



**UNIVERSITAT POLITÈCNICA
DE CATALUNYA
BARCELONATECH**

**Nanoestructuras de TiO₂ de baja
dimensionalidad para la obtención
fotocatalítica de hidrógeno**

TESIS DOCTORAL

Gabino Lester Martínez Martínez



UNIVERSITAT POLITÈCNICA
DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Nanoestructuras de TiO₂ de baja dimensionalidad para la obtención fotocatalítica de hidrógeno

Gabino Lester Martínez Martínez

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**

INSTITUT DE TÈCNIQUES ENERGÈTIQUES

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN INGENIERÍA DE
PROCESOS QUÍMICOS**

**Nanoestructuras de TiO₂ de baja dimensionalidad para la
obtención fotocatalítica de hidrógeno**

Gabino Lester Martínez Martínez

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

Directores:

Dr. Jordi Llorca Piqué

Dr. Lluís Soler Turu

Barcelona, 2019

A mi madre.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a mi director de tesis, el Dr. Jordi LLorca Piqué, por darme la oportunidad de trabajar en su grupo de investigación, por su tiempo y su comprensión durante el doctorado, por la revisión de este trabajo, y por mostrar siempre un lado humano, por permitir que mis ideas fueran tomadas en cuenta, y por muchas cosas más, le estoy muy agradecido.

De igual manera, agradecer a mi co-director de tesis, el Dr. Lluís Soler, por la ayuda técnica con los equipos de SEM y Raman y por la supervisión y revisión proporcionada durante la realización de esta tesis.

Agradezco enormemente a CONACYT México por la beca otorgada para que pudiera realizar este trabajo doctoral.

A mi familia, amigos y especialmente a mi novia Marlene, por creer en mí y apoyarme durante todo este tiempo, muchas gracias.

En general agradecer a todo el personal tanto del Instituto de Técnicas Energéticas como del Centro de Investigación en Ciencia e Ingeniería Multiescala de Barcelona y a todas las personas que de una u otra forma me ayudaron y fueron partícipes de este proyecto.

ÍNDICE

Lista de figuras.....	XI
Lista de tablas.....	XVII
Lista de simbolos y abreviaturas.....	XIX
Resumen.....	XXIII
Resum.....	XXV
Abstract.....	XXVII
Capítulo 1. Antecedentes y estado del arte.....	1
1.1. El hidrógeno.....	2
1.2. Dióxido de titanio.....	3
1.2.1. Estructura y fases cristalinas del TiO ₂	3
1.2.2. Banda prohibida.....	4
1.3. Fotocatálisis heterogénea.....	6
1.3.1. Descomposición del agua	6
1.3.2. Principios básicos del mecanismo de la fotocatalisis heterogénea.	7
1.3.3. Co-catalizador.....	8
1.3.4. Agente sacrificial.....	10
1.4. Otros factores influyendo en la actividad fotocatalítica	11

1.4.1. Área superficial específica.....	12
1.4.2. Mezcla de fases cristalinas.....	13
1.5. Nanoestructuras y microestructuras de TiO ₂	14
1.5.1. Métodos de síntesis.....	14
1.5.2. Importancia de la morfología.....	16
1.5.3. Nanotubos, nanocintas y nanocables de TiO ₂	17
1.5.4. Erizos y microbarras de TiO ₂	19
1.6. Objetivos.....	21
1.7. Referencias.....	23

Capítulo 2. Liogeles de TiO₂ decoradas con nanopartículas de Au

Preformadas.....	47
2.1. Introducción.....	48
2.2. Metodología experimental	49
2.2.1. Materiales.....	49
2.2.2. Síntesis.....	49
2.2.2.1. Síntesis de liogeles de TiO ₂	49
2.2.2.2. Síntesis de nanopartículas de oro.....	50
2.2.2.3. Síntesis de liogeles de TiO ₂ decorados con nanopartículas de oro.....	50
2.2.2.4. Co-síntesis de liogeles de TiO ₂ con nanopartículas de oro.....	51
2.2.2.5. Síntesis de TiO ₂ P25 decorado con nanopartículas de oro.....	51
2.2.3. Caracterización de los materiales	51
2.2.4. Reacción fotocatalítica para producción de hidrógeno.....	53
2.3. Resultados y discusión.....	55
2.3.1. Resultados de caracterización.....	55
2.3.2. Producción fotocatalítica de H ₂	70
2.4. Conclusiones.....	79
2.5. Referencias.....	80

Capítulo 3. Nanoformas de TiO₂ decoradas con nanopartículas de AuCu.....	85
3.1. Introducción.....	86
3.2. Metodología experimental.....	88
3.2.1. Materiales.....	88
3.2.2. Preparación de nanotubos, nanocintas y nanocables de TiO ₂	88
3.2.3. Preparación de erizos de TiO ₂	90
3.2.4. Preparación de microbarras de TiO ₂	90
3.2.5 Preparación de los fotocatalizadores Au _{0.75} Cu _{0.25} /TiO ₂	90
3.2.6 Caracterización.....	91
3.2.7 Experimentos fotocatalíticos.....	92
3.3. Resultados y discusión.....	93
3.3.1 Caracterización de los materiales.....	93
3.3.2 Comportamiento fotocatalítico.....	110
3.4. Conclusiones.....	116
3.5 Referencias.....	117
Capítulo 4. Catalizadores de TiO₂ con átomos de Pt aislados.....	129
4.1. Introducción	130
4.2. Metodología experimental	131
4.2.1. Soportes de TiO ₂	131
4.2.2. Preparación de fotocatalizadores de Pt/TiO ₂	131
4.2.3. Caracterización.....	132
4.2.4. Pruebas fotocatalíticas.....	133
4.3. Resultados y discusión.....	133
4.3.1 Efecto del tratamiento térmico de calcinación sobre la actividad fotocatalítica.....	133
4.3.2 Efecto del tratamiento térmico de reducción sobre la actividad	

fotocatalítica.....	139
4.3.3 Efecto de la temperatura de reducción	144
4.3.4 Efecto del agente sacrificial y de la carga de catalizador en el producción de H ₂	147
4.4. Conclusiones.....	151
4.5. Referencias.....	152
Capítulo 5. Conclusiones generales.....	157
Producción científica.....	161

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Estructuras cristalinas de la anatasa (a) y rutilo (b) [16].....	3
Figura 1.2. Estructura cristalina de $\text{TiO}_2(\text{B})$ [20].....	4
Figura 1.3. Posiciones de los bordes de banda de los semiconductores a $\text{pH} = 0$ con relación al NHE (electrodo estándar de hidrógeno). Se presentan, también, los potenciales redox para el H_2O [24].....	5
Figura 1.4. Requerimientos de energía en procesos fotocatalíticos y no catalíticos para la descomposición de la molécula de agua (water splitting) [34]	7
Figura 1.5. Representación esquemática de los procesos involucrados en la generación fotocatalítica, migración y recombinación de pares electrón-hueco [37] .	8
Figura 1.6. Ilustración del proceso de fotoreformado. Oxidación del agente sacrificial (A) por los huecos en la banda de valencia (VB) y reducción de los protones por los electrones fotogenerados en la banda de conducción (CB) con asistencia de un cocatalizador apropiado [70].....	11
Figura 1.7. Representación esquemática del autoclave empleado en la síntesis hidrotermal. Las flechas representan el calentamiento externo [162].....	15
Figura 1.8. Esquema de los objetivos de esta tesis doctoral y su interrelación.....	22
Figura 2.1. Diagrama de flujo de proceso para la reacción fotocatalítica.....	54

Figura 2.2. a) Vista interior del fotorreactor, b) muestra de Au/TiO ₂ después de impregnarse y secarse sobre la membrana de celulosa.....	54
Figura 2.3. Patrones de XRD de a) liogeles de TiO ₂ calcinados a diferentes temperaturas, b) fotocatalizadores Au/TiO ₂ preparados a partir de los liogeles de TiO ₂ calcinados a diferentes temperaturas y decorados con nanopartículas de Au preformadas y c) materiales compuestos de TiO ₂ -Au preparados a partir de un sol-gel que contiene titania y nanopartículas de Au preformadas y calcinadas a diferentes temperaturas.....	57
Figura 2.4. Espectros Raman de a) liogeles de TiO ₂ calcinados a diferentes temperaturas, b) fotocatalizadores de Au/TiO ₂ preparados a partir de los liogeles de TiO ₂ calcinados a diferentes temperaturas y decorados con nanopartículas de Au preformadas y c) liogeles compuestos de TiO ₂ -Au preparados a partir de un sol-gel, que contenía tanto TiO ₂ como nanopartículas de Au preformadas, que posteriormente se calcinaron a diferentes temperaturas.	60
Figura 2.5. Espectros UV-Vis de reflectancia difusa de a) liogeles de TiO ₂ calcinados a diferentes temperaturas, b) fotocatalizadores de Au/TiO ₂ preparados a partir de los liogeles de TiO ₂ calcinados a diferentes temperaturas y decorados con nanopartículas de Au preformadas, y c) materiales compuestos de TiO ₂ -Au preparados a partir de un sol-gel que contiene tanto TiO ₂ como nanopartículas de Au preformadas y calcinados a diferentes temperaturas.....	62
Figura 2.6. Cambios de coloración en función de la temperatura de calcinación para el conjunto de muestras TiO ₂ -Au.....	64
Figura 2.7. Imágenes TEM y HAADF-STEM de fotocatalizadores Au/TiO ₂ , preparadas mediante anclaje de nanopartículas de Au preformadas sobre liogeles de TiO ₂ previamente calcinados a diferentes temperaturas.....	66
Figura 2.8. Imágenes TEM y HAADF-STEM de fotocatalizadores de TiO ₂ -Au, preparados por calcinación de un liogel compuesto de TiO ₂ -Au a diferentes temperaturas.....	67

Figura 2.9. Espectros XPS de Ti 2p y Au.....	68
Figura 2.10. Velocidades de fotoproducción de hidrógeno (▲) y cantidad de anatasa (○) de los fotocatalizadores Au/TiO ₂ preparados mediante el anclaje de nanopartículas preformadas sobre liogeles de TiO ₂ previamente calcinados a diferentes temperaturas (a) y de los fotocatalizadores TiO ₂ -Au preparados calcinando un liogel compuesto de TiO ₂ -Au a diferentes temperaturas (b).....	74
Figura 2.11. Relación entre la velocidad de fotoproducción de hidrógeno y la cantidad de anatasa en los fotocatalizadores Au/TiO ₂ preparados mediante el anclaje de nanopartículas preformadas de Au sobre liogeles de TiO ₂ previamente calcinados a diferentes temperaturas (*, línea punteada) y sobre P25 (Δ) y de los fotocatalizadores de TiO ₂ -Au preparados calcinando un liogel compuesto de TiO ₂ -Au a diferentes temperaturas (□). El tamaño de la partícula de Au se ha indicado al lado de cada símbolo.....	78
Figura 3.1. Patrones de XRD de los soportes de TiO ₂ preparados en este trabajo. (A) Anatasa, (B) TiO ₂ (B) y (R) Rutilo.....	94
Figura 3.2. Espectros Raman de (a) los soportes de TiO ₂ y (b) los fotocatalizadores de AuCu/TiO ₂ preparados en este trabajo. (A) Anatasa, (B) TiO ₂ (B) y (R) Rutilo.....	97
Figura 3.3. Imágenes SEM de los soportes de TiO ₂ preparados en este trabajo: Ti-MU (a, b), Ti-NB (c, d), Ti-NW (e, f), Ti-MR (g, h) y Ti-NT (i, j).....	98
Figura 3.4. Imágenes SEM de un área específica de una microbarra de TiO ₂ de la muestra AuCu/Ti-MR (ver recuadro en b) obtenidas con electrones secundarios (a) y electrones retrodispersados (b). Las nanopartículas de AuCu se indican mediante círculos blancos en (b).....	101
Figura 3.5. Imágenes HRTEM de los fotocatalizadores AuCu/Ti-MU (a,b), AuCu/Ti-NB (c,d), AuCu/Ti-NW (e,f), AuCu/Ti-MR (g,h) and AuCu/Ti-NT (i,j).....	102
Figura 3.6. Espectros Ti 2p de XPS obtenidos para los fotocatalizadores de AuCu/TiO ₂	105

Figura 3.7. Espectros Au 4f de XPS obtenidos para los fotocatalizadores de AuCu/TiO ₂	107
Figura 3.8. Espectros Cu 2p de XPS obtenidos para los fotocatalizadores de AuCu/TiO ₂	108
Figura 3.9. Espectros UV-Vis que se obtuvieron utilizando los soportes de (a) las nanoformas de titania y (b) los fotocatalizadores de AuCu/TiO ₂	109
Figura 3.10. Velocidades de fotoproducción de hidrógeno obtenidas para la muestra Ti-MR a temperatura ambiente y presión atmosférica en un fotorreactor tubular de vidrio que operaba en condiciones dinámicas. EtOH:H ₂ O = 1:9 (molar), GHSV = 26000 h ⁻¹ , 82 mW cm ⁻²	111
Figura 3.11. Velocidades de fotoproducción de hidrógeno obtenidas para las nanoformas de titania utilizadas como soportes, la titania comercial P25 y los fotocatalizadores de AuCu/TiO ₂ durante el tiempo de reacción a temperatura ambiente y presión atmosférica en un fotorreactor de vidrio tubular que operaba en condiciones dinámicas. EtOH:H ₂ O = 1:9 (molar), GHSV = 26000 h ⁻¹ , 82 mW cm ⁻² ..	112
Figura 3.12. Velocidades de fotoproducción de hidrógeno y eficiencias cuánticas aparentes (AQE) obtenidas para los soportes de titania puros y los fotocatalizadores de AuCu/TiO ₂ después de 2 h en reacción en un fotorreactor de vidrio tubular que operaba en condiciones dinámicas. EtOH: H ₂ O = 1:9 (molar), GHSV = 26000 h ⁻¹ , 82 mW cm ⁻²	115
Figura 4.1. Imágenes HAADF-STEM de las distintas morfologías de TiO ₂ impregnadas con 0,2 % en peso de Pt y calcinadas a 300 °C en aire: a-b) Pt/TiO ₂ -NT (nanotubos), c-d) Pt/TiO ₂ -NB (nanocintas), e-f) Pt/TiO ₂ -NW (nanocables) y g-h) Pt/TiO ₂ -MR (microbarras).....	135
Figura 4.2. Imágenes HAADF-STEM de los soportes comerciales de TiO ₂ impregnados con 0,2 % en peso de Pt y calcinados a 300 °C en aire: a-b) Pt/TiO ₂ -P90 y c-d) Pt/TiO ₂ -P25.	137
Figura 4.3. Velocidad de producción de H ₂ de los soportes comerciales y las distintas morfologías de TiO ₂ sintetizadas e impregnadas con 0,2 % en peso de Pt	

y calcinadas a 300 °C en aire. Condiciones de reacción: temperatura ambiente y presión atmosférica, EtOH:H ₂ O = 1:9 (molar), GHSV = 26000 h ⁻¹ , 82 mW cm ⁻²	138
Figura 4.4. Imágenes HAADF-STEM de las distintas morfologías de TiO ₂ sintetizadas e impregnadas con 0,2 % en peso de Pt y reducidas a 300 °C bajo atmosfera de H ₂ : a) Pt/TiO ₂ -NT (nanotubos), b) Pt/TiO ₂ -NB (nanocintas), c) Pt/TiO ₂ -NW (nanocables) y d) Pt/TiO ₂ -MR (microbarras).....	140
Figura 4.5. Imágenes HAADF-STEM de los soportes comerciales de TiO ₂ impregnados con 0,2 % en peso de Pt y reducidos a 300 °C bajo atmosfera de H ₂ . a) Pt/TiO ₂ -P90 y b) Pt/TiO ₂ -P25.....	141
Figura 4.6. Velocidad de producción de H ₂ de los soportes comerciales y las distintas morfologías de TiO ₂ sintetizadas e impregnadas con 0,2 % en peso de Pt y reducidas a 300 °C bajo atmósfera hidrógeno. Condiciones de reacción: tiempo de 90 min, temperatura ambiente y presión atmosférica, EtOH:H ₂ O = 1:9 (molar), GHSV = 26000 h ⁻¹ , 82 mW cm ⁻²	142
Figura 4.7. Comparativa entre las velocidades de producción de H ₂ de las muestras Pt/TiO ₂ (0,2 % Pt) calcinadas (C) y reducidas (R) a 300 °C bajo atmósfera hidrógeno. Condiciones de reacción: tiempo de 90 min, temperatura ambiente y presión atmosférica, EtOH:H ₂ O = 1:9 (molar), GHSV = 26000 h ⁻¹ , 82 mW cm ⁻²	143
Figura 4.8. Imágenes HAADF-STEM de los catalizadores Pt/TiO ₂ -P90 impregnados con 0,2 % en peso de Pt y reducidos bajo atmosfera de H ₂ a: a) 200 °C y b) 400 °C.....	145
Figura 4.9. Comparativa de las velocidades de producción de H ₂ con respecto al tiempo para el catalizador Pt/TiO ₂ -P90 impregnado con 0,2 % en peso de Pt y reducido a 200 (P90-R200), 300 (P90-R300) y 400 °C (P90-R400). Condiciones de reacción: temperatura ambiente y presión atmosférica, EtOH:H ₂ O = 1:9 (molar), GHSV = 26000 h ⁻¹ , 82 mW cm ⁻²	146
Figura 4.10. Variación de la producción de H ₂ con el tiempo para el catalizador Pt/TiO ₂ -P90 impregnado con 0,2 % en peso de Pt y reducido a 300 °C bajo	

atmósfera hidrógeno. Condiciones de reacción: temperatura ambiente y presión atmosférica, EtOH:H ₂ O = 1:9 (molar), GHSV = 26000 h ⁻¹ , 82 mW cm ⁻²	147
Figura 4.11. Velocidades de fotoproducción en $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}} \cdot \text{min}^{-1}$ de H ₂ en función de la cantidad de fotocatalizador normalizada por la potencia de fotones recibida. Muestra: Pt/TiO ₂ -P90 impregnada con 0,2 % Pt y reducida a 300 °C. Condiciones de reacción: tiempo = 50 min, temperatura ambiente y presión atmosférica, EtOH:H ₂ O=1:9 (molar), GHSV = 26000 h ⁻¹ , 82 mW cm ⁻²	149
Figura 4.12. Velocidades de fotoproducción en $\mu\text{mol}/\text{min}$ de H ₂ en función de la cantidad de fotocatalizador normalizada por la potencia de fotones recibida. Muestra: Pt/TiO ₂ -P90 impregnada con 0,2 % Pt y reducida a 300 °C. Condiciones de reacción: tiempo = 50 min, temperatura ambiente y presión atmosférica, EtOH:H ₂ O = 1:9 (molar), GHSV = 26000 h ⁻¹ , 82 mW cm ⁻²	150
Figura 4.13. Velocidades de fotoproducción de H ₂ en función de la cantidad de etanol presente en mezclas agua-etanol utilizando el fotocatalizador Pt/TiO ₂ -P90 impregnado con 0,2 % Pt y reducido a 300 °C. Condiciones de reacción: tiempo de 90 min, temperatura ambiente y presión atmosférica, GHSV = 26000 h ⁻¹ , 82 mW cm ⁻²	150

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1. Características estructurales, texturales y electrónicas de los fotocatalizadores.....	56
Tabla 2.2. Velocidades de fotoproducción de hidrógeno obtenidas en condiciones ambientales bajo luz UV de 365 nm y 80 mW•cm ⁻² de irradiancia con un GHSV = 26000 h ⁻¹ y usando una mezcla gaseosa de H ₂ O:EtOH = 9:1 (molar) bajo condiciones dinámicas.....	71
Tabla 3.1. Condiciones de síntesis utilizadas para la preparación de las nanoformas de titania empleadas.....	89
Tabla 3.2. Estructura cristalina, dimensiones, área superficial y banda de ancho prohibida de las nanoformas de titania y dimensiones de las nanopartículas de AuCu en los fotocatalizadores de AuCu/TiO ₂	96
Tabla 4.1. Carga real medida por ICP-OES para los catalizadores Pt/TiO ₂	134
Tabla 4.2. Diámetro promedio de los clústeres de Pt obtenidos por HAADF-STEM correspondientes a las distintas morfologías de TiO ₂ sintetizadas e impregnadas con 0,2% en peso de Pt y reducidas a 300 °C bajo atmósfera de hidrógeno.....	139
Tabla 4.3. Comparativa de las velocidades de producción de H ₂ de los soportes comerciales y las distintas morfologías de TiO ₂ sintetizadas e impregnadas con 1% de Au ₃ Cu y 0,2 % de Pt. Los valores de los catalizadores de Pt corresponden a las muestras reducidas a 300 °C en atmósfera de hidrógeno. Condiciones de reacción: tiempo de 90 min, temperatura ambiente y presión atmosférica, EtOH:H ₂ O = 1:9 (molar), GHSV = 26000 h ⁻¹ , 82 mW cm ⁻²	144

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

ALD	Deposición de capas atómicas
CB	Banda de conducción (Conduction band)
CVD	Deposición química en fase de vapor
E_g	Banda de energía prohibida
eV	Electrón-voltio
GHSV	Velocidad espacial de gas (Gas Hourly Space Velocity)
HAADF	Imagen de campo oscuro anular de alto ángulo (high-angle anular dark-field imaging)
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (high resolution transmission electron microscopy)
NHE	Electrodo estándar de hidrógeno
P25	Degussa P25 (TiO ₂)

P90	Degussa P90 (TiO ₂)
PVD	Deposición física en fase de vapor
SACs	Single atom catalysts
SEM	Microscopía electrónica de barrido (scanning electron microscopy)
STEM	Microscopía electrónica de transmisión de barrido (scanning transmission electron microscopy)
TEM	Microscopía electrónica de transmisión (transmission electron microscopy)
UV	Ultravioleta
UV-vis	Ultravioleta visible
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
XRD	Difracción de rayos X (X-ray diffraction)
VB	Banda de valencia (Valence band)

RESUMEN

El hidrógeno se presenta como una de las fuentes de energía más prometedoras para el futuro puesto que su combustión tiene como único producto vapor de agua, por lo que no resulta contaminante. Además, es una sustancia abundante y renovable, se puede utilizar como combustible para vehículos y tiene múltiples aplicaciones en la industria.

Actualmente, el hidrógeno que se produce es en gran parte a partir del reformado catalítico del gas natural con vapor. Sin embargo, este método de producción no reduce las emisiones de gases de efecto invernadero y aparte requiere de altas temperaturas y altas presiones, lo que implica un alto suministro energético. Además, no ayuda a resolver el tema de la energía puesto que utiliza una fuente de energía no renovable para producirlo.

En cambio, la producción fotocatalítica de H_2 puede realizarse a condiciones ambientales y hacer uso de sustancias renovables como etanol. Sin embargo, uno de los desafíos es el desarrollo de catalizadores más eficientes que permitan una transición hacia energías limpias.

En este trabajo de investigación, se han fabricado diferentes catalizadores a través de diferentes métodos sintéticos para la producción fotocatalítica de hidrógeno a partir de mezclas etanol-agua.

El capítulo 1 se aborda de una manera general y concisa los aspectos más relevantes en los que se basa el trabajo experimental realizado en esta tesis doctoral. Además, se incluyen los antecedentes y los objetivos.

En el capítulo 2 se describe la preparación de liogeles de titania de alta área superficial decoradas con nanopartículas de oro preformadas y su comportamiento

fotocatalítico en la producción de hidrógeno. Se prepararon dos diferentes series, en la primera serie los liogeles fueron previamente calcinados a diferentes temperaturas antes de depositar las nanopartículas de oro preformadas y en la segunda serie los liogeles fueron calcinados después de depositarles las nanopartículas. Los resultados de caracterización mostraron diferencias en la composición de fases cristalinas presentes en los materiales para una misma temperatura, excepto para 400 °C. Después de realizar las pruebas fotocatalíticas, estas revelaron una fuerte dependencia de la fase cristalina del catalizador con su actividad fotocatalítica.

En el capítulo 3 se estudia la influencia que tiene la morfología de catalizadores decorados con nanopartículas preformadas de Au-Cu en la producción fotocatalítica de hidrógeno. Los métodos de síntesis utilizados para producir nanoestructuras con morfología definida suelen ser muy complicados o difíciles de reproducir. Aquí, se explora una microestructura fabricada mediante un método sintético simple y se compara contra otros materiales con morfología que ya han sido claramente establecidos en la literatura, además del catalizador comercial TiO₂-P25. Los resultados fotocatalíticos mostraron que esta microestructura obtuvo la actividad fotocatalítica más alta de todas las morfologías ensayadas y fue equivalente a la del catalizador comercial TiO₂-P25.

En el capítulo 4 se estudia el efecto de depositar átomos aislados de platino sobre la superficie de TiO₂ con morfología definida en la producción fotocatalítica de hidrógeno. Se han comparado con los catalizadores comerciales TiO₂-P90 y P25 y con los catalizadores decorados con nanopartículas de AuCu. Se estudia el efecto de dos tipos de tratamientos térmicos: calcinación y reducción. Además del efecto de la temperatura de reducción y la estabilidad del catalizador reducido. Los resultados mostraron una alta actividad fotocatalítica en comparación con las muestras con AuCu. Los catalizadores reducidos mostraron una actividad fotocatalítica superior que las calcinadas pero resultaron ser menos estables.

RESUM

L'hidrogen es presenta com una de les fonts d'energia més prometedores per al futur ja que la seva combustió té com a únic producte vapor d'aigua, pel que no resulta contaminant. A més, és una substància abundant i renovable, es pot utilitzar com a combustible per a vehicles i té múltiples aplicacions en la indústria.

Actualment, l'hidrogen que es produeix és en gran part a partir del reformat catalític del gas natural amb vapor. No obstant això, aquest mètode de producció no redueix les emissions de gasos d'efecte hivernacle i a part requereix d'altres temperatures i altes pressions, el que implica un alt subministrament energètic. A més, no ajuda a resoldre el tema de l'energia ja que utilitza una font d'energia no renovable per produir-lo.

En canvi, la producció fotocatalítica d' H_2 pot realitzar-se a condicions ambientals i fer ús de substàncies renovables com etanol. No obstant això, un dels reptes és el desenvolupament de catalitzadors més eficients que permetin una transició cap a energies netes.

En aquest treball d'investigació, s'han fabricat diferents catalitzadors a través de diferents mètodes sintètics per a la producció fotocatalítica d'hidrogen a partir de mescles etanol-aigua.

El capítol 1 s'aborda d'una manera general i concisa els aspectes més rellevants en què es basa el treball experimental realitzat en aquesta tesi doctoral. A més, s'inclouen els antecedents i els objectius.

En el capítol 2 es descriu la preparació de liogeles de titania d'alta àrea superficial decorades amb nanopartícules d'or preformades i el seu comportament fotocatalític en la producció d'hidrogen. Es van preparar dos diferents sèries, en la primera sèrie dels liogeles van ser prèviament calcinats a diferents temperatures abans de dipositar les nanopartícules d'or preformades i en la segona sèrie dels

liogeles van ser calcinats després de dipositar les nanopartícules. Els resultats de caracterització van mostrar diferències en la composició de fases cristal·lines presents en els materials per a una mateixa temperatura, excepte per a 400 °C. Després de realitzar les proves fotocatalítiques, aquestes van revelar una forta dependència de la fase cristal·lina del catalitzador amb la seva activitat fotocatalítica.

En el capítol 3 s'estudia la influència que té la morfologia de catalitzadors decorats amb nanopartícules preformades d'Au-Cu en la producció fotocatalítica d'hidrogen. Els mètodes de síntesi utilitzats per produir nanoestructures amb morfologia definida solen ser molt complicats o difícils de reproduir. Aquí, s'explora una microestructura fabricada mitjançant un mètode sintètic simple i es compara contra altres materials amb morfologia que ja han estat clarament establerts en la literatura, a més del catalitzador comercial TiO₂-P25. Els resultats fotocatalítics van mostrar que aquesta microestructura va obtenir l'activitat fotocatalítica més alta de totes les morfologies assajades i va ser equivalent a la del catalitzador comercial TiO₂-P25.

En el capítol 4 s'estudia l'efecte de dipositar àtoms aïllats de platí sobre la superfície de TiO₂ amb morfologia definida en la producció fotocatalítica d'hidrogen. S'han comparat amb els catalitzadors comercials TiO₂-P90 i P25 i amb els catalitzadors decorats amb nanopartícules de AuCu. S'estudia l'efecte de dos tipus de tractaments tèrmics: calcinació i reducció. A més de l'efecte de la temperatura de reducció i l'estabilitat del catalitzador reduït. Els resultats van mostrar una alta activitat fotocatalítica en comparació amb les mostres amb Au. Els catalitzadors reduïts van mostrar una activitat fotocatalítica superior que les calcinades però van resultar ser menys estables.

ABSTRACT

Hydrogen is one of the most promising sources of energy for the future, since its combustion only produces water vapor, so it does not pollute. In addition, it is an abundant and renewable substance; fuel cells in vehicles can use hydrogen directly and it has multiple applications in the industry.

Today, hydrogen is primarily produced by steam reforming of natural gas. However, this process of production does not reduce emissions of greenhouse gases and apart requires high temperatures and pressures, which implies a high-energy supply. In addition, it does not help solve the issue of energy since it uses a non-renewable energy source to produce it.

In contrast, photocatalytic production of H₂ can be carried out at environmental conditions and using renewable substances such as ethanol. However, one of the challenges is the development of more efficient catalysts that allow a transition to clean energies.

In this research work, different catalysts have been prepared using different synthetic methods for the photocatalytic production of hydrogen from ethanol-water mixtures.

Chapter 1 presents the most relevant aspects related to the experimental work carried out in this doctoral thesis. In addition, the background and objectives are included.

Chapter 2 describes the preparation of TiO₂ lyogels decorated with preformed gold nanoparticles and their photocatalytic behavior in the production of hydrogen. Two different series were prepared. Initially, TiO₂ lyogels were calcined at different temperatures before depositing the preformed gold nanoparticles and then a different group of lyogels was calcined after depositing the nanoparticles. The

characterization results showed differences in the composition of crystalline phases present in the materials for the same temperature, except for 400 °C. After performing the photocatalytic tests, they revealed a strong dependence on the crystalline phase of the catalyst with its photocatalytic activity.

In Chapter 3, the influence of the morphology of catalysts decorated with pre-formed Au-Cu nanoparticles on the photocatalytic production of hydrogen is studied. The synthetic methods used to produce nanostructures with defined morphology are often very complicated or difficult to reproduce. Here, a microstructure prepared by a simple synthetic method is explored and compared to other materials with morphology that have already been clearly established in the literature, in addition to the commercial catalyst TiO₂-P25. The photocatalytic results showed that this microstructure achieved the highest photocatalytic activity of all the morphologies tested and was equivalent to that of the commercial catalyst TiO₂-P25.

In Chapter 4, the effect of depositing isolated platinum atoms on the surface of TiO₂ with defined morphology in the photocatalytic production of hydrogen is studied. They have been compared with the commercial catalysts TiO₂-P90 and P25 and with the catalysts decorated with AuCu nanoparticles. The effect of two types of thermal treatments, calcination and reduction, is studied. Besides, the effect of the reduction temperature and the stability of the reduced catalyst was also studied. The results showed a high photocatalytic activity compared to the samples with Au. The reduced catalysts showed a higher photocatalytic activity than the calcined ones but they were less stable.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE

1.1. EL HIDRÓGENO

Actualmente el hidrógeno (H_2) se percibe como un portador de energía limpia con gran potencial para el futuro y que podría permitir abatir los problemas de suministros que se prevén con el agotamiento de las reservas de los combustibles fósiles [1].

Recientes eventos como la aparición del coche comercial Toyota Mirai [2] de pila de combustible de hidrógeno y el plan de Chidoya Corp. [3] para construir la primera planta de energía a gran escala del mundo impulsada principalmente por hidrógeno dan muestra de la importancia del hidrógeno como la alternativa de energía más prometedora.

El hidrógeno no es un recurso que exista de forma natural y que pueda extraerse de la Tierra, sino que tiene que producirse a gran escala. Sin embargo, la forma de producirlo no es sustentable ni ecológica, puesto que se produce mayoritariamente a partir del reformado de vapor de metano y como consecuencia se origina dióxido de carbono (CO_2), el cual es un gas de efecto invernadero que altera el medio ambiente [4].

No obstante, si la energía proviniera de una fuente renovable como la energía solar, al hidrógeno podría considerársele como un portador de energía verde. La fotocatalisis es un proceso que reúne este requisito y por ello el uso de óxidos semiconductores para separar el agua en los dos elementos que la conforman mediante una reacción fotocatalítica se ha venido estudiando intensivamente puesto que representa una tecnología prometedora para la conversión directa y simple de la energía solar en un vector energético que puede almacenarse y ser consumido cuando se requiera.

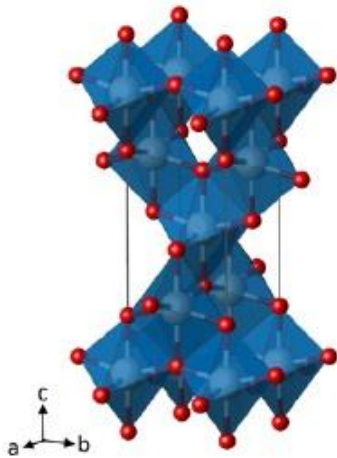
1.2. DIÓXIDO DE TITANIO

1.2.1. ESTRUCTURA Y FASES CRISTALINAS DE TiO_2

El dióxido de titanio (TiO_2 o titania) es uno de los materiales semiconductores más versátiles debido a su amplia variedad de aplicaciones en áreas tales como la fotocatalisis [5,6], baterías ion-litio [7] y celdas solares [8,9] y además ha sido el primer fotocatalizador en utilizarse para la descomposición de agua [10]. El hecho de poseer excelentes propiedades físico-químicas, bajo costo, estabilidad química y térmica y ser biológicamente benigno ha influido enormemente en su uso en tales áreas [11,12].

El dióxido de titanio (TiO_2) existe en ocho diferentes fases cristalinas: rutilo, anatasa, brookita, $\text{TiO}_2\text{-B}$, $\text{TiO}_2\text{-H}$, $\text{TiO}_2\text{-R}$, $\text{TiO}_2\text{-II}$ y $\text{TiO}_2\text{-III}$ [13]. Las primeras cuatro fases ocurren de forma natural y las otras se obtienen a altas presiones. Sin embargo, solo las dos primeras se han estudiado de manera amplia (Figura 1.1) [14,15]. Estas formas cristalinas se diferencian por la distorsión del octaedro TiO_6 y por los patrones de ensamblaje de estos octaedros en cadenas [13].

a)



b)

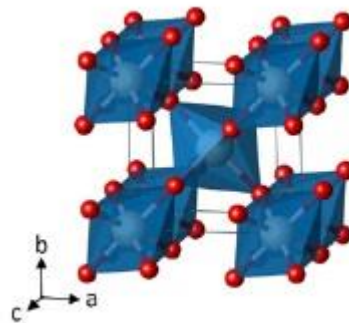


Figura 1.1. Estructuras cristalinas de la anatasa (a) y rutilo (b) [16].

El rutilo es la fase más estable desde el punto de vista termodinámico pero la anatasa ha sido la que ha mostrado una mejor actividad fotocatalítica [12]. Por otro lado, en el caso de nanoestructuras de titania de baja dimensionalidad, es decir aquellos materiales unidimensionales o bidimensionales a escala nanométrica, es posible encontrar al polimorfo $\text{TiO}_2(\text{B})$, el cual posee una estructura de capas (Figura 1.2) que le proporciona una densidad menor en comparación con las otras fases cristalinas [17–19].

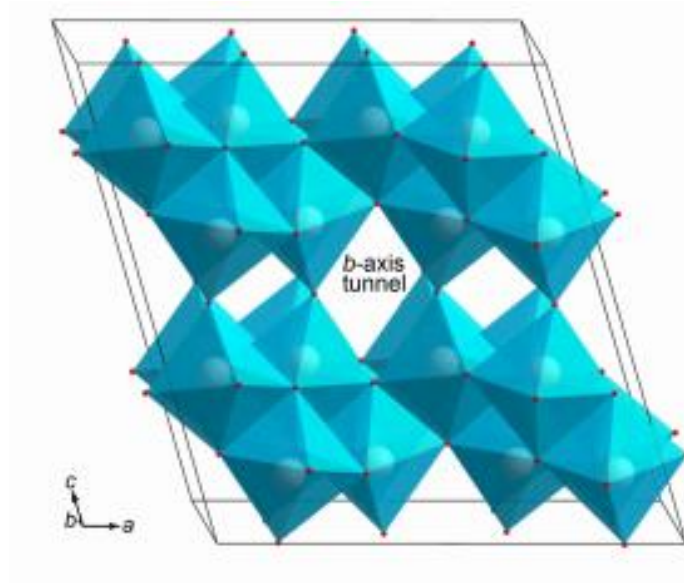


Figura 1.2. Estructura cristalina de $\text{TiO}_2(\text{B})$ [20].

1.2.2. BANDA PROHIBIDA

Mientras que los metales poseen estados electrónicos continuos, los semiconductores tienen una región en donde no existen niveles de energía disponibles para los electrones. Esta región en los semiconductores se conoce

como banda prohibida, y se extiende desde el borde superior de la banda de valencia (VB) hasta el borde inferior de la banda de conducción (CB) [21–23].

Las posiciones de las bandas de conducción y de valencia en un diagrama de energía son únicas para cada tipo de estructura electrónica, es decir varían entre diferentes semiconductores (Figura 1.3).

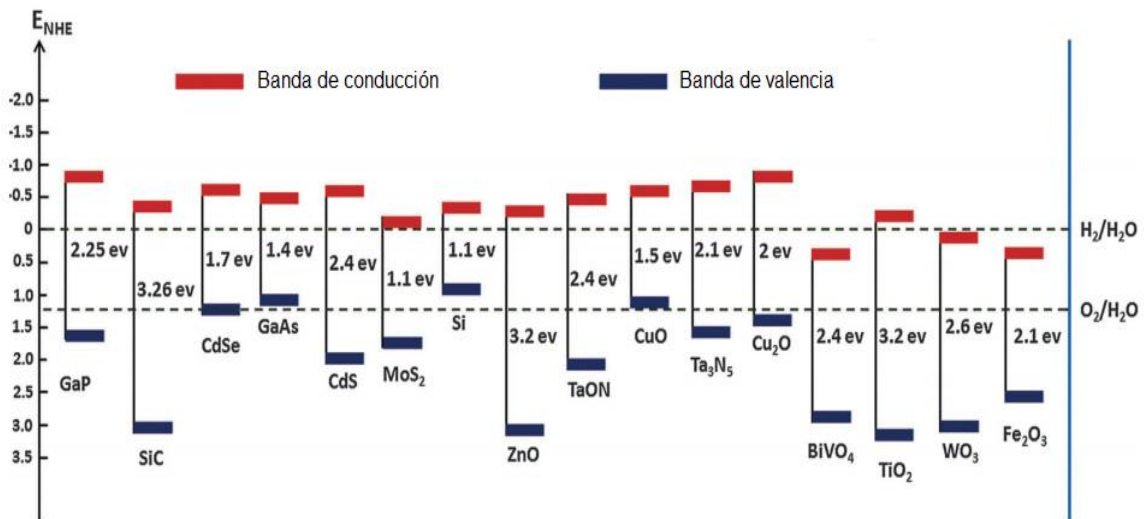


Figura 1.3. Posiciones de los bordes de banda de los semiconductores a $pH = 0$ con relación al NHE (electrodo estándar de hidrógeno). Se presentan, también, los potenciales redox para el H_2O [24].

Estas posiciones de bandas de los semiconductores desempeñan un papel tan importante como el de la propia banda prohibida, porque estas energías generalmente representan el potencial de oxidación de los huecos (para la posición de la banda de valencia) y el potencial de reducción de los electrones (para la posición de la banda de conducción).

La fase anatasa del TiO_2 tiene un ancho de banda prohibida de 3,2 eV, mientras que el de la fase rutilo es de 3,0 eV [24–27].

1.3. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

Los procesos fotocatalíticos tienen una amplia variedad de aplicaciones que incluyen la remediación ambiental, el tratamiento de aguas residuales, la recuperación de metales preciosos, síntesis orgánica, auto-limpieza de superficies, producción de H₂, reducción de CO₂, hidrogenación, etc. [26,28–32].

1.3.1. DESCOMPOSICIÓN DEL AGUA

El uso de un proceso sostenible y ecológico que aproveche la energía solar y la convierta en energía química (por ejemplo, H₂) es muy deseable para explotar el potencial de la energía solar como fuente de energía química. Aunque, la producción de H₂ a partir de la descomposición de la molécula de agua se ajusta a este requisito ambiental y se presenta como una alternativa ideal, no es posible lograrlo sin una entrada de energía externa. Además, esta reacción no es favorable desde el punto de vista termodinámico ($\Delta G = 237 \text{ kJ/mol}$) [33].

Este valor de energía de Gibbs corresponde a un voltaje mínimo requerido de +1.23 V para poder realizar la descomposición del agua en celdas electroquímicas, el cual es equivalente a radiaciones de luz con longitudes de onda inferiores a 1100 nm cuando se emplean procesos fotoquímicos.

Un semiconductor ideal es capaz de romper la molécula de agua si las posiciones de los bordes de la banda de valencia y la banda de conducción se encuentran por debajo y por encima de los potenciales de oxidación y reducción del agua, respectivamente (Figura 1.3) [24].

Sin embargo, como las moléculas de agua son cinéticamente estables bajo irradiación con una longitud de onda de aproximadamente 1100 nm, ocurre un requisito cinético más estricto relacionado con la energía de activación para la ruptura del enlace H-O (500 kJ / mol). De hecho, se requiere una longitud de onda inferior a 250 nm (radiación UV-C). Por lo tanto, un fotocatalizador adecuado debe

poseer un intervalo de ancho de banda prohibida superior a 1,23 eV y ser capaz de romper el enlace H-O para disminuir la barrera de energía de reacción (500 kJ / mol) (Figura 1.4) [34–36]. Como se ha visto en la sección 1.2.2, el TiO₂ cumple con este requisito.

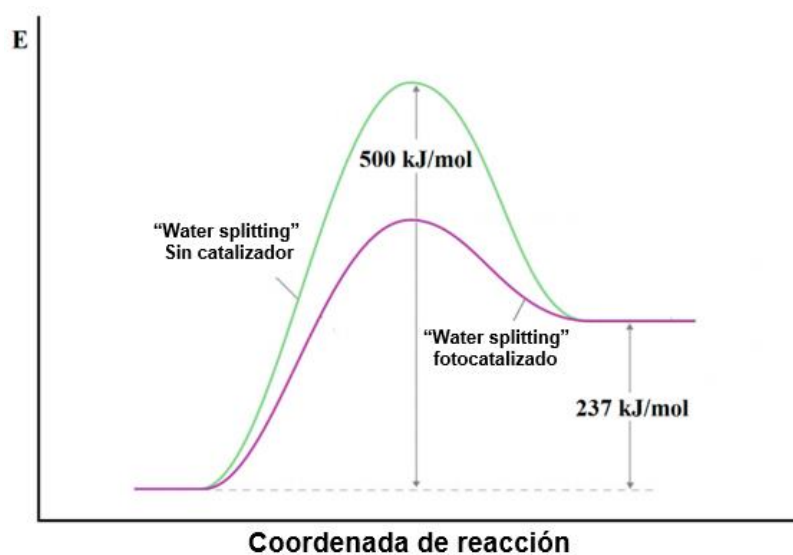


Figura 1.4. Requerimientos de energía en procesos fotocatalíticos y no catalíticos para la descomposición de la molécula de agua (water splitting) [34]

1.3.2. PRINCIPIOS BÁSICOS DEL MECANISMO DE LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA PARA LA DESCOMPOSICIÓN DEL AGUA

En términos generales, el proceso ocurre de una forma secuencial. En la primera etapa, el fotocatalizador absorbe energía radiante mayor al de su banda prohibida para generar los pares de electrón-hueco con potenciales suficientes para la descomposición del agua. La segunda etapa consiste en la separación de las cargas y migración hacia los sitios de reacción en la superficie.

Existen varios caminos que los electrones y huecos pueden tomar, los primeros dos tienen que ver con la transferencia de carga y los otros con la recombinación (Figura 1.5): (i) El semiconductor puede donar electrones en la superficie para reducir un aceptor de electrones, (camino C); (ii) Un hueco puede migrar a la superficie para oxidar a las especies donadoras (camino D); (iii) La recombinación de los electrones y huecos puede ocurrir dentro del material (camino B) o en la superficie (camino A). La etapa final involucra las reacciones químicas en la superficie (reacciones redox).

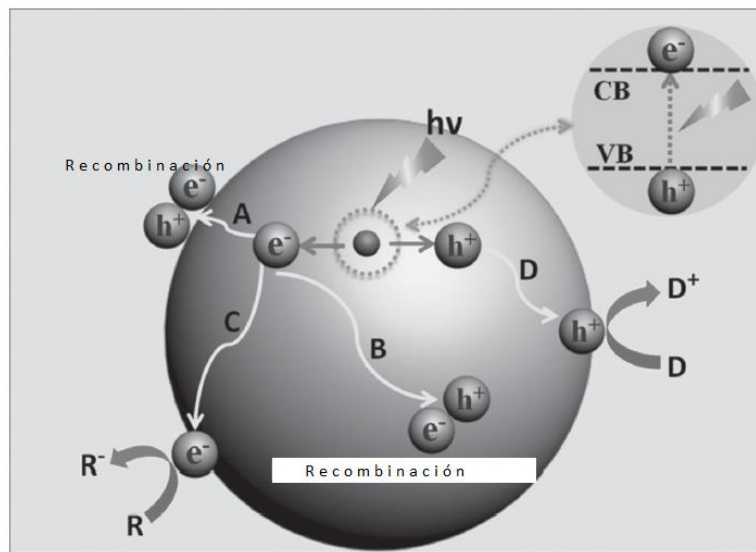


Figura 1.5. Representación esquemática de los procesos involucrados en la generación fotocatalítica, migración y recombinación de pares electrón-hueco [37].

1.3.3. CO-CATALIZADOR

Un factor clave en el proceso fotocatalítico es la naturaleza de la superficie del fotocatalizador (sitios activos). Aun cuando los electrones y huecos fotogenerados posean potenciales termodinámicamente suficientes para la descomposición del agua, tenderán a recombinarse si los sitios activos para las reacciones redox no

existen en la superficie. La adición de co-catalizadores al semiconductor generalmente introduce sitios activos para la producción de hidrógeno puesto que la posición de los bordes de la banda de conducción de muchos óxidos fotocatalizadores (como se ha visto en la sección 1.2.2) no son lo suficientemente altos para reducir el agua a H_2 sin asistencia catalítica [21,38].

Esta recombinación del par electrón-hueco que prevalece en el material semiconductor es la causa de una baja eficiencia en la mayoría de los procesos fotocatalíticos. En este sentido, se han estudiado diferentes estrategias para mejorar la separación de carga en la fotocatálisis de TiO_2 que incluyen la modificación de la superficie y/o estructura interna con elementos químicos que funcionan como co-catalizadores [39–42]. Por ejemplo, la separación espacial de carga se puede lograr en compuestos metal-semiconductor como Pt/TiO_2 [43,44] o Au/TiO_2 [43,44], en el cual las nanopartículas metálicas funcionan como conductos o canales para los electrones, dificultando de esta manera la recombinación del par electrón-hueco.

También, se han probado otros diferentes tipos de metales como co-catalizadores que han demostrado incrementar la actividad fotocatalítica, tales como: Co [45,46], Fe [47–50], Pt [43,44], Au [51–54], Pd [54–56], Cu [57–60], Ag [61], Bi [62], Ni [63–65], Ru [66,67], Rh [66,68] y V [69]. De esta variedad de metales, el cobre ha demostrado ser de los más atractivos [70] por su bajo coste y disponibilidad, sin embargo su desempeño es todavía menor si se le compara con metales nobles.

Por ello, una excelente forma de diseñar un catalizador mucho más eficiente y que al mismo tiempo reduzca su coste es mediante el uso de aleaciones metálicas de un metal económico y abundante como el cobre con metales nobles. El oro (Au) es un metal noble altamente activo y que ha demostrado un excelente desempeño en procesos fotocatalíticos, por lo que lo convierte en un candidato idóneo [51–54]. Además, diversos artículos científicos han mostrado las ventajas de utilizar aleaciones bimetálicas en lugar de sólo partículas monometálicas de Au, ya que muestran una actividad mucho más alta [71–82]

En cuanto a los métodos existentes en la literatura para incorporar elementos químicos en el TiO_2 , se encuentran: deposición de metales asistida por iones [83], plasma [84], implantación de iones metálicos [85,86], deposición química de vapor (CVD) y sol-gel [69].

La mayoría de estos métodos de preparación incluyen procedimientos complejos y no tan simples de implementar en cualquier laboratorio. Además, la incorporación de las nanopartículas a veces es durante la síntesis dando lugar a una diversa distribución en el tamaño de las nanopartículas incorporadas. Por lo cual, un método simple y comúnmente utilizado es el de impregnación húmeda a sequedad incipiente [87,88]. Al utilizar este método es posible depositar nanopartículas metálicas previamente fabricadas, con un tamaño y forma específicas, sobre el TiO_2 [89–92], lo que permite discriminar estos factores de la influencia en la actividad fotocatalítica.

1.3.4 AGENTE SACRIFICIAL

Cuando la reacción fotocatalítica se realiza en presencia de un agente sacrificial como un alcohol, el proceso se conoce como fotoreformado y los huecos fotogenerados irreversiblemente oxidan al agente sacrificial en lugar del agua, lo cual disminuye la recombinación del par electrón-hueco, dando como resultado una mayor producción de hidrógeno (figura 6) [38,70,93].

De entre los distintos alcoholes que han sido estudiado como agentes sacrificiales en procesos fotocatalíticos, tales como metanol [65,94–97], etanol [65,97], 2-propanol [97], etc., el etanol resulta interesante porque, además de que como otros alcoholes puede obtenerse como materia prima renovable a partir de la biomasa, es particularmente adecuado para la producción de hidrógeno debido a

su baja toxicidad, sus bajos costes de producción, que es un combustible relativamente no contaminante en términos de composición, su contenido de hidrógeno relativamente alto y su disponibilidad y facilidad de manejo [98–100].

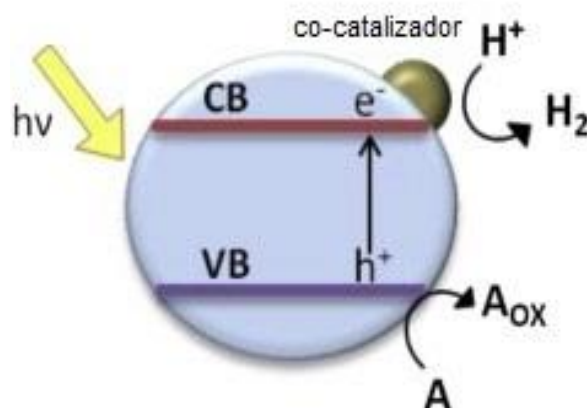


Figura 1.6. Ilustración del proceso de fotoreformado. Oxidación del agente sacrificial (A) por los huecos en la banda de valencia (VB) y reducción de los protones por los electrones fotogenerados en la banda de conducción (CB) con asistencia de un cocatalizador apropiado [70].

1.4. OTROS FACTORES INFLUYENDO EN LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

Además, de la banda prohibida y la incorporación de elementos químicos como co-catalizadores (factores que se trataron en la sección 1.2.2 y 1.3.3 respectivamente), otros factores que también influyen en la actividad fotocatalítica son: el área superficial específica, la fase cristalina, la concentración inicial del agente sacrificial (sección 1.3.4) y la carga de fotocatalizador.

Estos dos últimos factores son variables de proceso, es decir que mediante una serie de experimentos con valores distintos de estos factores es posible conocer el valor óptimo para un proceso determinado. Sin embargo, para poder hacer un análisis de la influencia que tienen las propiedades estructurales y texturales sobre

la actividad fotocatalítica es necesario considerar dos aspectos fundamentales, como son el área superficial específica y la fase cristalina del catalizador.

1.4.1. ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

Un factor clave que influye en la actividad del catalizador es la cantidad de superficie (área superficial específica) expuesta. Además del uso de co-catalizadores, una alta área superficial, también puede proporcionar sitios activos más accesibles y se ha reportado en la literatura que es beneficiosa para las reacciones fotocatalíticas [101–106], aunque se cree que este factor no influye tanto en la actividad fotocatalítica, como otros parámetros estructurales, como la cristalinidad [107–110].

Algunos estudios [111,112] han reportado que el área superficial específica desempeña un papel importante en la mejora de la actividad fotocatalítica por el incremento de la densidad numérica de los sitios de reacción redox sobre la superficie.

Como consecuencia, muchas investigaciones se han enfocado en la búsqueda y desarrollo de TiO_2 con una área superficial específica mayor al de la titania comercial P25 ($50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) [113,114] y que contribuya a la mejora de la actividad fotocatalítica. Entre los esfuerzos que se han hecho con este objetivo, se encuentran las investigaciones realizadas por el grupo de Antonelli et al. [115], que sintetizaron una titania mesoporosa con alta área superficial ($200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) con un tamaño de poro de 3.2 nm mediante sol-gel, o el grupo de Tsung y colaboradores que, también utilizando el método sol-gel, sintetizaron microesferas de titania mesoporosa altamente cristalina, con una alta área superficial ($150\text{--}240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y un diámetro de poro promedio de $\sim 4.5 \text{ nm}$ [116,117].

Más recientemente, Zhou et al. [118] sintetizaron una titania de fase anatasa con mesoporos más grandes (10 nm) e investigaron la fotoactividad de este material en la degradación del 2,4-diclorofenol. La titania mesoporosa exhibió una mejor

actividad fotocatalítica que la titania comercial P25, lo cual se debió a un efecto combinado de área superficial y fase anatasa altamente cristalina. Sin embargo, es importante señalar que el método empleado por Zhou et al. consistió de un procedimiento extenso que incluía múltiples etapas para poder lograr estos tipo de mesoporos más grandes y bien ordenados sobre anatasa TiO₂.

1.4.2. MEZCLA DE FASES CRISTALINAS

El efecto de la fase cristalina sobre la fotoactividad del TiO₂ no está completamente comprendido y aún existe debate, porque los resultados de estudios anteriores difieren entre ellos. En un estudio realizado por Macak et al. [119] se comparó el rendimiento fotocatalítico entre una muestra amorfa, una de fase anatasa, una de fase rutilo y una mezcla de fases anatasa-rutilo, y los resultados mostraron que la fase anatasa tuvo el mayor rendimiento fotocatalítico. En contraste, Liang y Li [120] encontraron que la mezcla anatasa y rutilo fue la que obtuvo mayor rendimiento fotocatalítico en la degradación del 2,3-diclorofenol en solución acuosa.

También, se ha observado que la mezcla de fases cristalinas en las proporciones adecuadas produce un efecto sinérgico muy importante, tal es el caso de la anatasa y el rutilo, en el que la adición de rutilo en una cantidad específica mejora significativamente la actividad de la anatasa debido a una mejora en la separación de los portadores de carga [121–127]. Lo anterior ha llevado al estudio del efecto de la composición de la fase cristalina sobre la actividad del catalizador [128,129].

1.5. NANOESTRUCTURAS Y MICROESTRUCTURAS DE TiO_2

Los materiales que consisten de partículas o que tienen atributos estructurales (como poros) con tamaños de 1 a 1000 nanómetros se conocen como materiales nanoestructurados. Puesto que el diámetro de un átomo es aproximadamente 0.2 a 0.3 nm, se trata con distancias que abarcan de 8 a 5000 átomos.

Las propiedades de un material que consiste de partículas de esta magnitud difieren de las del mismo material que consiste de agregados más grandes. Los átomos en la superficie están enlazados de forma diferente con respecto a los demás y difieren también electrónicamente. Las propiedades de un material nanoestructurado están influenciadas en gran medida por los átomos en la superficie [130].

Las nanoestructuras de baja dimensionalidad de óxidos metálicos semiconductores se están utilizando en muchas aplicaciones principalmente por su capacidad para restringir el movimiento de electrones y fotones en una dirección [131–133]. Existe una gran variedad de métodos empleados para producirlas, algunos de ellos son: el método hidrotermal [134–140], deposición electroforética [141], deposición física en fase de vapor (PVD) [142], deposición química en fase de vapor (CVD) [143], deposición de capas atómicas (ALD) [144], electrodeposición [145,146], electrohilado [147,148], anodización electroquímica [149–151], síntesis asistida por microondas [152,153], síntesis de flama [154] y solvotermal [155–158]. Sin embargo, el método hidrotermal por su sencillez sigue siendo el más utilizado en la síntesis de catalizadores para aplicaciones fotoquímicas [159].

Además, para que un fotocatalizador sea eficiente debe reunir algunos requerimientos, entre los cuales se incluye no ser propenso a la fotocorrosión y poder ser fácilmente recuperable de una mezcla acuosa al final del proceso fotocatalítico. Este último aspecto resulta crítico y relevante si consideramos la dificultad que supone la separación y posterior recuperación de las nanopartículas

de titania comercial (P25), que es la más ampliamente utilizada debido a su eficiencia demostrada. En este sentido, las microestructuras pueden representar un medio para superar este y otro tipo de dificultades debido a que su gran tamaño les permite ser separadas fácilmente por métodos de filtración convencionales. No obstante, existen muy pocos estudios en la literatura científica que traten sobre la actividad fotocatalítica de este tipo de estructuras.

1.5.1. MÉTODOS DE SÍNTESIS

El método hidrotermal es el más ampliamente utilizado para la síntesis de nanoestructuras de baja dimensionalidad [159–161]. El procedimiento consiste en agregar un precursor (normalmente organometálico) a una solución alcalina. Posteriormente, esta mezcla se coloca en un recipiente cerrado (autoclave de acero inoxidable) y se calienta por encima de su punto de ebullición, lo cual genera una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada) (Figura 1.7).

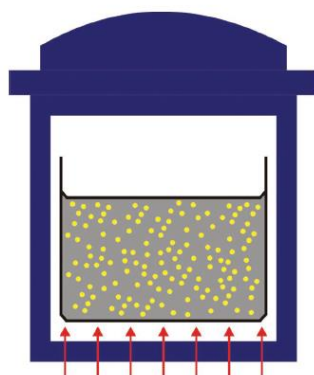


Figura 1.7. Representación esquemática del autoclave empleado en la síntesis hidrotermal. Las flechas representan el calentamiento externo [162].

Los parámetros físico-químicos que afectan a este tipo de síntesis son, entre otros, el orden de adición de los reactivos, el tiempo y temperatura de reacción, la concentración de los reactivos, la estequiometría, la cantidad y tipo de disolvente utilizado y el pH [132,162].

En el caso de la síntesis de microestructuras, es posible utilizar el método hidrotermal [134]. Sin embargo, existe un método prácticamente inexplorado basado en etilenglicol y conocido como método poliol [163]. El etilenglicol (también conocido simplemente como glicol) es el diol (compuesto químico que contiene dos grupos hidroxilo) más simple, cuyo nombre también se emplea para cualquier poliol (alcoholes polihídricos con varios grupos hidroxilo). Así, el método poliol lleva este nombre porque utiliza como solventes a alcoholes que contienen múltiples grupos hidroxilo, dioles tales como el etilenglicol o el propilenglicol, o éteres de glicoles como dietilenglicol o trietilenglicol.

Es un método de síntesis bastante sencillo y fácil de aplicar que, a diferencia del proceso hidrotermal, ocurre a presión atmosférica y su tiempo de reacción es mucho menor [163–165]. Otra ventaja es su bajo coste, puesto que no requiere de equipos sofisticados y los reactivos que se utilizan son de fácil acceso.

1.5.2. IMPORTANCIA DE LA MORFOLOGÍA

La morfología del fotocatalizador, además de sus características texturales, también desempeña un papel importante en la fotoactividad. Características como el diámetro, longitud y forma en que se encuentran dispuestas las partículas que conforman el fotocatalizador así como también los distintos planos cristalográficos expuestos pueden tener un impacto en el desempeño fotocatalítico [166–170].

Existen varios casos mencionados en la literatura. Ohtani et al. [171], por ejemplo, preparó partículas de TiO_2 de fase anatasa con forma de decaedros de casi la

misma área superficial y tamaño de partícula; y encontró una dependencia de la actividad fotocatalítica con la relación de aspecto de las partículas y el contenido, sugiriendo que la propia morfología de las partículas estaría influyendo en la actividad del fotocatalizador. Wen Sun et al. [172] encontró que un efecto combinado de morfología (nanoplacas de TiO_2) y caras expuestas resultaba en un excelente rendimiento fotocatalítico.

Por su parte, Neeruganti O.Gopal et al. [173] encontraron que la alta separación espacial del par electrón-hueco fotogenerado que originaba la morfología tipo nanolaminas del fotocatalizador en conjunto con su alta cristalinidad influyó en la actividad fotocatalítica. Es por ello, que el estudio del efecto de la morfología sobre la actividad del catalizador es un tema de suma relevancia.

1.5.3. NANOTUBOS, NANOCINTAS Y NANOCABLES DE TiO_2

Desde que Kasuga et al. [174] publicaron como producir nanotubos de dióxido de titanio utilizando un método hidrotermal, se han realizado muchas investigaciones aplicando este tipo de nanoestructuras en diversos campos de conocimiento incluyendo la fotocatálisis [175].

Los resultados que se han obtenido, muestran a este tipo de nanoestructura como una de las de mayor interés en el campo de la fotocatálisis, lo cual es debido a sus propiedades electrónicas únicas como alta movilidad de electrones, mayor área superficial específica y una alta resistencia mecánica [175]. A pesar de que existen otros métodos de síntesis, el método hidrotermal es uno de los métodos más atractivos para producirlos debido a su simplicidad, eficiencia en la obtención de productos con alta pureza y morfología definida, así como también a su menor coste de operación a gran escala [159].

Las nanocintas también han sido estudiadas por sus características morfológicas. La actividad fotocatalítica de este tipo de nanoestructura de TiO_2 es relativamente

baja debido a la presencia de menos sitios de superficie activa y a la presencia de una estructura monofásica (de una sola fase cristalina) que promueve la recombinación del par electrón-hueco [176,177]. Por consiguiente, la actividad fotocatalítica de las nanocintas de TiO_2 debe mejorarse antes de que puedan considerarse para fines prácticos. Para ello, uno de los enfoques más importantes es el diseño de nanocintas con una estructura mixta, es decir que incluya dos o más fases cristalinas.

Existen muchas publicaciones científicas en donde se ha establecido claramente el gran efecto que tiene una mezcla de fases de titanía en la mejora de su actividad fotocatalítica, debido en gran parte a una menor recombinación de los pares de electrones-huecos fotogenerados [13]. Esto, también, se ha demostrado en el caso de estructuras mixtas basadas en diferentes tipos de semiconductores. En el caso particular de las nanocintas de TiO_2 se han realizado diversos estudios donde se muestran las ventajas que tiene sobre la actividad fotocatalítica modificar el TiO_2 con otros óxidos semiconductores, como Ag_2O [178] y SnO_2 [179]. Sin embargo este tipo de modificación es un proceso más complicado de realizar y algunas veces complejo. De este modo, un fotocatalizador heterogéneo que se forme a partir de una transformación del mismo material sería un método mucho más factible [180].

Las nanocintas con estructura mixta $\text{TiO}_2(\text{B})$ -anatasa ya han sido probadas eficientemente en la degradación de colorantes como naranja de metilo [181]. Sin embargo, en el campo de la producción de hidrógeno no se ha estudiado ampliamente. Recientemente, Kumar y colaboradores [182,183] sintetizaron nanocintas de anatasa- TiO_2 (B) por el método hidrotermal y las impregnaron con óxidos de cobre, sus resultados mostraron un alto mejoramiento en la actividad fotocatalítica del catalizador en la producción de hidrógeno a partir de mezclas glicerol-agua. Cai et. al. [184] utilizaron nanocintas de $\text{TiO}_2(\text{B})$ -anatasa hidrogenadas a $600\text{ }^\circ\text{C}$ y reportaron una mejora significativa en la producción fotocatalítica de hidrógeno a partir de mezclas metanol-agua. Además, la incorporación de metales a este tipo de fotocatalizadores de estructura mixta,

puede reducir aún más esta recombinación [13]. Por todo ello, la investigación sobre la aplicación de este tipo de nanoestructura para la producción de hidrógeno resulta de gran relevancia.

También, se han preparado nanocables de TiO_2 por el método hidrotermal para utilizarse en reacciones fotocatalíticas [185–188]. Como en el caso de las nanocintas, la formación de una estructura mixta en este tipo de morfología puede aumentar de forma considerable la actividad fotocatalítica. El estudio de la influencia de una estructura mixta anatasa-rutilo en la actividad fotocatalítica ha sido más ampliamente estudiada en comparación con la de anatasa- $\text{TiO}_2(\text{B})$ [181,189–195]. Este hecho ha hecho bastante imprescindible la generación de nuevo conocimiento acerca del comportamiento fotocatalítico de este tipo de estructura mixta anatasa- $\text{TiO}_2(\text{B})$ -anatasa, publicándose algunos artículos al respecto [196–199]. Sin embargo, al tratarse de investigaciones recientes es necesario profundizar aún más en este tema con el fin de obtener nuevo conocimiento que permita una mejor comprensión.

1.5.4. ERIZOS Y MICROBARRAS DE TiO_2

Recientemente, diversos tipos de microestructuras de TiO_2 con forma de erizo se han sintetizado utilizando diferentes métodos, tales como la síntesis hidrotermal [200–202]. Estos tipos de estructuras han demostrado ser eficaces cuando se han utilizado en procesos fotocatalíticos. Xiang [158] encontró que este tipo de estructura presentó una mayor fotodegradación del azul de metileno bajo luz UV-vis en comparación con las nanopartículas comerciales de TiO_2 P25. Fan [202] investigó la descomposición de rodamina bajo luz UV y encontró que el desempeño de los erizos era similar al de la titania P25 comercial.

De acuerdo con algunos estudios [203,204], este tipo de material nanoestructurado presenta una notable mejora en la actividad fotocatalítica debido a las múltiples reflexiones de la luz UV por parte de las agujas de los erizos, lo

cual puede maximizar la absorción de luz y de esta manera aumentar la cantidad de electrones y huecos fotogenerados que operarán en las reacciones fotocatalíticas. Además, al tratarse de nanobarras autoorganizadas en una sola unidad pueden proporcionar un camino por donde los fotoelectrones puedan transportarse y de esta forma mejorar la eficiencia de separación electrón-hueco fotogenerado y reducir la velocidad a la que se recombinan. Estos dos factores pueden ser muy benéficos para la mejora de la actividad fotocatalítica.

Otro tipo de microestructura, del cual no existe en la literatura información acerca de su actividad fotocatalítica en la producción de hidrógeno, son las microbarras de TiO_2 [205]. Estas microestructuras se han sintetizado por el método poliol y resultan de gran interés porque podrían ahorrar tiempo, energía y costes por su fácil y rápido proceso de síntesis.

Todo lo anterior muestra el gran potencial que tienen este tipo de estructuras como fotocatalizadores y la relevancia de su estudio para la producción fotocatalítica de H_2 a partir de mezclas etanol-agua, aspectos donde hasta ahora no se ha profundizado.

1.6. OBJETIVOS

El trabajo de investigación que se describe en esta tesis doctoral se enfoca en la síntesis, caracterización y evaluación de fotocatalizadores de TiO₂ de baja dimensionalidad con el objetivo de producir hidrógeno en condiciones dinámicas mediante procesos fotocatalíticos a partir de mezclas etanol-agua. Los objetivos específicos son:

- 1) Sintetizar fotocatalizadores nanoestructurados de TiO₂ con características morfológicas definidas y liogeles con alta área superficial.
- 2) Utilizar Au, Cu y Pt como cocatalizadores monometálicos o bimetálicos para mejorar las propiedades de los fotocatalizadores de TiO₂.
- 3) Caracterizar los distintos fotocatalizadores para determinar propiedades como área superficial específica, morfología y composición de las fases de TiO₂ presentes y tamaño de las nanopartículas de cocatalizador.
- 4) Analizar las propiedades opto-electrónicas y superficiales de los fotocatalizadores.
- 5) Evaluar la actividad fotocatalítica y la eficiencia de los distintos fotocatalizadores en la producción de hidrógeno bajo condiciones dinámicas utilizando mezclas etanol-agua y luz artificial.
- 6) Establecer relaciones estructura-propiedad a partir de los resultados fotocatalíticos (objetivo 5) y la caracterización de los fotocatalizadores (objetivos 3 y 4).

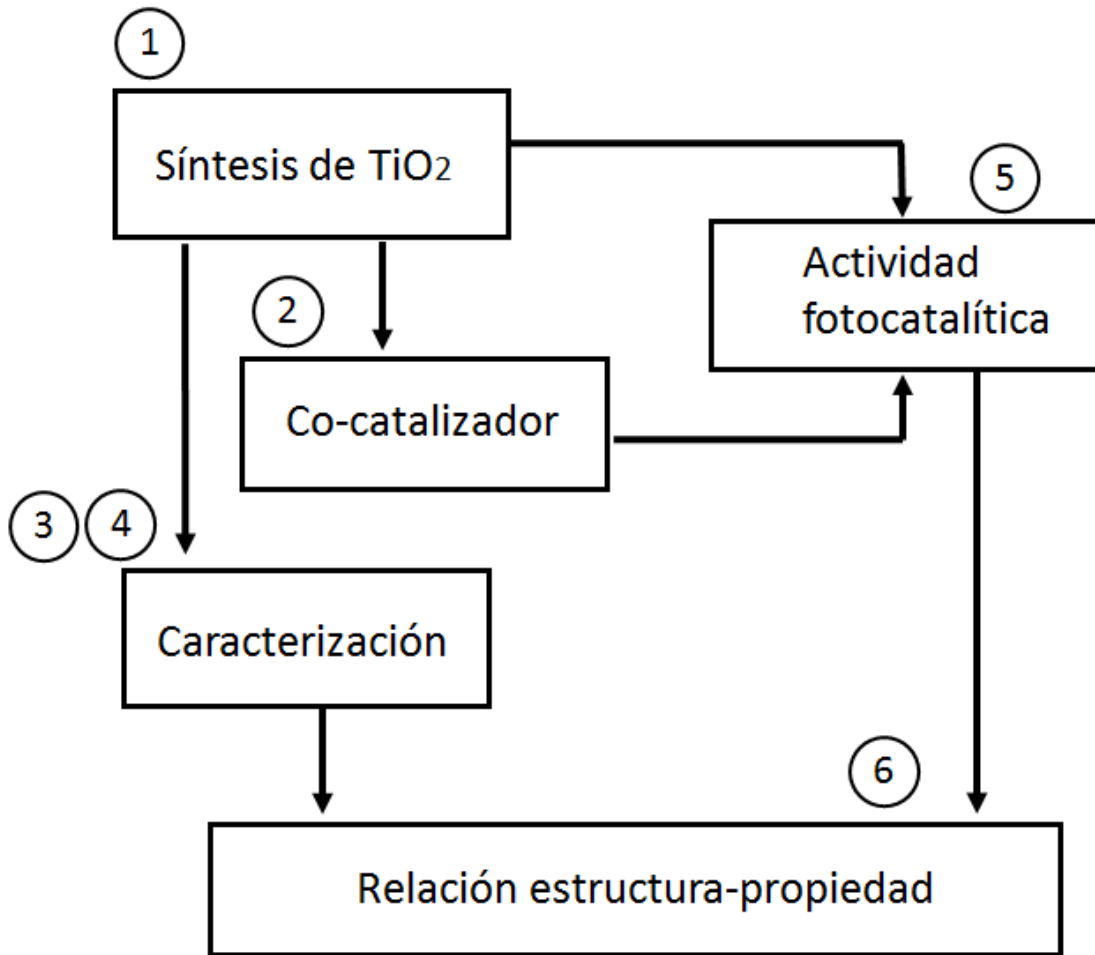


Figura 1.8. Esquema de los objetivos de esta tesis doctoral y su interrelación.

1.7. REFERENCIAS

- [1] D.Y.C. Leung, X. Fu, C. Wang, M. Ni, M.K.H. Leung, X. Wang, X. Fu, Hydrogen Production over Titania-Based Photocatalysts, *ChemSusChem*. 3 (2010) 681–694.
- [2] Toyota Mirai - Vehículo de hidrógeno - Concept Toyota. Disponible en web: <https://www.toyota.es/world-of-toyota/articles-news-events/new-toyota-mirai.json> (consulta: 25 de marzo de 2018).
- [3] SPERA Hydrogen® Chiyoda's Hydrogen Supply Business | CHIYODA CORPORATION. Disponible en web: <https://www.chiyodacorp.com/en/service/spera-hydrogen/> (Consulta: 24 de abril de 2019).
- [4] X. Hou, ed., *Design, Fabrication, Properties and Applications of Smart and Advanced Materials*, CRC Press, 2016.
- [5] C. Xiong, X. Deng, J. Li, Preparation and photodegradation activity of high aspect ratio rutile TiO₂ single crystal nanorods, *Appl. Catal. B Environ.* 94 (2010) 234–240.
- [6] 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.
- [7] F. Wu, Z. Wang, X. Li, H. Guo, Simple preparation of petal-like TiO₂ nanosheets as anode materials for lithium-ion batteries, *Ceram. Int.* 40 (2014) 16805–16810. doi:10.1016/J.CERAMINT.2014.07.060.
- [8] B. Liu, E.S. Aydil, Growth of Oriented Single-Crystalline Rutile TiO₂ Nanorods on Transparent Conducting Substrates for Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 3985–3990.
- [9] H. McDaniel, N. Fuke, N.S. Makarov, J.M. Pietryga, V.I. Klimov, An integrated approach to realizing high-performance liquid-junction quantum dot sensitized solar cells, *Nat. Commun.* 4 (2013) 2887.

- [10] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*. 238 (1972) 37–38.
- [11] H. Mehranpour, M. Askari, M. Sasani, Nucleation and Growth of TiO₂ Nanoparticles, in: *Nanomaterials*, InTech, 2011.
- [12] 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.* 4 (2015) 4043.
- [13] J. Lei, H. Li, J. Zhang, M. Anpo, Mixed-Phase TiO₂ Nanomaterials as Efficient Photocatalysts, in: J.D. H.Ünlü, N. Horing (Ed.), *Low-Dimensional Nanostructured Mater. Devices*, Springer, Cham, 2016: pp. 423–460.
- [14] S. Kerisit, K.M. Rosso, Z. Yang, J. Liu, Computer Simulation of the Phase Stabilities of Lithiated TiO₂ Polymorphs, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 19096–19107.
- [15] M.A. Carpenter, S. Mathur, A. Kolmakov, *Metal oxide nanomaterials for chemical sensors*, 1st ed., Springer-Verlag New York, 2013.
- [16] 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.
- [17] J. Dai, J. Yang, X. Wang, L. Zhang, Y. Li, Enhanced visible-light photocatalytic activity for selective oxidation of amines into imines over TiO₂(B)/anatase mixed-phase nanowires, *Appl. Surf. Sci.* 349 (2015) 343–352.
- [18] D. Yang, H. Liu, Z. Zheng, Y. Yuan, J. Zhao, E.R. Waclawik, X. Ke, H. Zhu, An Efficient Photocatalyst Structure: TiO₂(B) Nanofibers with a Shell of Anatase Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 17885–17893.
- [19] Y. Zhang, Z. Jiang, J. Huang, L.Y. Lim, W. Li, J. Deng, D. Gong, Y. Tang, Y. Lai, Z. Chen, Titanate and titania nanostructured materials for environmental and energy applications: a review, *RSC Adv.* 5 (2015) 79479–79510.

- [20] L.M. Kong, B.L. Zhu, X.Y. Pang, G.C. Wang, First-Principles Study on TiO₂-B with Oxygen Vacancies as a Negative Material of Rechargeable Lithium-Ion Batteries, *Acta Physico-Chimica Sin.* 32 (2015) 656–664.
- [21] F. X. Xiao, J. Miao, H.B. Tao, S. F. Hung, H.-Y. Wang, H. Bin Yang, J. Chen, R. Chen, B. Liu, One-Dimensional Hybrid Nanostructures for Heterogeneous Photocatalysis and Photoelectrocatalysis, *Small.* 11 (2015) 2115–2131.
- [22] M. Pope, C.E. Swenberg, *Electronic processes in organic crystals and polymers*, Oxford University Press, 1999.
- [23] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, Wiley, 2001.
- [24] A.G. Tamirat, J. Rick, A.A. Dubale, W.-N. Su, B.-J. Hwang, Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges, *Nanoscale Horizons.* 1 (2016) 243–267.
- [25] F.J. Knorr, C.C. Mercado, J.L. McHale, Trap-State Distributions and Carrier Transport in Pure and Mixed-Phase TiO₂: Influence of Contacting Solvent and Interphasial Electron Transfer, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 12786–12794.
- [26] R.P. Cavalcante, R.F. Dantas, B. Bayarri, O. González, J. Giménez, S. Esplugas, A. Machulek, Photocatalytic mechanism of metoprolol oxidation by photocatalysts TiO₂ and TiO₂ doped with 5% B: Primary active species and intermediates, *Appl. Catal. B Environ.* 194 (2016) 111–122.
- [27] M. Bledowski, L. Wang, A. Ramakrishnan, O. V. Khavryuchenko, V.D. Khavryuchenko, P.C. Ricci, J. Strunk, T. Cremer, C. Kolbeck, R. Beranek, Visible-light photocurrent response of TiO₂-polyheptazine hybrids: evidence for interfacial charge-transfer absorption, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 21511–21519.
- [28] A. Zaleska, Doped-TiO₂: A Review, *Recent Patents Eng.* 2 (2008) 157–164.
- [29] K. Nakata, T. Ochiai, T. Murakami, A. Fujishima, Photoenergy conversion

- with TiO₂ photocatalysis: New materials and recent applications, *Electrochim. Acta.* 84 (2012) 103–111.
- [30] M. Lazar, S. Varghese, S. Nair, M.A. Lazar, S. Varghese, S.S. Nair, Photocatalytic Water Treatment by Titanium Dioxide: Recent Updates, *Catalysts.* 2 (2012) 572–601.
- [31] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Appl. Catal. B Environ.* 125 (2012) 331–349.
- [32] K. Kočí, L. Obalová, L. Matějová, D. Plachá, Z. Lacný, J. Jirkovský, O. Šolcová, Effect of TiO₂ particle size on the photocatalytic reduction of CO₂, *Appl. Catal. B Environ.* 89 (2009) 494–502.
- [33] T. Hisatomi, J. Kubota, K. Domen, Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7520–7535.
- [34] L. Clarizia, D. Russo, I. Di Somma, R. Andreozzi, R. Marotta, L. Clarizia, D. Russo, I. Di Somma, R. Andreozzi, R. Marotta, Hydrogen Generation through Solar Photocatalytic Processes: A Review of the Configuration and the Properties of Effective Metal-Based Semiconductor Nanomaterials, *Energies.* 10 (2017) 1624.
- [35] M. Bowker, Sustainable hydrogen production by the application of ambient temperature photocatalysis, *Green Chem.* 13 (2011) 2235–2246.
- [36] C. Jiang, S.J.A. Moniz, A. Wang, T. Zhang, J. Tang, Photoelectrochemical devices for solar water splitting – materials and challenges, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 4645–4660.
- [37] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735–758.

- [38] A. Kudo, Y. Miseki, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 253–278.
- [39] S.G. Kumar, L.G. Devi, Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/visible light: Selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics, *J. Phys. Chem. A.* 115 (2011) 13211–13241.
- [40] P. V. Kamat, Meeting the Clean Energy Demand: Nanostructure Architectures for Solar Energy Conversion, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 2834–2860.
- [41] M. Kitano, M. Matsuoka, M. Ueshima, M. Anpo, Recent developments in titanium oxide-based photocatalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 325 (2007) 1–14.
- [42] 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.
- [43] Q. Xu, Y. Ma, J. Zhang, X. Wang, Z. Feng, C. Li, Enhancing hydrogen production activity and suppressing CO formation from photocatalytic biomass reforming on Pt/TiO₂ by optimizing anatase–rutile phase structure, *J. Catal.* 278 (2011) 329–335.
- [44] F.B. Li, X.Z. Li, The enhancement of photodegradation efficiency using Pt–TiO₂ catalyst, *Chemosphere.* 48 (2002) 1103–1111.
- [45] M. Hamadani, A. Reisi-Vanani, A. Majedi, Sol-gel preparation and characterization of Co/TiO₂ nanoparticles: Application to the degradation of methyl orange, *J. Iran. Chem. Soc.* 7 (2010) S52–S58.
- [46] J. Venturini, F. Bonatto, W.C. Guaglianoni, T. Lemes, S. Arcaro, A.K. Alves, C.P. Bergmann, Cobalt-doped titanium oxide nanotubes grown via one-step anodization for water splitting applications, *Appl. Surf. Sci.* 464 (2019) 351–359.
- [47] S. Larumbe, M. Monge, C. Gómez-Polo, Comparative study of (N, Fe) doped

- TiO₂ photocatalysts, *Appl. Surf. Sci.* 327 (2015) 490–497.
- [48] D.I. Anwar, D. Mulyadi, Synthesis of Fe-TiO₂ Composite as a Photocatalyst for Degradation of Methylene Blue, *Procedia Chem.* 17 (2015) 49–54.
- [49] S. Sood, A. Umar, S.K. Mehta, S.K. Kansal, Highly effective Fe-doped TiO₂ nanoparticles photocatalysts for visible-light driven photocatalytic degradation of toxic organic compounds, *J. Colloid Interface Sci.* 450 (2015) 213–223.
- [50] J.O. Carneiro, V. Teixeira, A. Portinha, L. Dupák, A. Magalhães, P. Coutinho, Study of the deposition parameters and Fe-dopant effect in the photocatalytic activity of TiO₂ films prepared by dc reactive magnetron sputtering, *Vacuum.* 78 (2005) 37–46.
- [51] X.Z. Li, F.B. Li, Study of Au/Au³⁺-TiO₂ Photocatalysts toward Visible Photooxidation for Water and Wastewater Treatment, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 2381–2387.
- [52] S.S. Rayalu, D. Jose, M. V. Joshi, P.A. Mangrulkar, K. Shrestha, K. Klabunde, Photocatalytic water splitting on Au/TiO₂ nanocomposites synthesized through various routes: Enhancement in photocatalytic activity due to SPR effect, *Appl. Catal. B Environ.* 142–143 (2013) 684–693.
- [53] S. Oros-Ruiz, R. Zanella, R. López, A. Hernández-Gordillo, R. Gómez, Photocatalytic hydrogen production by water/methanol decomposition using Au/TiO₂ prepared by deposition–precipitation with urea, *J. Hazard. Mater.* 263 (2013) 2–10.
- [54] 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.
- [55] J. Wu, S. Lu, D. Ge, L. Zhang, W. Chen, H. Gu, Photocatalytic properties of

- Pd/TiO₂ nanosheets for hydrogen evolution from water splitting, *RSC Adv.* 6 (2016) 67502–67508.
- [56] J.B. Zhong, Y. Lu, W.D. Jiang, Q.M. Meng, X.Y. He, J.Z. Li, Y.Q. Chen, Characterization and photocatalytic property of Pd/TiO₂ with the oxidation of gaseous benzene, *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 1632–1635.
- [57] W. Chen, Y. Wang, S. Liu, L. Gao, L. Mao, Z. Fan, W. Shangguan, Z. Jiang, Non-noble metal Cu as a cocatalyst on TiO₂ nanorod for highly efficient photocatalytic hydrogen production, *Appl. Surf. Sci.* 445 (2018) 527–534.
- [58] D. Ni, H. Shen, H. Li, Y. Ma, T. Zhai, Synthesis of high efficient Cu/TiO₂ photocatalysts by grinding and their size-dependent photocatalytic hydrogen production, *Appl. Surf. Sci.* 409 (2017) 241–249.
- [59] A. Amorós-Pérez, L. Cano-Casanova, M.Á. Lillo-Ródenas, M.C. Román-Martínez, Cu/TiO₂ photocatalysts for the conversion of acetic acid into biogas and hydrogen, *Catal. Today.* 287 (2017) 78–84.
- [60] S. Obregón, M.J. Muñoz-Batista, M. Fernández-García, A. Kubacka, G. Colón, Cu–TiO₂ systems for the photocatalytic H₂ production: Influence of structural and surface support features, *Appl. Catal. B Environ.* 179 (2015) 468–478.
- [61] M.S. Lee, S.-S. Hong, M. Mohseni, Synthesis of photocatalytic nanosized TiO₂–Ag particles with sol–gel method using reduction agent, *J. Mol. Catal. A Chem.* 242 (2005) 135–140.
- [62] W. Wang, D. Zhu, Z. Shen, J. Peng, J. Luo, X. Liu, One-Pot Hydrothermal Route to Synthesize the Bi-doped Anatase TiO₂ Hollow Thin Sheets with Prior Facet Exposed for Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic Activity, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 6373–6383.
- [63] 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.

- [64] Y. Liu, Z. Wang, W. Fan, Z. Geng, L. Feng, Enhancement of the photocatalytic performance of Ni-loaded TiO₂ photocatalyst under sunlight, *Ceram. Int.* 40 (2014) 3887–3893.
- [65] W.-T. Chen, A. Chan, D. Sun-Waterhouse, J. Llorca, H. Idriss, G.I.N. Waterhouse, Performance comparison of Ni/TiO₂ and Au/TiO₂ photocatalysts for H₂ production in different alcohol-water mixtures, *J. Catal.* 367 (2018) 27–42.
- [66] 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.
- [67] W. Ouyang, M.J. Muñoz-Batista, A. Kubacka, R. Luque, M. Fernández-García, Enhancing photocatalytic performance of TiO₂ in H₂ evolution via Ru co-catalyst deposition, *Appl. Catal. B Environ.* 238 (2018) 434–443.
- [68] J. Huang, G. Li, Z. Zhou, Y. Jiang, Q. Hu, C. Xue, W. Guo, Efficient photocatalytic hydrogen production over Rh and Nb codoped TiO₂ nanorods, *Chem. Eng. J.* 337 (2018) 282–289.
- [69] J.C.-S. Wu, C.-H. Chen, A visible-light response vanadium-doped titania nanocatalyst by sol–gel method, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 163 (2004) 509–515.
- [70] L. Clarizia, D. Spasiano, I. Di Somma, R. Marotta, R. Andreozzi, D.D. Dionysiou, Copper modified-TiO₂ catalysts for hydrogen generation through photoreforming of organics. A short review, *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 16812–16831.
- [71] Y. Shen, S. Zhang, H. Li, Y. Ren, H. Liu, Efficient Synthesis of Lactic Acid by Aerobic Oxidation of Glycerol on Au-Pt/TiO₂ Catalysts, *Chem. - A Eur. J.* 16 (2010) 7368–7371.
- [72] N.K. Chaki, H. Tsunoyama, Y. Negishi, H. Sakurai, Tatsuya Tsukuda, Effect

- of Ag-Doping on the Catalytic Activity of Polymer-Stabilized Au Clusters in Aerobic Oxidation of Alcohol, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 4885–4888.
- [73] C.E. Barrios, E. Albiter, J.M. Gracia y Jimenez, H. Tiznado, J. Romo-Herrera, R. Zanella, Photocatalytic hydrogen production over titania modified by gold – Metal (palladium, nickel and cobalt) catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 23287–23300.
- [74] M.A. Nadeem, M. Al-Oufi, A.K. Wahab, D. Anjum, H. Idriss, Hydrogen Production on Ag-Pd/TiO₂ Bimetallic Catalysts: Is there a Combined Effect of Surface Plasmon Resonance with Schottky Mechanism on the Photo-Catalytic Activity?, *ChemistrySelect.* 2 (2017) 2754–2762.
- [75] K. Kaizuka, H. Miyamura, S. Kobayashi, Remarkable Effect of Bimetallic Nanocluster Catalysts for Aerobic Oxidation of Alcohols: Combining Metals Changes the Activities and the Reaction Pathways to Aldehydes/Carboxylic Acids or Esters, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 15096–15098.
- [76] Y. Qu, X. Duan, Progress, challenge and perspective of heterogeneous photocatalysts, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 2568–2580.
- [77] S.W. Verbruggen, M. Keulemans, M. Filippousi, D. Flahaut, G. Van Tendeloo, S. Lacombe, J.A. Martens, S. Lenaerts, Plasmonic gold–silver alloy on TiO₂ photocatalysts with tunable visible light activity, *Appl. Catal. B Environ.* 156–157 (2014) 116–121.
- [78] U. Caudillo-Flores, M.J. Muñoz-Batista, M. Fernández-García, A. Kubacka, Bimetallic Pt-Pd co-catalyst Nb-doped TiO₂ materials for H₂ photo-production under UV and Visible light illumination, *Appl. Catal. B Environ.* 238 (2018) 533–545.
- [79] D. Wang, A. Villa, F. Porta, L. Prati, D. Su, Bimetallic Gold/Palladium Catalysts: Correlation between Nanostructure and Synergistic Effects, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 8617–8622.
- [80] A. Lehoux, L. Ramos, P. Beaunier, D.B. Uribe, P. Dieudonné, F. Audonnet,

- A. Etcheberry, M. José-Yacaman, H. Remita, Tuning the Porosity of Bimetallic Nanostructures by a Soft Templating Approach, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 4900–4908.
- [81] A.K. Singh, Q. Xu, Synergistic Catalysis over Bimetallic Alloy Nanoparticles, *ChemCatChem.* 5 (2013) 652–676.
- [82] A.L. Luna, E. Novoseltceva, E. Louarn, P. Beaunier, E. Kowalska, B. Ohtani, M.A. Valenzuela, H. Remita, C. Colbeau-Justin, Synergetic effect of Ni and Au nanoparticles synthesized on titania particles for efficient photocatalytic hydrogen production, *Appl. Catal. B Environ.* 191 (2016) 18–28.
- [83] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides., *Science.* 293 (2001) 269–271.
- [84] C. Chen, H. Bai, S. Chang, C. Chang, W. Den, Preparation of N-doped TiO₂ photocatalyst by atmospheric pressure plasma process for VOCs decomposition under UV and visible light sources, *J. Nanoparticle Res.* 9 (2007) 365–375.
- [85] M. Anpo, Use of visible light. Second-generation titanium oxide photocatalysts prepared by the application of an advanced metal ion-implantation method, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 1787–1792.
- [86] H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, K. Ikeue, M. Anpo, Degradation of propanol diluted in water under visible light irradiation using metal ion-implanted titanium dioxide photocatalysts, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 148 (2002) 257–261.
- [87] P. Kittisakmontree, B. Pongthawornsakun, H. Yoshida, S. Fujita, M. Arai, J. Panpranot, The liquid-phase hydrogenation of 1-heptyne over Pd–Au/TiO₂ catalysts prepared by the combination of incipient wetness impregnation and deposition–precipitation, *J. Catal.* 297 (2013) 155–164.
- [88] L. Delannoy, Nissrine El Hassan, Andrea Musi, Nga Nguyen Le To, Jean-

- Marc Krafft, C. Louis, Preparation of Supported Gold Nanoparticles by a Modified Incipient Wetness Impregnation Method, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 22471–22478.
- [89] E. Molins, M.M. Benito, I. Mata, L. Martínez, L.L. Soler, J. Llorca, L. Martínez, L.L. Soler, J. Llorca, Au/TiO₂ Lyogels for Hydrogen Production, *MRS Adv.* 2 (2017) 3499–3504.
- [90] 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.
- [91] L. Soler, A. Casanovas, A. Urrich, I. Angurell, J. Llorca, CO oxidation and COPrOx over preformed Au nanoparticles supported over nanoshaped CeO₂, *Appl. Catal. B Environ.* 197 (2016) 47–55.
- [92] L. Martínez, M. Benito, I. Mata, L. Soler, E. Molins, J. Llorca, Preparation and photocatalytic activity of Au/TiO₂ lyogels for hydrogen production, *Sustain. Energy Fuels.* 2 (2018) 2284–2295.
- [93] 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.
- [94] G.L. Chiarello, D. Ferri, E. Selli, Effect of the CH₃OH/H₂O ratio on the mechanism of the gas-phase photocatalytic reforming of methanol on noble metal-modified TiO₂, *J. Catal.* 280 (2011) 168–177.
- [95] G.L. Chiarello, M.H. Aguirre, E. Selli, Hydrogen production by photocatalytic steam reforming of methanol on noble metal-modified TiO₂, *J. Catal.* 273 (2010) 182–190.
- [96] G. Wu, T. Chen, W. Su, G. Zhou, X. Zong, Z. Lei, C. Li, H₂ production with ultra-low CO selectivity via photocatalytic reforming of methanol on Au/TiO₂ catalyst, *Int. J. Hydrogen Energy.* 33 (2008) 1243–1251.

- [97] O. Fontelles-Carceller, M.J. Muñoz-Batista, J.C. Conesa, A. Kubacka, M. Fernández-García, H₂ photo-production from methanol, ethanol and 2-propanol: Pt-(Nb)TiO₂ performance under UV and visible light, *Mol. Catal.* 446 (2018) 88–97.
- [98] R.M. Navarro, M.C. Sánchez-Sánchez, M.C. Alvarez-Galvan, F. del Valle, J.L.G. Fierro, Hydrogen production from renewable sources: biomass and photocatalytic opportunities, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 35–54.
- [99] S. Kim, B.E. Dale, Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues, *Biomass and Bioenergy.* 26 (2004) 361–375.
- [100] K.A. Connelly, H. Idriss, The photoreaction of TiO₂ and Au/TiO₂ single crystal and powder surfaces with organic adsorbates. Emphasis on hydrogen production from renewables, *Green Chem.* 14 (2012) 260–280.
- [101] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, Y. Qi, N. Lun, N. Liu, Large Scale Synthesis and Gas-Sensing Properties of Anatase TiO₂ Three-Dimensional Hierarchical Nanostructures, *Langmuir.* 26 (2010) 12841–12848.
- [102] Y. Wang, G. Du, H. Liu, D. Liu, S. Qin, N. Wang, C. Hu, X. Tao, J. Jiao, J. Wang, Z.L. Wang, Nanostructured Sheets of Ti–O Nanobelts for Gas Sensing and Antibacterial Applications, *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 1131–1137.
- [103] V. Galstyan, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, V. Galstyan, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, TiO₂ Nanotubes: Recent Advances in Synthesis and Gas Sensing Properties, *Sensors.* 13 (2013) 14813–14838.
- [104] Z. Li, D. Ding, Q. Liu, C. Ning, X. Wang, Ni-doped TiO₂ nanotubes for wide-range hydrogen sensing, *Nanoscale Res. Lett.* 9 (2014) 118.
- [105] R. Lü, W. Zhou, K. Shi, Y. Yang, L. Wang, K. Pan, C. Tian, Z. Ren, H. Fu, Alumina decorated TiO₂ nanotubes with ordered mesoporous walls as high sensitivity NO_x gas sensors at room temperature, *Nanoscale.* 5 (2013) 8569.
- [106] D. Barreca, E. Comini, A.P. Ferrucci, A. Gasparotto, C. Maccato, C.

- Maragno, G. Sberveglieri, E. Tondello, First Example of ZnO–TiO₂ Nanocomposites by Chemical Vapor Deposition: Structure, Morphology, Composition, and Gas Sensing Performances, *Chem. Mater.* 19 (2007) 5642–5649.
- [107] S.W. Boettcher, E.L. Warren, M.C. Putnam, E.A. Santori, D. Turner-Evans, M.D. Kelzenberg, M.G. Walter, J.R. McKone, B.S. Brunschwig, H.A. Atwater, N.S. Lewis, Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Using Si Microwire Arrays, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 1216–1219.
- [108] J.R. McKone, E.L. Warren, M.J. Bierman, S.W. Boettcher, B.S. Brunschwig, N.S. Lewis, H.B. Gray, Evaluation of Pt, Ni, and Ni–Mo electrocatalysts for hydrogen evolution on crystalline Si electrodes, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3573–3583.
- [109] R.C. Kainthla, B. Zelenay, J.O. Bockris, Significant Efficiency Increase in Self-Driven Photoelectrochemical Cell for Water Photoelectrolysis, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 841–845.
- [110] T.J. Kempa, B. Tian, D.R. Kim, J. Hu, X. Zheng, C.M. Lieber, Single and Tandem Axial p-i-n Nanowire Photovoltaic Devices, *Nano Lett.* 8 (2008) 3456–3460.
- [111] K.M. And, K. Domen, New Non-Oxide Photocatalysts Designed for Overall Water Splitting under Visible Light, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 7851–7861.
- [112] J.B. Joo, Q. Zhang, I. Lee, M. Dahl, F. Zaera, Y. Yin, Mesoporous Anatase Titania Hollow Nanostructures through Silica-Protected Calcination, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 166–174.
- [113] E. Industries, Technical Information 1243: AEROXIDE® , AERODISP® and AEROPERL® - Titanium Dioxide as Photocatalyst. Disponible en web: <https://www.aerosil.com/sites/lists/RE/DocumentsSI/TI-1243-titanium-dioxide-as-Photocatalyst-EN.pdf> (consulta: 25 de abril de 2018).

- [114] K. Suttiponparnit, J. Jiang, M. Sahu, S. Suvachittanont, T. Charinpanitkul, P. Biswas, Role of Surface Area, Primary Particle Size, and Crystal Phase on Titanium Dioxide Nanoparticle Dispersion Properties, *Nanoscale Res. Lett.* 6 (2010) 1–8.
- [115] D.M. Antonelli, J.Y. Ying, Synthesis of Hexagonally Packed Mesoporous TiO₂ by a Modified Sol–Gel Method, *Angew. Chemie Int. Ed. English.* 34 (1995) 2014–2017.
- [116] C.K. Tsung, J. Fan, N. Zheng, Q. Shi, A.J. Forman, J. Wang, G.D. Stucky, A General Route to Diverse Mesoporous Metal Oxide Submicrospheres with Highly Crystalline Frameworks, *Angew. Chemie Int. Ed.* 47 (2008) 8682–8686.
- [117] P. Ceroni, A. Credi, M. Venturi, *Electrochemistry of functional supramolecular systems*, Wiley, 2010.
- [118] W. Zhou, F. Sun, K. Pan, G. Tian, B. Jiang, Z. Ren, C. Tian, H. Fu, Well-Ordered Large-Pore Mesoporous Anatase TiO₂ with Remarkably High Thermal Stability and Improved Crystallinity: Preparation, Characterization, and Photocatalytic Performance, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 1922–1930.
- [119] J.M. Macak, M. Zlamal, J. Krysa, P. Schmuki, Self-Organized TiO₂ Nanotube Layers as Highly Efficient Photocatalysts, *Small.* 3 (2007) 300–304.
- [120] H. Liang, X. Li, Effects of structure of anodic TiO₂ nanotube arrays on photocatalytic activity for the degradation of 2,3-dichlorophenol in aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 1415–1422.
- [121] R.I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J.S. Lees, L. Palmisano, R.J.D. Tilley, A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts, *J. Solid State Chem.* 92 (1991) 178–190.
- [122] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases, *J. Catal.* 203 (2001) 82–86.

- [123] T. Ohno, K. Tokieda, S. Higashida, M. Matsumura, Synergism between rutile and anatase TiO₂ particles in photocatalytic oxidation of naphthalene, *Appl. Catal. A Gen.* 244 (2003) 383–391.
- [124] Deanna C. Hurum, Alexander G. Agrios, K.A. Gray, T.R. And, M.C. Thurnauer, Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 4545–4549.
- [125] D.C. Hurum, A.G. Agrios, S.E. Crist, K.A. Gray, T. Rajh, M.C. Thurnauer, Probing reaction mechanisms in mixed phase TiO₂ by EPR, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 150 (2006) 155–163.
- [126] J. Zhang, Q. Xu, Z. Feng, M. Li, C. Li, Importance of the Relationship between Surface Phases and Photocatalytic Activity of TiO₂, *Angew. Chemie.* 120 (2008) 1790–1793.
- [127] R. Su, R. Bechstein, L. Sør, R.T. Vang, M. Sillassen, B. Esbjörnsson, A. Palmqvist, F. Besenbacher, How the Anatase-to-Rutile Ratio Influences the Photoreactivity of TiO₂, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 24287–24292.
- [128] S.H. Kang, J.-W. Lim, H.S. Kim, J.-Y. Kim, Y.-H. Chung, Y.-E. Sung, Photo and Electrochemical Characteristics Dependent on the Phase Ratio of Nanocolumnar Structured TiO₂ Films by RF Magnetron Sputtering Technique, *Chem. Mater.* 21 (2009) 2777–2788.
- [129] K.L. Schulte, P.A. DeSario, K.A. Gray, Effect of crystal phase composition on the reductive and oxidative abilities of TiO₂ nanotubes under UV and visible light, *Appl. Catal. B Environ.* 97 (2010) 354–360.
- [130] U. Müller, *Inorganic structural chemistry*, Wiley, 2007.
- [131] A.I. Hochbaum, P. Yang, Semiconductor Nanowires for Energy Conversion, *Chem. Rev.* 110 (2010) 527–546.
- [132] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications, *Adv. Mater.* 15 (2003) 353–389.

- [133] X. Chen, S.S. Mao, Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2891–2959.
- [134] S. Liu, J. Yu, M. Jaroniec, Tunable Photocatalytic Selectivity of Hollow TiO₂ Microspheres Composed of Anatase Polyhedra with Exposed {001} Facets, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 11914–11916.
- [135] F. Jiang, S. Zheng, L. An, H. Chen, Effect of calcination temperature on the adsorption and photocatalytic activity of hydrothermally synthesized TiO₂ nanotubes, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 7188–7194.
- [136] L.Q. Weng, S.H. Song, S. Hodgson, A. Baker, J. Yu, Synthesis and characterisation of nanotubular titanates and titania, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 1405–1409.
- [137] S. Sreekantan, L.C. Wei, Study on the formation and photocatalytic activity of titanate nanotubes synthesized via hydrothermal method, *J. Alloys Compd.* 490 (2010) 436–442.
- [138] M.A. Khan, H.T. Jung, O.B. Yang, Synthesis and Characterization of Ultrahigh Crystalline TiO₂ Nanotubes, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 6626–6630.
- [139] M.C. Wu, P.-Y. Wu, T.H. Lin, T.F. Lin, Photocatalytic performance of Cu-doped TiO₂ nanofibers treated by the hydrothermal synthesis and air-thermal treatment, *Appl. Surf. Sci.* 430 (2018) 390–398.
- [140] E.M. Neville, J.M.D. MacElroy, K.R. Thampi, J.A. Sullivan, Visible light active C-doped titanate nanotubes prepared via alkaline hydrothermal treatment of C-doped nanoparticulate TiO₂: Photo-electrochemical and photocatalytic properties, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 267 (2013) 17–24.
- [141] Y. Lin, G.S. Wu, X.Y. Yuan, T. Xie, L.D. Zhang, Fabrication and optical properties of TiO₂ nanowire arrays made by sol gel electrophoresis deposition into anodic alumina membranes, *J. Phys. Condens. Matter.* 15 (2003) 2917–2922.

- [142] B. Xiang, Y. Zhang, Z. Wang, X.H. Luo, Y.W. Zhu, H.Z. Zhang, D.P. Yu, Field-emission properties of TiO₂ nanowire arrays, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 38 (2005) 1152–1155.
- [143] Z.R. Hesabi, N.K. Allam, K. Dahmen, H. Garmestani, M.A. El-Sayed, Self-Standing Crystalline TiO₂ Nanotubes/CNTs Heterojunction Membrane: Synthesis and Characterization, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 3 (2011) 952–955.
- [144] A. Katoch, J.-H. Kim, S.S. Kim, TiO₂/ZnO Inner/Outer Double-Layer Hollow Fibers for Improved Detection of Reducing Gases, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 21494–21499.
- [145] Y. Lei, L.D. Zhang, J.C. Fan, Fabrication, characterization and Raman study of TiO₂ nanowire arrays prepared by anodic oxidative hydrolysis of TiCl₃, *Chem. Phys. Lett.* 338 (2001) 231–236.
- [146] S. Liu, K. Huang, Straightforward fabrication of highly ordered TiO₂ nanowire arrays in AAM on aluminum substrate, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 85 (2005) 125–131.
- [147] Y. Wang, L. Liu, Y. Huang, X. Li, X. Cao, L. Xu, C. Meng, Z. Wang, W. Zhu, Ag_{0.35}V₂O₅/TiO₂ branched nanoheterostructures: Facile fabrication and efficient visible light photocatalytic activity, *Mater. Lett.* 128 (2014) 358–361.
- [148] Y. Wang, L. Liu, C. Meng, Y. Zhou, Z. Gao, X. Li, X. Cao, L. Xu, W. Zhu, A novel ethanol gas sensor based on TiO₂/Ag_{0.35}V₂O₅ branched nanoheterostructures, *Sci. Rep.* 6 (2016) 33092.
- [149] S. Li, G. Zhang, D. Guo, L. Yu, W. Zhang, Anodization Fabrication of Highly Ordered TiO₂ Nanotubes, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 12759–12765.
- [150] R. Liu, W.D. Yang, L.S. Qiang, J.F. Wu, Fabrication of TiO₂ nanotube arrays by electrochemical anodization in an NH₄F/H₃PO₄ electrolyte, *Thin Solid Films.* 519 (2011) 6459–6466.
- [151] B.-X. Lei, Q.-P. Luo, Z.-F. Sun, D.-B. Kuang, C.-Y. Su, Fabrication of partially

- crystalline TiO₂ nanotube arrays using 1, 2-propanediol electrolytes and application in dye-sensitized solar cells, *Adv. Powder Technol.* 24 (2013) 175–182.
- [152] V.G. Pol, Y. Langzam, A. Zaban, Application of Microwave Superheating for the Synthesis of TiO₂ Rods, *Langmuir.* 23 (2007) 11211–11216.
- [153] Y. Yang, G. Wang, Q. Deng, D.H.L. Ng, H. Zhao, Microwave-Assisted Fabrication of Nanoparticulate TiO₂ Microspheres for Synergistic Photocatalytic Removal of Cr(VI) and Methyl Orange, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 3008–3015.
- [154] J. Liu, Y. Hu, F. Gu, C. Li, Flame Synthesis of Ball-in-Shell Structured TiO₂ Nanospheres, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 735–739.
- [155] H. Li, Z. Bian, J. Zhu, D. Zhang, G. Li, Y. Huo, H. Li, Yunfeng Lu, Mesoporous Titania Spheres with Tunable Chamber Structure and Enhanced Photocatalytic Activity, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 8406–8407.
- [156] L. Xiang, S. Liu, J. Yin, X. Zhao, Bimetallic core/shell nanoparticle-decorated 3D urchin-like hierarchical TiO₂ nanostructures with magneto-responsive and decolorization characteristics., *Nanoscale Res. Lett.* 10 (2015) 84.
- [157] M. Fathy, H. Hamad, A.E.H. Kashyout, Influence of calcination temperatures on the formation of anatase TiO₂ nano rods with a polyol-mediated solvothermal method, *RSC Adv.* 6 (2016) 7310–7316.
- [158] L. Xiang, X. Zhao, J. Yin, B. Fan, Well-organized 3D urchin-like hierarchical TiO₂ microspheres with high photocatalytic activity, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 1436–1445.
- [159] M.H. Razali, A.-F. Mohd Noor, A.R. Mohamed, S. Sreekantan, Morphological and Structural Studies of Titanate and Titania Nanostructured Materials Obtained after Heat Treatments of Hydrothermally Produced Layered Titanate, *J. Nanomater.* 2012 (2012) 1–10.
- [160] L.-Q. Weng, S.-H. Song, S. Hodgson, A. Baker, J. Yu, Synthesis and

- characterisation of nanotubular titanates and titania, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 1405–1409.
- [161] M.A. Khan, H.T. Jung, O.B. Yang, Synthesis and characterization of ultrahigh crystalline TiO₂ nanotubes, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 6626–6630.
- [162] R.S. Devan, R.A. Patil, J.-H. Lin, Y.-R. Ma, One-Dimensional Metal-Oxide Nanostructures: Recent Developments in Synthesis, Characterization, and Applications, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 3326–3370.
- [163] Q. Li, B. Liu, Y. Li, R. Liu, X. Li, D. Li, S. Yu, D. Liu, P. Wang, B. Li, B. Zou, T. Cui, G. Zou, Ethylene glycol-mediated synthesis of nanoporous anatase TiO₂ rods and rutile TiO₂ self-assembly chrysanthemums, *J. Alloys Compd.* 471 (2009) 477–480.
- [164] S. Priya, J. Robichaud, M.-C. Méthot, S. Balaji, J.M. Ehrman, B.-L. Su, Y. Djaoued, Transformation of microporous titanium glycolate nanorods into mesoporous anatase titania nanorods by hot water treatment, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 6470–6483.
- [165] H.K. Yu, T.H. Eun, G.-R. Yi, S.-M. Yang, Multi-faceted titanium glycolate and titania structures from room-temperature polyol process, *J. Colloid Interface Sci.* 316 (2007) 175–182.
- [166] Hui Fang Zhuang, C.J. Lin, Yue Kun Lai, Lan Sun, J. Li, Some Critical Structure Factors of Titanium Oxide Nanotube Array in Its Photocatalytic Activity, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 4735–4740.
- [167] A. Roy, S.R. Lingampalli, S. Saha, C.N.R. Rao, Effects of morphology and surface area of the oxide nanostructures on the visible–light induced generation of hydrogen in ZnO(TiO₂)/Cd_{1-x}Zn_xS and ZnO(TiO₂)/Pt/Cd_{1-x}Zn_xS heterostructures (x = 0.0, 0.2), *Chem. Phys. Lett.* 637 (2015) 137–142.
- [168] S. Liu, J. Yu, M. Jaroniec, Anatase TiO₂ with Dominant High-Energy {001} Facets: Synthesis, Properties, and Applications, *Chem. Mater.* 23 (2011)

4085–4093.

- [169] G. Longoni, R.L. Pena Cabrera, S. Polizzi, M. D'Arienzo, C.M. Mari, Y. Cui, R. Ruffo, Shape-Controlled TiO₂ Nanocrystals for Na-Ion Battery Electrodes: The Role of Different Exposed Crystal Facets on the Electrochemical Properties, *Nano Lett.* 17 (2017) 992–1000.
- [170] X. Wang, Y. Zhao, K. Mølhav, H. Sun, X. Wang, Y. Zhao, K. Mølhav, H. Sun, Engineering the Surface/Interface Structures of Titanium Dioxide Micro and Nano Architectures towards Environmental and Electrochemical Applications, *Nanomaterials.* 7 (2017) 382.
- [171] B. Ohtani, Z. Yang, M. Janczarek, M. Takase, E. Kowalska, Influence of Morphology of Facetted Anatase Titania Particles on Their Photocatalytic Activity, *Meet. Abstr. MA2014-01* (2014) 1289.
- [172] W. Sun, H. Liu, J. Hu, J. Li, Controllable synthesis and morphology-dependent photocatalytic performance of anatase TiO₂ nanoplates, *RSC Adv.* 5 (2015) 513–520.
- [173] N.O. Gopal, M.H. Basha, TiO₂ nano-flakes with high activity obtained from phosphorus doped TiO₂ nanoparticles by hydrothermal method, *Ceram. Int.* 44 (2018) 22129–22134.
- [174] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Formation of Titanium Oxide Nanotube, *Langmuir.* 14 (1998) 3160–3163.
- [175] F.-X. Xiao, B. Liu, 1D TiO₂ Nanotube-Based Photocatalysts, in: J. Colmenares, Y. Xu (Eds.), *Heterog. Photocatal.*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2016: pp. 151–173.
- [176] J. Wang, D.N. Tafen, J.P. Lewis, Z. Hong, A. Manivannan, M. Zhi, M. Li, N. Wu, Origin of Photocatalytic Activity of Nitrogen-Doped TiO₂ Nanobelts, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 12290–12297.
- [177] X. Chen, S.S. Mao, Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2891–2959.

- [178] W. Zhou, H. Liu, J. Wang, D. Liu, G. Du, S. Han, J. Lin, R. Wang, Interface dominated high photocatalytic properties of electrostatic self-assembled Ag₂O/TiO₂ heterostructure, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 15119–15123.
- [179] Z. Liu, D.D. Sun, A. Peng Guo, J.O. Leckie, An Efficient Bicomponent TiO₂/SnO₂ Nanofiber Photocatalyst Fabricated by Electrospinning with a Side-by-Side Dual Spinneret Method, *Nano Lett.* 7 (2006) 1081–1085.
- [180] J. Yan, X. Fang, L. Zhang, Y. Bando, U.K. Gautam, B. Dierre, T. Sekiguchi, D. Golberg, Structure and Cathodoluminescence of Individual ZnS/ZnO Biaxial Nanobelt Heterostructures, *Nano Lett.* 8 (2008) 2794–2799.
- [181] W. Zhou, L. Gai, P. Hu, J. Cui, X. Liu, D. Wang, G. Li, H. Jiang, D. Liu, H. Liu, J. Wang, Phase transformation of TiO₂ nanobelts and TiO₂(B)/anatase interface heterostructure nanobelts with enhanced photocatalytic activity, *CrystEngComm.* 13 (2011) 6643–6649.
- [182] D. Praveen Kumar, M. V. Shankar, M. Mamatha Kumari, G. Sadanandam, B. Srinivas, V. Durgakumari, Nano-size effects on CuO/TiO₂ catalysts for highly efficient H₂ production under solar light irradiation, *Chem. Commun.* 49 (2013) 9443.
- [183] D. Praveen Kumar, N. Lakshmana Reddy, M. Mamatha Kumari, B. Srinivas, V. Durga Kumari, B. Sreedhar, V. Roddatis, O. Bondarchuk, M. Karthik, B. Neppolian, M.V. Shankar, Cu₂O-sensitized TiO₂ nanorods with nanocavities for highly efficient photocatalytic hydrogen production under solar irradiation, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 136 (2015) 157–166.
- [184] J. Cai, Y. Wang, Y. Zhu, M. Wu, H. Zhang, X. Li, Z. Jiang, M. Meng, In Situ Formation of Disorder-Engineered TiO₂(B)-Anatase Heterophase Junction for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 24987–24992.
- [185] A.R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, R. García, P.G. Bruce, Lithium-Ion Intercalation into TiO₂-B Nanowires, *Adv. Mater.* 17 (2005) 862–865.

- [186] Jun-Nan Nian, H. Teng, Hydrothermal Synthesis of Single-Crystalline Anatase TiO₂ Nanorods with Nanotubes as the Precursor, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 4193–4198.
- [187] M. Wei, Y. Konishi, H. Zhou, H. Sugihara, H. Arakawa, A simple method to synthesize nanowires titanium dioxide from layered titanate particles, *Chem. Phys. Lett.* 400 (2004) 231–234.
- [188] Y.J. Hwang, C. Hahn, B. Liu, P. Yang, Photoelectrochemical Properties of TiO₂ Nanowire Arrays: A Study of the Dependence on Length and Atomic Layer Deposition Coating, *ACS Nano.* 6 (2012) 5060–5069.
- [189] C. Wang, X. Zhang, Y. Wei, L. Kong, F. Chang, H. Zheng, L. Wu, J. Zhi, Y. Liu, Correlation between band alignment and enhanced photocatalysis: a case study with anatase/TiO₂(B) nanotube heterojunction, *Dalt. Trans.* 44 (2015) 13331–13339.
- [190] B. Liu, A. Khare, E.S. Aydil, TiO₂-B/Anatase Core-Shell Heterojunction Nanowires for Photocatalysis, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 3 (2011) 4444–4450.
- [191] D. Yang, J. Zhao, H. Liu, Z. Zheng, M.O. Adebajo, H. Wang, X. Liu, H. Zhang, J. Zhao, J. Bell, H. Zhu, Enhancing Photoactivity of TiO₂(B)/Anatase Core-Shell Nanofibers by Selectively Doping Cerium Ions into the TiO₂(B) Core, *Chem. - A Eur. J.* 19 (2013) 5113–5119.
- [192] Y. Wang, W. Zhang, Z. Wang, Y. Cao, J. Feng, Z. Wang, Y. Ma, Fabrication of TiO₂(B)/anatase heterophase junctions in nanowires via a surface-preferred phase transformation process for enhanced photocatalytic activity, *Chinese J. Catal.* 39 (2018) 1500–1510.
- [193] P. Voepel, M. Weiss, B.M. Smarsly, Photocatalytic activity of multiphase TiO₂(B)/anatase nanoparticle heterojunctions prepared from ionic liquids, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 366 (2018) 34–40.
- [194] W. Li, C. Liu, Y. Zhou, Y. Bai, X. Feng, Z. Yang, L. Lu, X. Lu, K.-Y. Chan,

Enhanced Photocatalytic Activity in Anatase/TiO₂(B) Core-Shell Nanofiber, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 20539–20545.

- [195] G. Yang, H. Ding, J. Feng, Q. Hao, S. Sun, W. Ao, D. Chen, Highly Performance Core-Shell TiO₂(B)/anatase Homojunction Nanobelts with Active Cobalt phosphide Cocatalyst for Hydrogen Production., *Sci. Rep.* 7 (2017) 14594.
- [196] H. Zhuang, J. Miao, H. Huang, J. Long, Y. Zhang, H. Yang, S. He, Y. Yang, X. Wang, B. Liu, Interim Anatase Coating Layer Stabilizes Rutile@Cr_xO_y Photoanode for Visible-Light-Driven Water Oxidation, *ChemPhysChem.* 16 (2015) 1352–1355.
- [197] P. Yan, X. Wang, X. Zheng, R. Li, J. Han, J. Shi, A. Li, Y. Gan, C. Li, Photovoltaic device based on TiO₂ rutile/anatase phase junctions fabricated in coaxial nanorod arrays, *Nano Energy.* 15 (2015) 406–412.
- [198] L. Pan, H. Huang, C.K. Lim, Q.Y. Hong, M.S. Tse, O.K. Tan, TiO₂ rutile–anatase core–shell nanorod and nanotube arrays for photocatalytic applications, *RSC Adv.* 3 (2013) 3566–3571.
- [199] Y.C. Pu, Y. Ling, K. Der Chang, C.M. Liu, J.Z. Zhang, Y.J. Hsu, Y. Li, Surface Passivation of TiO₂ Nanowires Using a Facile Precursor-Treatment Approach for Photoelectrochemical Water Oxidation, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 15086–15094.
- [200] N.T. Quynh Hoa, V.-D. Dao, H.-S. Choi, A Facial One-Pot Synthesis of Hierarchical TiO₂ Nanourchins for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) H627–H632.
- [201] Z. Fan, F. Meng, J. Gong, H. Li, Y. Hu, D. Liu, Enhanced photocatalytic activity of hierarchical flower-like CeO₂/TiO₂ heterostructures, *Mater. Lett.* 175 (2016) 36–39.
- [202] Z. Fan, F. Meng, J. Gong, H. Li, A. Li, Growth mechanism and photocatalytic activity of chrysanthemum-like anatase TiO₂ nanostructures, *Ceram. Int.* 42

(2016) 6282–6287.

- [203] G. Li, J. Liu, J. Lan, G. Li, Q. Chen, G. Jiang, 3D hierarchical anatase TiO₂ superstructures constructed by “nanobricks” built nanosheets with exposed {001} facets: facile synthesis, formation mechanism and superior photocatalytic activity, *CrystEngComm*. 16 (2014) 10547–10552.
- [204] H. Zhang, G. Du, W. Lu, L. Cheng, X. Zhu, Z. Jiao, Porous TiO₂ hollow nanospheres: synthesis, characterization and enhanced photocatalytic properties, *CrystEngComm*. 14 (2012) 3793–3801.
- [205] Q. Li, B. Liu, Y. Li, R. Liu, X. Li, D. Li, S. Yu, D. Liu, P. Wang, B. Li, B. Zou, T. Cui, G. Zou, Ethylene glycol-mediated synthesis of nanoporous anatase TiO₂ rods and rutile TiO₂ self-assembly chrysanthemums, *J. Alloys Compd.* 471 (2009) 477–480.

CAPÍTULO 2

**LIOSOMAS DE TiO₂ DECORADAS CON
NANOPARTÍCULAS DE Au
PREFORMADAS**

2.1. INTRODUCCIÓN

La generación fotocatalítica de hidrógeno se considera uno de los mejores métodos sostenibles para producir hidrógeno debido a su simplicidad y a que requiere condiciones de reacción moderadas [1-4]. A diferencia de las tecnologías de reformado catalítico y procesos electroquímicos, la fotocátalisis puede llevarse a cabo en condiciones ambientales utilizando luz solar. Sin embargo, la principal desventaja de los procesos fotocatalíticos es su baja eficiencia. Por ello, se ha puesto un gran esfuerzo en la formulación de fotocatalizadores que sean activos y estables.

El dióxido de titanio (TiO₂) se usa ampliamente debido a su carácter inerte, bajo precio y disponibilidad [5]. Cuando el TiO₂ está expuesto a la luz ultravioleta se producen pares electrón-hueco, los cuales pueden utilizarse para separar el agua mediante procesos redox en sus componentes fundamentales, H₂ y O₂. Como la recombinación de los pares electrón-hueco es más rápida que las reacciones redox, se emplean generalmente agentes de sacrificio para consumir los huecos presentes en la banda de valencia y también nanopartículas metálicas para retener los electrones en la banda de conducción de manera que los protones se reduzcan de manera más eficiente a H₂.

En la literatura hay abundantes reportes sobre el efecto de los polimorfos de TiO₂, con nanopartículas metálicas sobre su superficie, en la fotoproducción de hidrógeno, siendo las nanopartículas de platino y oro las que mejor desempeño han mostrado [6-10]. Sin embargo, una comparación precisa acerca del rendimiento fotocatalítico entre los diferentes fotocatalizadores es difícil porque muy rara vez las nanopartículas metálicas pueden compararse, puesto que los métodos convencionales utilizados para su preparación y anclaje sobre la superficie del TiO₂ (impregnación, fotodeposición y deposición-precipitación) originan nanopartículas metálicas de diferente tamaño, morfología y con una interacción metal-soporte distinta, lo cual es de primordial importancia en cualquier proceso catalítico [11].

Además, las propiedades texturales de los diferentes polimorfos de TiO₂ generalmente difieren considerablemente y pueden tener una influencia importante en el proceso catalítico [12, 13]. En este capítulo se describe la preparación de fotocatalizadores de Au/TiO₂, utilizando liogeles de TiO₂ y nanopartículas de oro preformadas, y su fotoactividad en la generación de hidrógeno a partir de mezclas gaseosas de etanol-agua utilizando un fotorreactor de lecho fijo en condiciones dinámicas. Por un lado, el uso de liogeles permite la preparación de fotocatalizadores a partir de un material amorfo y poroso con enlaces Ti-O, el cual puede transformarse bajo condiciones controladas en un polimorfo cristalino de TiO₂ [14-16] y, por otro lado, el uso de nanopartículas metálicas de oro preformadas como cocatalizador asegura que los mismos puntos de contacto estarán presentes en todos los fotocatalizadores independientemente del polimorfo de TiO₂.

2.2. MÉTODOLÓGÍA EXPERIMENTAL

2.2.1. MATERIALES

Los reactivos isopropóxido de titanio (IV) (97%), cloruro de oro (III) (99,999%) y ter-butanol (99%) se compraron de Sigma-Aldrich. El ácido nítrico al 65% fue suministrado por Panreac AppliChem. Se utilizó agua Milli-Q (Millipore, conductividad de 18.2 MΩ·cm a 25 °C) durante la síntesis. Todos los productos químicos fueron utilizados sin purificación adicional.

2.2.2. SÍNTESIS

2.2.2.1. SÍNTESIS DE LIOGELES DE TiO₂

Los liogeles puros de TiO₂ se obtuvieron mediante el método de sol-gel. Una cantidad del precursor de isopropóxido de titanio (3 ml) se mezcló con ter-butanol (10 ml) a temperatura ambiente. A esta solución, se añadió una mezcla de agua

Milli Q (0.944 ml), ácido nítrico al 65% (77.8 µl) y ter-butanol (2,4 ml), obteniéndose rápidamente un gel blanco. Después de dejar reposar durante dos días, el gel se desprendió fácilmente de su molde, se lavó varias veces con ter-butanol fresco y se liofilizó durante dos días en un liofilizador Telstar LyoQuest 80 que dió como resultado piezas blancas frágiles las cuales se etiquetaron como TiO₂-25. Después, estos liogeles se calcinaron, utilizando una mufla, en atmósfera de aire a diferentes temperaturas (400, 550, 625, 700 y 850 °C) y con una rampa de calentamiento de 5 °C·min⁻¹, manteniendo durante 4 h las muestras a la temperatura seleccionada y finalmente dejando enfriar a temperatura ambiente. Estas muestras se etiquetaron como TiO₂-400, TiO₂-550, TiO₂-625, TiO₂ 700 y TiO₂-850, respectivamente.

2.2.2.2 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ORO

Se prepararon nanopartículas de oro tipo “core-shell” estabilizadas con dodecanotiol mediante el método Brust modificado siguiendo la metodología descrita en la literatura científica [6,17]. Estas nanopartículas fueron preparadas por la Dra. Inmaculada Angurell de la Universidad de Barcelona. Las nanopartículas de Au midieron aproximadamente 2.0 ± 0.5 nm según fue determinado mediante TEM.

2.2.2.3. SÍNTESIS DE LIOGELES DE TiO₂ DECORADOS CON NANOPARTÍCULAS DE ORO

Los liogeles de TiO₂ calcinados a diferentes temperaturas (muestras TiO₂ -25, TiO₂-400, TiO₂ -550, TiO₂ -625, TiO₂ -700 y TiO₂-850) se decoraron con nanopartículas de Au preformadas para obtener fotocatalizadores con 1% en peso de Au. Las muestras se prepararon mediante molienda en húmedo en un molino de bolas [18]. La síntesis la realizó la Dra. Mónica Benito del Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB-CSIC) utilizando un molino de bolas Retsch MM400 utilizando recipientes y bolas para molienda de acero inoxidable durante

10 minutos a 29,5 Hz. Después de la molienda, los sólidos resultantes se secaron al aire y se etiquetaron como Au/TiO₂-25, Au/TiO₂-400, Au/TiO₂-550, Au/TiO₂-625, Au/TiO₂-700, y Au/TiO₂-850 conforme al tipo de liogel utilizado.

2.2.2.4. CO-SÍNTESIS DE LIOGELES DE TiO₂ CON NANOPARTÍCULAS DE ORO

Se prepararon liogeles compuestos Au-TiO₂ a partir de un sol-gel que contenía tanto TiO₂ como las nanopartículas de Au preformadas (1% en peso de Au). A una mezcla de isopropóxido de titanio, ter-butanol y nanopartículas de Au preformadas suspendidas en tolueno se añadió una solución que contenía ter-butanol, agua Milli Q y ácido nítrico. El gel púrpura resultante se lavó con ter-butanol y se liofilizó. Esta muestra fue etiquetada como TiO₂-Au-25. Después, esta muestra se calcinó en un horno a diferentes temperaturas (400, 550, 625, 700 y 850 °C) y los fotocatalizadores resultantes se etiquetaron como TiO₂-Au-400, TiO₂-Au-550, TiO₂-Au-625, TiO₂-Au-700 y TiO₂-Au-850, respectivamente.

2.2.2.5. SÍNTESIS DE TiO₂ P25 DECORADO CON NANOPARTÍCULAS DE ORO

Para propósitos comparativos, el fotocatalizador estándar TiO₂-P25 (Degussa) fue decorado con exactamente la misma cantidad de nanopartículas preformadas de Au (1% en peso de Au) mediante molienda en húmedo en un molino de bolas y siguiendo exactamente el mismo procedimiento descrito anteriormente para preparar las muestras de Au/TiO₂ con liogeles de titania. Después de la molienda, el sólido se secó al aire y se etiquetó como Au/TiO₂-P25.

2.2.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

La difracción de rayos X (XRD) en polvo se realizó con un difractómetro Siemens D5000 utilizando radiación de Cu (CuK α = 1.5418 Å, 45 kV, 35 mA) en la geometría de Bragg-Brentano. Los patrones de difracción se registraron en el

rango de 2θ de 15-65 ° con un paso de 0.02° por segundo y con una acumulación de 1 segundo por cada paso. Las fases cristalinas se identificaron utilizando la base de datos (PDF-4+ 2016) del Centro Internacional de Datos de Difracción. La relación entre las fases anatasa y rutilo se calcularon de acuerdo con el método descrito en [19], el cual utiliza la ecuación $\% \text{ Rutilo} = 100 / [(A / R) \times 0.884 + 1]$, donde A es el área del pico para la reflexión (101) de la anatasa a 25,3° y R es el área del pico para la reflexión (110) del rutilo a 27,4°. El tamaño promedio de partícula se determinó mediante la ecuación de Debye-Scherrer.

Los espectros Raman se obtuvieron con un espectrómetro Renishaw inVia Qontor utilizando un láser verde (532.1 ± 0.3 nm) en configuración micro-Raman. Los espectros de absorbancia de UV-Vis se obtuvieron por espectroscopia de reflectancia difusa en el rango de longitud de onda de 290-800 nm utilizando un espectrofotómetro Shimadzu UV3600 UV-vis / NIR equipado con un celda de reflectancia difusa y BaSO₄ como estándar de referencia. Los valores de banda prohibida (E_g) se obtuvieron utilizando el método gráfico de Tauc. La espectroscopia infrarroja (FT-IR) se realizó con un instrumento Nicolet 6700 equipado con un detector de Csl. La Microscopía Electrónica de Transmisión de campo claro (TEM) y de campo oscuro (*scanning transmission electron microscopy in high-angle annular dark field*, HAADF-STEM) se realizó con un instrumento JEOL 1210 con un voltaje de aceleración de 120 kV y con un instrumento FEI TECNAI F20 S/TEM equipado con una fuente electrónica de emisión de campo a 200 kV, respectivamente.

La microscopía electrónica de transmisión se utilizó para analizar los cambios en la morfología del TiO₂ y la distribución del tamaño de las nanopartículas de Au. Para preparar las rejillas TEM se dispersaron las muestras en hexano y se dejó evaporar una gota depositada sobre la rejilla. Los datos sobre el área superficial específica se obtuvieron con un equipo Micromeritics ASAP 2000 utilizando N₂ como adsorbente a la temperatura de nitrógeno líquido. Inicialmente, los materiales se desgasificaron a 150 °C durante 20 h para desorber las impurezas. La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) se realizó con un equipo

SPECS utilizando una fuente de rayos X de Al (150 W) y un detector Phoibos de 9 canales a una presión inferior a 10^{-6} Pa.

2.2.4. REACCIÓN FOTOCATALÍTICA PARA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

Las pruebas fotocatalíticas se realizaron a temperatura ambiente y presión atmosférica en un fotorreactor de vidrio tubular bajo condiciones dinámicas. Una corriente de argón ($20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) se burbujeó en una botella de Drechsel empleada como saturador que contenía una mezcla líquida de etanol:agua para obtener como reactivos una mezcla gaseosa de EtOH:H₂O = 1:9 (base molar), la cual se introdujo directamente al reactor. La presión parcial de etanol fue de 0.30 kPa. La fuente de luz ultravioleta (fabricada por SACOPA, S.A.U.) consistió en cuatro LEDs que emitían a $365 \pm 5 \text{ nm}$ y una lente cilíndrica de cristal de cuarzo sintético para transmitir la luz al fotocatalizador [18]. La Figura 2.1 describe el sistema experimental del proceso utilizado en esta tesis mediante un diagrama de flujo de proceso.

Las muestras de catalizador (4 mg) se dispersaron en etanol bajo ultrasonidos y la suspensión resultante se vertió sobre una membrana circular porosa de celulosa (fabricada por Albet LabScience, tamaño de poro 35-40 μm , $80 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, grosor 0,18 mm). La membrana impregnada se secó en un horno a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ y se pesó para verificar la cantidad de fotocatalizador depositado y luego se puso en el fotorreactor (Figura 2.2). La velocidad espacial del gas (GHSV) fue aproximadamente de 26000 h^{-1} . La irradiancia sobre la muestra fue de $80 \pm 2 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, la cual se midió con un sensor UV-A (modelo PMA 2110, Solar Light Co.), que registró la radiación UV dentro de la respuesta espectral de 320-400 nm, conectado a un radiómetro (modelo PMA2200, Solar Light Co.). La salida del fotorreactor estaba conectada en línea a un CG (microcromatógrafo de gases Agilent 490), equipado con columnas MS 5 Å, Plot U y Stabilwax para un análisis completo de los productos de la fotorreacción. La salida del fotorreactor se analizó cada 4 minutos para un tiempo de reacción total de aproximadamente 90 min.

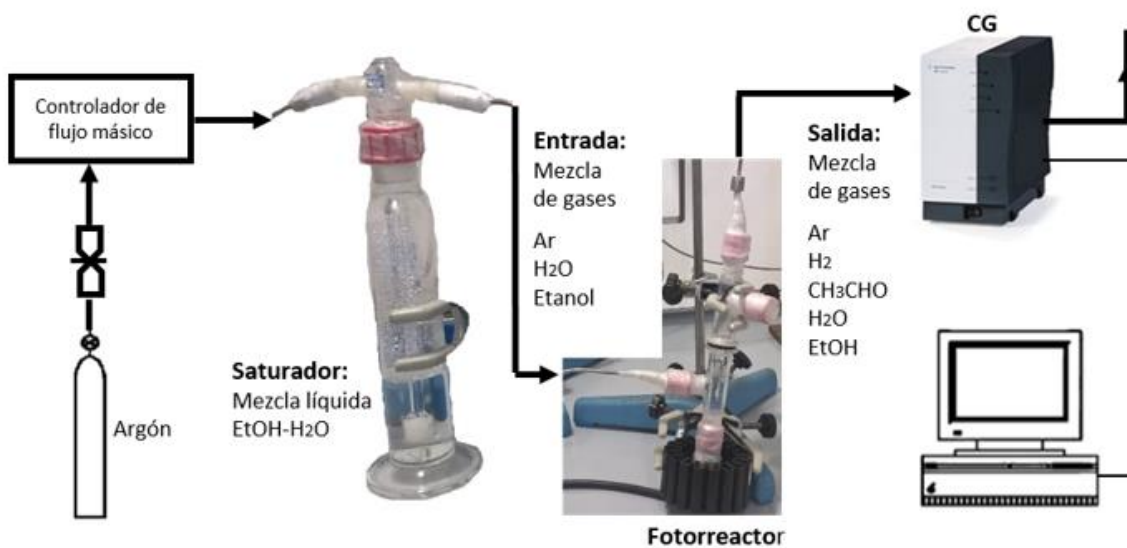
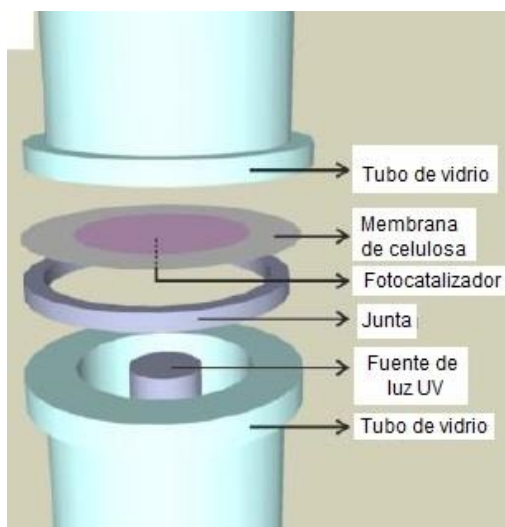


Figura 2.1. Diagrama de flujo de proceso para la reacción fotocatalítica.

a)



b)

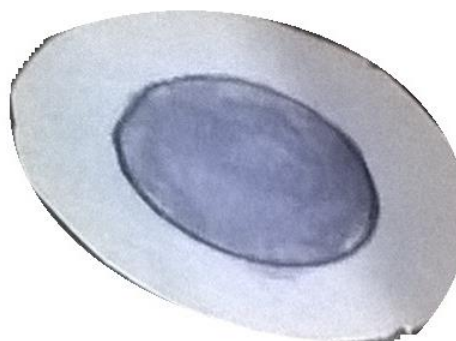


Figura 2.2. a) Vista interior del fotorreactor, b) muestra de Au/TiO₂ después de impregnarse y secarse sobre la membrana de celulosa.

2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.3.1. RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN

La Figura 2.3a muestra los patrones de XRD de los liogeles de TiO₂ preparados (TiO₂-25, TiO₂-400, TiO₂-550, TiO₂-625, TiO₂-700 y TiO₂-850). Inicialmente, el liogel de TiO₂ sin calcinar era amorfo pero al calcinarlo a 400 °C se originó anatasa como la única fase, con un tamaño de partícula de aproximadamente 12 nm. Como se esperaba, el tamaño de partícula se incrementó al aumentar la temperatura de calcinación y la anatasa progresivamente se transformó en rutilo [15,16], obteniéndose rutilo puro a 850 °C con un tamaño de partícula de aproximadamente 50 nm. El anclaje de las nanopartículas de Au preformadas sobre los liogeles de TiO₂ calcinados a diferentes temperaturas (fotocatalizadores Au/TiO₂-25, Au/TiO₂-400, Au/TiO₂-550, Au/TiO₂-625, Au/TiO₂-700, y Au/TiO₂-850) no dio lugar a cambios significativos en las características de los soportes de titania, como se deduce del análisis de XRD (Figura 2.3b), de las distribuciones de fase y de los tamaños similares de partículas que se obtuvieron (Tabla 2.1).

En la Figura 2.3c, se muestran los patrones de XRD de los fotocatalizadores que se obtuvieron mediante dispersión de nanopartículas de oro preformadas durante la síntesis de geles de titania y calcinados a diferentes temperaturas (muestras TiO₂-Au-25, TiO₂-Au-400, TiO₂-Au-550, TiO₂-Au-625, TiO₂-Au-700 y TiO₂-Au-850).

Puede observarse claramente que la aparición de la fase rutilo sufre un fuerte retraso con respecto a los fotocatalizadores que se prepararon mediante anclaje de nanopartículas de Au preformadas sobre liogeles de TiO₂ que previamente se habían calcinado a una temperatura determinada (Tabla 2.1). En particular, la fase rutilo comienza a aparecer a una temperatura de calcinación de 700 °C, pero solo a 850 °C es la fase dominante. Por lo tanto, la presencia de nanopartículas de Au, incluso a una carga baja de tan solo 1% en peso, tiene un fuerte efecto sobre la

dinámica de la transformación anatasa-rutilo, siendo la fase anatasa fuertemente estabilizada.

Tabla 2.1. Características estructurales, texturales y electrónicas de los fotocatalizadores.

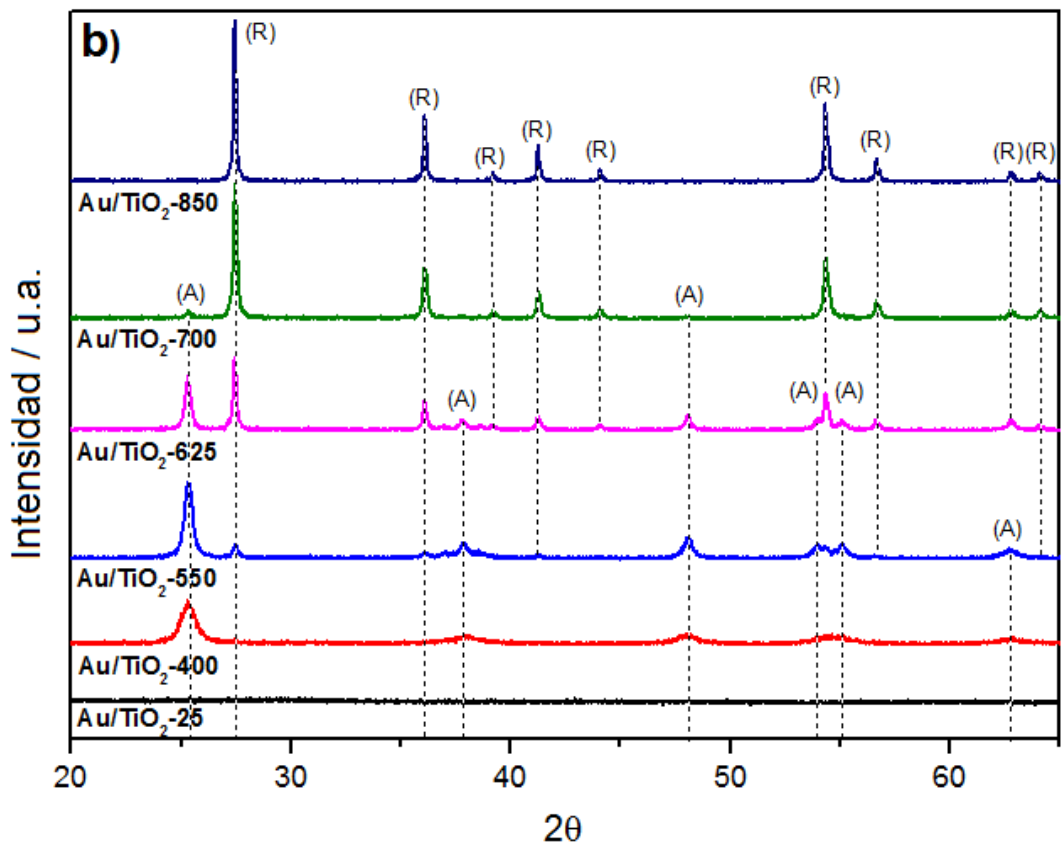
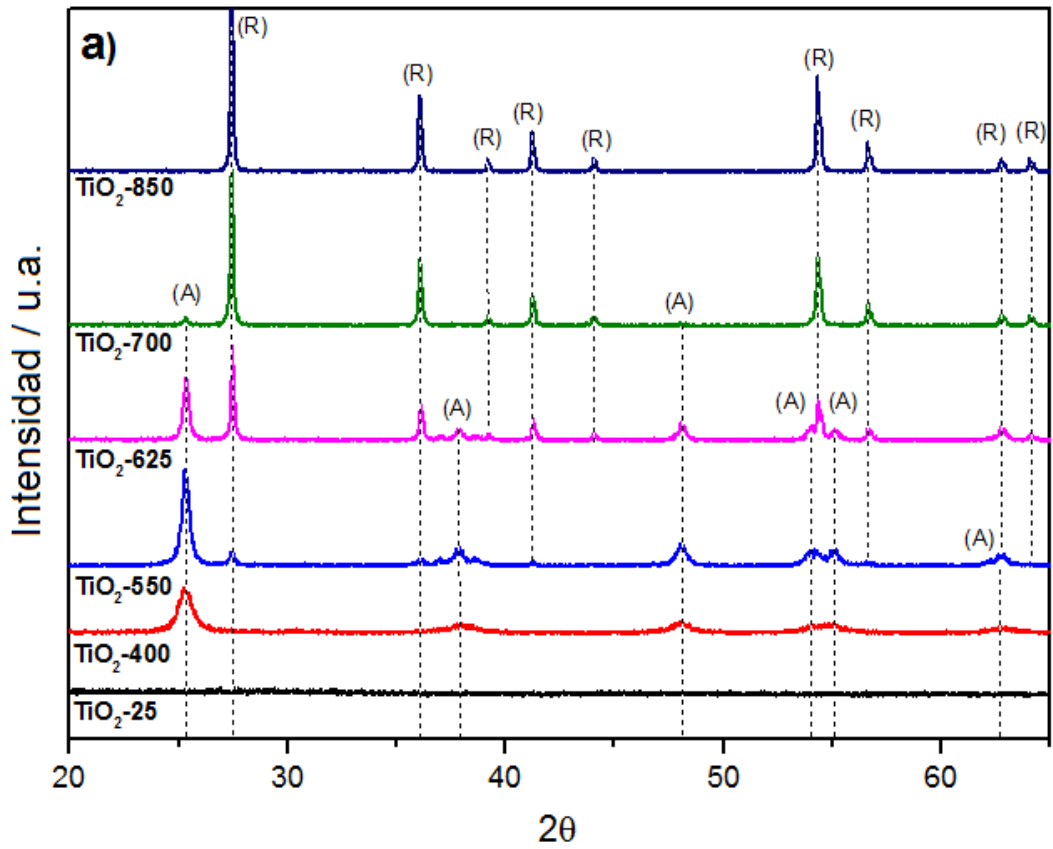
Muestra	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	V poro (cm ³ ·g ⁻¹)	A:R ^a (%)	Tamaño TiO ₂ (nm)	Tamaño Au ^b (nm)	Au/Ti ^c (at/at)	E _g ^d (eV)
Au/TiO ₂ -25	519	0.84	-	-	2.1 ± 0.6	0.002	3.37
Au/TiO ₂ -400	91	0.41	100:0	12 (A)	1.8 ± 0.4	0.002	3.21
Au/TiO ₂ -550	44	0.29	84:16	19 (A), 39 (R)	1.8 ± 0.4	0.004	3.12
Au/TiO ₂ -625	20	0.20	34:66	27 (A), 48 (R)	2.1 ± 0.6	0.009	3.05
Au/TiO ₂ -700	6	0.07	4:96	40 (A), 51 (R)	2.0 ± 0.5	0.027	3.05
Au/TiO ₂ -850	3	0.01	0:100	52 (R)	1.9 ± 0.5	0.052	3.03
TiO ₂ -Au-25	479	1.15	-	-	1.9 ± 0.4	0.002	3.21
TiO ₂ -Au-400	117	0.63	100:0	12 (A)	4.3 ± 0.9	0.002	3.26
TiO ₂ -Au-550	72	0.49	100:0	15 (A)	6 ± 1	0.002	3.25
TiO ₂ -Au-625	45	0.40	96:4	22 (A), 51 (R)	10 ± 2	0.002	3.24
TiO ₂ -Au-700	32	0.30	82:18	29 (A), 56 (R)	14 ± 4	0.002	3.20
TiO ₂ -Au-850	5	0.05	4:96	48 (R)	18 ± 5	0.006	3.03

^a La distribución de anatasa:rutilo (A:R) y el tamaño de partícula del TiO₂ se calcularon a partir de datos de XRD.

^b El tamaño de partícula de Au se determinó mediante TEM y HAADF-STEM.

^c La relación atómica Au/Ti superficial se calculó a partir de XPS.

^d Los valores de energía de la banda prohibida (E_g) se determinaron mediante reflectancia difusa UV-Vis (utilizando gráficos de Tauc).



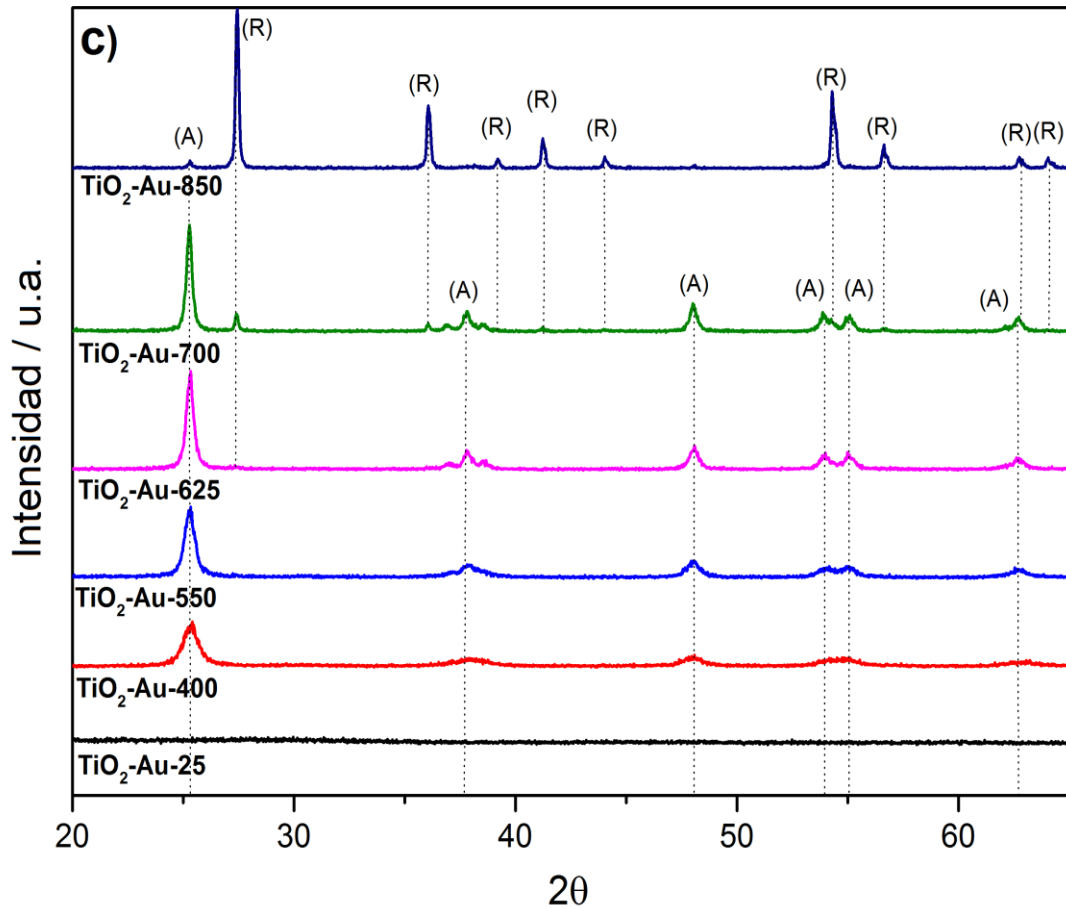


Figura 2.3. Patrones de XRD de a) liogeles de TiO₂ calcinados a diferentes temperaturas, b) fotocatalizadores Au/TiO₂ preparados a partir de los liogeles de TiO₂ calcinados a diferentes temperaturas y decorados con nanopartículas de Au preformadas y c) materiales compuestos de TiO₂-Au preparados a partir de un sol-gel que contiene titania y nanopartículas de Au preformadas y calcinadas a diferentes temperaturas.

En cuanto al Au, en ninguno de los patrones de XRD se observaron picos de difracción característicos debido a la baja carga de metal; además, existe una superposición entre la reflexión más intensa del oro (111) a 38.2° y las reflexiones de la anatasa (004) y (112) a 37.8 y 38.6°, respectivamente. Se encontró que el área superficial específica y el volumen de poro disminuyen bruscamente con el aumento de la temperatura de calcinación, como se muestra en la Tabla 2.1. Sin embargo, el área superficial específica no solamente está relacionada con la

temperatura de calcinación, sino también con la fase de TiO₂ presente en las muestras.

Para una temperatura de calcinación dada, el área superficial específica de los fotocatalizadores que contenían anatasa fue siempre mayor que los que contenían rutilo. Por otro lado, el método de molienda utilizado para depositar las nanopartículas de Au preformadas sobre los liogeles de TiO₂ no tuvo ningún efecto en las características texturales de las muestras puesto que se obtuvieron áreas superficiales específicas similares (dentro del 2% de desviación) para los liogeles calcinados a diferentes temperaturas antes y después del agregar las nanopartículas de Au.

La Figura 2.4 muestra los espectros Raman de las muestras de liogeles y de los fotocatalizadores. La fase anatasa muestra seis modos Raman activos a 144 cm⁻¹ (E_g), 197 cm⁻¹ (E_g), 399 cm⁻¹ (B_{1g}), 513 cm⁻¹ (A_{1g}), 519 cm⁻¹ (B_{1g}) y 639 cm⁻¹ (E_g), mientras que la fase rutilo presenta cuatro modos de vibración a 145 cm⁻¹ (B_{1g}), 445 cm⁻¹ (E_g), 610 cm⁻¹ (A_{1g}) y 826 cm⁻¹ (B_{2g}), y un proceso multi-fonón a 240 cm⁻¹ [20-23]. El liogel de titania precursor mostró bandas considerablemente anchas y cercanas a las correspondientes a la anatasa (Figura 2.4a), pero ligeramente desplazadas debido a su naturaleza amorfa. Conforme la temperatura de calcinación del liogel de titania llegó hasta los 400 y 550 °C, las bandas de anatasa se fueron definiendo mejor, concordando así con los resultados de XRD discutidos anteriormente. A 625 °C se observa la fase rutilo, y a temperaturas más altas estas bandas de rutilo se volvieron, tal como se esperaba, progresivamente más intensas en detrimento de la fase anatasa.

Se obtuvieron bandas Raman similares a las anteriores para los fotocatalizadores que se prepararon mediante el anclaje de nanopartículas de Au preformadas sobre liogeles de TiO₂ calcinados a diferentes temperaturas (Figura 2.4b), con la excepción de ligeros cambios en los desplazamientos (a números de onda superiores a 500) y en el ensanchamiento de las bandas, lo cual es una indicación de la interacción electrónica entre la titania y el oro [24]. Por el contrario, en el espectro Raman de los fotocatalizadores preparados por la combinación de un

liogel de titania con Au y calcinados a las mismas temperaturas se observó una proporción distinta de anatasa y rutilo (Figura 4.2c). En este caso, la anatasa fue la única fase identificada para temperaturas de calcinación de hasta 700 °C, y se produjo una repentina transformación a rutilo a 850 °C.

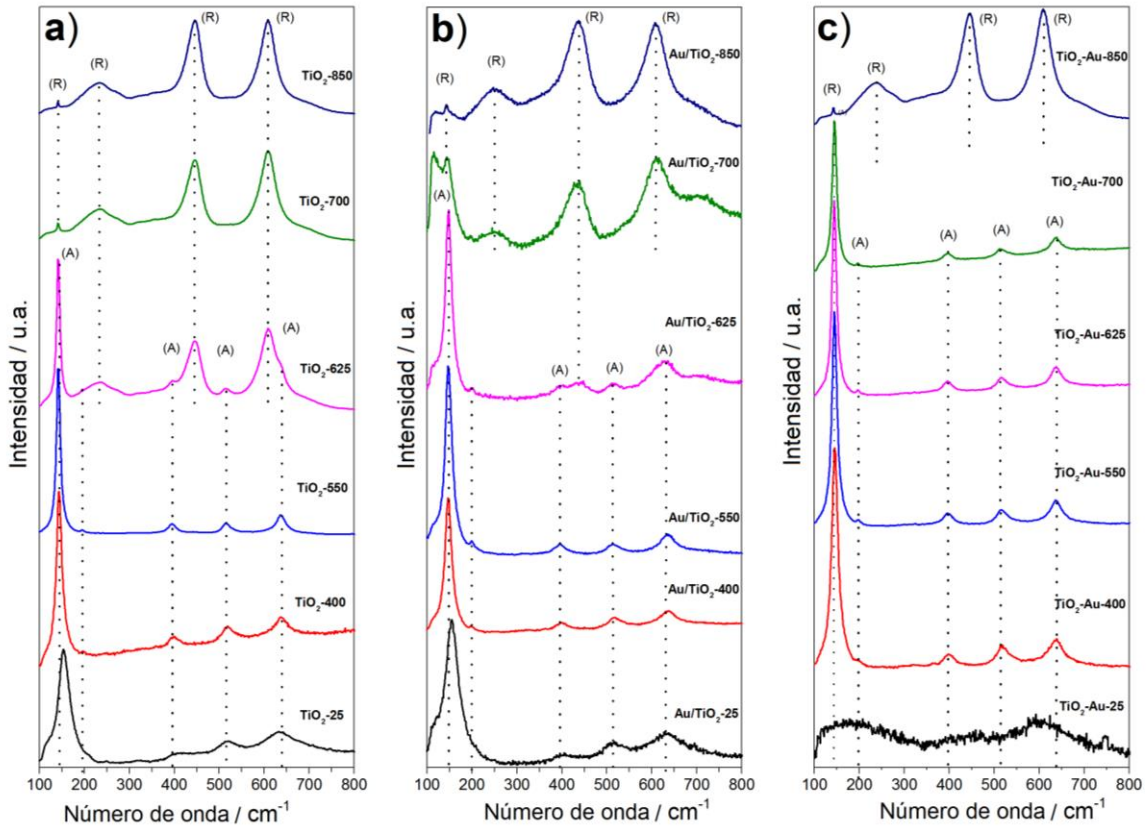


Figura 2.4. Espectros Raman de a) liogeles de TiO_2 calcinados a diferentes temperaturas, b) fotocatalizadores de Au/TiO_2 preparados a partir de los liogeles de TiO_2 calcinados a diferentes temperaturas y decorados con nanopartículas de Au preformadas y c) liogeles compuestos de TiO_2 -Au preparados a partir de un sol-gel, que contenía tanto TiO_2 como nanopartículas de Au preformadas, que posteriormente se calcinaron a diferentes temperaturas.

Estos resultados están completamente en concordancia con los datos obtenidos por XRD y, nuevamente, resaltan el papel de las nanopartículas de Au en la inhibición de la transformación de anatasa a rutilo. Se puede argumentar que una

fuerte interacción metal-soporte tiene lugar entre la fase anatasa y las nanopartículas de Au durante la calcinación de la muestra de liogel TiO₂-Au, la cual podría estabilizar la fase anatasa en contra de una transformación estructural hacia rutilo.

La Figura 2.5 muestra los espectros UV-Vis de reflectancia difusa de los liogeles de TiO₂ calcinados a diferentes temperaturas (Figura 2.5a) y de las muestras de fotocatalizador (Figuras 2.5b y 2.5c). Los espectros de los liogeles de titania mostraron una fuerte absorción en el rango de 300 a 400 nm debido a la banda prohibida característica del TiO₂. Aparte de esta banda, en las muestras de los fotocatalizadores se observa una banda ancha a, aproximadamente, 540-660 nm que corresponde a la resonancia del plasmón superficial de las nanopartículas de Au. En todos los casos existió una buena correspondencia entre la fase (anatasa, rutilo o una combinación de ambas) y la posición de la banda de absorción de la titania. Como se ha reportado en la literatura, la banda de absorción del rutilo está desplazado hacia longitudes de onda mayores con respecto al de la anatasa [25].

Así, los espectros de las muestras con un alto contenido en rutilo, como TiO₂-700 y TiO₂-850 en la Figura 2.5a, Au/TiO₂-700 y Au/TiO₂-850 en la Figura 2.5b y TiO₂-Au-850 en la Figura 2.5c, muestran bandas de absorción de TiO₂ que se extienden a mayores longitudes de onda. Por consiguiente, para los liogeles de TiO₂ calcinados a diferentes temperaturas y para los fotocatalizadores preparados mediante el anclaje de nanopartículas de Au preformadas sobre ellos, la banda de absorción del TiO₂ se desplazó progresivamente hacia longitudes de onda más altas conforme se incrementó la temperatura de calcinación, debido a la transformación progresiva de anatasa a rutilo (Figuras 2.5a y 2.5b).

Por el contrario, las bandas de absorción de los diferentes fotocatalizadores de liogel TiO₂-Au calcinados fueron similares hasta que se alcanzó una temperatura de calcinación de 850 °C, donde tuvo lugar una transición drástica de anatasa a rutilo, como se muestra en la Figura 2.5c. Esto es consistente con el efecto inhibitorio de la transformación anatasa-rutilo inducido por las nanopartículas de Au como ya se ha discutido anteriormente a partir de los datos de XRD y Raman.

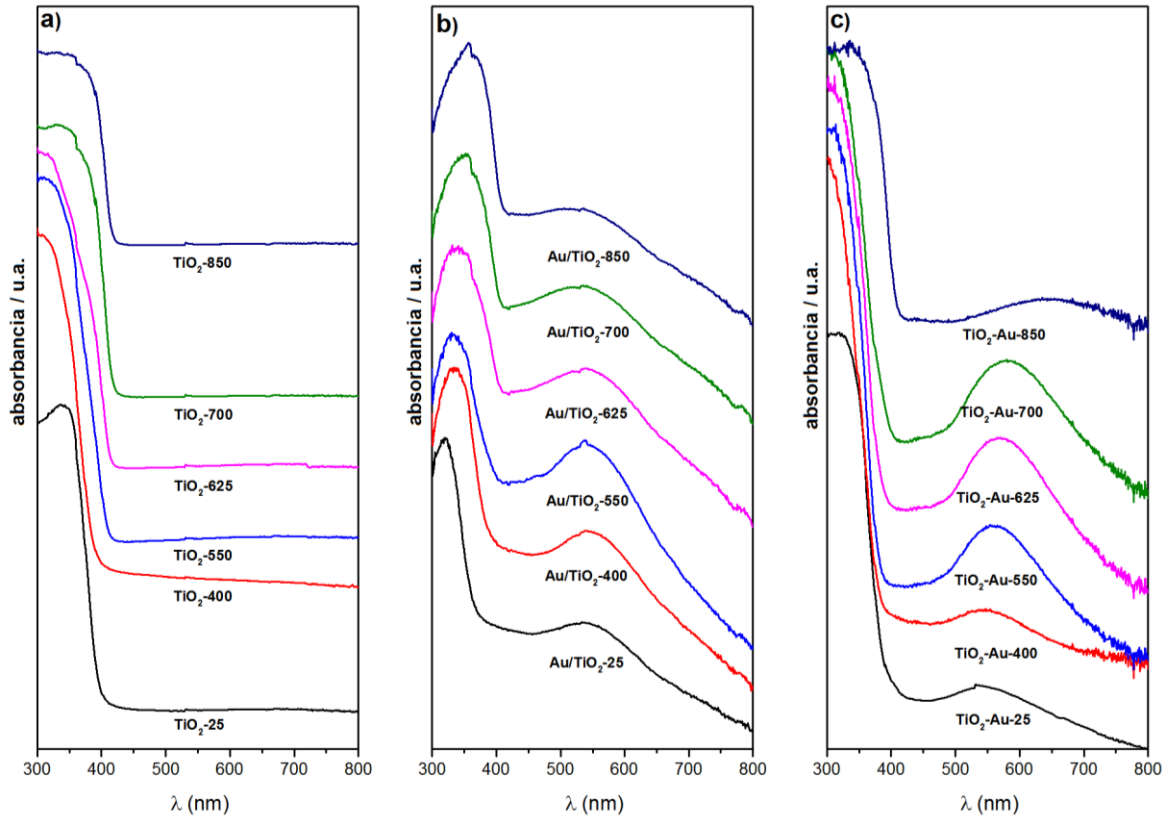


Figura 2.5. Espectros UV-Vis de reflectancia difusa de a) liogeles de TiO_2 calcinados a diferentes temperaturas, b) fotocatalizadores de Au/TiO_2 preparados a partir de los liogeles de TiO_2 calcinados a diferentes temperaturas y decorados con nanopartículas de Au preformadas, y c) materiales compuestos de $\text{TiO}_2\text{-Au}$ preparados a partir de un sol-gel que contiene tanto TiO_2 como nanopartículas de Au preformadas y calcinados a diferentes temperaturas.

Las energías de banda prohibida para los diferentes fotocatalizadores se determinaron utilizando el método gráfico de Tauc y los valores que se obtuvieron fueron desde 3,26 eV para las muestras con solo anatasa hasta 3,03 eV para muestras con solo rutilo (Tabla 2.1), que concuerdan bien con los datos reportados en la literatura para las fases puras [25,26]. La incorporación de las nanopartículas de Au tuvo un ligero efecto sobre la energía de banda prohibida de los liogeles de TiO_2 , como ha sido reportado en otros sistemas Au/TiO_2 [27]. En particular, la energía de banda prohibida del fotocatalizador $\text{Au/TiO}_2\text{-550}$ fue significativamente

mayor que la del liogel TiO₂-550 antes de añadir las nanopartículas de Au (3,12 frente a 3,03 eV, respectivamente).

Además, los valores de energía de banda prohibida de la serie de fotocatalizadores preparados mediante la calcinación del liogel compuesto TiO₂-Au fueron consistentemente más altos que los de los fotocatalizadores que se prepararon decorando los liogeles calcinados con las nanopartículas de Au preformadas (es decir, 3,26 frente a 3,21 eV para TiO₂-Au-400 y Au/TiO₂-400, respectivamente). Dado que en ambas muestras la fase cristalina del TiO₂ es anatasa y tienen el mismo tamaño de partícula (~12 nm), la diferencia observada en los valores de la energía de banda prohibida puede estar relacionada con el tamaño de la nanopartícula de Au (4,3 frente a 1,8 nm para TiO₂-Au-400 y Au/TiO₂-400, respectivamente, como más adelante se observa por TEM).

La resonancia del plasmón superficial (SPR) de las nanopartículas de Au se encontró a aproximadamente 540-550 nm para los fotocatalizadores preparados mediante la adición de nanopartículas de Au preformadas sobre liogeles de TiO₂ calcinados a diferentes temperaturas (Figura 2.5b). La posición similar de la banda SPR en esta serie de fotocatalizadores es una prueba directa de que las nanopartículas de Au tenían el mismo tamaño en todas las muestras, lo que está en concordancia con el método de preparación utilizado. La decoración de liogeles de TiO₂ con nanopartículas de Au preformadas después del paso de calcinación aseguró que hubiera un número similar de puntos de contacto entre las nanopartículas de Au y el soporte de TiO₂, independientemente de la superficie específica expuesta por el fotocatalizador y el polimorfo de TiO₂. La misma posición de la banda SPR se encontró en el espectro UV-Vis de la muestra antes de la calcinación (Au/TiO₂-P25). En contraste, los resultados fueron completamente diferentes para los fotocatalizadores preparados a partir del liogel compuesto de TiO₂-Au calcinado a diferentes temperaturas, como se ilustra en la Figura 2.5c, donde la banda de SPR de las nanopartículas de Au mostró una fuerte dependencia con la temperatura de calcinación. En esta serie de fotocatalizadores, la posición de la banda SPR se desplazó progresivamente hacia

longitudes de onda más altas conforme la temperatura de calcinación de la muestra se aumentó, variando aproximadamente desde 540-550 nm para la muestra calcinada a 400 °C hasta 650-660 nm para la temperatura de calcinación más alta de 850 °C. Además del desplazamiento a longitudes de onda mayores de la banda SPR, hubo un aumento simultáneo en el ancho de banda. Estas observaciones demuestran claramente que el tamaño de las nanopartículas de Au aumentó progresivamente a medida que la temperatura de calcinación del liogel compuesto TiO₂-Au se incrementó. La Figura 2.6 muestra el color observado para este conjunto de muestras.

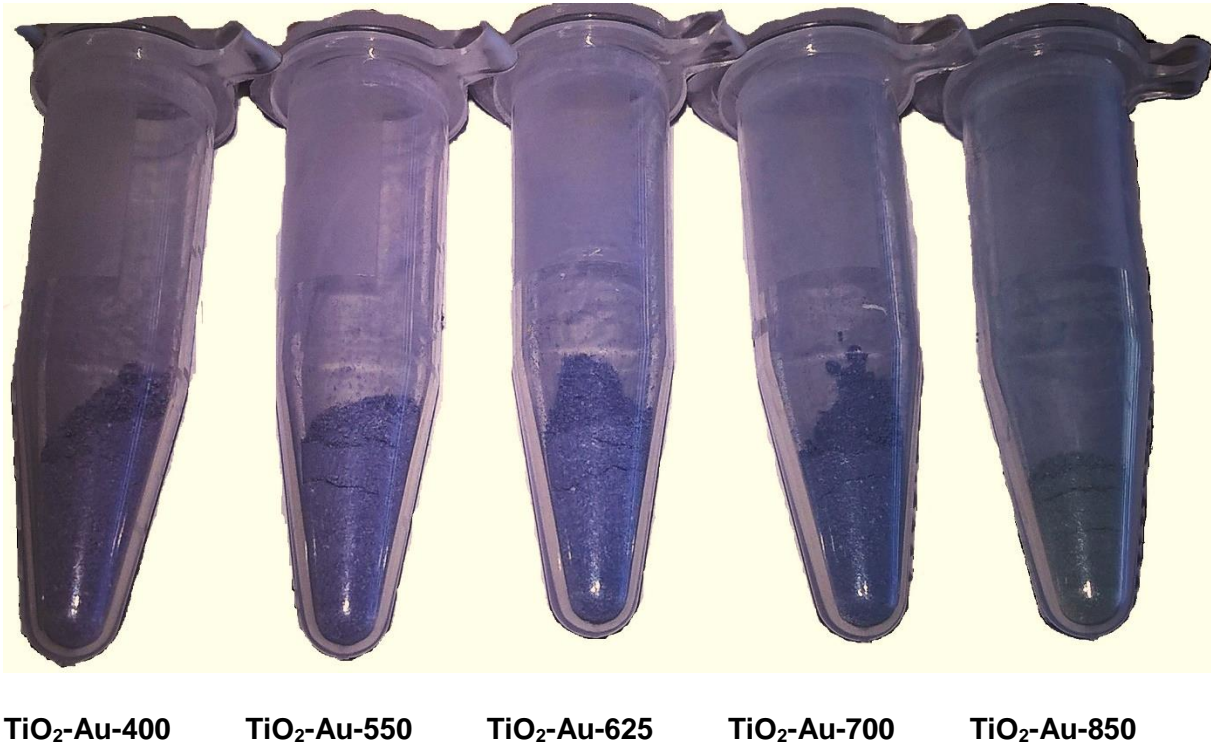


Figura 2.6. Cambios de coloración en función de la temperatura de calcinación para el conjunto de muestras TiO₂-Au.

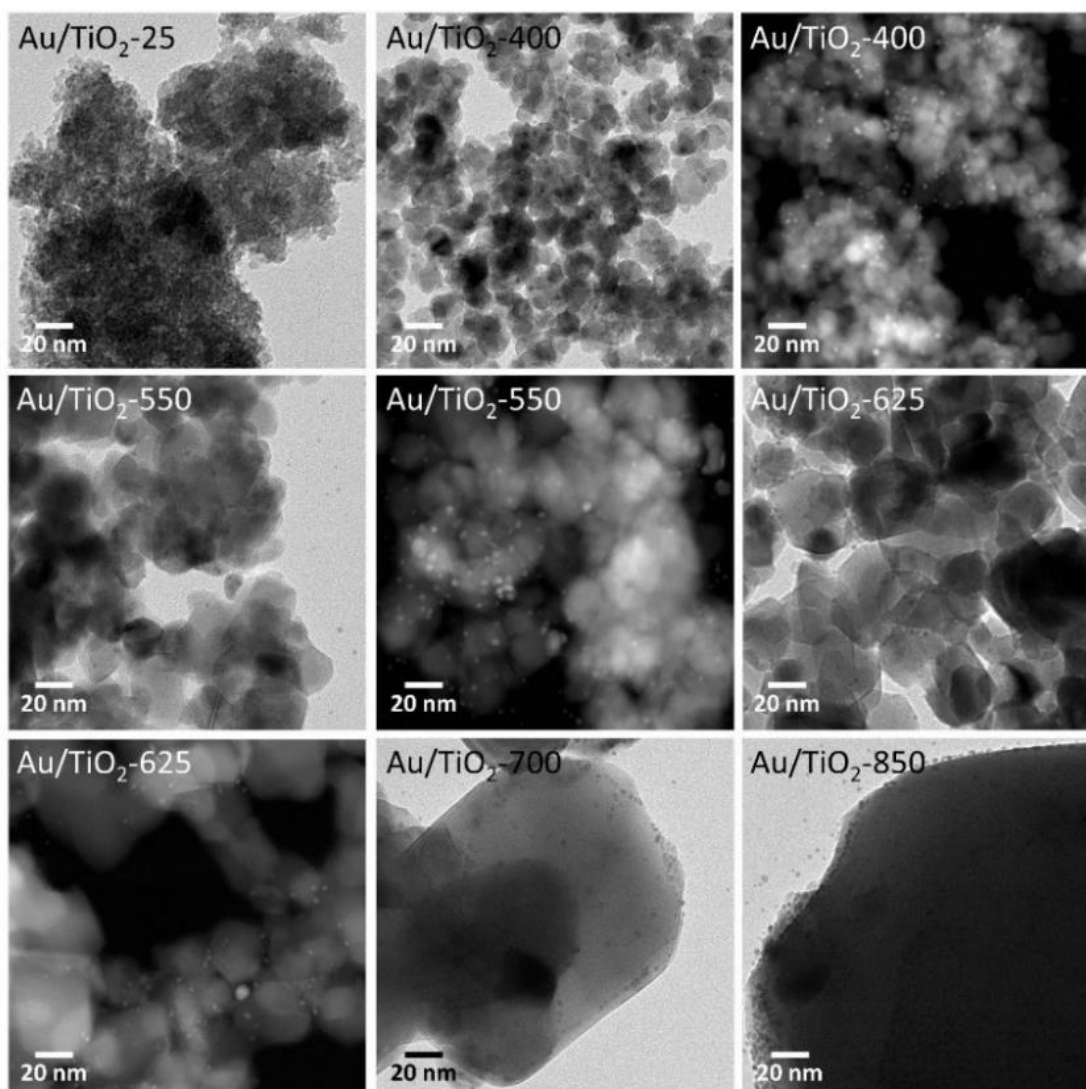
La Figura 2.7 muestra las imágenes TEM y HAADF-STEM correspondientes a los fotocatalizadores que se prepararon anclando las nanopartículas de Au preformadas sobre los liogeles de TiO₂ calcinados a diferentes temperaturas. Las imágenes revelan que las nanoestructuras de los liogeles sufrieron cambios importantes durante los tratamientos térmicos. En particular, se observaron claramente partículas de TiO₂, que no estaban presentes en la muestra sin calcinar, en las imágenes de los liogeles calcinados y su tamaño aumentó desde aproximadamente 10-15 nm hasta aprox. 25-50 nm a medida que la temperatura de calcinación se incrementó de 400 a 625 °C. Asimismo se observó una fuerte sinterización del TiO₂ después de la calcinación a 700 y 850 °C, que coincidió con la transformación de anatasa a rutilo, con partículas de TiO₂ de aproximadamente 50-100 y 80-200 nm, respectivamente.

Esto concuerda bien con el tamaño promedio de las partículas de TiO₂ obtenidas por XRD y con los datos del área superficial específica reportados en la Tabla 2.1. En cuanto a las nanopartículas de Au, su tamaño se mantuvo en aproximadamente 2.0 ± 0.5 nm como resultado del método de preparación, donde las nanopartículas de Au preformadas del mismo tamaño se anclaron sobre los liogeles de TiO₂ previamente calcinados a las diferentes temperaturas. El tamaño similar de las nanopartículas de Au medido por TEM en todos los fotocatalizadores preparados de esta manera (Tabla 2.1) está en concordancia con los espectros UV-Vis discutidos anteriormente (Figura 2.5b), donde la banda SPR fue similar para las diferentes muestras.

Los cambios en la morfología del TiO₂ para los liogeles compuestos de TiO₂-Au al aumentar la temperatura de calcinación se muestran en la Figura 2.8 y siguen exactamente la misma tendencia, desde TiO₂ amorfo hasta partículas bien definidas, excepto por una sinterización intensa de las partículas de TiO₂ que ocurrió únicamente a 850 °C debido al retraso que las nanopartículas de Au causaron en la transformación anatasa-rutilo, como se discutió anteriormente. Para esta serie de fotocatalizadores, sin embargo, el tamaño de las nanopartículas

de Au aumentó progresivamente desde aprox. 2.0 ± 0.5 nm a 18 ± 5 nm después del aumento en la temperatura de calcinación, como puede verse en la Tabla 2.1.

En la preparación de estos fotocatalizadores, las nanopartículas de Au preformadas se añadieron durante la síntesis del liogel compuesto Au-TiO₂, de manera que las nanopartículas estuvieron expuestas a la temperatura de calcinación correspondiente



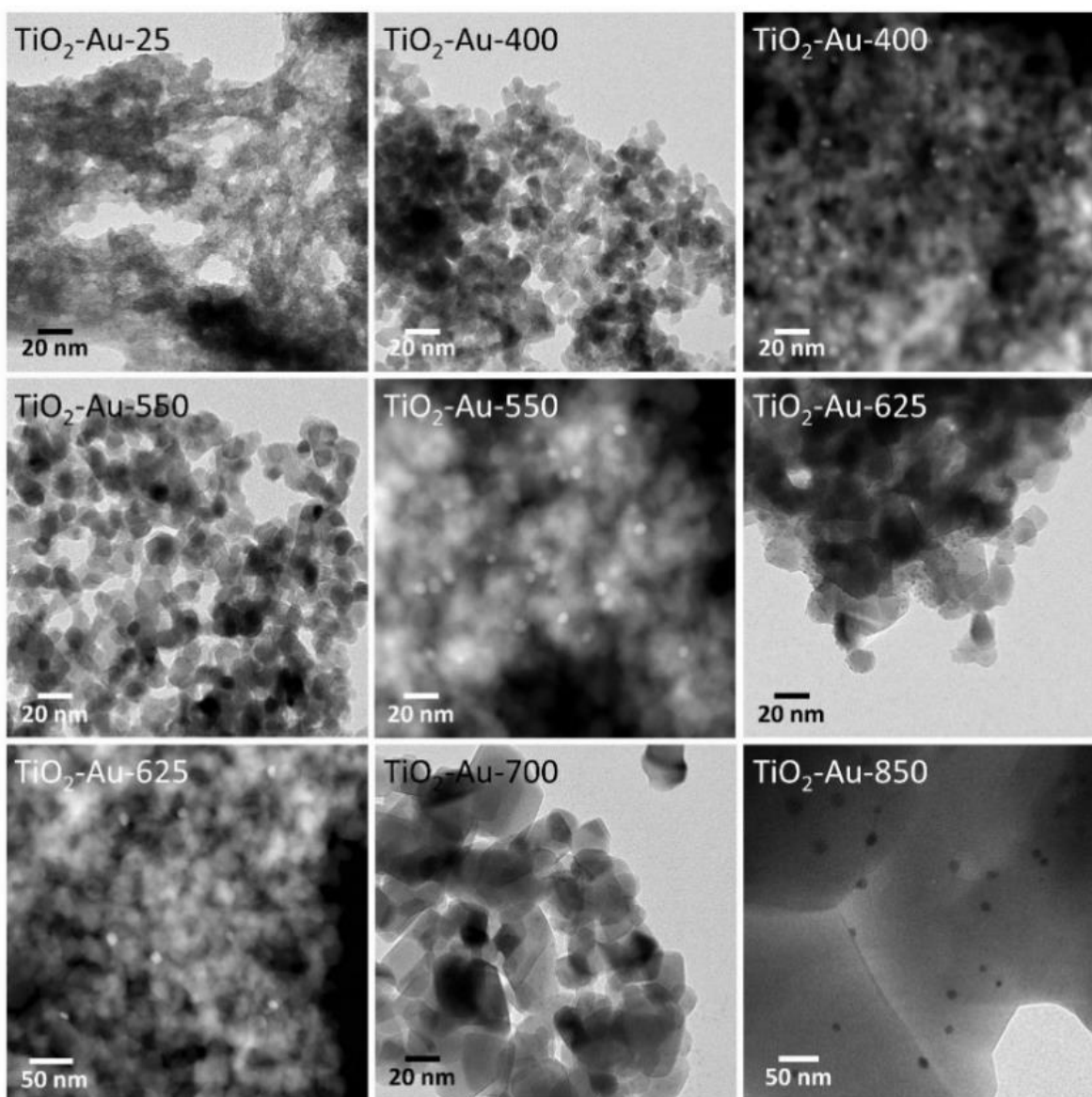


Figura 2.8. Imágenes TEM y HAADF-STEM de fotocatalizadores de TiO₂-Au, preparados por calcinación de un liogel compuesto de TiO₂-Au a diferentes temperaturas.

Este crecimiento progresivo del tamaño de partícula de Au observado por TEM explica bien el desplazamiento progresivo hacia longitudes de onda más altas y a la vez el ensanchamiento de las bandas SPR que se muestran en la Figura 2.5c a medida que la temperatura de calcinación se incrementó.

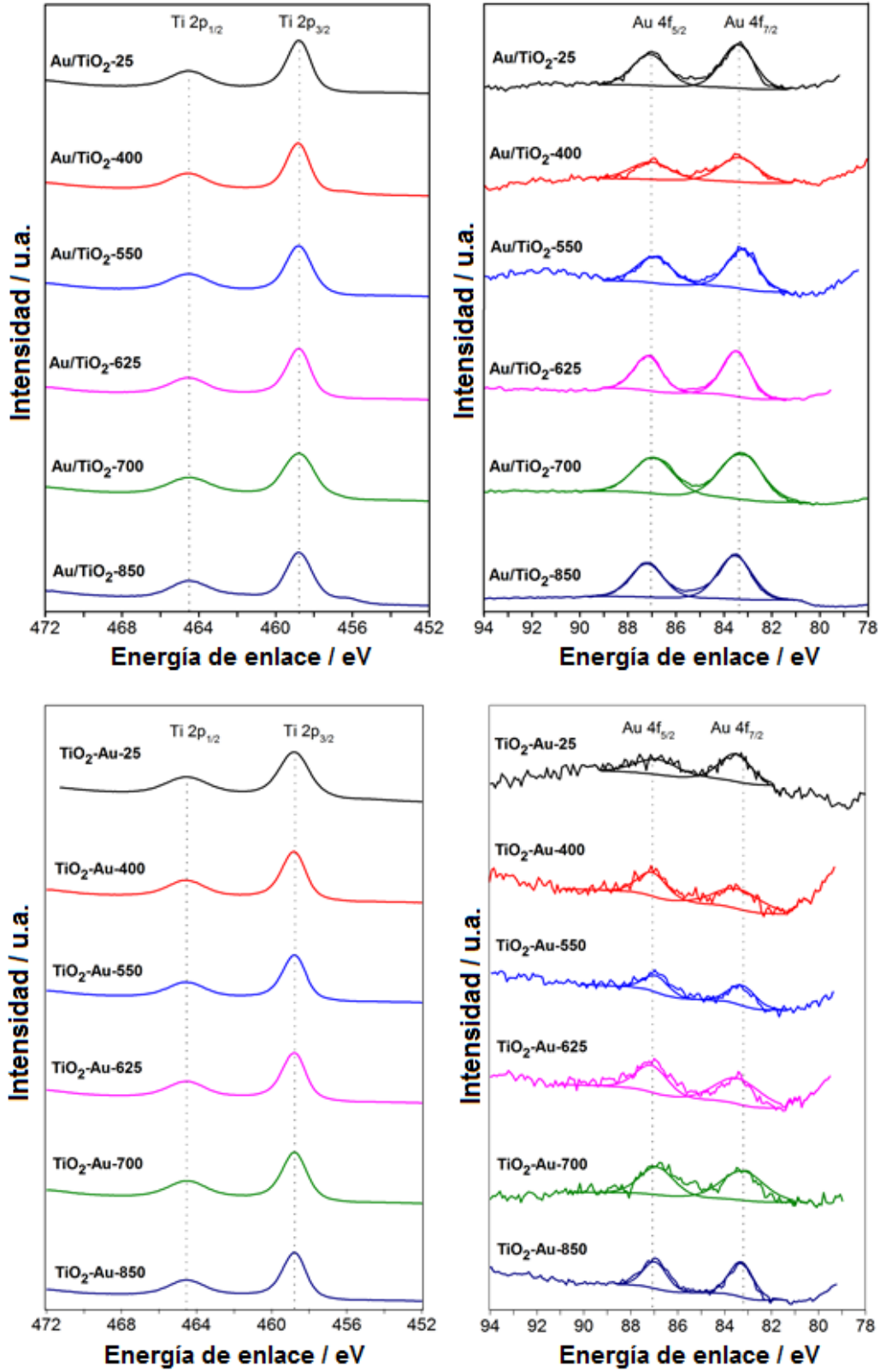


Figura 2.9. Espectros XPS de Ti 2p y Au.

Finalmente, los fotocatalizadores también se caracterizaron con XPS. Los espectros Ti 2p y Au 4f se muestran en la Figura 2.9 y las relaciones atómicas superficiales Au/Ti se resumen en la Tabla 2.1. Los espectros de Ti 2p mostraron dos picos principales correspondientes al Ti⁴⁺ (Ti 2p_{3/2} a 458.8 eV), con una contribución residual casi inexistente de Ti³⁺ a menor energía de enlace. Los espectros Au 4f mostraron, en todos los casos, dos bandas a 83.5 ± 0.2 y 87.1 ± 0.2 eV, que se corresponden bien con las energías de enlace de las bandas 4f_{7/2} y 4f_{5/2} del Au metálico, respectivamente, como se esperaba de un método de preparación que utiliza nanopartículas metálicas de Au preformadas. La interpretación de las relaciones atómicas superficiales Au/Ti merece un cuidadoso análisis ya que se ven afectadas tanto por el tamaño de las nanopartículas de Au como por el área superficial del soporte de TiO₂.

Para la serie de fotocatalizadores Au/TiO₂ preparados por anclaje de nanopartículas de Au preformadas sobre los liogeles de TiO₂ calcinados a diferentes temperaturas, el tamaño de las nanopartículas de Au se mantuvo en un valor constante de, aproximadamente, 2 nm. Teniendo en cuenta la energía de los fotones utilizada para obtener el espectro (fuente de rayos X de Al), se asume que la profundidad de escape de los electrones fotoemitidos excede en gran medida al tamaño de las nanopartículas de Au, y por lo tanto, la relación atómica Au/Ti debe ser constante si no hay otros parámetros que interfieran en la medición.

Sin embargo, de la Tabla 2.1 se puede observar que el área superficial de esta serie de fotocatalizadores disminuyó fuertemente con la temperatura de calcinación (de 91 a 3 m²·g⁻¹ cuando la temperatura de calcinación aumentó desde 400 hasta 850 °C) debido al aumento progresivo del tamaño de partícula de TiO₂. Por esa razón, la relación atómica superficial Au/Ti obtenida por XPS aumentó con la temperatura de calcinación del liogel de TiO₂, porque mientras que la señal procedente de las nanopartículas de Au permanecía constante, la contribución de la señal de Ti disminuía progresivamente con la disminución del área superficial. Es interesante observar que existe una relación indirecta casi perfecta entre el área superficial del fotocatalizador y la relación atómica Au/Ti. Esto, nuevamente,

se puede considerar como una indicación de la dispersión homogénea de las nanopartículas de Au con el mismo tamaño sobre el soporte de TiO₂ en esta serie de fotocatalizadores.

Para la serie de fotocatalizadores preparados a partir de liogeles compuestos de TiO₂-Au calcinados a diferentes temperaturas, la interpretación no es tan simple. En este caso, además de la disminución del área superficial por el incremento en la temperatura de calcinación, hay también un aumento del tamaño de la nanopartícula de Au (de aproximadamente 2 a 18 nm, Tabla 2.1). Por esa razón, la relación atómica superficial Au/Ti se mantiene bastante similar en todas las muestras de esta serie (Au/Ti = 0,002-0,006). Se puede observar que estos valores son más bajos que las relaciones Au/Ti obtenidas en la serie de fotocatalizadores preparados por el anclaje de las nanopartículas de Au preformadas sobre los liogeles de TiO₂ calcinados a diferentes temperaturas; esto es una consecuencia directa de la diferencia de tamaño de las nanopartículas de Au.

2.3.3. PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE H₂

La Tabla 2.1 muestra las velocidades de fotoproducción de hidrógeno en estado estacionario ($\text{mmol H}_2 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) obtenidas para los diferentes fotocatalizadores a partir de mezclas gaseosas de agua-etanol (H₂O : EtOH = 9:1 molar) en condiciones dinámicas y con GHSV = 26000 h⁻¹ y una irradiancia de 80 mW·cm⁻². Los únicos productos del proceso fotocatalítico medidos por cromatografía de gases fueron hidrógeno y acetaldehído en cantidades iguales, lo cual está en concordancia con los datos de la literatura científica [4,6]. No se detectó ningún signo de desactivación durante la duración de las pruebas fotocatalíticas (90 min). No se obtuvo fotogeneración de hidrógeno al utilizar luz visible y no se observó ninguna mejora en la actividad con la combinación de luz UV y visible, lo que descarta cualquier posible efecto del SPR en la fotoproducción de hidrógeno.

De la Tabla 2.2 se infiere que las muestras que contienen liogeles de TiO₂ amorfo, es decir Au/TiO₂-25 y TiO₂-Au-25, fueron muy poco activas en la fotoproducción de hidrógeno (1,1 - 2,3 mmol H₂·g_{cat}⁻¹·h⁻¹). Estos resultados demuestran que el TiO₂ cristalino es un requisito para la eficiencia del fotoproceso, lo cual está en concordancia con trabajos anteriores donde la recombinación de pares electrón-hueco se ha relacionado con la cristalinidad de TiO₂, siendo las estructuras no ordenadas más propensas a la recombinación y, por lo tanto, menos fotoactivas [28,29]. Por consiguiente, a pesar de las altas áreas superficiales específicas registradas para los liogeles amorfos, 480-520 m²·g⁻¹ (Tabla 2.1), las velocidades de fotoproducción de hidrógeno fueron bajas.

Tabla 2.2. Velocidades de fotoproducción de hidrógeno obtenidas en condiciones ambientales bajo luz UV de 365 nm y 80 mW·cm⁻² de irradiancia con un GHSV = 26000 h⁻¹ y usando una mezcla gaseosa de H₂O:EtOH = 9:1 (molar) bajo condiciones dinámicas.

Muestra	mmol H ₂ ·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹	mmol H ₂ ·m _{anatasa} ⁻² ·h ⁻¹
Au/TiO ₂ -25	1.1	-
Au/TiO ₂ -400	16.5	0.13
Au/TiO ₂ -550	19.8	0.29
Au/TiO ₂ -625	7.2	0.37
Au/TiO ₂ -700	2.4	1.56
Au/TiO ₂ -850	0.9	-
TiO ₂ -Au-25	2.3	-
TiO ₂ -Au-400	15.0	0.10
TiO ₂ -Au-550	18.0	0.17
TiO ₂ -Au-625	13.8	0.19

TiO ₂ -Au-700	12.0	0.24
TiO ₂ -Au-850	0.6	-
Au/TiO ₂ -P25	18.6	0.30

Además, los valores de energía de banda prohibida medidos para los liogeles amorfos, 3,21 y 3,37 eV para las muestras TiO₂-Au-25 y Au/TiO₂-25, respectivamente (Tabla 2.1), fueron significativamente más altos que los de TiO₂ cristalino (3,0 y 3,2 eV para rutilo y anatasa, respectivamente) que, junto con una rápida velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco, explican el bajo rendimiento de hidrógeno obtenido en las muestras amorfas de liogeles de TiO₂.

La serie de fotocatalizadores preparados anclando las nanopartículas de Au preformadas en los liogeles de TiO₂ calcinados a diferentes temperaturas (Au/TiO₂-400, Au/TiO₂-550, Au/TiO₂-625, Au/TiO₂-700 y Au/TiO₂-850) permite un análisis preciso del efecto del polimorfo de TiO₂ en la fotoproducción de hidrógeno porque contienen la misma carga de nanopartículas de Au y además tienen exactamente el mismo tamaño (Tabla 2.1) y propiedades electrónicas, tal como se deduce de sus bandas SPR en sus espectros UV-Vis (Figura 2.5b) y de los datos de XPS (Tabla 2.1 y Figura 2.9). Por lo tanto, el número de puntos de contacto entre el Au y TiO₂ se mantiene constante independientemente del polimorfo de TiO₂ y del tamaño de partícula del TiO₂. Los resultados fotocatalíticos recogidos en la Tabla 2.2 para esta serie de fotocatalizadores muestran claramente que las velocidades de fotoproducción de hidrógeno dependen fuertemente del polimorfo de TiO₂.

A partir de los espectros de XRD y Raman puede observarse que la muestra Au/TiO₂-400 contiene anatasa como el único polimorfo cristalino de TiO₂, y ésta se transformó progresivamente a rutilo en las muestras Au/TiO₂-550, Au/TiO₂-625 y Au/TiO₂-700, quedando finalmente solo rutilo en la muestra Au/TiO₂-850 (Figuras 2.3 y 2.4). En general, las velocidades de fotoproducción de hidrógeno fueron

claramente mayores en las muestras que contenían principalmente anatasa (Au/TiO₂-400 y Au/TiO₂-550) y menores en aquellas muestras cuyo contenido de rutilo era alto. Los resultados obtenidos siguieron muy bien esta tendencia, con excepción de la muestra Au/TiO₂-550, que contenía 84% de anatasa y 16% de rutilo, y cuyo rendimiento fue el mejor (19,8 mmol H₂·gcat⁻¹·h⁻¹), tal como se muestra en la Figura 2.10a. Además, la velocidad de fotoproducción de hidrógeno registrada por la muestra Au/TiO₂-550 fue similar a la de la muestra Au/TiO₂-P25 (19,8 vs. 18,6 mmol H₂·gcat⁻¹·h⁻¹, respectivamente, o 0,29 vs. 0,30 mmol de H₂ · m_{anatasa}⁻² · h⁻¹), que contenía también una mezcla de anatasa y rutilo en proporciones similares (84,7% de anatasa y 16,3% de rutilo) [30].

El efecto positivo de la unión de fases anatasa-rutilo ha sido ampliamente reportado en la literatura y se ha atribuido esencialmente a un efecto combinado de una lenta velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco de la anatasa y una baja energía de banda prohibida del rutilo [19,31]. La velocidad de fotoproducción de hidrógeno normalizada por área superficial de anatasa (teniendo en cuenta la distribución de los polimorfos de TiO₂ y su tamaño de partícula calculado por XRD) se incluye en la Tabla 2.2.

Está claro que la fotoproducción de hidrógeno normalizada por área superficial de anatasa (el polimorfo de TiO₂ más fotoactivo) no es constante y aumenta con la temperatura de calcinación del liogel antes de la incorporación de las nanopartículas de Au preformadas. Tomando en cuenta que el tamaño de partícula de TiO₂ no tiene efecto en el fotoreformado de alcoholes, los resultados pueden interpretarse en términos de un efecto cooperativo entre la anatasa y el rutilo o, alternativamente, como un efecto de la cristalinidad del TiO₂. Cuanto mayor sea la temperatura de calcinación, mayor será la cristalinidad de TiO₂ y la densidad de vacantes de oxígeno, como se reporta en la literatura a partir de estudios de espectroscopia de la aniquilación de positrones [20]. A estas vacantes de oxígeno se las ha relacionado con una velocidad de recombinación más baja de los pares electrón-hueco, lo cual da como resultado una mayor fotoactividad.

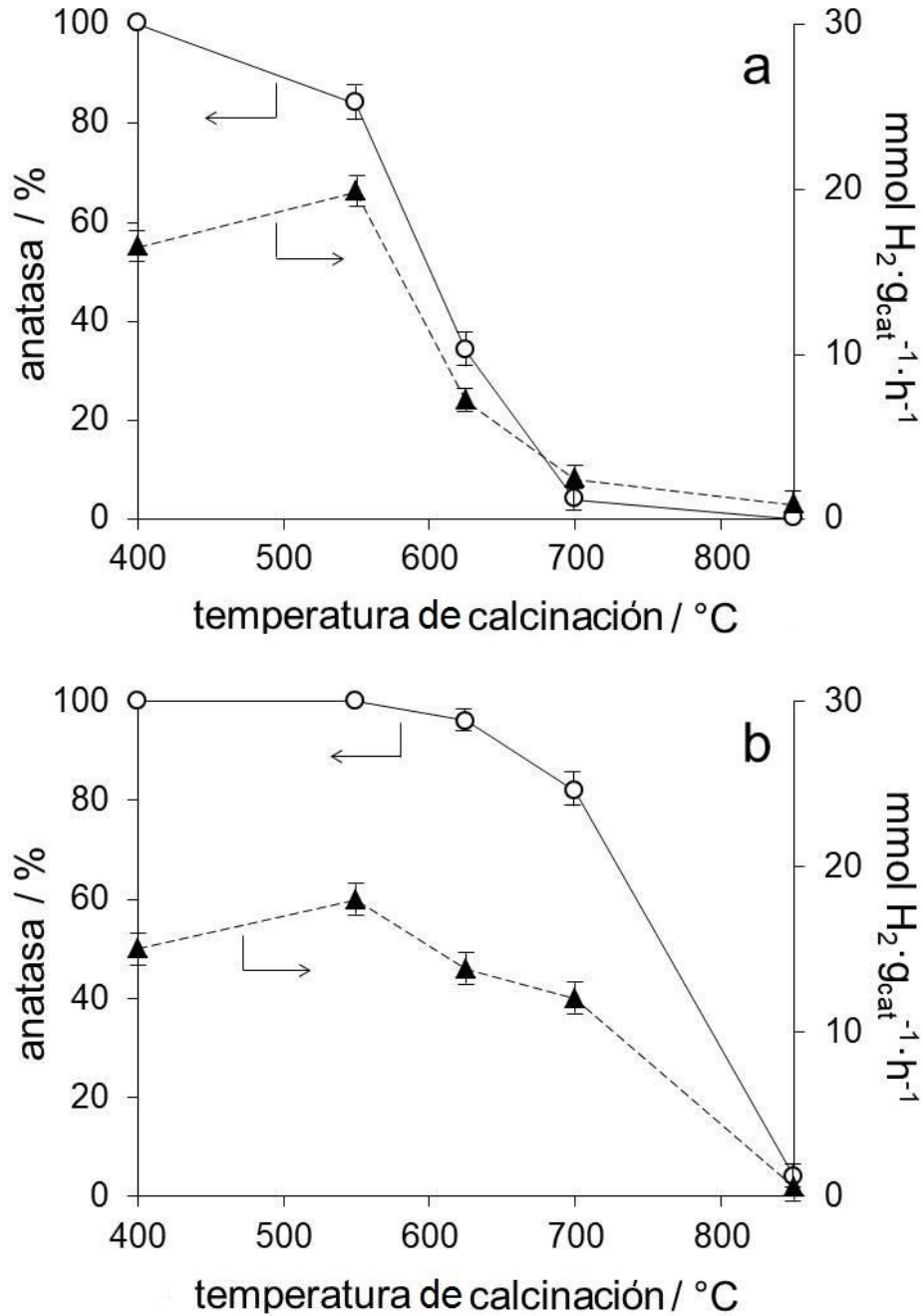


Figura 2.10. Velocidades de fotoproducción de hidrógeno (▲) y cantidad de anatasa (○) de los fotocatalizadores Au/TiO₂ preparados mediante el anclaje de nanopartículas preformadas sobre liogeles de TiO₂ previamente calcinados a diferentes temperaturas (a) y de los fotocatalizadores TiO₂-Au preparados calcinando un liogel compuesto de TiO₂-Au a diferentes temperaturas (b).

La serie de fotocatalizadores preparados calcinando el liogel compuesto TiO₂-Au a diferentes temperaturas (TiO₂-Au-400, TiO₂-Au-550, TiO₂-Au-625, TiO₂-Au-700 y TiO₂-Au-850) nos permite confirmar el papel del polimorfo de TiO₂ e inferir el efecto del tamaño de la nanopartícula de Au. Como se muestra en la Figura 2.10b, las muestras TiO₂-Au-400, TiO₂-Au-550 y TiO₂-Au-625 muestran velocidades de fotoproducción de hidrógeno similares. Estas muestras contienen 96-100% de anatasa (Tabla 2.1), pero difieren en el tamaño de las nanopartículas de Au que contienen (aproximadamente de 2 a 6,2 nm). Dado que presentan fotoactividades similares, esto indica que el polimorfo de TiO₂ tiene una mayor influencia que el tamaño de la nanopartícula Au en la fotoproducción de hidrógeno. Además, las velocidades de fotoproducción de hidrógeno obtenidas con estas muestras son similares a la del fotocatalizador de la serie anterior que se preparó anclando las nanopartículas de Au preformadas en el liogel de TiO₂ calcinado a 400 °C, y que contiene 100% de anatasa (13,8-18,0 vs. 16,5 mmol H₂·gcat⁻¹·h⁻¹, respectivamente).

Por otro lado, el retraso en la transformación de anatasa a rutilo con el aumento de la temperatura de calcinación del liogel compuesto TiO₂-Au inducido por la presencia de las nanopartículas de Au tiene una clara consecuencia en la tasa de fotoproducción de hidrógeno. Esto se ve muy bien en la Figura 2.10, donde las muestras del liogel compuesto TiO₂-Au calcinadas a altas temperaturas (625 y 700 °C) mostraron un mejor desempeño (Figura 2.10b) que sus contrapartes que se prepararon decorando con nanopartículas de Au preformadas el liogel de TiO₂ previamente calcinado a las mismas temperaturas (Figura 2.10a).

Una vez más, el papel esencial que la anatasa cumple en la fotoproducción de hidrógeno tiene una mayor relevancia frente al papel del tamaño de la nanopartícula de Au. Esto está en concordancia con trabajos anteriores, los cuales han demostrado que la fotoreformación de etanol sobre Au/TiO₂ era independiente del tamaño de la nanopartícula de Au en el rango de 3-12 nm [9].

Es de resaltar que la velocidad de fotoproducción de hidrógeno normalizada por el área superficial de anatasa expuesta es marcadamente diferente para las

muestras calcinadas a 550 °C (0,29 vs. 0,17 mmol H₂ · m_{anatasa}⁻² · h⁻¹ para Au/TiO₂-550 y TiO₂-Au-550, respectivamente), a pesar que muestran velocidades de fotoproducción de hidrógeno similares cuando se normalizan los resultados en peso (19,8 y 18,0 mmol H₂ · g_{cat}⁻¹ · h⁻¹). La razón es porque la muestra Au/TiO₂-550 contiene una mezcla de anatasa y rutilo, mientras que la muestra TiO₂-Au-550 es 100% anatasa.

La Figura 2.11 muestra la relación entre la cantidad de anatasa, el tamaño de la nanopartícula de Au y la velocidad de fotoproducción de hidrógeno de todos los fotocatalizadores Au/TiO₂ preparados en este trabajo. Como se esperaba de la discusión precedente, los fotocatalizadores Au/TiO₂ preparados por anclaje de nanopartículas preformadas de Au sobre liogeles de TiO₂ previamente calcinados a diferentes temperaturas (círculos negros en la Figura 2.10) muestran una clara tendencia positiva de las velocidades de fotoproducción de hidrógeno con la cantidad de anatasa que contienen. Por otro lado, en lo que concierne a la muestra que solo contiene anatasa, se obtienen velocidades de fotoproducción de hidrógeno más bajas debido a la ausencia de la heterounión anatasa-rutilo (véase la línea discontinua en la Figura 2.11).

Puesto que estas muestras contienen nanopartículas de Au preformadas con exactamente el mismo tamaño y puntos de contacto, esta relación es independiente del tamaño de la nanopartícula de Au y de la interacción metal-soporte. Lo mismo aplica para la muestra preparada con titania comercial, Au/TiO₂-P25 (triángulo en la Figura 2.11), que muestra una velocidad similar de fotoproducción de hidrógeno y una relación anatasa:rutilo equivalente a la muestra Au/TiO₂-550.

El efecto del tamaño de la nanopartícula de Au puede discutirse comparando esta serie con la serie de fotocatalizadores preparados al calcinar el liogel compuesto de TiO₂-Au a diferentes temperaturas (símbolos cuadrados en la Figura 2.10). En este caso, se observa que la fotoproducción de hidrógeno en las muestras TiO₂-Au-400 y TiO₂-Au-550 es similar al de la muestra Au/TiO₂-400. Todas estas muestras contienen anatasa como el único polimorfo cristalino de TiO₂, pero

además contienen nanopartículas de Au con un tamaño que va desde 1,8 hasta 6,2 nm, lo cual es una clara indicación de que el tamaño de la nanopartícula de Au no juega un papel importante en la fotoproducción de hidrógeno.

Sin embargo, cuando las velocidades de fotoproducción de hidrógeno se normalizan por el área superficial de Au, estos valores se traducen en 10,6 mmol H₂ · m_{Au}⁻² · h⁻¹ para Au/TiO₂-400 pero en 20,7 y 35,9 mmol H₂ · m_{Au}⁻² · h⁻¹ para TiO₂-Au-400 y TiO₂-Au-550, respectivamente. Esto sugiere que hay una mejor interacción metal-soporte cuando el liogel compuesto que contiene tanto Au como TiO₂ se calcina, favoreciendo el proceso fotocatalítico con respecto a los fotocatalizadores preparados en el molino de bolas, donde una interacción metal-soporte débil es probable que ocurra. Debe recordarse que, en todos los casos, los espectros XPS indicaban únicamente la presencia de Au metálico, descartando así la posibilidad de que el estado de oxidación de Au pudiera influir en la fotoproducción de hidrógeno y, que a su vez, fuera influenciado por el tamaño de las nanopartículas de Au.

Finalmente, las diferentes velocidades de fotoproducción de hidrógeno de las muestras TiO₂-Au-700 y Au/TiO₂-550, que contienen nanopartículas de Au de 13,9 y 1,8 nm, respectivamente, pero una cantidad similar de anatasa (82 y 84%) pueden explicarse teniendo en cuenta el tamaño de partícula de la anatasa (29 nm para TiO₂-Au-700 y 19 nm para Au/TiO₂-550) debido a que sus velocidades de fotoproducción de hidrógeno normalizadas por área superficial de anatasa expuesta son similares, 0,24 y 0,29 mmol de H₂ · m_{anatasa}⁻² · h⁻¹ para TiO₂-Au-700 y Au/TiO₂-550, respectivamente. Por el contrario, sus velocidades de fotoproducción de hidrógeno normalizadas por área superficial de Au son marcadamente diferentes, 53,7 vs. 12,7 mmol H₂ · m_{Au}⁻² · h⁻¹ para TiO₂-Au-700 y Au/TiO₂-550, respectivamente, lo que nuevamente sugiere que la interacción metal-soporte es un factor importante a considerar.

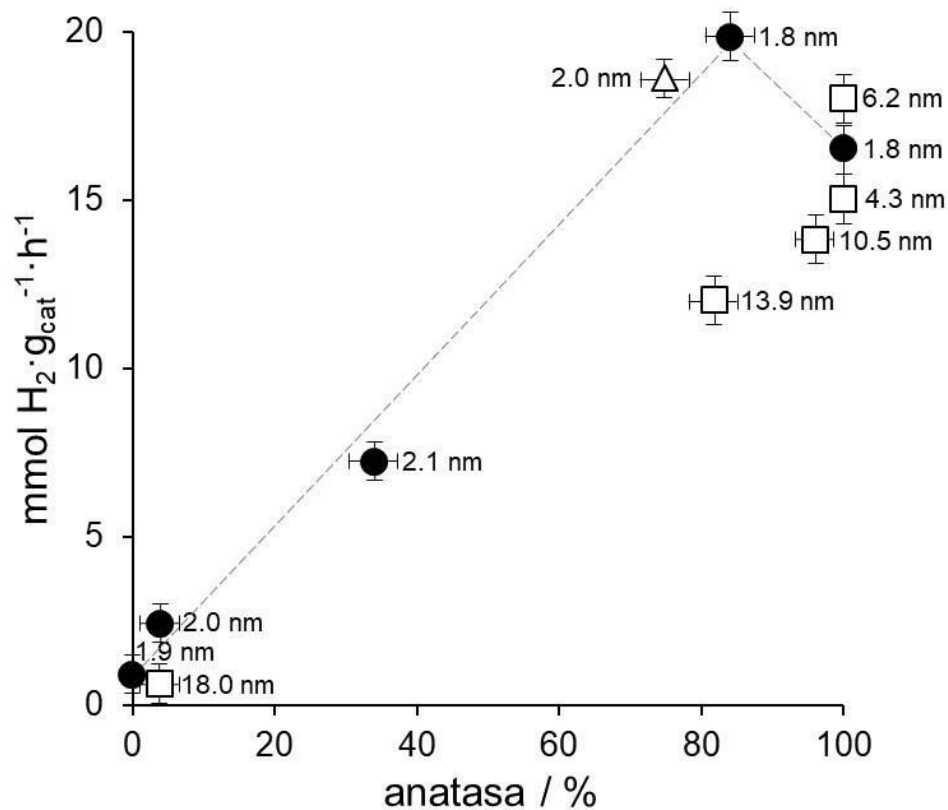


Figura 2.11. Relación entre la velocidad de fotoproducción de hidrógeno y la cantidad de anatasa en los fotocatalizadores Au/TiO₂ preparados mediante el anclaje de nanopartículas preformadas de Au sobre liogel de TiO₂ previamente calcinados a diferentes temperaturas (●, línea punteada) y sobre P25 (Δ) y de los fotocatalizadores de TiO₂-Au preparados calcinando un liogel compuesto de TiO₂-Au a diferentes temperaturas (□). El tamaño de la partícula de Au se ha indicado al lado de cada símbolo.

2.4. CONCLUSIONES

La fotogeneración de hidrógeno a partir de etanol-agua se estudió utilizando fotocatalizadores Au/TiO₂ preparados a partir de liogeles. Una serie de muestras se prepararon mediante anclaje de nanopartículas de Au preformadas de aproximadamente 2 nm sobre liogeles de TiO₂ calcinados a diferentes temperaturas. Los materiales resultantes contenían diferentes proporciones de polimorfos de TiO₂ con diferente cristalinidad y dimensiones dependiendo de la temperatura de calcinación del liogel de TiO₂, pero con una carga y tamaño de nanopartículas de Au idéntica. Esto aseguró un número y una calidad de puntos de contacto constante entre las nanopartículas de Au y el TiO₂, lo que permitió un análisis cuidadoso del efecto del polimorfo de TiO₂ sobre la fotoactividad. Los fotocatalizadores que contenían mezclas cristalinas de anatasa y rutilo exhibieron la mayor fotoactividad, siguiéndoles las muestras que contenían solo anatasa. Las muestras que contenían rutilo o eran amorfas fueron poco activas.

Por otro lado, los fotocatalizadores preparados al calcinar un liogel compuesto de TiO₂-Au a diferentes temperaturas produjeron nanopartículas de Au con tamaños desde 2 hasta 18 nm con una fuerte interacción metal-soporte. Los resultados indicaron que el polimorfo de TiO₂ tiene una mayor influencia que el tamaño de la nanopartícula de Au en la fotoproducción de hidrógeno.

2.5. REFERENCIAS

- [1] G. Colón, Towards the hydrogen production by photocatalysis, *Appl. Catal. A Gen.* 518 (2016) 48–59.
- [2] J. Qi, W. Zhang, R. Cao, Solar-to-Hydrogen Energy Conversion Based on Water Splitting, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1701620.
- [3] N. Armaroli, V. Balzani, Solar Electricity and Solar Fuels: Status and Perspectives in the Context of the Energy Transition, *Chem. - A Eur. J.* 22 (2016) 32–57.
- [4] 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.
- [5] A. Primo, A. Corma, H. García, Titania supported gold nanoparticles as photocatalyst, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 886–910.
- [6] 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.
- [7] H. Alghamdi, K. Katsiev, A.K. Wahab, J. Llorca, H. Idriss, Up-conversion luminescence coupled to plasmonic gold nanorods for light harvesting and hydrogen production, *Chem. Commun. Chem. Commun.* 53 (2017) 13051–13054.
- [8] B. Gupta, A.A. Melvin, T. Matthews, S. Dash, A.K. Tyagi, TiO₂ modification by gold (Au) for photocatalytic hydrogen (H₂) production, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 58 (2016) 1366–1375.
- [9] D.G. Nocera, Solar fuels and solar chemicals industry, *Acc. Chem. Res.* 50 (2017) 616–619.
- [10] 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.
- [11] L. Soler, A. Casanovas, A. Urrich, I. Angurell, J. Llorca, CO oxidation and

- COPrOx over preformed Au nanoparticles supported over nanoshaped CeO₂, *Appl. Catal. B Environ.* 197 (2016) 47–55.
- [12] J.B. Priebe, J. Radnik, A.J.J. Lennox, M.M. Pohl, M. Karnahl, D. Hollmann, K. Grabow, U. Bentrup, H. Junge, M. Beller, A. Brückner, Solar Hydrogen Production by Plasmonic Au–TiO₂ Catalysts: Impact of Synthesis Protocol and TiO₂ Phase on Charge Transfer Efficiency and H₂ Evolution Rates, *ACS Catal.* 5 (2015) 2137–2148.
- [13] G.L. Chiarello, M. V. Dozzi, E. Selli, TiO₂-based materials for photocatalytic hydrogen production, *J. Energy Chem.* 26 (2017) 250–258.
- [14] A. Pons, L. Casas, E. Estop, E. Molins, K.D.M. Harris, M. Xu, A new route to aerogels: Monolithic silica cryogels, *J. Non. Cryst. Solids.* 358 (2012) 461–469.
- [15] X. Wang, R.A. Caruso, Enhancing photocatalytic activity of titania materials by using porous structures and the addition of gold nanoparticles, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 20–28.
- [16] S.R. Mukai, H. Nishihara, S. Shichi, H. Tamon, Preparation of Porous TiO₂ Cryogel Fibers through Unidirectional Freezing of Hydrogel Followed by Freeze-Drying, *Chem. Mater.* 16 (2004) 4987–4991.
- [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, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 0 (1994) 801–802.
- [18] E. Molins, M.M. Benito, I. Mata, L. Martínez, L.L. Soler, J. Llorca, L. Martínez, L.L. Soler, J. Llorca, Au/TiO₂ Lyogels for Hydrogen Production, *MRS Adv.* 2 (2017) 3499–3504.
- [19] 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.
- [20] J. Yan, G. Wu, N. Guan, L. Li, Z. Li, X. Cao, Understanding the effect of surface/bulk defects on the photocatalytic activity of TiO₂: anatase versus

- rutile, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 10978-10988.
- [21] A. Wypych, I. Bobowska, M. Tracz, A. Opasinska, S. Kadlubowski, A. Krzywania-Kaliszewska, J. Grobelny, P. Wojciechowski, Dielectric properties and characterisation of titanium dioxide obtained by different chemistry methods, *J. Nanomater.* 2014 (2014) 124814.
- [22] A. Alagarasi, P.U. Rajalakshmi, K. Shanthi, P. Selvam, Ordered mesoporous nanocrystalline titania: A promising new class of photocatalytic materials, *Catal. Today.* 309 (2018) 202-211.
- [23] H.L. Ma, J.Y. Yang, Y. Dai, Y.B. Zhang, B. Lu, G.H. Ma, Raman study of phase transformation of TiO₂ rutile single crystal irradiated by infrared femtosecond laser, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 7497–7500.
- [24] A.A. Melvin, K. Illath, T. Das, T. Raja, S. Bhattacharyya, C.S. Gopinath, M–Au/TiO₂ (M = Ag, Pd, and Pt) nanophotocatalyst for overall solar water splitting: role of interfaces, *Nanoscale.* 7 (2015) 13477–13488.
- [25] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735–758.
- [26] 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.
- [27] J. Fang, S.-W. Cao, Z. Wang, M.M. Shahjamali, S.C.J. Loo, J. Barber, C. Xue, Mesoporous plasmonic Au–TiO₂ nanocomposites for efficient visible-light-driven photocatalytic water reduction, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 17853–17861.
- [28] P. Calza, E. Pelizzetti, K. Mogyorósi, R. Kun, I. Dékány, Size dependent photocatalytic activity of hydrothermally crystallized titania nanoparticles on poorly adsorbing phenol in absence and presence of fluoride ion, *Appl. Catal. B Environ.* 72 (2007) 314–321.
- [29] B. Ohtani, Y. Ogawa, S. Nishimoto, Photocatalytic activity of amorphous-anatase mixture of titanium(IV) oxide particles suspended in aqueous

solutions, *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997) 3746–3752.

- [30] S. Bakardjieva, J. Šubrt, V. Štengl, M.J. Dianez, M.J. Sayagues, Photoactivity of anatase-rutile TiO₂ nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase, *Appl. Catal. B Environ.* 58 (2005) 193–202.
- [31] 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.

CAPÍTULO 3

**NANOFORMAS DE TiO₂ DECORADAS
CON NANOPARTÍCULAS DE AuCu**

3.1. INTRODUCCIÓN

La producción fotocatalítica de hidrógeno es uno de los procesos más sostenibles para obtener hidrógeno, el cual es un potente portador de energía renovable que al combinarlo con las celdas de combustible, puede ayudarnos a administrar y almacenar energía de una manera muy eficiente. Después de irradiar con luz, se generan electrones y huecos que viajan hacia la superficie del fotocatalizador donde se puede obtener H₂ cuando estos electrones reducen los iones de hidrógeno [1].

Entre los fotocatalizadores probados hasta ahora para producir hidrógeno, los materiales basados en TiO₂ son los más utilizados debido al equilibrio adecuado entre la actividad fotocatalítica, el bajo costo, la disponibilidad y la estabilidad [2]. Recientemente, el uso de TiO₂ nanoestructurado 1D, 2D y 3D ha atraído el interés para mejorar el rendimiento fotocatalítico respecto al TiO₂ convencional y se han publicado varios trabajos de investigación que muestran el efecto beneficioso que tiene controlar la dimensionalidad y la arquitectura del TiO₂ en la fotoproducción de hidrógeno [3-9].

Con ese fin, se han utilizado diferentes métodos de síntesis, como anodización electroquímica [10-12], deposición de capa atómica [13], síntesis asistida por microondas [14-15], síntesis de flama [16], síntesis solvotermal [17-20] e hidrotermal [21-27] para fabricar diversos tipos de morfologías micro y manométricas de TiO₂. Sin embargo, algunos de estos métodos son complejos, incluyen varias etapas dentro de su procedimiento de síntesis y algunos utilizan equipos y/o reactivos altamente costosos [28-30]. Entre los métodos mencionados anteriormente, la síntesis hidrotermal es la más utilizada, ya que presenta varias ventajas, como lo son su simplicidad, escalabilidad y rentabilidad. Sin embargo, los métodos hidrotemales utilizados para producir las nanoestructuras de TiO₂ 1D como nanotubos, nanocables y nanocintas presentan el inconveniente de requerir una etapa de tratamiento con ácido y un lavado intensivo, que requieren mucho tiempo y pueden generar una alta variabilidad en las características y propiedades

de los materiales fabricados [31-32]. Además, los métodos hidrotermales suelen requerir un tiempo largo de reacción (hasta 72 h). Por lo tanto, el desarrollo de métodos de síntesis para fabricar TiO₂ de tamaño nanométrico con morfología definida, de una manera eficaz y en un corto tiempo de preparación es altamente deseable.

En este trabajo, se han utilizado por primera vez microbarras de TiO₂ en la fotogeneración de hidrógeno, las cuales pueden obtenerse en un tiempo corto de reacción mediante un método simple. Comparamos la eficiencia fotocatalítica de este material impregnado con nanopartículas preformadas Au_{0.75}Cu_{0.25} con la eficiencia de otras nanoformas ya conocidas (nanocintas, nanotubos, nanocables y erizos), así como con la titania comercial P25, en la fotogeneración de hidrógeno a partir de mezclas etanol-agua bajo condiciones dinámicas en fase gaseosa.

Es importante señalar que ni la forma ni las dimensiones de las nanopartículas metálicas al igual que la arquitectura de la interacción metal-TiO₂ son comparables cuando las nanopartículas metálicas se obtienen por métodos convencionales de impregnación o fotorreducción [1,33-35]. Es por ello que en este trabajo se usan nanopartículas preformadas, puesto que de este modo se garantiza que haya el mismo tamaño de partículas metálicas y una arquitectura similar de la interfase AuCu/TiO₂ para todas las muestras ensayadas. De esta manera, el efecto de la morfología del soporte (TiO₂) puede evaluarse con precisión. Se han elegido nanopartículas bimetálicas de Au-Cu con una composición de Au_{0.75}Cu_{0.25} ya que han demostrado un excelente rendimiento en la fotoproducción de hidrógeno a partir de mezclas etanol-agua en anteriores experimentos, en los que se utilizó titania convencional decorada con nanopartículas bimetálicas con diferentes composiciones de AuCu [36].

3.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.2.1. MATERIALES

Se adquirió TiO₂ comercial (P25 aprox. 80% anatasa y 20% rutilo, pureza > 99.55%) de Evonik; el hidróxido de sodio (NaOH), el hidróxido de potasio (KOH) y el etilenglicol ((CH₂OH)₂) se adquirieron de Fisher Scientific; ácido clorhídrico (HCl) y n-butóxido de titanio(IV) (Ti (n-OBu)₄, 97%) se adquirieron de Sigma-Aldrich; El etanol absoluto se compró a Scharlau. Todos los reactivos se usaron sin purificación adicional.

3.2.2. PREPARACIÓN DE NANOTUBOS, NANOCINTAS Y NANOCABLES DE TiO₂

La síntesis de nanotubos, nanocintas y nanocables de TiO₂ se inició con la preparación de titanatos de sodio para cada uno de estos tipos de nanoformas, los cuales se prepararon sometiendo a tratamiento hidrotérmal alcalino una cantidad determinada de la muestra sólida precursora de titania comercial P25 conforme al método descrito por Kasuga et al. [37]. El procedimiento consistió en colocar alrededor de 3,5 g de TiO₂ P25 en 280 ml de una solución acuosa 10 M de NaOH o KOH. Después de agitar durante 1 hora a temperatura ambiente, la suspensión blanca resultante se transfirió a un autoclave de 300 ml revestido con teflón, el cual se calentó a una temperatura específica entre 403-473 K y durante un tiempo determinado entre 20 y 42 h. La Tabla 3.1 recopila las condiciones de síntesis exactas que se utilizaron en la preparación de cada nanoforma. El precipitado de titanato de sodio resultante de la síntesis hidrotérmal se recogió por centrifugación y se lavó repetidamente con agua desionizada hasta que el pH del líquido de lavado residual estuviera cerca de 7, y finalmente se secó a 353 K durante 10 h.

Posteriormente, se prepararon titanatos de hidrógeno de cada uno de estos tipos de nanoformas, para lo cual se colocó el correspondiente titanato de sodio en

contacto con una solución acuosa de HCl 0,5 M y se agitó la mezcla durante 7 h. Los titanatos de hidrógeno se recogieron por centrifugación, se lavaron con agua desionizada hasta pH 7, se secaron a 353 K durante la noche y finalmente se calcinaron a 673-773 K (2 K min⁻¹) durante un tiempo entre 2 y 5 h para de esta manera obtener los nanotubos, nanocables y nanocintas de TiO₂. Las condiciones de calcinación utilizadas se muestran en la Tabla 1, así como su abreviatura correspondiente.

Tabla 3.1. Condiciones de síntesis utilizadas para la preparación de las nanoformas de titania empleadas.

Forma	Abreviatura	Medio de reacción	Cantidad (g/L) ^a	Temp. (K) y tiempo de reacción	Temp. (K) y tiempo de calcinación
TiO ₂ preparado con el método hidrotermal					
Nanotubos	Ti-NT	NaOH 10 M	12.5	403 (42 h)	673 (2 h)
Nanocintas	Ti-NB	NaOH 10 M	12.5	453 (20 h)	773 (5 h)
Nanocables	Ti-NW	KOH 10 M	14	473 (24 h)	773 (2 h)
Erizos	Ti-MU	HCl 5.5 M	100	463 (4 h)	-
TiO ₂ preparado con el método de poliol					
Microbarras	Ti-MR	Etilenglicol	10	443 (2 h)	673 (4 h)

^a gramos de precursor por litro de solución empleada.

3.2.3. PREPARACIÓN DE ERIZOS DE TiO₂

Se prepararon microesferas con forma de erizo siguiendo el procedimiento descrito en [38]. El n-butóxido de titanio(IV) se diluyó a una concentración final de 0,29 M en 60 ml de una solución 5,5 M de HCl. Después de agitar durante 30 minutos, la solución se colocó en un autoclave de acero inoxidable revestido con teflón y se calentó a 463 K durante 4 h. El sólido resultante se lavó con etanol, se secó a 353 K durante 24 h y se utilizó sin ningún tratamiento adicional.

3.2.4. PREPARACIÓN DE MICROBARRAS DE TiO₂

Las microbarras de TiO₂ se prepararon mediante el método del poliol siguiendo el protocolo descrito en [39]. Se mezclaron 2,5 ml de n-butóxido de titanio(IV) con 250 ml de etilenglicol. La solución se agitó durante 1 h y se calentó a 443 K durante 2 h. El precipitado resultante se lavó con agua, se secó a 353 K durante la noche y se calcinó a 673 K (2 K min⁻¹) durante 4 h.

3.2.5 PREPARACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES AU_{0.75}CU_{0.25} /TiO₂

Las nanopartículas bimetálicas de Au-Cu, encapsuladas con un revestimiento de dodecanotiol, se sintetizaron conforme el método de dos fases descrito para la síntesis de nanopartículas de Au monometálicas revestidas con dodecanotiol [40-41] y aleaciones metálicas [42]. La relación atómica de Au:Cu se fijó en 3:1 conforme a una referencia previa [36]. El tamaño de las nanopartículas de Au-Cu que se prepararon se determinó por TEM en $2,2 \pm 0,3$ nm [43]. Las nanopartículas de Au-Cu se suspendieron en tolueno y luego se utilizaron para impregnar cada nanoestructura de TiO₂ siguiendo el método de impregnación a humedad incipiente. La carga nominal de Au-Cu fue del 1% en peso con respecto al TiO₂. Para asegurar la misma carga de metal sobre los diferentes soportes de TiO₂ se utilizaron alícuotas iguales de una única suspensión de tolueno mediante una

micropipeta automática. Las muestras se secaron a 353 K durante 24 h y se calcinaron a 573 K (2 K min⁻¹) durante 4 h para eliminar la capa de dodecanotiol y asegurar un fuerte contacto entre las nanopartículas y los soportes de TiO₂ conforme al procedimiento descrito en [36]. Los fotocatalizadores ensayados se denominaron como AuCu/Ti-NT, AuCu/Ti-NB, AuCu/Ti-NW, AuCu/Ti-MU y AuCu/Ti-MR y corresponden a las nanopartículas de Au_{0.75}Cu_{0.25} ancladas sobre nanotubos, nanocintas, nanocables, erizos y microbarras de TiO₂, respectivamente. Con fines comparativos, la titania P25 convencional también se impregnó con nanopartículas de Au-Cu y se calcinó siguiendo exactamente el mismo procedimiento. La muestra resultante se etiquetó como AuCu/Ti-P25.

3.2.6 CARACTERIZACIÓN

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) se registraron a 5 kV utilizando un instrumento Zeiss Neon40Crossbeam Station equipado con una fuente de emisión de campo. La caracterización microestructural por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) se realizó a un voltaje de aceleración de 200 kV en un instrumento JEOL 2010F equipado con una fuente de emisión de campo. La resolución punto a punto fue de 0,19 nm y la resolución entre líneas fue de 0,14 nm. Las muestras se dispersaron en alcohol y luego se pusieron en un baño ultrasónico. Posteriormente, se vertió una gota de la suspensión sobre una rejilla recubierta de carbono perforada. El análisis de difracción de rayos X (XRD) se realizó utilizando un difractómetro Bruker D8 con radiación Cu K α (40 mA, 40 kV). La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) se llevó a cabo en un sistema SPECS equipado con una fuente XR50 y un ánodo de Al a 150 mW y un detector Phoibos MCD-9. La energía de paso del analizador hemisférico se estableció en 25 eV y el paso de energía se estableció en 0,1 eV. El procesamiento de datos se realizó con el programa CasaXPS (Casa Software Ltd., Reino Unido). Las fracciones atómicas se calcularon utilizando las áreas de los picos normalizadas sobre la base de los parámetros de adquisición

después de la sustracción del fondo, los factores de sensibilidad experimental y los factores de transmisión proporcionados por el fabricante. Se realizó espectroscopia Raman en el rango de 50 a 800 cm⁻¹ en un microscopio Raman confocal Renishaw inVia Qontor usando una fuente de excitación láser de 532 nm dirigida a la muestra través de un microscopio Leica DM2700 M. La luz dispersada se recogió y se dirigió hacia un espectrómetro con una rendija de 2400 líneas mm⁻¹. La potencia del láser en la muestra se mantuvo por debajo de 5 mW cm⁻². La espectroscopia de reflectancia UV-Vis se realizó en un aparato UV-vis/NIR Shimadzu UV3600 equipado con una celda de reflectancia difusa y utilizando BaSO₄ como estándar de referencia. Las mediciones del área superficial (método BET) se llevaron a cabo con un instrumento de adsorción de gases Micromeritics ASAP2020. Los materiales se desgasificaron a 500°C durante 10 h antes de realizar los experimentos de adsorción.

3.2.7 EXPERIMENTOS FOTOCATALÍTICOS.

Una cantidad controlada del fotocatalizador (entre 0,5 y 7 mg) se dispersó en etanol y se expuso a ultrasonidos para obtener una suspensión homogénea, la cual se vertió sobre una membrana porosa circular de celulosa (Albet, tamaño de poro 35-40 μm, 80 g m⁻², espesor 0,18 mm), quedando de esta forma el fotocatalizador soportado sobre un círculo de membrana de 1,8 cm de diámetro. La membrana impregnada se secó a 323 K durante 1 h.

Las pruebas fotocatalíticas se realizaron colocando la membrana impregnada en un fotorreactor de vidrio tubular bajo condiciones de temperatura y presión ambientales [44]. Se burbujeó una corriente de argón a través de una botella Drechsel que contenía una mezcla líquida de etanol-agua para obtener una mezcla gaseosa de EtOH:H₂O = 1:9 (molar), que después pasó hacia el fotorreactor a través de la membrana impregnada con el fotocatalizador a una velocidad espacial (GHSV) de aproximadamente 26000 h⁻¹. Una fuente de luz UV (de SACOPA, S.A.U.) que consta de cuatro LED que emiten a 365 ± 5 nm se

alineó con una lente cilíndrica de cristal de cuarzo sintético para transmitir la luz al fotocatalizador. Se midió la radiación UV en el rango de 320-400 nm con un sensor UVA (modelo PMA 2110, Solar Light Co.) conectado a un radiómetro (modelo PMA2200, Solar Light Co.), resultando una irradiancia de 82 mW cm⁻² en la posición donde el fotocatalizador va colocado. La salida del fotorreactor se conectó a un cromatógrafo de gases (microGC Agilent 490) equipado con columnas Stabilwax, MS 5Å y Plot U para un análisis completo de los productos de la fotorreacción, que se monitorizaron en línea cada 4 minutos.

3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

Los soportes de las distintas morfologías de titania se caracterizaron por difracción de rayos X, espectroscopia Raman, microscopía electrónica de barrido y espectroscopia UV-Vis y su área superficial se determinó mediante el método BET. Además, los fotocatalizadores de AuCu/TiO₂ también se caracterizaron por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, espectroscopia Raman, espectroscopia UV-Vis y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.

La Figura 3.1 muestra los patrones de XRD de las diferentes nanoformas de titania preparadas en este trabajo. Los picos de difracción correspondientes a los nanotubos y microbarras de titania indican que estas muestras están constituidas por anatasa cristalina, con un tamaño de partícula promedio (método de Scherrer) de aproximadamente 11 y 8 nm, respectivamente (Tabla 3.2). La presencia de la fase anatasa en estas muestras concuerda con los resultados obtenidos en otros trabajos de investigación en donde se utilizó el mismo método de preparación [39,45].

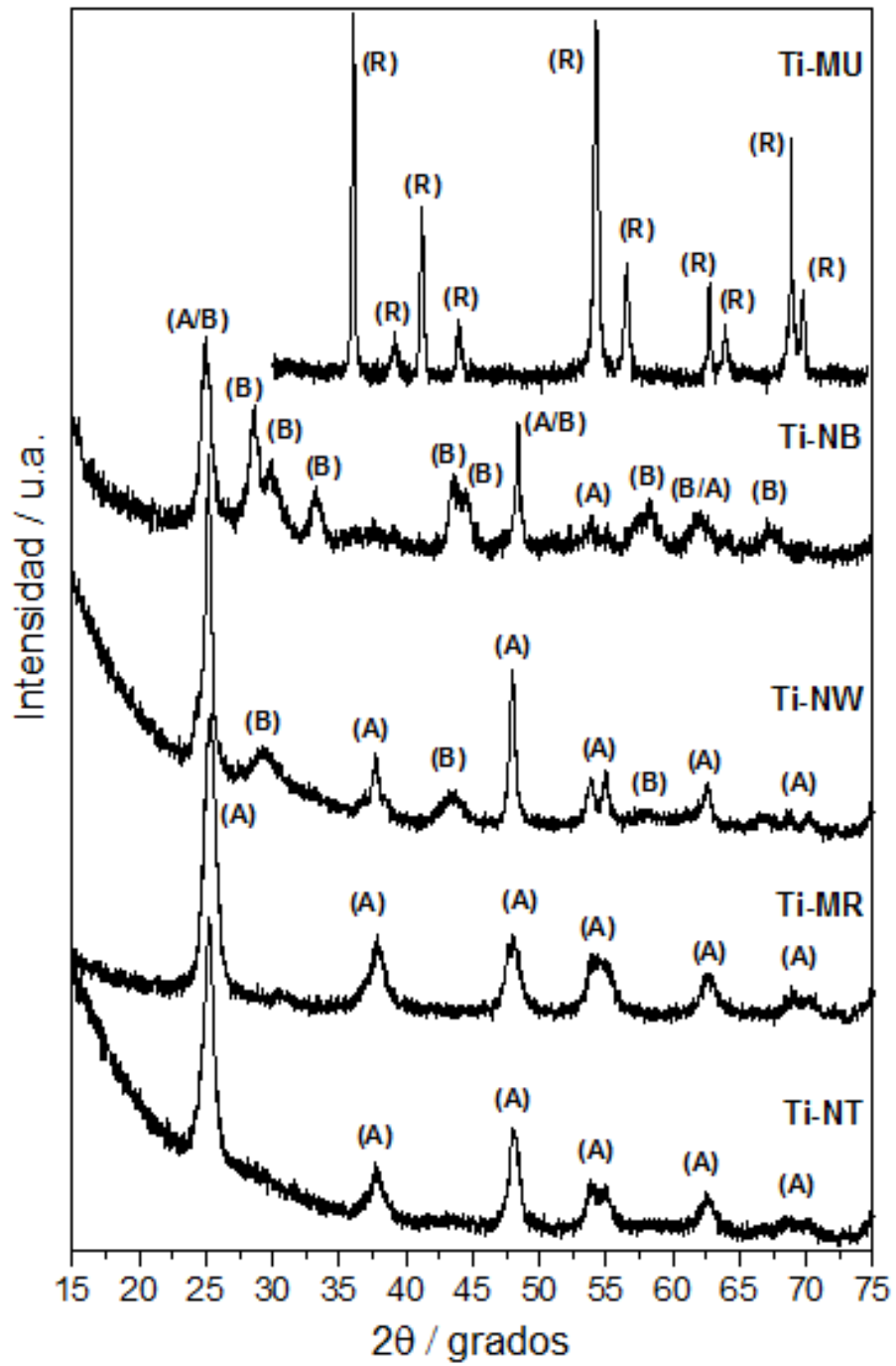


Figura 3.1. Patrones de XRD de los soportes de TiO₂ preparados en este trabajo. (A) Anatasa, (B) TiO₂(B) y (R) Rutilo.

En la muestra que corresponde a las microbarras de titanía aparece una señal a aproximadamente 31° que puede corresponder a una traza de brookita. El patrón de XRD de los nanocables de titanía muestra, además de anatasa, la presencia de la fase TiO₂(B) con un tamaño promedio de partícula de aproximadamente 20 nm. La misma mezcla se observó en el patrón de difracción de XRD de las nanocintas de titanía, siendo en este caso el polimorfo de TiO₂(B) el dominante con un tamaño de partícula de aproximadamente 21 nm. La existencia del polimorfo de TiO₂(B) en estas muestras también está en concordancia con trabajos realizados por otros investigadores que utilizaron métodos de preparación hidrotérmal similares [46-47]. El patrón de XRD de los erizos de titanía muestra claramente picos que corresponden únicamente a la fase rutilo con un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 27 nm. Los mismos resultados se obtuvieron a partir de la espectroscopia Raman (Figura 3.2a), la cual no está limitada por la cristalinidad como ocurre con XRD.

Puesto que es difícil obtener una estimación confiable de la cantidad de los diferentes polimorfos de TiO₂ presentes en las muestras a partir de los datos de XRD cuando la anatasa se encuentra en cantidades bajas en las mezclas de anatasa-TiO₂(B), se ha utilizado la ecuación de Beuvier para obtener una estimación de la cantidad de cada polimorfo a partir de los espectros de Raman [52]. La ecuación de Beuvier es experimental y establece que %anatasa = $y / (6.2 - 5.2y)$, donde $y = I_A / (I_A + I_B)$, siendo I_A y I_B las intensidades integradas de los picos principales de anatasa y TiO₂(B), respectivamente. La cantidad de cada fase es aproximadamente anatasa:TiO₂(B) = 3:1 para los nanocables de titanía y anatasa:TiO₂(B) = 1:9 para las nanocintas de titanía (Tabla 3.2). Como se esperaba, prácticamente se obtuvieron los mismos espectros después de la deposición de las nanopartículas preformadas Au_{0.75}Cu_{0.25} (Figura 3.2b), con excepción de un ligero desplazamiento de las bandas correspondientes a la anatasa, aspecto que ya se ha reportado en la literatura que ocurre cuando se soportan nanopartículas de Au sobre anatasa [34].

Tabla 3.2. Estructura cristalina, dimensiones, área superficial y banda de ancho prohibida de las nanoformas de titania y dimensiones de las nanopartículas de AuCu en los fotocatalizadores de AuCu/TiO₂.

Muestra	Dimensiones de TiO ₂ ^a	Estructura cristalina ^b	Área superficial (m ² g ⁻¹) ^c	AuCu ϕ (nm) ^d	Banda prohibida (eV) ^e
AuCu/Ti-NT	L=0.1-1 μ m ϕ =10 nm	Anatasa	274	5.0 \pm 0.4	3.32
AuCu/Ti-NB	L=0.5-2 μ m W=20-100 nm	Anatasa (9) TiO ₂ (B) (91)	35	5.0 \pm 0.3	3.31
AuCu/Ti-NW	L=0.1-10 μ m ϕ <10 nm	Anatasa (75) TiO ₂ (B) (25)	250	4.9 \pm 0.3	3.34
AuCu/Ti-MU	L=2-10 μ m ϕ =20-50 nm	Rutilo	40	4.6 \pm 0.6	3.06
AuCu/Ti-MR	L=1-20 μ m ϕ =1-5 μ m	Anatasa	61	5.8 \pm 0.5	3.27

^amedido con SEM; ^bmedido con XRD y espectroscopia de Raman (entre paréntesis se indica la cantidad relativa de cada fase determinada por la ecuación de Beuvier); ^cObtenido por el método BET; ^dmedido con TEM; ^eObtenido por el método de Tauc a partir de mediciones con UV-Vis.

La morfología de los soportes de TiO₂ fue confirmada por microscopía electrónica. La Figura 3.3 muestra imágenes representativas de SEM con diferentes aumentos y las dimensiones promedio de cada muestra se compilan en la Tabla 3.2. Los erizos de titania mostraron una morfología esférica con partículas que varían desde aproximadamente 5 hasta 20 μ m de diámetro. Dentro de estas partículas, los cristales de rutilo estaban perfectamente alineados radialmente (Figura 3.3a) y medían entre 20 y 50 nm de diámetro (Figura 3.3b). En la muestra de Ti-NB (Figuras 3.3c y 3.3d) puede observarse claramente que las nanocintas de titania son partículas individuales. Su morfología era muy homogénea y el ancho de las

partículas era de aproximadamente 20-100 nm y su longitud oscilaba principalmente entre 0,5 y 2 μm . La muestra Ti-NW corresponde a una morfología de nanocables de TiO₂ enredados con un diámetro inferior a 10 nm. La longitud de los nanocables varió desde aproximadamente 0,1 hasta 10 μm (Figuras 3.3e y 3.3f). Esta morfología está de acuerdo con las áreas superficiales exhibidas por las muestras Ti-NB y Ti-NW, que fueron 35 y 250 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectivamente (Tabla 3.2).

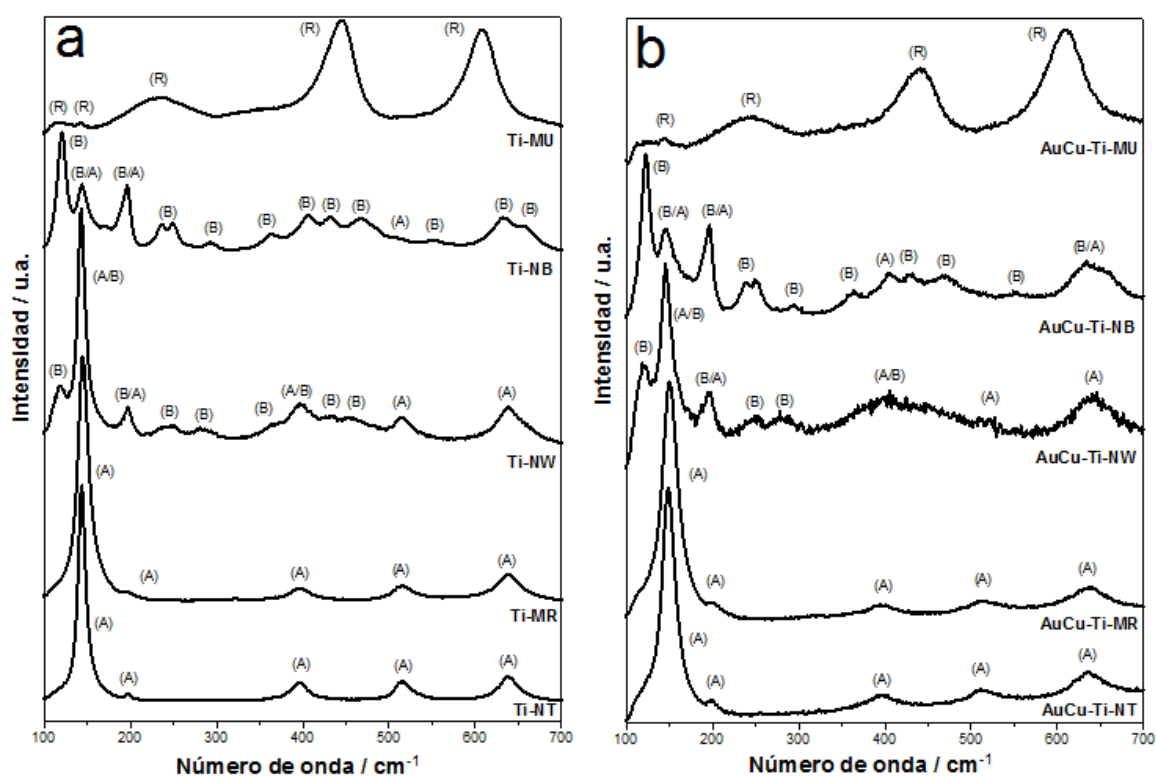
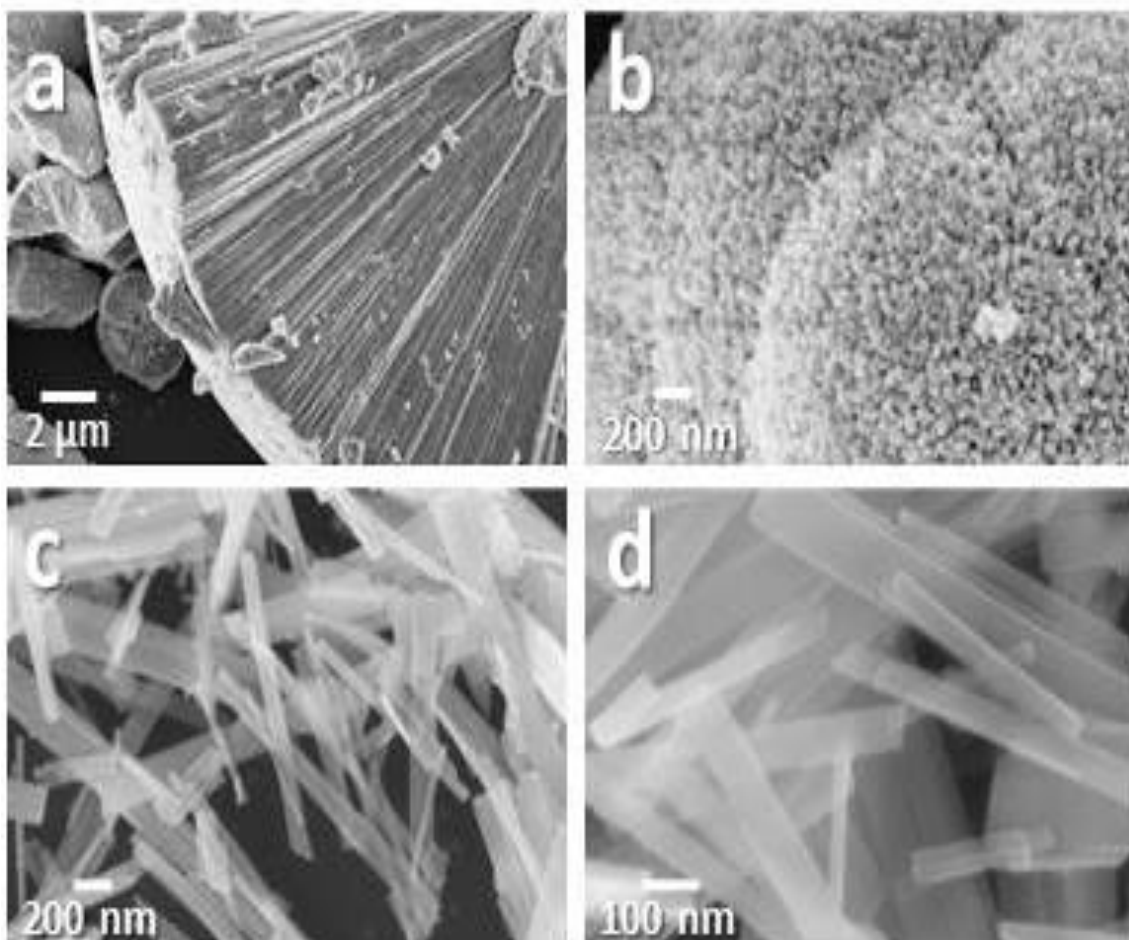


Figura 3.2. Espectros Raman de (a) los soportes de TiO₂ y (b) los fotocatalizadores de AuCu/TiO₂ preparados en este trabajo. (A) Anatasa, (B) TiO₂(B) y (R) Rutilo.

La Figura 3.3g corresponde a una imagen de bajos aumentos de la muestra de Ti-MR, la cual estaba constituida por microbarras de TiO₂ bien definidas de aproximadamente 1-20 μm de longitud y con un diámetro de entre 1 a 5 μm . El área superficial de la muestra de Ti-MR fue de 61 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (Tabla 3.2), la cual resultó

ser más alta de lo esperado si se tiene en cuenta las dimensiones de las microbarras; sin embargo, como se muestra en la Figura 3.3h, la superficie de las microbarras no eran lisas, sino que estaban decoradas con partículas de TiO₂ más pequeñas, lo que explica la mayor área superficial. Las Figuras 3.3i y 3.3j corresponden a la muestra Ti-NT y muestran una morfología enmarañada de nanotubos de TiO₂. Exhibían un diámetro bastante homogéneo de aproximadamente 10 nm y longitudes entre 100 nm y 1 μm. El área superficial medida fue de 274 m² g⁻¹ (Tabla 3.2).



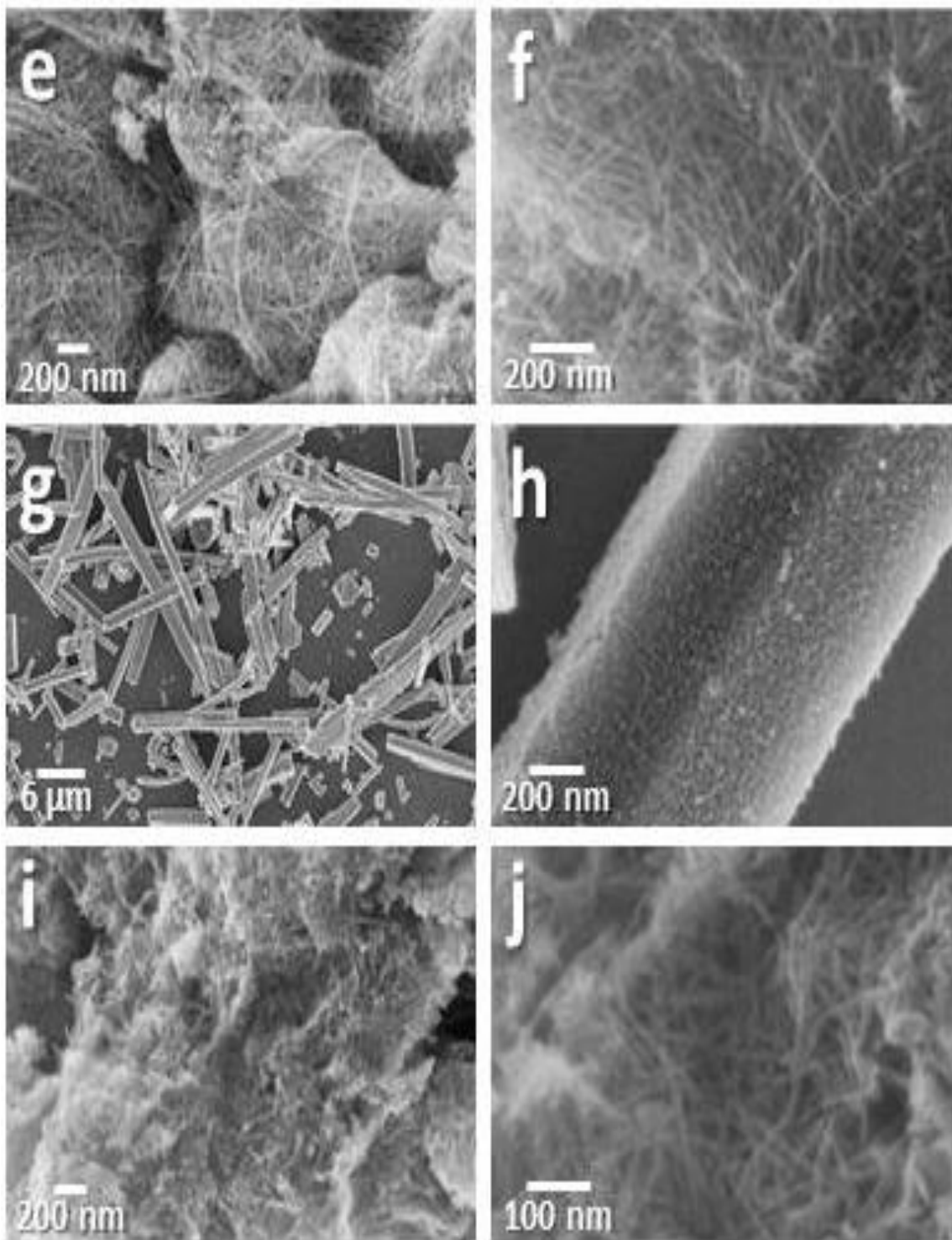


Figura 3.3. Imágenes SEM de los soportes de TiO_2 preparados en este trabajo: Ti-MU (a, b), Ti-NB (c, d), Ti-NW (e, f), Ti-MR (g, h) y Ti-NT (i, j).

Las nanoformas de titania se decoraron con nanopartículas preformadas de Au_{0.75}Cu_{0.25} tal como se explica en la sección experimental y los fotocatalizadores AuCu/TiO₂ que se prepararon fueron caracterizados por SEM y HRTEM. Dado el pequeño tamaño de las nanopartículas metálicas de AuCu, su análisis detallado por SEM no fue posible. A pesar de que no fue posible determinar con precisión el tamaño de las nanopartículas metálicas utilizando SEM, si fue útil para estudiar la dispersión de las nanopartículas metálicas en los soportes de titania.

Como ejemplo, la Figura 3.4 muestra imágenes SEM representativas de la muestra de AuCu/Ti-MR. La Figura 3.4a muestra un área específica de una microbarra, la cual corresponde al rectángulo que se muestra en el recuadro de la Figura 3.4b y que se obtuvo usando electrones secundarios, mientras que la Figura 3.4b corresponde exactamente a la misma área pero obtenida usando electrones retrodispersados. Las nanopartículas metálicas de AuCu pudieron identificarse fácilmente como puntos brillantes en la imagen con respecto al soporte de TiO₂, puesto que los electrones retrodispersados son más sensibles a las diferencias en el peso atómico de los elementos presentes en la muestra. Esto es exactamente lo que se ve en la Figura 3.4b, donde algunas de las nanopartículas metálicas están indicadas dentro de los círculos blancos. También se observó una buena dispersión de las nanopartículas metálicas en el soporte de titania en las otras muestras de AuCu/TiO₂, lo que significa que el método de impregnación utilizado en la preparación de los fotocatalizadores decorados con nanopartículas metálicas de AuCu dio lugar a una buena dispersión de las mismas.

Se realizó una caracterización microestructural completa de los fotocatalizadores de AuCu/TiO₂ mediante HRTEM. Las figuras 3.5a y 3.5b muestran imágenes representativas de la parte exterior de los erizos en la muestra AuCu/Ti-MU. Los erizos son de naturaleza cristalina y sus planos correspondieron a la fase rutilo, tal como se determinó a partir de los resultados de XRD y Raman. La superficie de los cristales de rutilo presentó principalmente los planos {110} a 3,2 Å (Figura

3.5a). Las nanopartículas metálicas, las cuales aparecen más oscuras en las imágenes debido a que mostraron una fuerte difracción de electrones, exhibieron los planos correspondientes a la aleación de AuCu (Figura 3.5b). Eran redondas y su tamaño estaba en el rango de 4-5 nm (Tabla 3.2), lo cual está en concordancia con el crecimiento en tamaño que se esperaba después de la calcinación a 573 K [43].

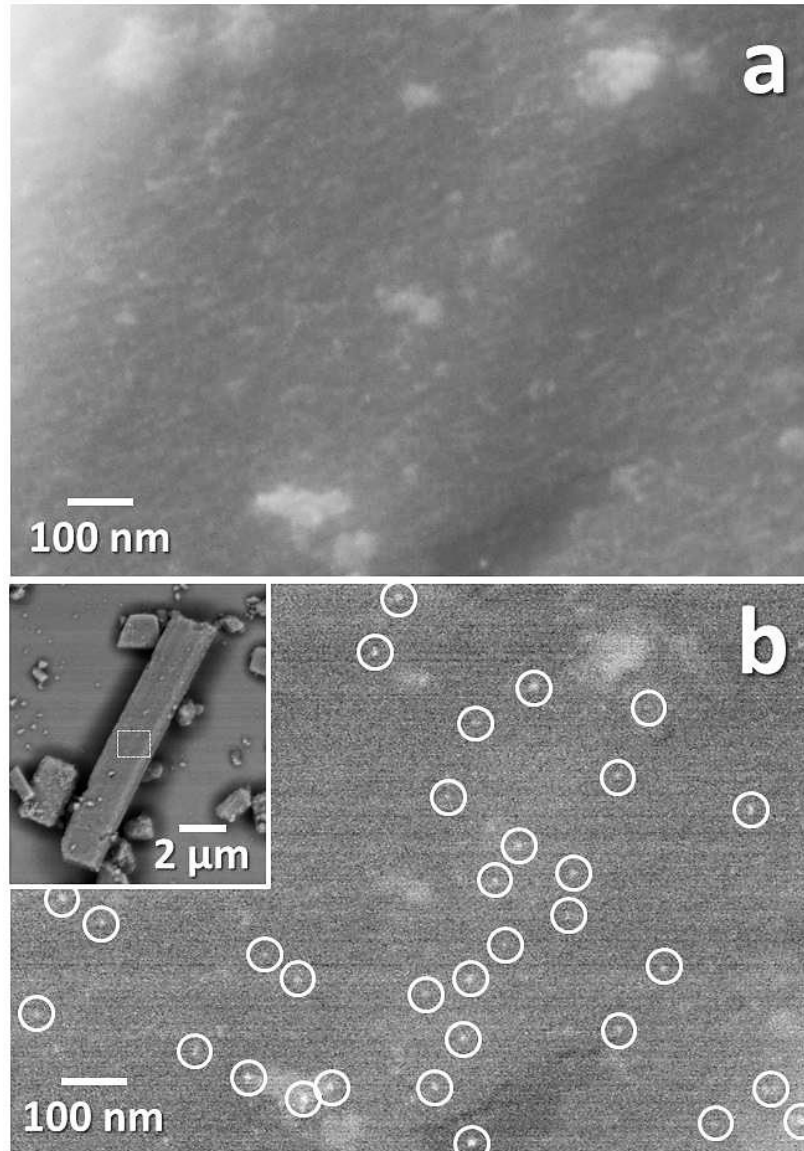
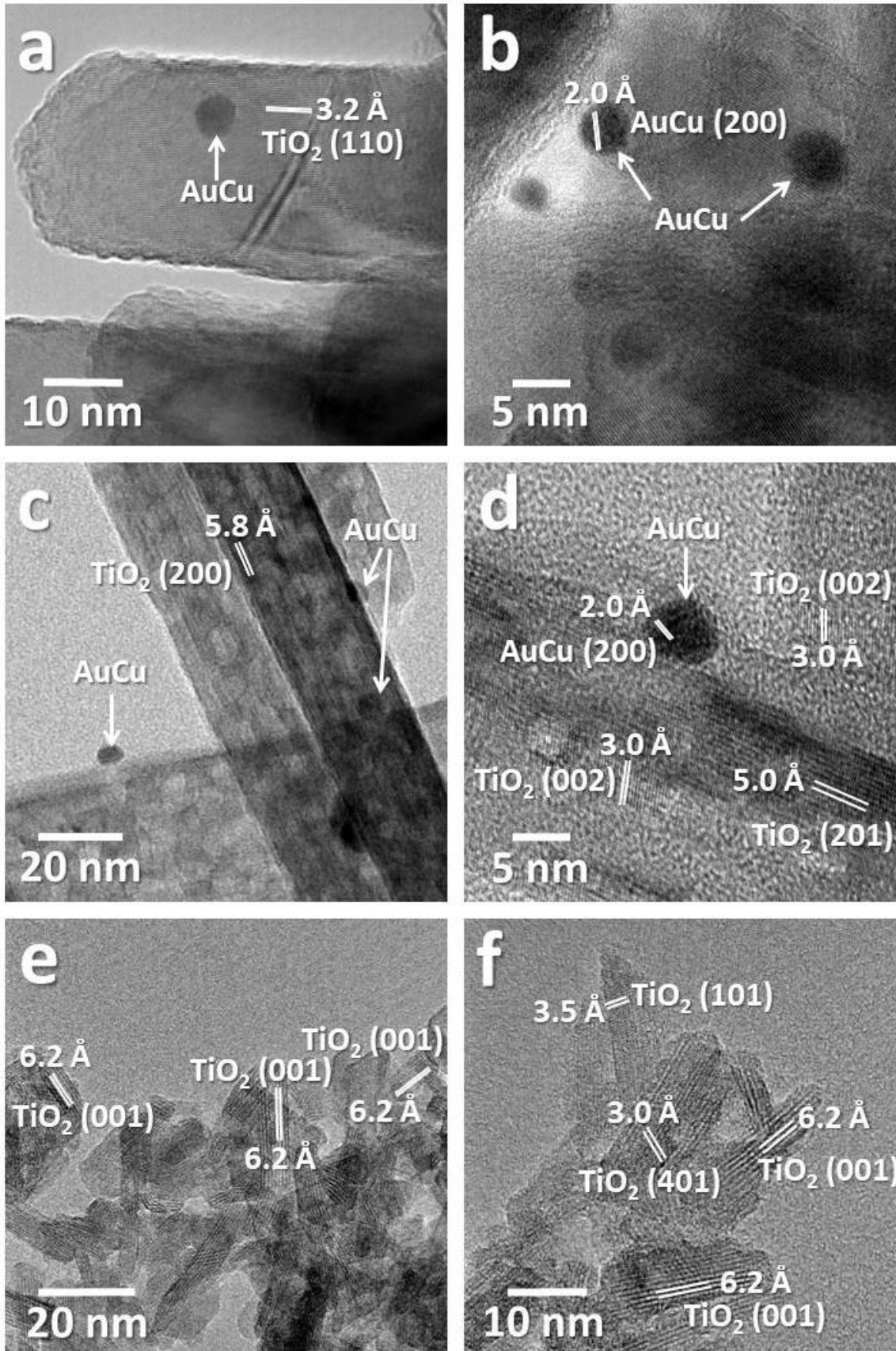


Figura 3.4. Imágenes SEM de un área específica de una microbarra de TiO₂ de la muestra AuCu/Ti-MR (ver recuadro en b) obtenidas con electrones secundarios (a) y electrones retrodispersados (b). Las nanopartículas de AuCu se indican mediante círculos blancos en (b).



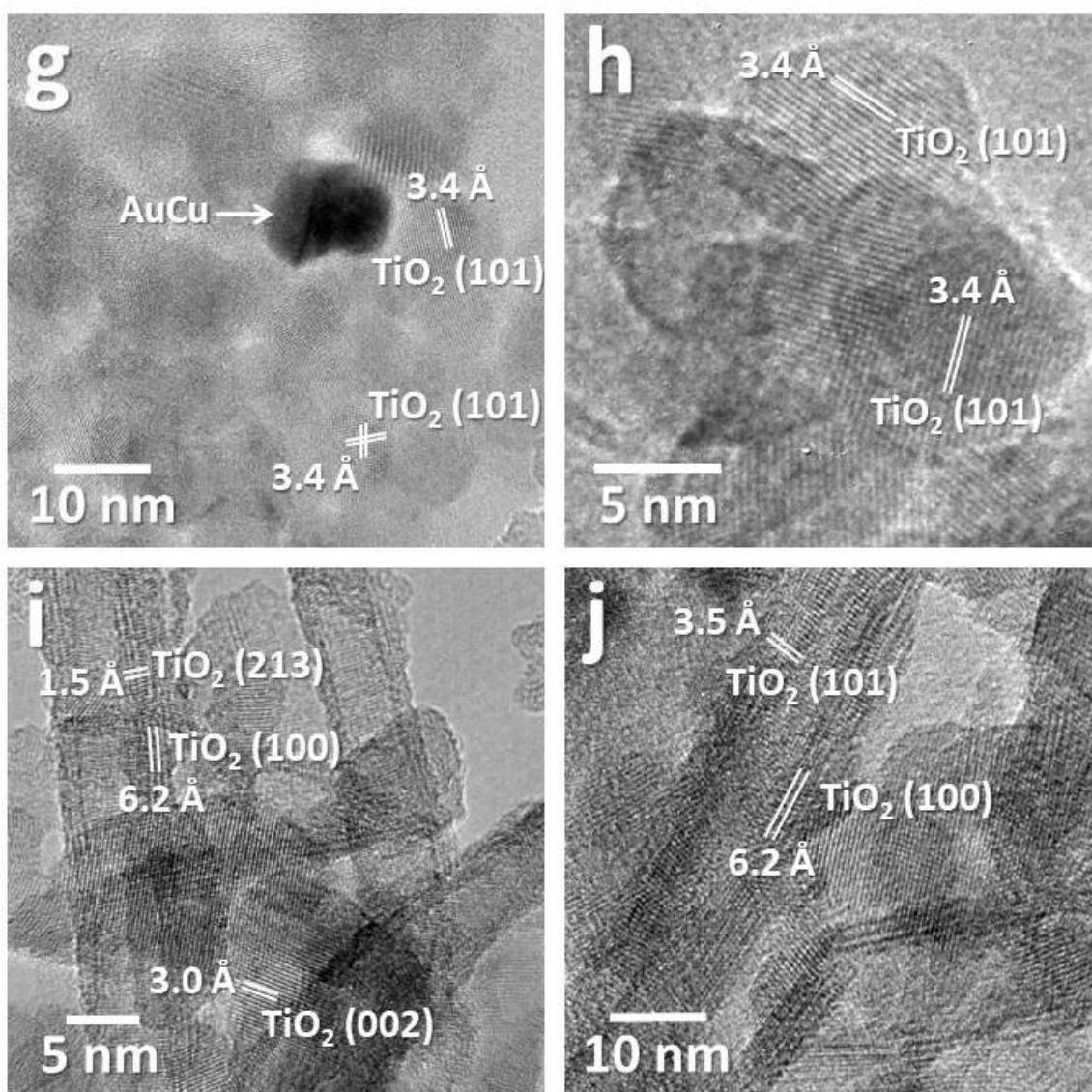


Figura 3.5. Imágenes HRTEM de los fotocatalizadores AuCu/Ti-MU (a,b), AuCu/Ti-NB (c,d), AuCu/Ti-NW (e,f), AuCu/Ti-MR (g,h) and AuCu/Ti-NT (i,j).

La microestructura de las nanocintas de titania también fue totalmente cristalina y su superficie expuso, casi exclusivamente, planos {200} a 5,8 Å del polimorfo TiO₂ (B) (Figura 3.5c). Las imágenes HRTEM también mostraron abundantes cavidades dentro de las nanocintas en forma de áreas con menos contraste, como se ha descrito en otros trabajos de investigación [53]. Las nanocintas de titania

aparecieron decoradas con nanopartículas metálicas de AuCu con forma redonda y mostrando además una buena dispersión y una distribución de tamaño centrada en aproximadamente 5 nm (Figuras 3.5c y 3.5d).

Los nanocables de titania también eran perfectamente cristalinos (Figuras 3.5e y 3.5f) y los planos principales expuestos en la superficie pertenecían a la familia {001} a 6,2 Å del polimorfo de TiO₂(B) [54]. No se pudo utilizar HRTEM para analizar la microestructura de las microbarras de titania pertenecientes a la muestra Ti-MR debido a que su grosor excedía el permitido para que los electrones se transmitieran a través de la muestra. No obstante, se tomaron imágenes de HRTEM de las esquinas de los microbarras de titania, identificando de esta manera la presencia de nanopartículas de titania que solo medían entre 4 y 6 nm, lo cual confirmó lo que previamente se había observado con SEM. Las distancias interplanares observadas de 3,4 Å se corresponden con los planos cristalográficos (101) de la anatasa (Figuras 3.5g y 3.5h).

Finalmente, también se confirmó por HRTEM la estructura de los nanotubos de titania correspondientes a la muestra AuCu/Ti-NT (Figuras 3.5h y 3.5i). En las imágenes se observa que los nanotubos muestran planos bien definidos en sus extremos, mientras que en su parte central se aprecia un área clara, lo cual denota la existencia de una estructura hueca. Los nanotubos estaban alineados paralelos a los planos cristalográficos (100) de la anatasa con una distancia interplanar de 6,2 Å. El tamaño de las nanopartículas metálicas de AuCu fue similar al que se observó en las otras muestras (Tabla 3.2) en concordancia con el método de preparación que utiliza nanopartículas preformadas de Au_{0.75}Cu_{0.25}.

La superficie de los fotocatalizadores de AuCu/TiO₂ se examinó mediante XPS. Además de carbono, las únicas señales detectadas provinieron del soporte de TiO₂ y las nanopartículas de AuCu. En todos los casos no se observaron señales de sodio y azufre, lo que indicó que las superficies de los fotocatalizadores no estaban contaminadas con sodio residual del NaOH utilizado durante los tratamientos hidrotermales ni tampoco con azufre que pudiera provenir de las capas de tiolato de las nanopartículas preformadas de Au_{0.75}Cu_{0.25}. Lo anterior es

importante ya que los fragmentos orgánicos en la superficie de los fotocatalizadores de titania pueden actuar como centros de recombinación de electrones y huecos [55]. La región Ti 2p perteneciente a cada fotocatalizador se muestra en la Figura 3.6. En todos los casos, los espectros presentaron señales a $458,5 \pm 0,2$ eV (Ti 2p_{3/2}) y $464,2 \pm 0,2$ eV (Ti 2p_{1/2}) características del Ti⁴⁺ de la estructura del TiO₂

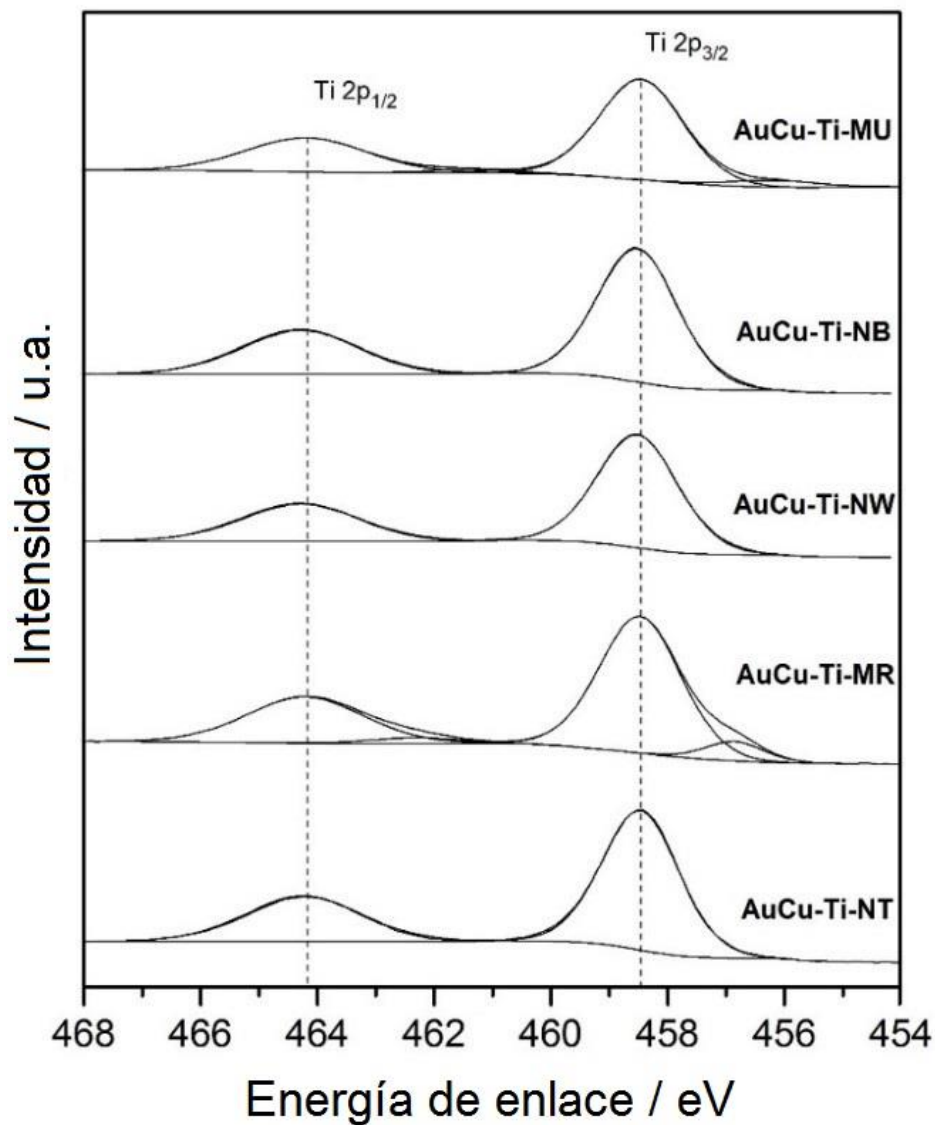


Figura 3.6. Espectros Ti 2p de XPS obtenidos para los fotocatalizadores de AuCu/TiO₂.

En el espectro correspondiente a la muestra AuCu/Ti-MR también se observó la existencia de un doblete a 456,8 eV (Ti 2p_{3/2}) y 462,3 eV (Ti 2p_{1/2}) característico del Ti³⁺ [54,56]. Esto puede deberse a un efecto de estabilización de las vacantes de oxígeno provocado por las pequeñas nanopartículas de anatasa de entre 4 y 6 nm sobre la superficie expuesta de las microbarras (Figura 3.5h). También se detectó Ti³⁺ en el espectro de la muestra AuCu/Ti-MU pero en un grado mucho menor. La Figura 3.7 muestra los espectros de Au 4f de los fotocatalizadores de AuCu/TiO₂. En todos los casos, las energías de enlace de Au 4f_{7/2} y Au 4f_{5/2} fueron de 84.3 ± 0.1 y 87.1 ± 0.1 eV, respectivamente, lo que indicó la presencia de Au metálico en las nanopartículas de AuCu depositadas sobre las nanoformas de titania utilizadas como soporte. Los espectros de la región Cu 2p (Figura 3.8) fueron bastante ruidosos debido a la baja concentración de Cu en las nanopartículas preformadas. No obstante, la ausencia de satélites y el hecho de que las energías de enlace de Cu 2p_{3/2} y Cu 2p_{1/2} fueran de aproximadamente 932,3 y 952,4 eV, respectivamente, determinó claramente la presencia de cobre en estado metálico en la aleación AuCu [57].

La Figura 3.9 muestra los espectros de absorción UV-Vis de las nanoformas de titania utilizadas como soportes (Figura 3.9a) y de los fotocatalizadores de AuCu/TiO₂ (Figura 3.9b). La intensa absorción mostrada a aproximadamente 300-400 nm es característica de la transición O 2p-Ti 3d (de la banda de valencia a la banda de conducción) del TiO₂. La Tabla 3.2 recopila las energías de banda prohibida para cada una de las nanoformas de titania cuyos valores se obtuvieron a partir del método gráfico de Tauc. La energía del ancho de la banda prohibida para los erizos de titania fue de 3,06 eV, la cual fue mucho menor que la de las otras nanoformas puesto que los erizos de titania estaban compuestos exclusivamente por rutilo, el cual presenta una energía de banda prohibida más baja [9]. La energía de banda prohibida del TiO₂(B) es aproximadamente 0,1 eV más baja que la de la anatasa [58], lo cual explica la ligera menor energía de banda prohibida obtenida para la muestra Ti-NB comparada con la de Ti-NT y Ti-NW (3,31 vs. 3,32 – 3,34 eV).

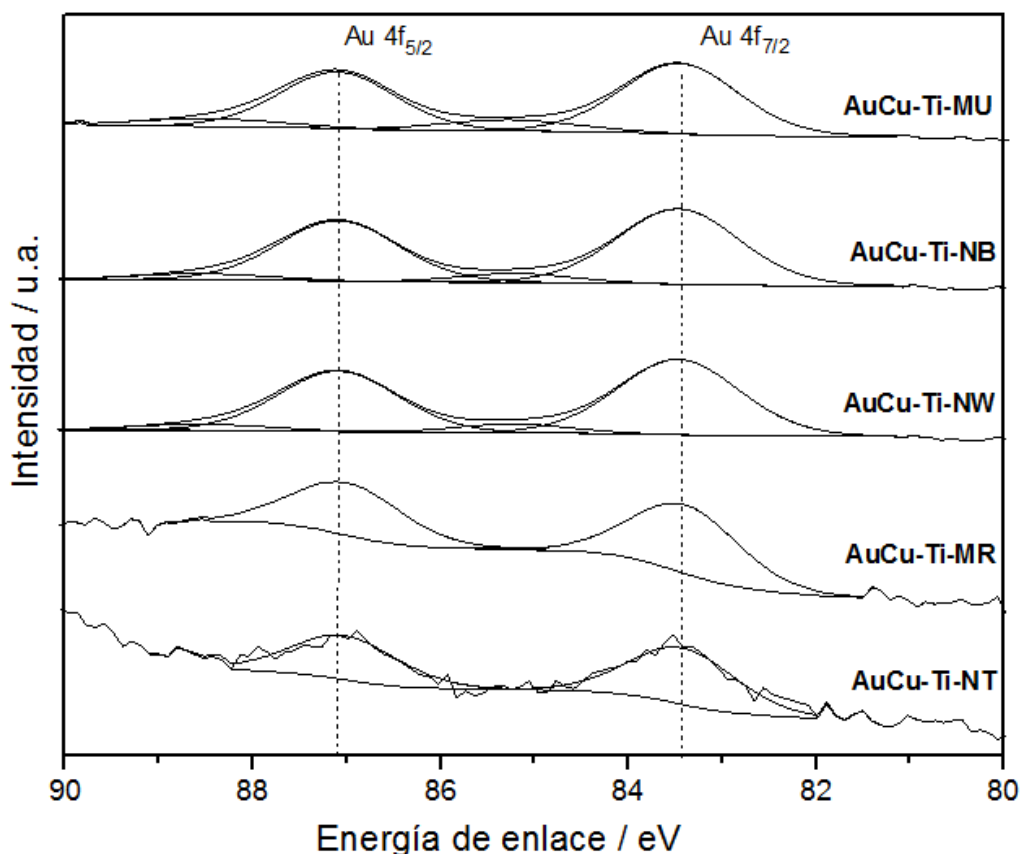


Figura 3.7. Espectros Au 4f de XPS obtenidos para los fotocatalizadores de AuCu/TiO₂.

En contraste, las microbarras de titania, las cuales estaban constituidas exclusivamente por anatasa, mostraron un desplazamiento hacia el rojo del borde de absorción con respecto a las otras nanoformas de titania que contenían anatasa, lo que dio como resultado una baja energía de banda prohibida de 3,27 eV. Esto podría explicarse por la presencia de pequeñas nanopartículas de anatasa de 4-6 nm que decoran las microbarras de titania, como se muestra en las imágenes HRTEM (Figura 3.5h), ya que se ha descrito que existe una dependencia del tamaño de la partícula de anatasa con sus propiedades ópticas; cuanto menor sea el tamaño de partícula, menor será el espacio entre bandas de la anatasa hasta alcanzar el radio de Bohr [59]. Las energías de banda prohibida

de las nanoformas de titania permanecieron inalteradas después de la deposición de las nanopartículas metálicas preformadas de Au_{0.75}Cu_{0.25} (Figura 3.9b), lo cual está en concordancia con estudios similares sobre fotocatalizadores de Au/TiO₂ [34]. Después de analizar los soportes que tenían depositadas las nanopartículas metálicas preformadas, se observó la aparición de una nueva banda de absorción en el rango de 500 a 650 nm, la cual fue debida a la resonancia del plasmón superficial de las nanopartículas de AuCu. La banda era bastante ancha, lo cual coincide con lo reportado en la literatura científica para el caso de nanopartículas de AuCu de 4 a 6 nanómetros [36]. En todas las muestras, a excepción de la muestra AuCu/Ti-MR, la banda correspondiente al plasmón superficial coincidió con un valor de 555 ± 3 nm, lo cual confirmó que los fotocatalizadores contenían nanopartículas metálicas de AuCu de tamaño similar, en concordancia con las mediciones de HRTEM (Tabla 3.2).

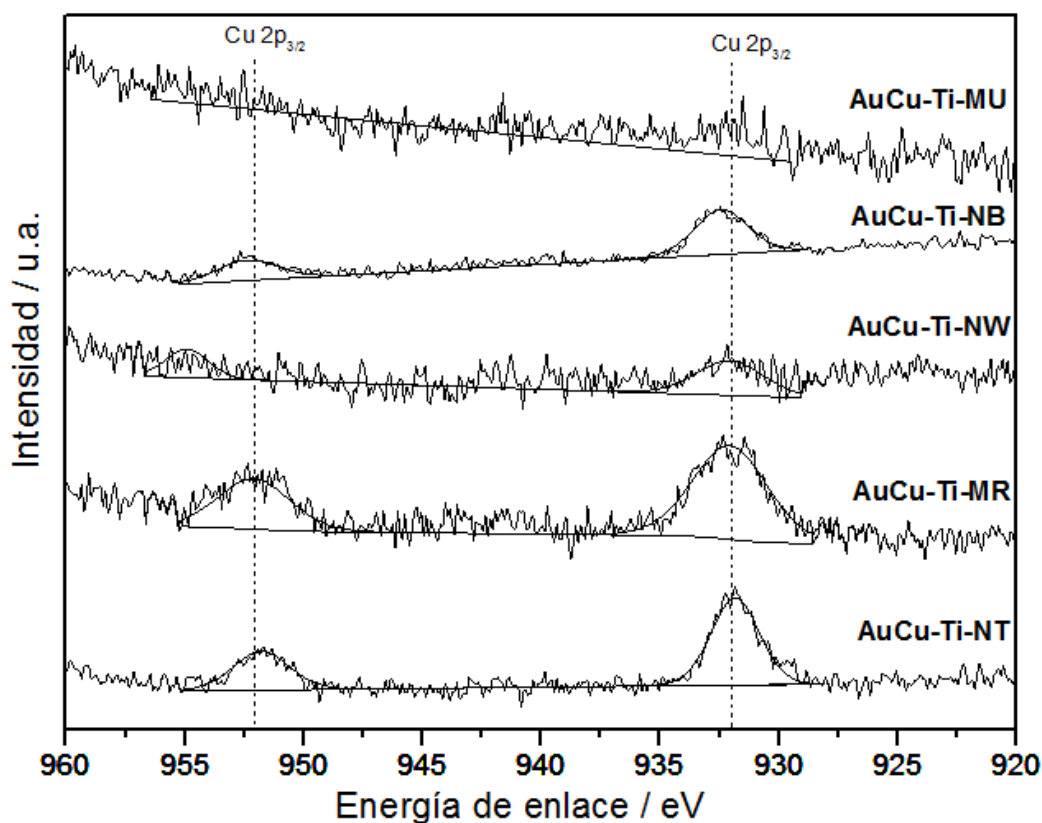


Figura 3.8. Espectros Cu 2p de XPS obtenidos para los fotocatalizadores de AuCu/TiO₂.

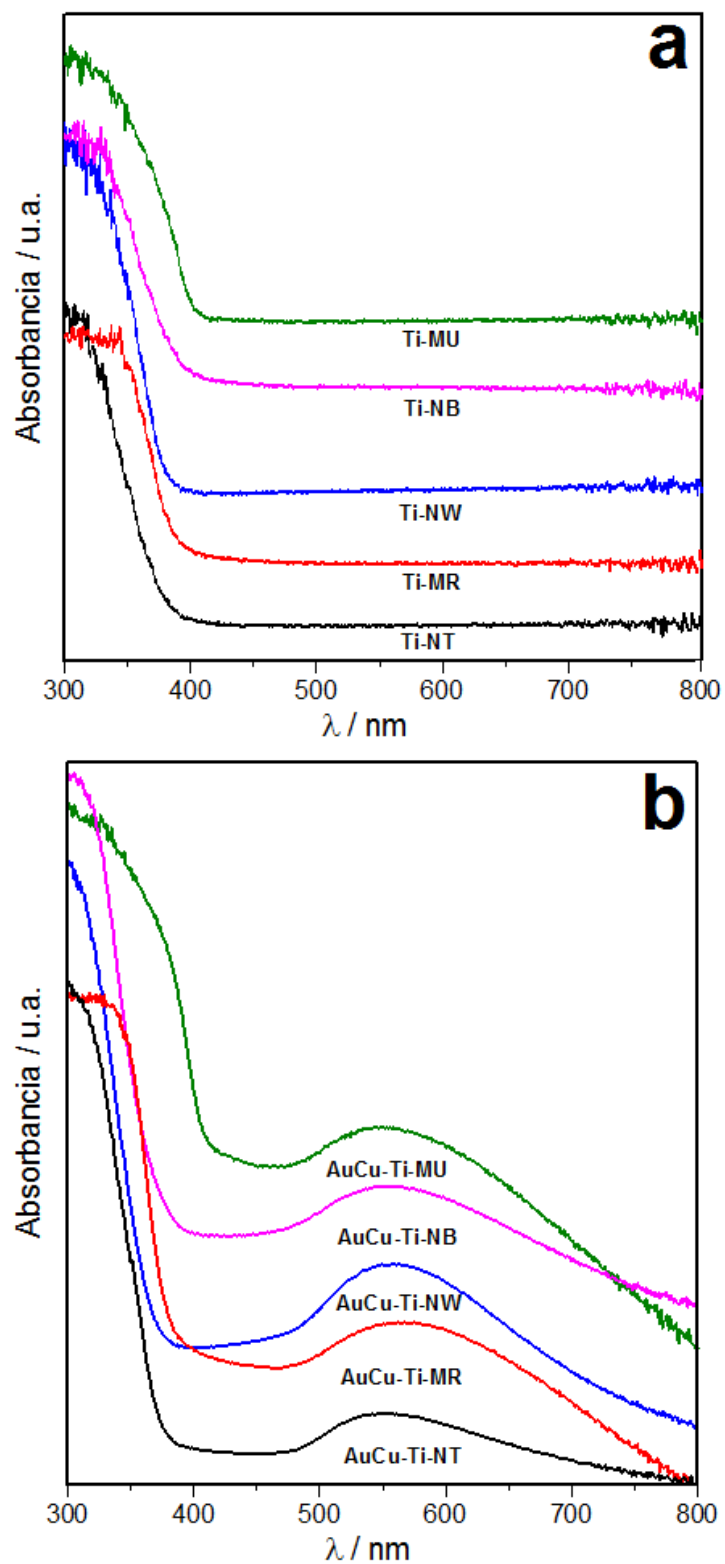


Figura 3.9. Espectros UV-Vis que se obtuvieron utilizando los soportes de (a) las nanoformas de titania y (b) los fotocatalizadores de AuCu/TiO₂.

Sin embargo, el fotocatalizador AuCu/Ti-MR exhibió una banda de plasmón superficial a una longitud de onda más alta, 567 nm, lo cual indicó la presencia de nanopartículas metálicas de AuCu más grandes. Esto también está coincide con los resultados obtenidos con HRTEM, donde se observó un tamaño promedio de nanopartícula de AuCu superior al de las otras muestras (5,8 frente a 4,6-5,0 nm, respectivamente).

3.3.2 COMPORTAMIENTO FOTOCATALÍTICO

Los experimentos fotocatalíticos pueden verse enormemente afectados por la transferencia de masa y las limitaciones en el suministro de fotones [60]. Por esta razón, es muy importante la realización de experimentos preliminares para poder definir las condiciones experimentales que permitan comparar adecuadamente la eficiencia fotocatalítica entre diferentes muestras. Lo anterior es particularmente importante cuando se calculan las eficiencias cuánticas aparentes [61-62]. Se realizó un primer conjunto de experimentos para estudiar las limitaciones que existen en la transferencia de fotones en el fotorreactor tubular utilizado en este trabajo de investigación. Para ello, se consideró un valor de tiempo de contacto fijo de aprox. 0,14 s y se varió la cantidad de fotocatalizador empleado en la reacción fotocatalítica, la cual estaba bajo una irradiación constante de 82 mW cm⁻². Como ejemplo representativo, la Figura 10 muestra las velocidades de fotoproducción de hidrógeno normalizadas ($\mu\text{mol}_{\text{H}_2} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{min}^{-1}$) correspondientes a la muestra Ti-MR.

Se observa claramente que la cantidad óptima de catalizador a utilizar se encuentra entre 1 y 1,5 mg y que una mayor cantidad de fotocatalizador provocó una disminución en las velocidades de fotoproducción de hidrógeno normalizadas. Se obtuvieron resultados similares para las otras nanoformas de titania y para las muestras de AuCu/TiO₂. Por otro lado, a una carga de fotocatalizador dada, el tiempo de contacto se varió entre 0,07 y 0,28 s y no se observaron limitaciones en la transferencia de masa.

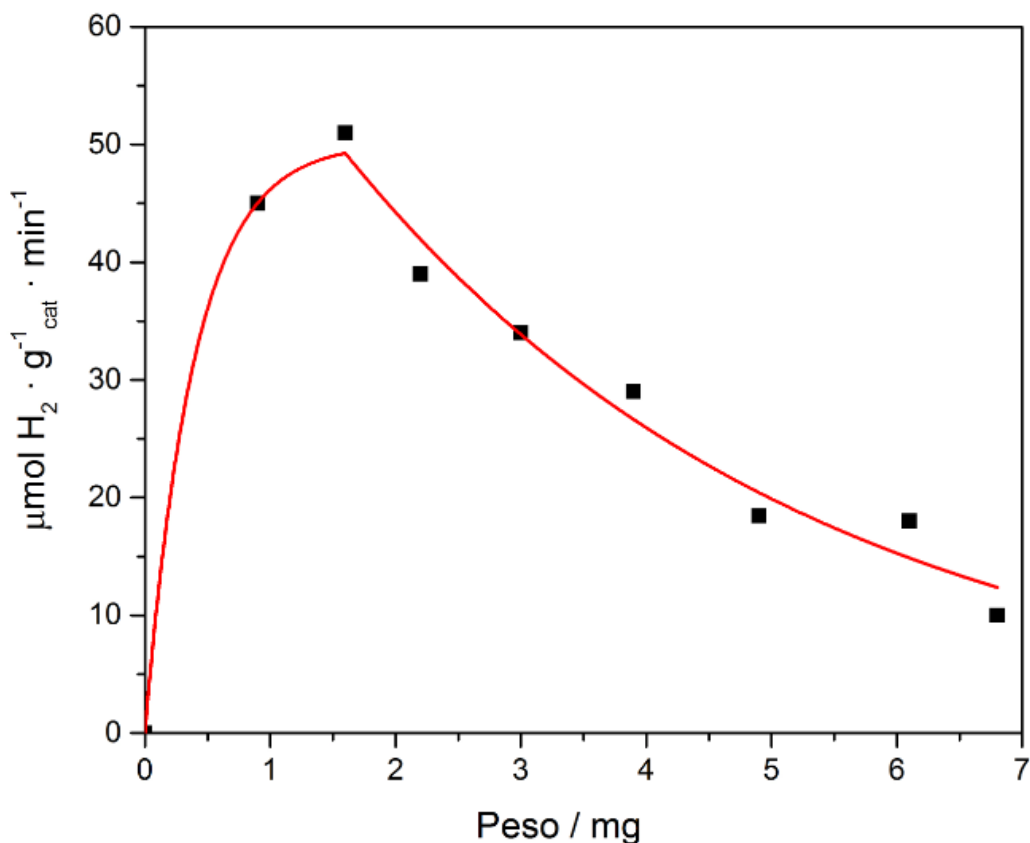
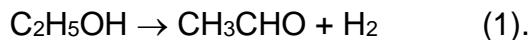


Figura 3.10. Velocidades de fotoproducción de hidrógeno obtenidas para la muestra Ti-MR a temperatura ambiente y presión atmosférica en un fotorreactor tubular de vidrio que operaba en condiciones dinámicas. EtOH:H₂O = 1:9 (molar), GHSV = 26000 h⁻¹, 82 mW cm⁻².

Tanto los soportes de las nanoformas de titania como la titania comercial P25 que se prepararon y después se decoraron con nanopartículas preformadas de Au-Cu se probaron en reacción a temperatura ambiente y presión atmosférica para la fotogeneración de hidrógeno en condiciones dinámicas utilizando una mezcla gaseosa de EtOH:H₂O = 1:9 (molar) a una GHSV de 26000 h⁻¹ durante 2 h. Los únicos productos obtenidos fueron hidrógeno y acetaldehído en cantidades equimolares conforme a la reacción (1) de fotodeshidrogenación del etanol:



La Figura 3.11 muestra las velocidades de fotoproducción de hidrógeno obtenidas para cada muestra durante el tiempo de reacción. Es importante indicar que todas las muestras exhibieron una producción fotocatalítica de hidrógeno muy estable, con excepción de AuCu/Ti-NT y AuCu/Ti-P25, las cuales mostraron una desactivación progresiva. Esto podría estar relacionado con una fuerte adsorción de acetaldehído en la superficie de los fotocatalizadores, lo que a su vez podría inhibir el consumo de huecos por parte de las moléculas de etanol [63-64].

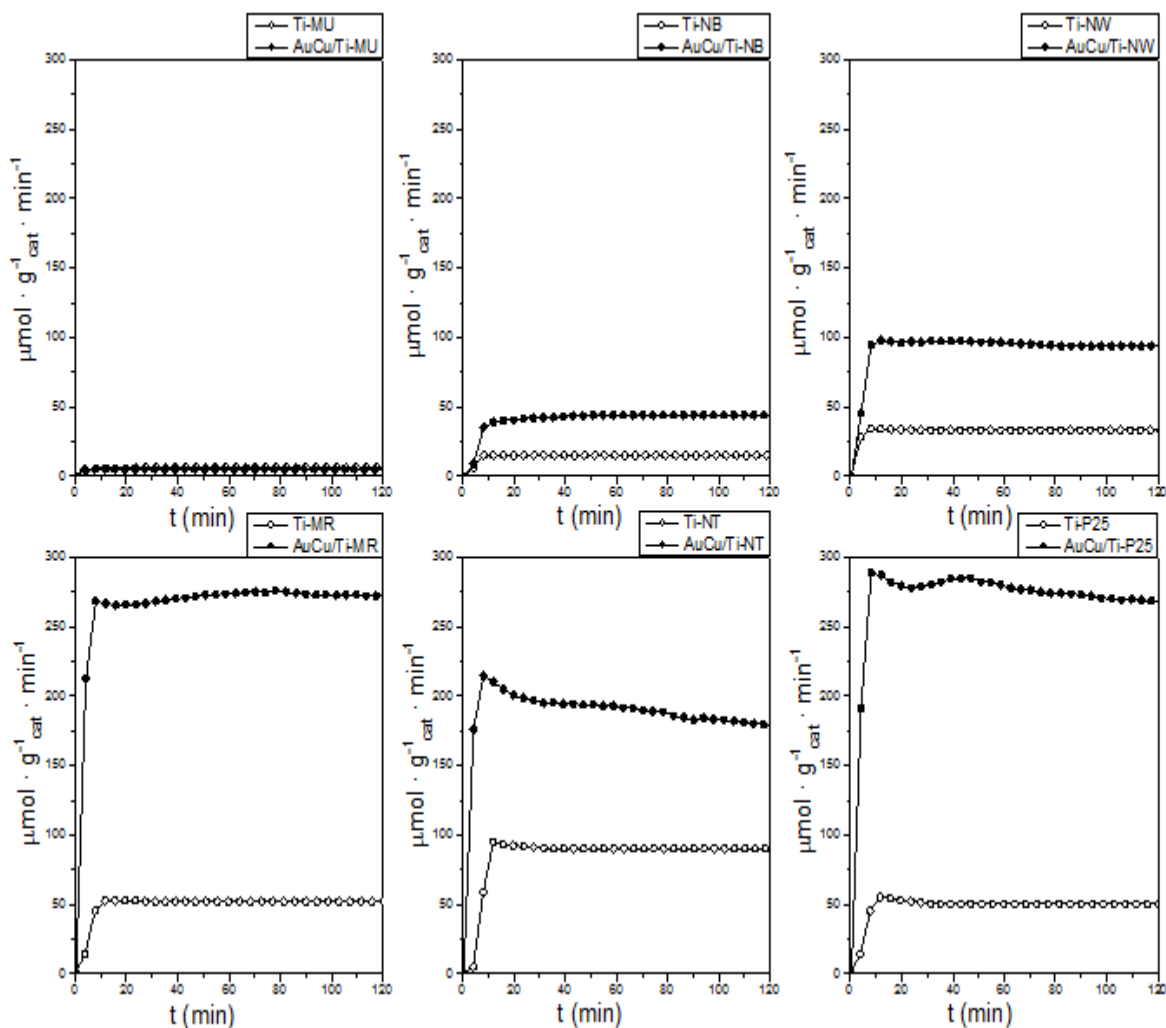


Figura 3.11. Velocidades de fotoproducción de hidrógeno obtenidas para las nanoformas de titania utilizadas como soportes, la titania comercial P25 y los fotocatalizadores de AuCu/TiO₂ durante el tiempo de reacción a temperatura ambiente y presión atmosférica en un fotorreactor de vidrio tubular que operaba en condiciones dinámicas. EtOH:H₂O = 1:9 (molar), GHSV = 26000 h⁻¹, 82 mW cm⁻².

La Figura 3.12 muestra las velocidades de fotoproducción de hidrógeno y los valores de eficiencia cuántica aparente (AQE) para cada muestra tras 2 h en reacción. Para las nanoformas de titania puras, las velocidades de fotogeneración del hidrógeno siguieron la tendencia Ti-NT >> Ti-MR ~ Ti-P25 > Ti-NW > Ti-NB > Ti-MU. Es interesante observar la alta fotoactividad de los nanotubos de titania, los cuales están compuestos únicamente de anatasa, en comparación con la muestra comercial de titania P25, donde la coexistencia de anatasa y rutilo ha demostrado propiedades fotocatalíticas superiores a las de las nanopartículas convencionales de anatasa pura. Esto puede deberse a un mayor número de sitios fotocatalíticos en la superficie debido a la alta área superficial que poseen los nanotubos de titania con respecto a las nanopartículas de la titania comerciales P25 (274 contra 47 m² g⁻¹, respectivamente), o a la arquitectura nanotubular, la cual se ha reportado que disminuye la velocidad de recombinación del par electrón-hueco [65].

Además, las microbarras de titania, las cuales están constituidas únicamente por anatasa, mostraron una velocidad de fotoproducción de hidrógeno similar a la de la titania comercial P25. En este caso, las áreas superficiales específicas de ambas muestras fueron similares (60 contra 47 m² g⁻¹), lo cual parece indicar que la arquitectura de las microbarras fue la responsable de la relativamente alta fotoactividad que se observó. En contraste, las nanocintas y los nanocables de titania, a pesar de su arquitectura 1D, mostraron velocidades de fotoproducción de hidrógeno más bajas. Esto puede atribuirse a la presencia de TiO₂(B), la cual se ha descrito como menos fotoactiva que la anatasa [66-67]. Los erizos de titania mostraron la velocidad de fotogeneración de hidrógeno más baja debido a la presencia de rutilo como única fase cristalina, la cual tiene la velocidad de recombinación del par electrón-hueco más alta. En este caso, la arquitectura 1D no proporcionó ventajas adicionales.

La adición de nanopartículas de AuCu provocó un aumento significativo en la fotogeneración de hidrógeno, lo cual concuerda con lo descrito en estudios previamente realizados [36,57], con excepción de la muestra Ti-MU. La

fotoactividad de las diferentes morfologías de titania decoradas con las nanopartículas de AuCu siguió la tendencia: AuCu/Ti-MR ~ AuCu/Ti-P25 > AuCu/Ti-NT > AuCu/Ti-NW > AuCu/TiNB > AuCu/Ti-MU. El aumento en la fotogeneración de hidrógeno fue particularmente significativa para las muestras AuCu/Ti-MR y AuCu/Ti-P25 con respecto a sus respectivos soportes de Ti-MR y Ti-P25 (Figura 3.10), aunque el rendimiento de AuCu/Ti-MR fue claramente superior debido a que, como se indicó anteriormente, la velocidad de fotoproducción de hidrógeno obtenida con la muestra AuCu/Ti-P25 disminuyó con el transcurso del tiempo de reacción (Figura 3.9). La eficiencia cuántica aparente (AQE) de la fotogeneración de hidrógeno se calculó utilizando la ecuación $AQE = (2n_{H_2}/n_p) \times 100$, donde n_{H_2} es el número de moléculas de H₂ generadas y n_p el número de fotones incidentes que llegan al catalizador [68]. La máxima eficiencia cuántica aparente (3.1%) se obtuvo con la muestra AuCu/Ti-MR (Figura 3.12).

Es importante señalar que el número y la calidad de los puntos de contacto entre las nanopartículas de AuCu y los diferentes soportes de titania fueron similares debido a que, como se mencionó anteriormente, se utilizaron nanopartículas de aleación AuCu preformadas con las mismas características. Por lo tanto, es posible comparar de manera adecuada, después de decorar la superficie con las nanopartículas de AuCu, el rol que la morfología de titania desempeña en la fotoproducción de hidrógeno. Teniendo en cuenta que las velocidades de fotogeneración de hidrógeno de Ti-MR y Ti-P25 fueron muy similares (50 y 52 $\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) y que ocurrió lo mismo en el caso de las muestras AuCu/Ti-MR y AuCu/Ti-P25 (272 y 268 $\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$), es probable que la mejora del transporte de electrones entre la superficie de las microbarras de titanio y de la titania comercial P25 y las nanopartículas AuCu siga una ruta similar.

En contraste, la mejora en la fotoproducción de hidrógeno obtenida para la muestra AuCu/Ti-NT fue apenas aproximadamente el doble que el de la muestra de Ti-NT (176 contra 90 $\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$, respectivamente), lo cual podría ser una indicación de que se produce un mecanismo diferente de transporte de electrones entre la superficie de los nanotubos de titanio y las nanopartículas de AuCu con

respecto a Ti-MR y Ti-P25, a pesar que la muestra Ti-NT está compuesta solo de anatasa. Por lo tanto, se puede considerar que la arquitectura particular de las microbarras de titania desempeña un papel clave en la fotogeneración de hidrógeno.

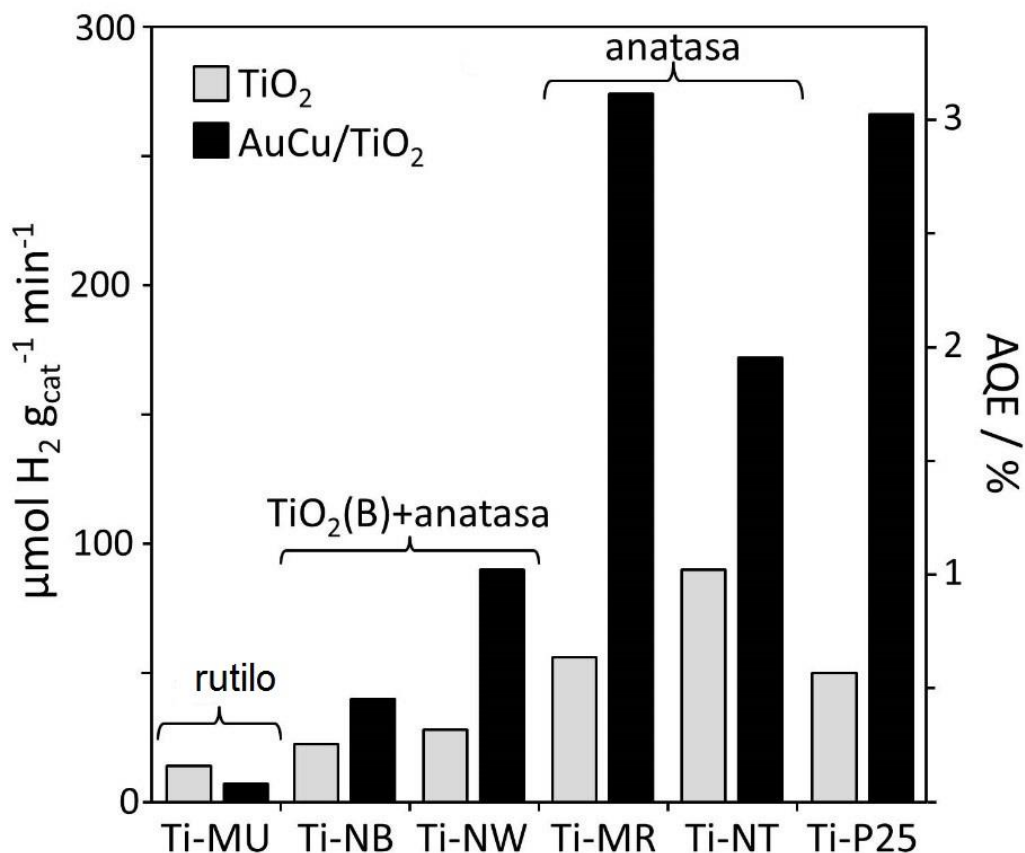


Figura 3.12. Velocidades de fotoproducción de hidrógeno y eficiencias cuánticas aparentes (AQE) obtenidas para los soportes de titania puros y los fotocatalizadores de AuCu/TiO₂ después de 2 h en reacción en un fotorreactor de vidrio tubular que operaba en condiciones dinámicas. EtOH:H₂O = 1:9 (molar), GHSV = 26000 h⁻¹, 82 mW cm⁻².

3.4. CONCLUSIONES

Se sintetizaron, caracterizaron y probaron en reacción una serie de arquitecturas de titanio 1D bien definidas (tubos, cables, barras, cintas y erizos) para producir hidrógeno a partir de mezclas en fase gas de etanol-agua bajo condiciones dinámicas y sus rendimientos fotocatalíticos se compararon con la titania comercial P25. Las velocidades de fotoproducción de hidrógeno normalizadas por peso siguieron la tendencia:

nanotubos >> microbarras ~ P25 > nanocables > nanocintas > microerizos

Los buenos resultados obtenidos con los nanotubos de titania podrían deberse a un mayor número de sitios fotocatalíticos en la superficie como consecuencia de una alta área superficial ($275 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), o por su tipo de arquitectura nanotubular, la cual ayuda a disminuir la velocidad de recombinación del par electrón-hueco. Las nanoformas cuya fase cristalina era anatasa (nanotubos y microbarras) fueron superiores a las muestras que contenían el polimorfo de TiO₂(B) (nanocables y nanocintas) y la fase rutilo (erizos). Estas estructuras de titania 1D se decoraron con la misma cantidad de nanopartículas de Au₇₅Cu₂₅ y la fotoproducción de hidrógeno mejoró considerablemente, pero en un grado diferente según la arquitectura del soporte de titania en consideración. Las velocidades de fotoproducción de hidrógeno normalizadas por peso siguieron la tendencia:

AuCu/microbarras ~ AuCu / P25 > AuCu/nanotubos >

AuCu/nanocables > AuCu/nanocintas > AuCu/microerizos

Cabe destacar la fuerte mejora en la fotogeneración de hidrógeno obtenida con las microbarras de titanio decoradas con nanopartículas de AuCu. Además, la fotoproducción de hidrógeno obtenida con esta muestra fue muy estable, mientras que la muestra de titania comercial P25 decorada con las mismas nanopartículas sufrió una desactivación progresiva durante el tiempo de reacción.

3.5 REFERENCIAS

- [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] Y. Ma, X. Wang, Y. Jia, X. Chen, H. Han, C. Li, Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9987–10043.
- [3] Slamet, D. Tristantini, Valentina, M. Ibadurrohman, Photocatalytic hydrogen production from glycerol-water mixture over Pt-N-TiO₂ nanotube photocatalyst, *Int. J. Energy Res.* 37 (2013) 1372–1381.
- [4] S. Sun, P. Gao, Y. Yang, P. Yang, Y. Chen, Y. Wang, N-Doped TiO₂ Nanobelts with Coexposed (001) and (101) Facets and Their Highly Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Production, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 18126–18131.
- [5] L.K. Preethi, R.P. Antony, T. Mathews, S.C.J. Loo, L.H. Wong, S. Dash, A.K. Tyagi, Nitrogen doped anatase-rutile heterostructured nanotubes for enhanced photocatalytic hydrogen production: Promising structure for sustainable fuel production, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 5865–5877.
- [6] 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.
- [7] B.A. Aragaw, C.J. Pan, W.N. Su, H.M. Chen, J. Rick, B.-J. Hwang, Facile one-pot controlled synthesis of Sn and C codoped single crystal TiO₂ nanowire arrays for highly efficient photoelectrochemical water splitting, *Appl. Catal. B Environ.* 163 (2015) 478–486.
- [8] J. Cai, Y. Wang, Y. Zhu, M. Wu, H. Zhang, X. Li, Z. Jiang, M. Meng, In Situ Formation of Disorder-Engineered TiO₂(B)-Anatase Heterophase Junction for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 24987–24992.
- [9] T.-D. Nguyen-Phan, S. Luo, D. Vovchok, J. Llorca, S. Sallis, S. Kattel, W. Xu, L.F.J. Piper, D.E. Polyansky, S.D. Senanayake, D.J. Stacchiola, J.A. Rodriguez, Three-dimensional ruthenium-doped TiO₂ sea urchins for enhanced visible-light-responsive H₂ production, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 15972–15979.
- [10] S. Li, G. Zhang, D. Guo, L. Yu, W. Zhang, Anodization Fabrication of Highly Ordered TiO₂ Nanotubes, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 12759–12765.
- [11] R. Liu, W.D. Yang, L.S. Qiang, J.F. Wu, Fabrication of TiO₂ nanotube arrays by electrochemical anodization in an NH₄F/H₃PO₄ electrolyte, *Thin Solid Films.* 519 (2011) 6459-6466.
- [12] B.-X. Lei, Q.-P. Luo, Z.-F. Sun, D.-B. Kuang, C.-Y. Su, Fabrication of partially crystalline TiO₂ nanotube arrays using 1, 2-propanediol electrolytes and

- application in dye-sensitized solar cells, *Adv. Powder Technol.* 24 (2013) 175–182.
- [13] H. Shin, D.K. Jeong, J. Lee, M.M. Sung, J. Kim, Formation of TiO₂ and ZrO₂ nanotubes using atomic layer deposition with ultraprecise control of the wall thickness, *Adv. Mater.* 16 (2004) 1197-1200.
- [14] V.G. Pol, Y. Langzam, A. Zaban, Application of Microwave Superheating for the Synthesis of TiO₂ Rods, *Langmuir.* 23 (2007) 11211-11216. .
- [15] Y. Yang, G. Wang, Q. Deng, D.H.L. Ng, H. Zhao, Microwave-Assisted Fabrication of Nanoparticulate TiO₂ Microspheres for Synergistic Photocatalytic Removal of Cr(VI) and Methyl Orange, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 3008–3015.
- [16] J. Liu, Y. Hu, F. Gu, C. Li, Flame Synthesis of Ball-in-Shell Structured TiO₂ Nanospheres, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 735–739.
- [17] H. Li, Z. Bian, J. Zhu, D. Zhang, G. Li, Y. Huo, H. Li, Y. Lu, Mesoporous Titania Spheres with Tunable Chamber Structure and Enhanced Photocatalytic Activity, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 8406–8407.
- [18] L. Xiang, S. Liu, J. Yin, X. Zhao, Bimetallic core/shell nanoparticle-decorated 3D urchin-like hierarchical TiO₂ nanostructures with magneto-responsive and decolorization characteristics., *Nanoscale Res. Lett.* 10 (2015) 84.
- [19] M. Fathy, H. Hamad, A.E.H. Kashyout, Influence of calcination temperatures on the formation of anatase TiO₂ nano rods with a polyol-mediated solvothermal method, *RSC Adv.* 6 (2016) 7310–7316.

- [20] L. Xiang, X. Zhao, J. Yin, B. Fan, Well-organized 3D urchin-like hierarchical TiO₂ microspheres with high photocatalytic activity, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 1436–1445.
- [21] S. Liu, J. Yu, M. Jaroniec, Tunable Photocatalytic Selectivity of Hollow TiO₂ Microspheres Composed of Anatase Polyhedra with Exposed {001} Facets, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 11914–11916.
- [22] F. Jiang, S. Zheng, L. An, H. Chen, Effect of calcination temperature on the adsorption and photocatalytic activity of hydrothermally synthesized TiO₂ nanotubes, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 7188–7194.
- [23] L.Q. Weng, S.H. Song, S. Hodgson, A. Baker, J. Yu, Synthesis and characterisation of nanotubular titanates and titania, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 1405–1409.
- [24] S. Sreekantan, L.C. Wei, Study on the formation and photocatalytic activity of titanate nanotubes synthesized via hydrothermal method, *J. Alloys Compd.* 490 (2010) 436–442.
- [25] M.A. Khan, H.T. Jung, O.B. Yang, Synthesis and Characterization of Ultrahigh Crystalline TiO₂ Nanotubes, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 6626–6630.
- [26] M.C. Wu, P.Y. Wu, T.H. Lin, T.F. Lin, Photocatalytic performance of Cu-doped TiO₂ nanofibers treated by the hydrothermal synthesis and air-thermal treatment, *Appl. Surf. Sci.* 430 (2018) 390–398.
- [27] E.M. Neville, J.M.D. MacElroy, K.R. Thampi, J.A. Sullivan, Visible light active

C-doped titanate nanotubes prepared via alkaline hydrothermal treatment of C-doped nanoparticulate TiO₂: Photo-electrochemical and photocatalytic properties, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 267 (2013) 17–24.

- [28] C. Anastasescu, S. Mihaiu, S. Preda, M. Zaharescu, *1D Oxide Nanostructures Obtained by Sol-Gel and Hydrothermal Methods*, Springer International Publishing, 2016, pp. 5-75.
- [29] Sanjeev K., Gupta, Abhinav, Sharma, A. K., Garg, synthesis processes, characterization methods and energy related applications of nano-crystalline titanium dioxide, in: K.Y. Cheong (Ed.), *Two-Dimensional Nanostructures Energy-Related Appl.*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2017, pp. 269-295.
- [30] M. Ge, J. Cai, J. Iocozzia, C. Cao, J. Huang, X. Zhang, J. Shen, S. Wang, S. Zhang, K.-Q. Zhang, Y. Lai, Z. Lin, A review of TiO₂ nanostructured catalysts for sustainable H₂ generation, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 8418–8449.
- [31] M.D. Hernández-Alonso, S. García-Rodríguez, B. Sánchez, J.M. Coronado, Revisiting the hydrothermal synthesis of titanate nanotubes: new insights on the key factors affecting the morphology, *Nanoscale.* 3 (2011) 2233-2240.
- [32] M.Á. López Zavala, S.A. Lozano Morales, M. Ávila-Santos, Synthesis of stable TiO₂ nanotubes: effect of hydrothermal treatment, acid washing and annealing temperature., *Heliyon.* 3 (2017) 1-18..
- [33] P. Shen, S. Zhao, D. Su, Y. Li, A. Orlov, Outstanding activity of sub-nm Au clusters for photocatalytic hydrogen production, *Appl. Catal. B Environ.* 126

(2012) 153–160.

- [34] L. Martínez, M. Benito, I. Mata, L. Soler, E. Molins, J. Llorca, Preparation and photocatalytic activity of Au/TiO₂ lyogels for hydrogen production, *Sustain. Energy Fuels*. 2 (2018) 2284-2295.
- [35] L. Soler, A. Casanovas, A. Urrich, I. Angurell, J. Llorca, CO oxidation and COPrOx over preformed Au nanoparticles supported over nanoshaped CeO₂, *Appl. Catal. B Environ.* 197 (2016) 47–55.
- [36] 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.
- [37] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Formation of Titanium Oxide Nanotube, *Langmuir*. 14 (1998) 3160–3163.
- [38] T. Lan, Y. Liu, J. Dou, Z. Hong, M. Wei, Hierarchically porous TiO₂ microspheres as a high performance anode for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*. 2 (2014) 1102–1106.
- [39] Q. Li, B. Liu, Y. Li, R. Liu, X. Li, D. Li, S. Yu, D. Liu, P. Wang, B. Li, B. Zou, T. Cui, G. Zou, Ethylene glycol-mediated synthesis of nanoporous anatase TiO₂ rods and rutile TiO₂ self-assembly chrysanthemums, *J. Alloys Compd.* 471 (2009) 477–480.
- [40] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin, R. Whyman, Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid–Liquid system, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 0 (1994) 801–802.

- [41] C.J. Kiely, J. Fink, J.G. Zheng, M. Brust, D. Bethell, D.J. Schiffrin, Ordered colloidal nanoalloys, *Adv. Mater.* 12 (2000) 640–643.
- [42] M.J. Hostetler, C.J. Zhong, B.K.H. Yen, J. Andereg, S.M. Gross, N.D. Evans, M. Porter, R.W. Murray, Stable, monolayer-protected metal alloy clusters [18], *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 9396–9397.
- [43] 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.
- [44] E. Molins, M.M. Benito, I. Mata, L. Martínez, L.L. Soler, J. Llorca, L. Martínez, L.L. Soler, J. Llorca, Au/TiO₂ Lyogels for Hydrogen Production, *MRS Adv.* 2 (2017) 3499–3504.
- [45] K.C. Sun, M.B. Qadir, S.H. Jeong, Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanotubes and their application as an over-layer for dye-sensitized solar cells, *RSC Adv.* 4 (2014) 23223-23230.
- [46] B. Liu, A. Khare, E.S. Aydil, TiO₂–B/Anatase Core–Shell Heterojunction Nanowires for Photocatalysis, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 3 (2011) 4444–4450.
- [47] W. Zhou, L. Gai, P. Hu, J. Cui, X. Liu, D. Wang, G. Li, H. Jiang, D. Liu, H. Liu, J. Wang, Phase transformation of TiO₂ nanobelts and TiO₂(B)/anatase interface heterostructure nanobelts with enhanced photocatalytic activity, *CrystEngComm.* 13 (2011) 6643.

- [48] J. Yan, G. Wu, N. Guan, L. Li, Z. Li, X. Cao, Understanding the effect of surface/bulk defects on the photocatalytic activity of TiO₂: anatase versus rutile, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 10978.
- [49] T. Ohsaka, Temperature Dependence of the Raman Spectrum in Anatase TiO₂, *J. Phys. Soc. Japan.* 48 (1980) 1661-1668.
- [50] S.K. Shahi, N. Kaur, V. Singh, Fabrication of phase and morphology controlled pure rutile and rutile/anatase TiO₂ nanostructures in functional ionic liquid/water, *Appl. Surf. Sci.* 360 (2016) 953–960.
- [51] D. Praveen Kumar, N. Lakshmana Reddy, M. Mamatha Kumari, B. Srinivas, V. Durga Kumari, B. Sreedhar, V. Roddatis, O. Bondarchuk, M. Karthik, B. Neppolian, M.V. Shankar, Cu₂O-sensitized TiO₂ nanorods with nanocavities for highly efficient photocatalytic hydrogen production under solar irradiation, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 136 (2015) 157–166.
- [52] T. Beuvier, M. Richard-Plouet, L. Brohan, Accurate methods for quantifying the relative ratio of anatase and TiO₂(B) nanoparticles, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 13703-13706.
- [53] Geng Wang, Qiang Wang, and Wu Lu, J. Li, Photoelectrochemical Study on Charge Transfer Properties of TiO₂-B Nanowires with an Application as Humidity Sensors, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 22029-22034.
- [54] Y. Zhang, Z. Xing, X. Liu, Z. Li, X. Wu, J. Jiang, M. Li, Q. Zhu, W. Zhou, Ti³⁺ Self-Doped Blue TiO₂(B) Single-Crystalline Nanorods for Efficient Solar-Driven Photocatalytic Performance, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016)

26851–26859.

- [55] E. Aguiló, L. Soler, A. Casanovas, A.J. Moro, J.C. Lima, L. Rodríguez, J. Llorca, Gold(I)-Complex-Titania Hybrid Photocatalyst for Hydrogen Production, *ChemCatChem*. 9 (2017) 3289–3292.
- [56] H. Khan, I.K. Swati, Fe³⁺-doped Anatase TiO₂ with d–d Transition, Oxygen Vacancies and Ti³⁺ Centers: Synthesis, Characterization, UV–vis Photocatalytic and Mechanistic Studies, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 6619–6633.
- [57] M. Liu, W. Zhou, T. Wang, D. Wang, L. Liu, J. Ye, High performance Au–Cu alloy for enhanced visible-light water splitting driven by coinage metals, *Chem. Commun.* 52 (2016) 4694–4697.
- [58] D. Yang, H. Liu, Z. Zheng, Y. Yuan, J. Zhao, E.R. Waclawik, X. Ke, H. Zhu, An Efficient Photocatalyst Structure: TiO₂(B) Nanofibers with a Shell of Anatase Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 17885–17893.
- [59] H. Lin, C.P. Huang, W. Li, C. Ni, S.I. Shah, Y.-H. Tseng, Size dependency of nanocrystalline TiO₂ on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol, *Appl. Catal. B Environ.* 68 (2006) 1–11.
- [60] 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.
- [61] T. Maschmeyer, M. Che, Catalytic Aspects of Light-Induced Hydrogen Generation in Water with TiO₂ and Other Photocatalysts: A Simple and

- Practical Way Towards a Normalization?, *Angew. Chemie Int. Ed.* 49 (2010) 1536–1539.
- [62] H. Kisch, On the Problem of Comparing Rates or Apparent Quantum Yields in Heterogeneous Photocatalysis, *Angew. Chemie Int. Ed.* 49 (2010) 9588–9589.
- [63] 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.
- [64] D. Finkelstein-Shapiro, A.M. Buchbinder, B. Vijayan, K. Bhattacharyya, E. Weitz, F.M. Geiger, K.A. Gray, Identification of Binding Sites for Acetaldehyde Adsorption on Titania Nanorod Surfaces Using CIMS, *Langmuir*. 27 (2011) 14842–14848.
- [65] G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, C.A. Grimes, Enhanced Photocleavage of Water Using Titania Nanotube Arrays, 5 (2004) 191-195.
- [66] G. Xiang, T. Li, J. Zhuang, X. Wang, Large-scale synthesis of metastable TiO₂(B) nanosheets with atomic thickness and their photocatalytic properties, *Chem. Commun.* 46 (2010) 6801.
- [67] D. Yang, H. Liu, Z. Zheng, Y. Yuan, J. Zhao, E.R. Waclawik, X. Ke, H. Zhu, An Efficient Photocatalyst Structure: TiO₂(B) Nanofibers with a Shell of Anatase Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 17885–17893.
- [68] 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.

CAPÍTULO 4

**CATALIZADORES DE TiO₂ CON ÁTOMOS
DE PT AISLADOS**

4.1. INTRODUCCIÓN

Los catalizadores de platino han demostrado ser altamente eficientes en la producción de H₂ mediante procesos fotocatalíticos [1–10]. Sin embargo, debido al alto costo y a las reservas limitadas de Pt es importante encontrar formas eficientes de utilizarlo. En este sentido, una estrategia es utilizar catalizadores con átomos de Pt aislados (que en inglés se conocen como SACs “single atom catalysts”), en los cuales cada átomo metálico activo se encuentra atómicamente dispersado y anclado al soporte. Este enfoque ha comenzado a emplearse recientemente con el objetivo de poder aprovechar cada átomo de forma individual y maximizar de esta manera su eficiencia [11–13].

Al disminuir el tamaño de las partículas metálicas desde la escala nanométrica a la atómica se podría cambiar sustancialmente el rendimiento catalítico como resultado de un entorno de baja coordinación, del efecto del tamaño cuántico y de una fuerte mejora en la interacción metal-soporte. El uso de un soporte adecuado que interactúe fuertemente con las especies metálicas puede favorecer la estabilidad de los átomos individuales, con una buena dispersión y una alta actividad catalítica [14]. Frecuentemente se utilizan óxidos inorgánicos como soporte debido a una interacción más fuerte de los centros de superficie insaturados con los átomos metálicos individuales.

Existen investigaciones en donde se ha demostrado que óxidos como ZnO, Fe₂O₃, Al₂O₃ y TiO₂ estabilizan átomos individuales de metales nobles [15–18]. Aunque ya se ha realizado investigación relacionada con átomos individuales de Pt soportados sobre titania para producción de H₂ [19–21], no se ha reportado aún en la literatura el uso de estructuras de TiO₂ de baja dimensionalidad tales como tubos, cables, cintas y barras como soporte de átomos individuales de Pt para la generación fotocatalítica de H₂. Por ello, el objetivo de este capítulo es explorar las principales relaciones que existen entre las propiedades estructurales de fotocatalizadores de Pt/TiO₂ con diversas morfologías y su comportamiento

fotocatalítico en la producción de hidrógeno bajo condiciones dinámicas a partir de mezclas etanol-agua en fase gas. Además, se han utilizado los soportes comerciales TiO₂-P25 y TiO₂-P90 como referencia para contrastar la actividad fotocatalítica.

4.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.2.1 SOPORTES DE TiO₂

Los soportes de titanio que se emplearon para soportar los átomos de platino fueron exactamente las mismas nanoformas que se sintetizaron y describieron en el capítulo 3, además de dos muestras comerciales de TiO₂, TiO₂ P25 y TiO₂ P90 (Evonik Aeroxide (pureza > 99,5%).

El TiO₂ P25 contiene aproximadamente 80% de anatasa y 20% de rutilo y presenta un área superficial específica de 50 m²/g (valor obtenido del fabricante); con respecto al TiO₂ P90, éste está compuesto por aproximadamente 92% de anatasa y 8% de rutilo y presenta un área superficial específica de 114 m²/g, medida que se ha obtenido de los resultados de adsorción de N₂ en un equipo Micromeritics ASAP 2020 a -196 °C, con desgasificación previa a 300 °C durante 3 h bajo vacío y posterior aplicación del método BET.

4.2.2 PREPARACIÓN DE FOTOCATALIZADORES DE Pt/TiO₂

La impregnación con Pt de los fotocatalizadores de TiO₂ utilizados en este trabajo fue realizada en Lyon, Francia, por el grupo de investigación del Dr. Laurent Piccolo, del *Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement* (CNRS),

mediante el proyecto de colaboración CMIRA (*Single-atom catalysts for hydrogen photogeneration*). Se prepararon fotocatalizadores de Pt/TiO₂ con cargas metálicas de 0,2 % por impregnación a humedad incipiente. Para depositar el platino sobre la superficie del TiO₂, primero se preparó una solución acuosa que contenía el precursor metálico, disolviendo Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ (Sigma-Aldrich) en agua (con una relación de 0,9 ml de agua por gramo de titania a impregnar). Posteriormente se impregnó con esta solución a los diferentes soportes de TiO₂ y después se secaron a 60 °C durante 4 horas. Finalmente, las muestras de titania impregnadas se trataron térmicamente con un flujo de aire o hidrógeno (para calcinación o reducción, respectivamente) con un flujo de 30 ml/min en un reactor de cuarzo. La velocidad de calentamiento fue de 2 °C/min y la temperatura se varió entre 200 y 600 °C según el caso, y el tiempo fue de 2 h.

4.2.3 CARACTERIZACIÓN

La caracterización mediante microscopía electrónica en modo barrido-transmisión con detector anular de alto ángulo (HAADF-STEM) se realizó por parte del grupo de investigación dirigido por el Dr. Laurent Piccolo. Se utilizó un microscopio electrónico FEI Titan ETEM G2 operado a 300 keV y equipado con un corrector de aberración de imagen. El voltaje de extracción, la longitud de la cámara, los ángulos de aceptación, la resolución y la corriente de la sonda fueron 4500 V, 245 mm, 29,2-146°, 0.14 nm y <0.1 nA, respectivamente. Para la preparación de la muestra, el polvo se trituró y se sonicó en etanol y una gota de la suspensión se dejó caer en una rejilla TEM y se secó con una lámpara. Para evitar la contaminación durante el análisis y eliminar todo el carbono residual, las muestras se limpiaron con plasma de Ar durante 20 s (Plasma Prep 5, GaLa Instrumente). No se aplicó ningún filtro en las imágenes STEM.

Los análisis por espectroscopia de emisión con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) se realizaron con un equipo Activa, Horiba Jobin Yvon, también en el *Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement*, con el objetivo de

determinar el contenido de Pt. El procedimiento de preparación de las muestras consistió en reducir las a 450 °C bajo atmósfera de H₂ y disolverlas en una mezcla ácida a 300 °C.

4.2.4 PRUEBAS FOTOCATALÍTICAS

Las pruebas fotocatalíticas se realizaron siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.2.7. Inicialmente, se probaron en reacción las muestras de Pt/TiO₂, tanto las preparadas con titania de distinta morfología como las que se prepararon utilizando soportes comerciales. Se estudió el comportamiento de los fotocatalizadores calcinados a 300 °C y los fotocatalizadores reducidos a distintas temperaturas. Posteriormente se realizó un estudio para determinar la cantidad óptima de catalizador en la producción de H₂ con el catalizador Pt/TiO₂-P90. Finalmente se realizó una serie de ensayos utilizando mezclas etanol-agua con distintas relaciones molares para estudiar el efecto del agente sacrificante (etanol).

4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1. EFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO DE CALCINACIÓN SOBRE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

Inicialmente, se realizaron los análisis de ICP-OES para los catalizadores Pt/TiO₂. Los resultados, que se resumen en la Tabla 4.1, muestran que los valores se encuentran alrededor de 0,2 % en peso de Pt. Los tipos de tratamientos térmicos que se realizaron para los catalizadores Pt/TiO₂ fueron calcinación y reducción. Mediante HAADF-STEM fue posible observar la dispersión del platino depositado sobre el TiO₂, además de poder identificar la formación de átomos aislados y/o

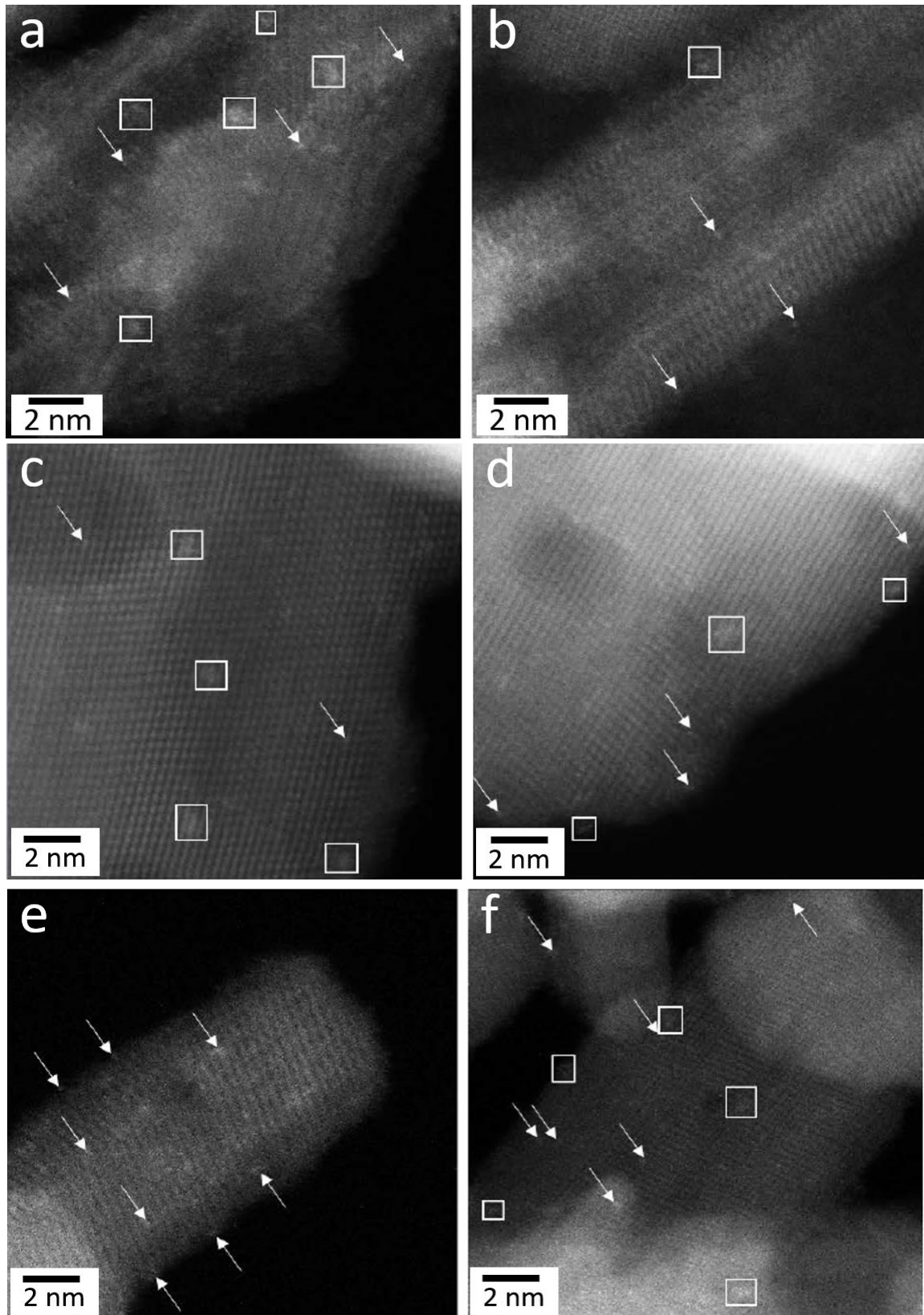
clústeres, así como determinar su tamaño, y con base en esto, determinar la influencia que tiene el tratamiento térmico sobre la actividad fotocatalítica del catalizador en la producción de hidrógeno.

En la Figura 4.1 se muestran imágenes representativas de los fotocatalizadores Pt/TiO₂ calcinados a 300 °C y preparados con las distintas morfologías de titania sintetizadas en este trabajo. Se puede observar la formación, en todos los casos, de clústeres (pequeños grupos de átomos) indicados en la figura mediante rectángulos, aunque también se observa la presencia de átomos aislados señalados con flechas. El tamaño promedio de los clústeres fue de, aproximadamente, 1 nm (muestra de clústeres = 100).

En el caso de los soportes comerciales de titania P25 y P90 que se impregnaron con Pt (Figura 4.2), también se puede observar una mezcla de clústeres de un tamaño promedio de 1 nm (muestra estudiada = 100) y átomos aislados. No obstante, la dispersión del Pt no es tan buena como la obtenida con las nanoformas de titania de baja dimensionalidad.

Tabla 4.1. Carga real medida por ICP-OES para los catalizadores Pt/TiO₂.

Soporte de TiO₂	Carga real de Pt (% peso)
TiO ₂ -P90	0,18
TiO ₂ -P25	0,16
TiO ₂ -NT	0,19
TiO ₂ -NB	0,17
TiO ₂ -NW	0,21
TiO ₂ -MR	0,18



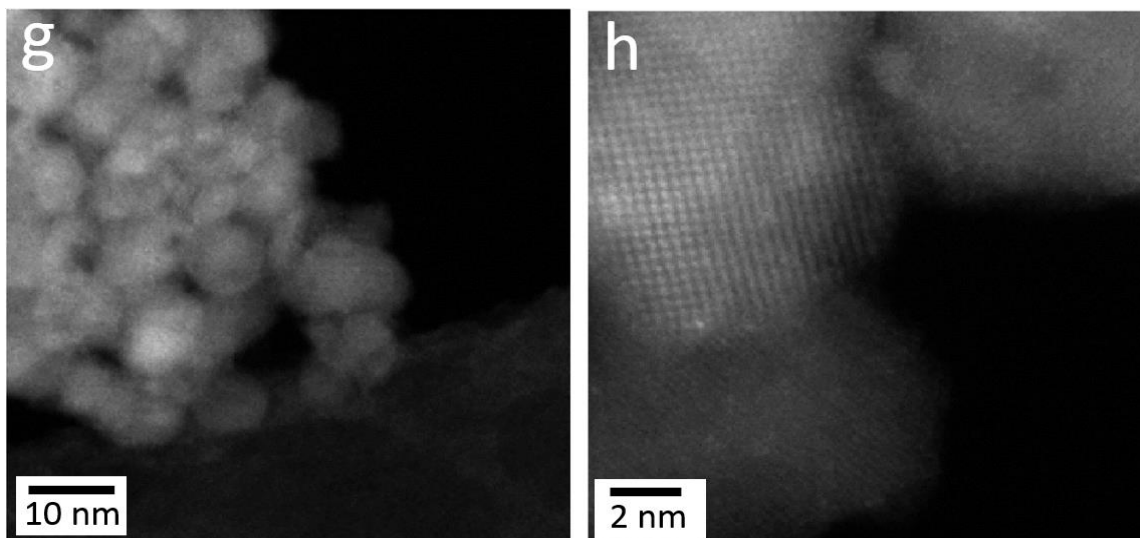


Figura 4.1. Imágenes HAADF-STEM de las distintas morfologías de TiO₂ impregnadas con 0,2 % en peso de Pt y calcinadas a 300 °C en aire: a-b) Pt/TiO₂-NT (nanotubos), c-d) Pt/TiO₂-NB (nanocintas), e-f) Pt/TiO₂-NW (nanocables) y g-h) Pt/TiO₂-MR (microbarras).

En la Figura 4.3 se muestran los resultados fotocatalíticos para todas las muestras tratadas por calcinación en aire a 300 °C. Los resultados muestran que los fotocatalizadores preparados con los soportes comerciales de titania P90 y P25 son más activos que los fotocatalizadores obtenidos con las nanoformas de titania. Las mediciones del tamaño promedio de los clústeres y átomos aislados obtenidas por HAADF-STEM revelaron un valor prácticamente idéntico para las diferentes muestras. Se podría, entonces, deducir que los diferentes valores de composición y área superficial específica de las muestras, los cuales están incluidos en la Tabla 3.2 para las nanoformas y titania P25 y sección 4.2.1 para la titania P90, tienen una mayor influencia en la actividad fotocatalítica. Así, la alta actividad fotocatalítica de estas muestras podría atribuirse a una fuerte sinergia existente entre la mezcla de fases cristalinas (anatasa-rutilo) presentes en los soportes comerciales de titania [22,23].

En lo que respecta al fotocatalizador preparado con nanocintas de titania, la presencia de una cantidad significativa de la fase TiO₂(B), que se ha descrito en la literatura como una fase menos activa que la anatasa [24], puede ser la causa de

la muy baja actividad presentada. El mismo efecto sucede para el fotocatalizador preparado con los nanocables, aunque en este caso la menor proporción de TiO₂(B) y su mayor área superficial específica puede explicar porque su actividad fotocatalítica no es tan baja como la del fotocatalizador preparado con nanocintas de titania.

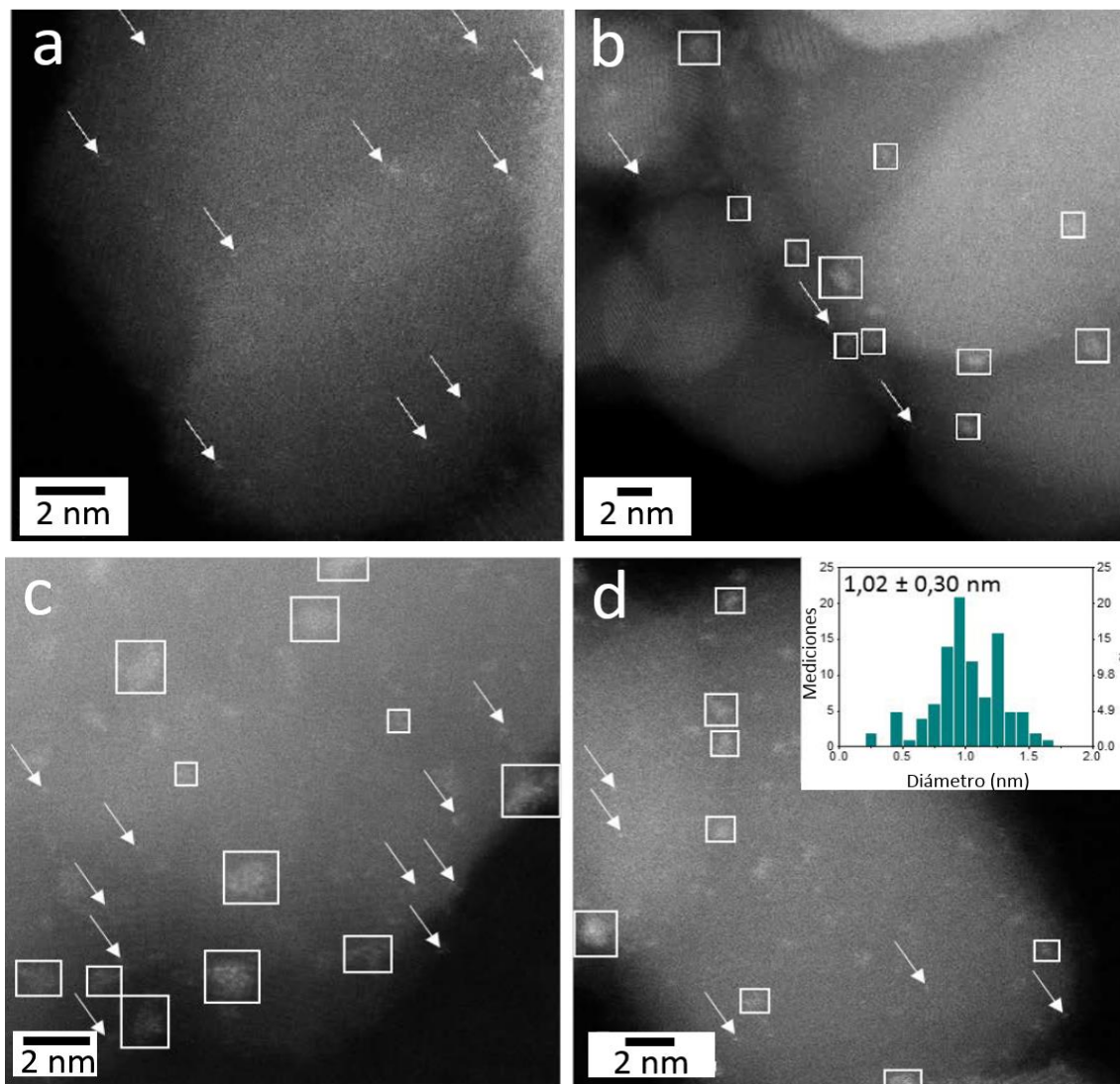


Figura 4.2. Imágenes HAADF-STEM de los soportes comerciales de TiO₂ impregnados con 0,2 % en peso de Pt y calcinados a 300 °C en aire: a-b) Pt/TiO₂-P90 y c-d) Pt/TiO₂-P25.

Las microbarras y los nanotubos de titanía están compuestas de anatasa, las primeras formadas por diminutas partículas con forma esférica y las otras con características tubulares y alargadas que además poseen una alta área superficial. Estas características particulares, además del hecho de que estas muestras están compuestas prácticamente de anatasa, podrían explicar el mejor rendimiento mostrado en comparación a los nanocables y nanocintas, aunque siendo relativamente menos activas que los catalizadores comerciales debido a la falta de un efecto sinérgico anatasa-rutilo.

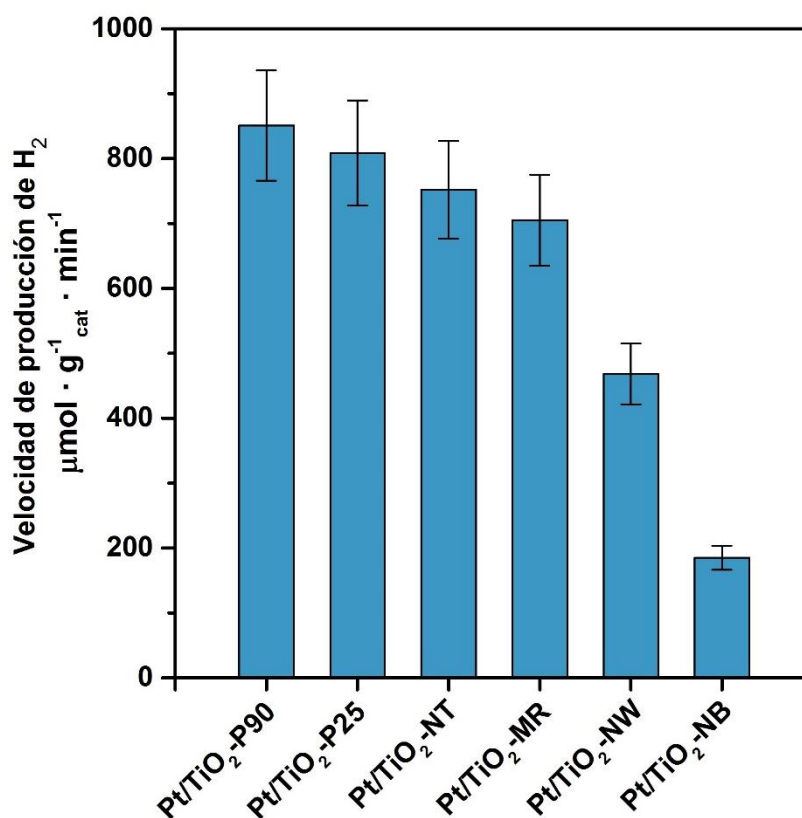


Figura 4.3. Velocidad de producción de H₂ de los soportes comerciales y las distintas morfologías de TiO₂ sintetizadas e impregnadas con 0,2 % en peso de Pt y calcinadas a 300 °C en aire. Condiciones de reacción: temperatura ambiente y presión atmosférica, EtOH:H₂O = 1:9 (molar), GHSV = 26000 h⁻¹, 82 mW cm⁻².

4.3.2. EFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO DE REDUCCIÓN SOBRE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

Al realizar un tratamiento reductor bajo atmósfera de hidrógeno a 300 °C sin calcinación previa a los fotocatalizadores Pt/TiO₂ con diferentes morfologías o con soportes comerciales se forman, además de clústeres como en el caso de las muestras que se calcinaron a 300 °C, nanopartículas de mayores dimensiones (Figuras 4.4 y 4.5), lo que indica que tiene lugar un fenómeno de agregación. Los valores de diámetro promedio, que se obtuvieron a partir de un análisis estadístico de las mediciones realizadas por HAADF-STEM para cada tipo de muestra, se recogen en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Diámetro promedio de los clústeres de Pt obtenidos por HAADF-STEM correspondientes a las distintas morfologías de TiO₂ sintetizadas e impregnadas con 0,2 % en peso de Pt y reducidas a 300 °C bajo atmósfera de hidrógeno.

Muestra	Diámetro promedio (nm)	Mediciones realizadas
Pt/TiO ₂ -P90	1,04 ± 0,30	75
Pt/TiO ₂ -P25	1,20 ± 0,32	220
Pt/TiO ₂ -NT	1,54 ± 0,42	62
Pt/TiO ₂ -NB	1,73 ± 0,81	118
Pt/TiO ₂ -NW	1,37 ± 0,81	193
Pt/TiO ₂ -MR	1,15 ± 0,81	86

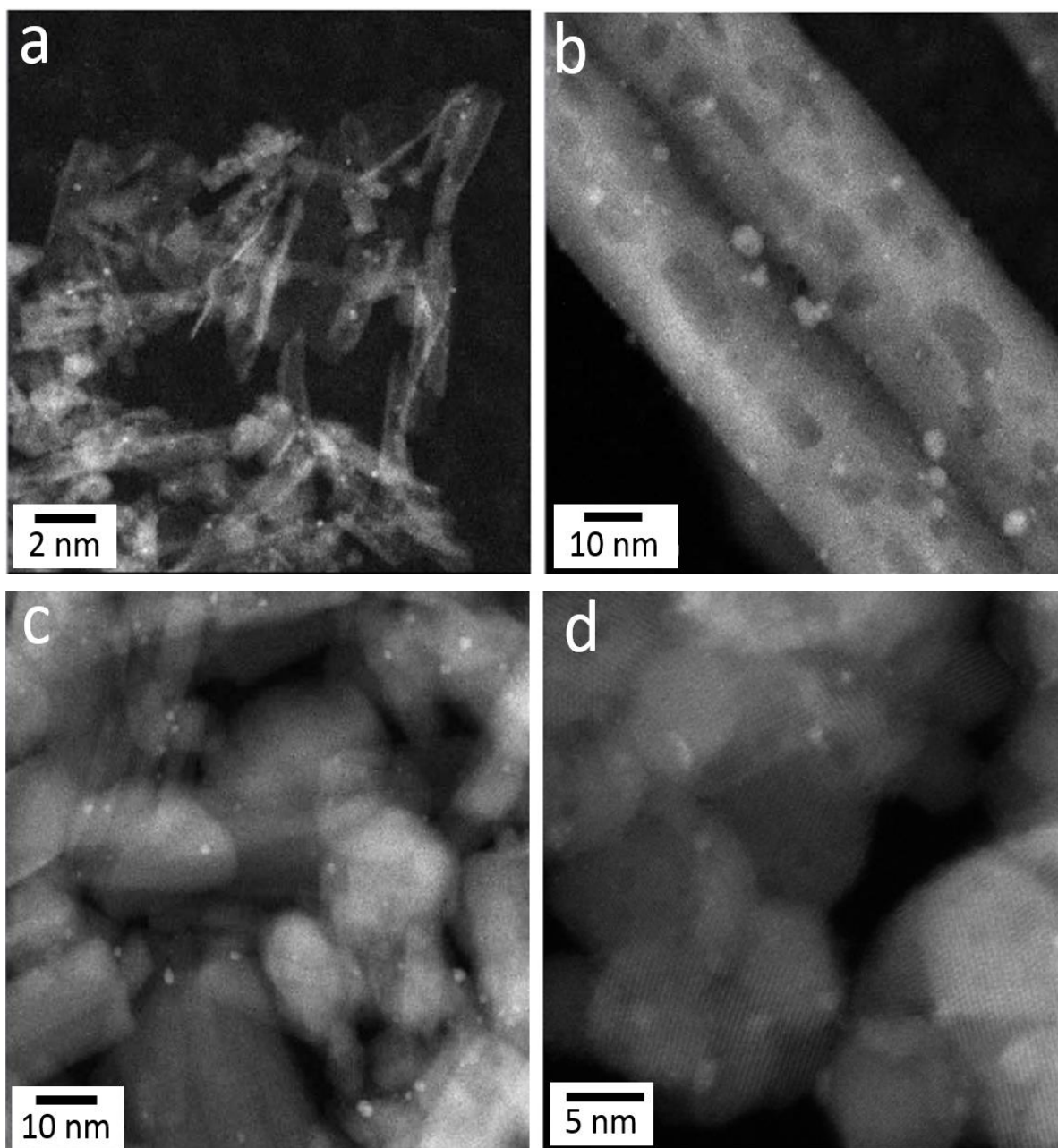


Figura 4.4. Imágenes HAADF-STEM de las distintas morfologías de TiO₂ sintetizadas e impregnadas con 0,2 % en peso de Pt y reducidas a 300 °C bajo atmósfera de H₂: a) Pt/TiO₂-NT (nanotubos), b) Pt/TiO₂-NB (nanocintas), c) Pt/TiO₂-NW (nanocables) y d) Pt/TiO₂-MR (microbarras).

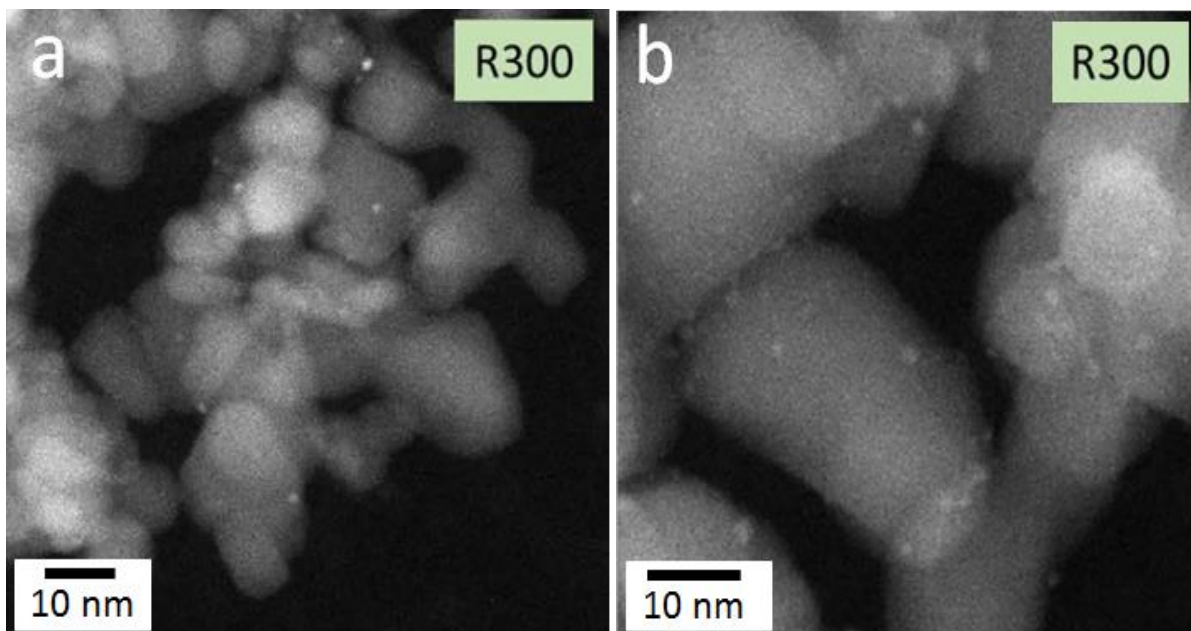


Figura 4.5. Imágenes HAADF-STEM de los soportes comerciales de TiO₂ impregnados con 0,2 % en peso de Pt y reducidos a 300 °C bajo atmosfera de H₂. a) Pt/TiO₂-P90 y b) Pt/TiO₂-P25.

Las pruebas fotocatalíticas de las muestras de Pt/TiO₂ reducidas a 300 °C presentan exactamente la misma tendencia que la observada para el caso de las muestras calcinadas, en lo que se refiere al orden de mayor a menor actividad fotocatalítica (Figura 4.6). Sin embargo, al realizar una comparativa entre los dos tipos de tratamientos térmicos (Figura 4.7), se puede observar un aumento significativo de alrededor del 40% en la actividad fotocatalítica de las muestras reducidas con respecto a las calcinadas.

Los catalizadores de Pt/TiO₂ reducidos a 300 °C produjeron más cantidad de H₂ en relación a los catalizadores de Au-Cu/TiO₂ que se describieron en el capítulo 3, los resultados se resumen en la Tabla 4.3. Esta diferencia significativa en los valores de producción de H₂ puede explicarse debido a la mayor capacidad que tiene el Pt para captar de forma eficiente los electrones fotogenerados y evitar la recombinación del par electrón-hueco durante el proceso fotocatalítico, además de proveer sitios mucho más activos para la generación de H₂ [9,25]. El hecho de que

la producción de hidrógeno siga prácticamente la misma tendencia tanto en los fotocatalizadores Au-Cu/TiO₂ como en los fotocatalizadores Pt/TiO₂ indica que, efectivamente, la morfología y composición del TiO₂ juega un papel fundamental en la reacción.

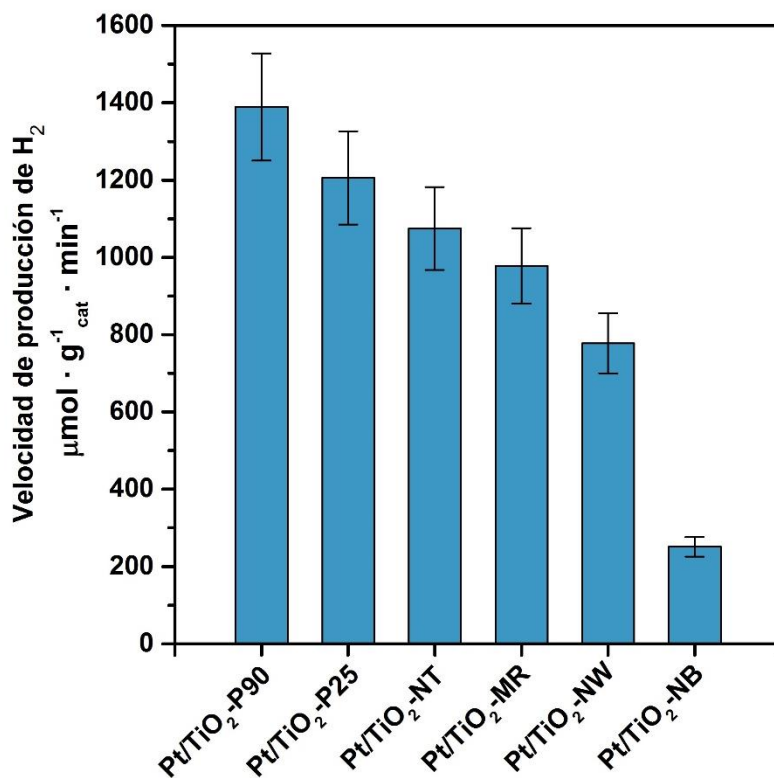


Figura 4.6. Velocidad de producción de H₂ de los soportes comerciales y las distintas morfologías de TiO₂ sintetizadas e impregnadas con 0,2 % en peso de Pt y reducidas a 300 °C bajo atmósfera hidrógeno. Condiciones de reacción: tiempo de 90 min, temperatura ambiente y presión atmosférica, EtOH:H₂O = 1:9 (molar), GHSV = 26000 h⁻¹, 82 mW cm⁻².

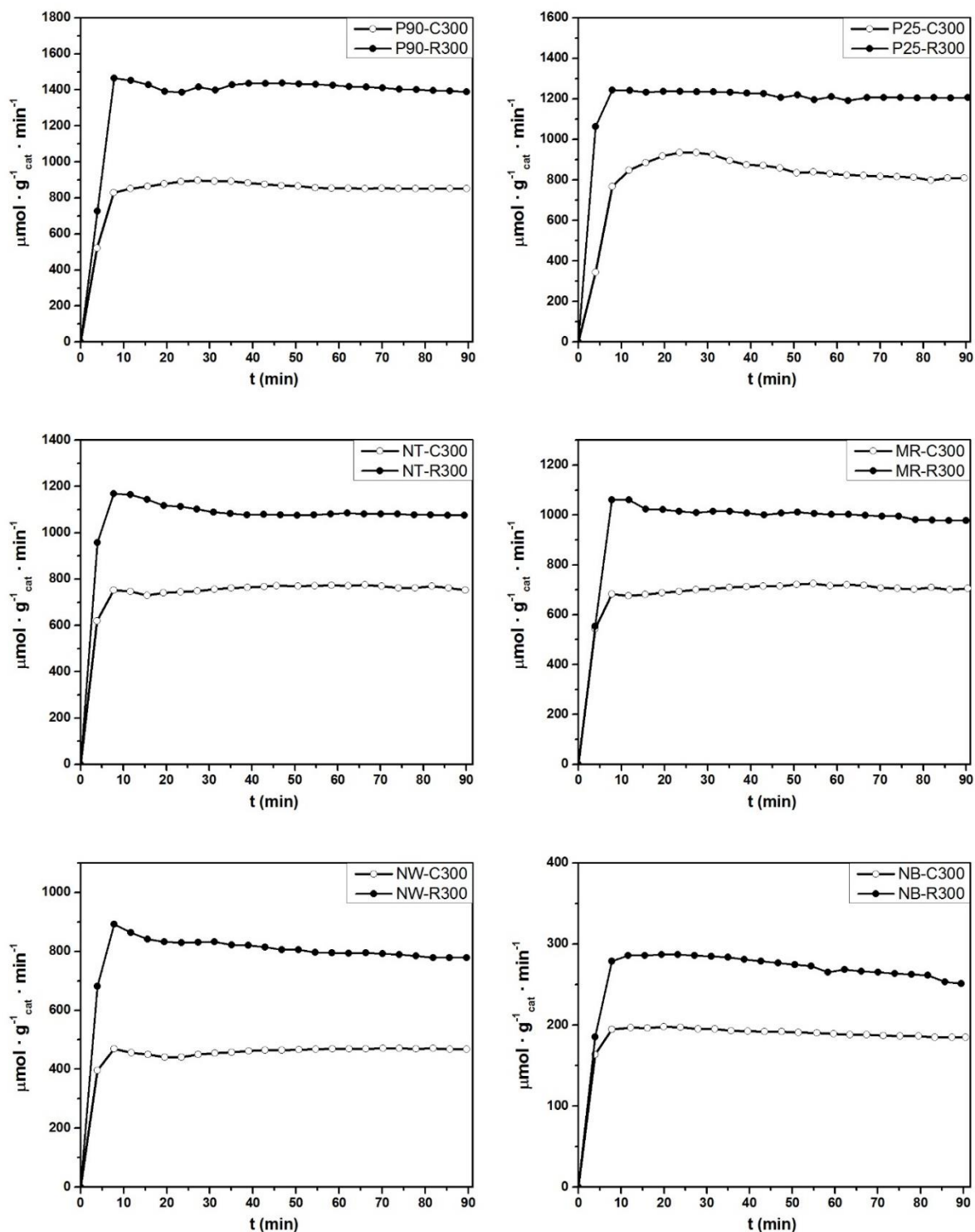


Figura 4.7. Comparativa entre las velocidades de producción de H₂ de las muestras Pt/TiO₂ (0,2 % Pt) calcinadas (C) y reducidas (R) a 300 °C bajo atmósfera hidrógeno. Condiciones de reacción: tiempo de 90 min, temperatura ambiente y presión atmosférica, EtOH:H₂O = 1:9 (molar), GHSV = 26000 h⁻¹, 82 mW cm⁻².

Tabla 4.3. Comparativa de las velocidades de producción de H₂ de los soportes comerciales y las distintas morfologías de TiO₂ sintetizadas e impregnadas con 1% de Au₃Cu y 0,2 % de Pt. Los valores de los catalizadores de Pt corresponden a las muestras reducidas a 300 °C en atmosfera de hidrógeno. Condiciones de reacción: tiempo de 90 min, temperatura ambiente y presión atmosférica, EtOH:H₂O = 1:9 (molar), GHSV = 26000 h⁻¹, 82 mW cm⁻².

Muestra	Velocidades promedio de producción de H ₂ (μmol · g ⁻¹ _{cat} · min ⁻¹)	
	AuCu	Pt
TiO ₂ -P25	273	1206
TiO ₂ -NT	183	1075
TiO ₂ -MR	273	978
TiO ₂ -NW	94	778
TiO ₂ -NB	44	251

4.3.3. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REDUCCIÓN

El catalizador Pt/TiO₂-P90 se redujo adicionalmente a 200 y 400 °C con el fin de determinar si la temperatura de reducción tiene influencia en la actividad fotocatalítica. En las imágenes HAADF-STEM (Figura 4.8), se puede observar que al utilizar una temperatura de reducción de 200 °C se forman nanopartículas y clústeres de un tamaño promedio de 0,99 ± 0,25 nm (muestra de clústeres = 127), y cuando la temperatura de reducción es de 400 °C se obtiene un diámetro promedio de 0,97 ± 0,34 nm (muestra de clústeres = 173). Al comparar estos

valores con el obtenido para la muestra reducida a 300 °C ($1,04 \pm 0,30$ nm, tabla 4.1), se observa que los valores son prácticamente idénticos, lo cual sugiere que la temperatura de reducción (hasta 400 °C) no parece tener un impacto significativo en el tamaño de los clústeres. Además, esto también sugiere una estabilidad térmica de los clústeres presentes en este rango de temperaturas.

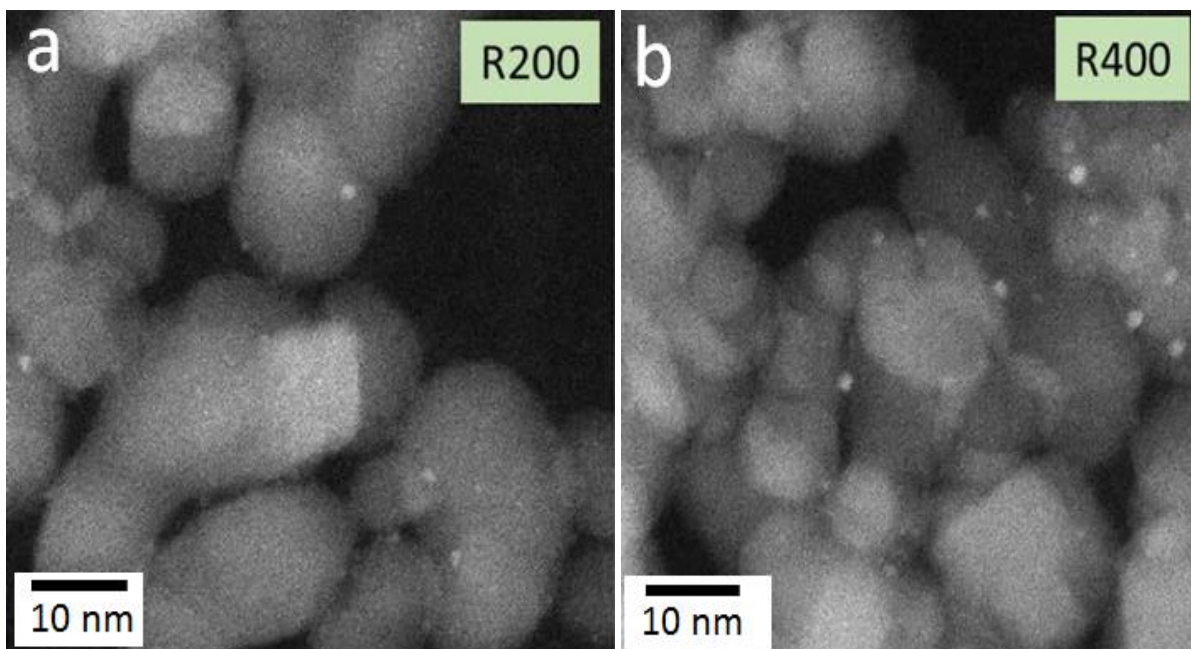


Figura 4.8. Imágenes HAADF-STEM de los catalizadores Pt/TiO₂-P90 impregnados con 0,2 % en peso de Pt y reducidos bajo atmósfera de H₂ a: a) 200 °C y b) 400 °C.

No obstante, al comparar los resultados de las pruebas fotocatalíticas (Figura 4.9), se observa que los valores de velocidad de producción de hidrógeno entre las muestras de Pt/TiO₂-P90 reducidas a diferente temperatura son algo diferente al comienzo de la reacción y después de transcurrir un tiempo de 90 min las muestras alcanzan valores muy similares. Esto indica una desactivación inicial significativa del catalizador en el caso de las muestras reducidas a 200 y 300 °C y

que posteriormente alcanzan un estado final similar al de la muestra inicialmente reducida a 400 °C, que muestra una mayor estabilidad.

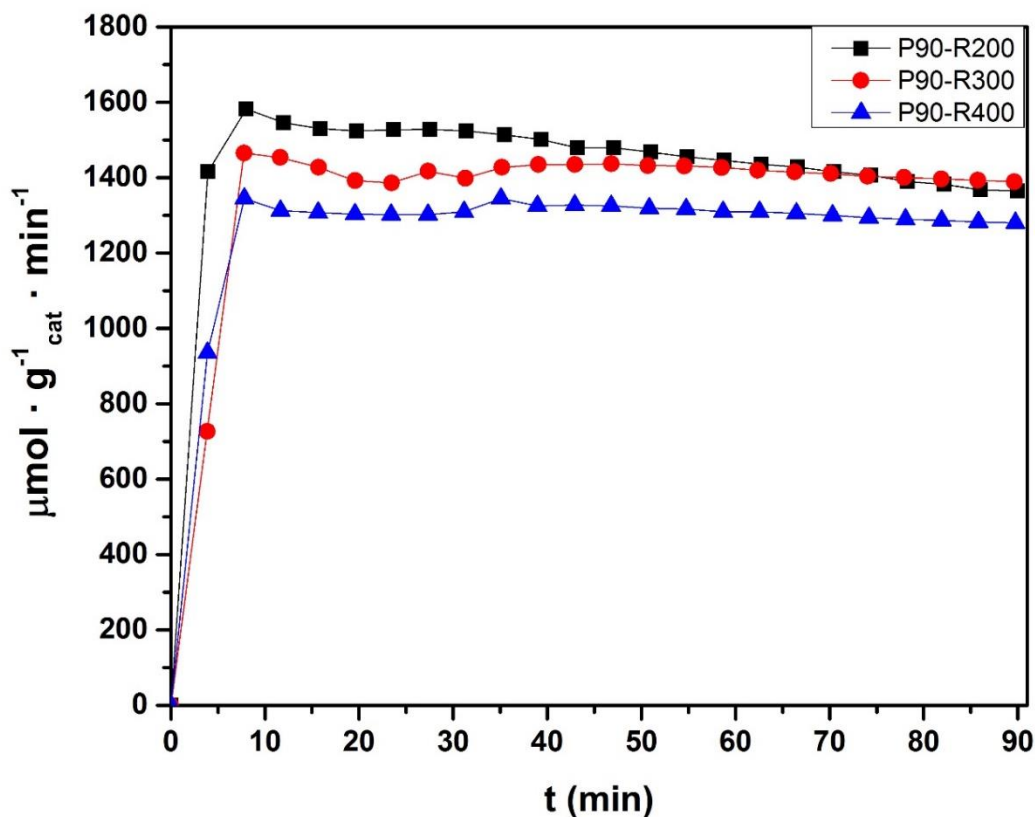


Figura 4.9. Comparativa de las velocidades de producción de H₂ con respecto al tiempo para el catalizador Pt/TiO₂-P90 impregnado con 0,2 % en peso de Pt y reducido a 200 (P90-R200), 300 (P90-R300) y 400 °C (P90-R400). Condiciones de reacción: temperatura ambiente y presión atmosférica, EtOH:H₂O = 1:9 (molar), GHSV = 26000 h⁻¹, 82 mW cm⁻².

Con el objeto de determinar la estabilidad del fotocatalizador Pt/TiO₂-P90 se realizó el seguimiento del comportamiento de la muestra reducida a 300 °C durante un tiempo de fotoreacción ininterrumpida superior a 20 horas (Figura 4.10). Se observa cómo el fotocatalizador experimenta una desactivación progresiva pero decreciente con el tiempo.

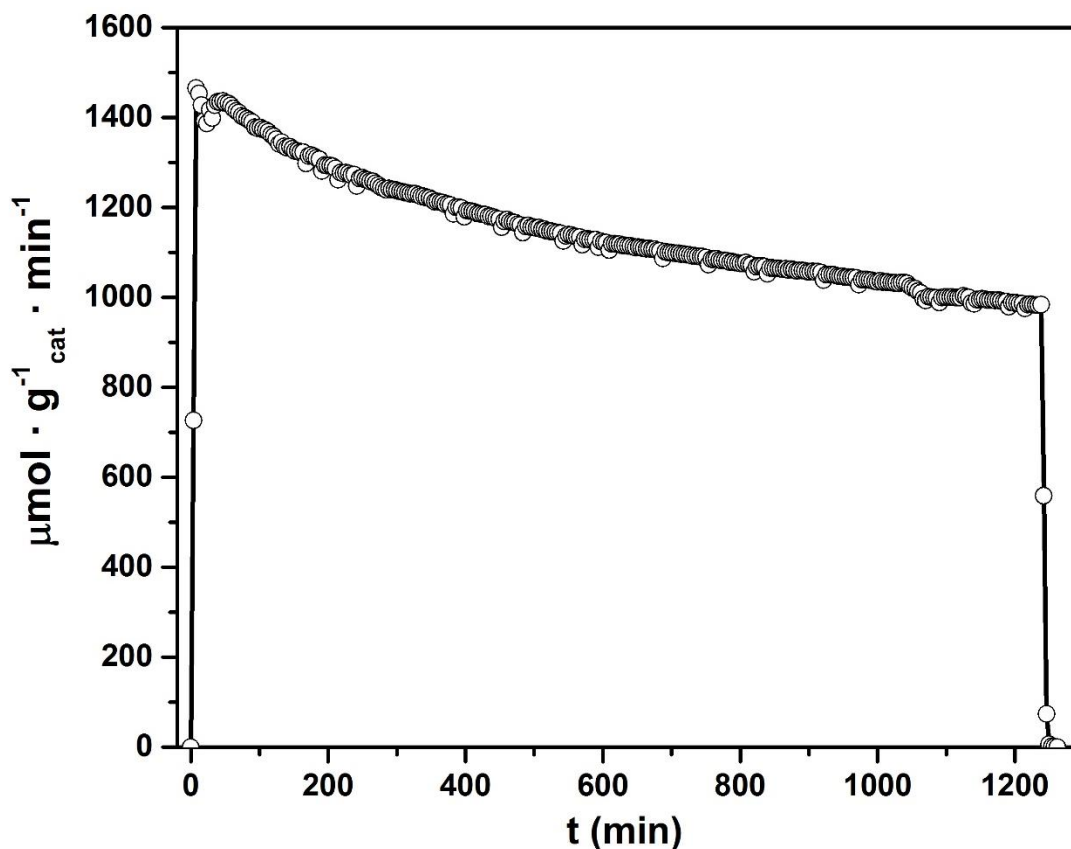


Figura 4.10. Variación de la producción de H₂ con el tiempo para el catalizador Pt/TiO₂-P90 impregnado con 0,2 % en peso de Pt y reducido a 300 °C bajo atmósfera de hidrógeno. Condiciones de reacción: temperatura ambiente y presión atmosférica, EtOH:H₂O = 1:9 (molar), GHSV = 26000 h⁻¹, 82 mW cm⁻².

4.3.4 EFECTO DEL AGENTE SACRIFICIAL Y DE LA CARGA DE CATALIZADOR EN EL PRODUCCIÓN DE H₂

Todo proceso fotocatalítico puede mejorarse hasta encontrar los valores óptimos bajo las condiciones de reacción deseadas. Así, es indispensable determinar la cantidad que se requiere de catalizador por área irradiada y la cantidad de agente sacrificial (en nuestro caso etanol) para optimizar el proceso fotocatalítico.

En la Figura 4.11 se han representado los valores correspondientes a la velocidad de producción de H₂ con respecto a la cantidad de fotocatalizador normalizada por la potencia incidente para la muestra Pt/TiO₂-P90 reducida a 300 °C. El primer punto en la gráfica, que corresponde a un valor de 3 mg/W, es el que da un valor máximo de producción de hidrógeno, 2830 μmol g⁻¹_{cat} min⁻¹. Después de este punto los valores de las velocidades de producción de H₂ comienzan a descender hasta alcanzar un valor de 726 μmol g⁻¹_{cat} min⁻¹ de H₂ para 23,1 mg/W. Esto indica que a partir de un peso de 3 mg/W se pierde eficiencia en el aprovechamiento de la masa de catalizador. Es decir, los fotones no alcanzan a incidir sobre toda la muestra.

Por otra parte, si los valores de velocidad de producción de H₂ no se normalizan respecto al peso de fotocatalizador se obtiene otra perspectiva tal como se muestra en la gráfica de la Figura 4.12. Se observa claramente que, inicialmente, una cantidad mayor de fotocatalizador produce una mayor cantidad de hidrógeno; no obstante, este incremento no es lineal, lo que indica una pérdida de eficiencia del proceso. Posteriormente para cantidades de fotocatalizador superiores a 23 mg/W, la producción neta de hidrógeno alcanza un valor estable de, aproximadamente, 2760 μmol · min⁻¹.

En cuanto a la velocidad de producción de H₂ en función de la cantidad de etanol en la mezcla agua-etanol se observa, a partir de la gráfica de la Figura 4.13, que cuando no existe la presencia de etanol no se obtiene H₂, lo cual concuerda con lo reportado por otros autores en la literatura [26,27]. Esto demuestra que el etanol es indispensable en el proceso de reacción fotocatalítica en estas condiciones experimentales, puesto que es el que actúa como un agente sacrificial que consume los huecos fotogenerados en la banda de valencia del TiO₂ y permite que los electrones fotogenerados en la banda de conducción estén disponibles para la reducción de los protones H⁺ a H₂, bien sea sobre la superficie del TiO₂ o sobre el Pt [28–30].

Al utilizar una relación molar 1:9 de etanol-agua en fase gas se obtiene una producción de hidrógeno prácticamente constante de unos 1400 μmol g⁻¹_{cat} min⁻¹.

Esto significa que con pequeñas cantidades de etanol ya tiene lugar la generación de hidrógeno. Este resultado es interesante porque indica que es posible utilizar directamente bioetanol para la producción fotocatalítica y renovable de hidrógeno, habida cuenta que el bioetanol crudo obtenido a partir de la fermentación de la biomasa contiene típicamente un 10-15% de etanol en agua.

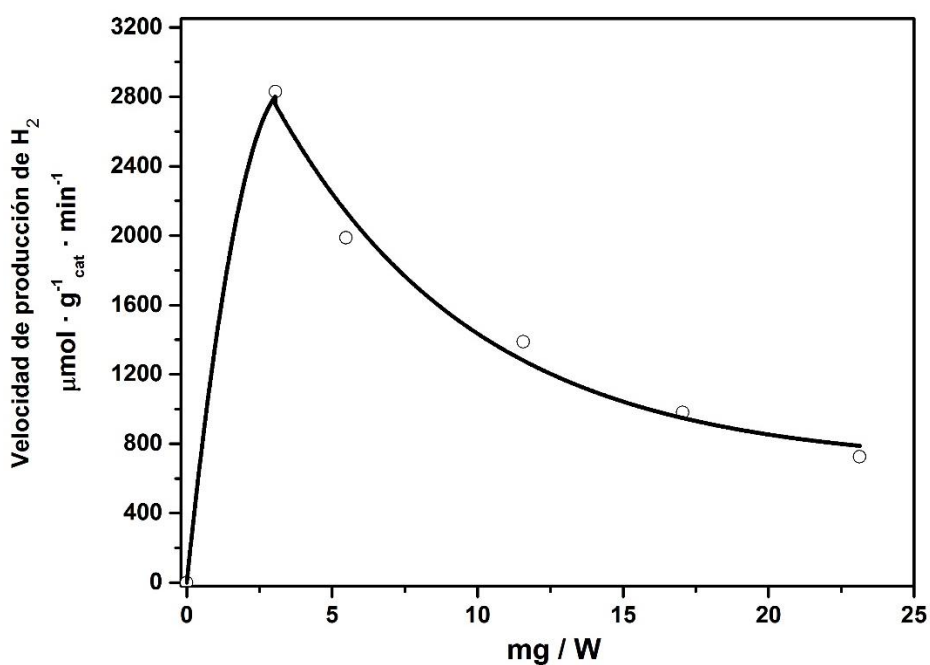


Figura 4.11. Velocidades de fotoproducción en $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}} \cdot \text{min}^{-1}$ de H₂ en función de la cantidad de fotocatalizador normalizada por la potencia de fotones recibida. Muestra: Pt/TiO₂-P90 impregnada con 0,2 % Pt y reducida a 300 °C. Condiciones de reacción: tiempo = 50 min, temperatura ambiente y presión atmosférica, EtOH:H₂O = 1:9 (molar), GHSV = 26000 h⁻¹, 82 mW cm⁻².

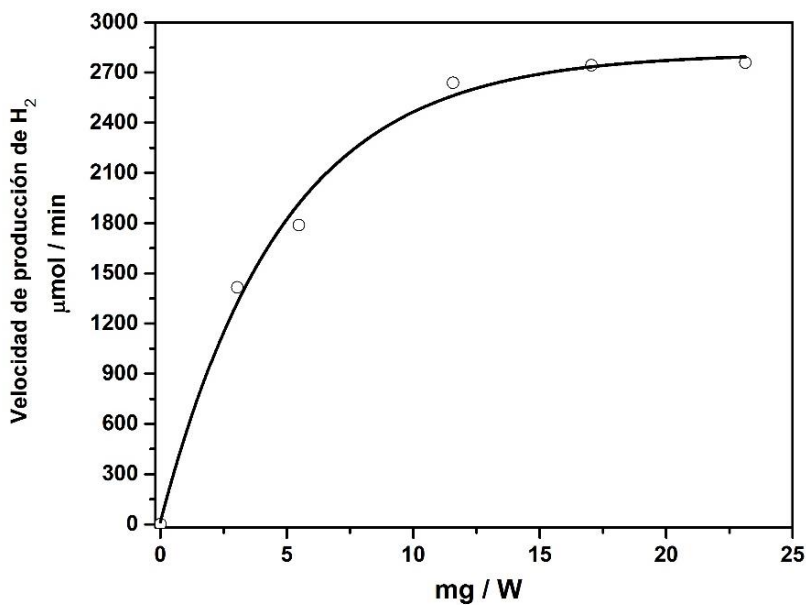


Figura 4.12. Velocidades de fotoproducción en $\mu\text{mol}/\text{min}$ de H_2 en función de la cantidad de fotocatalizador normalizada por la potencia de fotones recibida. Muestra: $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-P90}$ impregnada con 0,2 % Pt y reducida a 300 °C. Condiciones de reacción: tiempo = 50 min, temperatura ambiente y presión atmosférica, $\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$ (molar), $\text{GHSV} = 26000 \text{ h}^{-1}$, 82 mW cm^{-2} .

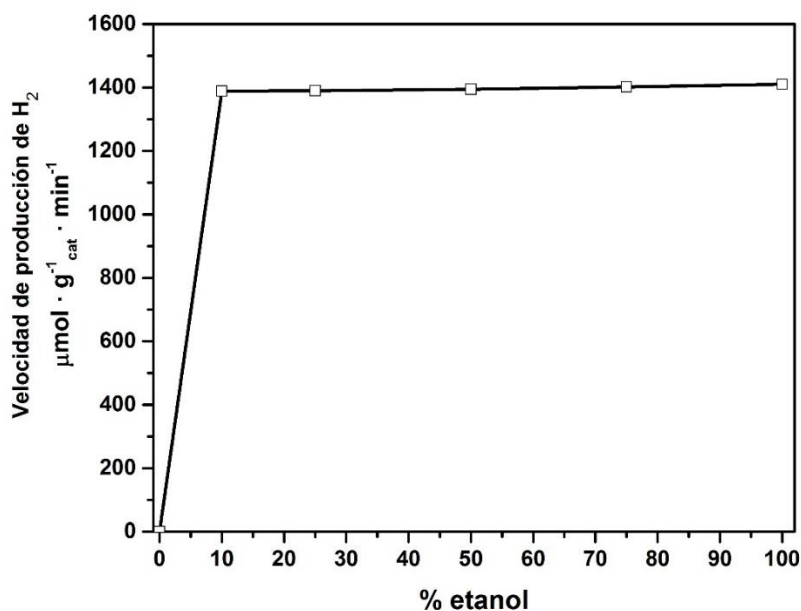


Figura 4.13. Velocidades de fotoproducción de H_2 en función de la cantidad de etanol presente en mezclas agua-etanol utilizando el fotocatalizador $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-P90}$ impregnado con 0,2 % Pt y reducido a 300 °C. Condiciones de reacción: tiempo de 90 min, temperatura ambiente y presión atmosférica, $\text{GHSV} = 26000 \text{ h}^{-1}$, 82 mW cm^{-2} .

4.4. CONCLUSIONES

Se decoraron con átomos y/o clústeres de Pt las nanoformas de titania previamente sintetizadas y descritas en el capítulo 3 y se caracterizaron y probaron en reacción para producir hidrógeno a partir de mezclas en fase gas de etanol-agua bajo condiciones dinámicas y sus rendimientos fotocatalíticos se compararon con la titania comercial P90 y P25. Los catalizadores de Pt/TiO₂ presentaron una actividad fotocatalítica mayor en comparación a los catalizadores AuCu/TiO₂. En ambos casos la tendencia fue casi la misma y los resultados indicaron que al no haber una variabilidad notoria en el tamaño de los clústeres formados, la fase cristalina y al área superficial son las propiedades que mayormente influyen en la actividad del catalizador. La muestra Pt/TiO₂-P90 fue la que obtuvo un rendimiento superior. Las muestras de los catalizadores reducidos son menos estables en comparación con las muestras calcinadas. La muestra reducida a 400 °C requirió más de 20 horas para poder estabilizarse. Las diferencias entre las temperaturas de reducción resultó en una actividad muy similar. La cantidad de etanol presente no muestra una variación significativa en la actividad del catalizador con lo cual una cantidad de tan solo 10% de etanol es necesario para tener el mismo efecto.

4.5. REFERENCIAS

- [1] Q. Xu, Y. Ma, J. Zhang, X. Wang, Z. Feng, C. Li, Enhancing hydrogen production activity and suppressing CO formation from photocatalytic biomass reforming on Pt/TiO₂ by optimizing anatase–rutile phase structure, *J. Catal.* 278 (2011) 329–335.
- [2] V. Vaiano, M.A. Lara, G. Iervolino, M. Matarangolo, J.A. Navio, M.C. Hidalgo, Photocatalytic H₂ production from glycerol aqueous solutions over fluorinated Pt-TiO₂ with high {001} facet exposure, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 365 (2018) 52–59.
- [3] J.-J. Zou, H. He, L. Cui, H.-Y. Du, Highly efficient Pt/TiO₂ photocatalyst for hydrogen generation prepared by a cold plasma method, *Int. J. Hydrogen Energy.* 32 (2007) 1762–1770.
- [4] N. Lakshmanareddy, V. Navakoteswara Rao, K.K. Cheralathan, E.P. Subramaniam, M.V. Shankar, Pt/TiO₂ nanotube photocatalyst – Effect of synthesis methods on valence state of Pt and its influence on hydrogen production and dye degradation, *J. Colloid Interface Sci.* 538 (2019) 83–98.
- [5] O. Rosseler, M. V. Shankar, M.K.-L. Du, L. Schmidlin, N. Keller, V. Keller, Solar light photocatalytic hydrogen production from water over Pt and Au/TiO₂ (anatase/rutile) photocatalysts: Influence of noble metal and porogen promotion, *J. Catal.* 269 (2010) 179–190.
- [6] P. Wei, J. Liu, Z. Li, Effect of Pt loading and calcination temperature on the photocatalytic hydrogen production activity of TiO₂ microspheres, *Ceram. Int.* 39 (2013) 5387–5391.
- [7] J.J. Velázquez, R. Fernández-González, L. Díaz, E. Pulido Melián, V.D. Rodríguez, P. Núñez, Effect of reaction temperature and sacrificial agent on the photocatalytic H₂-production of Pt-TiO₂, *J. Alloys Compd.* 721 (2017)

405–410.

- [8] C.R. López, E.P. Melián, J.A. Ortega Méndez, D.E. Santiago, J.M. Doña Rodríguez, O. González Díaz, Comparative study of alcohols as sacrificial agents in H₂ production by heterogeneous photocatalysis using Pt/TiO₂ catalysts, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 312 (2015) 45–54.
- [9] E.P. Melián, C.R. López, D.E. Santiago, R. Quesada-Cabrera, J.A.O. Méndez, J.M.D. Rodríguez, O.G. Díaz, Study of the photocatalytic activity of Pt-modified commercial TiO₂ for hydrogen production in the presence of common organic sacrificial agents, *Appl. Catal. A Gen.* 518 (2016) 189–197.
- [10] T.D. Nguyen-Phan, A.E. Baber, J.A. Rodriguez, S.D. Senanayake, Au and Pt nanoparticle supported catalysts tailored for H₂ production: From models to powder catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 518 (2016) 18–47.
- [11] S. Sun, G. Zhang, N. Gauquelin, N. Chen, J. Zhou, S. Yang, W. Chen, X. Meng, D. Geng, M.N. Banis, R. Li, S. Ye, S. Knights, G.A. Botton, T.K. Sham, X. Sun, Single-atom Catalysis Using Pt/Graphene Achieved through Atomic Layer Deposition, *Sci. Rep.* 3 (2013) 1775.
- [12] N. Cheng, S. Stambula, D. Wang, M.N. Banis, J. Liu, A. Riese, B. Xiao, R. Li, T.K. Sham, L.M. Liu, G.A. Botton, X. Sun, Platinum single-atom and cluster catalysis of the hydrogen evolution reaction, *Nat. Commun.* 7 (2016) 13638.
- [13] F. Han, Z. Zhou, X. Zhang, Z. Huang, M. Li, L. Guo, First-Principles Study on Stability and HER Activity of Noble Metal Single Atoms on TiO₂: The Effect of Loading Density, *J. Phys. Chem. C.* 122 (2018) 2546–2553.
- [14] X.-F. Yang, A. Wang, B. Qiao, J. Li, J. Liu, T. Zhang, Single-Atom Catalysts: A New Frontier in Heterogeneous Catalysis, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 1740–1748.
- [15] Q.J. Miao, Z.-P. Fang, G.P. Cai, Silica-supported Karstedt-type catalyst for hydrosilylation reactions, *Catal. Commun.* 4 (2003) 637–639.
- [16] J. Lin, A. Wang, B. Qiao, X. Liu, X. Yang, X. Wang, J. Liang, J. Li, J. Liu, T.

- Zhang, Remarkable Performance of Ir₁/FeO_x Single-Atom Catalyst in Water Gas Shift Reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 15314–15317.
- [17] R. Lang, T. Li, D. Matsumura, S. Miao, Y. Ren, Y.-T. Cui, Y. Tan, B. Qiao, L. Li, A. Wang, X. Wang, T. Zhang, Hydroformylation of Olefins by a Rhodium Single-Atom Catalyst with Activity Comparable to RhCl(PPh₃)₃, *Angew. Chemie Int. Ed.* 55 (2016) 16054–16058.
- [18] J.H. Kwak, J. Hu, D. Mei, C.-W. Yi, D.H. Kim, C.H.F. Peden, L.F. Allard, J. Szanyi, Coordinatively unsaturated Al³⁺ centers as binding sites for active catalyst phases of platinum on gamma-Al₂O₃., *Science.* 325 (2009) 1670–3.
- [19] Y. Sui, S. Liu, T. Li, Q. Liu, T. Jiang, Y. Guo, J.-L. Luo, Atomically dispersed Pt on specific TiO₂ facets for photocatalytic H₂ evolution, *J. Catal.* 353 (2017) 250–255.
- [20] T. Wei, Y. Zhu, Y. Wu, X. An, L.-M. Liu, Effect of Single-Atom Cocatalysts on the Activity of Faceted TiO₂ Photocatalysts, *Langmuir.* 35 (2019) 391–397.
- [21] J. Xing, J.F. Chen, Y.H. Li, W.T. Yuan, Y. Zhou, L.R. Zheng, H.F. Wang, P. Hu, Y. Wang, H.J. Zhao, Y. Wang, H.G. Yang, Stable Isolated Metal Atoms as Active Sites for Photocatalytic Hydrogen Evolution, *Chem. - A Eur. J.* 20 (2014) 2138–2144.
- [22] Y.K. Kho, A. Iwase, W.Y. Teoh, L. Mädler, A. Kudo, R. Amal, Photocatalytic H₂ Evolution over TiO₂ Nanoparticles. The Synergistic Effect of Anatase and Rutile, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 2821–2829.
- [23] M.-G. Ju, G. Sun, J. Wang, Q. Meng, W. Liang, Origin of High Photocatalytic Properties in the Mixed-Phase TiO₂: A First-Principles Theoretical Study, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 12885–12892.
- [24] G. Yang, H. Ding, J. Feng, Q. Hao, S. Sun, W. Ao, D. Chen, Highly Performance Core-Shell TiO₂(B)/anatase Homojunction Nanobelts with Active Cobalt phosphide Cocatalyst for Hydrogen Production., *Sci. Rep.* 7 (2017) 14594.

- [25] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, C. Richter, Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview, *Appl. Catal. B Environ.* 37 (2002) 1–15.
- [26] W. Zhang, Y. Wang, Z. Wang, Z. Zhong, R. Xu, Highly efficient and noble metal-free NiS/CdS photocatalysts for H₂ evolution from lactic acid sacrificial solution under visible light, *Chem. Commun.* 46 (2010) 7631.
- [27] S. Cao, Y. Chen, C.-C. Hou, X.-J. Lv, W.-F. Fu, Cobalt phosphide as a highly active non-precious metal cocatalyst for photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 6096–6101.
- [28] M.V. Dozzi, G.L. Chiarello, M. Pedroni, S. Livraghi, E. Giamello, E. Selli, High photocatalytic hydrogen production on Cu(II) pre-grafted Pt/TiO₂, *Appl. Catal. B Environ.* 209 (2017) 417–428.
- [29] T. Zidki, R. Bar-Ziv, U. Green, H. Cohen, D. Meisel, D. Meyerstein, The effect of the nano-silica support on the catalytic reduction of water by gold, silver and platinum nanoparticles – nanocomposite reactivity, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 15422–15429.
- [30] G. V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}$ – in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 17 (1988) 513–886.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES GENERALES

- Se han preparado con éxito una serie de muestras de liogeles de óxido de titanio y nano/microestructuras de TiO_2 con distintas morfologías y se han caracterizado mediante SEM, XRD, espectroscopia UV-Vis, HRTEM y espectroscopia Raman.
- Las distintas muestras de TiO_2 se han decorado con nanopartículas de Au preformadas, nanopartículas bimetálicas $\text{Au}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}$ preformadas y con átomos y clústeres de Pt. Los fotocatalizadores Au/TiO_2 , AuCu/TiO_2 y Pt/TiO_2 resultantes se han caracterizado mediante XRD, espectroscopia UV-Vis, espectroscopia Raman, HRTEM y HAADF-STEM.
- Se ha estudiado la producción fotocatalítica de hidrógeno a partir de mezclas etanol-agua a temperatura ambiente y bajo condiciones dinámicas con los fotocatalizadores preparados irradiando con luz ultravioleta (365 nm).
- Con los fotocatalizadores Au/TiO_2 preparados con liogeles de TiO_2 y sometidos a diferentes tratamientos de calcinación se ha determinado que

el polimorfo de TiO_2 es el factor que tiene más influencia en la fotoproducción de hidrógeno, obteniéndose los mejores resultados con las muestras calcinadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ ($300\text{-}330\text{ }\mu\text{mol H}_2\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$), independientemente de si las nanopartículas de Au se incorporan antes o después de la calcinación del liogel. Las muestras más activas mostraron la coexistencia de las fases anatasa y rutilo.

- Se ha determinado que la transformación de la fase anatasa a rutilo de los liogeles de TiO_2 se dificulta cuando se preparan junto con las nanopartículas de Au.
- El uso de nanopartículas preformadas AuCu con un tamaño establecido ha permitido estudiar el efecto de la morfología del TiO_2 en la fotoproducción de hidrógeno en la serie de catalizadores AuCu/ TiO_2 obtenidos a partir de las nano/microestructuras de TiO_2 preparadas.
- La producción de hidrógeno sigue el orden: AuCu/barras \sim AuCu/P25 > AuCu/tubos > AuCu/cables > AuCu/cintas > AuCu/erizos. Teniendo en cuenta la producción de hidrógeno obtenida ($272\text{ }\mu\text{mol H}_2\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) y la facilidad de preparación, se concluye que los fotocatalizadores AuCu/ TiO_2 preparados con microbarras de TiO_2 son los más adecuados para llevar a cabo la reacción.
- Los fotocatalizadores Pt/ TiO_2 conformados por átomos/clústeres de Pt son más eficientes en la producción fotocatalítica de hidrógeno que los fotocatalizadores Au/ TiO_2 y AuCu/ TiO_2 con nanopartículas de Au y AuCu. La producción de hidrógeno sigue el mismo orden Pt/barras \sim Pt/P25 > Pt/tubos > Pt/cables > Pt/cintas, lo que indica que la morfología, además de la fase cristalina, es un factor determinante.
- Los fotocatalizadores Pt/ TiO_2 sometidos a un tratamiento de reducción contienen clústeres de Pt de ca. 1 nm y son más activos que los

fotocatalizadores Pt/TiO₂ sometidos a un tratamiento de oxidación y que contienen átomos aislados de Pt. La producción de hidrógeno con el fotocatalizador Pt/TiO₂ preparado a partir de microbarras de TiO₂ y reducido a 300 °C produce 978 μmol H₂·g_{cat}⁻¹·min⁻¹.

- Los resultados de fotocátalisis indican que la producción de hidrógeno se mantiene aproximadamente constante para mezclas etanol-agua con un contenido del 10% en etanol y superiores.

PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

Publicaciones científicas:

Autores: E. Molins, M. Benito, I. Mata, L. Martínez, L. Soler, J. Llorca.

Título: Au/TiO₂ Lyogels for hydrogen production.

Revista: MRS Advances 2 (2017) 3499-3504.

Autores: L. Martínez, M. Benito, I. Mata, L. Soler, E. Molins, J. Llorca.

Título: Preparation and photocatalytic activity of Au/TiO₂ lyogels for hydrogen production.

Revista: Sustainable Energy & Fuels 2 (2018) 2284-2295.

Autores: L. Martínez, L. Soler, I. Angurell, J. Llorca.

Título: Effect of TiO₂ nanoshape on the photoproduction of hydrogen from water-ethanol mixtures over Au₃Cu/TiO₂ prepared with preformed Au-Cu alloy

nanoparticles.

Revista: Applied Catalysis B: Environmental 248 (2019) 504-514.

Autores: C. Dessal, L. Martínez, C. Maheu, T. Len, F. Morfin, J.L. Rousset, E. Puzenat, P. Afanasiev, M. Aouine, L. Soler, J. Llorca, L. Piccolo.

Título: Influence of Pt particle size and reaction phase on the photocatalytic performances of ultradispersed Pt/TiO₂ catalysts for hydrogen evolution.

Revista: Artículo enviado para su publicación.

Presentaciones en congresos:

Autores: Lester Martínez, Lluís Soler, Jordi Llorca.

Título: Importance of the morphology of nanotitania on the photocatalytic production of hydrogen over TiO₂ nanostructures.

Nombre del congreso: 13th European congress on Catalysis EUROPACAT 2017

Tipo de contribución: Poster

Lugar: Florencia, Italia.

Fecha: 27 – 31 de Agosto de 2017.

Autores: Elies Molins, Lester Martínez, Mónica Benito, Ignasi Mata, Pedro D. Ortiz, Eduardo Schott, Lluís Soler, Jordi Llorca.

Título: Au/TiO₂ nanostructures for photocatalytic hydrogen production.

Nombre del congreso: International conference of materials science

Tipo de contribución: Poster

Lugar: Valdivia, Chile.

Fecha: 16 – 19 de Octubre de 2017.

Autores: C. Dessal, L. Martínez, L. Soler, J. Llorca, L. Piccolo.

Título: Photocatalytic hydrogen production over ultradispersed Pt/TiO₂ catalysts.

Nombre del congreso: The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8)

Tipo de contribución: Poster

Lugar: Yokohama, Japón.

Fecha: 5 – 10 de Agosto de 2018.
