Taboada E, Angurell I, Llorca J. Dynamic photocatalytic hydrogen production from ethanol-water mixtures in an optical fiber honeycomb reactor loaded with Au/TiO₂. *J Catal* 2014;309:460–7.
- [11] Bonmatí E, Casanovas A, Angurell I, Llorca J. Hydrogen photoproduction from ethanol-water mixtures over Au-Cu alloy nanoparticles supported on TiO₂. *Top Catal* 2015;58:77–84.
- [12] Shimura K, Yoshida H. Heterogeneous photocatalytic hydrogen production from water and biomass derivatives. *Energy Environ Sci* 2011;4:2467–81.
- [13] Llorca J, Corberán VC, Divins NJ, Olivera Fraille R, Taboada E. Hydrogen from bioethanol. In: Gandía LM, Arzamendi G, Diéguez PM, editors. *Renew Hydrog Technol Prod Purification, Storage, Appl Saf*, Oxford, UK; 2013, p. 135–70.
- [14] Taboada E, Angurell I, Llorca J. Hydrogen photoproduction from bio-derived alcohols in an optical fiber honeycomb reactor loaded with Au/TiO₂. *J Photochem Photobiol A Chem* 2014;281:35–9.
- [15] Nomikos GN, Panagiotopoulou P, Kondarides DI, Veyrikios XE. Kinetic and mechanistic study of the photocatalytic reforming of methanol over Pt/TiO₂ catalyst. *Appl Catal B Environ* 2014;146:249–57.
- [16] Bell S, Will G, Bell J. Light intensity effects on photocatalytic water splitting with a titania catalyst. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:6938–47.
- [17] Kim G, Choi HJ, Kim H, Kim J, Monllor-Satoca D, Kim M, et al. Temperature-boosted photocatalytic H₂ production and charge transfer kinetics on TiO₂ under UV and visible light. *Photochem Photobiol Sci* 2016;15:1247–53.
- [18] Ye L, Chu KH, Wang B, Wu D, Xie H, Huang G, et al. Noble-metal loading reverses the temperature dependent photocatalytic hydrogen generation in methanol-water solution. *Chem Commun* 2016;52:11657–60.
- [19] Primo A, García H. Solar photocatalysis for environment remediation. In: Suib SL, editor. *New Futur Dev Catal Sol Photocatal*, Oxford, UK; 2013, p. 145–65.
- [20] Castedo A, Mendoza E, Angurell I, Llorca J. Silicone microreactors for the photocatalytic generation of hydrogen. *Catal Today* 2016;273:106–11.
- [21] Castedo A, Uriz I, Soler L, Gandía LM, Llorca J. Kinetic analysis and CFD simulations of the photocatalytic production of hydrogen in silicone microreactors from water-ethanol mixtures. *Appl Catal B Environ* 2017;203:210–7.
- [22] Brust M, Walker M, Bethell D, Schiffrin DJ, Whyman R. Synthesis of thiol-derivatized gold nanoparticles in two-phase liquid-liquid system. *J Chem Soc Chem Commun* 1994:801–2.
- [23] Llorca J, Domínguez M, Ledesma C, Chimentao R, Medina F, Sueiras J, et al. Propene epoxidation over TiO₂-supported Au-Cu alloy catalysts prepared from thiol-capped nanoparticles. *J Catal* 2008;258:187–98.
- [24] Schaleger LL, Long FA. Entropies of activation and mechanisms of reactions in solution. *Adv Phys Org Chem* 1963;1:1–33.
- [25] Guil JM, Homs N, Llorca J, De La Piscina PR. Microcalorimetric and infrared studies of ethanol and acetaldehyde adsorption to investigate the ethanol steam reforming on supported cobalt catalysts. *J Phys Chem B* 2005;109:10813–9.
- [26] Kopidakis N, Benkstein KD, Van De Lagemaat J, Frank AJ, Yuan Q, Schiff EA. Temperature dependence of the electron diffusion coefficient in electrolyte-filled TiO₂ nanoparticle films: evidence against multiple trapping in exponential conduction-band tails. *Phys Rev B Condens Matter Phys* 2006;73:45326.
- [27] Agrell HG, Boschloo G, Hagfeldt A. Conductivity studies of nanostructured TiO₂ films permeated with electrolyte. *J Phys Chem B* 2004;108:12388–96.
- [28] Yu Y-G, Chen G, Hao L-X, Zhou Y-S, Wang Y, Pei J, Sun J-X, Han Z-H. Doping La into the depletion layer of the Cd_{0.6}Zn_{0.4}S photocatalyst for efficient H₂ evolution. *Chem Commun* 2013;49:10142–4.



Kinetic analysis and CFD simulations of the photocatalytic production of hydrogen in silicone microreactors from water-ethanol mixtures



Alejandra Castedo^a, Irantzu Uriz^b, Lluís Soler^a, Luis M. Gandía^{b,c}, Prof. Jordi Llorca^{a,*}

^a Institute of Energy Technologies and Centre for Research in Nanoengineering, Universitat Politècnica de Catalunya, Diagonal 647, 08028 Barcelona, Spain

^b Departamento de Química Aplicada, Edificio de los Acebos, Universidad Pública de Navarra, Campus de Arrosadía s/n, E-31006 Pamplona, Spain

^c Institute for Advanced Materials (InaMat), Universidad Pública de Navarra, E-31006 Pamplona, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 July 2016

Received in revised form 3 October 2016

Accepted 8 October 2016

Available online 11 October 2016

Keywords:

Hydrogen photoproduction

Gas-phase photocatalysis

Microreactor

Kinetic modeling

Computational fluid dynamics (CFD)

ABSTRACT

Silicone microreactors containing microchannels of 500 μm width in a single or triple stack configuration have been manufactured, coated with an Au/TiO₂ photocatalyst and tested for the photocatalytic production of hydrogen from water-ethanol gaseous mixtures under UV irradiation. Computational fluid dynamics (CFD) simulations have revealed that the design of the distributing headers allowed for a homogeneous distribution of the gaseous stream within the channels of the microreactors. A rate equation for the photocatalytic reaction has been developed from the experimental results obtained with the single stack operated under different ethanol partial pressures, light irradiation intensities and contact times. The hydrogen photoproduction rate has been expressed in terms of a Langmuir-Hinshelwood-type equation that accurately describes the process considering that hydrogen is produced through the dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde. This equation incorporates an apparent rate constant (k_{app}) that has been found to be proportional to the intrinsic kinetic rate constant (k), and that depends on the light intensity (I) as follows: $k_{\text{app}} = k \cdot I^{0.65}$. A three-dimensional isothermal CFD model has been developed in which the previously obtained kinetic equation has been implemented. The model adequately describes the production of hydrogen of both the single and triple stacks. Moreover, the specific hydrogen productions (i.e. per gram of catalyst) are very close for both stacks thus suggesting that the scaling-up of the process could be accomplished by simply numbering-up. However, small deviations between the experimental and predicted hydrogen production suggest that a fraction of the radiation is absorbed by the microreactor components which should be taken into account for scaling-up purposes.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Photocatalytic water-splitting using TiO₂ offers a promising way for realizing clean, low-cost and environmentally friendly production of hydrogen by using mainly water, biomass, and solar energy [1,2]. Since Fujishima and Honda first demonstrated the photocatalytic water splitting using TiO₂ as the catalyst in 1972 [3], semiconductor photocatalysis has drawn much attention. Extensive efforts have been made to develop the most significant applications of photocatalysis, particularly solar water splitting and the purification of water and air. Two important issues are the main focus of current research in photocatalysis, namely the development of efficient visible light-driven photocatalysts and the

design of photocatalytic reactors with optimized photon and mass transfer [4]. Concerning the design of reactors, optofluidic devices made out of quartz or Pyrex with microchannels made by either micro-milling, etching processes or laser ablation with immobilized catalyst have been proposed to overcome photon transfer limitations suffered by slurry systems, for instance [5]. Optofluidic devices are commonly employed in water treatment processes [6] and they have recently started to be considered for hydrogen production through liquid-phase reactions [7]. In contrast, studies focused on gas-phase heterogeneous photocatalysis are scarce and they are mainly related to air purification [8,9].

Microreactors appear as suitable tools to perform photocatalytic reactions due to their promising characteristics, such as the improvement of mass and photon transfer towards the photocatalyst, flow control, large surface-area-to-volume ratios, high spatial illumination homogeneity and good light penetration, among other valuable features. Nevertheless, there are several aspects that still require to be improved in photocatalytic microreactors, such as

* Corresponding author at: Institut de Tècniques Energètiques, Universitat Politècnica de Catalunya, Av. Diagonal 647, Ed. ETSEIB 08028, Barcelona, Spain.

E-mail address: jordi.llerca@upc.edu (J. Llorca).

better photonic efficiency or the use of cheaper fabrication materials and procedures with the aim of decreasing the overall cost of the photoproducted hydrogen. In order to maximize the reactant-catalyst contact and the illumination efficiency, two microreactor systems have been developed by our group, where gas-solid reactions were conducted for the photogeneration of hydrogen using water-ethanol gaseous mixtures and an Au/TiO₂ photocatalyst. One of them consisted on a honeycomb photoreactor with optical fibers inside the honeycomb cells [10–12], where an excellent photon delivery was achieved. More recently, we have manufactured a silicone microreactor with microchannels using a simple, versatile and cheap technology based on 3D printing and polydimethylsiloxane (PDMS) polymerization. The main advantage of the latter is that it allows the use of sunlight directly, which obviously reduces the hydrogen production costs [13].

According to the literature, the design of photoreactors is often based on efficiency parameters (e.g. quantum yield and photonic efficiency) [4]. In contrast, very few studies exploit kinetic aspects for accurate modeling which is also important for process development and scale-up. Indeed, the development of kinetic models and an accurate determination of their parameters are also important for photoreactor modeling and optimization. It is worth mentioning that a big challenge concerning the kinetic modeling of the photocatalytic reactions is to assess the influence of the light intensity on the reaction rate [14].

Computational fluid dynamics (CFD) is being increasingly employed for the analysis and design of chemical processes equipment. CFD is a computer simulation tool that allows predicting the behavior of a chemical reactor, for example, provided that the model has been validated before by a good accordance between the experimental and simulated results [15]. In this work we report for the first time on a CFD model capable of simulating the photocatalytic gas-phase production of hydrogen from water-ethanol mixtures in a microchannel reactor under different operational conditions. The model incorporates a kinetic rate equation of the reaction developed on the basis of experimental results obtained using a single-stack silicone microreactor loaded with an Au/TiO₂ catalyst. The model has been validated using the results obtained with a triple-stack silicone microreactor. The results demonstrated the good performance and scale-up possibilities of silicone microreactors for photocatalytic renewable hydrogen production.

2. Experimental section

2.1. Experimental setup

Fig. 1 shows the devices manufactured in this work to carry out the photocatalytic production of hydrogen and the physical models of the fluidic domains developed to conduct the CFD simulations. The single silicone microreactor and the scheme of its fabrication has been reported previously [13]. Briefly, the PDMS microreactor shown in Fig. 1A consisted on nine microchannels of 500 μm (width) × 1 mm (depth) × 47 mm (length), with a total volume of 0.21 cm³, and two headers to facilitate gas distribution. A suspension of Au/TiO₂ in ethanol was prepared and deposited onto the bottom wall of the microchannels to reach a catalyst loading of ca. 2.4 mg cm⁻². Au/TiO₂ was prepared by incipient wetness impregnation over commercial TiO₂ (Degussa P90) from a toluene solution containing pre-formed Au nanoparticles (4 nm in diameter, final metal loading of 1.8 wt.%). An optimum Au loading for the photoreaction of 1–2 wt.% was reported in previous studies [11,16,17]. The photocatalyst was calcined at 673 K for 2 h (2 K min⁻¹) to eliminate the protecting shell around the Au nanoparticles used to prevent agglomeration and also to ensure a good contact between Au and

TiO₂. [18]. After depositing the photocatalyst into the microchannels, the photomicroreactor was sealed with a PDMS cover using a corona plasma treatment (BD-20AC Electro-Technic Products).

The triple stack microreactor is shown in Fig. 1B. It was fabricated with the channels slightly shifted to ensure light exposure to all of the microchannels. The total number of channels was 25 and their dimensions were the same as those of the single stack microreactor. Although this system is an interesting route to attain process intensification (PDMS is optically transparent down to 240 nm), it must be taken into account that as the PDMS components become thicker, more light is absorbed. The radiation power was measured using a UV-A sensor (model PMA 2110, Solar Light Co.), which registers UV radiation within spectral response 320–400 nm, connected to a radiometer (model PMA2200, Solar Light Co.), which gives the measured irradiance in mW cm⁻².

The microreactors were irradiated with two high-efficacy LEDs emitting at 365 ± 2 nm (LED Engin LZ1-10U600) connected to an adjustable regulated DC power supply (Grelco, model G1307). The radiation intensity at the photocatalytic surface was varied between 0 and 23 mW cm⁻² by tuning the current-voltage output of the power supply. We selected this range of UV-A irradiance in order to work in a similar order of magnitude than that of sunlight radiation in our area, which shows an average value of 4 mW cm⁻² (measured at midday). Photocatalytic experiments were carried out at atmospheric pressure and room temperature under dynamic conditions. The experimental set up consisted of an argon stream bubbled through a saturator containing different mixtures of water and ethanol (>99.9%, Scharlau). The gaseous mixture was directly introduced into the microreactor, which was previously flushed with an Ar stream. The effluent was monitored online every 3.5 min with an Agilent 490 Micro gas chromatograph equipped with MS 5 Å, Plot U and Stabilwax columns for a complete analysis of the products.

Photocatalytic tests in the single PDMS microreactor were conducted using water:ethanol (H₂O:EtOH) mixtures of 99:1, 90:10, 80:20, 65:35, 50:50 and 25:75 (molar basis) at a residence time of 0.35 s (gas-hourly space velocity GHSV of 10,200 h⁻¹). In addition, different space velocities were also tested (13,700, 7600 and 4600 h⁻¹) using a H₂O:EtOH mixture of 90:10 to assess possible mass transfer limitations. The triple stack PDMS microreactor was tested using H₂O:EtOH mixtures of 99:1, 90:10, 80:20 and 50:50 at a residence time of 0.98 s (GHSV = 3700 h⁻¹).

2.2. Photocatalyst characterization

The microchannels and the deposition of the Au/TiO₂ catalyst on their walls were studied by scanning electron microscopy (SEM) with a Zeiss Neon40Crossbeam Station equipped with a field emission electron source. As reported previously, the photocatalyst was also characterized by X-ray diffraction (XRD), UV-vis reflectance spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) [13].

2.3. Data analysis

The kinetic experiments were conducted under differential conditions, at ethanol conversions well below 5%. The only reaction products detected were hydrogen and acetaldehyde in a nearly stoichiometric proportion, thus indicating that the overall reaction was the dehydrogenation of ethanol into acetaldehyde and hydrogen: CH₃CH₂OH → CH₃CHO + H₂.

Under the mentioned conditions, the rate of hydrogen photoproduction R_{H_2} can be obtained according to

$$R_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{W_C} \quad (1)$$

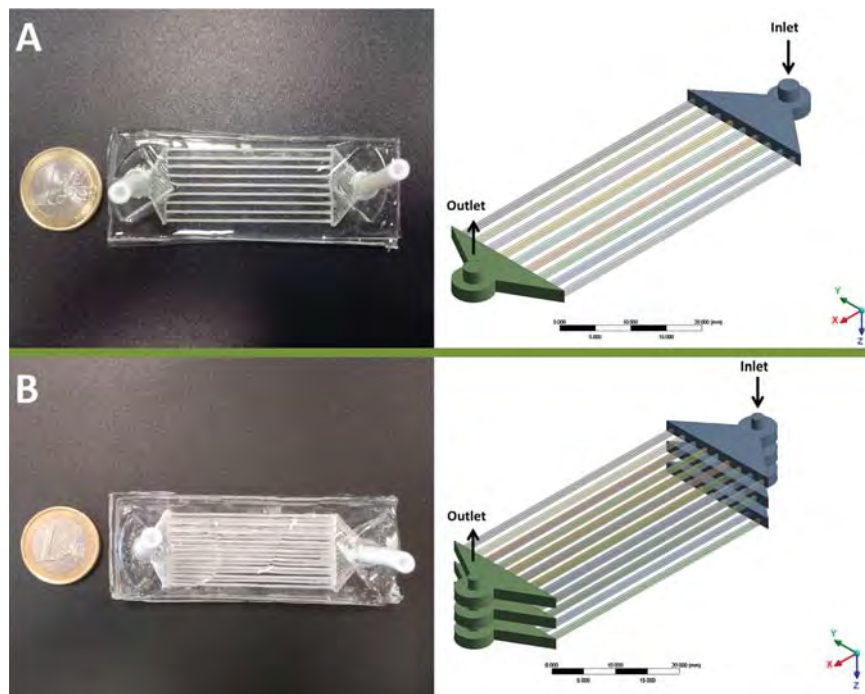


Fig. 1. Photograph and CFD physical model (fluidic domain) of the single stack PDMS microreactor (A). Photograph and CFD physical model (fluidic domain) of the triple stack PDMS microreactor (B).

where F_{H_2} is the molar flow of hydrogen photogenerated and W_c is the mass of catalyst loaded into the microreactor.

The reaction rate data were fitted to the kinetic model by means of nonlinear regression analysis using a modified Levenberg-Marquardt algorithm provided by subroutine DRNLIN in the IMSL library. This algorithm allowed minimizing the objective function for the normalized residual sum of squares (NRSS),

$$NRSS = \sum_{n=1}^N \left(\frac{R_{e,n} - R_n}{R_n} \right)^2 \quad (2)$$

where $R_{e,n}$ is the reaction rate estimated by the model, R_n corresponds to the n value of the experimentally measured hydrogen production rate according to Eq. (1) and N is the total number of experiments.

2.4. CFD modeling

The mass, species and momentum transport equations were solved in isothermal conditions at steady state using the commercial CFD software package ANSYS® CFX on a Lenovo dual-processor Intel® Xenon® ThinkStation D20 workstation running MS Windows 7 Professional® x64 with an available RAM of 64.0 GB. In the case of the microchannels, two-dimensional meshes were developed and extruded along the longitudinal axis. The geometry was meshed using prismatic and hexahedral elements giving a computational unstructured grid. A higher density of elements was created near the walls, where the photochemical reaction takes place. The flow distributing headers were meshed and modeled as described in a previous work [19]. In order to check that the solutions were

independent of the grid used, two meshes were considered for the single stack reactor. The first one included a total of 425,000 vol elements and the second had 712,000 elements. Both grids provided the same results even though very small differences appeared only at very high space velocities (above $40,000 \text{ h}^{-1}$); therefore, the grid with fewer volume elements was used throughout this work to reduce the computation time. The triple stack reactor was meshed following the same scheme as for the single stack microreactor.

3D simulations were conducted assuming that a thin layer of the Au/TiO₂ catalyst was uniformly deposited onto the microchannels (2.4 mg cm^{-2}). The photochemical reaction rate expression was implemented in the CFD model. The catalytic reaction was modeled considering the bottom walls of the microchannels as sources of products and sinks of reactants. The non-slip boundary condition was selected at the surface of the microchannels. Mass transfer within the catalytic layer was neglected due to its very small depth.

Criteria of convergence were based on the residuals, which were defined as the normalized square root (RMS) of the difference between the latest solution and the running arithmetic average of the variables. The RMS value selected was 10^{-6} to obtain a good convergence. The imbalance level of the conservation equations after convergence was typically below 0.1%.

3. Kinetic analysis

The rate equations used to describe photocatalytic reactions are usually based on simple power-law expressions of the type

$$R = k'Cl^\alpha \quad (3)$$

where R is the reaction rate, k is the rate constant that is independent on the light intensity I , C is the concentration of a reactant and α is an exponent that depends on the efficiency of the electron-hole formation and recombination processes. Many studies have reported values of α between 0.5 and 1 depending on the light intensity. According to Herrmann and Puzenat [20], the rate determining step is normally the reaction between the adsorbed species. However, TiO_2 is a n-type semiconductor and the photo-induced holes are much less numerous than electrons at low intensities, making hole formation the limiting step and the reaction rate directly proportional to the light intensity. In contrast, at high intensities the concentrations of both electrons and holes are high, so the rate of electron-hole formation becomes greater than the photocatalytic reaction rate, which favors electron-hole recombination, and the rate then becomes proportional to the square root of the light intensity. Due to the importance of this kinetic parameter, α must be determined experimentally in each case because its value is affected by the characteristics of the photocatalytic device used.

Kinetic expressions of the Langmuir-Hinshelwood (L-H) type are considered in the field of heterogeneous photocatalysis. Pruden and Ollis were among the first working on the kinetics of TiO_2 photocatalyzed reactions [21]. In this work, the following L-H type rate equation has been adopted to describe the rate of hydrogen production:

$$R_{\text{H}_2} = \frac{k_{\text{app}} K P_{\text{EtOH}}}{1 + K P_{\text{EtOH}}} \quad (4)$$

where P_{EtOH} is partial pressure of EtOH, K may be considered as an equilibrium pseudo constant, and k_{app} is an apparent kinetic constant that depends on the intrinsic kinetic constant k and the light intensity I as follows [22]:

$$k_{\text{app}} = kI^\alpha \quad (5)$$

4. Results and discussion

4.1. Single stack PDMS microreactor

4.1.1. Fluid flow distribution

Due to the great influence of the residence time distribution on the reactor performance a series of CFD simulations were first conducted to investigate the distribution of the gaseous stream in the microchannels of the single stack microreactor. Several cases at different flow rates were simulated numerically under reaction conditions ($I = 1.5 \text{ mW cm}^{-2}$) using a water-ethanol gaseous mixture of 90:10 (molar basis) at GHSV values ranging from 2900 to $41,000 \text{ h}^{-1}$.

As a representative example of the results obtained, Fig. 2A shows the field of velocities resulting at $\text{GHSV} = 10,200 \text{ h}^{-1}$ in the whole fluidic domain of the single stack microreactor. It can be seen that the flow distribution is very homogeneous with average velocity values of $0.254 \pm 0.002 \text{ m s}^{-1}$ at the entrance of each channel. Fig. 2B shows the velocity profiles along a central line perpendicular to the main flow at the microchannels entry. Obviously, the velocity is 0 in contact with the solid walls that separate the channels. The profiles are shown for two space velocities ($10,200$ and $41,000 \text{ h}^{-1}$). It can be seen that the velocity profiles are very similar for the 9 microchannels and that they are parabolic, in accordance with the laminar regime governing the flow at the considered conditions.

According to the CFD simulations, it can be concluded that the simple design of the headers used (with an inlet perpendicular to the microchannels and a relatively small distribution and diffusion chamber) provides a well-developed and uniform flow distribution in the microchannels. The outlet section design is less demanding due to the very small gas velocities prevailing in this section. Using

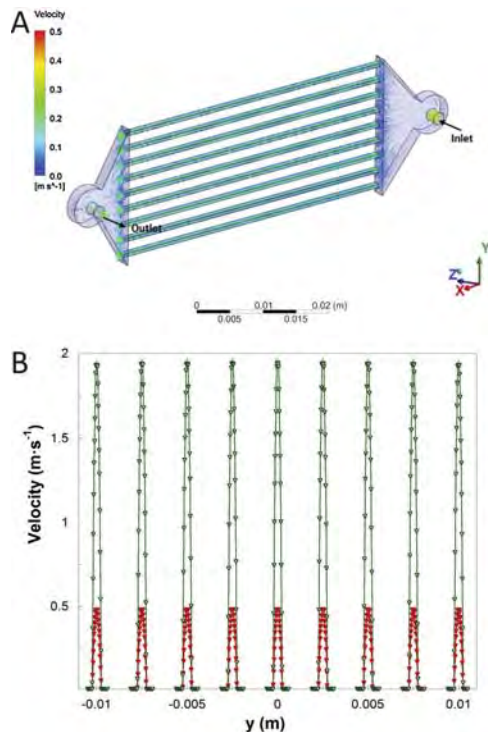


Fig. 2. Velocity field in the fluidic domain of the single stack microreactor at GHSV of $10,200 \text{ h}^{-1}$ (A). Velocity profiles along a central line perpendicular to the main flow at each microchannel entry in the single stack microreactor at GHSV of $41,000 \text{ h}^{-1}$ (open symbols) and $10,200 \text{ h}^{-1}$ (filled symbols) (B).

the same geometry as for the entry section, a very uniform flow is achieved at the microreactor exit and no recirculation is created.

4.1.2. Mass transfer limitations

The photocatalytic layer was examined by SEM in order to study its distribution, homogeneity and average thickness. Fig. 3A shows a representative micrograph of the cross-section of a microchannel. A well-developed and homogeneous Au/TiO_2 layer coating the microchannel wall is perfectly visible, with an average thickness of roughly $8 \pm 2 \mu\text{m}$. At higher magnification (Fig. 3B) it is possible to observe that the photocatalyst layer is composed of individual particles with a narrow particle size distribution centered at about 20 nm . Due to the very small thickness of the catalytic layer, internal mass transport limitations have been not included in the mathematical model, as explained before [23,24].

As for the external mass transport limitations, they are already accounted for the CFD model by the convective and diffusive terms of the conservation equations. Consequently, several photoreaction tests were carried out at different space velocities under different light intensities. The hydrogen photogeneration rates (R_{H_2}) obtained are shown in Fig. 4. The results demonstrate a minor influence of the external mass transport limitations. The measured specific rate of hydrogen production increases with the light intensity, as expected, but for a given light intensity it remains almost unchanged as the space velocity varies. Only at GHSV values above

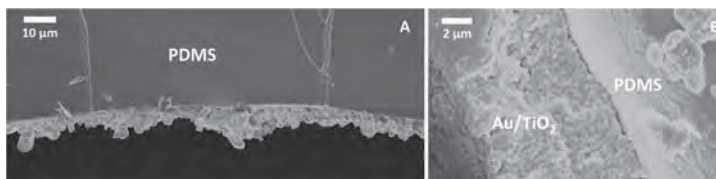


Fig. 3. Representative SEM image of the Au/TiO₂ photocatalyst layer deposited on the microchannels (A). High magnification SEM image of the Au/TiO₂ photocatalyst layer on the microchannels (B).

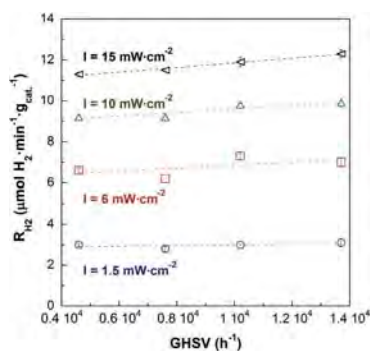


Fig. 4. Effect of the GHSV on the H₂ photoproduction rates using a water–ethanol gaseous mixture of 90:10 (molar basis) at different light intensity values. The error bars were calculated from the results of 4 replicates.

10,000 h⁻¹ there is a slight increase in the hydrogen production rate as the space velocity increases, thus pointing towards a minor impact of the mass transport on the hydrogen production. This effect seems to be slightly more important at increasing irradiances, likely due to faster photochemical kinetics.

4.1.3. Kinetic model

The experimental values of the rates of hydrogen production obtained at different partial pressures of ethanol in the reactor feed stream (corresponding to water–ethanol gaseous mixtures with ethanol molar contents ranging from 1% to 75%) and different light intensities are shown in Fig. 5. The experiments were performed at a residence time of 0.35 s (GHSV = 10,200 h⁻¹). As can be seen in Fig. 5, for a given ethanol partial pressure in the feed stream, the reaction rate continuously increased with the light intensity. On the other hand, for a given light intensity, the H₂ photoproduction rate increased sharply until an ethanol partial pressure of approximately 0.30 kPa was achieved (corresponding to about 10 mol% of ethanol in the feed stream). A further increase of the ethanol partial pressure gives rise to a small increase of the hydrogen production rate that seems to achieve an almost constant value at very high ethanol contents. This behavior is very well described by a Langmuir–Hinshelwood equation such as the one given by Eqs. (4) and (5) as judged from the good fit of this model to the experimental results (see solid lines in Fig. 5). The best fit was obtained with the following values of the kinetic parameters at 95% confidence level: $\alpha = 0.65 \pm 0.03$; $K = 16 \pm 2 \text{ kPa}^{-1}$; $k = 2.8 \pm 0.2 \text{ (}\mu\text{mol H}_2 \text{ cm}^{1.3}\text{)} \cdot \text{(min}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ mW}^{-0.65}\text{)}$. The normalized residual sum of squares (NRSS) was 0.18. The value of the exponent α is within the expected range of 0.5–1.

This kinetic model was implemented in the developed CFD code to simulate the performance of the single stack microreactor at

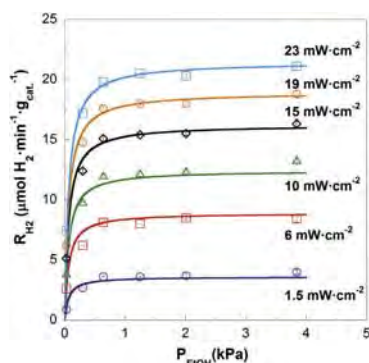


Fig. 5. Effect of the partial pressure of ethanol on H₂ photoproduction rates in a single stack microreactor at GHSV of 10,200 h⁻¹ and different light intensity values. The error bars were calculated from the results of 4 replicates. The symbols correspond to the experimental results and the lines to the kinetic model given by Eqs. (4) and (5) (see text).

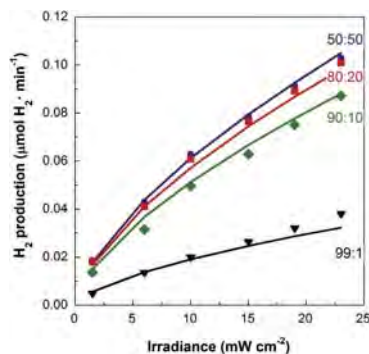


Fig. 6. Hydrogen photoproduction rates in the single stack microreactor at different light irradiance values and H₂O:EtOH molar ratios for GHSV = 10,200 h⁻¹. The symbols correspond to the experimental results and the lines to the CFD simulations.

varying feed stream compositions and light irradiances. The experimental values of the hydrogen photoproduced by the stack and those given by the CFD simulations are compared in Fig. 6. It can be seen that a good accordance exists between the experimental and the simulated results, thus indicating that the CFD model developed describes accurately the single stack microreactor. The results clearly show that the hydrogen photoproduction increased when the irradiance was increased, which suggests that the reac-

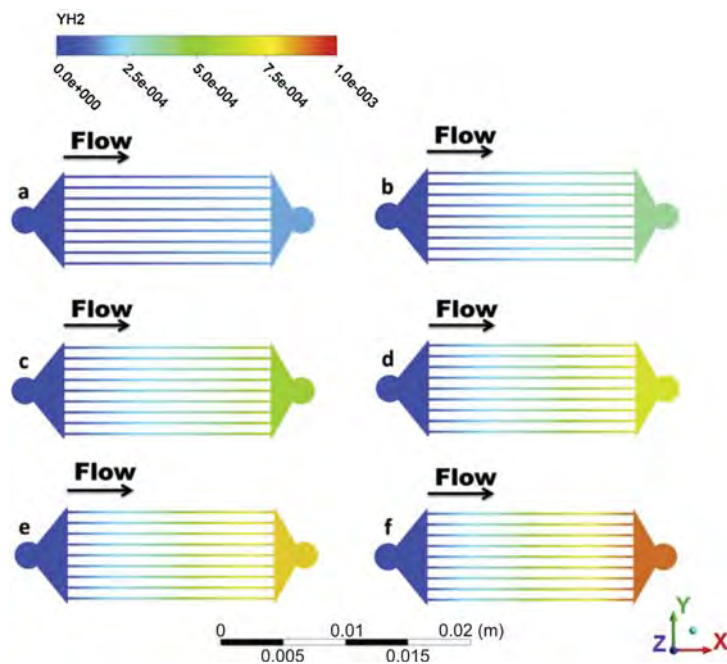


Fig. 7. H_2 yield maps in the single stack microreactor according to CFD simulations performed at GHSV of $10,200\text{ h}^{-1}$ with a gaseous $H_2O:EtOH$ feed stream mixture of 90:10 (molar basis) and the following irradiances: (a) 1.5 mW cm^{-2} , (b) 6 mW cm^{-2} , (c) 10 mW cm^{-2} , (d) 15 mW cm^{-2} , (e) 19 mW cm^{-2} and (f) 23 mW cm^{-2} .

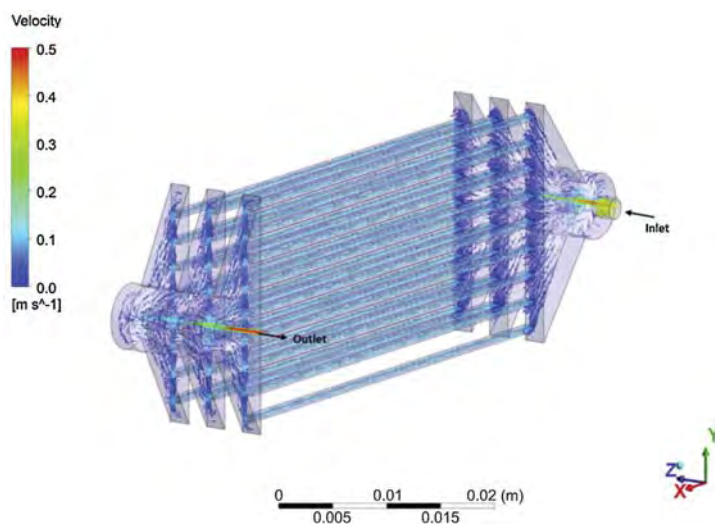


Fig. 8. Map of gas velocities obtained by means of CFD simulation at steady state of the triple stack microreactor operating at GHSV = 3700 h^{-1} with a feed stream containing a water:ethanol gaseous mixture of 90:10 (molar basis).

tion kinetics is still not saturated with respect to the irradiance level under the conditions selected in this study.

To gain further knowledge on how hydrogen is produced in the PDMS photocatalytic microreactors, the hydrogen yield (Y_{H_2}), defined according to the stoichiometry of the ethanol dehydrogenation reaction as the molar flow rate of hydrogen divided by the ethanol molar flow rate in the feed stream, has been calculated by means of CFD simulations and the results are shown in Fig. 7. It can be seen that the photoproduction of hydrogen progressively increases along the channels and that the hydrogen yield at the reactor exit is considerably higher as the irradiance increases. In this regard, the hydrogen production can be greatly enhanced in our case by using longer microchannels and, particularly by increasing the irradiance power well above the maximum value of 23 mW cm^{-2} considered in this study. However, if the irradiance power is increased, the quantum yield would likely decrease and, therefore, the kinetic parameter α could also decrease towards 0.5. Therefore, a compromise between irradiance power and a proper design of the microreactor for an effective absorption of light must be achieved.

4.2. Triple stack PDMS microreactor

Concerning the triple stack microreactor, a series of CFD simulations was first conducted in order to investigate the quality of the flow distribution at GHSV values ranging from 1000 to $15,300 \text{ h}^{-1}$. As a representative example, Fig. 8 shows the map of velocities at steady state for a GHSV value of 3700 h^{-1} . It can be seen that the flow distribution is very homogeneous and that almost identical velocity maps are obtained for the three stacks. A more detailed analysis revealed that the mean velocities at the microchannel inlets are slightly higher in the case of the stack that is closer to the inlet pipe, whereas the mean inlet velocities are almost the same for the channels of the other two stacks. Nevertheless, the velocities in the first stack ($0.097 \pm 0.002 \text{ m s}^{-1}$) are only about 5% greater than in the other two stacks. Moreover, this effect disappears as higher space velocities are used.

A second series of CFD simulations were performed and the results compared with the experimental data obtained with the three stack microreactor in order to validate the CFD model that incorporated the kinetic expression for the ethanol photocatalyzed dehydrogenation developed previously for the single stack. The water:ethanol gaseous mixtures (molar basis) used as feed stream were 99:1, 90:10, 80:20 and 50:50, and the residence time was fixed at 0.98 s ($\text{GHSV} = 3700 \text{ h}^{-1}$).

The experimental and simulated hydrogen photoproduction of the triple stack microreactor are compared in Fig. 9. A good agreement between the experimental and CFD results can be observed in Fig. 9, which indicated that the mathematical model developed describes the performance of the photocatalytic microreactor reasonably well. However, the CFD model provides hydrogen photoproduction values that are slightly higher than those obtained experimentally, particularly at high irradiances and ethanol partial pressures. This small discrepancy is not strange because one can expect that the light intensity received by a stack decreases as the number of stacks placed above it increases. This effect has not been taken into account in the current CFD model but presumably it can be easily incorporated by means of a suitable correction factor of the light intensity received by each stack under working conditions.

Finally, the experimental specific hydrogen production rates (i.e. per gram of catalyst) of the triple ($\text{GHSV} = 10,200 \text{ h}^{-1}$) and single stack ($\text{GHSV} = 3700 \text{ h}^{-1}$) microreactors working under comparable conditions are shown in Fig. 10. It should be noted that the single stack has 9 microchannels whereas the triple stack contains 25 microchannels for achieving a better exposure to light. Therefore, the gas-hourly space velocities used in these experiments maintain

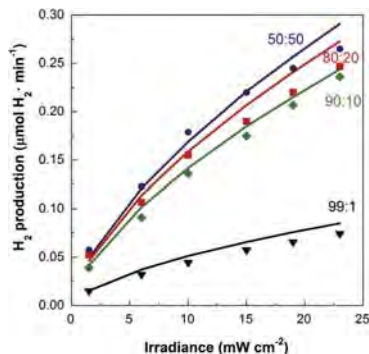


Fig. 9. Hydrogen photoproduction rates in the triple stack microreactor at different light irradiance values and $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$ molar ratios for $\text{GHSV} = 3700 \text{ h}^{-1}$. The symbols correspond to the experimental results and the lines to the CFD simulations.

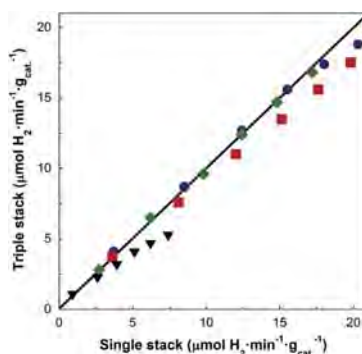


Fig. 10. Specific hydrogen production rates of the single stack ($\text{GHSV} = 3700 \text{ h}^{-1}$) and the triple stack ($\text{GHSV} = 10,200 \text{ h}^{-1}$) microreactors working at comparable conditions and $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$ molar ratios in the feed stream of 99:1 (triangles), 90:10 (diamonds), 80:20 (squares) and 50:50 (circles).

the same proportion as the one existing between the microchannel volumes of the microreactors. It can be seen that, in general, there is a good agreement among the results provided by both devices which points towards a relatively straightforward scale-up through numbering-up of this kind of microreactor. The small deviation observed under high light irradiance values for each water-ethanol reactant mixture can be attributed to the above-mentioned enhanced light absorption by PDMS in the triple stack configuration, which results in a slightly lower specific hydrogen production rates compared to the single stack.

5. Conclusions

The photocatalyzed conversion of bioethanol is a very interesting route for producing hydrogen of renewable origin. This process can be intensified by using suitable photocatalytic microreactors that allow an efficient use of the photons through a good contact between the photocatalyst and the reactants and a good exposure to the light. The recently reported effectivity of these microdevices for hydrogen production through the photocatalytic dehydrogenation of bioethanol [13] is promising to develop future power applications. This work is a contribution to this approach in

which silicone microchannel reactors have been manufactured by 3D printing using Au/TiO₂ as the photocatalyst and high-efficacy LEDs as the light source. The results obtained with a single stack microreactor have demonstrated that the chemical kinetics are sufficiently described by a single rate equation of the Langmuir-Hinshelwood type in which the apparent kinetic constant depends on the light intensity as $I^{0.65}$. The kinetics also show a positive effect of the ethanol partial pressure although the reaction rate presents a saturation value with respect to this variable when a pressure of about 0.30 kPa is achieved (corresponding to 10 mol% of ethanol in the feed stream). Once the concept was satisfactorily validated, the microreactor was scaled up to a three stack device that contains a microchannel volume that is 2.7 times higher than that of the single stack microreactor. The specific (i.e. per gram of catalyst) hydrogen production rates of both microreactors were very similar, suggesting that the scale-up of this technology through numbering-up is relatively straightforward.

Computational fluid dynamics (CFD) models have been developed for both the single and triple stacks microreactors that incorporated the rate equation previously determined. CFD simulations revealed that the microreactor design allowed for a very homogeneous distribution of the gas stream among the channels. Moreover, the CFD models predicted the hydrogen production rates of the microreactors very well and they represent a very useful tool for scale-up purposes. Minor discrepancies between the simulated and predicted values can be attributed to the small fraction of the light that is absorbed by the PDMS used to fabricate the microreactors.

Acknowledgments

This work has been funded through MINECO grants and FEDER funding ENE2015-63969-R and ENE2015-66975-C3-1-R. JL is Serra Hünter Fellow and is grateful to ICREA Academia program. AC is grateful to MINECO for PhD grant BES-2013-065709. LS is grateful to Generalitat de Catalunya for a Beatriu de Pinós grant (2013 BP-B 00007).

References

- [1] M. Murdoch, G.I.N. Waterhouse, M.A. Nadeem, J.B. Metson, M.A. Keane, R.F. Howe, J. Llorca, H. Idriss, *Nat. Chem.* 3 (2011) 489–492.
- [2] J. Llorca, V. Cortés Corberán, N.J. Divins, R. Olivera Fraile, E. Taboada, in: L.M. Gandía, G. Arzamendi, P.M. Diéguez (Eds.), *Renew. Hydrog. Technol.*, Elsevier B.V., Oxford, UK, 2013, pp. 135–170.
- [3] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37–38.
- [4] T. Van Gerven, G. Mul, J. Moulijn, A. Stankiewicz, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 46 (2007) 781–789.
- [5] K.F. Jensen, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 293–303.
- [6] N. Wang, X. Zhang, B. Chen, W. Song, N.Y. Chan, H.L.W. Chan, *Lab Chip* 12 (2012) 3983–3990.
- [7] S.S. Ahsan, A. Gumus, D. Erickson, *Lab Chip* 13 (2013) 409–414.
- [8] I. Salvadó-Estivill, D.M. Hargreaves, G.L. Puma, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 2028–2035.
- [9] I. Salvadó-Estivill, A. Brucato, G.L. Puma, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 7489–7496.
- [10] E. Taboada, I. Angurell, J. Llorca, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 281 (2014) 35–39.
- [11] E. Taboada, I. Angurell, J. Llorca, *J. Catal.* 309 (2014) 460–467.
- [12] E. Bonmatí, A. Casanovas, I. Angurell, J. Llorca, *Top. Catal.* 58 (2014) 77–84.
- [13] A. Castedo, E. Mendoza, I. Angurell, J. Llorca, *Catal. Today* 273 (2016) 106–111.
- [14] A. Visan, D. Rafieian, W. Ogjieglo, R.G.H. Lammertink, *Appl. Catal. B Environ.* 150–151 (2014) 93–100.
- [15] I. Uriz, G. Arzamendi, P.M. Diéguez, L.M. Gandía, in: L.M. Gandía, G. Arzamendi, P.M. Diéguez (Eds.), *Renew. Hydrog. Technol.*, Elsevier B.V., Oxford, UK, 2013, pp. 401–436.
- [16] V. Jovic, W.T. Chen, D. Sun-Waterhouse, M.G. Blackford, H. Idriss, G.I.N. Waterhouse, *J. Catal.* 305 (2013) 307–317.
- [17] G.R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 89 (1995) 177–189.
- [18] J. Llorca, M. Domínguez, C. Ledesma, R.J. Chimentão, F. Medina, J. Sueiras, I. Angurell, M. Seco, O. Rossell, *J. Catal.* 258 (2008) 187–198.
- [19] I. Uriz, G. Arzamendi, P.M. Diéguez, F.J. Echave, O. Sanz, M. Montes, L.M. Gandía, *Chem. Eng. J.* 238 (2014) 37–44.
- [20] J.-M. Herrmann, E. Puzenat, in: M. Poux, P. Cognet, C. Gourdon (Eds.), *Green Process Eng. From Concepts to Ind. Appl.*, Dunod, Paris, 2010, pp. 364–395.
- [21] A.L. Pruden, D.F. Ollis, *J. Catal.* 82 (1983) 404–417.
- [22] A.K. Ray, A.A.C.M. Beenackers, *AIChE J.* 43 (1997) 2571–2578.
- [23] G. Arzamendi, I. Uriz, A. Navajas, P.M. Diéguez, L.M. Gandía, M. Montes, M.A. Centeno, J.M. Odriozola, *AIChE J.* 58 (2012) 2785–2797.
- [24] S. Walter, S. Malmberg, B. Schmidt, M.A. Liauw, *Catal. Today* 110 (2005) 15–25.

