



UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

# Estudio de catalizadores basados en Pt/TiO<sub>2</sub> en la fotoproducción de H<sub>2</sub> y otros productos valorizados a partir de etanol

Alberto Córdoba Sola

**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 servei TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) i a través del Dipòsit Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) 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 TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (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 servicio TDR ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) y a través del Repositorio Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) 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 TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (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.

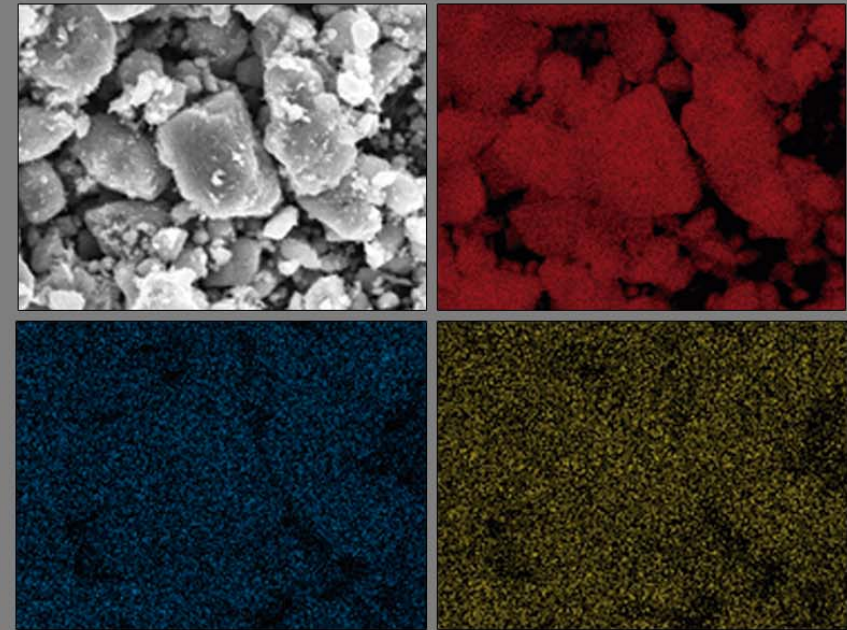
**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) service and by the UB Digital Repository ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those 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.

2015

Tesis Doctoral

Alberto Córdoba Sola

# Estudio de catalizadores basados en Pt/TiO<sub>2</sub> en la fotoproducción de H<sub>2</sub> y otros productos valorizados a partir de etanol



Alberto Córdoba Sola





Facultat de Química

Departament de Química Inorgànica

Programa de Doctorado: Química Inorgànica Molecular

**ESTUDIO DE CATALIZADORES BASADOS EN Pt/TiO<sub>2</sub>  
EN LA FOTOPRODUCCIÓN DE H<sub>2</sub> Y OTROS  
PRODUCTOS VALORIZADOS A PARTIR DE ETANOL**

**Alberto Córdoba Sola**

Directores:

Dra. Pilar Ramírez de la Piscina Millán, Universitat de Barcelona

Dr. Narcís Homs Martí, Universitat de Barcelona

SEPTIEMBRE DE 2015



La Dra. Pilar Ramírez de la Piscina Millán y el Dr. Narcís Homs Martí,  
Catedráticos de la Universitat de Barcelona, CERTIFICAN:

Que la memoria titulada ***“Estudio de catalizadores basados en Pt/TiO<sub>2</sub> en la fotoproducción de H<sub>2</sub> y otros productos valorizados a partir de etanol”***, presentada por Alberto Córdoba Sola para optar al título de Doctor en el programa de Química Inorgànica Molecular de la Universitat de Barcelona ha sido realizada bajo su dirección en el Grup de Materials Catalítics del Departament de Química Inorgànica de la Universitat de Barcelona y en el Grup de Catàlisi del Àrea de Materials del Institut de Recerca en Energia de Catalunya (IREC).

Dra. Pilar Ramírez de la Piscina Millán

Dr. Narcís Homs Martí



***A mi madre***





## Agradecimientos

Después de muchos “si lo llego a saber no me meto en esto de la tesis”, ahora que esto se acaba, la nostalgia (o no sé qué) me hace ver que claramente ha merecido mucho la pena. Y gran parte de culpa la tienen muchas de las personas con las que he tenido la suerte de cruzarme, y a las que me gustaría dar las gracias por ayudarme a integrarme en Barcelona, soportarme y haber compartido conmigo infinidad de buenos momentos.

En primer lugar quería agradecer a Narcís y Pilar por haberme dado la oportunidad de hacer la tesis con ellos, así como por su continuo apoyo y dedicación. Por supuesto también a todos los compañeros/amigos con los que he coincidido en el grupo de Materials Catalítics: Sònia, Łukasz, Judit, Xianyun, Marco, David, Luís, Adriana, Ariadna, Weijie, Jura, Jamil, Moaz y alguno que seguramente me habré dejado por ahí. Gracias por los consejos, los muchos cafés, algún que otro dulce y por todos los momentos fuera del laboratorio. Agradezco especialmente a Callum, Mireia y Lewis por su colaboración en esta tesis doctoral, y por haberme dejado a aprender de ellos cuando se supone que yo les estaba enseñando.

Por suerte, he tenido también muchos compañeros tanto del departamento de Química Inorgánica de la UB como del IREC responsables de que la rutina del día a día sea hasta divertida, así que gracias a todos en general. Pero sobre todo a los que del compañerismo han pasado a la amistad: Saskia, Marta, Raúl, Lluís, Rosa, Beltzane, los Javis, Erdem, Doris, las Silvias, Elba, Laura y Raquel; os tengo que destacar, ha sido un placer haberos conocido a todos. Y cómo no, infinitas gracias a Andrés, por todas las charlas en las que arreglamos el mundo, viajes, juergas e interminables horas de escritura de tesis en compañía. Con amigos así da gusto.

Agradecer también al Dr. F<sup>co</sup> Javier Araña y todos los compañeros del CIDIA, especialmente a Davinia, por el trato tan amable que recibí en la corta pero intensa estancia doctoral que realicé en la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.

A mi familia y amigos, sobre todo a mi madre, por ser mi madre (que no es poco), y por haberme dejado el congelador siempre a reventar de comida; y a mi hermana Patri, que sabe bien lo que es pasar esto de la tesis y siempre ha estado ahí para animarme en los momentos complicados y darme un empujoncito para seguir.

Y por último, agradezco a IREC la beca predoctoral concedida.



# ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
1.1. Situación energética mundial actual.....	3
1.2. El H <sub>2</sub> como vector energético.....	4
1.3. Obtención de etanol a partir de biomasa.....	6
1.4. Obtención de H <sub>2</sub> a partir de etanol.....	7
1.5. TiO <sub>2</sub> como fotocatalizador heterogéneo.....	9
1.5.1. Estrategias para aumentar la actividad catalítica del TiO <sub>2</sub> .....	11
1.5.2. Reformado fotoasistido de etanol <sub>(aq)</sub> sobre un catalizador basado en TiO <sub>2</sub> .....	16
1.6. Objetivos del trabajo.....	17
1.7. Estructura de la tesis.....	19
1.8. Bibliografía.....	20
<b>2. EXPERIMENTAL</b> .....	<b>25</b>
2.1. Técnicas de caracterización.....	27
2.1.1. Análisis químico por espectroscopia ICP (plasma de inducción acoplado)..	27
2.1.2. Área superficial B.E.T y porosidad por fisisorción de nitrógeno.....	27
2.1.3. Difracción de rayos X en polvo (DRX).....	29
2.1.4. Espectroscopia Raman.....	30
2.1.5. Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	31
2.1.6. (Microscopia electrónica de transmisión(TEM).....	31
2.1.7. Espectroscopia UV-vis por reflectancia difusa (UV-vis DRS).....	32
2.1.8. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	33
2.1.9. Quimisorción de monóxido de carbono.....	34
2.1.10. Reducción a temperatura programada con hidrógeno TPR-H <sub>2</sub> .....	35
2.1.11. Espectroscopia infrarroja (IR).....	35
2.1.12. Microcalorimetría y termogravimetría.....	40
2.2. Sistema de reacción y análisis de productos.....	42
2.3. Bibliografía.....	47
<b>3. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES TiO<sub>2</sub></b> .....	<b>49</b>
3.1. Preparación de soportes TiO <sub>2</sub> mediante el método de atoensamblaje inducido por evaporación (EISA).....	52
3.2. Caracterización de los soportes TiO <sub>2</sub> .....	53
3.3. Estudios de interacción de CO, NH <sub>3</sub> y etanol sobre A50 y AR50.....	59
3.3.1. Estudios de interacción de CO.....	60
3.3.2. Estudios FTIR de adsorción y degradación de NH <sub>3</sub> bajo irradiación.....	65
3.3.3. Estudios FTIR de adsorción y degradación de etanol bajo irradiación.....	70
3.4. Epítome.....	79

3.5. Bibliografía.....	80
<b>4. CATALIZADORES Pt/TiO<sub>2</sub> PARA LA OBTENCIÓN DE H<sub>2</sub> MEDIANTE REFORMADO FOTOASISTIDO DE DISOLUCIONES ETANOL<sub>(aq)</sub>.....</b>	<b>83</b>
4.1. Preparación y caracterización de catalizadores Pt/TiO <sub>2</sub> .....	86
4.2. Efecto de las características morfológicas y estructurales de los catalizadores Pt/TiO <sub>2</sub> en la fotoproducción de H <sub>2</sub> a partir de disoluciones etanol <sub>(aq)</sub> .....	94
4.2.1. Caracterización de los catalizadores post-reacción.....	104
4.3. Estudio del camino de reacción.....	114
4.3.1. Efecto de la concentración de etanol.....	115
4.3.2. Transformación fotocatalítica de los productos intermedios en disolución.....	118
4.3.3. Efecto del tiempo de reacción.....	122
4.3.4. Estudio de la fotoproducción de H <sub>2</sub> a partir de etano/agua en fase gas sobre 0.3Pt/A50 por espectroscopia DRIFT <i>in situ</i> .....	124
4.4. Transformación fotocatalítica de disoluciones acuosas de metanol, etilenglicol, 1-propanol y glicerol con 0.5Pt/A50.....	131
4.5. Epítome.....	135
4.6. Bibliografía.....	136
<b>5. CATALIZADORES Pt-M/TiO<sub>2</sub> PARA LA PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE H<sub>2</sub> A PARTIR DE DISOLUCIONES ETANOL<sub>(aq)</sub>.....</b>	<b>139</b>
5.1. Preparación y caracterización de los catalizadores Pt-M/A50.....	142
5.2. Catalizadores Pt-Co/A50.....	145
5.3. Catalizadores Pt-M/A50 (M= Cu, Fe y Ru).....	153
5.4. Catalizadores Pt-Sn/A50.....	160
5.5. Catalizadores Pt-M/A50 (M= In, V, Ce).....	166
5.6. Catalizadores Pt-Ga/A50.....	173
5.6.1. Caracterización de los catalizadores post-reacción.....	182
5.7. Epítome.....	192
5.8. Bibliografía.....	193
<b>6. CONCLUSIONES.....</b>	<b>197</b>
<b>ANEXOS</b>	
<b>ANEXO I.....</b>	<b>203</b>
<b>ANEXO II.....</b>	<b>207</b>
<b>ANEXO III.....</b>	<b>219</b>

## **1. INTRODUCCIÓN**



## 1.1. Situación energética mundial actual

Según recoge la Agencia Internacional de la Energía (AIE) en su informe sobre el panorama energético mundial en 2015, la producción y el uso de energía dan lugar a dos tercios de las emisiones mundiales de gases de efecto invernadero [1]. Sin embargo, por primera vez se empiezan a observar signos de que el crecimiento de la economía mundial y las emisiones de CO<sub>2</sub>, las cuales han supuesto el 58.8% del total de gases de efecto invernadero en los últimos 20 años, están empezando a divergir. La economía mundial creció alrededor de un 3% en 2014 y las emisiones de CO<sub>2</sub> permanecieron estables por primera vez en 40 años [1,2]. Este hecho se asocia al uso creciente de fuentes energéticas de baja emisión de CO<sub>2</sub>, a la mejora de la eficiencia energética y a cambios estructurales en algunos países como China [3]. Las energías renovables representaron casi la mitad de todos los procesos nuevos de generación de energía en 2014, y el objetivo es que se conviertan en la principal fuente de energía a nivel mundial hacia 2030. Con el fin de limitar el aumento de la temperatura global a no más de 2 °C, Europa se plantea además reducir un 40% como mínimo las emisiones de CO<sub>2</sub> relacionadas con la energía para 2030, convirtiéndose en una de las regiones con menores emisiones en este campo [4].

Para cumplir estos objetivos, la AIE propone una estrategia puente apoyándose únicamente en tecnologías y políticas de eficacia probada para garantizar la descarbonización del sector energético que pasan por: 1) aumentar la eficiencia energética en la industria, edificios y transporte; 2) reducir el uso de las centrales de carbón menos eficientes y prohibir las de nueva construcción; 3) eliminar paulatinamente las subvenciones a los combustibles fósiles; 4) reducir las emisiones de metano derivadas de la industria de petróleo y gas y 5) aumentar las inversiones en tecnologías renovables en el sector de la electricidad.

Uno de los sectores con más emisiones de CO<sub>2</sub> es el relacionado con el transporte por carretera. El uso de combustibles alternativos, entre ellos el H<sub>2</sub>,

especialmente mediante su uso en celdas de combustible, puede ser considerado de interés en estos aspectos [5–7].

## 1.2. El H<sub>2</sub> como vector energético

El hidrógeno es uno de los elementos más abundantes de la Tierra, sin embargo no se encuentra como H<sub>2</sub> sino que está principalmente combinado en el agua, o en moléculas orgánicas como carbohidratos, proteínas o combustibles fósiles. Actualmente, alrededor del 95% de la producción total de H<sub>2</sub> proviene de procesos basados en combustibles fósiles (reformado con vapor de hidrocarburos, principalmente, y gasificación de carbón), y tan sólo un 4% se obtiene a partir de la electrólisis del agua y un 1% de biomasa [8]. El H<sub>2</sub> producido a nivel mundial se utiliza casi en su totalidad en numerosos procesos químicos: aproximadamente el 50% de la producción total de H<sub>2</sub> (500 billones de metros cúbicos) se usa en la síntesis de amoníaco y un 37% en la industria petroquímica, lo que hace que a día de hoy se trate de un reactivo químico con gran demanda a nivel mundial [6].

El H<sub>2</sub> posee un calor específico muy alto (la energía contenida en 9.5 kg de H<sub>2</sub> es equivalente a la que contienen 25 kg de gasolina [6]), y puede obtenerse energía a partir de él por combustión directa, combustión catalítica o en celdas de combustible, siendo este último el método más limpio y eficiente para la obtención de energía a partir de H<sub>2</sub>; en una celda de combustible, el H<sub>2</sub> se combina con oxígeno en una reacción electroquímica catalizada en la que se produce agua y se libera energía eléctrica y calor. En este proceso se consiguen eficiencias energéticas dos o tres veces mayores de las que se obtienen en motores de combustión interna, siendo además un proceso silencioso y respetuoso con el medio ambiente, al menos en cuanto a la emisión de contaminantes [5]. Sin embargo, aunque del uso de H<sub>2</sub> en celdas de combustible no se producen gases contaminantes, no ocurre lo mismo durante su producción. En este sentido se empieza a tomar conciencia de que sólo puede ser considerado un vector energético respetuoso con el medio ambiente cuando durante su producción no se emitan gases de efecto invernadero [9].



Por la inocuidad y abundancia del agua, uno de los procesos más limpios de obtención de  $H_2$  es la electrólisis del agua empleando una energía renovable como la eólica, solar, hidroeléctrica o mareomotriz, que proporcione la energía eléctrica necesaria para el proceso. Sin embargo, actualmente el coste de producción electrolítica de  $H_2$  empleando energías renovables se encuentra entre  $4\$/Kg^{-1}$  y  $10\$/Kg^{-1}$ , dependiendo de la fuente renovable empleada. Esto supone un coste más del doble que el de producción de gasolina o diésel, aun asumiendo que la eficiencia energética de un vehículo impulsado con  $H_2$  es mucho mayor que la de uno impulsado por gasolina [6]. Resulta también atractiva la fotoelectrólisis del agua empleando la luz solar, pero a pesar de los grandes avances que se han desarrollado en este campo desde que Fujishima y Honda publicaran en 1972 la obtención fotoelectroquímica de  $H_2$  a partir de agua usando un cátodo de Pt y un ánodo de  $TiO_2$  [10], aún no se ha alcanzado el desarrollo tecnológico adecuado como para producir grandes cantidades de  $H_2$  a costes asequibles.

Existen procesos biológicos en los que ciertos tipos de bacterias y algas producen  $H_2$  en procesos similares a la fotosíntesis; también hay comunidades microbianas que producen  $H_2$  a partir de desechos orgánicos por fermentación anaeróbica en ausencia de luz. Aunque estos procesos podrían representar una alternativa interesante de cara al futuro para la producción de  $H_2$ , aún se encuentran en un estado de desarrollo muy incipiente [5].

La obtención de  $H_2$  a partir de biomasa residual se puede plantear como una alternativa a medio plazo más factible hasta que se desarrollen tecnologías más limpias que limiten por completo la emisión de gases de efecto invernadero. El  $H_2$  se puede obtener a partir de la biomasa mediante un proceso parecido al de la gasificación de carbón, en el que se obtiene una mezcla de  $H_2$ , CO,  $CO_2$  y  $N_2$  principalmente, y pequeñas cantidades de  $CH_4$  y otros componentes, además de otras impurezas como alquitranes, material particulado,  $NH_3$ ,  $H_2S$ , HCl y  $SO_2$  [11,12]. Esto, unido a los requerimientos energéticos para llevar a cabo el proceso, y a la variabilidad de las características de la biomasa, hace que sea poco atractivo desde el punto de vista práctico. Una opción interesante consiste en emplear derivados de biomasa como fuente de producción de  $H_2$ . En este

sentido, los bioalcoholes, algunos de los cuales se producen actualmente a gran escala, se consideran sustratos de interés puesto que gran parte del CO<sub>2</sub> emitido durante su uso es asimilado de nuevo por las plantas durante la fotosíntesis para la generación de biomasa [13].

### **1.3. Obtención de etanol a partir de biomasa**

De entre los diferentes alcoholes que se pueden obtener a partir de biomasa: metanol, etanol, etilenglicol, glicerol, fenol, sorbitol, etc, el etanol es el bioalcohol que se produce en mayor cantidad a nivel mundial [13]. Brasil y EEUU son los mayores productores de bioetanol, principalmente a partir de caña de azúcar y maíz respectivamente. En Brasil además el etanol compite directamente con la gasolina desde que alrededor de 1970 se incentivara económicamente su producción para evitar las importaciones de crudo [14].

El etanol se obtiene tanto de la caña de azúcar (biomasa azucarada) como de maíz (biomasa amilácea) por fermentación mediante la adición de una levadura (*Saccharomyces cerevisiae*) a los azúcares simples provenientes de la biomasa. En este proceso se producen dos moléculas de etanol y dos de CO<sub>2</sub> por cada molécula de glucosa, además de pequeñas cantidades de glicerol, otros alcoholes más pesados y ácidos acético, succínico y láctico. La disolución acuosa tras la fermentación se destila y se elimina el resto de agua por absorción [14]. En el caso de partir de biomasa amilácea, el proceso requiere inicialmente una cocción previa e hidrólisis enzimática para transformar los polisacáridos en monosacáridos y disacáridos antes de la fermentación. En este caso se puede obtener sin embargo una mayor cantidad de productos secundarios de valor añadido como aceites y piensos ricos en proteínas [14].

En este contexto, el uso de biomasa lignocelulósica para la obtención de etanol (madera residual, residuos de cosechas, plantas herbáceas, etc.), sería de gran interés en cuanto a la disponibilidad y bajo precio siempre que no compitiera por espacios de cultivo que se puedan dedicar a la agricultura alimentaria. Sin embargo, la obtención de etanol por esta vía es compleja y de momento se realiza a pequeña escala [15,16].

#### 1.4. Obtención de H<sub>2</sub> a partir de etanol

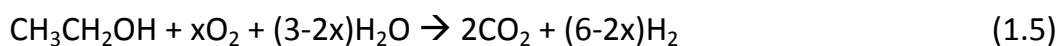
La forma más común de obtención de H<sub>2</sub> a partir de etanol es por reformado catalítico del alcohol con vapor, donde además del H<sub>2</sub> del etanol se extrae el del agua, de acuerdo con las reacciones:



De esta manera es posible obtener hasta 6 moléculas de H<sub>2</sub> por cada molécula de etanol [14].

Aunque se trata de un proceso muy endotérmico, si se hace un balance de energía del uso del H<sub>2</sub> obtenido en una celda de combustible, el proceso total es un 70% más eficiente que el de combustión directa del etanol [17].

La introducción de oxígeno en la alimentación conlleva a un proceso de reformado oxidativo catalítico de etanol, con un balance energético más favorable, aunque en detrimento de una menor producción de H<sub>2</sub> por mol de etanol, en función de la proporción de los diferentes reactivos:

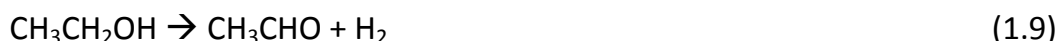
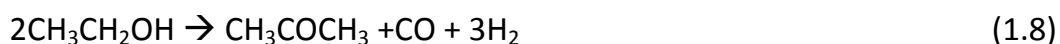


$$\Delta H^0 = (((3-2x)/3)173.4) - (x/1.5)545) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Además, al introducir O<sub>2</sub> disminuye la cantidad de depósitos carbonosos en el catalizador, pero se requieren catalizadores que soporten las condiciones del medio más oxidante [18,19].

Además de las reacciones indicadas, y dependiendo de la naturaleza del catalizador y condiciones de reacción, se pueden dar toda una serie de reacciones secundarias como la hidrogenación de CO a CH<sub>4</sub>, la deshidratación de etanol hacia eteno en centros ácidos, la formación de acetona en centros

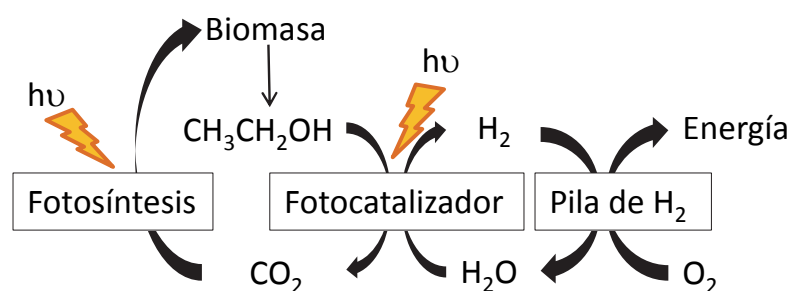
básicos, la deshidrogenación del etanol dando lugar a acetaldehído o la descomposición de acetaldehído, entre otras [14]:



Por lo general un aumento en la cantidad de agua favorece la formación de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  pero a la vez hace que el proceso requiera de mayor calor para vaporizar los reactivos.

Los procesos de reformado térmico catalítico descritos anteriormente se basan en los desarrollados previamente para el reformado de hidrocarburos fósiles, usando catalizadores metálicos soportados (Ni, Co, etc).

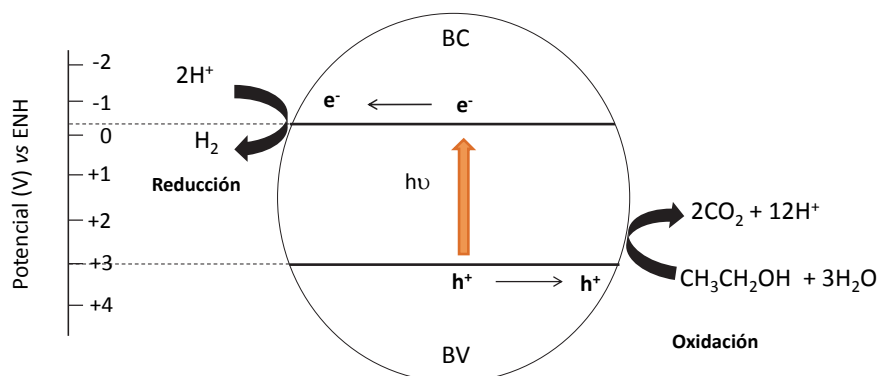
Una alternativa ideal sería el reformado del bioalcohol (etanol) asistido fotocatalíticamente empleando la radiación solar, de manera que el etanol se transforme en  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$  mediante fotoenergía y el uso de un fotocatalizador:



**Figura 1.1.** Ciclo fotocatalítico de obtención de  $\text{H}_2$  a partir de bioteanol y su empleo en pila de combustible. Imagen adaptada de la referencia [20].

El fotocatalizador es un material semiconductor que tras recibir un fotón con la energía suficiente como para superar la energía de su banda prohibida (diferencia de energía entre la banda de valencia (BV) y la de conducción (BC)), transfiere un electrón desde su BV (donde queda un hueco positivo,  $h^+$ ) a su BC. Después de la creación del par  $h^+/e^-$ , ambos se desplazan hacia la superficie del

catalizador y es allí donde el  $h^+$  oxida al etanol, mientras que el  $e^-$  reduce al  $H^+$  para formar  $H_2$ .



**Figura 1.2.** Esquema del reformado fotoasistido de etanol sobre un semiconductor.

El material idóneo como fotocatalizador para llevar a cabo el reformado fotoasistido de etanol debe tener unos potenciales de la BV y BC adecuados para que el potencial de la reacción de reducción del  $H^+$  y la oxidación del alcohol quede entre el ancho de la banda prohibida del catalizador: el nivel más bajo de la BC tiene que tener un potencial más negativo que el potencial de reducción  $H^+/H_2$  (0 V con respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH), pH = 0) mientras que el nivel más alto de la BV tiene que tener un potencial más positivo que el de oxidación del etanol y los respectivos productos intermedios formados durante su fotooxidación (Figura 1.2) [20,21]. Teniendo en cuenta los diferentes potenciales de las BV y BC de varios óxidos y sulfuros metálicos [22], el  $TiO_2$  parece ser un buen candidato ya que además es un material resistente a la corrosión, no tóxico, inerte química y biológicamente y de bajo coste [23].

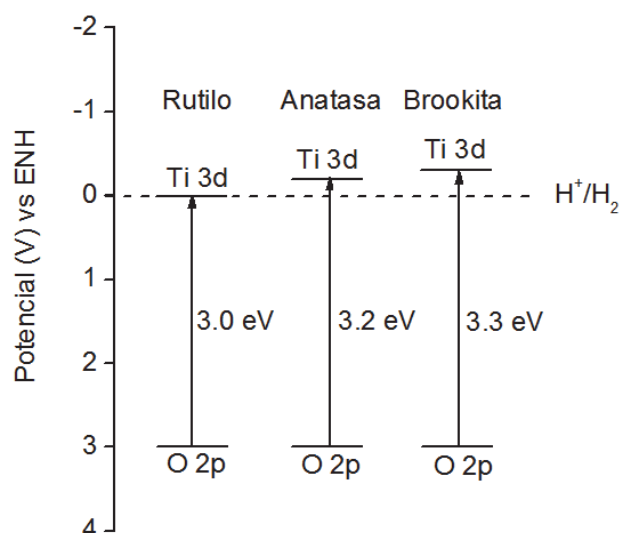
### 1.5. $TiO_2$ como fotocatalizador heterogéneo

El  $TiO_2$  es un óxido inorgánico utilizado ampliamente como pigmento blanqueante en pinturas, recubrimientos anticorrosivos, industria alimentaria y cosmética, componentes antibacterianos, dispositivos electrónicos como resistores variables, sensores de gases, en catálisis heterogénea y celdas solares para la producción de  $H_2$  y energía eléctrica, entre otras aplicaciones [24–26].

El  $TiO_2$  cristaliza principalmente en tres fases: dos con estructura tetragonal, anatasa y rutilo; y una con estructura romboédrica, brookita. La unidad estructural de las tres fases consiste en un átomo de titanio rodeado de seis

átomos de oxígeno con una configuración octaédrica más o menos distorsionada. En cada octaedro de anatasa y rutilo hay dos enlaces Ti-O más alargados, siendo la distancia mayor en el rutilo. En la anatasa cada unidad octaédrica comparte 4 ejes pero no hay vértices compartidos; en el rutilo se comparten dos ejes opuestos de cada octaedro formando una cadena lineal a lo largo de la dirección [001] y las cadenas de  $\text{TiO}_2$  se conectan *vía* vértices; en la brookita el octaedro comparte tres ejes y tres vértices y la estructura dominante es una cadena compartiendo ejes [27].

La BV del  $\text{TiO}_2$  está formada por los orbitales O 2p y la BC por los orbitales Ti 3d. Por lo general, el  $\text{TiO}_2$  contiene un gran número de defectos, vacantes de oxígeno principalmente, lo que genera  $e^-$  desapareados que son transferidos al orbital 3d del Ti convirtiéndolo en un semiconductor tipo n [23,26]. La energía de la banda prohibida estimada es de 3.00 eV y 3.20 eV para rutilo y anatasa respectivamente [20,28]. Para brookita sin embargo hay cierta controversia, en algunos trabajos se estima que su ancho de banda prohibida ronda los 3.13 eV [28], mientras que en otros se dan valores próximos a 3.30 eV [20].



**Figura 1.3.** Estructura de bandas a pH = 0 de los polimorfos de  $\text{TiO}_2$ : rutilo, anatasa y brookita. Imagen adaptada de referencia [20].

El rutilo es la fase cristalina más estable; se puede preparar por síntesis hidrotermal o por transición de fase desde anatasa a temperaturas superiores a 600 °C. La anatasa y brookita son metaestables y se pueden transformar en rutilo cuando se someten a altas temperaturas. Estas también se pueden

preparar por procesos hidrotermales o por sol-gel [20], aunque la brookita es más difícil de preparar, y probablemente esta sea la razón por la que este polimorfo se ha estudiado menos que las otras dos fases cristalinas [29].

Es bien conocido que, aunque las tres estructuras cristalinas tienen un potencial de la BC adecuado para la reducción de  $H^+$  a  $H_2$ , la anatasa es el polimorfo de  $TiO_2$  más activo fotocatalíticamente [20,27,29–31]. Entre anatasa y rutilo, algunos autores justifican la mayor actividad de la primera por el hecho de que su potencial de la BC está desplazado catódicamente 0.29 eV con respecto al potencial de reducción de  $H^+/H_2$ , mientras que el del rutilo sólo 0.09 eV, lo que hace que la transferencia electrónica al  $H^+$  para su reducción sea más favorable desde la BC de la anatasa [20,32]. También se ha justificado esta mayor actividad por el mayor tiempo de vida media de los pares  $h^+/e^-$  a la vez que una mejor separación de las cargas a lo largo de la estructura cristalina [29]; o por una mayor facilidad para producir radicales  $\cdot OH$  en medios acuosos [33]. Muchos estudios han indicado que la producción de  $H_2$  se ve favorecida con anatasa con una alta cristalinidad, tamaño de partícula pequeño y elevada área superficial, por lo que a priori es posible mejorar el comportamiento catalítico del  $TiO_2$  mediante el control de sus características morfológicas y estructurales [34–38]. Sin embargo, el  $TiO_2$  presenta una baja actividad para la producción de  $H_2$  fotocatalíticamente mediante radiación solar debido a que su energía de la banda prohibida (alrededor de 3 eV) absorbe principalmente radiación UV, que sólo compone el 4-5% del total del espectro solar, lo que dificulta su excitación mediante la energía lumínica del Sol [31,32]. Además de esto, también presenta un elevado sobrepotencial para la producción de  $H_2$ , y alrededor del 90% de los pares  $h^+/e^-$  creados se recombinan en su estructura antes de alcanzar la superficie catalítica.

#### 1.5.1. Estrategias para aumentar la actividad catalítica del $TiO_2$

En los últimos 20 años se han llevado a cabo numerosos estudios con el fin de mejorar la actividad del  $TiO_2$  para la fotoproducción de  $H_2$ . El dopado con metales nobles disminuye el sobrepotencial necesario para la producción de  $H_2$  y ayuda a inhibir la recombinación de los pares  $h^+/e^-$ : el metal actúa como

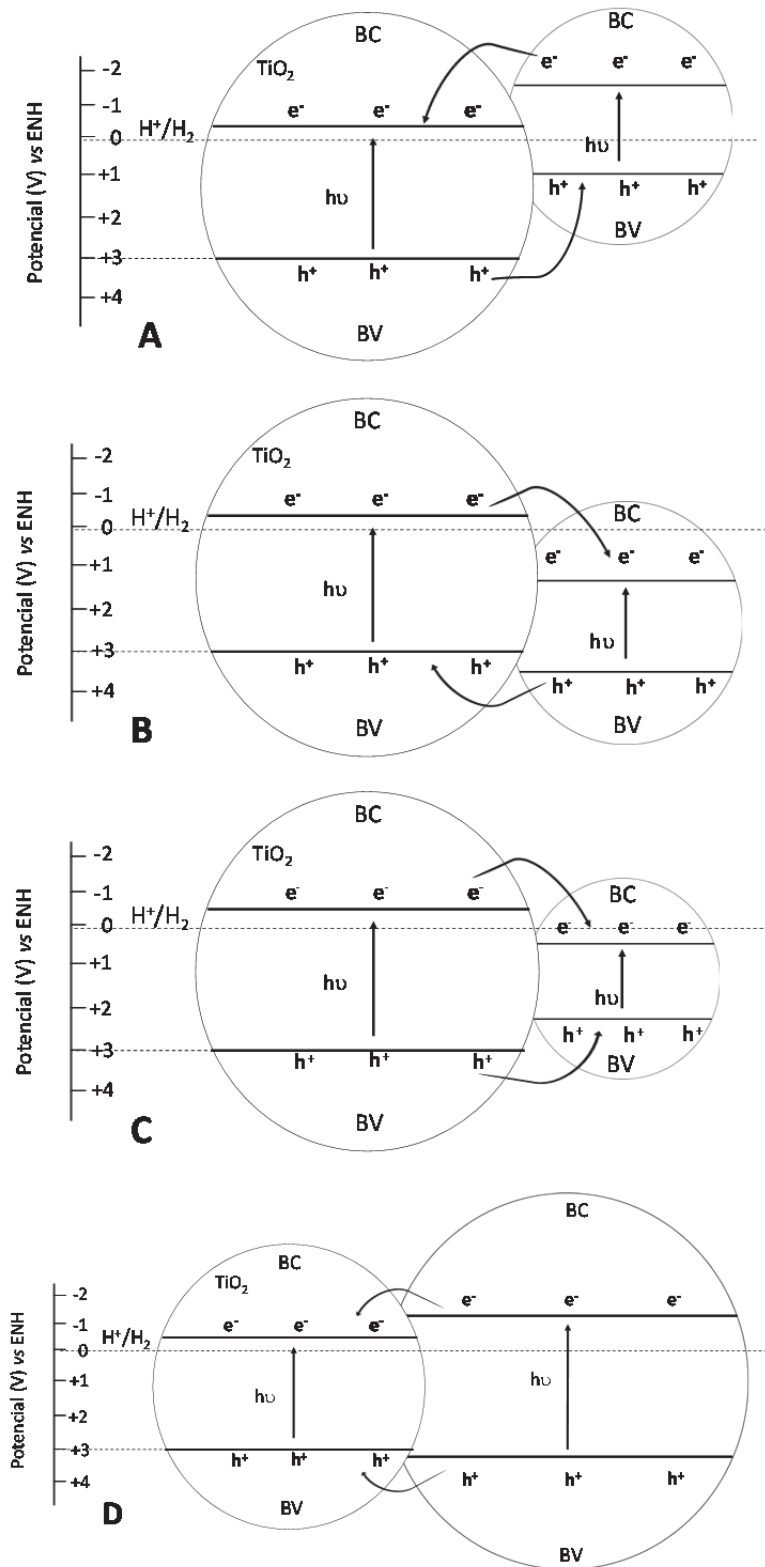
colector de  $e^-$  y ayuda a la transferencia de éstos desde la BC del  $\text{TiO}_2$  al  $\text{H}^+$  para su reducción. La función de trabajo del  $\text{TiO}_2$  es de 4.2 eV, mientras que la de Pt, Pd, Au, Rh, Ru y Ag son 5.65, 5.55, 5.10, 4.98, 4.71 y 4.64 eV respectivamente. Cuando el  $\text{TiO}_2$  se dopa con uno de estos metales se forma una barrera de Schottky que disminuye la recombinación de los pares  $h^+/e^-$ , y este efecto es mayor cuanto mayor es la función de trabajo del metal noble [39–41]. Es por esto por lo que el sistema Pt/ $\text{TiO}_2$  es el que mejor comportamiento muestra para la producción de  $\text{H}_2$ . Sin embargo, debido al elevado precio de los metales nobles, especialmente el Pt, se han realizado otros estudios dopando el  $\text{TiO}_2$  con metales más asequibles como Co, Cu y Ni aunque no han proporcionado mejores resultados en la producción de  $\text{H}_2$  [42–45].

Una estrategia que consiste en aumentar la absorción de luz visible del  $\text{TiO}_2$  se basa en su combinación con sistemas cromóforos activos bajo este tipo de luz, de manera que al excitarse dopen electrónicamente la BC de la titania. Estos sistemas se basan fundamentalmente en complejos organometálicos de metales de transición como Ru, Zn, Mg, Fe, Cr, Co y Pt, anclados en la superficie del  $\text{TiO}_2$ . Aunque se han conseguido eficiencias relativamente buenas en cuanto a la producción de  $\text{H}_2$ , la estabilidad de estos compuestos está limitada por su rápida descomposición por oxidación [21,32].

Otra posibilidad para mejorar la actividad del  $\text{TiO}_2$  consiste en su combinación con otros semiconductores cuyos potenciales de la BC y BV pueda facilitar la transferencia de  $e^-$  y  $h^+$  desde o hacia las BC y BV del  $\text{TiO}_2$  cuando ambos o sólo uno de ellos se activa fotocatalíticamente. De esta manera, los  $e^-$  fotoexcitados se transferirán desde el semiconductor con un potencial de la BC más negativo al más positivo, y los  $h^+$  lo harán desde el semiconductor con un potencial de la BV más positivo hacia el más negativo, de forma que se consigue una separación de cargas mayor [32]. En este sentido ya hay numerosos estudios en los que se afirma que aunque la anatasa sea la fase más fotoactiva, su combinación con rutilo es beneficiosa para conseguir una mejor separación de las cargas [46–48]. En función del potencial de la BV y BC del semiconductor con el que se combine el  $\text{TiO}_2$  se podrían dar las siguientes configuraciones [32]:



- 1)  $BC_{\text{semiconductor}} < BC_{\text{TiO}_2}$  y  $BV_{\text{semiconductor}} < BV_{\text{TiO}_2}$ . En este caso se produce la transferencia de  $e^-$  desde el semiconductor hacia el  $\text{TiO}_2$  y los  $h^+$  desde el  $\text{TiO}_2$  al semiconductor. Figura 1.4.A.
- 2)  $BC_{\text{semiconductor}} > BC_{\text{TiO}_2}$  y  $BV_{\text{semiconductor}} > BV_{\text{TiO}_2}$ . En este caso se produce la transferencia de  $e^-$  desde el  $\text{TiO}_2$  hacia el semiconductor y los  $h^+$  desde el semiconductor al  $\text{TiO}_2$ . Figura 1.4.B.
- 3)  $BC_{\text{semiconductor}} > BC_{\text{TiO}_2}$  y  $BV_{\text{semiconductor}} < BV_{\text{TiO}_2}$ . En este caso tanto los  $e^-$  como los  $h^+$  se transfieren del  $\text{TiO}_2$  al semiconductor. Figura 1.4.C.
- 4)  $BC_{\text{semiconductor}} > BC_{\text{TiO}_2}$  y  $BV_{\text{semiconductor}} > BV_{\text{TiO}_2}$ . En este caso tanto los  $e^-$  como los  $h^+$  se transfieren del semiconductor al  $\text{TiO}_2$ . Figura 1.4.D.



**Figura 1.4.** A-D, esquema de la posición de las BV y BC del  $\text{TiO}_2$  combinado con otro semiconductor. Imagen adaptada de la referencia [32].

Algunos semiconductores a tener en cuenta en este contexto se enumeran en la Tabla 1.1:

**Tabla 1.1.** Posición de BC y BV y ancho de banda prohibida de diferentes óxidos semiconductores. Tabla adaptada de la referencia [32].

<b>Semiconductor</b>	<b>Potencial BC (V)</b>	<b>Potencial BV (V)</b>	<b>Ancho de banda prohibida (eV)</b>
<b>TiO<sub>2</sub> (Anatasa)</b>	-0.29	2.91	3.20
<b>Cu<sub>2</sub>O</b>	-1.13	1.07	2.20
<b>SiC</b>	-1.10	1.90	3.00
<b>CdS</b>	-0.52	1.88	2.40
<b>ZnO</b>	-0.31	2.89	3.20
<b>CuO</b>	-0.20	1.50	1.70
<b>Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	-0.17	3.83	4.00
<b>TiO<sub>2</sub> (Rutilo)</b>	-0.09	2.91	3.00
<b>SnO<sub>2</sub></b>	0.00	3.50	3.50
<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.20	3.00	2.80
<b>Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.33	3.13	2.80
<b>WO<sub>3</sub></b>	0.74	3.44	2.70
<b>RuS<sub>2</sub></b>	-0.19	2.21	2.40
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.28	2.48	2.20

Para la producción de H<sub>2</sub> lo ideal sería que el dopado de e<sup>-</sup> siempre fuera hacia la banda de conducción de la anatasa, es decir, la combinación con otro semiconductor con un potencial de la BC más negativo. En este sentido Cu<sub>2</sub>O, SiC, CdS, y ZnO podrían tener un papel positivo en el dopado de e<sup>-</sup> hacia la BC de la anatasa, y además tienen una energía de la banda prohibida relativamente más pequeña que ésta, por lo que absorberían más en la parte visible del espectro electromagnético.

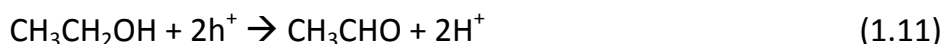
También es posible modificar la energía de la banda prohibida del TiO<sub>2</sub> mediante la creación de niveles intermedios al introducir en su red cristalina cationes o aniones, de manera que aumenta la absorción en el visible [20,23]. El dopado con aniones generalmente se lleva a cabo con la introducción de no

metales como N, S, C, F y B, cuyos aniones sustituyen a  $O^{2-}$  en la red cristalina del  $TiO_2$ . Con este tipo de dopaje se introducen únicamente estados donadores de  $e^-$ , es decir, únicamente se modificaría la BV y no la BC. Por otra parte, en el dopado con cationes se suelen emplear los de V, Fe, Cr, Co, Mo, In, La, Ce, Sm, etc. En este caso, se sustituyen cationes  $Ti^{4+}$  de la red cristalina y se introducen niveles aceptores en la banda prohibida del  $TiO_2$ , lo que puede suponer un efecto negativo para la producción de  $H_2$ ; si bien lleva hacia el visible la absorción de luz del  $TiO_2$  también pueden actuar como centros de recombinación de cargas [20,21,32]. Además, la preparación de estos materiales requiere normalmente métodos más complejos [32].

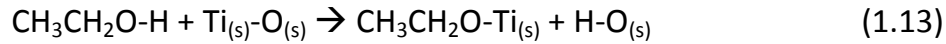
#### 1.5.2. Reformado fotoasistido de etanol<sub>(aq)</sub> sobre un catalizador basado en $TiO_2$

En el reformado fotoasistido de etanol, al igual que en cualquier proceso catalizado heterogéneamente, la capacidad de adsorber el sustrato, desorber los productos de la superficie catalítica y la difusión tanto del sustrato inicial como de los productos hacia o desde la superficie catalítica a la fase líquida juegan un papel primordial [49]. Todo esto está estrechamente relacionado con la morfología (área superficial y estructura porosa) del material final, así como con sus propiedades ácido-básicas Lewis y Brönsted.

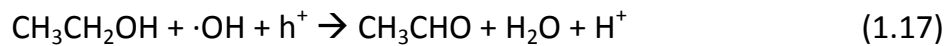
Durante el reformado fotoasistido de etanol no parece producirse la oxidación directa del alcohol a  $CO_2$ , sino que se dan oxidaciones sucesivas a diferentes productos intermedios, y además es necesario trabajar en ausencia de oxígeno para inhibir la reacción con el  $H_2$  formado produciendo agua. De acuerdo con la bibliografía actual, parece que la primera reacción que tiene lugar durante el fotorreformado de etanol es su deshidrogenación hacia acetaldehído, que puede ocurrir por oxidación directa del etanol adsorbido (disociativamente o no) con los  $h^+$  formados tras absorber un fotón [50,51]:



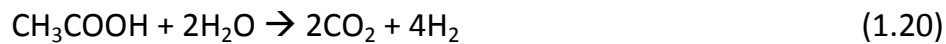
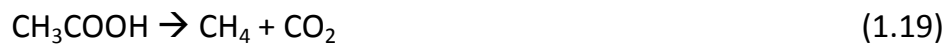
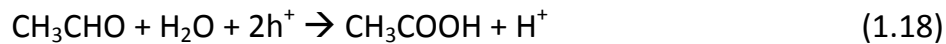
ó



o bien por oxidación por especies activas generadas por el agua [52,53]:



Posteriormente el acetaldehído puede oxidarse a ácido acético, que puede descomponer en  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  u oxidarse a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  [20,54]:



De los múltiples estudios sobre producción fotocatalítica de  $\text{H}_2$  a partir de disoluciones etanol/agua en fase líquida empleando catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub>, la mayoría se centran en discutir la producción total de  $\text{H}_2$  en función de las características del TiO<sub>2</sub>, así como del contenido y método de deposición del Pt y de la concentración de etanol utilizada [50,55–58]. Sin embargo, son pocos los estudios en los que se presta atención a los diferentes productos formados en fase líquida y a la relación entre su formación y las diferentes características texturales o morfológicas del catalizador, así como al efecto que estos productos tienen en la producción de  $\text{H}_2$  en reactores que trabajan en régimen semidiscontinuo [59–61], por lo que no existe un consenso total en los caminos seguidos durante la reacción fotocatalítica.

## 1.6. Objetivos del trabajo

Teniendo en cuenta lo descrito anteriormente, el principal objetivo de este trabajo es el estudio del proceso de reformado fotoasistido de disoluciones acuosas de etanol sobre catalizadores basados en Pt/TiO<sub>2</sub>, evaluando la influencia de las características estructurales y morfológicas del catalizador y el

efecto de la presencia de otros dopantes en la producción de H<sub>2</sub> y en la selectividad de los productos formados en fase líquida. Para ello se plantea:

- Preparar y caracterizar sistemas Pt/TiO<sub>2</sub> con distintas características morfológicas y estructurales y similares características de la fase metálica. Estudiar su comportamiento fotocatalítico en la producción de H<sub>2</sub> a partir de disoluciones etanol/agua y analizar los diferentes productos formados en fase líquida y gas.
- Estudiar la transformación fotocatalítica de disoluciones acuosas conteniendo los principales subproductos obtenidos en el proceso para aportar evidencias sobre los caminos de reacción.
- Estudiar el efecto de la presencia de un segundo metal (M) en el comportamiento fotocatalítico de sistemas Pt-M/TiO<sub>2</sub> en el proceso de fotorreformado de disoluciones etanol/agua.

## 1.7. Estructura de la tesis

La tesis se estructura en 6 capítulos. En este primer capítulo, *Introducción*, se han expuesto los antecedentes de la temática que motivan este estudio.

En el Capítulo 2, *Experimental*, se enumeran las diferentes técnicas y métodos empleados en la caracterización de los catalizadores preparados. Se describe además el sistema de reacción empleado para los ensayos catalíticos y las diferentes técnicas utilizadas para el análisis de los productos de reacción.

En el Capítulo 3, *Preparación y caracterización de soportes TiO<sub>2</sub>*, se detalla la síntesis de una serie de soportes TiO<sub>2</sub> mediante el método de autensamblaje por evaporación inducida y se presentan los resultados de su caracterización estructural y morfológica, junto con la de otros tres TiO<sub>2</sub> comerciales. También se hace un estudio detallado de la interacción de CO, NH<sub>3</sub> y etanol con dos de los soportes TiO<sub>2</sub> comerciales más comunes.

En el Capítulo 4, *Catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub> para la obtención de H<sub>2</sub> mediante reformado fotoasistido de disoluciones etanol<sub>(aq)</sub>*, se detalla la preparación y caracterización de catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub> empleando algunos de los soportes estudiados en el Capítulo 3. Se determina el comportamiento catalítico en la obtención fotocatalítica de H<sub>2</sub> a partir de disoluciones etanol/agua analizando los restantes productos de reacción. Se presentan además los resultados de una serie de ensayos fotocatalíticos variando diferentes parámetros de reacción y utilizando distintos sustratos.

En el Capítulo 5, *Catalizadores Pt-M/TiO<sub>2</sub> para la producción fotocatalítica de H<sub>2</sub> a partir de disoluciones etanol<sub>(aq)</sub>*, se describe la preparación y caracterización de distintos catalizadores basados en Pt/TiO<sub>2</sub> conteniendo otros metales (Co, Cu, Fe, Ru, Sn, V, In, Ce y Ga) y se estudia su comportamiento catalítico en la fotoproducción de H<sub>2</sub> a partir de disoluciones etanol/agua.

En el Capítulo 6, *Conclusiones*, se recogen las principales conclusiones del trabajo.

En cada capítulo hay una breve introducción donde se detalla su contenido, y un breve resumen con las principales conclusiones que destacan de él. Además se incluye un apartado con la bibliografía consultada en su elaboración.

Por último, la tesis también incluye 3 anexos (I, II y III) con figuras, tablas e información adicional.

## 1.8. Bibliografía

- [1] M. Van der Hoeven, Int. Energy Agency 1-196 (2015).
- [2] M. Al Mamun, K. Sohag, M.A. Hannan Mia, G. Salah Uddin, I. Ozturk, Renew. Sustain. Energy Rev. 38 (2014) 1–11.
- [3] J.M. Clancy, F. Gaffney, J.P. Deane, J. Curtis, B.P. Ó Gallachóir, Energy Policy 83 (2015) 151–164.
- [4] P. Friedlingstein, R.M. Andrew, J. Rogelj, G.P. Peters, J.G. Canadell, R. Knutti, G. Luderer, M.R. Raupach, M. Schaeffer, D.P. Van Vuuren, C. Le Quéré, Nat. Geosci. 7 (2014) 709–715.
- [5] J. Alazemi, J. Andrews, Renew. Sustain. Energy Rev. 48 (2015) 483–499.
- [6] S. Sharma, S.K. Ghoshal, Renew. Sustain. Energy Rev. 43 (2015) 1151–1158.
- [7] M. Zerta, P.R. Schmidt, C. Stiller, H. Landinger, Int. J. Hydrogen Energy 33 (2008) 3021–3025.
- [8] H. Balat, E. Kirtay, Int. J. Hydrogen Energy 35 (2010) 7416–7426.
- [9] J. Nowotny, T. Bak, D. Chu, S. Fiechter, G.E. Murch, T.N. Veziroglu, Int. J. Hydrogen Energy 39 (2014) 4151–4157.
- [10] A. Fujishima, K. Honda, Nature 238 (1972) 37–38.
- [11] A.C.C. Chang, H.-F. Chang, F.-J. Lin, K.-H. Lin, C.-H. Chen, Int. J. Hydrogen Energy 36 (2011) 14252–14260.
- [12] M. Asadullah, Renew. Sustain. Energy Rev. 40 (2014) 118–132.
- [13] P. Mohanty, K.K. Pant, R. Mittal, WIREs Energy. Environ. 4 (2015) 139–155.
- [14] P. Ramírez de la Piscina, N. Homs, Chem. Soc. Rev. 37 (2008) 2459–2467.
- [15] E. Schmitt, R. Bura, R. Gustafson, J. Cooper, A. Vajzovic, Bioresour. Technol. 104 (2012) 400–409.



- [16] L. Paulová, P. Patáková, B. Branská, M. Rychtera, K. Melzoch, *Biotechnol. Adv.* (2014) in press.
- [17] J. Rass-Hansen, C.H. Christensen, J. Sehested, S. Helveg, J.R. Rostrup-Nielsen, S. Dahl, *Green Chem.* 9 (2007) 1016–1021.
- [18] E.B. Pereira, P. Ramírez de la Piscina, S. Martí, N. Homs, *Energy Environ. Sci.* 3 (2010) 487–493.
- [19] E.B. Pereira, N. Homs, S. Martí, J.L.G. Fierro, P. Ramírez de la Piscina, *J. Catal.* 257 (2008) 206–214.
- [20] K. Shimura, H. Yoshida, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 2467–2481.
- [21] X. Chen, S. Shen, L. Guo, S.S. Mao, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6503–6570.
- [22] Y. Xu, M.A.A. Schoonen, *Am. Mineral.* 85 (2000) 543–556.
- [23] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9919–9986.
- [24] M. Dorier, E. Brun, G. Veronesi, F. Barreau, K. Pernet-Gallay, C. Desvergne, T. Rabilloud, C. Carapito, N. Herlin-Boime, M. Carrière, *Nanoscale* 7 (2015) 7352–7360.
- [25] D.B. Warheit, *Toxicol. Lett.* 220 (2013) 193–204.
- [26] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* 48 (2003) 53–229.
- [27] Y. Liao, W. Que, Q. Jia, Y. He, J. Zhang, P. Zhong, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 7937–7944.
- [28] D. Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M.E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. de Coss, G. Oskam, *Nanotechnology* 19 (2008) 145605.
- [29] R. Kaplan, A. Pintar, *Appl. Catal. A Gen.* 489 (2015) 51–60.
- [30] S. So, P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 52 (2013) 7933–5.
- [31] J. Zhu, M. Zäch, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 14 (2009) 260–269.
- [32] D.Y.C. Leung, X. Fu, C. Wang, M. Ni, M.K.H. Leung, X. Wang, X. Fu, *ChemSusChem* 3 (2010) 681–694.
- [33] S. Mozia, A. Heciak, A.W. Morawski, *Appl. Catal. B Environ.* 104 (2011) 21–29.
- [34] T. Sreethawong, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, *Catal. Commun.* 6 (2005) 119–124.
- [35] X. Chen, S.S. Mao, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2891–2959.

- [36] A. V. Korzhak, N.I. Ermokhina, A.L. Stroyuk, V.K. Bukhtiyarov, A.E. Raevskaya, V.I. Litvin, S.Y. Kuchmiy, V.G. Ilyin, P. a. Manorik, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 198 (2008) 126–134.
- [37] T. Sreethawong, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, J. Solid State Chem. 178 (2005) 329–338.
- [38] J. Jitputti, S. Pavasupree, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, J. Solid State Chem. 180 (2007) 1743–1749.
- [39] J.S. Jang, S.H. Choi, H.G. Kim, J.S. Lee, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 17200–17205.
- [40] J.S. Jang, S.M. Ji, S.W. Bae, H.C. Son, J.S. Lee, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 188 (2007) 112–119.
- [41] A.L. Linsebigler, J.T. Yates Jr, G. Lu, Chem. Rev. 95 (1995) 735–758.
- [42] L. Li, L. Xu, W. Shi, J. Guan, Int. J. Hydrogen Energy 38 (2013) 816–822.
- [43] J.-D. Lin, S. Yan, Q.-D. Huang, M.-T. Fan, Y.-Z. Yuan, T.T.-Y. Tan, D.-W. Liao, Appl. Surf. Sci. 309 (2014) 188–193.
- [44] C. Ampelli, R. Passalacqua, C. Genovese, S. Perathoner, G. Centi, T. Montini, V. Gombac, J.J. Delgado Jaen, P. Fornasiero, RSC Adv. 3 (2013) 21776.
- [45] Y.F. Wang, M.C. Hsieh, J.F. Lee, C.M. Yang, Appl. Catal. B Environ. 142-143 (2013) 626–632.
- [46] J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, D. Portillo-Carrizo, C. Fernández-Rodríguez, J. Pérez-Peña, O. González Díaz, J.A. Navío, M. Macías, Appl. Catal. B Environ. 100 (2010) 346–354.
- [47] K. Mogyorósi, N. Balázs, D.F. Srankó, E. Tombácz, I. Dékány, A. Oszkó, P. Sipos, A. Dombi, Appl. Catal. B Environ. 96 (2010) 577–585.
- [48] H. Chen, C.E. Nanayakkara, V.H. Grassian, Chem. Rev. 112 (2012) 5919–5948.
- [49] J.M. Herrmann, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 216 (2010) 85–93.
- [50] G.R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 89 (1995) 177–189.
- [51] Y.Z. Yang, C.H. Chang, H. Idriss, Appl. Catal. B Environ. 67 (2006) 217–222.
- [52] K. Domen, S. Naito, T. Onishi, K. Tamaru, Chem. Lett. (1982) 555–558.
- [53] G. Commentary, J. Phys. Chem. Lett. 4 (2013) 3479–3483.
- [54] X.J. Zheng, L.F. Wei, Z.H. Zhang, Q.J. Jiang, Y.J. Wei, B. Xie, M.B. Wei, Int. J. Hydrogen Energy 34 (2009) 9033–9041.

- [55] R.M. Navarro, J. Arenales, F. Vaquero, I.D. González, J.L.G. Fierro, *Catal. Today* 210 (2013) 33–38.
- [56] N. Strataki, V. Bekiari, D.I. Kondarides, P. Lianos, *Appl. Catal. B Environ.* 77 (2007) 184–189.
- [57] A. Gallo, M. Marelli, R. Psaro, V. Gombac, T. Montini, P. Fornasiero, R. Pievo, V.D. Santo, *Green Chem.* 14 (2012) 330.
- [58] M.P. Languer, F.R. Scheffer, A.F. Feil, D.L. Baptista, P. Migowski, G.J. Machado, D.P. De Moraes, J. Dupont, S.R. Teixeira, D.E. Weibel, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 14440–14450.
- [59] J. Wang, P. Yang, B. Cao, J. Zhao, Z. Zhu, *Appl. Surf. Sci.* 325 (2015) 86–90.
- [60] H. Lu, J. Zhao, L. Li, L. Gong, J. Zheng, L. Zhang, Z. Wang, J. Zhang, Z. Zhu, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3384–3388.
- [61] B.K. Vijayan, N.M. Dimitrijevic, J. Wu, K.A. Gray, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 21262–21269.



## **2. EXPERIMENTAL**



En este capítulo se hace una breve descripción de las principales técnicas de caracterización químico-física empleadas en el estudio de los materiales preparados en este trabajo. Se describe también el sistema de reacción y las técnicas analíticas utilizadas para el estudio del comportamiento fotocatalítico de los catalizadores empleados.

La preparación de los materiales: soportes y catalizadores soportados, así como otros detalles más específicos de técnicas de caracterización, montajes experimentales y detalles de las condiciones de reacción, se han descrito en los capítulos correspondientes.

## **2.1. Técnicas de caracterización**

### **2.1.1. Análisis químico por espectroscopia ICP (plasma de inducción acoplado)**

La espectroscopia ICP es una de las técnicas más precisas en el análisis y cuantificación de especies inorgánicas en disoluciones acuosas en muy bajas concentraciones. La técnica se basa en analizar el espectro de emisión de los átomos que han sido excitados por un plasma de inducción. Previo al análisis espectroscópico es necesario hacer el ataque químico de la muestra sólida a fin de conseguir su total disolución. Para materiales del tipo Pt/TiO<sub>2</sub> y Pt-M/TiO<sub>2</sub>, alrededor de 50 mg de muestra se trasvasan a un reactor de teflón donde se añaden 4 mL de HF y 4 mL de agua regia (HNO<sub>3</sub>:3HCl), y se trata en microondas a 210 °C durante 20 min con una rampa de calentamiento de 10 °C·min<sup>-1</sup>. La disolución obtenida se diluye y se enrasa en un matraz aforado a 50 mL con agua ultrapura. Por último, se hacen las diluciones necesarias de estas disoluciones así como de los patrones requeridos para su análisis por ICP.

En este trabajo se ha empleado un espectrómetro ICP-OES Perkin Elmer Optima 3200RL en los Centros Científicos y Tecnológicos de la Universidad de Barcelona (CCiTUB).

### **2.1.2. Área superficial BET y porosidad por fisisorción de nitrógeno**

La interacción entre los reactivos y un catalizador heterogéneo para llevar a cabo una reacción se produce en la superficie de éste, por lo que es muy

importante conocer su textura. La determinación del área superficial del catalizador se lleva a cabo a partir de la fisisorción de un gas inerte (típicamente N<sub>2</sub>) sobre la superficie del sólido a temperatura constante, que se corresponde con la de condensación del gas.

Para la determinación del área superficial, en primer lugar hay que desgasificar una cantidad de material conocida. Posteriormente se somete a diferentes presiones de N<sub>2</sub> a -196 °C y se calcula la cantidad de gas adsorbido en el equilibrio. De la representación de la cantidad de gas adsorbido a cada presión relativa se obtiene la isoterma de adsorción. Existen diferentes modelos con los que interpretar la información que aporta la diferente forma de las isotermas, siendo el más empleado para la adsorción en multicapas el de Brunauer, Emmet y Teller (BET) [1], que relaciona la presión relativa del gas con la cantidad de éste adsorbido por el sólido, según la ecuación 2.1:

$$\frac{p}{v(p^0-p)} = \frac{1}{v_m \cdot c} + \frac{c-1}{v_m \cdot c} \cdot \frac{p}{p^0} \quad (2.1)$$

donde  $v$  es el volumen de gas adsorbido en condiciones estándar de presión y temperatura;  $v_m$  es el volumen de gas adsorbido al formarse la monocapa;  $p/p^0$  es la presión relativa del gas y  $c$  es una constante que depende del calor de adsorción del gas sobre el sólido. El área superficial ( $A_{BET}$ ) se expresa en  $m^2 \cdot g^{-1}$  del sólido y se calcula como:

$$A_{BET} = a_m \cdot n_m \cdot N_A \cdot 10^{-18} (m^2 \cdot g^{-1}) \quad (2.2)$$

$$n_m = \frac{v_m \cdot \rho}{M_m \cdot m} \quad (2.3)$$

siendo  $a_m$  el área que ocupa una molécula de gas adsorbido ( $a_m(N_2) = 0.162 \text{ nm}^2$  a -196 °C);  $n_m$  el número de moles de gas adsorbido por gramo de sólido al formarse una monocapa;  $N_A$  el número de Avogadro,  $\rho$  y  $M_m$  la densidad y la masa molecular del gas respectivamente y  $m$  la masa del sólido.

Mediante el método de Barret, Joyner y Halenda (BJH) [2], y empleando los datos de desorción de la isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, se ha caracterizado la porosidad de los materiales preparados: volumen y tamaño de



poro, expresado éste último como el diámetro promedio de los poros presentes en el material.

La determinación del área superficial y porosidad de los materiales estudiados se ha realizado a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C utilizando un equipo Tristar II 3020 Micromeritics. El tratamiento de degasificación inicial ha consistido en mantener las muestras a 250 °C durante 5 horas bajo un flujo de 20 mL·min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>.

### 2.1.3. Difracción de rayos X en polvo (DRX)

La DRX en polvo es una técnica bastante utilizada en la caracterización de catalizadores sólidos para obtener información de su estructura cristalina. La técnica se fundamenta en la utilización de radiación electromagnética en forma de rayos X, que tienen una elevada energía y una longitud de onda corta del mismo orden de magnitud que los espaciados interatómicos de los sólidos. Cuando se hace incidir un haz de rayos X sobre un sólido, parte del haz difracta al interactuar con la red cristalina. De los rayos difractados, sólo unos pocos se mantienen en fase dando lugar a una interferencia constructiva, aquellos que presentan una diferencia de camino óptico relacionado con el espacio interplanar del sólido cristalino. La relación entre el espaciado y la interferencia constructiva entre los haces se conoce como la ley de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (2.4)$$

donde n es un número entero diferente de cero,  $\lambda$  la longitud de onda de los rayos X,  $d_{hkl}$  el espaciado entre planos y  $\theta$  el ángulo de incidencia del rayo expresado en radianes.

El tamaño de cristalito que difracta se puede determinar mediante la ecuación de Scherrer [3]:

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{b \cdot \cos\theta} \quad (2.5)$$

siendo K una constante que depende de la morfología de las fases cristalinas,  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación utilizada, b la anchura corregida del pico

principal (situado en  $2\theta$ ) de la fase de la cual se quiere determinar el tamaño de cristalito, y  $\theta$  el ángulo de incidencia del rayo expresado en radianes. El valor de  $b$  se determina como [4]:

$$b=(B^2-\beta^2)^{1/2} \quad (2.6)$$

con  $B$  la anchura del pico a mitad de altura y  $\beta$  la misma medida pero de una sustancia patrón,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  en este caso ( $\beta = 0.16^\circ$ ). A la anchura del pico también contribuyen factores instrumentales e imperfecciones en la estructura cristalina, por lo que la ecuación de Scherrer es aplicable a partículas de un tamaño típicamente inferior a  $0.2 \mu\text{m}$ .

Los difractogramas se han obtenido siguiendo la metodología DRX convencional utilizando un difractómetro XPERT-PRO con una lámpara de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) y un monocromador de grafito en los CCiTUB. Las medidas se han realizado a temperatura ambiente, en un intervalo de  $2\theta$  entre  $20^\circ$  y  $100^\circ$  y una resolución del instrumento de  $0.05^\circ$  y 3 s de medida en cada intervalo.

#### 2.1.4. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica de caracterización que se basa en el estudio de la radiación dispersada por una muestra tras hacer incidir sobre ésta un haz de luz monocromática de frecuencia  $\nu_0$ . Cuando un haz de luz interacciona con la materia, gran parte de la radiación dispersada presenta una frecuencia igual que la del haz de luz incidente,  $\nu_0$ , conocida como dispersión Rayleigh. Sin embargo, una pequeña fracción de la radiación presenta un cambio en la frecuencia que proporciona información de los enlaces de las especies presentes en la muestra, conocida como dispersión Raman. La espectroscopia Raman es pues una técnica de amplia aplicación a sólidos basados en sistemas de óxidos, y es complementaria a la espectroscopia de infrarrojo y a la difracción de rayos X en la caracterización estructural de la muestra.

Las medidas de espectroscopia Raman han sido realizadas con un espectrómetro Jobin-Yvon LabRaman HR 800 en los CCiTUB. Las muestras se excitaron con un láser de estado sólido a  $532 \text{ nm}$  con la potencia limitada a 1.5

mW. Los espectros son el resultado de 3 acumulaciones de 5 s cada uno con una magnificación de 50x.

#### 2.1.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Una técnica de gran interés que permite obtener una imagen de la morfología de la muestra en estudio en escala micrométrica es la microscopía SEM. El fundamento de esta técnica consiste en hacer un barrido de la superficie de la muestra con un haz de electrones acelerados. De la interacción del haz con la superficie se producen electrones secundarios que provienen de la muestra, y electrones retrodispersados, que son electrones del haz incidente que tras colisionar con los átomos de la muestra son reflejados. La intensidad de ambas emisiones depende de la topografía de la muestra, por lo que el microscopio forma una imagen topográfica de la muestra en función de la variación de la intensidad de la radiación emitida conforme la sonda analiza la superficie de la muestra. Para ello la muestra debe ser conductora o se recubre de una capa muy fina de oro o carbón que le otorga esas propiedades conductoras [5].

En este trabajo se han realizado micrografías SEM con un microscopio ZEISS Auriga del Institut de Recerca en Energia de Catalunya (IREC), equipado con un detector de energía dispersiva de rayos X (EDX) a 20 kV con el que se hizo un análisis cuantitativo de la composición química local.

#### 2.1.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopia TEM permite obtener imágenes e información estructural a escala nanométrica de una partícula de un sólido. La imagen se genera con los electrones que se han transmitido a través de la muestra, procedentes de un haz de electrones incidentes de alta energía. Cuando se trabaja a alta resolución (HR-TEM), se pueden incluso llegar a distinguir los planos cristalográficos de la muestra en cuestión, y determinar de manera precisa la estructura de las fases cristalinas presentes mediante aplicación de la transformada de Fourier a la imagen [5].

Las micrografías TEM de este trabajo se han realizado en un microscopio de alta resolución JEOL JEM-2100 en los CCiTUB utilizando un potencial de aceleración de electrones de 300 kV. Las muestras han sido preparadas dispersando en un baño de ultrasonidos una pequeña cantidad de sólido en etanol puro y posteriormente añadiendo un par de gotas de esta dispersión sobre una micro rejilla de cobre donde tras la evaporación de la fase líquida se hace la observación.

### 2.1.7. Espectroscopia UV-vis por reflectancia difusa (UV-vis DRS)

La UV-vis DRS se ha utilizado en este trabajo para determinar la energía de la banda prohibida, que es una característica importante de los materiales semiconductores como los aquí estudiados. Cuando un haz de radiación UV-visible se hace incidir sobre un material ocurren diferentes fenómenos como reflexión, dispersión y transmisión del mismo a través de la muestra. La reflectancia difusa corresponde a la radiación que es absorbida por el material y emerge por dispersión múltiple. El espectro de reflectancia difusa de un semiconductor en polvo se caracteriza por un incremento de la reflectancia difusa a una determinada longitud de onda, atribuido a la disminución del coeficiente de absorción. La relación entre reflectancia difusa y el coeficiente de absorción se conoce como el formalismo de Kubelka-Munk, ecuación 2.7 [3]:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{\alpha}{S} \quad (2.7)$$

donde  $R_{\infty}$  es la reflectancia de una muestra de espesor infinito con respecto a una referencia a cada longitud de onda,  $\alpha$  el coeficiente de absorción y  $S$  un factor de dispersión independiente de la longitud de onda. La longitud de onda a la que ocurre este fenómeno corresponde a la excitación óptica de los electrones desde la banda de valencia a la de conducción, es decir, a la energía de la banda prohibida [6].

Los espectros de reflectancia difusa se han obtenido utilizando un espectrofotómetro UV-vis Perkin Elmer Lambda 950 del IREC equipado con esfera integradora y un accesorio Praying Mantis. Las medidas se han hecho con un ancho de ranura de 3 nm y una velocidad de barrido de  $654.92 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ ,

usando  $\text{BaSO}_4$  como referencia. Los valores de energía de la banda prohibida se han determinado mediante la representación de Tauc:  $(F(R_\infty) \cdot h\nu)^n$  frente a  $h\nu$ , donde  $n=1/2$  corresponde a una transición indirecta permitida [7].

#### 2.1.8. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Como ya se ha mencionado anteriormente, los fenómenos catalíticos ocurren sobre la superficie de los catalizadores heterogéneos, por lo que no basta con caracterizar la composición, estructura y morfología de los materiales a la hora de estudiar su comportamiento catalítico, sino que también resulta de elevada importancia conocer el entorno químico local de su superficie. Es decir, determinar los elementos presentes en superficie y su estado de oxidación. La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X se restringe a las primeras capas de materiales sólidos, por lo que es una de las técnicas de caracterización más utilizadas para este fin.

Al irradiar una muestra con un haz monocromático de rayos X, éste arranca electrones de los niveles atómicos internos de los elementos presentes en la muestra. Aunque el poder penetrante de los rayos X utilizados es mayor, sólo aquellos fotoelectrones que se originan en los átomos a unos pocos nm bajo la superficie pueden abandonarla con suficiente energía cinética como para ser detectados. La energía de ligadura (BE) de los electrones emitidos se calcula como [5]:

$$BE = h\nu - E_c - \phi \quad (2.8)$$

siendo  $h\nu$  la energía del fotón de rayos X incidente,  $E_c$  la energía cinética del electrón emitido y  $\phi$  la función de trabajo del equipo. La energía de ligadura no sólo es función del elemento químico, sino del estado de oxidación de éste y del entorno en el que se encuentra.

La relación atómica de los elementos en superficie se puede obtener aplicando la siguiente expresión [8]:

$$C_x = \frac{I_x/S_x}{\sum I_i/S_i} \quad (2.9)$$

donde  $I$  es el área del pico registrado para el fotoelectrón del elemento considerado y  $S$  su factor de sensibilidad, que depende del radio iónico del elemento y el orbital de salida del electrón, además de la geometría y del flujo de rayos X del espectrómetro.

Los análisis XPS se realizaron con un espectrómetro Perkin Elmer PHI-5500 en los CCiTUB equipado con una fuente de rayos X monocromática (línea Al  $K_{\alpha}$ ,  $h\nu=1486.6$  eV y 350 W) ubicada perpendicularmente al analizador. La presión de la cámara durante la adquisición de los espectros se mantuvo por debajo de  $1.33 \cdot 10^{-6}$  Pa. Las energías de ligadura de los distintos elementos se midieron tomando como referencia la del C 1s a 284.8 eV.

#### 2.1.9. Quimisorción de monóxido de carbono

La quimisorción selectiva de moléculas como el CO o el  $H_2$  se utiliza para caracterizar la superficie metálica de catalizadores soportados. De esta manera la cantidad de gas quimisorbido se puede relacionar con el número de átomos metálicos presentes en la superficie, esto es, la superficie metálica realmente expuesta [9].

Los experimentos de quimisorción de CO se han realizado en un equipo Micromeritics Autochem II 2920. Para ello, alrededor de 50 mg de catalizador se someten a una etapa de limpieza a 90 °C durante 15 min bajo un caudal de 20 mL·min<sup>-1</sup> de He en un reactor de cuarzo en forma de U. Posteriormente se hace una etapa de reducción a 125 °C bajo corriente de 50 mL·min<sup>-1</sup> de una mezcla  $H_2/Ar$  (10% v/v) durante 45 min. Después de purgar de nuevo con He a la misma temperatura durante 30 min, se baja a 35 °C y se inyectan pulsos de una mezcla CO/He (10% v/v) en el reactor. Un detector TCD mide la cantidad de CO a la salida del reactor tras cada pulso a intervalos de 0.1 s. El procedimiento se repite hasta que la cantidad de CO inyectado es igual a la salida, es decir, no se quimisorbe más CO sobre la muestra. La dispersión metálica (cantidad de metal presente en la superficie con respecto al total en el catalizador) se ha calculado asumiendo una estequiometría de adsorción de una molécula de CO por átomo de Pt. El tamaño de partícula se ha calculado considerando partículas de geometría cúbica.

#### 2.1.10. Reducción a temperatura programada con hidrógeno (TPR-H<sub>2</sub>)

La TPR-H<sub>2</sub> es una técnica comúnmente utilizada para determinar la facilidad con la que se reduce la fase metálica u otras especies presentes en el catalizador. Esto a su vez proporciona información de las diferentes interacciones entre los componentes del catalizador y permite estudiar posibles efectos sinérgicos metal-soporte o metal-metal así como las propiedades redox del catalizador.

Los experimentos de TPR-H<sub>2</sub> se han realizado con un equipo Micromeritics Autochem II 2920. Para ello se introducen 50 mg aproximadamente de catalizador en un reactor de cuarzo en forma de U y se someten en primer lugar a una etapa de limpieza a 90 °C durante 15 min bajo un caudal de 20 mL·min<sup>-1</sup> de He. Posteriormente, bajo flujo de He, se baja la temperatura hasta -20 °C y se hace pasar una corriente de 50 mL·min<sup>-1</sup> de una mezcla H<sub>2</sub>/Ar (10% v/v) y se incrementa la temperatura hasta 700 °C con una rampa de 10 °C/min determinando en todo momento la cantidad de H<sub>2</sub> consumido mediante un detector TCD. Por integración del área bajo la curva obtenida se determina el consumo de H<sub>2</sub>.

#### 2.1.11. Espectroscopia infrarroja (IR)

Al igual que la espectroscopia Raman, la espectroscopia IR aporta información sobre los enlaces de especies presentes en una muestra. Los fotones de radiación infrarroja no tienen energía suficiente como para provocar transiciones electrónicas pero sí se corresponde típicamente con la de las vibraciones de los enlaces químicos. Es el infrarrojo medio la región de energía que se emplea típicamente para el estudio de las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional/vibracional (números de onda entre 4000-400 cm<sup>-1</sup>).

Los equipos utilizados actualmente disponen de un láser y permiten realizar la transformada de Fourier sobre los interferogramas registrados. Los espectros FTIR se pueden registrar en tiempos relativamente muy cortos y con una señal intensa de la vibración correspondiente. La espectroscopia FTIR se utiliza normalmente bajo tres métodos principales de muestreo para el estudio de sólidos:

- En la espectroscopia FTIR de transmisión, el haz de radiación IR se hace pasar a través de la muestra y se analiza a su salida. El espectro registrado muestra la variación de la transmitancia de la radiación correspondiente a las absorciones características de la muestra. La absorbancia se relaciona con la transmitancia según la ecuación 2.11 [6]:

$$A = -\log_{10} T \quad (2.11)$$

donde T es la transmitancia y A la absorbancia en tanto por 1. El área del pico de absorbancia puede utilizarse para evaluar la cantidad de la especie correspondiente.

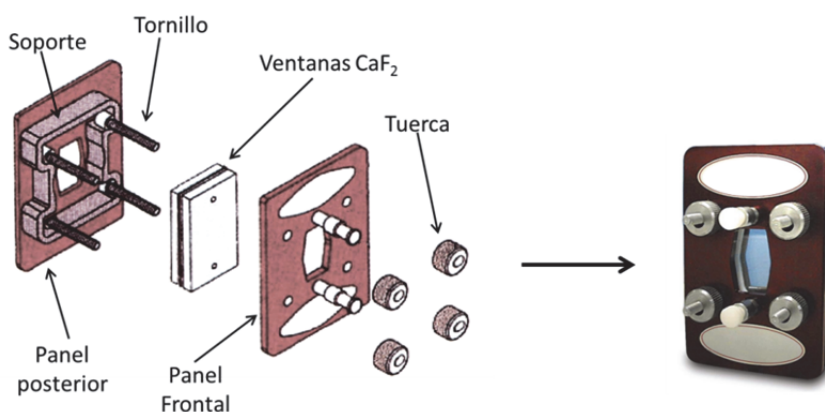
- La espectroscopia FTIR por reflectancia difusa (DRIFT) se emplea principalmente con sólidos en polvo o particulados. En este caso el haz de radiación IR que incide sobre la muestra se absorbe y se registra el que emerge por dispersión múltiple. Los haces emergentes se focalizan y condensan mediante un colector basado en un conjunto de espejos, de manera que se aumenta la intensidad de la señal obteniendo buenas relaciones señal-ruido aún para muestras muy opacas.
- La espectroscopia FTIR por reflectancia total atenuada (ATR) consiste en hacer pasar el haz IR a través de un cristal de alto índice de refracción que se encuentra en íntimo contacto con la muestra a analizar, ya esté en estado sólido, líquido o gel. En el interior del cristal se produce la reflexión total del haz IR y se crea una onda evanescente en la superficie con cada reflexión que penetra en la muestra, de manera que la fracción que no es absorbida se refleja y dirige hasta el detector donde se obtiene el espectro IR de la muestra. Es una técnica muy sencilla que no requiere un pretratamiento de la muestra y con la que es posible llevar a cabo análisis cuantitativos.

En este trabajo se han realizado estudios FTIR de transmisión basados en la adsorción y degradación fotocatalítica de etanol en condiciones aeróbicas y



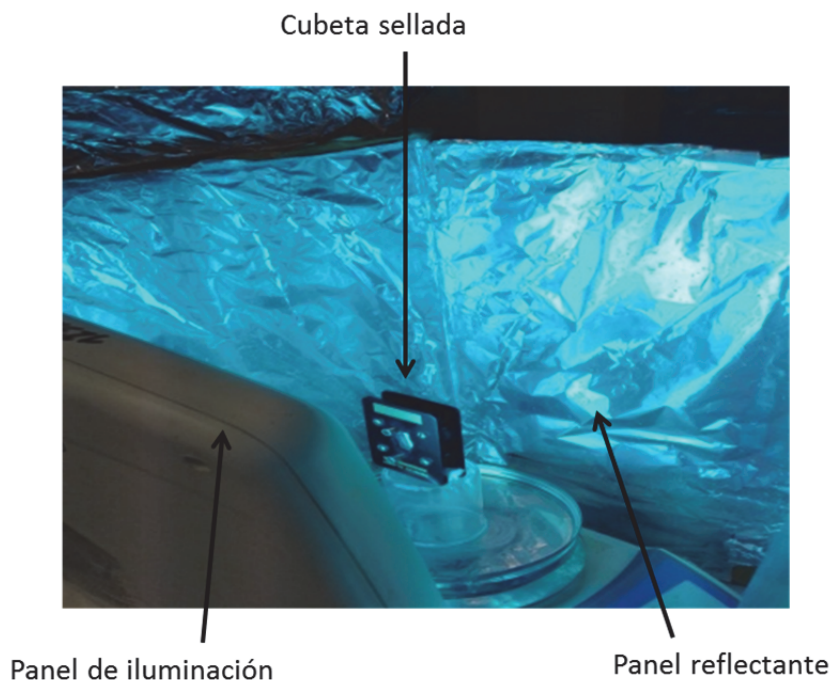
anaeróbicas, y de amoníaco en condiciones aeróbicas, ambos en presencia de agua, sobre dos  $\text{TiO}_2$  comerciales empleados para la preparación de los catalizadores.

La adsorción de etanol y  $\text{NH}_3$  se ha realizado depositando alrededor de unos 20 mg del soporte  $\text{TiO}_2$  correspondiente en el interior de un tubo cilíndrico de vidrio de 15 cm de longitud y 4 mm de diámetro. A través del tubo cilíndrico se pasa una corriente de  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de aire (condiciones aeróbicas, CA) o nitrógeno (condiciones anaeróbicas, CAN) que ha pasado a través de un borboteador que contiene la mezcla etanol/agua o amoníaco/agua, según el experimento a realizar. Cuando los experimentos se realizan en CAN, el catalizador se trata previamente a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 h bajo atmósfera inerte. Tras la adsorción, los catalizadores se sitúan cuidadosamente bajo atmósfera de aire o nitrógeno entre dos ventanas de  $\text{CaF}_2$  y se montan en una cubeta sellada como la que se muestra en la Figura 2.1.



**Figura 2.1.** Cubeta sellada utilizada en los estudios FTIR de transmisión.

Para la degradación fotocatalítica, la cubeta sellada que contiene el catalizador fue iluminada a intervalos de tiempo mediante un panel Philips HB175 equipado con cuatro tubos fluorescentes CLEO de 15 W cada uno, que iluminan con un espectro entre 300 y 400 nm con un máximo de potencia a 365 nm. El panel en todo momento estuvo a una distancia de 15 cm de la cubeta sellada como se muestra en la Figura 2.2.



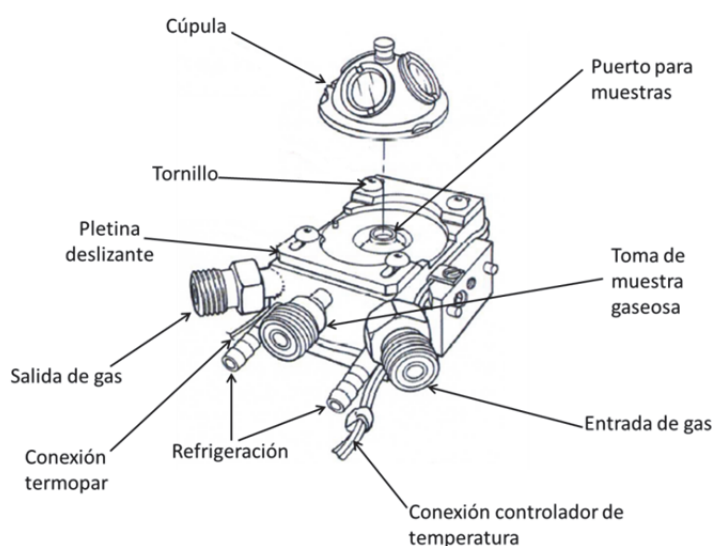
**Figura 2.2.** Montaje experimental para la iluminación de la cubeta sellada que contiene el catalizador. El panel de iluminación está situado a 15 cm de distancia.

Los espectros IR se realizaron adquiriendo 32 barridos con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  con un espectrofotómetro Thermo-Scientific-Nicolet is10 del Centro Instrumental Físicoquímico para el Desarrollo de Investigación Aplicada (CIDIA) de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria (ULPGC).

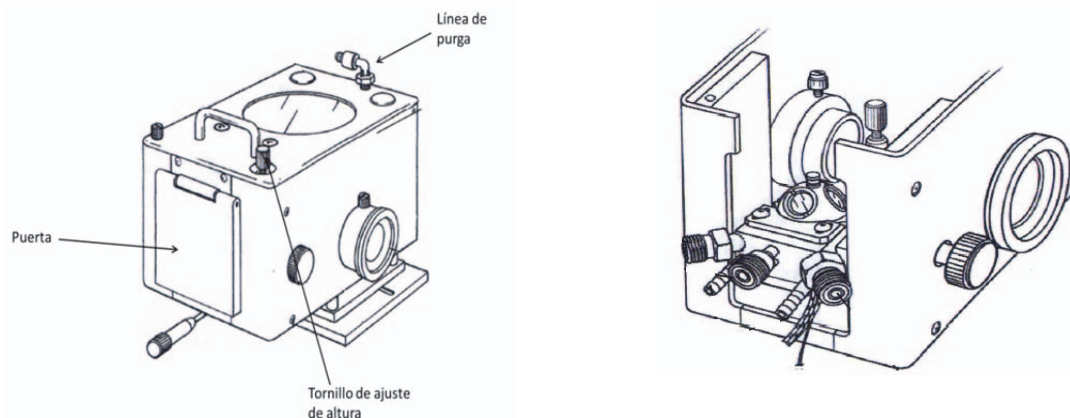
Las características tales como acidez o basicidad superficial de óxidos metálicos se pueden estudiar por espectroscopia infrarroja mediante el uso de una molécula sonda. El monóxido de carbono es una de las moléculas sonda que se puede utilizar para la caracterización de la acidez Lewis mediante espectroscopia vibracional. Por otra parte, el CO interacciona con la mayoría de los metales de transición formando complejos carbonilo-metal en los que se da la formación de un enlace con dos componentes,  $\sigma$  y  $\pi$ . La componente  $\sigma$  se obtiene por el solapamiento del último orbital ocupado de la molécula de CO ( $5\sigma$ ) y un orbital vacío del metal; el enlace  $\pi$  se da por el solapamiento de un orbital ocupado del metal de transición de simetría adecuada con el orbital vacío de menor energía del CO ( $2\pi^*$ ) de carácter antienlazante. Las componentes  $\sigma$  y  $\pi$  del enlace tienen un efecto sinérgico: por donación  $\pi$ , el

metal se convierte en un mejor aceptor  $\sigma$  y la molécula de CO refuerza su carácter donador  $\sigma$ . Las propiedades electrónicas del metal de transición se pueden evaluar mediante la comparación de las frecuencias de vibración  $\nu(\text{CO})$ , ya que la retrodonación de electrones hacia el orbital  $2\pi^*$  del CO desestabiliza el enlace C-O de la molécula y por lo tanto varía su frecuencia de vibración [5].

En este trabajo se han realizado estudios DRIFT de adsorción de CO sobre soportes  $\text{TiO}_2$  a 35 °C mediante el empleo de un espectrofotómetro FTIR Nicolet Magna-IR 750 en modo DRIFT equipado con una celda DRIFT Spectra Tech Inc. Se han hecho también experimentos análogos de adsorción de CO sobre catalizadores Pt/ $\text{TiO}_2$  y Pt-M/ $\text{TiO}_2$  empleando un espectrofotómetro FTIR Bruker Vertex 70 en modo DRIFT equipado con un accesorio Praying Mantis Harrick Scientific y cámara de reacción Harrick Scientific HVC-DRP-4. Este último equipo, que está acoplado a un espectrómetro de masas ThermoStar GSD320T1, se ha utilizado también para llevar a cabo estudios DRIFT de desorción a temperatura programada de catalizadores post-reacción. La muestra situada en la cámara de reacción (Figura 2.3), se puede tratar a temperaturas de hasta 800 °C bajo atmósfera dinámica controlada. La cámara de reacción se encuentra a su vez en el interior de un colector, Praying Mantis (Figura 2.4).



**Figura 2.3.** Cámara de reacción Harrick Scientific HVC-DRP-4.



**Figura 2.4.** A la izquierda Praying Mantis Harrick Scientific. A la derecha Praying Mantis con la cámara de reacción en su interior.

Por último, también se han realizado estudios DRIFT acoplado a espectrometría de masas de degradación fotocatalítica bajo iluminación continuada de una mezcla etanol/agua adsorbida sobre la superficie catalítica de algunos de los materiales preparados. Para ello se depositó una pequeña cantidad de catalizador en el portamuestras de la cámara de reacción y tras un determinado tratamiento de limpieza se hizo pasar a la cámara de reacción la mezcla etanol/agua deseada controlando la temperatura en todo momento. La iluminación se llevó a cabo a través de una de las ventanas de  $\text{SiO}_2$  de la cámara de reacción con una lámpara Hamamatsu LightningCure de longitud de onda  $\lambda=365$  nm, con una densidad de potencia de  $20 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . La lámpara se situó en todo momento a una distancia de 1.9 cm a la ventana de la cámara de reacción con un ángulo de incidencia de  $30^\circ$ .

#### 2.1.12. Microcalorimetría y termogravimetría

La microcalorimetría es una técnica que permite conocer las energías asociadas a las interacciones entre la superficie catalítica y una molécula sonda, ya sea en procesos de adsorción, reacción superficial o desorción. En el estudio calorimétrico, la muestra se deposita en una celda calorimétrica donde tiene lugar la interacción con la molécula sonda. La celda calorimétrica se sitúa a su vez en el interior de un bloque térmico disipador que se mantiene a temperatura constante por un termostato. Cuando se genere o se consuma calor por la muestra al entrar en contacto con la molécula sonda, se produce una transferencia de calor entre la celda calorimétrica y el disipador de manera

que la primera se mantiene a temperatura constante. Mediante medición de la diferencia de temperatura entre la celda calorimétrica y el bloque térmico, y por la integración del área bajo el pico mostrado en la representación obtenida aplicando la ecuación de Tian (ecuación 2.10), se determina la entalpía y el calor integral de adsorción[5].

$$\frac{dQ}{dT} = h\Delta T + c \frac{d\Delta T}{dt} \quad (2.10)$$

donde  $h$  es el coeficiente de transferencia de calor del conductor y  $c$  la capacidad calorífica del calorímetro.

Por otro lado, la termogravimetría (TG) es una técnica analítica que permite conocer las variaciones de masa experimentadas por una muestra en procesos de adsorción cuando se somete la muestra a un programa de temperatura controlado bajo una atmósfera específica. Es posible asociar la naturaleza de los cambios de masa a procesos endotérmicos o exotérmicos mediante la medida simultánea de TG con calorimetría diferencial de barrido (DSC). Durante un experimento DSC se mide la variación en el flujo de calor entre la muestra y una referencia cuando la muestra se somete a un programa de temperatura bajo atmósfera controlada. El acoplamiento de ambas técnicas puede proporcionar información sobre las interacciones químicas específicas implicadas en la catálisis heterogénea.

En este trabajo se han hecho estudios de medida del calor de adsorción de CO seguido de experimentos TG-DSC de desorción a temperatura programada acoplada a espectrometría de masas. También se han realizado experimentos TG-DSC de catalizadores post-reacción a fin de determinar la cantidad y el tipo de especies adsorbidas en superficie, así como la variación de energía experimentada durante su desorción. Ambas medidas se han realizado en un equipo Sensys Evo TG-DSC Analyzer (SETARAM) acoplado a un espectrómetro de masas ThermoStar GSD320T1.

## 2.2. Sistema de reacción y análisis de productos

Para el estudio del comportamiento catalítico de los materiales preparados se montó y puso a punto un sistema fotocatalítico en fase líquida esquematizado en la Figura 2.5.

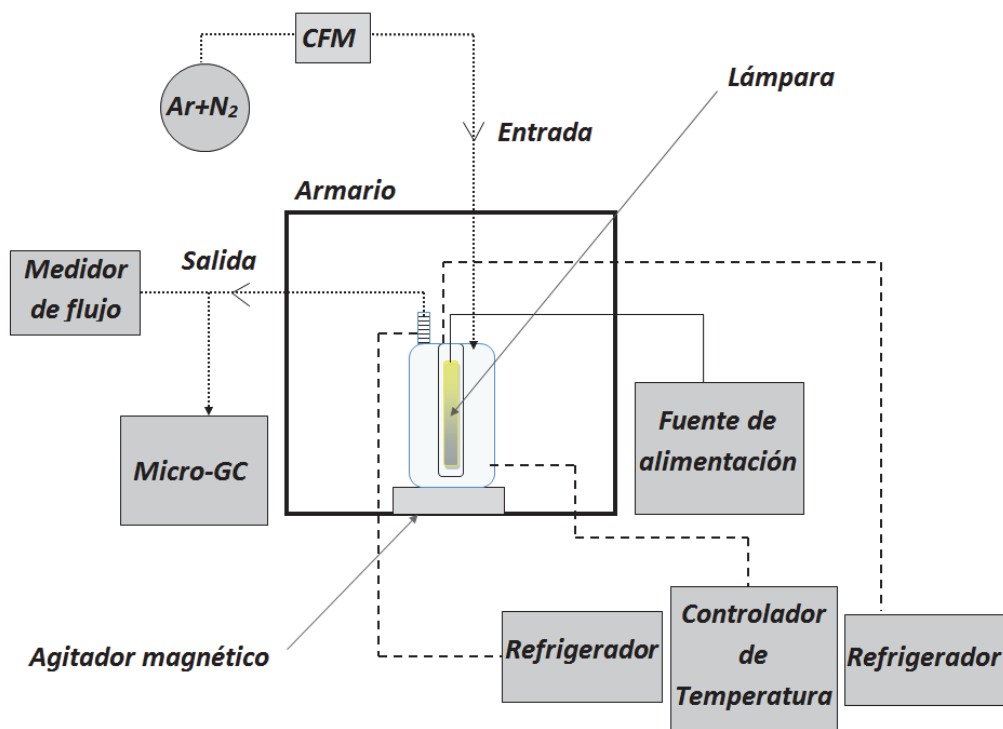
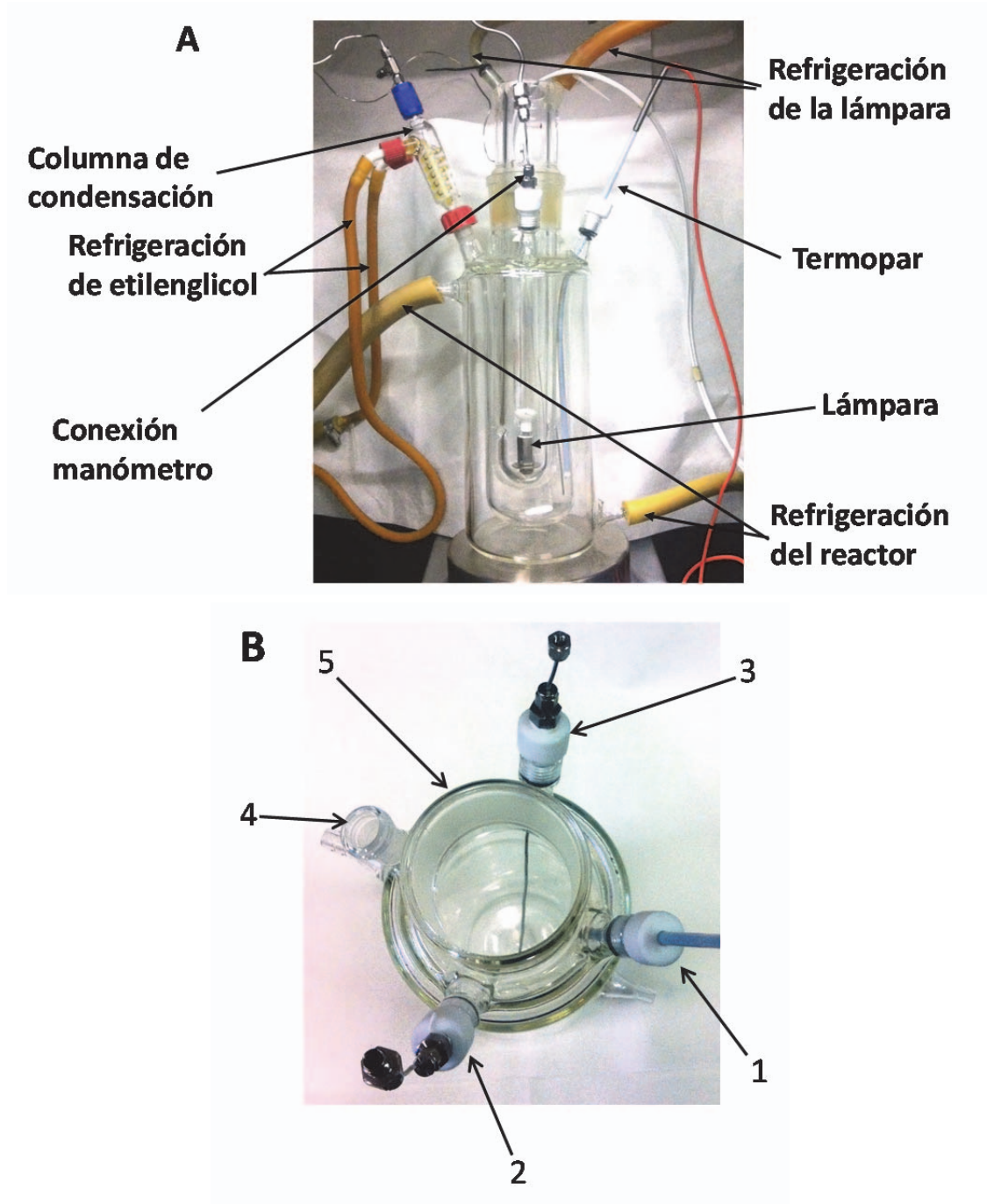


Figura 2.5. Sistema de reacción fotocatalítico.

El sistema de reacción consiste en un reactor de vidrio encamisado (Figura 2.6A) de 300 mL de capacidad hecho a medida (Trallero and Schlee) que se sitúa en el interior de un armario de madera. La temperatura de reacción se mantiene en todo momento mediante un baño termostatzado Huber MCP K6, que recircula constantemente agua a una temperatura determinada (20-25 °C). En la parte superior del reactor (Figura 2.6B) hay 5 aperturas. De las cuatro perimetrales, en la denotada como número **1** se encuentra conectado un termopar que hace lectura de la temperatura en la disolución durante el ensayo catalítico y permite el control de ésta por el baño termostatzado que recircula agua por el encamisado externo; en la número **2** hay una conexión de tubo de acero que lleva hasta un manómetro situado en el exterior del armario que aporta una lectura de la presión en el interior del reactor (0-1 atm) para

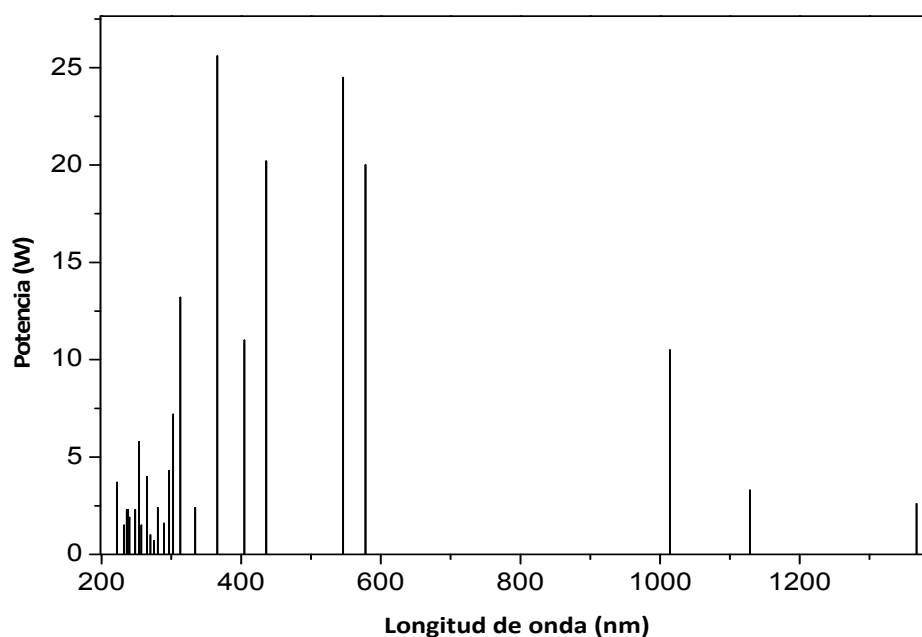
informar de una posible sobrepresión no deseada en el interior del reactor; la número **3** es la entrada del gas inerte portador (Ar + N<sub>2</sub>, 40% v/v N<sub>2</sub>, donde N<sub>2</sub> actúa como patrón interno) que ayudará a arrastrar los productos gaseosos originados durante los ensayos catalíticos; la fase gas sale del reactor a través de la apertura número **4**, donde se encuentra conectada una columna de condensación refrigerada por un serpentín mantenido constantemente a - 15 °C mediante un sistema de recirculación frigorífico de etilenglicol. Los gases que salen por la parte superior de la columna de condensación son dirigidos mediante un tubo de acero de 1/16" hacia un micro cromatógrafo de gases para su análisis en continuo. La apertura central de la parte superior del reactor, **5**, está acabada en vidrio esmerilado y es por la que se introduce al interior del reactor la lámpara que aporta la radiación lumínica durante los ensayos fotocatalíticos.



**Figura 2.6.** Arriba: (A) fotorreactor de vidrio. Abajo: (B) parte superior del fotorreactor.

La fuente de radiación lumínica es una lámpara de Hg Ace-Hanovia con una potencia efectiva de 175 W alimentada por una fuente de alimentación ACE-GLASS. En la Figura 2.7 se muestra su espectro de emisión.





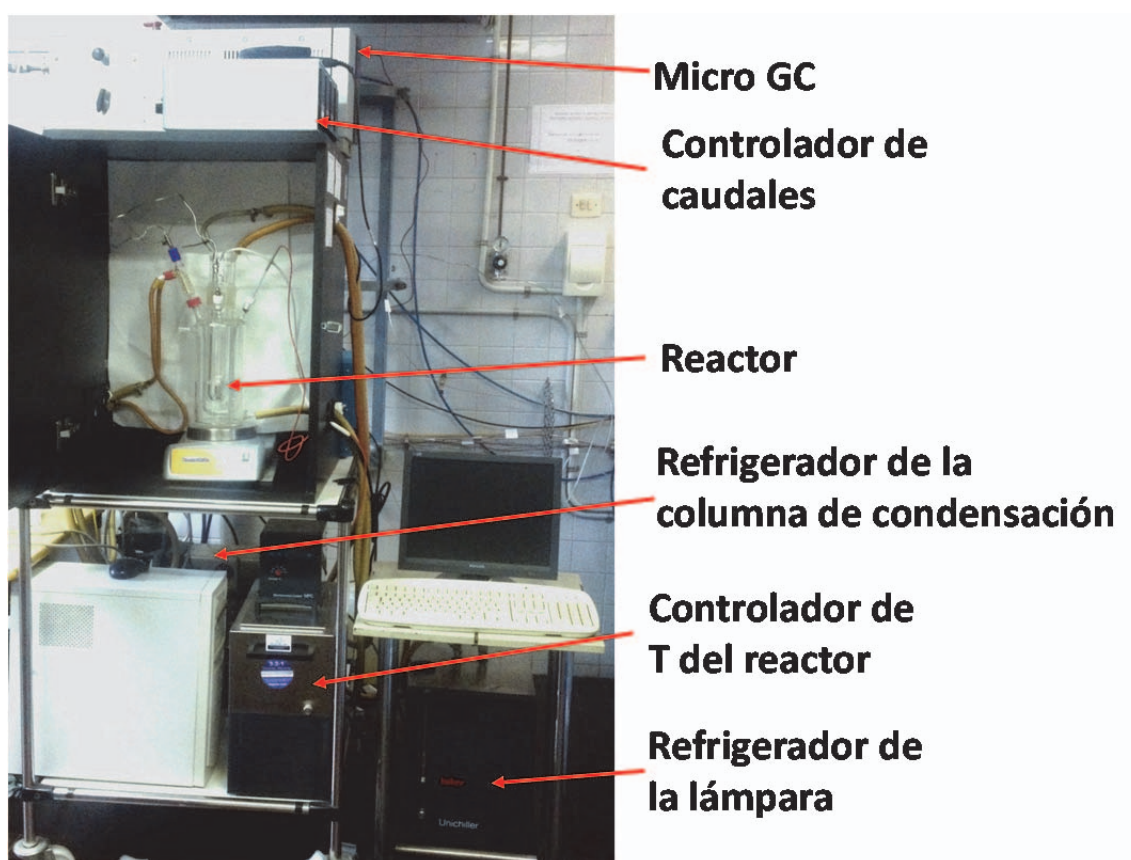
**Figura 2.7.** Espectro de emisión de lámpara de Hg Ace-Hanovia.

Se trata de una lámpara de amplio espectro cuya máxima potencia se encuentra a 365 nm. Cuando la lámpara está en uso alcanza temperaturas de hasta 600 °C, por lo que se encuentra a su vez en el interior de una camisa de refrigeración de cuarzo que permite pasar más del 80% de toda la radiación emitida. La refrigeración de la camisa de la lámpara se controla con un sistema de refrigeración y circulación Unichiller Huber 006-MPC que permite que la temperatura en el exterior de la camisa de la lámpara sea constantemente de 20 °C mediante la recirculación de agua por su interior. Por la parte exterior superior de la camisa de refrigeración hay una terminación en vidrio esmerilado al igual que la apertura 5 de la parte superior del reactor, de modo que la conexión entre ambas piezas junto con grasa de alto vacío proporcionan el sellado del reactor por el que no se da la entrada o salida de gas.

En el espacio entre la parte interior del reactor y la camisa exterior de la lámpara se sitúa la disolución del sustrato (250 mL) y el catalizador disperso en ella. La mezcla se mantiene bajo agitación constante a 1080 rpm mediante un agitador magnético externo OVAN MC08C. El efluente gaseoso del reactor se mide con un medidor de flujo, y su composición se analiza mediante un micro cromatógrafo de gases Varian CP-4900 equipado con dos módulos con detectores tipo TCD (A y C). Un sistema de succión de muestra envía una

alícuota de muestra a cada uno de los módulos, en cuyo interior se encuentra una columna cromatográfica diferente que permite la separación y análisis de diferentes productos. El módulo A consiste en un tamiz molecular (Molsive 5Å, 10 m) que utiliza Ar como gas portador, y en él se analizan H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y CO. El módulo C contiene una columna tipo PPQ (10 m) que utiliza He como gas portador y se analizan en él CO<sub>2</sub> e hidrocarburos como CH<sub>4</sub> y olefinas.

En la Figura 2.8 se puede ver una fotografía del montaje experimental del sistema fotocatalítico.



**Figura 2.8.** Montaje del sistema fotocatalítico.

El análisis de los productos líquidos se realiza al final de reacción mediante cromatografía de gases-masas por inyección manual en un cromatógrafo Bruker 450-GC equipado con una columna CP-Sil 8 CB 30 m x 0.25 mm CP5860 con detector tipo FID y una columna WAX con detector MS. Para ello, al final de reacción es necesario extraer una alícuota de la disolución post-reacción y filtrarla mediante el empleo de filtros de PTFE con tamaño de poro de 0.20 µm para eliminar las partículas de catalizador.

Por otro lado, la concentración de etanol al final de reacción se determina por FTIR-ATR mediante un espectrofotómetro Bruker IR Alpha FT-IR y las disoluciones patrón adecuadas. El análisis sólo requiere de una gota de disolución y se ha realizado después de poner a punto el método analítico en base a la integración de la banda  $\nu(\text{C-O})$  correspondiente a la vibración centrada a  $1050\text{ cm}^{-1}$ .

### 2.3. Bibliografía

- [1] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319.
- [2] E.P. Barret, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373–380.
- [3] J.W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis. An Introduction*, WILEY-VCH, 2007.
- [4] W.A. Rachinger, *J. Sci. Instruments* 24 (1948) 254–255.
- [5] B. Imelik, J.C. Vedrine, *Fundamental and Applied Catalysis. Catalyst Characterization. Physical Techniques for Solid Materials.*, Plenum Press, New York, 1994.
- [6] P.D. Fochs, *Proc. Phys. Soc. B* 69 (1956) 69–75.
- [7] D. Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M.E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. de Coss, G. Oskam, *Nanotechnology* 19 (2008) 145605.
- [8] W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, M.J. F., *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin Elmer Corporation, 1992.
- [9] C.L.M. Joyal, J.B. Butt, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 83 (1987) 2757–2764.



### **3. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES TiO<sub>2</sub>**

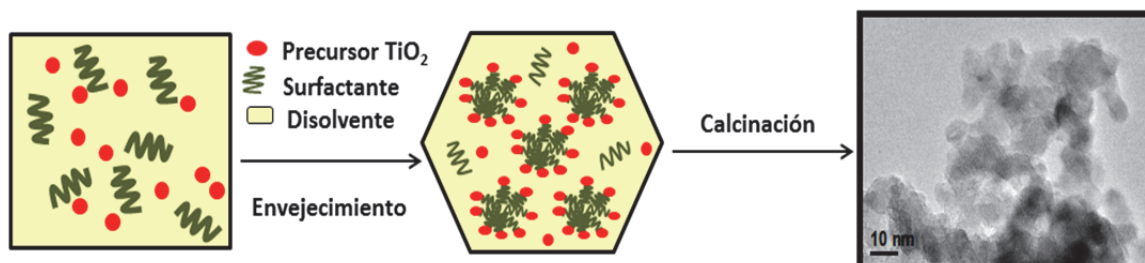


En este capítulo se describe en primer lugar la preparación de una serie de soportes TiO<sub>2</sub> mediante el método de autoensamblaje inducido por evaporación, EISA (de sus siglas en inglés), y se profundiza en su caracterización morfológica y superficial mediante difracción de rayos X en polvo, espectroscopia Raman, espectroscopia UV-vis DRS y fisisorción de N<sub>2</sub>. La caracterización de los soportes preparados se presenta junto con la de los TiO<sub>2</sub> comerciales utilizados en este trabajo: Aeroxide P25 Degussa (denominado como AR50); Anatasa TiO<sub>2</sub> Sigma Aldrich (A50) y TiO<sub>2</sub> Tecnan (AR100). La nomenclatura dada a todas las muestras hace referencia a su composición cristalina (A= anatasa, AR= mezcla anatasa/rutilo) y área superficial aproximada (m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>).

La segunda parte de este capítulo se centra en el estudio de la interacción de CO, NH<sub>3</sub> y etanol, así como la degradación bajo irradiación de estos dos últimos sobre la superficie catalítica de dos de los soportes comerciales: AR50 y A50.

### 3.1. Preparación de soportes $\text{TiO}_2$ mediante el método de autoensamblaje inducido por evaporación (EISA)

Como se ha descrito en la introducción, la preparación de un  $\text{TiO}_2$  mesoporoso con elevada área superficial y estructura cristalina anatasa resulta de gran interés para su aplicación en fotocatalisis. Sin embargo no se trata de una preparación sencilla debido a que las especies de  $\text{Ti(IV)}$  se hidrolizan y dan lugar a reacciones de condensación con facilidad. Un método que ha sido descrito como adecuado para la síntesis de este tipo de materiales mesoporosos es el método EISA [1,2]. El método consiste en añadir un agente director de la estructura o surfactante a una disolución que contenga el precursor del óxido en medio ácido para evitar su hidrólisis inicial. A medida que el disolvente se va evaporando, la disolución se concentra cada vez más y se forma una mesoestructura inorgánica-surfactante ordenada. Simultáneamente se produce la hidrólisis, polimerización y finalmente la precipitación. El surfactante se elimina por descomposición bajo un tratamiento térmico (Figura 3.1). Las características finales del sólido inorgánico dependen tanto del surfactante, como del precursor utilizado y de las condiciones de preparación y calcinación.



**Figura 3.1.** Esquemmatización de la preparación de  $\text{TiO}_2$  mediante el método EISA. Imagen adaptada de la referencia [3].

En este trabajo se ha utilizado tetraisopropóxido de titanio (IV) (Aldrich) como precursor de titanio; monoestearato de sorbitano (Span® 60, Sigma) como surfactante y HCl concentrado (37%, v/v) grado reactivo analítico (Fisher Scientific) para inhibir la polimerización de las especies de  $\text{Ti(IV)}$ . En la Tabla 3.1 se muestra la relación molar de los reactivos utilizados en cada una de las preparaciones. Se utilizó etanol HPLC (Scharlau) como disolvente, a excepción de en la preparación de A90, en la que se utilizó 1-butanol.



**Tabla 3.1.** Relación molar entre los reactivos precursores en cada una de las síntesis de los TiO<sub>2</sub> preparados.

Muestra	Precursor de Ti	HCl	H <sub>2</sub> O	EtOH	Surfactante
<b>A70</b>	1.00	1.48	4.47 <sup>a</sup>	31.24	0.80
<b>A90</b>	1.00	1.48	4.47 <sup>a</sup>	19.90 <sup>c</sup>	0.80
<b>A80</b>	1.00	1.50	11.00 <sup>b</sup>	30.00	0.83
<b>A80'</b>	1.00	1.50	11.00 <sup>b</sup>	30.00	0.83
<b>A100<sup>d</sup></b>	1.00	1.50	11.00 <sup>b</sup>	30.00	0.80

- Proveniente del HCl<sub>(c)</sub>.
- Cantidad total en la disolución 1.
- Se utilizó 1-butanol como disolvente.
- preparado previamente en el grupo por Adriana Bonilla [3].

Para la síntesis de los soportes por el método EISA se prepararon dos disoluciones: la disolución, 1 conteniendo el precursor de Ti, el HCl<sub>(c)</sub>, un 40% del total de disolvente y en los casos necesarios H<sub>2</sub>O, y la disolución 2, conteniendo el surfactante y el 60% restante de disolvente. Seguidamente, la disolución 2 se añadió gota a gota sobre la disolución 1 y se dejó bajo agitación durante 5 h. La mezcla resultante se mantuvo a 70 °C durante 12 h y posteriormente se calentó (1 °C·min<sup>-1</sup>) hasta 120 °C, temperatura a la que estuvo 2 h, y finalmente hasta 400 °C (1 °C·min<sup>-1</sup>). A esta última temperatura se mantuvo 12 h. Esta última etapa es en la que se elimina el surfactante y se estabiliza la fase anatasa. Para la preparación de la muestra A80' se siguió un procedimiento similar, pero no se añadió el HCl<sub>(c)</sub> a la disolución 1, sino que éste se añadió con posterioridad una vez realizada la adición de la disolución 2 sobre la 1.

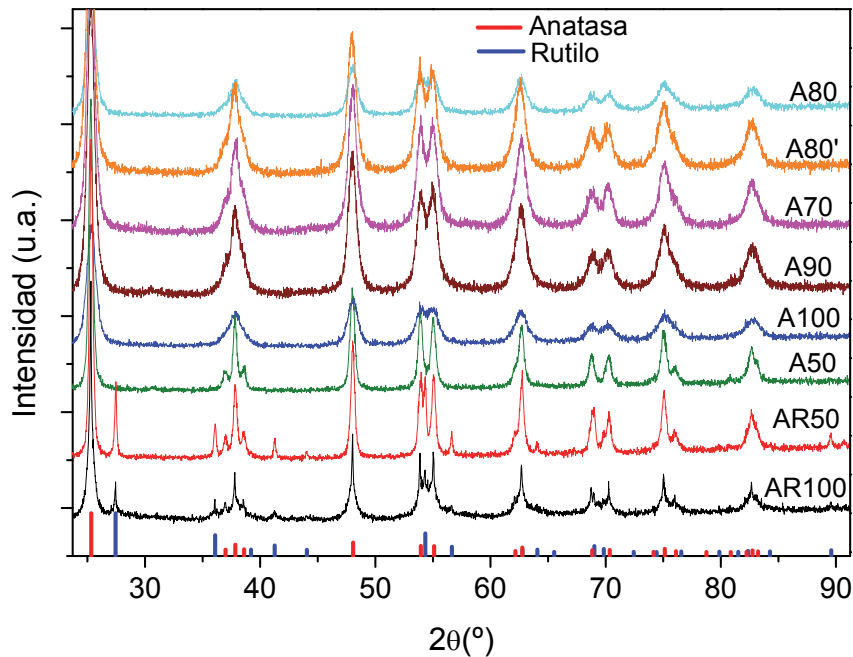
### 3.2. Caracterización de los soportes TiO<sub>2</sub>

Los cinco TiO<sub>2</sub> preparados por el método EISA junto con los tres comerciales indicados al principio del capítulo se han caracterizado morfológica y estructuralmente. En la Tabla 3.2 aparecen todos los soportes TiO<sub>2</sub> estudiados junto con un resumen de sus características más importantes que se presentan a continuación.

**Tabla 3.2.** Características de los soportes TiO<sub>2</sub> estudiados. Relación anatasa/rutilo; tamaño de cristalito (D) para anatasa (A) y rutilo (R); ancho de la banda prohibida a partir de Uv-vis DRS; área superficial BET (A<sub>BET</sub>); área superficial estimada por DRX (A<sub>DRX</sub>); volumen de poro (V<sub>poro</sub>) y diámetro medio de poro (D<sub>poro</sub>).

TiO <sub>2</sub>	Preparación	Anatasa / Rutilo (% peso)	D (nm) A/R	Ancho banda prohibida (eV)	A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	A <sub>DRX</sub> (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	V <sub>poro</sub> (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	D <sub>poro</sub> (nm)
<b>A70</b>	EISA	100/0	13/-	3.16	67	120	0.11	4
<b>A90</b>	EISA	100/0	14/-	3.15	88	114	0.20	5
<b>A80</b>	EISA	100/0	10/-	3.20	78	161	0.09	5
<b>A80'</b>	EISA	100/0	11/-	3.22	80	137	0.12	7
<b>A100</b>	EISA	100/0	9/-	3.08	102	167	0.14	5
<b>A50</b>	Comercial	100/0	21/-	3.23	60	76	0.31	29
<b>AR50</b>	Comercial	72/28	26/49	3.00	51	57	0.31	30
<b>AR100</b>	Comercial	80/20	40/74	3.19	117	38	0.55	18

En la Figura 3.2 se muestran los difractogramas de rayos X de los soportes TiO<sub>2</sub>. De los 8 soportes analizados, los 5 preparados por el método EISA y el comercial A50 presentan picos únicamente de fase anatasa (JCPDS 00-021-1272) mientras que AR50 y AR100 presentan además picos asignables a la fase cristalina rutilo (JCPDS 01-076-0317).



**Figura 3.2.** Difractogramas de rayos X de los soportes TiO<sub>2</sub>.

El porcentaje en peso de la fase rutilo en las muestras AR50 y AR100 se ha estimado según:

$$\%R = \frac{A_R}{0.884A_A + A_R} \quad (3.1)$$

donde  $A_R$  es el área bajo el pico de difracción (110) de la fase rutilo y  $A_A$  la del pico (101) de la fase anatasa [4]. El porcentaje de rutilo determinado ha sido un 28% y un 20% en peso para AR50 y AR100 respectivamente.

El tamaño de cristalito de los soportes se ha determinado mediante la ecuación de Scherrer [5]. Los catalizadores compuestos únicamente por la fase cristalina anatasa presentan un tamaño de cristalito menor que aquellos compuestos por mezcla anatasa-rutilo, AR50 y AR100 (Tabla 3.2). Además en estos últimos, el tamaño de los cristalitos de rutilo es mayor que el de anatasa, lo que concuerda con la secuencia de transformación de los polimorfos de TiO<sub>2</sub>, que es dependiente del tamaño. Es decir, cuando el tamaño de cristalito es menor, la fase anatasa es más estable que rutilo, sin embargo cuando el tamaño

de cristalito aumenta, como por ejemplo durante un tratamiento térmico donde se produce la coalescencia entre cristalitos para formar uno de mayor tamaño, esta estabilidad termodinámica se invierte, resultando ser la fase rutilo más estable que la anatasa [4].

En buen acuerdo con los resultados de rayos X, los espectros Raman (Figura 3.3) de los soportes  $\text{TiO}_2$  denominados como A presentan bandas bien diferenciadas alrededor de  $142 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ),  $197 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ),  $399 \text{ cm}^{-1}$  ( $B_{1g}$ ) y  $514 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}+B_{1g}$ ) atribuibles únicamente a la presencia de anatasa. Los espectros de los soportes denominados AR presentan además una banda aproximadamente a  $444 \text{ cm}^{-1}$  asignada al modo  $E_g$  de rutilo [6]. La fase rutilo también tiene el modo  $B_{1g}$  activo a  $144 \text{ cm}^{-1}$ , pero la banda correspondiente se solapa con la banda más intensa de la anatasa en torno a  $142 \text{ cm}^{-1}$ .

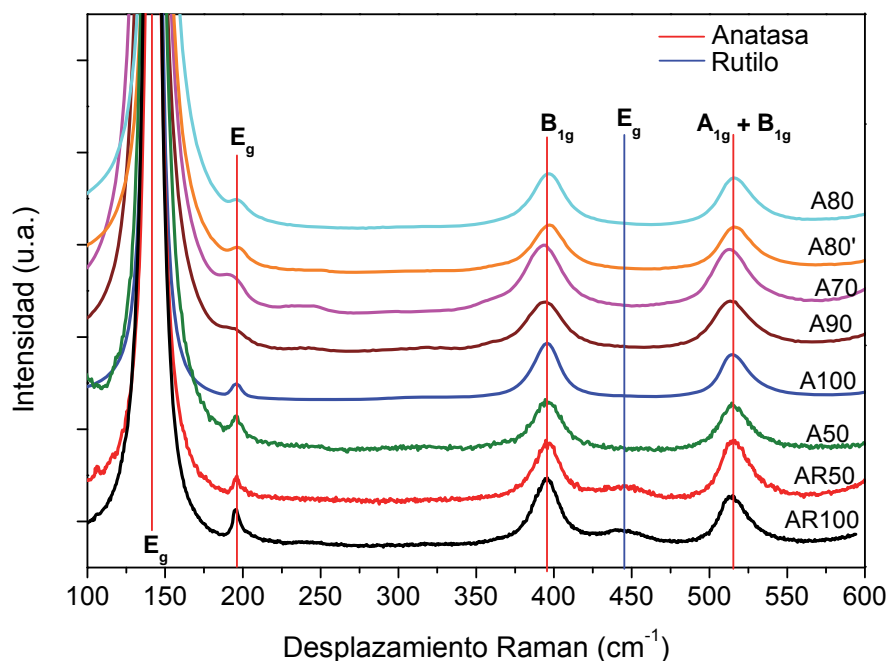
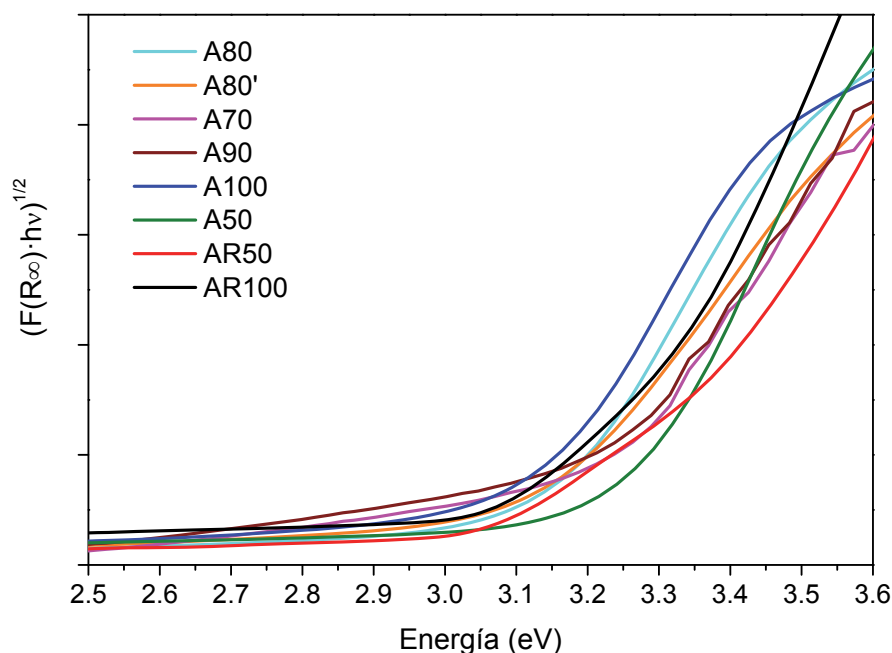


Figura 3.3. Espectros Raman de los soportes  $\text{TiO}_2$ .

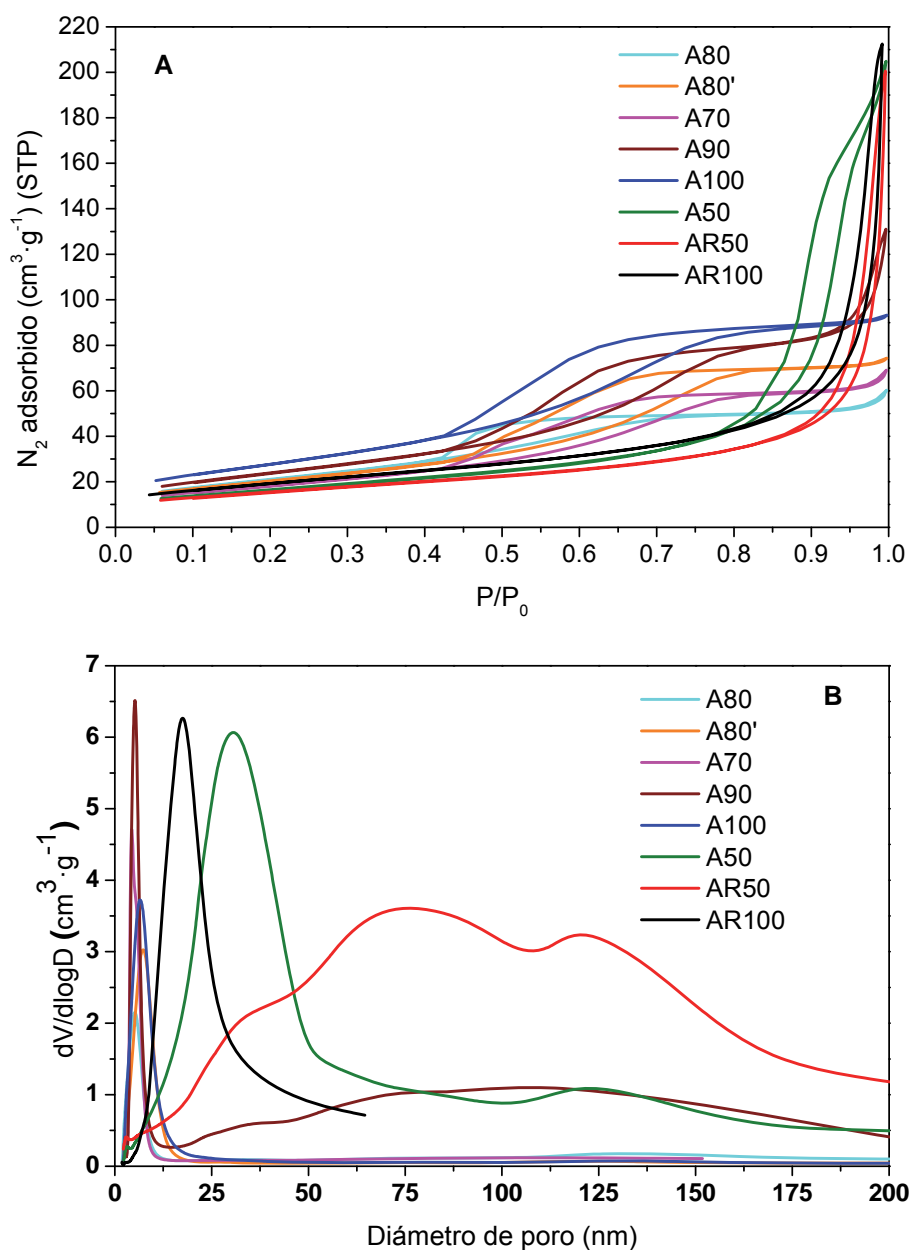
Como se ha indicado en el Capítulo 2, el ancho de la banda prohibida de los soportes  $\text{TiO}_2$ , Tabla 3.2, se ha determinado por UV-vis DRS aplicando el formalismo de Kubelka-Munk, mediante la representación de  $Tauc ((F(R_\infty) \cdot h\nu)^{1/2}$  Vs  $h\nu$ ), Figura 3.4.



**Figura 3.4.** Representación de Tauc  $(F(R_\infty) \cdot h\nu)^{1/2}$  frente a  $h\nu$  para soportes  $\text{TiO}_2$ .

La fase cristalina anatasa se caracteriza por tener un valor de la energía de la banda prohibida alrededor de 3.20 eV mientras que la fase rutilo de 3.00 eV [7,8]. En este sentido, los valores de ancho de banda prohibida determinados para los soportes aquí estudiados se encuentran en un intervalo entre 3.00 y 3.23 eV, siendo el mayor de todos el correspondiente al soporte A50 (3.23 eV) compuesto únicamente por anatasa y el más pequeño AR50 (3.00 eV), con una relación anatasa/rutilo 72/28. De entre el resto de soportes sintetizados por el método EISA, el A100 presenta un valor más bajo del esperado (3.08 eV), tratándose de anatasa tal como indican los resultados de DRX y Raman. Como se ha comentado, en su síntesis se emplea como surfactante un compuesto carbonoso que, durante su descomposición en el tratamiento térmico y debido a su alto poder reductor, puede haber generado vacantes de oxígeno ( $\text{V}_\text{o}-\text{Ti}^{3+}$ ). De hecho, tras su síntesis, éste soporte no es totalmente blanco sino azul grisáceo, lo que podría estar indicando la presencia de estos centros  $\text{V}_\text{o}-\text{Ti}^{3+}$ . Esto podría relacionarse con el valor de la energía de la banda prohibida encontrado [9].

Las propiedades texturales de las muestras se han caracterizado mediante fisisorción de  $\text{N}_2$ . En la Figura 3.5 se muestran las isothermas de adsorción-desorción (Figura 3.5A) y distribución del tamaño de poro (Figura 3.5B) de los diferentes  $\text{TiO}_2$ . En la Tabla 3.2 se recogen los valores de área BET ( $A_{\text{BET}}$ ), volumen de poro ( $V_{\text{poro}}$ ) y diámetro medio de poro ( $D_{\text{poro}}$ ).



**Figura 3.5.** A) Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y B) distribución de tamaño de poro para soportes TiO<sub>2</sub>.

En todos los casos el perfil de la isoterma es de tipo IV, según la clasificación BDDT (Brunauer-Deming-Deming-Teller). Este tipo de isoterma es típica de sólidos mesoporosos, donde se da adsorción en multicapas y presenta un ciclo de histéresis asociado a condensación capilar en los mesoporos. Esto es, para valores de presión relativa superior a 0.2 se desorbe menor cantidad de vapor que la adsorbida a la misma presión [10]. Los sopores comerciales A50, AR50 y AR100 presentan un ciclo de histéresis tipo H1 y un  $D_{\text{poro}}$  mayor que los preparados por el método EISA. Además, en AR50 se da un aumento en la adsorción de N<sub>2</sub> a mayores presiones relativas, lo que está asociado a la

presencia de mesoporos de mayor tamaño y macroporos, como se puede observar en la distribución del  $D_{\text{poro}}$  para este soporte (Figura 3.5B). Por otro lado, los TiO<sub>2</sub> preparados por el método EISA tienen un ciclo de histéresis tipo H2 y una distribución de  $D_{\text{poro}}$  estrecha. Por este método se ha conseguido preparar soportes con  $A_{\text{BET}}$  entre  $67 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (A70) y  $102 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (A100) y  $D_{\text{poro}}$  entre 4 nm y 7 nm. El empleo de 1-butanol como disolvente en la preparación de A90 da lugar a un soporte TiO<sub>2</sub> con mayor área superficial y volumen de poro en comparación a su equivalente sintetizado con etanol como disolvente (A70). Por otro lado, la adición del HCl a la disolución 1 o al final cuando ya se han mezclado las disoluciones 1 y 2, no parece afectar a las características del material final.

En la Tabla 3.2 se muestra también el valor de área superficial estimado por DRX ( $A_{\text{DRX}}$ ) a partir del tamaño de cristalito, y teniendo en cuenta el porcentaje en peso de las fases cristalinas presentes en las muestras (ecuación 3.2), asumiendo partículas esféricas y que toda la superficie cristalina se encuentra expuesta en la superficie de los soportes [11].

$$A_{\text{DRX}} = \frac{6}{\rho \cdot D_{\text{DRX}}} \quad (3.2)$$

con  $A_{\text{DRX}}$  el área estimada en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\rho$  la densidad de cada fase cristalina ( $3.84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  para anatasa y  $4.23 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  para rutilo) y  $D_{\text{DRX}}$  el tamaño de cristalito estimado con la ecuación de Scherrer. Por lo general todos presentan un valor de área superficial estimada por DRX mayor que el medido por BET, lo que podría indicar la existencia de agregados multicristalinos, a excepción del soporte AR100. Éste último podría tener una fracción de baja cristalinidad, lo que contribuiría al aumento del área superficial.

### 3.3. Estudios de interacción de CO, NH<sub>3</sub> y etanol sobre A50 y AR50

Uno de los TiO<sub>2</sub> comerciales que ha sido de los más estudiados es el Aeroxide P25 de Degussa, denominado en este trabajo como AR50. Su comportamiento catalítico en procesos de degradación de compuestos orgánicos se justifica generalmente entre otras razones por la existencia de una mezcla anatasa/rutilo en su composición cristalina que puede disminuir la velocidad de recombinación de los pares  $h^+/e^-$  por transferencia de cargas entre las fases [12], y por la presencia de vacantes de oxígeno que permite la

adsorción preferencial de ciertas especies en superficie [13]. Sin embargo, la fase anatasa es más activa que la rutilo para la fotoproducción de  $H_2$  a partir del agua [14]. Uno de los principales objetivos que nos planteamos en este trabajo es el estudio de la obtención de  $H_2$  empleando etanol como reactivo de sacrificio, por lo que resulta de gran interés estudiar la interacción del mismo con la superficie catalítica así como la evolución de éste hacia la producción de  $H_2$  bajo irradiación. A fin de profundizar en la caracterización y comportamiento catalítico de los materiales utilizados como soporte, se ha estudiado la interacción en fase gas de  $CO$ ,  $NH_{3(aq)}$  y  $etanol_{(aq)}$ , así como la degradación bajo irradiación de los últimos sobre AR50 y A50. El objetivo de este estudio es establecer diferencias y similitudes en su comportamiento catalítico asociadas a sus características superficiales, estructurales y morfológicas [15].

### 3.3.1. Estudios de interacción de CO

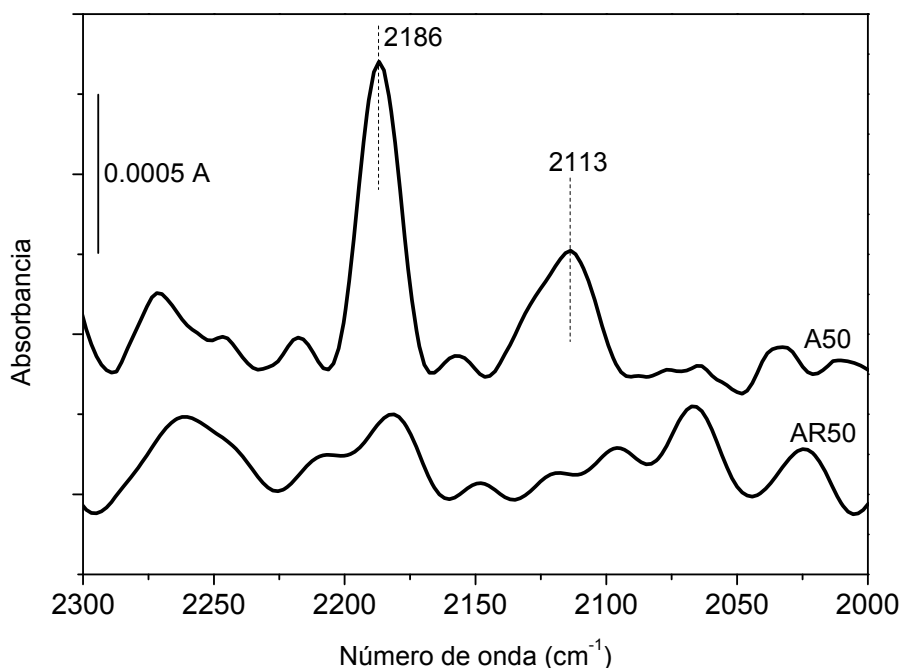
Se ha evaluado la interacción entre el  $CO$  y los soportes A50 y AR50 mediante espectroscopia DRIFT y calorimetría de adsorción seguida de desorción a temperatura programada (TPD).

En los estudios DRIFT, los materiales se trataron a  $350\text{ }^{\circ}C$  bajo flujo de He previa interacción del  $CO$  con la superficie catalítica. La adsorción de  $CO$  se realizó a  $35\text{ }^{\circ}C$ , pasando a la cámara de reacción, donde se sitúa el catalizador, una mezcla  $CO/He$  (10% v/v) durante 15 min. Posteriormente, se vuelve a pasar un flujo de He a  $25\text{ }^{\circ}C$  mientras se registran espectros consecutivos de 128 barridos con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

La adsorción de  $CO$  sobre la superficie del  $TiO_2$  depende de las condiciones de deshidratación a la que ha sido sometida la muestra; la eliminación de  $H_2O$  adsorbida o de grupos  $-OH$  aislados ( $OH_{ais}$ ) da lugar a centros de  $Ti^{4+}$  coordinativamente insaturados (*cus*), que son centros ácidos de Lewis que pueden adsorber  $CO$  [16]. La acidez de las fases anatasa y rutilo se argumenta generalmente en base a modelos, considerando la contribución de diferentes planos cristalográficos a la superficie externa [17,18]. Sin embargo, cuando se considera un  $TiO_2$  policristalino hay que tener en cuenta que pueden contribuir



a la acidez otros factores menos predecibles en base a un modelo teórico. En la Figura 3.6 se muestra el espectro DRIFT en la región  $\nu(\text{CO})$  ( $2300\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ ) tras la adsorción de CO y desgasificación con He durante 3 min en el caso de AR50 y 20 min en el de A50.



**Figura 3.6.** Espectros DRIFT en la región  $\nu(\text{CO})$  tras la adsorción de CO a  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  y tratamiento con He: A) después de 20 min de tratamiento con He en A50; B) después de 3 min de tratamiento con He en AR50.

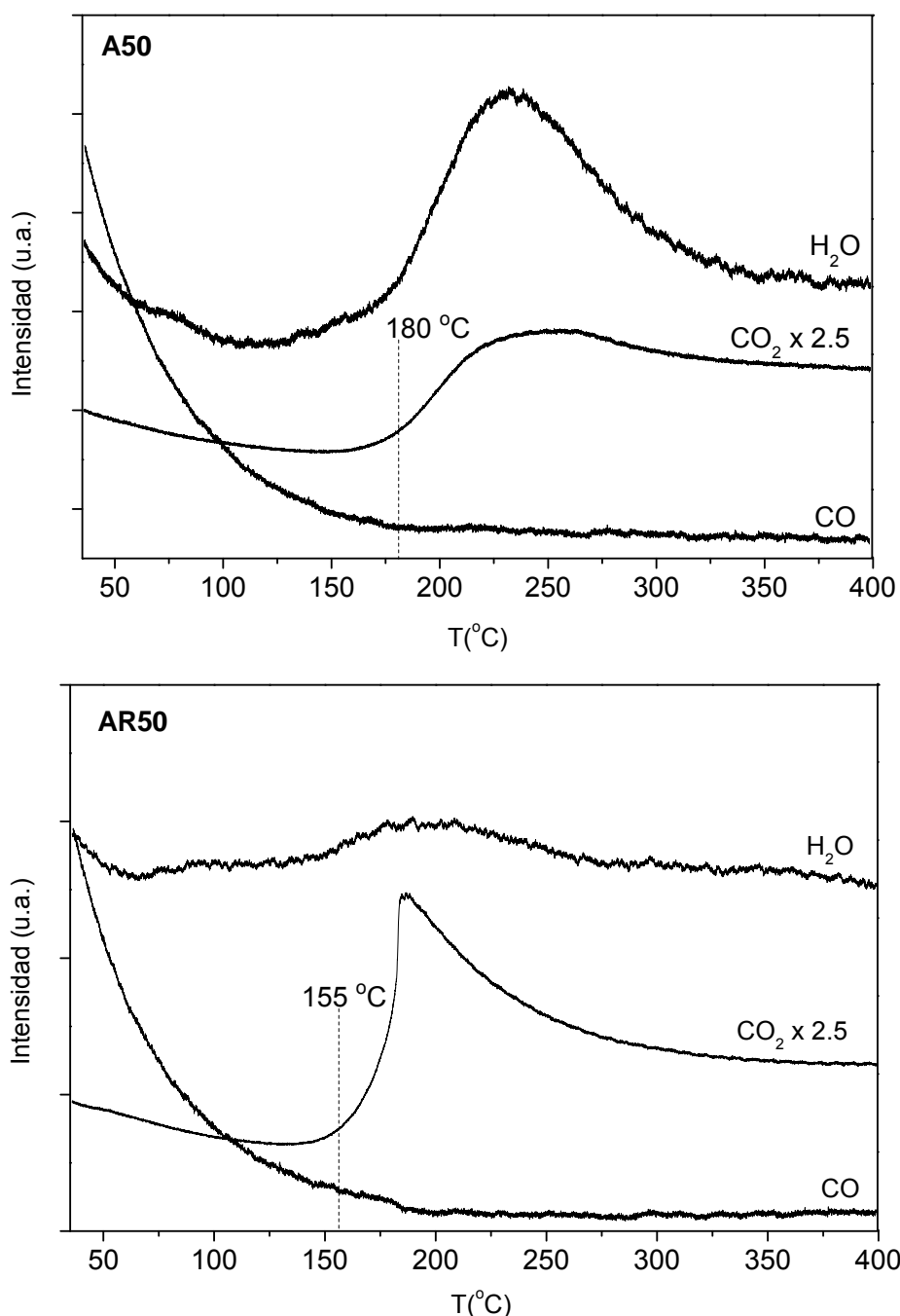
En el espectro de A50 se observan dos bandas a  $2186\text{ cm}^{-1}$  y  $2113\text{ cm}^{-1}$  que pueden atribuirse a  $\nu(\text{CO})$  de especies coordinadas de CO en la superficie. Sin embargo, en el caso de la muestra AR50, aun después de un tratamiento de desgasificación más corto, no es posible observar ninguna banda definida en esa zona. Este hecho se puede atribuir a la presencia de un mayor número de centros ácidos de Lewis  $\text{Ti}^{n+}$  en la superficie de A50 que en la de AR50 tras el tratamiento con He a  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Se ha demostrado que la coordinación del CO con la superficie de la anatasa es débil, reversible y dependiente del tratamiento de evacuación al que ha sido sometido el material previamente [16]. Las bandas a  $2186\text{ cm}^{-1}$  y  $2113\text{ cm}^{-1}$  del espectro de A50 se pueden relacionar con la presencia de CO adsorbido en diferentes sitios de coordinación. Por un lado, la banda a  $2186\text{ cm}^{-1}$  se ha asociado a CO adsorbido sobre centros  $\text{Ti}^{4+}$  [19–21].

Cuando el CO interacciona con un catión como el  $Ti^{4+}$ , éste se enlaza de manera débil y reversible donando carga desde su orbital  $5\sigma$ , sin recibir retrodonación del metal, lo que da lugar a bandas  $\nu(CO)$  a altas frecuencias de vibración [16]. Por otro lado, la banda a  $2113\text{ cm}^{-1}$  se asigna a la interacción de CO con centros  $Ti^{3+}$ [19–22]. En este caso puede contribuir una cierta retrodonación desde el metal hacia el orbital antienlazante  $2\pi^*$  del CO, que provoca que disminuya la  $\nu(CO)$  en comparación con la molécula libre [21].

Como se ha indicado anteriormente, la interacción de CO sobre la superficie de los soportes A50 y AR50 también se evaluó mediante estudios de calorimetría de adsorción de CO a  $35\text{ }^\circ\text{C}$ , tras haber sometido las muestras a un tratamiento a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  bajo flujo de Ar. Para A50 se determinó un calor de adsorción de CO de  $71.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , mientras que para AR50 fue de  $39.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , de acuerdo con lo publicado anteriormente para este  $TiO_2$  [23]. El mayor calor de adsorción de CO determinado para A50 podría indicar la presencia de centros ácidos de Lewis más fuertes en este catalizador, lo que estaría en buen acuerdo con los resultados obtenidos en los estudios DRIFT. Calores de adsorción de CO en anatasa alrededor de  $52\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  se han relacionado con la adsorción de CO en sitios de la superficie en los que previamente se encontraba  $H_2O$  coordinada, con la observación de una banda  $\nu(CO)$  alrededor  $2188\text{-}2184\text{ cm}^{-1}$  [16,19]. Por otro lado, la observación de una banda  $\nu(CO)$  a frecuencias más altas, alrededor de  $2208\text{-}2203\text{ cm}^{-1}$ , se ha relacionado con valores de calores de adsorción de  $69\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Se propone en este caso que la adsorción de CO tiene lugar en sitios de la superficie donde se encontraban previamente los grupos  $OH_{\text{ais}}$ , y que precisan para su formación de tratamientos térmicos más elevados [16,19]. En nuestro caso no se observan bandas en el intervalo de  $2208\text{-}2203\text{ cm}^{-1}$ , aunque se ha determinado un calor de adsorción de  $71.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Esto podría estar relacionado con las condiciones diferentes a las que se ha realizado el pretratamiento y/o la adsorción de CO en los experimentos DRIFT y de calorimetría. Mientras que en los ensayos DRIFT las muestras se trataron previamente a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , en los ensayos calorimétricos fue a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , lo que podría haber producido otros centros de adsorción de CO no detectables por DRIFT.

Tras los ensayos calorimétricos, las muestras se sometieron a un proceso TPD, desde  $35\text{ }^\circ\text{C}$  (temperatura de adsorción de CO) hasta  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Se siguió mediante espectrometría de masas la evolución de los productos del efluente

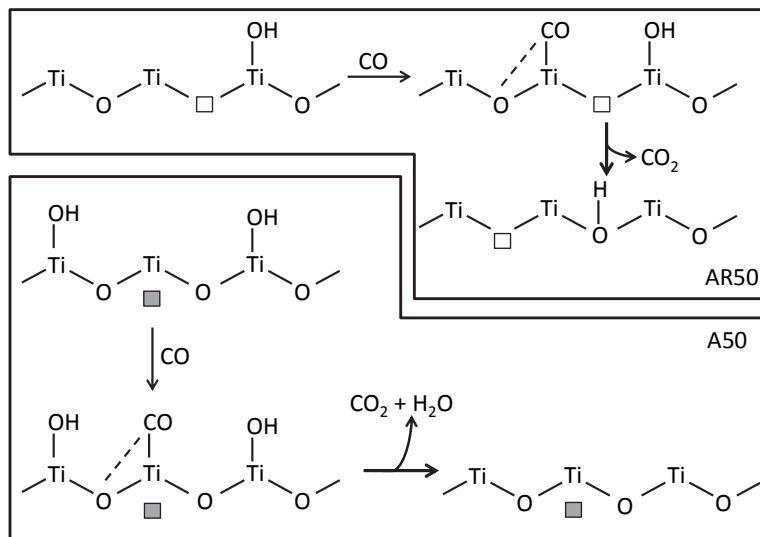
en este proceso. Para ello se registraron en función de la temperatura los fragmentos  $m/z=18$ ,  $28$  y  $44$ , correspondientes a  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  respectivamente. Los perfiles de desorción registrados se muestran en la Figura 3.7A y B para A50 y AR50 respectivamente.



**Figura 3.7.** Espectros de masas en función de la temperatura de las diferentes especies generadas tras la interacción de  $\text{CO}$  a  $35\text{ }^\circ\text{C}$  con la superficie de: A)A50 y B)AR50.

Como se puede observar, en ambos casos se produce la desorción inicial de  $\text{CO}$ . Por otra parte, conforme aumenta la temperatura, en ambos casos se detecta la evolución de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$ . El perfil de evolución de estas especies en

función de la temperatura y la intensidad de su señal sin embargo fue diferente en cada caso. Para AR50 (Figura 3.7B), alrededor de 150 °C se produjo un aumento abrupto de la señal de CO<sub>2</sub> hasta 200 °C junto con un pequeño aumento de la señal del agua. A partir de esa temperatura ambas señales comenzaron a disminuir. Para A50 (Figura 3.7A), la formación de CO<sub>2</sub> se produjo de manera gradual a partir de 175 °C hasta 250 °C, donde comenzó a disminuir mucho más lentamente hasta 400 °C. El incremento de la señal del agua fue mucho mayor que el observado en el espectro de AR50 y siguió un perfil similar al de evolución de CO<sub>2</sub>. La reacción de una molécula de CO adsorbida con un oxígeno de la red del TiO<sub>2</sub> puede dar lugar a la formación de CO<sub>2</sub> [24]. Por otro lado, se puede dar la condensación entre dos grupos –OH reactivos cercanos al centro que tiene una molécula de CO coordinada, formándose H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> [25]. Según los perfiles mostrados en la Figura 3.7A y B, se puede proponer que sobre A50 se esté favoreciendo el camino de formación de CO<sub>2</sub> que implica la presencia de dos grupos –OH reactivos en la cercanía de una molécula de CO adsorbida en superficie. Por el contrario, en la superficie de AR50 podría tener lugar en mayor extensión la reacción de la molécula de CO con el O de la red. En el Esquema 3.1 se muestran los caminos de reacción propuestos.



**Esquema 3.1.** Camino de oxidación de CO propuestos para AR50 y A50. □ vacante superficial; ■ vacante subsuperficial.

Como puede verse, los caminos de reacción propuestos tienen en cuenta la presencia de vacantes superficiales en AR50 y vacantes subsuperficiales en A50. Esto es así por la diferente estabilidad que presentan las vacantes de oxígeno en superficies (110) del rutilo y (101) de la anatasa [26,27]. Se ha indicado que la energía de formación de una vacante superficial es menor que la de una subsuperficial en la superficie (110) del rutilo, mientras que en la superficie

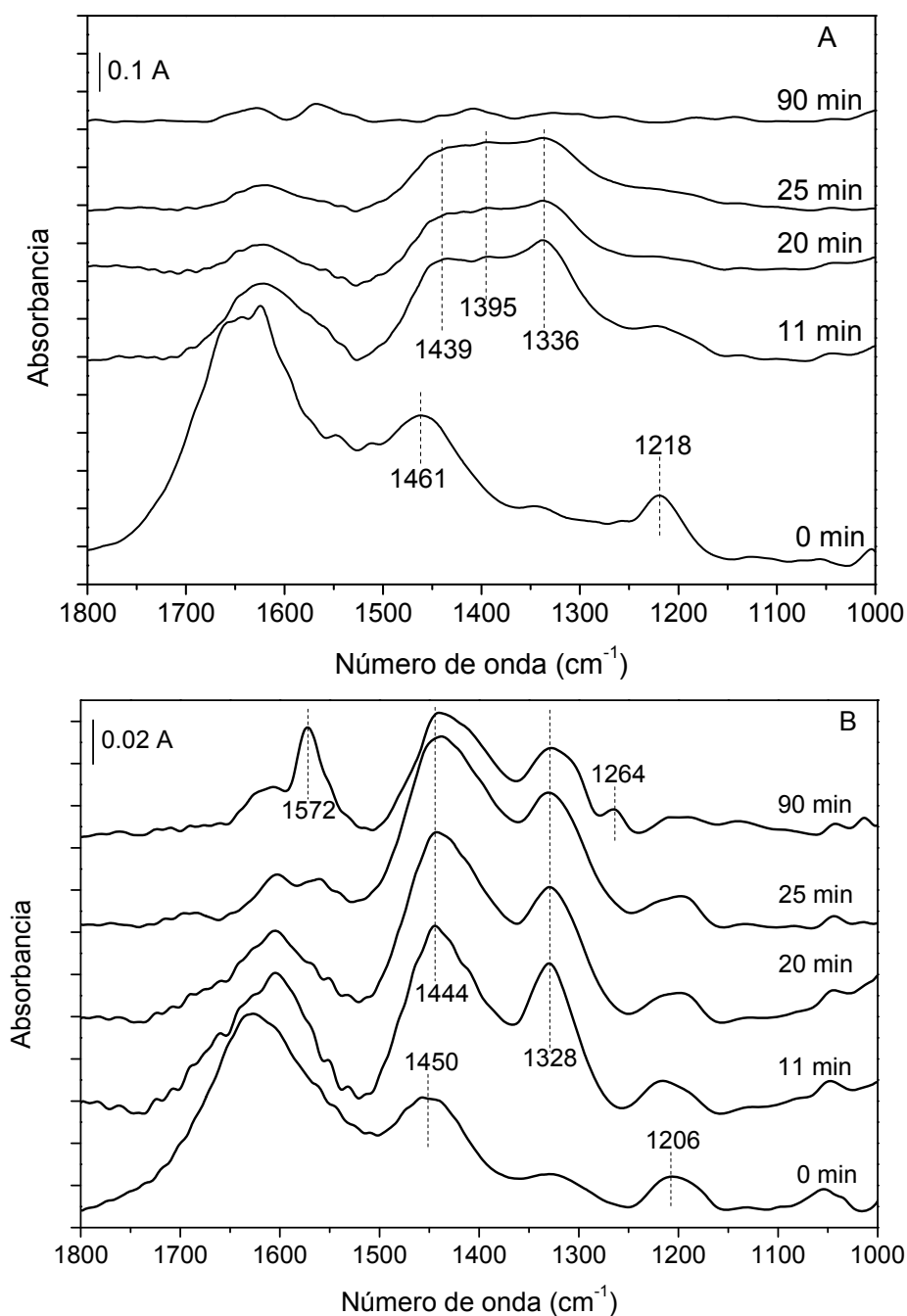
(101) de la anatasa ocurre justo lo contrario. Además se ha propuesto que los defectos superficiales de la superficie (101) de la anatasa difunden fácilmente hacia la subsuperficie, lo que está en consonancia con la baja densidad de defectos superficiales observados experimentalmente en esta fase cristalina [28]. En superficies (110) del rutilo se forman dos cationes Ti pentacoordinados cuando se produce una vacante por eliminación de dos oxígenos puente. Sin embargo, en superficies (101) de la anatasa la eliminación de dos oxígenos puente da lugar a un catión Ti pentacoordinado y uno tetracoordinado [28].

### 3.3.2. Estudios FTIR de adsorción y degradación de $\text{NH}_3$ bajo irradiación

El  $\text{NH}_3$ , debido a su carácter básico Lewis fuerte y a que presenta una considerable afinidad por el protón, se utiliza ampliamente como molécula sonda para la detección de centros Lewis y Brønsted en la superficie catalítica. Cuando el  $\text{NH}_3$  interactúa con la superficie de un óxido como el  $\text{TiO}_2$ , puede hacerlo a través de enlaces de hidrógeno  $\text{NH}\cdots\text{O}$  con el oxígeno superficial o con el oxígeno de los grupos OH superficiales, o mediante enlaces de hidrógeno  $\text{N}\cdots\text{HO}$  también con estos últimos centros. Por otro lado, el orbital del N que posee un par de electrones libres puede interactuar con centros ácidos Lewis como los  $\text{Ti}^{4+}$  superficiales formando  $\text{Ti}^{4+}\cdots\text{NH}_3$ . Cualquiera de estas interacciones hace que varíen las propiedades espectroscópicas del  $\text{NH}_3$  con respecto a la molécula libre, resultando pues una molécula atractiva para la caracterización mediante espectroscopia IR de este tipo de centros [29].

En este trabajo se han realizado estudios FTIR de adsorción de  $\text{NH}_3$  en presencia de aire y agua sobre la superficie de A50 y AR50. Tras la interacción inicial de  $\text{NH}_3$  con la superficie, se ha seguido la evolución que experimentan las especies adsorbidas durante la degradación bajo iluminación. Para ello, los catalizadores se pusieron en contacto con el vapor generado tras borbotear aire a través de una disolución al 32%  $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ . Posteriormente los catalizadores se depositaron entre dos ventanas de  $\text{CaF}_2$  que se montaron en una cubeta sellada, y se irradiación durante 90 min a diferentes intervalos de tiempo en el montaje experimental indicado en la sección 2.1.11 del Capítulo 2. En la Figura 3.8A y B se muestran los espectros FTIR para A50 y AR50 respectivamente, registrados en la región  $1800\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$  tras la adsorción inicial de  $\text{NH}_3$  bajo estas condiciones, y su evolución bajo irradiación. A todos los espectros se les ha sustraído el del óxido inicial que se tomó como referencia, de manera que las

bandas observadas en los espectros sólo hacen referencia a las especies adsorbidas en la superficie.



**Figura 3.8.** Espectros FTIR en la región de 1800-1100  $\text{cm}^{-1}$  tras la interacción de  $\text{NH}_3$  con los soportes e iluminación a diferentes intervalos de tiempo: A) A50; B) AR50.

En los espectros iniciales registrados para ambos soportes (0 min) se observan bandas alrededor de 1645  $\text{cm}^{-1}$  y 1605  $\text{cm}^{-1}$  asociadas a  $\delta_s\text{NH}_4^+$  y  $\delta_{as}\text{NH}_3$  respectivamente. Sin embargo, la presencia de agua dificulta un análisis cuidadoso de las bandas en esta zona. Además de estas bandas, el espectro

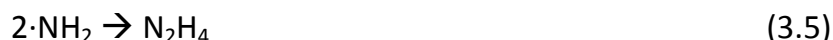
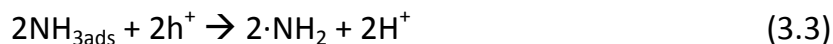
inicial de A50 (Figura 3.8A) presenta dos bandas centradas a 1461 cm<sup>-1</sup> y 1218 cm<sup>-1</sup> que se asocian a  $\delta_{as}NH_4^+$  y  $\delta_sNH_3$  respectivamente [29]. Para AR50, las bandas correspondientes se encuentran centradas a 1450 cm<sup>-1</sup> y 1206 cm<sup>-1</sup> (Figura 3.8B). Esto indica que ambos soportes presentan centros ácidos Brönsted y Lewis accesibles. Por otra parte, las bandas asignadas a las especies  $\delta_{as}NH_4^+$  y  $\delta_sNH_3$  para AR50 resultan a frecuencias inferiores que para A50, lo que indicaría que A50 tiene centros ácidos Lewis más fuertes que AR50 [30,31]. Por otro lado, aún a pesar de la dificultad de realizar un análisis cuantitativo, la intensidad de las bandas observadas en los espectros de AR50 es mucho menor que la correspondiente a A50. Esto se podría asociar a una menor cantidad de centros ácidos Brönsted y Lewis superficiales capaces de adsorber NH<sub>3</sub> en AR50 con respecto a A50. Todos estos resultados estarían en buen acuerdo con los correspondientes discutidos anteriormente relativos a la caracterización usando CO como molécula sonda mediante calorimetría y medidas in situ DRIFT.

Después de la adsorción de NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O inicial se siguió la evolución de las especies bajo irradiación. Tras los primeros 11 min de irradiación, en el espectro de A50 se observa una disminución de la intensidad de las bandas debidas a  $\delta_{as}NH_4^+$  y  $\delta_sNH_3$ . Al mismo tiempo, se genera una banda ancha entre 1525-1250 cm<sup>-1</sup> con máximos centrados en 1439 cm<sup>-1</sup>, 1395 cm<sup>-1</sup> y 1336 cm<sup>-1</sup> (Figura 3.8A). La intensidad de estas nuevas bandas junto con la de  $\delta_{as}NH_4^+$  y  $\delta_sNH_3$  disminuye progresivamente con el tiempo de irradiación. Tras 90 min de iluminación la cantidad de especies residuales en superficie es pequeña. Aunque la asignación de las bandas producidas durante la iluminación entre 1525-1250 cm<sup>-1</sup> es complicada, éstas pueden estar asociadas a la presencia de diferentes especies NO<sub>x</sub><sup>-</sup> superficiales. La observación de la banda ancha entre 1525-1250 cm<sup>-1</sup> se corresponde con la disminución de la intensidad de la banda a 1218 cm<sup>-1</sup> ( $\delta_sNH_3$ ). Podría proponerse que la formación de especies NO<sub>x</sub><sup>-</sup> tiene lugar bajo irradiación a partir de las especies adsorbidas NH<sub>3</sub>. Por otra parte, bajo tiempos de irradiación mayores, la banda ancha a 1525-1250 cm<sup>-1</sup> vuelve a disminuir, lo que podría deberse a la reacción de comproporción entre NO<sub>x</sub><sup>-</sup> con NH<sub>3</sub> adsorbido. La presencia de NH<sub>3</sub> adsorbido en centros ácidos de Lewis de A50 cerca de especies NO<sub>x</sub><sup>-</sup> permitiría la degradación de estas especies dando lugar a la formación de N<sub>2</sub>.

Se ha propuesto que la oxidación fotocatalítica de NH<sub>3</sub> sobre TiO<sub>2</sub> tiene lugar mediante la reacción en primer lugar de NH<sub>3</sub> adsorbido con un h<sup>+</sup>

formando un radical  $\cdot\text{NH}_2$ , y éste se oxida posteriormente hasta  $\text{N}_2$  siguiendo dos posibles caminos:

- 1) Transformación directa de dos  $\cdot\text{NH}_2$  en hidracina y formación de  $\text{N}_2$ :



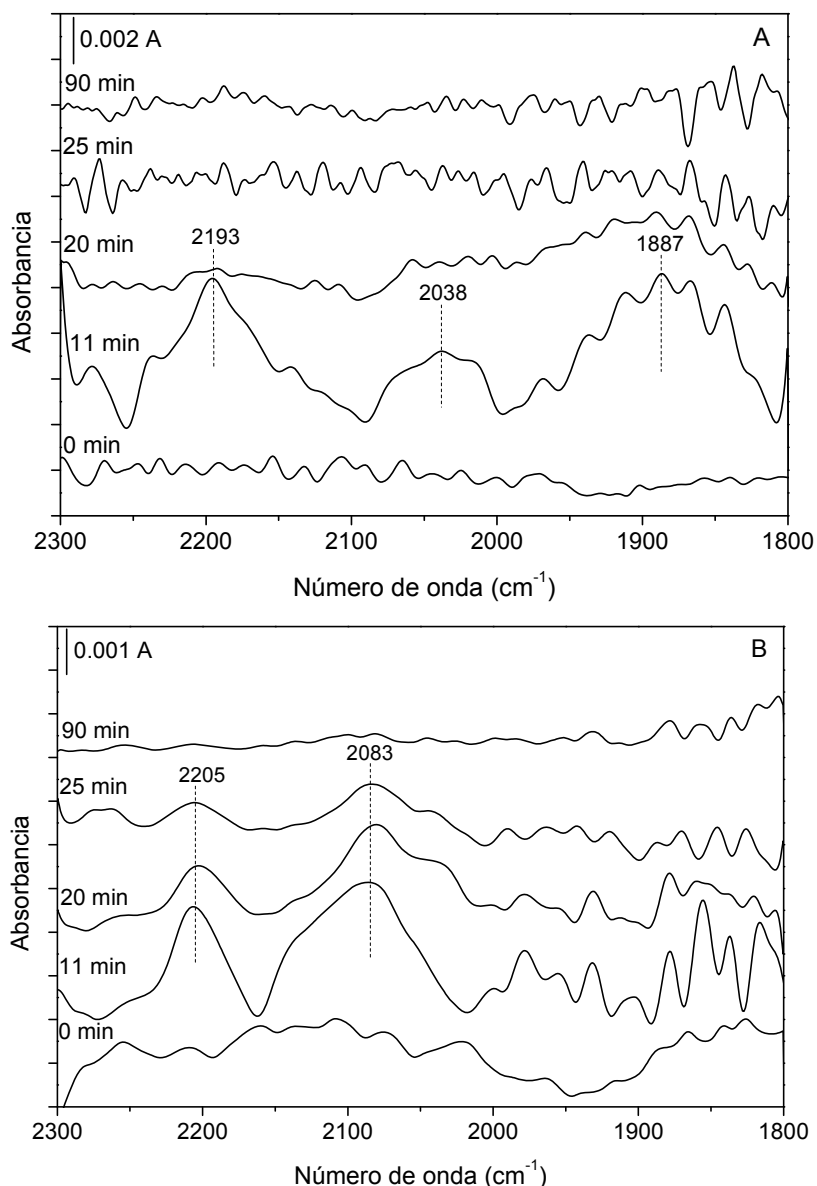
- 2) Oxidación de  $\cdot\text{NH}_2$  formando  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$ . En este caso la formación de  $\text{N}_2$  ocurriría por la reacción de  $\text{NO}_2^-$  o  $\text{NO}_3^-$  en la superficie con el  $\text{NH}_3$  o  $\cdot\text{NH}_2$  adsorbido [32].

En las condiciones aquí estudiadas, la fotooxidación de  $\text{NH}_3$  sobre A50 puede proponerse que ocurra a través del camino 2.

En el caso de AR50 (Figura 3.8B), durante los primeros 25 min de irradiación se forman dos bandas centradas en  $1444\text{ cm}^{-1}$  y  $1328\text{ cm}^{-1}$ , y tras 90 min de irradiación la intensidad de estas bandas disminuye y se observan otras dos nuevas a  $1572\text{ cm}^{-1}$  y  $1264\text{ cm}^{-1}$  asignadas a especies nitrato bidentado [33]. El espectro después de 90 min de irradiación para AR50 indica la presencia de especies de nitratos residuales en la superficie. En este caso no se observan bandas asociadas a  $\text{NH}_3$  adsorbido en centros ácidos de Lewis, por lo que de acuerdo con lo argumentado para A50, la ausencia de  $\text{NH}_3$  en la cercanía de los nitratos residuales dificultaría que su degradación fotocatalítica se pudiera llevar a cabo.

Además de las bandas discutidas anteriormente asociadas a la presencia de especies  $\text{NO}_x^-$ , en la región entre  $2300\text{ cm}^{-1}$  y  $1800\text{ cm}^{-1}$  también se observan bandas de pequeña intensidad en los espectros de A50 y AR50, Figuras 3.9A y B respectivamente. Las bandas alrededor de  $2300\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$  se pueden asociar a especies  $\text{NO}^+$ , y las presentes a aproximadamente  $1950\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$  a especies  $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{-NO}$  [33,34]; ambas especies se pueden formar durante la irradiación de  $\text{NH}_3$ /agua adsorbida.



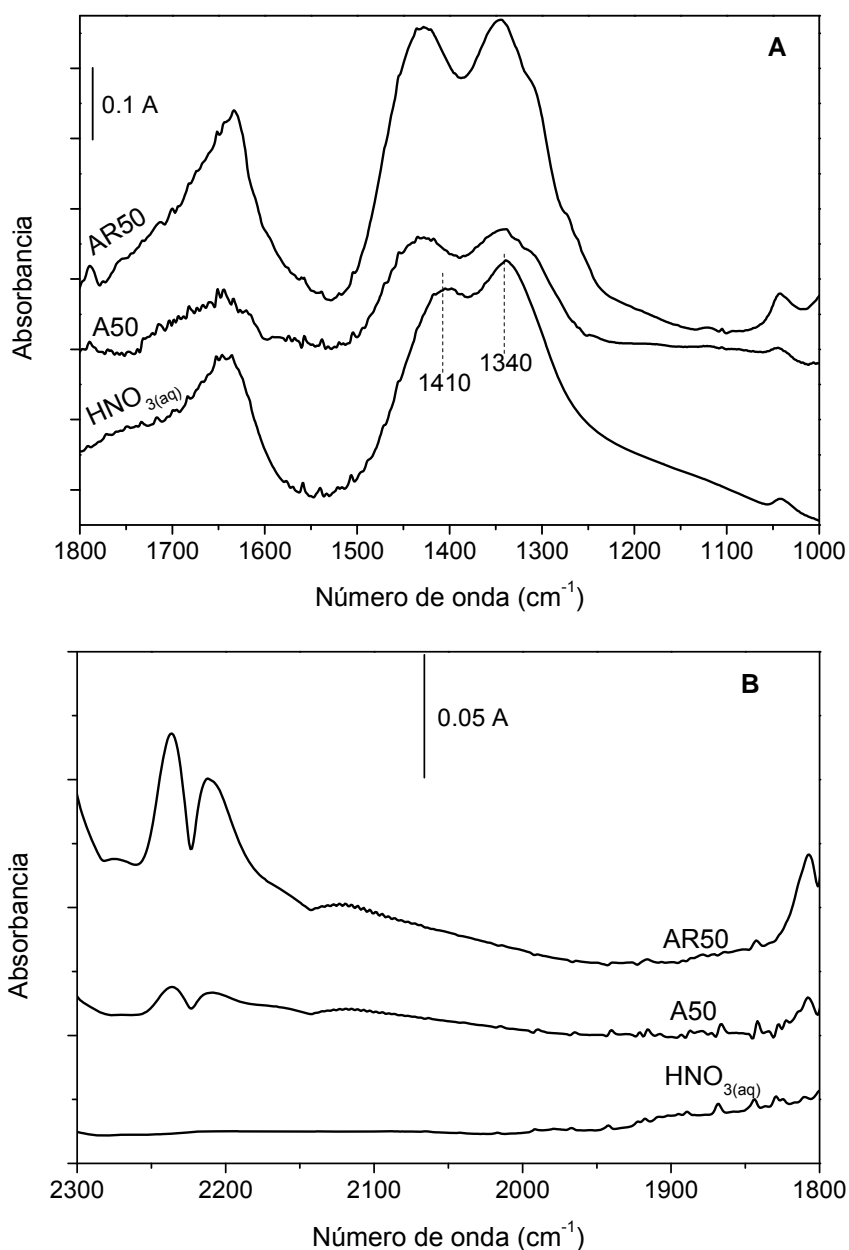


**Figura 3.9.** Espectros FTIR en la región de  $2300\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$  tras la interacción de  $\text{NH}_3$  con la superficie de los soportes e iluminación a diferentes intervalos de tiempo: A) A50; B) AR50.

Estas absorciones desaparecieron más rápidamente del espectro de A50 que del de AR50. Por otra parte, se han realizado experimentos por separado de adsorción de  $\text{NO}_2$  sobre AR50 y A50, Figura 3.10. El espectro resultante tras la adsorción de  $\text{NO}_2$  sobre ambos soportes es similar; las bandas entre  $1525\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$  se pueden asignar a especies  $\text{NO}_x^-$  superficiales (Figura 3.10A). La presencia de bandas en la región de  $2300\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$  se puede atribuir a especies  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{NO}^+$  (Figura 3.10B), lo que podría indicar que la formación de  $\text{NO}_x^-$  puede venir vía desproporción de  $\text{NO}_2$  sobre la superficie  $\text{TiO}_2$ .

Anteriormente se ha discutido la naturaleza compleja de las especies  $\text{NO}_x^-$  superficiales. En un experimento adicional se obtuvo el espectro FTIR de una

disolución acuosa de  $\text{HNO}_3$  al 40% (v/v), Figura 3.10. Las bandas centradas a  $1410\text{ cm}^{-1}$  y  $1340\text{ cm}^{-1}$  se asignan a nitratos iónicos [32,35,36], y pueden estar relacionadas con algunas de las componentes de las bandas anchas observadas en los espectros IR registrados durante los experimentos de adsorción y degradación de  $\text{NH}_3$  sobre A50 y AR50, Figuras 3.8 y 3.9.



**Figura 3.10.** Espectros FTIR de adsorción de  $\text{NO}_2$  sobre AR50, A50 y espectro de una disolución acuosa  $\text{HNO}_3$  al 40% (v/v). A)  $1800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ; B)  $2300\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.3.3. Estudios FTIR de adsorción y degradación de etanol bajo irradiación

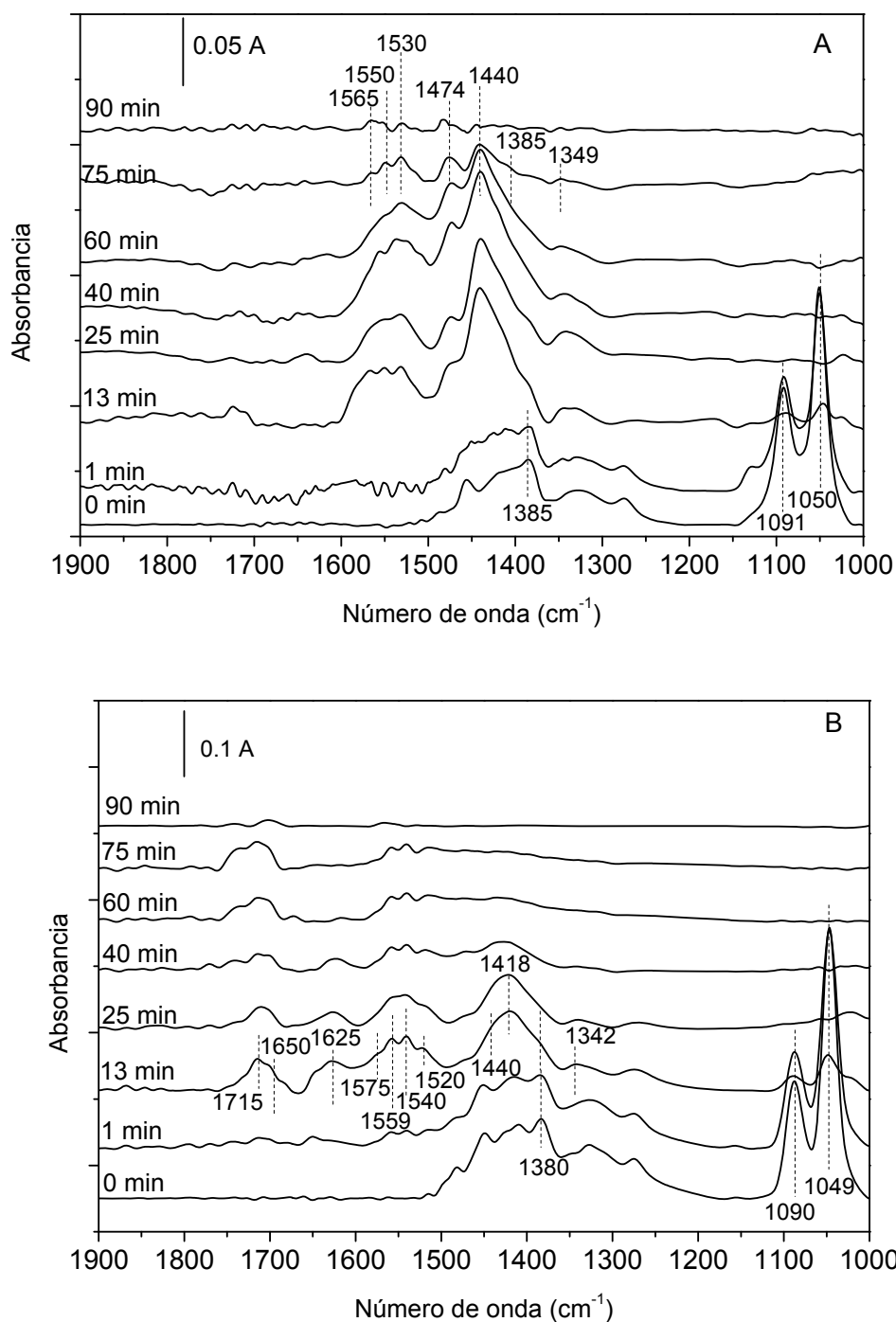
Como se ha indicado anteriormente, se ha llevado a cabo el estudio de la degradación fotocatalítica de etanol en presencia de agua en condiciones

aeróbicas (CA) y anaeróbicas (CAN) sobre la superficie de A50 y AR50. Para ello, siguiendo el mismo procedimiento experimental descrito en los estudios con  $\text{NH}_3$ , los catalizadores se han puesto en contacto con el vapor generado tras borbotear aire (CA) o nitrógeno (CAN) a través de una disolución acuosa de etanol (50% v/v) (previamente desoxigenada en el caso CAN) durante 1 h. La relación molar de la corriente utilizada calculada según las condiciones experimentales utilizadas ha sido de etanol/agua 1/1.3. Posteriormente se ha seguido la evolución de las especies adsorbidas resultantes bajo irradiación. Al igual que con los experimentos de  $\text{NH}_3$ , a todos los espectros se les ha sustraído el del óxido inicial que se tomó como referencia, así que las bandas observadas en los espectros sólo hacen referencia a las especies adsorbidas en la superficie.

Ambos soportes, A50 y AR50, presentan una banda en la región  $\nu(\text{OH})$  en torno a  $3696 \text{ cm}^{-1}$  que se asocia a la presencia de grupos hidroxilo superficiales aislados ( $\nu(\text{OH})_{\text{ais}}$ ). Tras contacto con la fase gaseosa etanol/ $\text{H}_2\text{O}$ , e independientemente de las condiciones, CA o CAN, esta banda prácticamente desaparece. Por el contrario, la banda  $\nu(\text{OH})$  ancha que se encuentra por debajo de  $3600 \text{ cm}^{-1}$  permanece prácticamente inalterada en ambos casos.

En la Figura 3.11 se muestran los espectros FTIR registrados en el intervalo  $1900\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$  bajo CA con respecto al tiempo de irradiación para AR50 (Figura 3.11A) y A50 (Figura 3.11B). El espectro inicial tras la adsorción de la mezcla etanol/agua es muy similar en ambos soportes, sin embargo, atendiendo a la intensidad de las bandas, la cantidad de etanol adsorbido sobre A50 puede estimarse prácticamente en el doble que sobre AR50. En presencia de agua, en la superficie de A50 parece haber una mayor cantidad de centros de adsorción de etanol disponibles que en la de AR50. En ambos casos en CA se recupera progresivamente la banda asociada a los grupos  $\text{OH}_{\text{ais}}$  a  $3696 \text{ cm}^{-1}$  durante la irradiación hasta su práctica recuperación al completarse los 90 min de irradiación. El espectro inicial ( $t=0 \text{ min}$ , Figura 3.11A y B) muestra que en ambos casos se forman especies etóxido: bandas características de  $\nu(\text{CH}_3)$  ( $1385 \text{ cm}^{-1}$  A50,  $1383 \text{ cm}^{-1}$  AR50),  $\nu(\text{C-C})$  ( $1091 \text{ cm}^{-1}$  A50,  $1090 \text{ cm}^{-1}$  AR50) y  $\nu(\text{C-O})$  ( $1050 \text{ cm}^{-1}$  A50,  $1049 \text{ cm}^{-1}$  AR50) [37–40]. Además, la anchura de estas bandas indican

la posible coexistencia de diferentes especies etóxido, entre ellos etóxido puente [38,41].



**Figura 3.11.** Espectros FTIR en el intervalo 1900-1000 cm<sup>-1</sup> de la adsorción inicial de etanol y diferentes tiempos de irradiación en CA: A) AR50; B) A50.

Aunque tras la adsorción de etanol/H<sub>2</sub>O sobre A50 y AR50 las especies superficiales parecen similares, a medida que los catalizadores son irradiados, la evolución de éstas seguidas por FTIR deja ver diferencias claras. Tras 13 min de

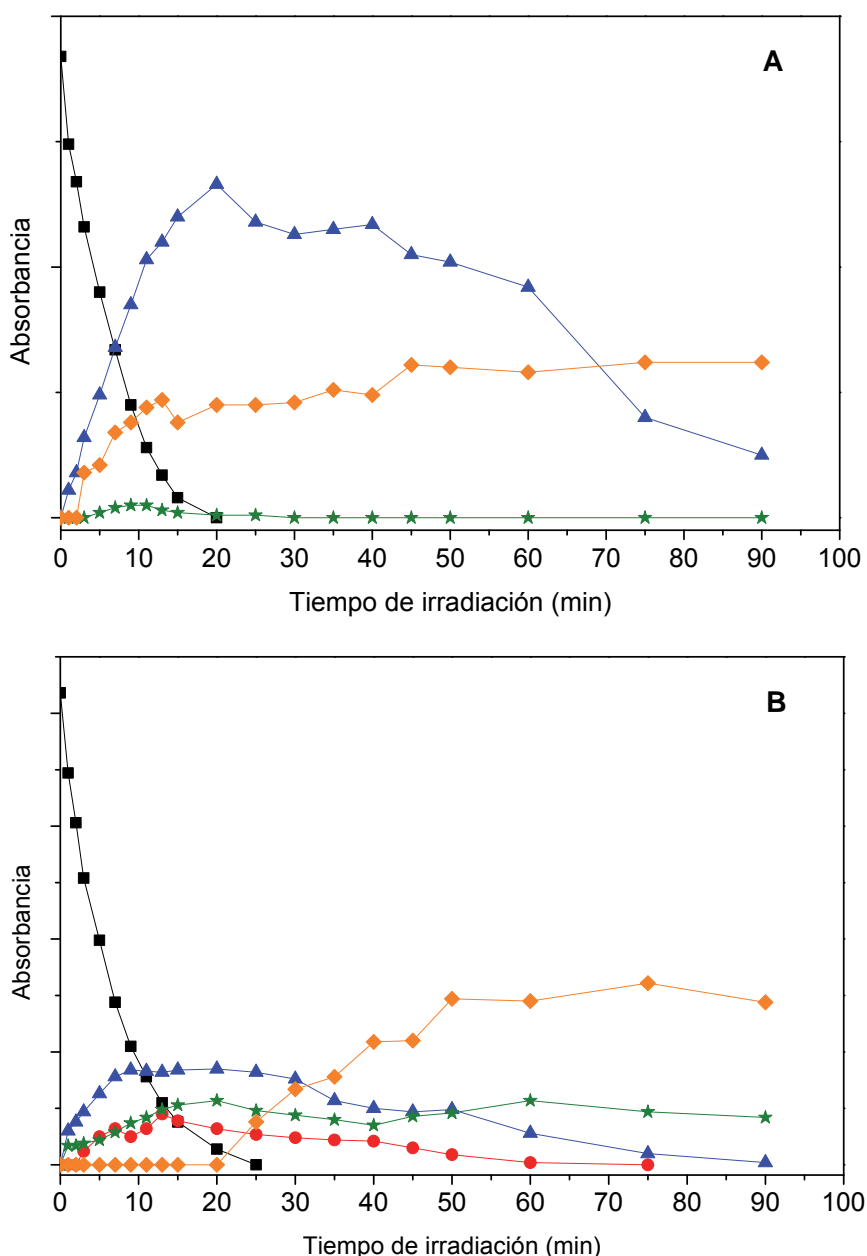
iluminación, en el espectro de AR50 (Figura 3.11A) se observa un conjunto de bandas entre 1600-1300 cm<sup>-1</sup>, junto con la desaparición de las bandas asociadas a las vibraciones  $\nu(\text{C-O})$  y  $\nu(\text{C-C})$  de las especies etóxido. Las nuevas bandas en el intervalo 1600-1300 cm<sup>-1</sup> se relacionan con los modos de vibración  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ ,  $\delta(\text{CH}_3)$  y  $\gamma(\text{C-H})$  de especies carboxilato, tipo acetato y/o formiato [38,42–45]. La amplitud de las bandas centradas en 1550 cm<sup>-1</sup> y 1440 cm<sup>-1</sup> sugiere la presencia de varios componentes. Además, no se puede descartar la formación de acetaldehído de manera transitoria ya que la banda de baja intensidad presente en este espectro en torno a 1725-1700 cm<sup>-1</sup> puede corresponder con su vibración  $\nu(\text{C=O})$  [40,42,46–48]. Tras 75 min de irradiación, sobre la superficie de AR50 permanecen especies con bandas centradas en 1565 cm<sup>-1</sup>, 1550 cm<sup>-1</sup>, 1530 cm<sup>-1</sup>, 1474 cm<sup>-1</sup>, 1440 cm<sup>-1</sup>, 1385 cm<sup>-1</sup> y 1349 cm<sup>-1</sup>. Varias especies acetato se pueden relacionar con las bandas a 1565 cm<sup>-1</sup> y 1530 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ ), 1474 cm<sup>-1</sup> y 1440 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ ) y 1385 cm<sup>-1</sup> ( $\delta(\text{CH}_3)$ ). Atendiendo a la separación entre las bandas  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ , se deduce que las especies acetato superficiales son probablemente de tipo bidentado o puente [41]. Por otra parte, no es descartable la presencia de especies formiato, que pueden contribuir a las bandas presentes alrededor de 1550 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ ), 1349 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ ) y 1385 cm<sup>-1</sup> ( $\gamma(\text{C-H})$ ).

Con respecto a la evolución de las especies en la superficie de A50 (CA) (Figura 3.11B), a medida que las bandas asociadas a las especies etóxido iniciales disminuyen, se generan una serie de bandas en la región 1800-1300 cm<sup>-1</sup>. En este caso, tras 13 min de irradiación, además de bandas asociadas a especies carboxilato en el intervalo 1600-1300 cm<sup>-1</sup>, se observan bandas a 1715 cm<sup>-1</sup> (con un hombro prominente a menor número de onda, 1690-1675 cm<sup>-1</sup>) y una banda ancha en torno a 1660-1610 cm<sup>-1</sup>. La asignación del conjunto de bandas en el intervalo entre 1600-1300 cm<sup>-1</sup> es comparable a la otorgada a las presentes en el espectro de AR50 (especies acetato y/o formiato), por lo que se puede proponer que se forman el mismo tipo de especies en ambos TiO<sub>2</sub>. La banda a 1715 cm<sup>-1</sup> también se asocia a la presencia de acetaldehído fisisorbido [41]. La asimetría de esta banda ancha que se extiende en este caso a números de onda más bajos (1700 cm<sup>-1</sup>) puede indicar la formación de especies acetilo [38,49]. Además, en este caso, la observación de la banda alrededor de 1625 cm<sup>-1</sup> se puede relacionar con la presencia de formaldehído [50]. Sin embargo, en esta región también se observan las bandas propias de especies con absorciones  $\nu(\text{C=O})$  y  $\nu(\text{C=C})$ , por lo que no se puede descartar la presencia de

crotonaldehído, que se podría formar a partir de acetaldehído [40,42,46–48]. Desafortunadamente, la banda correspondiente a  $\nu(\text{C-H})$  característica de especies aldehídicas ( $2800\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ ) generalmente es muy débil y no se puede observar en este caso.

En el espectro de A50 registrado tras 75 min de irradiación (Figura 3.11B) se observa una banda con bastante claridad entre  $1750\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ , que está en consonancia con la vibración  $\nu(\text{C=O})$  de ácido acético fisisorbido [51]. Tras 75 min de irradiación, las especies carboxílicas superficiales presentes en A50 se degradaron casi por completo.

A fin de profundizar en la evolución de las diferentes especies formadas con respecto al tiempo de irradiación, en la Figura 3.12 se muestra la variación de la intensidad que experimentan las bandas características  $\nu(\text{C-O})$   $1050\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{COO})$   $1440\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C=O})$   $1750\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C=C})$   $1660\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu(\text{OH})_{\text{ais}}$   $3696\text{ cm}^{-1}$  durante el tiempo de irradiación para AR50 y A50, Figura 3.12 A y B respectivamente.



**Figura 3. 12.** Evolución de las diferentes bandas IR bajo iluminación en CA para A) AR50 y B) A50; (■)  $\nu(\text{C-O})$  a  $1050\text{ cm}^{-1}$ ; (●)  $\nu(\text{C=C})$  a  $1660\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$ ; (▲)  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  a  $1440\text{ cm}^{-1}$ ; (★)  $\nu(\text{C=O})$  a  $1750\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  y (◆)  $\nu(\text{OH})_{\text{ais}}$  a  $3696\text{ cm}^{-1}$ .

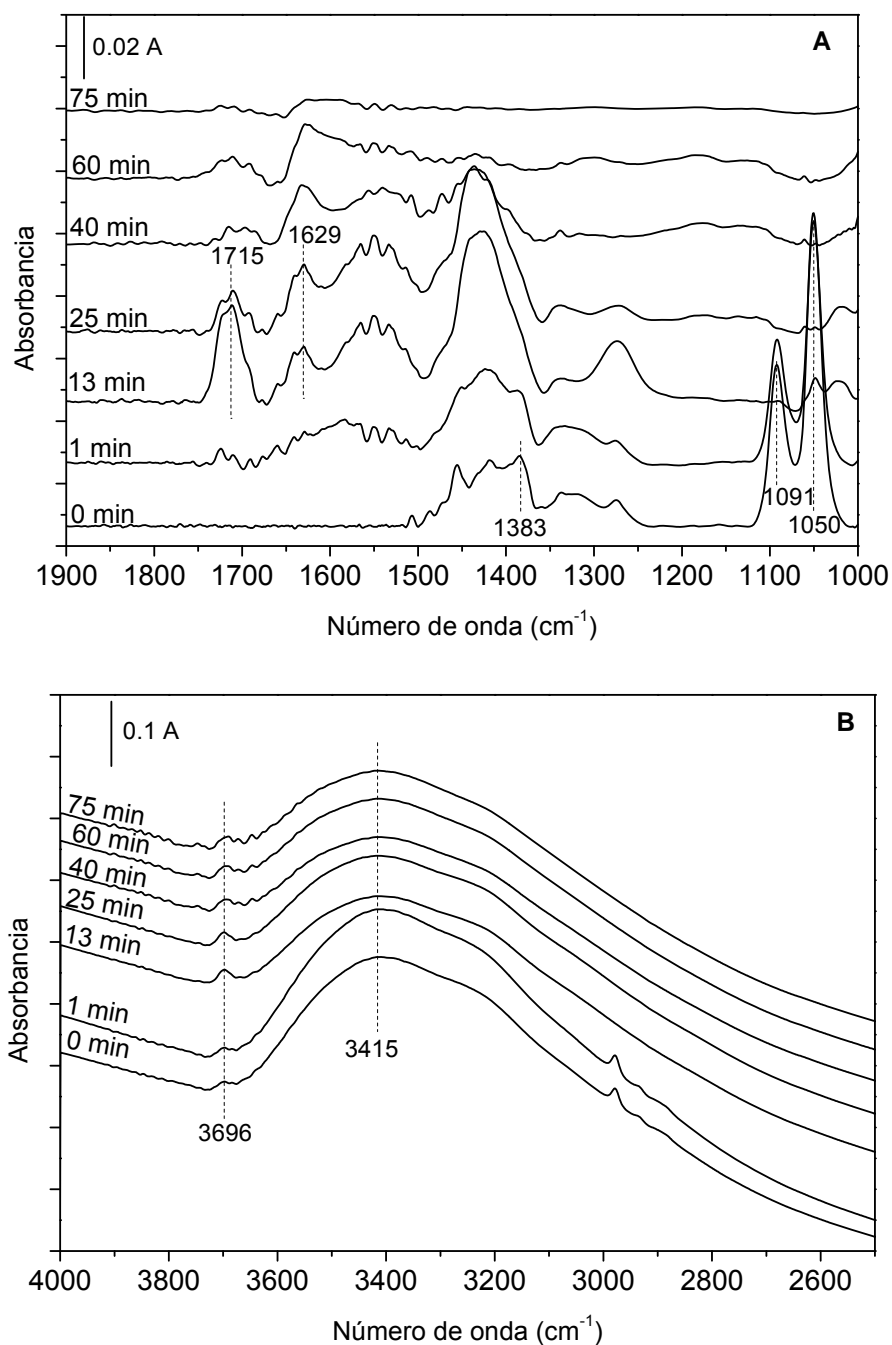
Para AR50 (Figura 3.12A), las especies principales en superficie son acetatos, que se forman rápidamente durante los primeros 20 min de irradiación a la vez que desaparecen las especies etóxido y se recuperan los grupos  $\text{OH}_{\text{ais}}$ . Una vez se han degradado por completo las especies etóxido entonces comienzan a disminuir las especies acetato, aunque aún permanecen en superficie tras 90 min de irradiación.

En el caso de A50 bajo CA (Figura 3.12B), la desaparición de las especies etóxido se produce durante los primeros 25 min de irradiación, y a partir de

entonces se empiezan a recuperar los grupos  $\text{OH}_{\text{ais}}$ . La formación de especies acetato se produce principalmente durante los primeros 10 min de irradiación junto con otras especies como aldehídos insaturados (crotonaldehído) y ácido acético. Tras 75 min de irradiación los grupos  $\text{OH}_{\text{ais}}$  se recuperaron por completo y sólo se observa ácido acético en la superficie.

Como se ha mencionado anteriormente, también se han realizado experimentos sobre AR50 y A50 en condiciones anaeróbicas (CAN). Al igual que bajo CA, la banda a  $3696\text{ cm}^{-1}$  de los grupos  $\text{OH}_{\text{ais}}$  desaparece prácticamente para ambos soportes. En el caso de A50, la evolución que siguen las bandas durante la irradiación bajo CAN es muy similar a la observada en CA, Figuras I.1A y B del Anexo I. El espectro final tras 75 min de irradiación muestra la presencia de ácido acético y la recuperación de la banda de los grupos  $\text{OH}_{\text{ais}}$ . El comportamiento observado para AR50 bajo CAN sin embargo es diferente. En la Figura 3.13 se muestran los espectros FTIR registrados en el intervalo  $1900\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  bajo CAN con respecto al tiempo de irradiación para AR50 (Figura 3.13A) y A50 (Figura 3.13B).



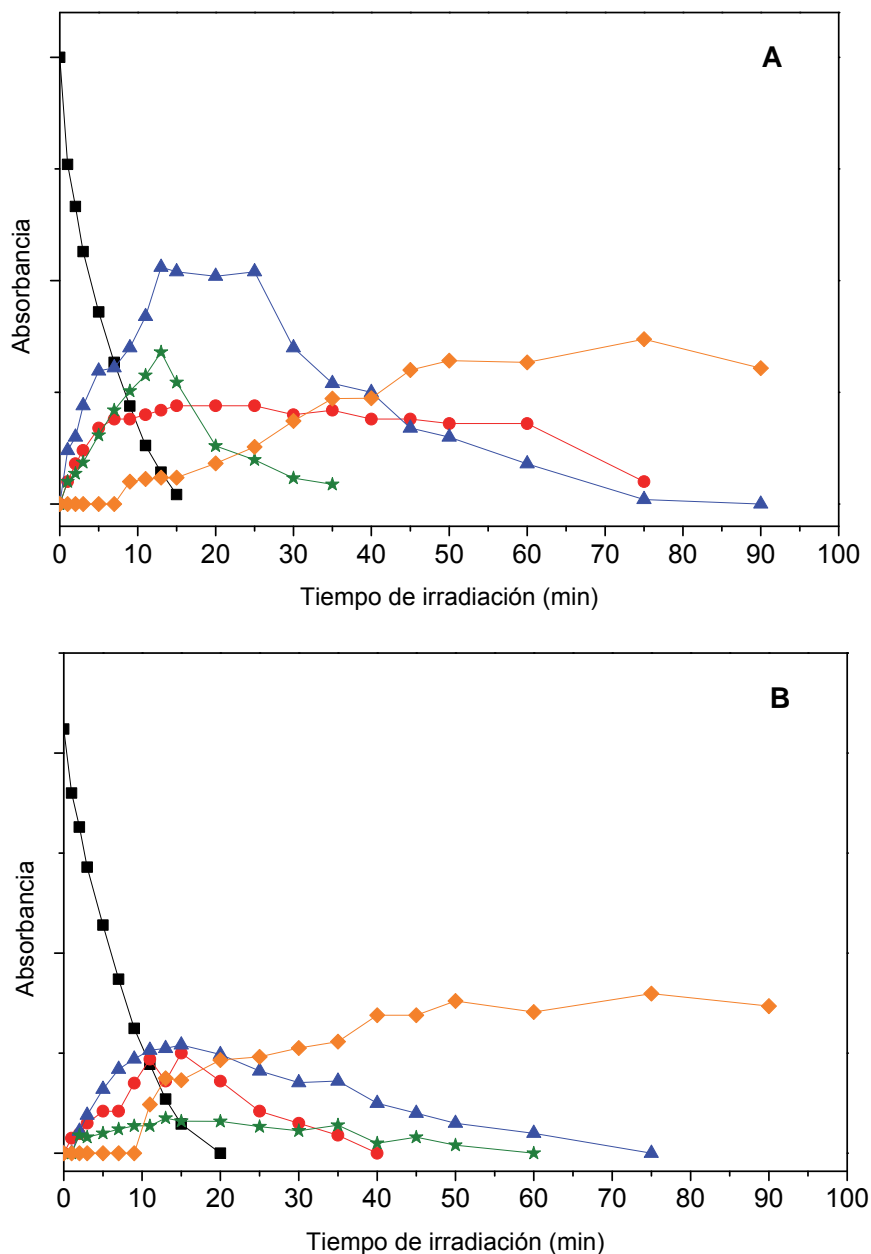


**Figura 3.13.** Espectros FTIR de la adsorción inicial de etanol y diferentes tiempos de irradiación en CAN para AR50: A) 1900-1000 cm<sup>-1</sup>; B) 4000-2500 cm<sup>-1</sup>.

Bajo CAN, a la formación de especies acetato (bandas en el intervalo 1600-1300 cm<sup>-1</sup>), le acompaña la formación de bandas en la región 1725-1600 cm<sup>-1</sup>. Como se ha discutido anteriormente, la presencia de estas bandas se puede atribuir a especies insaturadas/aldehídicas en la superficie de AR50. Además, en este caso todas las especies superficiales se degradan tras 75 min de irradiación, un comportamiento que claramente difiere del observado para AR50 en CA

(Figura 3.11A) y se asemeja al observado sobre A50 bajo ambas condiciones, CA y CAN.

La Figura 3.14 muestra la variación de la intensidad que experimentan las bandas características  $\nu(\text{C-O})$   $1050\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$   $1440\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C=O})$   $1750\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C=C})$   $1660\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu(\text{OH})_{\text{ais}}$   $3696\text{ cm}^{-1}$  durante el tiempo de irradiación bajo CAN para AR50 y A50, Figura 3.14 A y B respectivamente.



**Figura 3.14.** Evolución de las diferentes bandas IR bajo iluminación en CAN para A) AR50 y B) A50; (■)  $\nu(\text{C-O})$  a  $1050\text{ cm}^{-1}$ ; (●)  $\nu(\text{C=C})$  a  $1660\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$ ; (▲)  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  a  $1440\text{ cm}^{-1}$ ; (★)  $\nu(\text{C=O})$  a  $1750\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  y (◆)  $\nu(\text{OH})_{\text{ais}}$  a  $3696\text{ cm}^{-1}$ .

En este caso los perfiles de evolución de las diferentes bandas para AR50 en CAN (Figura 3.14A) son diferentes de los obtenidos en CA (Figura 3.12A), y similares a los obtenidos para A50 tanto en CAN (Figura 3.14B) como en CA (Figura 3.12B).

Las propiedades de adsorción de O<sub>2</sub> y agua en anatasa y rutilo se han relacionado con la diferente estabilidad de las vacantes de oxígeno de las superficies (110) de rutilo y (101) de anatasa [17,26,27]. Se ha propuesto que la adsorción de O<sub>2</sub> tiene lugar en las vacantes de oxígeno de superficies (110) de rutilo; por el contrario, las vacantes de oxígeno no son estables en la superficie de anatasa. Sin embargo, se ha planteado que en la anatasa las vacantes de oxígeno son subsuperficiales en mayor medida [26]. Aunque las muestras de TiO<sub>2</sub> utilizadas en este trabajo son de naturaleza policristalina, la fotodegradación de etanol sobre la superficie de A50 no dependió de la presencia de oxígeno mientras que sí lo hizo sobre la superficie de AR50, por lo que parece que el comportamiento diferente observado en la fotodegradación de etanol en presencia de agua entre ambos soportes viene en parte determinado por su estructura.

### 3.4. Epítome

Mediante el empleo del método EISA se han sintetizado TiO<sub>2</sub> compuestos únicamente por la fase cristalina anatasa con áreas superficiales entre 67 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> y 102 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> y una distribución de tamaño de poros estrecha, con D<sub>poro</sub> entre 4 nm y 7 nm. Cuando en la síntesis se emplea 1-butanol en lugar de etanol se obtiene un material final con mayor área superficial y volumen de poro. El orden de adición del HCl y la disolución 2 sobre la 1 parece no afectar a las características estructurales y morfológicas del material final.

Los estudios de adsorción de CO y los de adsorción y degradación bajo irradiación de NH<sub>3</sub> y etanol en fase gas en presencia de agua han puesto de manifiesto diferencias significativas entre los óxidos A50 y AR50.

Los resultados de espectroscopia DRIFT y calorimetría de adsorción de CO indican que A50 presenta un mayor número de centros ácidos Lewis superficiales y de mayor fuerza que AR50. Además, sobre A50 se propone la presencia de especies OH superficiales activas cerca de los centros de adsorción de CO con el que reaccionan liberando CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.

A50 presenta un mayor número de centros que AR50 para la adsorción inicial de  $\text{NH}_3$  y etanol bajo las condiciones estudiadas. La degradación fotocatalítica de la mezcla  $\text{NH}_3$ /agua sobre AR50 y A50 transcurre a través de especies  $\text{NO}_x^-$ . Sobre A50 se produce la eliminación total de estas especies superficiales, y esto se relaciona con la disponibilidad de centros de adsorción de  $\text{NH}_3$  cerca de los  $\text{NO}_x^-$  formados. Sobre AR50 permanecen especies de nitratos bidentados residuales fuertemente adsorbidos. La fotodegradación de la mezcla etanol/agua sobre A50 parece ser independiente de la presencia de oxígeno, sin embargo el comportamiento catalítico de AR50 en la degradación fotocatalítica de la mezcla etanol/agua es diferente bajo CA que bajo CAN. Para A50 bajo CAN y CA y para AR50 bajo CAN tiene lugar la formación de especies insaturadas/aldehídicas. En AR50 bajo CA se forman especies acetato bidentado fuertemente unidas a la superficie catalítica que no son degradadas fácilmente bajo las condiciones estudiadas.

### 3.5. Bibliografía

- [1] G.J. de A.A. Soler-Illia, A. Louis, C. Sanchez, *Chem. Mater.* 14 (2002) 750–759.
- [2] V. Meynen, P. Cool, E.F. Vansant, *Microporous Mesoporous Mater.* 125 (2009) 170–223.
- [3] A.C. Sola, A. Bonilla, P. Ramírez de la Piscina, N. Homs, 11th International Symposium of Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, Louvain-la-Neuve, Belgium, 2014.
- [4] H. Zhang, J.F. Banfield, *J. Phys.Chem. B* 104 (2000) 3481–3487.
- [5] A.L. Patterson, *Phys. Rev.* 56 (1939) 978–982.
- [6] J. Zhang, M. Li, Z. Feng, J. Chen, C. Li, *J. Phys.Chem. B* 110 (2006) 927–935.
- [7] K. Shimura, H. Yoshida, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 2467–2481.
- [8] D.Y.C. Leung, X. Fu, C. Wang, M. Ni, M.K.H. Leung, X. Wang, X. Fu, *ChemSusChem* 3 (2010) 681–694.
- [9] M.S. Hamdy, R. Amrollahi, G. Mul, *ACS Catal.* 2 (2012) 2641–2647.
- [10] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619.
- [11] X. Bokhimi, R. Zanella, A. Morales, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 15210–15216.
- [12] B. Sun, A. V Vorontsov, P.G. Smirniotis, *Langmuir* 19 (2003) 3151–3156.

- [13] W.S. Epling, C.H.F. Peden, M. a. Henderson, U. Diebold, Surf. Sci. 412-413 (1998) 333–343.
- [14] A.L. Linsebigler, J.T. Yates Jr, G. Lu, Chem. Rev. 95 (1995) 735–758.
- [15] A.C. Sola, D. Garzón Sousa, J. Araña, O. González Díaz, J. Doña Rodríguez, P. Ramírez de la Piscina, N. Homs, Catal. Today .In press (2015). DOI: 10.1016/j.cattod.2015.08.008.
- [16] C. Morterra, V. Bolis, E. Fiscaro, Colloids and Surfaces 41 (1989) 177–188.
- [17] L.M. Liu, P. Crawford, P. Hu, Prog. Surf. Sci. 84 (2009) 155–176.
- [18] J. Scaranto, S. Giorgianni, J. Mol. Struct. THEOCHEM 858 (2008) 72–76.
- [19] V. Bolis, B. Fubini, E. Garrone, C. Morterra, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 85 (1989) 1383–1395.
- [20] K. Hadjiivanov, J. Lamotte, J.-C. Lavalley, Langmuir 13 (1997) 3374–3381.
- [21] L.-F. Liao, C.-F. Lien, D.-L. Shieh, M.-T. Chen, J.-L. Lin, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 11240–11245.
- [22] G. Busca, H. Saussey, O. Saur, J.C. Lavalley, V. Lorenzelli, Appl. Catal. 14 (1985) 245–260.
- [23] J. Couble, P. Gravejat, F. Gaillard, D. Bianchi, Appl. Catal. A Gen. 371 (2009) 99–107.
- [24] W. Göpel, G. Rucker, R. Feierabend, Phys. Rev. B 28 (1983) 3427–3438.
- [25] W. Dai, X. Chen, X. Zheng, Z. Ding, X. Wang, P. Liu, X. Fu, ChemPhysChem 10 (2009) 411–419.
- [26] M. Setvín, U. Aschauer, P. Scheiber, Y.-F. Li, W. Hou, M. Schmid, A. Selloni, U. Diebold, Science (80-. ). 341 (2013) 988–991.
- [27] P. Scheiber, M. Fidler, O. Dulub, M. Schmid, U. Diebold, W. Hou, U. Aschauer, A. Selloni, Phys. Rev. Lett. 109 (2012) 136103 (1–5).
- [28] H. Cheng, A. Selloni, Phys. Rev. B 79 (2009) 2–5.
- [29] A.A. Davydov, Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides, John Wiley & Sons Ltd., 1984.
- [30] J.M.G. Amores, V. Sanchez Escribano, G. Ramis, G. Busca, Appl. Catal. B Environ. 13 (1997) 45–58.
- [31] S.D. Lin, A.C. Gluhoi, B.E. Nieuwenhuys, Catal. Today 90 (2004) 3–14.
- [32] S. Yamazoe, T. Okumura, Y. Hitomi, T. Shishido, T. Tanaka, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 11077–11085.

- [33] K. Hadjiivanov, H. Knözinger, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 2803–2806.
- [34] J.C.S. Wu, Y.T. Cheng, *J. Catal.* 237 (2006) 393–404.
- [35] K. Teramura, T. Tanaka, T. Funabiki, *Langmuir* 19 (2003) 1209–1214.
- [36] R. V. Mikhaylov, A.A. Lisachenko, B.N. Shelimov, V.B. Kazansky, G. Martra, G. Alberto, S. Coluccia, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 20381–20387.
- [37] D.L. Carvalho, L.E.P. Borges, L.G. Appel, P. Ramírez de la Piscina, N. Homs, *Catal. Today* 213 (2013) 115–121.
- [38] J. Llorca, N. Homs, P. Ramírez de la Piscina, *J. Catal.* 227 (2004) 556–560.
- [39] A. Yee, S.J. Morrison, H. Idriss, *J. Catal.* 186 (1999) 279–295.
- [40] A.M. Nadeem, G.I.N. Waterhouse, H. Idriss, *Catal. Today* 182 (2012) 16–24.
- [41] J.M. Coronado, S. Kataoka, I. Tejedor-Tejedor, M.A. Anderson, *J. Catal.* 219 (2003) 219–230.
- [42] V. V. Ordonsky, V.L. Sushkevich, I.I. Ivanova, *J. Mol. Catal. A Chem.* 333 (2010) 85–93.
- [43] B. Hauchecorne, D. Terrens, S. Verbruggen, J.A. Martens, H. Van Langenhove, K. Demeestere, S. Lenaerts, *Appl. Catal. B Environ.* 106 (2011) 630–638.
- [44] Y.-C. Chang, A.-N. Ko, *Appl. Catal. A Gen.* 190 (2000) 149–155.
- [45] D. Carriazo, C. Martín, V. Rives, *Catal. Today* 126 (2007) 153–161.
- [46] J.C. De Jesús, F. Zaera, *Surf. Sci.* 430 (1999) 99–115.
- [47] M. Singh, N. Zhou, D.K. Paul, K.J. Klabunde, *J. Catal.* 260 (2008) 371–379.
- [48] H. Madhavaram, H. Idriss, *J. Catal.* 224 (2004) 358–369.
- [49] W. Rachmady, M.A. Vannice, *J. Catal.* 207 (2002) 317–330.
- [50] Z. Yu, S.S.C. Chuang, *J. Catal.* 246 (2007) 118–126.
- [51] L.-F. Liao, C.-F. Lien, J.-L. Lin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 3831–3837.

**4. CATALIZADORES Pt/TiO<sub>2</sub> PARA LA OBTENCIÓN DE H<sub>2</sub> MEDIANTE REFORMADO FOTOASISTIDO DE DISOLUCIONES ETANOL<sub>(aq)</sub>**





En este capítulo se presenta la preparación y caracterización mediante DRX, espectroscopia Raman, UV-vis DRS, fisisorción de N<sub>2</sub>, XPS, TPR-H<sub>2</sub>, quimisorción de CO y microscopía TEM, de catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub> preparados con algunos de los soportes TiO<sub>2</sub> descritos en el Capítulo 3. A continuación se muestran los resultados del estudio de su comportamiento catalítico en ensayos de reformado fotoasistido de disoluciones del 25% etanol<sub>(aq)</sub> (v/v), donde se presta especial atención a los productos formados en fase gas y líquida. Se caracterizan los catalizadores post-reacción por XPS y espectroscopia DRIFT y se establece una correlación entre las características morfológicas y estructurales de los materiales preparados con su comportamiento catalítico.

A fin de comprender los posibles caminos que se siguen durante el reformado fotoasistido de etanol, en la segunda parte del capítulo se realiza una serie de estudios variando diferentes parámetros de reacción: concentración etanol/agua y tiempo de reacción. Así mismo, también se estudia el reformado fotoasistido de los subproductos formados durante el fotorreformado de etanol, y se hace un estudio preliminar con otros alcoholes de diferente longitud de cadena carbonada y número y posición del grupo –OH en la molécula.

Finalmente se presentan las principales conclusiones obtenidas de los diferentes estudios realizados.

#### 4.1. Preparación y caracterización de catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub>

Los catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub> se prepararon mediante impregnación por humedad incipiente a partir de disoluciones acuosas con H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O como precursor metálico, y A50, AR50, AR50-B, A100 y AR100 como soportes TiO<sub>2</sub>. Tras la deposición del metal, los catalizadores se secaron durante 1 h a 70 °C y calcinaron en aire a 400 °C durante 4 h. Por último, los materiales finales se molturaron con un mortero de ágata hasta obtener la apariencia de un polvo homogéneo finamente dividido. Los catalizadores se denominan xPt/soporte (siendo x el contenido aproximado en peso de Pt, en %). El soporte AR50-B se ha obtenido tras someter el AR100 a una calcinación durante 6 h en aire a 600 °C.

En la Tabla 4.1 aparecen todos los catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub> preparados junto con un resumen de sus características morfológicas y estructurales más importantes. Dada la similitud de algunos de los resultados de caracterización de las muestras Pt/TiO<sub>2</sub> con los de sus respectivos soportes, a continuación se discuten los primeros sólo de manera resumida.

En el Anexo II, Figuras II.1-4, se presentan las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> (Figura II.1A), distribución de tamaño de poro (Figura II.1B), difractogramas de rayos X (Figura II.2), espectros Raman (Figura II.3) y la representación de Tauc para el cálculo de la energía de la banda prohibida por UV-vis DRS (Figura II.4), de todos los catalizadores.

**Tabla 4.1.** Características de los catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub> estudiados. Relación anatasa/rutilo; tamaño de cristalito (D) para anatasa (A) y rutilo (R); anchura a mitad de altura (FWHM)/posición de la banda E<sub>g</sub> de anatasa; ancho de la banda prohibida a partir de UV-vis DRS; área superficial BET (A<sub>BET</sub>); área superficial estimada por DRX (A<sub>DRX</sub>); volumen de poro (V<sub>poro</sub>); diámetro medio de poro (D<sub>poro</sub>) y contenido de Pt en peso determinado por ICP.

Pt/TiO <sub>2</sub>	Banda E <sub>g</sub> Vis-Raman										
	Anatasa / Rutilo (% peso)		D (nm)		Anatasa FWHM/posición (cm <sup>-1</sup> )		Ancho banda prohibida (eV)		A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )		Pt (% peso)
	A/R	A/R	A/R	A/R	A <sub>DRX</sub> (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	V <sub>poro</sub> (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	D <sub>poro</sub> (nm)				
<b>0.5Pt/A50</b>	100/0	22/-	11.96/142.5	3.18	51	73	0.31	29	0.56		
<b>0.4Pt/A50</b>	100/0	22/-	11.96/142.5	3.18	56	73	0.27	29	0.38		
<b>0.3Pt/A50</b>	100/0	22/-	11.96/142.5	3.18	56	73	0.27	29	0.27		
<b>0.5Pt/AR50</b>	70/30	26/49	-	2.92	48	56	0.31	43	0.50		
<b>0.4Pt/A100</b>	100/0	9/-	16.06/144.0	3.16	96	162	0.14	5	0.37		
<b>0.5Pt/AR100</b>	78/22	43/62	-	2.89	102	30	0.23	13	0.54		
<b>0.5Pt/AR50-B</b>	76/24	47/52	-	2.93	50	30	0.34	30	0.55		

El  $A_{\text{BET}}$  de los catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub> (Tabla 4.1) disminuye ligeramente con respecto a la de sus respectivos soportes (Tabla 3.2). Sin embargo el  $V_{\text{poro}}$  no parece verse afectado por la introducción de Pt, excepto en el catalizador 0.5Pt/AR100. En este caso, la isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de Pt/AR100 tiene una forma diferente a la de AR100, de manera que se pasa de un ciclo de histéresis tipo H1 con  $V_{\text{poro}} = 0.55 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  en el soporte, a uno tipo H2 y  $V_{\text{poro}} = 0.23 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  en el catalizador, Figura II.1A y Figura 3.5B. Por otra parte, el catalizador 0.5Pt/AR50-B presenta un  $A_{\text{BET}}$  y  $V_{\text{poro}}$  similares a los de Pt/AR50, pero su distribución de diámetro de poro es mucho más estrecha y el  $D_{\text{poro}}$  menor.

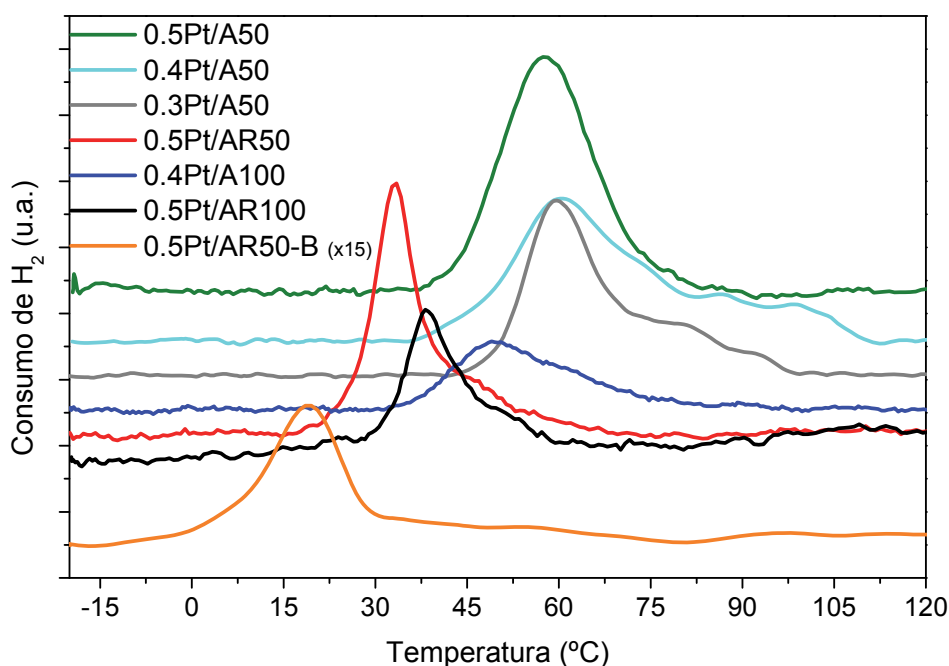
Las fases cristalinas determinadas por DRX y espectroscopia Raman en los catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub> son las mismas que las de los soportes correspondientes. En el caso de los catalizadores Pt/AR se observa un ligero aumento del porcentaje en peso de la fase rutilo al compararlo con los soportes correspondientes. Al igual que en el caso de los respectivos soportes, los catalizadores Pt/A50, 0.5Pt/AR50 y 0.4Pt/A100 presentan un  $A_{\text{DRX}}$  estimada ligeramente mayor al  $A_{\text{BET}}$ , mientras que en el caso del 0.5Pt/AR100, el  $A_{\text{DRX}}$  es mucho menor que el  $A_{\text{BET}}$ . Para 0.5Pt/AR50-B, sin embargo el  $A_{\text{BET}}$  y el  $A_{\text{DRX}}$  son bastante similares, lo que pone de manifiesto que las posibles contribuciones de baja cristalinidad al área superficial de AR100 disminuyen tras el tratamiento térmico al que ha sido sometido el soporte al preparar AR50-B.

En la Tabla 4.1 se muestran también las características de la banda asociada al modo  $E_g$  ( $142 \text{ cm}^{-1}$ ) de la fase anatasa activo al Raman, de los catalizadores que sólo presentan bandas características de ésta fase cristalina. Se puede observar cómo el catalizador 0.4Pt/A100, que presenta un tamaño de cristalito determinado por DRX menor que el resto, también presenta una mayor anchura a mitad de altura de la banda (FWHM), y un desplazamiento Raman de ésta a mayor número de onda, de acuerdo con la relación entre éstos parámetros propuesta con anterioridad [1].

En general, la energía de la banda prohibida de los catalizadores es menor que la de los respectivos soportes, a excepción de 0.4Pt/A100, Tabla 4.1. Esto está de acuerdo con lo publicado con anterioridad para sistemas Pt/TiO<sub>2</sub> [2,3].

La energía de la banda prohibida en el caso de 0.4Pt/A100 es mayor que la del soporte A100 (3.08 eV). El menor valor de la energía de la banda prohibida del soporte con respecto al esperado para una fase cristalina anatasa se ha asociado a la posible presencia de centros V<sub>O</sub>-Ti<sup>3+</sup> en A100, como se ha comentado en el Capítulo 3.

La reducibilidad de los catalizadores se ha estudiado mediante experimentos de TPR-H<sub>2</sub>. El perfil del consumo de hidrógeno con respecto a la temperatura para los diferentes catalizadores calcinados se representa en la Figura 4.1, y en la Tabla 4.2 se recoge la temperatura correspondiente al máximo del pico de reducción así como el consumo de H<sub>2</sub> durante el experimento.



**Figura 4.1.** Representación del consumo de H<sub>2</sub> con respecto a la temperatura para los catalizadores calcinados.

Los catalizadores Pt/A tienen perfiles de reducción desplazados a mayores temperaturas que los Pt/AR, lo que podría indicar que las especies de Pt interactúan más fuertemente con el soporte en los primeros. Los perfiles TPR de los catalizadores Pt/AR tienen el máximo en el intervalo entre 18-40 °C y un hombro a mayores temperaturas. Comparando los diferentes perfiles de la Figura 4.1, el pico de reducción alrededor de 18-40 °C de los catalizadores Pt/AR se podría asociar a la reducción de las especies de platino que interactúan con

la fase rutilo. La mayoría de los catalizadores presentan un consumo de H<sub>2</sub> menor que el necesario para reducir a Pt<sup>0</sup> todas las especies de platino iniciales, asumiendo que se encontraran como PtO<sub>2</sub>. Esto podría estar indicando una descomposición parcial de PtO<sub>2</sub> durante la calcinación dando PtO y/o Pt<sup>0</sup> [4]. Para los catalizadores 0.4Pt/A50 y 0.3Pt/A50 se encontró un consumo de H<sub>2</sub> mayor que el necesario para reducir el posible PtO<sub>2</sub> presente, lo que se asocia con la reducción parcial del soporte en estas muestras.

Tras conocer la temperatura de reducción de los catalizadores, se ha estimado la dispersión metálica y tamaño de partícula de Pt mediante quimisorción de CO a 35 °C sobre los catalizadores reducidos previamente a 125 °C. Para ello se asume que por cada átomo de Pt se adsorbe una molécula de CO y que las partículas son de geometría cúbica; los resultados obtenidos aparecen en Tabla 4.2.

**Tabla 4.2.** Máximo de temperatura de reducción, relación molar H<sub>2</sub> consumido / Pt en el TPR-H<sub>2</sub>, dispersión de Pt y tamaño de partícula estimado por quimisorción de CO.

<b>Catalizador</b>	<b>T<sub>reducción</sub> (°C)</b>	<b>H<sub>2</sub>/Pt (mol/mol)</b>	<b>Dispersión de Pt (%)</b>	<b>Pt (nm)</b>
<b>0.5Pt/A50</b>	58	1.72	52	2.2
<b>0.4Pt/A50</b>	60	2.54	68	1.7
<b>0.3Pt/A50</b>	59	2.96	70	1.6
<b>0.5Pt/AR50</b>	33	1.61	53	2.2
<b>0.4Pt/A100</b>	48	1.73	49	2.3
<b>0.5Pt/AR100</b>	38	1.62	44	2.6
<b>0.5Pt/AR50-B</b>	18	0.58	56	2.0

Los catalizadores con aproximadamente un 0.5% en peso de Pt junto con 0.4Pt/A100 presentan una dispersión metálica entre 44% y 56%, y tamaño de partícula de Pt entre 2.0 nm y 2.6 nm. Para los catalizadores Pt/A50, a medida que el contenido total de Pt en peso de la muestra disminuye, se obtienen catalizadores con mayor dispersión de Pt. El hecho de que el consumo de H<sub>2</sub> (relación molar H<sub>2</sub>/Pt) durante la reducción aumente en el mismo sentido puede

estar indicando una mayor facilidad para promover la reducción parcial del soporte cuanto menor es el tamaño de las partículas del metal.

La Figura 4.2 muestra una micrografía HR-TEM representativa de los catalizadores 0.5Pt/A50 (A) y 0.5Pt/AR50 (B) reducidos a 125 °C. En las imágenes se puede distinguir la presencia de nanopartículas de Pt homogéneas en tamaño (1.6-2.4 nm), en buen acuerdo con el tamaño de partícula estimado por quimisorción de CO. El indexado de los planos cristalográficos de algunas de las partículas de ambos catalizadores corrobora la presencia de la fase cristalina anatasa (plano cristalográfico (101)) en 0.5Pt/A50, y de anatasa y rutilo en 0.5Pt/AR50 (planos cristalográficos (101) de anatasa y (110) de rutilo), en buen acuerdo con los resultados de DRX y Raman.

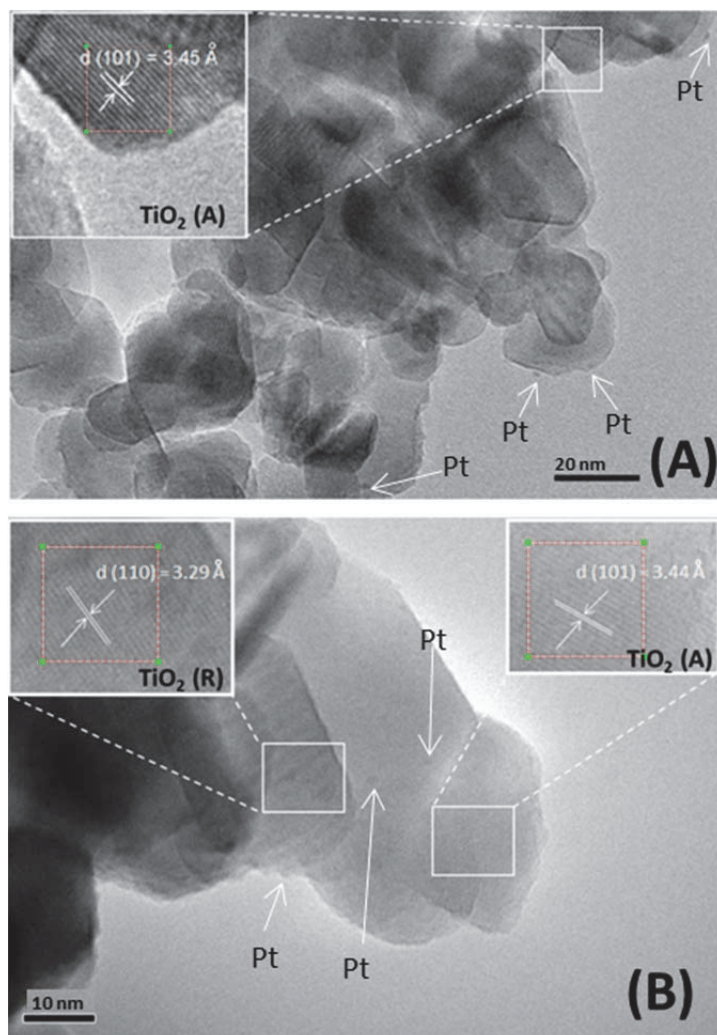
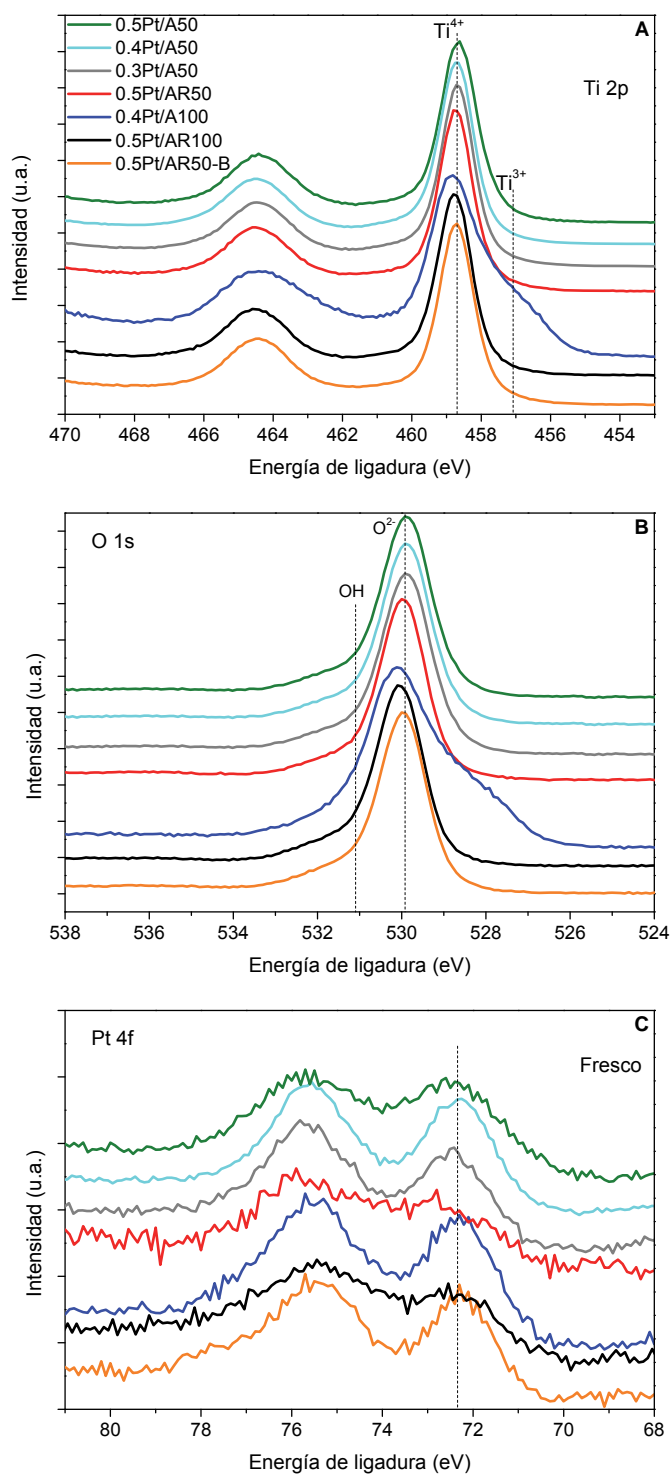


Figura 4.2. Micrografías HR-TEM de las muestras reducidas: A) 0.5Pt/A50 y B) 0.5Pt/AR50.

Como se ha indicado anteriormente, los catalizadores fueron analizados por XPS. En la Figura 4.3 se muestran los espectros XPS de los niveles Ti 2p, O 1s y Pt 4f para los catalizadores calcinados, y en la Tabla 4.3 los máximos correspondientes a los niveles de interés.



**Figura 4.3.** Espectros XPS de los catalizadores calcinados. A) nivel Ti 2p; B) nivel O 1s y C) nivel Pt 4f. Los espectros siguen el mismo código de colores en las 3 figuras.



Para todos los catalizadores los espectros presentan bandas con máximos a 458.6-458.8 eV (Ti 2p<sub>3/2</sub>) y 464.4-464.5 eV (Ti 2p<sub>1/2</sub>); sin embargo, el espectro Ti 2p de 0.4Pt/A100 difiere claramente del resto con una contribución a menor energía de ligadura, alrededor de 457.2 eV, que puede ser asignada a especies de Ti<sup>3+</sup> [5,6]. El nivel O 1s de los catalizadores calcinados (Figura 4.3B), presenta máximos alrededor de 529.9-530.1 eV asociados a óxidos superficiales, y una pequeña contribución a mayor energía de ligadura, alrededor de 531.0 eV, que corresponde a grupos OH superficiales [5]. De nuevo, el catalizador 0.4Pt/A100 difiere del resto presentando una contribución a menor energía de ligadura en el espectro O 1s, que puede estar relacionada con la presencia de oxígeno interaccionando con Ti<sup>3+</sup>. En cuanto al nivel Pt 4f<sub>7/2</sub>, todos los catalizadores presentan un máximo entre 72.2 y 72.3 eV, indicando la presencia de especies de platino oxidadas en superficie.

**Tabla 4.3.** Energías de ligadura de los niveles Ti 2p<sub>3/2</sub>, O 1s y Pt 4f<sub>7/2</sub> y relación atómica Pt/Ti determinada por XPS de los catalizadores calcinados.

Catalizador	Ti 2p <sub>3/2</sub> (eV)	O 1s (eV)	Pt 4f <sub>7/2</sub> (eV)	(Pt/Ti) <sub>XPS</sub>
<b>0.5Pt/A50</b>	458.6	529.9	72.3	0.0111 (0.0023)*
<b>0.4Pt/A50</b>	458.7	529.9	72.2	0.0111 (0.0016)
<b>0.3Pt/A50</b>	458.7	529.9	72.3	0.0080 (0.0011)
<b>0.5Pt/AR50</b>	458.7	530.0	72.3	0.0101 (0.0021)
<b>0.4Pt/A100</b>	458.8	530.1	72.2	0.0060 (0.0015)
<b>0.5Pt/AR100</b>	458.7	530.1	72.3	0.0070 (0.0022)
<b>0.5Pt/AR50-B</b>	458.7	530.0	72.3	0.0122 (0.0023)

\*Entre paréntesis relación atómica total Pt/Ti determinada por ICP para los catalizadores calcinados.

La relación atómica Pt/Ti determinada por XPS es mayor que la total calculada por ICP en todos los casos (Tabla 4.3), lo que indicaría una segregación del Pt en la superficie del catalizador.

Es de destacar que los catalizadores 0.5Pt/A50 y 0.5Pt/AR50, que presentan un área superficial y contenido en peso de Pt muy similares, mostraron también valores similares de (Pt/Ti)<sub>XPS</sub> y de dispersión metálica determinada por quimisorción de CO (Tabla 4.2); la correlación entre ambas técnicas valida los

valores de dispersión metálica estimados por quimisorción de CO, y va a permitir poder comparar el comportamiento catalítico de 0.5Pt/A50 y 0.5Pt/AR50 en función de las características morfológicas y estructurales del soporte.

#### **4.2. Efecto de las características morfológicas y estructurales de los catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub> en la fotoproducción de H<sub>2</sub> a partir de disoluciones etanol<sub>(aq)</sub>**

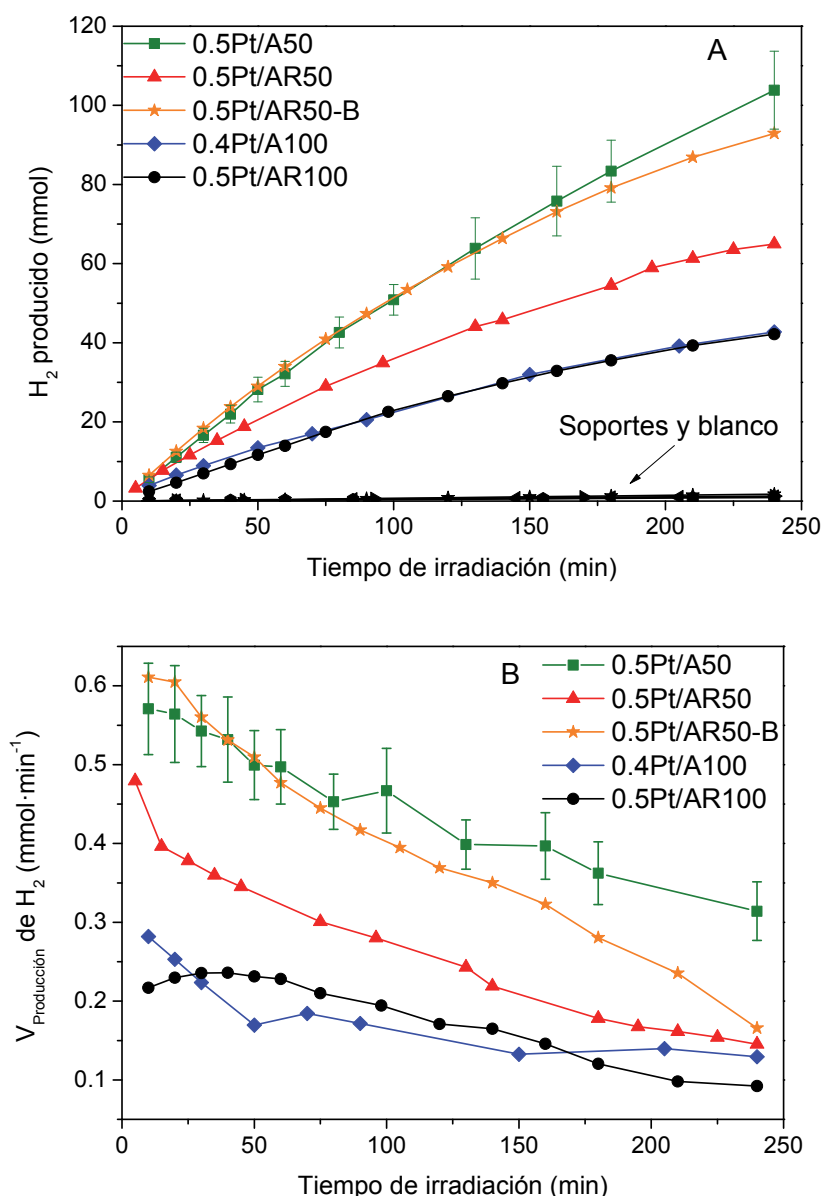
Se ha evaluado el comportamiento de los Pt/TiO<sub>2</sub> preparados en el reformado fotoasistido de disoluciones etanol<sub>(aq)</sub> a 25 °C en el sistema experimental descrito en el Capítulo 2. Resumidamente, se trata de un reactor de vidrio en el que se introduce la disolución etanol<sub>(aq)</sub> y el catalizador, que se mantiene en agitación durante todo el ensayo catalítico; los productos gaseosos formados durante la reacción salen del reactor ayudados por una corriente de gas inerte (40% N<sub>2</sub>/Ar (v/v)) y son analizados en continuo por cromatografía de gases; los productos líquidos se recogen y separan del catalizador al final de la reacción y se analizan por cromatografía de gases y espectroscopia IR-ATR.

Esta primera parte del estudio se centra en el comportamiento catalítico de 0.5Pt/A50, 0.5Pt/AR50, 0.5Pt/AR50-B, 0.4Pt/A100 y 0.5Pt/AR100. Estos catalizadores tienen características de la fase metálica muy similares (contenido de Pt en peso y dispersión metálica) pero difieren en las características morfológicas y estructurales.

Los ensayos catalíticos se han llevado a cabo con disoluciones del 25% etanol<sub>(aq)</sub> (v/v) en reacciones de 4 h de duración a 25 °C. Se han realizado también ensayos bajo las mismas condiciones experimentales con los soportes TiO<sub>2</sub> y sin presencia de catalizador.

El caudal del efluente del reactor durante los ensayos catalíticos con los catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub> aumentó significativamente con respecto al inicial (compuesto únicamente por el gas portador), siendo el H<sub>2</sub> el principal producto gaseoso formado. En la Figura 4.4A se muestra la cantidad total de H<sub>2</sub> producido frente al tiempo de irradiación. Se puede observar que los soportes presentaron

una actividad muy pequeña al compararlos con los catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub>. Así mismo, en el ensayo sin catalizador no se observó producción de H<sub>2</sub>. En la Figura 4.4B aparece la variación de la velocidad de producción de H<sub>2</sub> con el tiempo de irradiación. En todos los casos se observa una disminución de la misma al aumentar el tiempo de reacción. En la Tabla 4.4 se recoge la cantidad total (mmol) de productos encontrados en fase gas y líquida tras 4 h de reacción, junto con la conversión total de etanol determinada por IR-ATR.



**Figura 4.4.** H<sub>2</sub> producido a partir de disoluciones de 25% etanol<sub>(aq)</sub> en función del tiempo de irradiación empleando los catalizadores 0.5Pt/A50, 0.5Pt/AR50, 0.5Pt/AR50-B, 0.4Pt/A100 y 0.5Pt/AR100: A) H<sub>2</sub> total producido (mmol); B) velocidad de producción de H<sub>2</sub> (mmol·min<sup>-1</sup>). Las barras de desviación se generan a partir de la variación en el H<sub>2</sub> producido en cuatro experimentos separados llevados a cabo con el catalizador 0.5Pt/A50.

**Tabla 4.4.** Conversión de etanol y cantidad total de productos en fase gas y líquida (mmol) producidos a partir de disoluciones del 25% etanol<sub>(aq)</sub> (v/v) empleando los catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub> preparados, en reacciones de 4 h de duración.

Catalizador	Cantidad total (mmol)										
	Conversión etanol (%)	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> CHO	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	2,3-butanodiol
<b>0.5Pt/A50</b>	17.3	103.8	0.7	4.1	4.9	0.0	0.9	101.4	1.8	3.8	8.5
<b>0.5Pt/AR50</b>	13.7	64.9	1.3	2.3	3.0	0.0	0.6	85.7	0.9	2.8	7.9
<b>0.5Pt/AR50-B</b>	12.0	95.4	1.2	2.3	2.3	0.1	0.4	37.1	0.9	3.4	6.2
<b>0.4Pt/A100</b>	7.9	42.7	0.8	0.6	1.1	0.1	0.6	34.7	0.9	1.0	30.1
<b>0.5Pt/AR100</b>	8.9	42.1	0.6	0.7	0.9	0.0	0.2	14.5	0.1	0.7	12.0

De los catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub> aquí comparados, los de menor área superficial y mayor diámetro de poro, 0.5Pt/A50, 0.5Pt/AR50 y 0.5Pt/AR50-B, son los que mayor cantidad de H<sub>2</sub> producen tras 4 horas de reacción. Los dos de mayor área, 0.4Pt/A100 y 0.5Pt/AR100, presentan perfiles de producción de H<sub>2</sub> muy similares entre ellos.

La velocidad media de producción de H<sub>2</sub> varía entre 51.5-21.1 mmol·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>. Recientemente, un breve análisis realizado por Puga et al. de trabajos de fotoreformado de etanol con catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub> y Au/TiO<sub>2</sub> llevados a cabo por diferentes grupos de investigación, indica velocidades medias de producción de H<sub>2</sub> entre 5 y 30 mmol·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> [7–11]. Sin embargo, es complejo comparar en cuanto a la cantidad de H<sub>2</sub> obtenida los catalizadores preparados en este trabajo con otros encontrados en la bibliografía debido a los diferentes parámetros y condiciones de reacción que pueden influir en los resultados obtenidos, entre ellos la geometría del reactor, la fuente de iluminación, las concentraciones del catalizador y de la disolución alcohólica, etc [12].

El rendimiento cuántico aparente para la producción de H<sub>2</sub> ( $\phi_{H_2}$ ) puede facilitar la comparativa al tener en cuenta el total de energía irradiante. Éste se define como la cantidad de H<sub>2</sub> formado con respecto al número de fotones incidentes [13]:

$$\phi_{H_2} (\%) = \left( \frac{\text{n}^\circ \text{ de electrones que reaccionan}}{\text{n}^\circ \text{ de fotones incidentes}} \right) \times 100 = \left( \frac{\text{n}^\circ \text{ de moléculas de H}_2 \text{ formadas} \times 2}{\text{n}^\circ \text{ de fotones incidentes}} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

Sin embargo, la comparativa se complica cuando se emplean fuentes policromáticas. Se ha publicado que para reacciones con disoluciones metanol/agua y nanotubos de Pt/TiO<sub>2</sub> existe una clara dependencia del  $\phi_{H_2}$  con la  $\lambda$  de la radiación incidente, de modo que se obtienen  $\phi_{H_2}$  mayores cuando  $\lambda < 365$  nm ( $\phi_{H_2} = 16\%$  cuando  $\lambda = 313$  nm;  $\phi_{H_2} = 1\%$  cuando  $\lambda = 365$  nm), lo que se ha relacionado con el exceso de fotones con respecto al necesario para superar la energía de la banda prohibida del TiO<sub>2</sub> [12]. En nuestro trabajo, el número de fotones incidentes es de  $1.69 \cdot 10^{20}$  fotones·s<sup>-1</sup> (ver cálculo en el Anexo II), de los cuales más del 60% ( $1.09 \cdot 10^{20}$  fotones·s<sup>-1</sup>) tienen una energía superior a 3.18 eV, que es la mayor energía de la banda prohibida de estos materiales para generar el par h<sup>+</sup>/e<sup>-</sup> y por lo tanto desencadenar la reacción

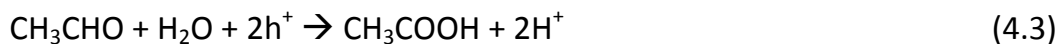
fotocatalítica. El uso de fotones con una energía superior a la de la banda prohibida puede ayudar a aumentar el tiempo de vida medio de los pares  $h^+/e^-$  generados y facilitar que estos lleguen a la superficie catalítica, donde tiene lugar la reacción. Con estos datos, los valores de  $\phi_{H_2}$  calculados son 0.5Pt/A50, 5.14% > 0.5Pt/AR50-B, 4.73% > 0.5Pt/AR50, 3.21% > 0.4Pt/A100, 2.11% > 0.5Pt/AR100, 2.08%.

Cuando se refiere la cantidad total de  $H_2$  producida a la cantidad total de Pt en los catalizadores, la tendencia seguida es similar a la observada para el  $\phi_{H_2}$ . A pesar de que las diferencias en cuanto a dispersión metálica no son muy significativas entre los 4 catalizadores (Tabla 4.2), se ha calculado la velocidad de producción inicial de  $H_2$  referida a la cantidad de Pt superficial determinada por quimisorción de CO, ( $TOF_{inicial} = \text{mol } H_2 \text{ producidos inicialmente} / \text{s} \cdot \text{mol } Pt_{superficial}$ ). Los valores resultantes de  $TOF_{inicial}$  fueron: 0.5Pt/A50,  $1.27 \text{ s}^{-1}$  > 0.5Pt/AR50-B,  $1.26 \text{ s}^{-1}$  > 0.5Pt/AR50,  $1.16 \text{ s}^{-1}$  > 0.4Pt/A100,  $0.99 \text{ s}^{-1}$  > 0.5Pt/AR100,  $0.59 \text{ s}^{-1}$ . Los catalizadores 0.5Pt/A50, 0.5Pt/AR50 y 0.5Pt/AR50-B tienen un área superficial y contenido de Pt muy similar, (Tabla 4.1), y la dispersión de Pt determinado por CO también resultó muy parecida (Tabla 4.2). En cuanto a su comportamiento catalítico, el 0.5Pt/A50 que sólo presentó la fase anatasa fue el que presentó mayor producción de  $H_2$  y estabilidad.

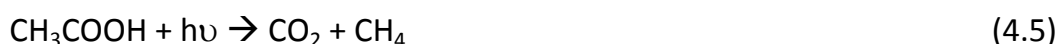
Además de  $H_2$ , en fase gas se encuentran pequeñas cantidades de CO,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$  y  $C_2H_6$ , Tabla 4.4. En el Anexo II, Figuras II.5-II.6, se encuentran sus perfiles de velocidad de producción. En todos los casos se encuentran grandes relaciones molares  $H_2/CO_x$  ( $H_2/CO_x = 18-32$ ), lo que indica que la reacción de reformado de etanol ocurre siempre en baja proporción, estando favorecida la formación de productos intermedios. El análisis de los productos en fase líquida muestra que el producto principal que se forma es acetaldehído, además de cantidades variables de 2,3-butanodiol y pequeñas cantidades ácido acético y muy pequeñas de otros productos de cadena carbonada más larga como acetona, acetato de etilo o etil metil cetona. La formación de acetaldehído tiene lugar a partir de la deshidrogenación de etanol, reacciones 1.11-17:



Una vez formado el acetaldehído, podría tener lugar la formación de ácido acético:



Por otra parte, la descomposición de acetaldehído puede dar lugar a CH<sub>4</sub> y CO, y la del ácido acético a CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>:

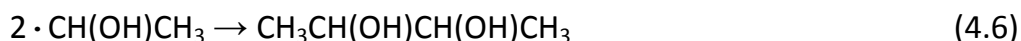


Además, el ácido acético también podría dar lugar a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> (reacción 1.20).

A pesar de que por la alta volatilidad del acetaldehído resulta complicado obtener análisis cuantitativos reproducibles de éste por cromatografía de gases, los resultados obtenidos indican que, en las condiciones estudiadas en este trabajo, su formación a partir de la deshidrogenación de etanol se produce en mayor proporción sobre los catalizadores 0.5Pt/A50, 0.5Pt/AR50 y 0.5Pt/AR50-B, que presentan una mayor conversión de etanol.

Aunque la cantidad de ácido acético, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> es muy pequeña en todos los casos, es mayor en 0.5Pt/A50, 0.5Pt/AR50 y 0.5Pt/AR50-B que en 0.5Pt/AR100 y 0.4Pt/A100, lo que puede estar asociado a la mayor extensión con la que se produce la reacción 4.3 en los primeros.

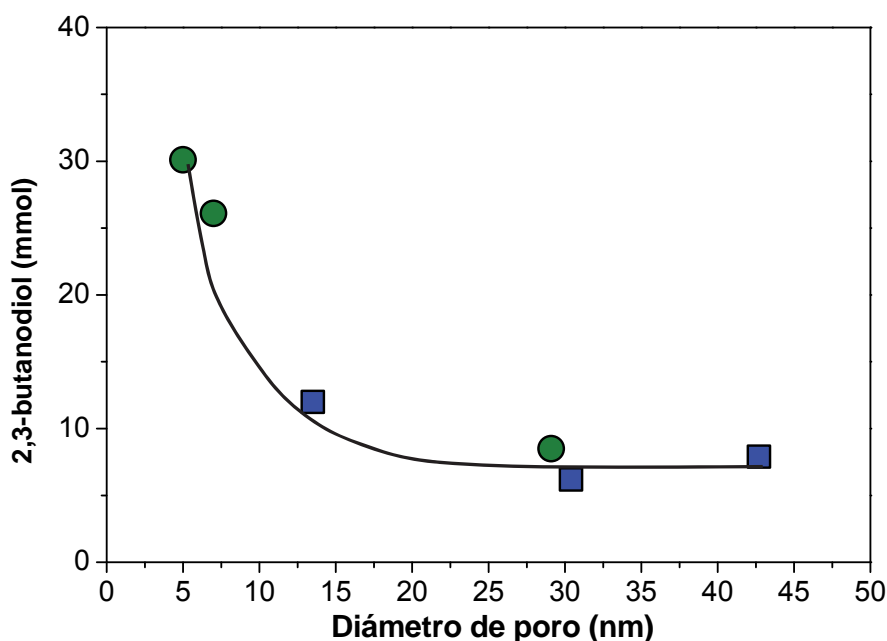
En catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub> con estructura no porosa y con TiO<sub>2</sub> principalmente rutilo, se ha propuesto que la formación del 2,3-butanodiol tiene lugar en la superficie externa por condensación de dos radicales  $\alpha$ -hidroxietil [14,15]:



En nuestro caso, el catalizador 0.4Pt/A100, que presenta un tamaño de poro significativamente menor que el resto, produjo la mayor la cantidad de 2,3-butanodiol. Es decir, que en este catalizador, tras la formación del radical  $\alpha$ -hidroxietil se favorece la reacción 4.6 de condensación frente a la formación de

acetaldehído (reacciones 1.11-17), lo cual podría estar favorecido por la proximidad de los radicales  $\alpha$ -hidroxietil en los poros más estrechos.

En la Figura 4.5 se representa la cantidad total 2,3-butanodiol producido tras 4 h de reacción con respecto al diámetro promedio de poro de cada catalizador. En esta gráfica se incluye también los resultados de un experimento adicional con un catalizador denominado 0.5Pt/A90B, sintetizado en el grupo por Moaz Siddig mediante el método EISA. A modo de resumen, 0.5Pt/A90B tiene un  $A_{\text{BET}}$  de  $87 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $V_{\text{poro}}$  de  $0.17 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  y  $D_{\text{poro}}$  de 7 nm; está compuesto únicamente por la fase cristalina anatasa y tiene un porcentaje de Pt en peso de 0.47% con una dispersión de Pt del 56% determinada por CO [16]. En la Tabla II.3 del Anexo II se encuentran recopilados los resultados del ensayo fotocatalítico de 4 h de duración con el catalizador 0.5Pt/A90B.

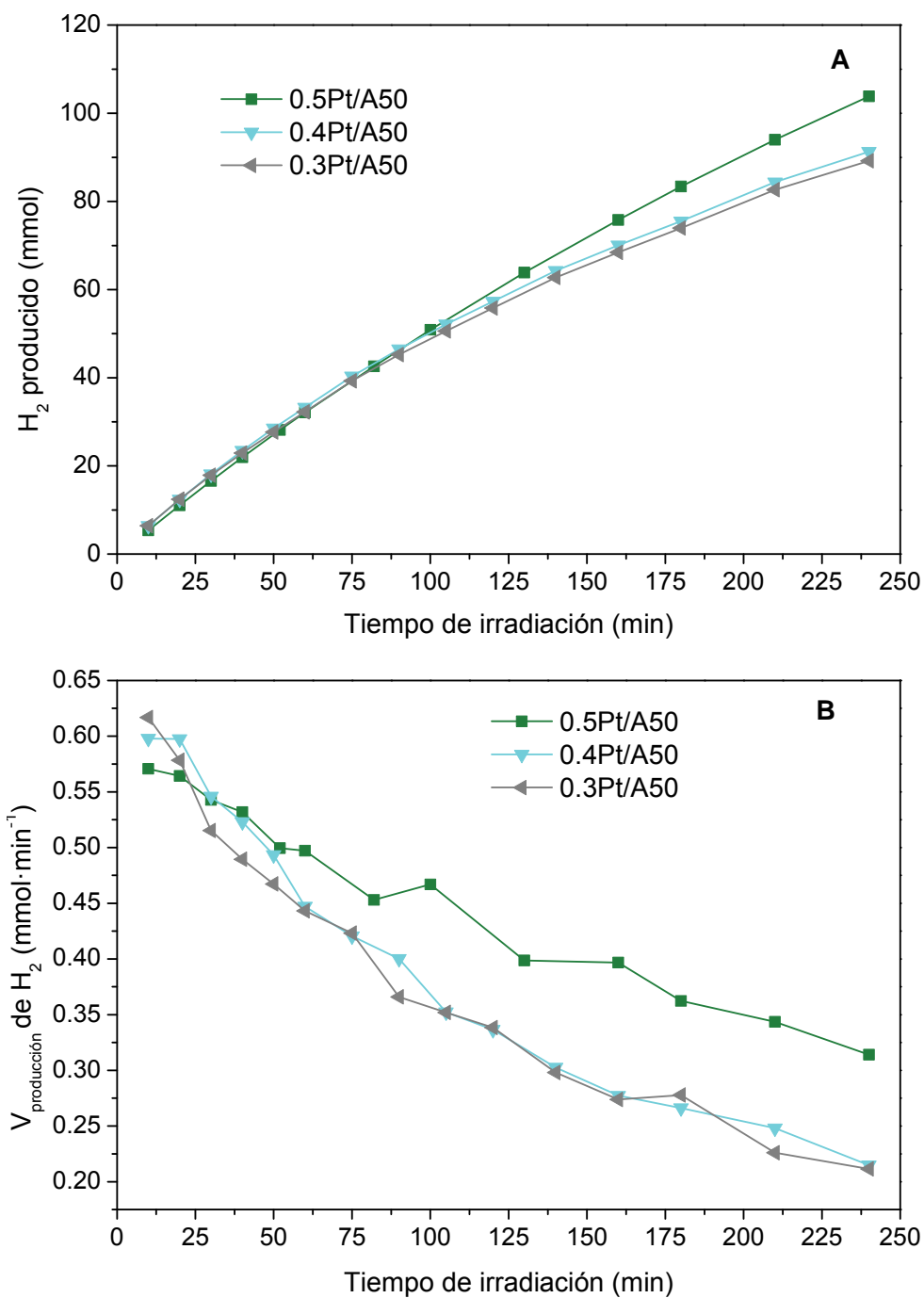


**Figura 4.5.** Cantidad total de 2,3-butanodiol formado tras 4 h de reacción con respecto al diámetro de poro de los catalizadores: ● Pt/A (0.5Pt/A50, 0.5Pt/A90B y 0.4Pt/A100); ■ catalizadores Pt/AR (0.5Pt/AR50, 0.5Pt/AR50-B y 0.5Pt/AR100).

En la Figura 4.5 se pone de manifiesto que el tamaño de poro de los catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub> juega un papel decisivo en su comportamiento catalítico, de manera que se producen mayores cantidades de 2,3-butanodiol a medida que disminuye el tamaño de poro del catalizador.



Como se ha indicado anteriormente, se prepararon dos catalizadores más con el soporte A50 pero con menor contenido de Pt (0.4Pt/A50 y 0.3Pt/A50), con objeto de evaluar cómo este parámetro influía en el comportamiento catalítico. Los tres catalizadores Pt/A50 presentan características estructurales y morfológicas muy similares (Tabla 4.1). Sin embargo, como se ha comentado anteriormente, a medida que el porcentaje de Pt es menor se obtiene una mayor dispersión de la fase metálica, nanopartículas más pequeñas de Pt, y aumenta durante los experimentos de TPR-H<sub>2</sub> el exceso de consumo de H<sub>2</sub> con respecto al posible PtO<sub>2</sub> presente en los catalizadores. En la Figura 4.6 se representa la cantidad de H<sub>2</sub> producido durante la reacción (Figura 4.6A) y la velocidad de producción de H<sub>2</sub> frente al tiempo de irradiación (Figura 4.6B) para estos dos catalizadores y 0.5Pt/A50. En la Tabla 4.5 se recoge la cantidad total (mmol) de productos encontrados en fase gas y líquida tras 4 h de reacción, junto con la conversión total de etanol determinada por IR-ATR. El resto de perfiles de formación de productos gaseosos se encuentran en el Anexo II, Figuras II.5-II.6.



**Figura 4.6.** H<sub>2</sub> producido a partir de disoluciones de etanol<sub>(aq)</sub> (25% en volumen) en función del tiempo de irradiación empleando los catalizadores 0.5Pt/A50; 0.4Pt/A50 y 0.3Pt/A50: A) H<sub>2</sub> total producido (mmol); B) velocidad de producción de H<sub>2</sub> (mmol·min<sup>-1</sup>).

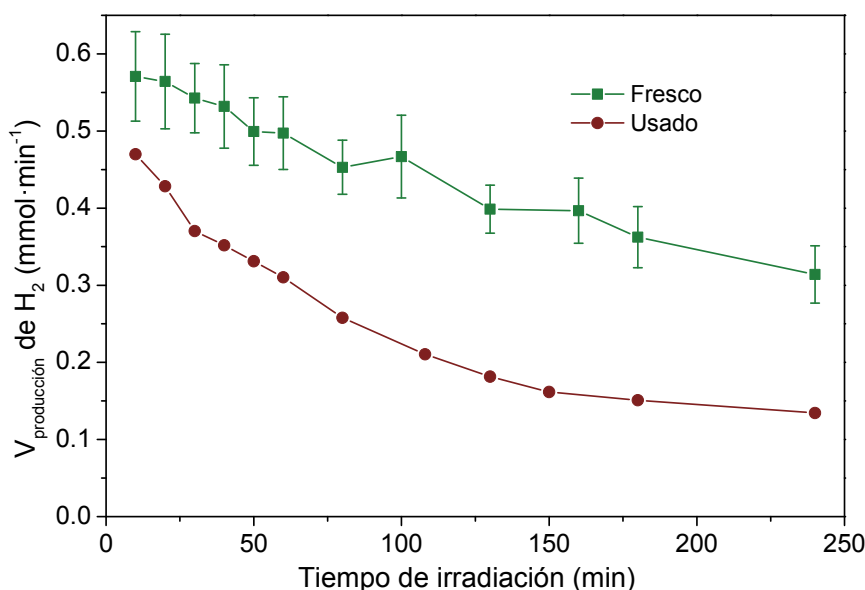
**Tabla 4.5.** Conversión de etanol y cantidad total de productos en fase gas y líquida producidos a partir de disoluciones del 25% etanol<sub>(aq)</sub> (v/v) empleando los catalizadores Pt/A50 preparados, en reacciones de 4 h de duración.

Catalizador	Conversión etanol (%)	Cantidad total (mmol)										
		H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> CHO	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	2,3-butanodiol	
<b>0.5Pt/A50</b>	17.3	103.8	0.7	4.1	4.9	0.0	0.9	101.4	1.8	3.8	8.5	
<b>0.4Pt/A50</b>	15.3	91.3	1.4	2.5	2.9	0.0	0.4	110.8	3.2	4.5	9.9	
<b>0.3Pt/A50</b>	13.2	85.8	1.4	2.2	2.5	0.0	0.4	153.3	1.6	3.8	9.3	

El  $\text{TOF}_{\text{inicial}}$  de los tres catalizadores Pt/A50 sigue la tendencia: 0.3Pt/A50,  $2.04 \text{ s}^{-1} > 0.4\text{Pt/A50}$ ,  $1.45 \text{ s}^{-1} > 0.5\text{Pt/A50}$ ,  $1.27 \text{ s}^{-1}$ . Es decir, parece que a medida que el tamaño de partícula de Pt disminuye, mayor es la velocidad inicial de producción de  $\text{H}_2$  por mol de Pt superficial. Sin embargo, como se puede ver en la Figura 4.6, los catalizadores no mostraron diferencias significativas en la cantidad total de  $\text{H}_2$  producido en las cuatro horas de reacción, ya que la desactivación experimentada por los catalizadores 0.4Pt/A50 y 0.3Pt/A50 fue mayor que la del 0.5Pt/A50. Por otro lado, la cantidad de 2,3-butanodiol formada es similar en los tres casos, de acuerdo con la relación entre su formación y el tamaño de poro del catalizador (Tabla 4.5).

#### 4.2.1. Caracterización de los catalizadores post-reacción

Como se ha indicado, la velocidad de producción de  $\text{H}_2$  disminuye con el tiempo de irradiación para todos los catalizadores. La posible reutilización del catalizador es de interés y su estudio puede aportar información acerca de los fenómenos de desactivación observados. A tal efecto, se analizó el comportamiento catalítico del catalizador 0.5Pt/A50 usado, reutilizándolo bajo las mismas condiciones experimentales en un nuevo experimento fotocatalítico. Para ello, el catalizador 0.5Pt/A50 usado se separó por filtración de la disolución obtenida después de un primer test catalítico, se secó al aire a temperatura ambiente y se volvió a utilizar en un segundo experimento. En la Figura 4.7 se muestra la velocidad de producción de  $\text{H}_2$  en ensayos catalíticos de disoluciones del 25%  $\text{etanol}_{(\text{aq})}$  con el catalizador 0.5Pt/A50 usado y con el 0.5Pt/A50.

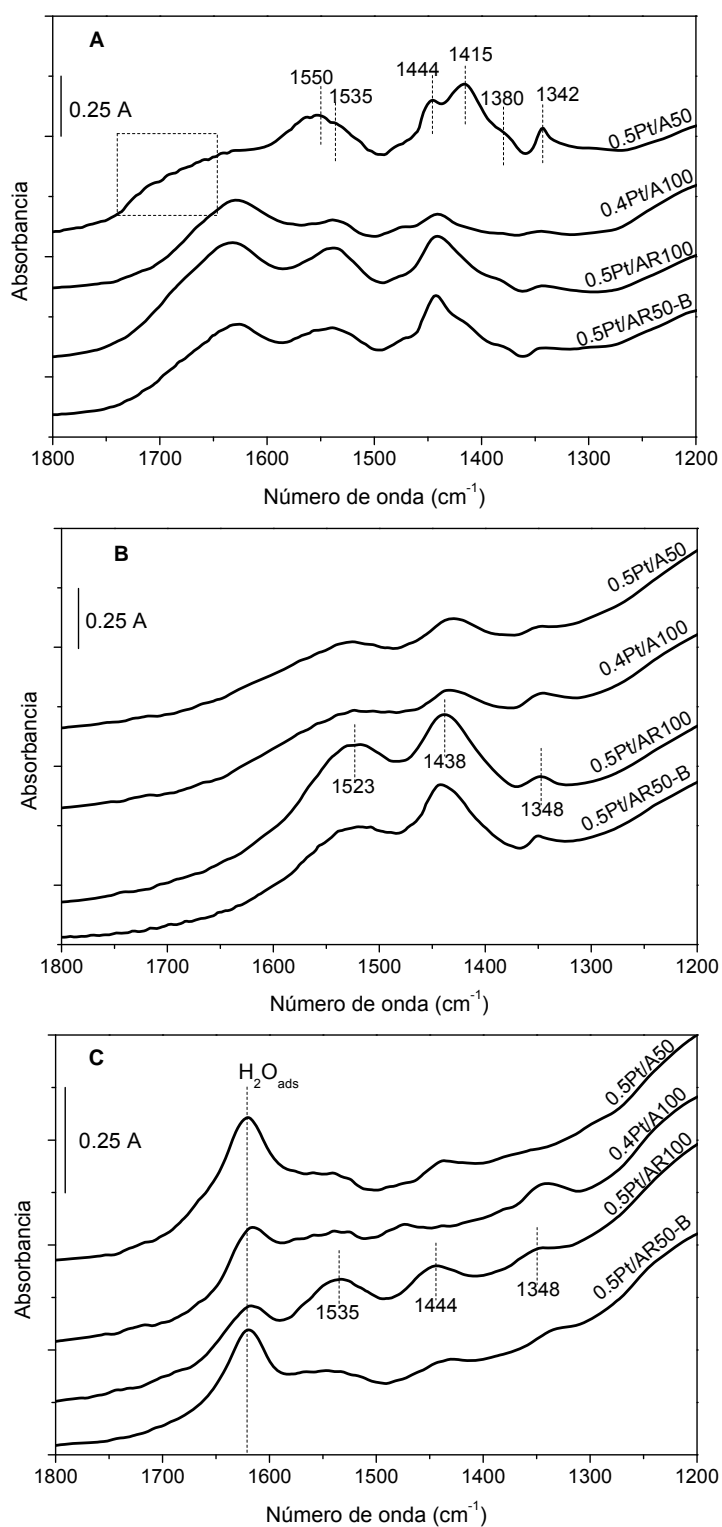


**Figura 4.7.** Velocidad de producción de H<sub>2</sub> (mmol·min<sup>-1</sup>) en función del tiempo de irradiación a partir de disoluciones de etanol<sub>(aq)</sub> (25% en volumen) empleando los catalizadores 0.5Pt/A50 calcinado fresco y 0.5Pt/A50 usado.

El catalizador usado presentó una velocidad inicial de producción de H<sub>2</sub> inferior a la del catalizador fresco y un mayor grado de desactivación a lo largo de las cuatro horas de reacción. Sin embargo, la velocidad inicial de producción de H<sub>2</sub> del catalizador usado fue mayor que la que presentó el catalizador fresco al cabo de 4 h. Este hecho se podría relacionar con la competición entre el etanol y algunos de los productos formados en fase líquida por los centros de adsorción y activación de etanol.

Por otra parte, una posible causa de desactivación de los catalizadores podría ser el bloqueo de los centros activos por especies superficiales formadas durante la reacción. Con objeto de estudiar esta posibilidad se han realizado estudios de desorción a temperatura programada seguidos mediante espectroscopia DRIFT acoplada a espectrometría de masas de algunos catalizadores post-reacción. Estos estudios se han realizado con el catalizador 0.5Pt/A50 tras un ensayo catalítico de 8 h, y los 0.5Pt/AR50-B, 0.4Pt/A100 y 0.5Pt/AR100 tras ensayos de 4 h. Para ello, las muestras se han sometido a un tratamiento térmico de desorción en la cámara DRIFT hasta 350 °C bajo una corriente de He, y una vez a 350 °C se ha pasado una corriente O<sub>2</sub>/He (10% volumen) durante 30 min más. En las Figuras 4.8A, B y C se muestran los

espectros DRIFT registrados para los diferentes catalizadores después de los tratamientos indicados.



**Figura 4.8.** Espectros DRIFT de los catalizadores post-reacción 0.5Pt/A50; 0.4Pt/A100; 0.5Pt/AR100 y 0.5Pt/AR50-B: A) después de un tratamiento a 25 °C bajo flujo de He; B) después de “A”, tratamiento a 350 °C bajo flujo de He; C) después de “B”, tratamiento a 350 °C bajo flujo de O<sub>2</sub>/He durante 30 min (espectros registrados a 25 °C).

A pesar de que la asignación de las bandas IR observadas en la región 1800-1200 cm<sup>-1</sup> no es sencilla, ya que diferentes especies carboxilato y carbonato presentan bandas de absorción en esta zona, en los espectros correspondientes a las diferentes muestras se pueden observar algunas diferencias notables. En el espectro del catalizador 0.5Pt/A50 (Figura 4.8A) se observa inicialmente una banda ancha entre 1735-1650 cm<sup>-1</sup> que, aunque afectada por la presencia de agua ( $\delta$  (H<sub>2</sub>O) = 1630 cm<sup>-1</sup>), se puede asignar a  $\nu$ (C=O) de especies aldehídicas, como acetaldehído, y/o ácido acético [17,18]. Se observan también bandas que pueden ser debidas a la presencia de diferentes especies carboxílicas. Las bandas anchas entre 1590-1525 cm<sup>-1</sup> y 1480-1360 cm<sup>-1</sup> pueden ser asignadas a  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  y  $\nu_s(\text{COO}^-)$  de especies  $\text{CH}_3\text{COO}^-_{ads}$  y  $\text{HCOO}^-_{ads}$ , y la banda a 1342 cm<sup>-1</sup> a  $\delta_{as}(\text{CH}_3)$  de  $\text{CH}_3\text{COO}^-_{ads}$  [17]. Estas bandas también están presentes en los espectros de los otros tres catalizadores, aunque con diferente intensidad. Tras el tratamiento a 350 °C bajo flujo de He (Figura 4.8B), la intensidad de las mencionadas bandas disminuye mucho más en el catalizador 0.5Pt/A50 que en el resto. Se ha realizado el análisis mediante espectrometría de masas en línea del efluente de la cámara DRIFT. Para el catalizador 0.5Pt/A50, durante la primera etapa del tratamiento bajo atmósfera de He, se observa la formación de CO<sub>2</sub> (m/z = 44), CO (m/z = 28) y CH<sub>4</sub> (m/z = 15), lo que apuntaría a la fácil descomposición de las especies aldehídicas y carboxílicas en su superficie (Figuras II.7, Anexo II). Sin embargo, para el resto de catalizadores sólo se observa la formación de CO<sub>2</sub>, y los espectros DRIFT registrados después del tratamiento con He a 350 °C presentan aún bandas de parecida intensidad centradas a 1523 cm<sup>-1</sup>, 1438 cm<sup>-1</sup> y 1348 cm<sup>-1</sup>. En estos catalizadores las diversas especies acetato superficiales presentes no podrían ser eliminadas en esta etapa de tratamiento térmico con He. Estudios de descomposición térmica y fotooxidación de especies tipo CH<sub>3</sub>O- y C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>HO- sobre la superficie de TiO<sub>2</sub>, han indicado que estas pueden ser muy estables térmicamente [19]. Por otra parte, el tratamiento posterior de oxidación a 350 °C seguido por masas indicó la formación principalmente de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O para todos los catalizadores. Los correspondientes espectros DRIFT registrados al final de esta etapa (Figura 4.8C), indican que mientras que prácticamente todas las bandas asociadas a especies acetato/formiato se han eliminado de la superficie de 0.5Pt/A50, no

parece ser así en el resto de catalizadores. La mayor facilidad con la que las especies post-reacción se eliminan de la superficie de 0.5Pt/A50 podría ser uno de los motivos por los que éste catalizador presenta un mejor comportamiento catalítico y muestra una menor desactivación.

Para completar la caracterización, todos los catalizadores post-reacción fueron analizados mediante XPS. En la Figura 4.9 se muestran los espectros XPS del nivel Pt 4f de los catalizadores post-reacción, y en la Tabla 4.6 se compilan las energías de ligadura y la relación atómica (Pt/Ti) en superficie determinada mediante XPS ((Pt/Ti)<sub>XPS</sub>).

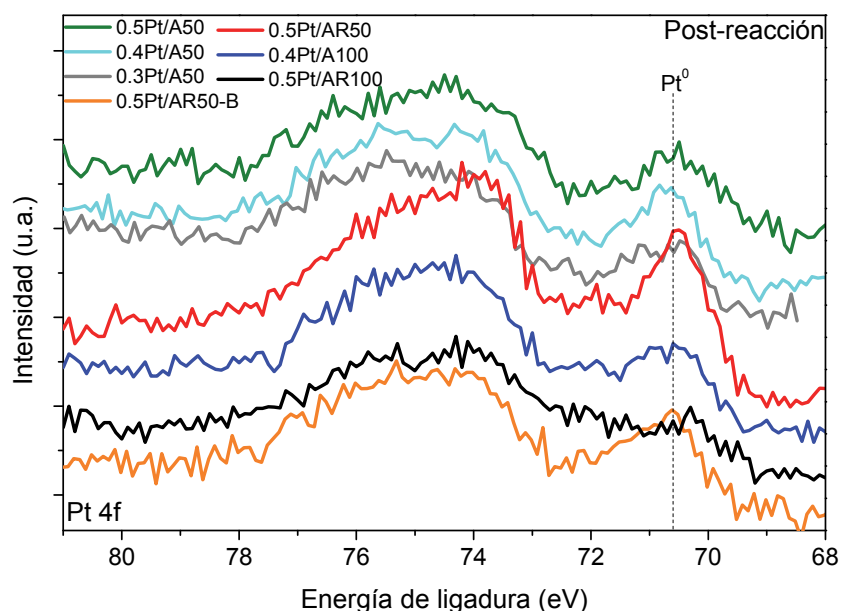


Figura 4.9. Espectros XPS del nivel Pt 4f de los catalizadores post-reacción.

Tabla 4.6. Energía de ligadura del nivel Pt 4f<sub>7/2</sub> y relación atómica Pt/Ti superficial de los catalizadores post-reacción determinados por XPS.

Catalizador	Pt 4f <sub>7/2</sub> (eV)	(Pt/Ti) <sub>XPS</sub>
<b>0.5Pt/A50</b>	70.5	0.0040 (0.0111)*
<b>0.4Pt/A50</b>	70.6	0.0030 (0.0111)
<b>0.3Pt/A50</b>	70.6	0.0050 (0.0080)
<b>0.5Pt/AR50</b>	70.5	0.0040 (0.0101)
<b>0.4Pt/A100</b>	70.6	0.0020 (0.0060)
<b>0.5Pt/AR100</b>	70.6	0.0030 (0.0070)
<b>0.5Pt/AR50-B</b>	70.6	0.0069 (0.0122)

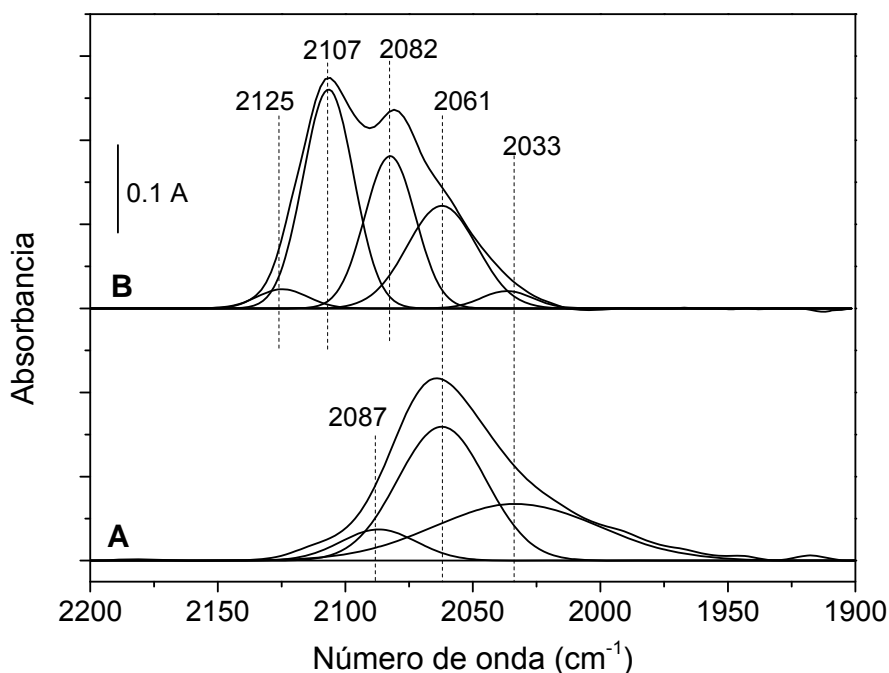
\*Entre paréntesis relación (Pt/Ti)<sub>XPS</sub> de los catalizadores frescos.



Los espectros XPS de los catalizadores post-reacción muestran la presencia de Pt<sup>0</sup> en la superficie, lo que indica que las especies PtO<sub>x</sub> iniciales se han reducido durante la reacción catalítica. Además, la relación atómica superficial Pt/Ti de los catalizadores post-reacción es menor que la de los mismos calcinados frescos (Tabla 4.6). Por otra parte, el análisis químico de la disolución post-reacción tras haber separado el catalizador por filtración mostró una pérdida de Pt menor del 1% del contenido total inicial en los catalizadores, por lo que no parece que la disminución de la ratio Pt/Ti se deba a la lixiviación de Pt.

Para profundizar en el conocimiento del estado de la superficie de los catalizadores post-reacción, se procedió a su caracterización mediante DRIFT utilizando CO como molécula sonda. La quimisorción de CO seguida por IR puede proporcionar información valiosa sobre las características de la fase metálica (Pt). Estos estudios se han realizado sobre el catalizador 0.5Pt/A50 post-reacción. Después de separarlo del medio de reacción por filtración y secarlo, se trasvasó inmediatamente a la cámara DRIFT y se trató con una corriente de He a 120 °C durante 30 min. Seguidamente se enfrió a 25 °C bajo flujo de He y se trató *in situ* con una corriente de 10% CO/He (v/v) durante 15 min. Transcurrido ese tiempo se cambió a flujo de He, que se mantuvo durante 30 min, y se registró el espectro correspondiente a la quimisorción de CO a temperatura ambiente (25 °C).

En la Figura 4.10 se muestra el correspondiente espectro en la región  $\nu(\text{CO})$ , entre 2200 cm<sup>-1</sup> y 1900 cm<sup>-1</sup> (A en Figura 4.10), y a efectos de comparación el correspondiente a la quimisorción de CO siguiendo el mismo protocolo en el catalizador 0.5Pt/A50 calcinado fresco (B en Figura 4.10).



**Figura 4.10.** Espectros DRIFT de adsorción de CO sobre 0.5Pt/A50: A) post-reacción; B) calcinado fresco.

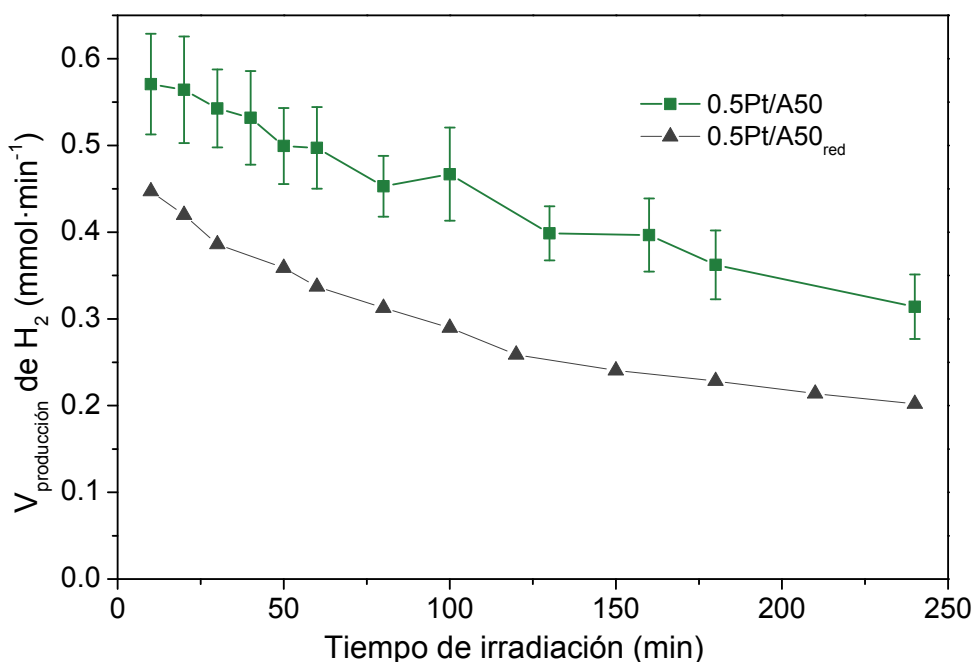
El espectro A de la Figura 4.10 presenta una banda ancha centrada alrededor de  $2070\text{ cm}^{-1}$  y con una asimetría marcada hacia números de onda inferiores. Bajo nuestras condiciones experimentales de análisis no se ha podido identificar ninguna banda a números de onda por debajo de  $1900\text{ cm}^{-1}$  que pudiera indicar la presencia de especies de CO coordinadas tipo puente (Figura II.8 del Anexo II). Por el contrario, la banda observada a  $2070\text{ cm}^{-1}$  se puede asignar a la coordinación de tipo lineal de CO en centros de  $\text{Pt}^0$ . Su anchura permite suponer que diferentes especies pueden contribuir a la misma. La deconvolución de la banda centrada a  $2070\text{ cm}^{-1}$  conduce a la observación de tres componentes principales con máximos a  $2087\text{ cm}^{-1}$ ,  $2061\text{ cm}^{-1}$  y  $2033\text{ cm}^{-1}$ . Este conjunto de bandas puede atribuirse a especies de CO quimisorbido en centros de  $\text{Pt}^0$  altamente disperso, con presencia de centros de baja coordinación. De acuerdo con resultados bibliográficos de estudios FTIR y calorimetría de adsorción de CO en sistemas Pt/TiO<sub>2</sub>, la banda central a  $2061\text{ cm}^{-1}$  se puede atribuir a CO adsorbido en centros de coordinación de Pt situados en los bordes de caras (111). Por otra parte, la componente a  $2087\text{ cm}^{-1}$  podría relacionarse con CO adsorbido en centros de la superficie de las terrazas de Pt (111). La anchura de esta banda evidencia la posible existencia de otras componentes, quizás relacionadas con la coordinación de CO en átomos de Pt

en caras menos densamente empaquetadas (100) o en centros parcialmente oxidados (Pt<sup>δ+</sup>). Finalmente, la componente a menor número de onda (banda a 2033 cm<sup>-1</sup>), reflejaría la existencia de centros de coordinación de CO relacionados con la presencia de defectos en los bordes de estas caras [20–22].

En resumen, los resultados de este análisis indican la presencia en el catalizador post-reacción de especies en superficie de Pt principalmente reducido, en buen acuerdo con los resultados obtenidos mediante el análisis de XPS de la muestra post-reacción. A efectos comparativos, y para analizar con mayor detalle los cambios sufridos por el catalizador durante su uso en la reacción fotocatalítica, el espectro B de la Figura 4.10 muestra el correspondiente registrado tras quimisorción de CO en el catalizador 0.5Pt/A50 calcinado fresco. Como puede observarse, en la región  $\nu(\text{CO})$  2200-1900 cm<sup>-1</sup>, aparece una banda ancha que se extiende desde prácticamente 2150 cm<sup>-1</sup> hasta 2000 cm<sup>-1</sup>, con máximos relativos a 2107 cm<sup>-1</sup> y 2080 cm<sup>-1</sup>. Tampoco en este caso se observaron bandas significativas por debajo de 1900 cm<sup>-1</sup>. Para analizar este espectro se procedió a su deconvolución, la cual se ajustó con 5 componentes. Es de resaltar que el perfil resultante del espectro difiere del comentado anteriormente (espectro A en la Figura 4.10), principalmente en la existencia de bandas  $\nu(\text{CO})$  a frecuencias por encima de los 2100 cm<sup>-1</sup>, situadas a 2125 cm<sup>-1</sup> y 2107 cm<sup>-1</sup>. Por el contrario, las componentes a 2061 cm<sup>-1</sup> y 2033 cm<sup>-1</sup> se corresponden con muy buena aproximación a las descritas anteriormente. Una última componente situada a 2082 cm<sup>-1</sup> difiere ligeramente en posición y notablemente en su intensidad con la componente a 2087 cm<sup>-1</sup> definida para el catalizador post-reacción (espectro A en la Figura 4.10). Como se ha discutido previamente en el análisis de la reducibilidad de los catalizadores, se ha propuesto la existencia de especies PtO<sub>x</sub> y Pt<sup>0</sup> en los catalizadores después del proceso de calcinación. En este sentido, los experimentos de adsorción de CO seguidos por DRIT indican la existencia en el catalizador fresco de especies de Pt<sup>0</sup>, relacionadas con la banda a 2061 cm<sup>-1</sup> y 2033 cm<sup>-1</sup>. La banda  $\nu(\text{CO})$  observada en este caso a 2125 cm<sup>-1</sup> se puede relacionar con la existencia de especies PtO<sub>x</sub> y la banda de mayor intensidad, con máximo a 2107 cm<sup>-1</sup>, puede ser indicativa de la existencia de Pt oxidado en

caras (111) [23,20,24]. Finalmente, la banda con máximo a  $2082\text{ cm}^{-1}$  podría venir contribuida por la coordinación de CO en centros de Pt oxidado y reducido [20].

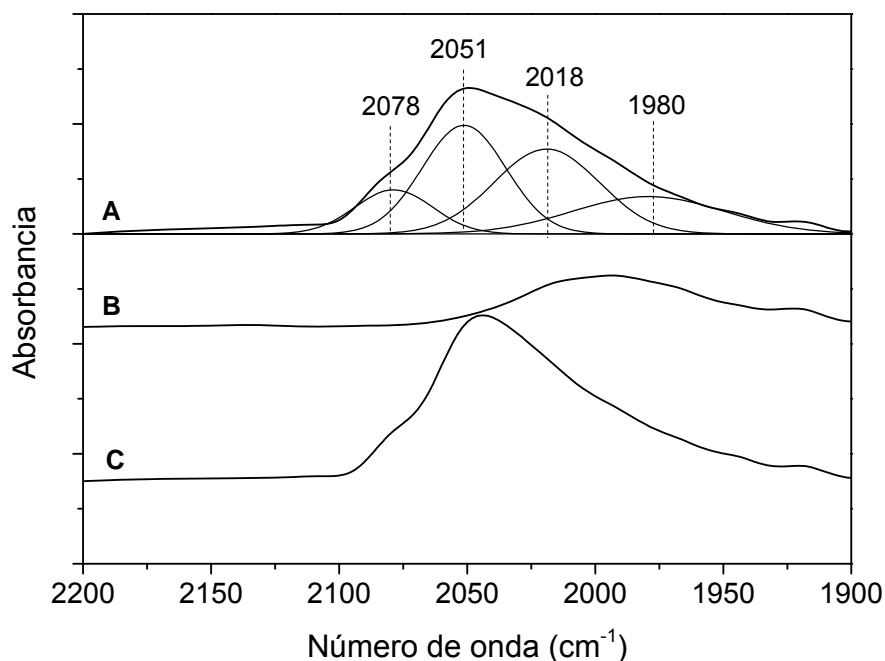
Para poder realizar un análisis más completo de estos resultados se realizaron experimentos adicionales con el catalizador 0.5Pt/A50 reducido ( $0.5\text{Pt}/\text{A50}_{\text{red}}$ ) mediante un tratamiento con  $\text{H}_2/\text{Ar}$  (12%, v/v) a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h. El catalizador  $0.5\text{Pt}/\text{A50}_{\text{red}}$  presentó un  $A_{\text{BET}}$  ( $54\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) y  $V_{\text{poro}}$  ( $0.31\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ) muy similares a los del catalizador fresco (Tabla 4.1). Según los resultados previos de TPR (Tabla 4.2 y Figura 4.1), se puede considerar que en el catalizador  $0.5\text{Pt}/\text{A50}_{\text{red}}$  la fase metálica mayoritaria presente debería ser  $\text{Pt}^0$ . Por otra parte, a la baja temperatura de reducción utilizada ( $150\text{ }^\circ\text{C}$ ) no es previsible que aparezcan fenómenos de interacción tipo SMSI importantes con el soporte. Con el catalizador  $0.5\text{Pt}/\text{A50}_{\text{red}}$  se realizó un ensayo fotocatalítico en las mismas condiciones descritas anteriormente. En la Figura 4.11 se muestra la velocidad de producción de  $\text{H}_2$  en el ensayo catalítico con una disolución del 25%  $\text{etanol}_{(\text{aq})}$  para el catalizador  $0.5\text{Pt}/\text{A50}_{\text{red}}$ , y a efectos de comparación el correspondiente obtenido con el catalizador  $0.5\text{Pt}/\text{A50}$  calcinado fresco.



**Figura 4.11.** Velocidad de producción de  $\text{H}_2$  ( $\text{mmol}\cdot\text{min}^{-1}$ ) en función del tiempo de irradiación a partir de disoluciones de  $\text{etanol}_{(\text{aq})}$  (25% en volumen) empleando los catalizadores  $0.5\text{Pt}/\text{A50}$  calcinado fresco y  $0.5\text{Pt}/\text{A50}_{\text{red}}$ .

Como puede observarse, la velocidad inicial de producción de H<sub>2</sub> es menor para el catalizador 0.5Pt/A50<sub>red</sub> mientras que su grado de desactivación con el tiempo de irradiación sigue un comportamiento parecido al del catalizador calcinado. El análisis mediante XPS del catalizador 0.5Pt/A50<sub>red</sub> indicó la presencia de únicamente Pt<sup>0</sup> en superficie (Figura II.9 del Anexo II), calculándose una relación atómica (Pt/Ti)<sub>XPS</sub> de 0.0095. Este valor es ligeramente inferior al del catalizador calcinado fresco ((Pt/Ti)<sub>XPS</sub>= 0.0111, Tabla 4.6), lo que podría relacionarse con la diferencia entre las velocidades iniciales de producción de H<sub>2</sub> para ambos.

Se realizó un estudio DRIFT utilizando CO como molécula sonda análogo a los descritos anteriormente para caracterizar el catalizador reducido. En la Figura 4.12 (espectro A) se muestra el espectro correspondiente a la quimisorción de CO a 25 °C sobre el catalizador 0.5Pt/A50<sub>red</sub> (reducido *in situ* en la cámara DRIFT).



**Figura 4.12.** Espectros DRIFT de adsorción de CO sobre 0.5Pt/A50<sub>red</sub>: A) 0.5Pt/A50<sub>red</sub> fresco; B) después de “A” puesto en contacto con etanol<sub>(g)</sub>; C) después de “B)” tratamiento con He durante 1 h y nueva adsorción de CO.

En el espectro A de la Figura 4.12 (región 2200-1900 cm<sup>-1</sup>) se observa una banda ancha centrada alrededor de 2050 cm<sup>-1</sup> que se extiende por debajo de 2000 cm<sup>-1</sup>. Esta banda muestra un hombro prominente hacia 2020 cm<sup>-1</sup> y otro

de menor intensidad hacia  $2080\text{ cm}^{-1}$ . Una deconvolución de la misma permite diferenciar 4 componentes que se pueden relacionar con bandas  $\nu(\text{CO})$  sobre centros de Pt reducido a  $2078\text{ cm}^{-1}$ ,  $2051\text{ cm}^{-1}$ ,  $2018\text{ cm}^{-1}$  y  $1980\text{ cm}^{-1}$ . La coordinación de CO en el catalizador  $0.5\text{Pt}/\text{A50}_{\text{red}}$  podría tener lugar mayoritariamente en centros con elevada densidad de defectos, como sitios en los bordes y las esquinas [24].

Tras la quimisorción de CO, sobre este catalizador se realizó la adsorción *in situ* de etanol en fase vapor a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En el espectro B de la Figura 4.12 se muestra el espectro registrado en la región  $2200\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$ . Como puede observarse, tras la adsorción de etanol se produce la desaparición de las bandas  $\nu(\text{CO})$  a números de onda por encima de  $2025\text{ cm}^{-1}$ , quedando una banda de muy poca intensidad y muy ancha con máximo alrededor de  $2000\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda podría relacionarse con CO coordinado tipo puente sobre dos átomos de Pt en los bordes de las caras [24]. Tras la adsorción de etanol, se trató el catalizador bajo flujo dinámico de He a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  y se llevó a cabo una nueva adsorción de CO. El espectro obtenido (espectro C, Figura 4.12) coincide en muy buena aproximación con el inicial resultante de quimisorción de CO sobre el catalizador reducido fresco. Estos resultados indicarían que el etanol es capaz de desplazar algunas de las especies de CO quimisorbido, mayoritariamente las que corresponden a los centros de  $\text{Pt}^0$  situados en la superficie de terrazas (111).

### 4.3. Estudio del camino de reacción

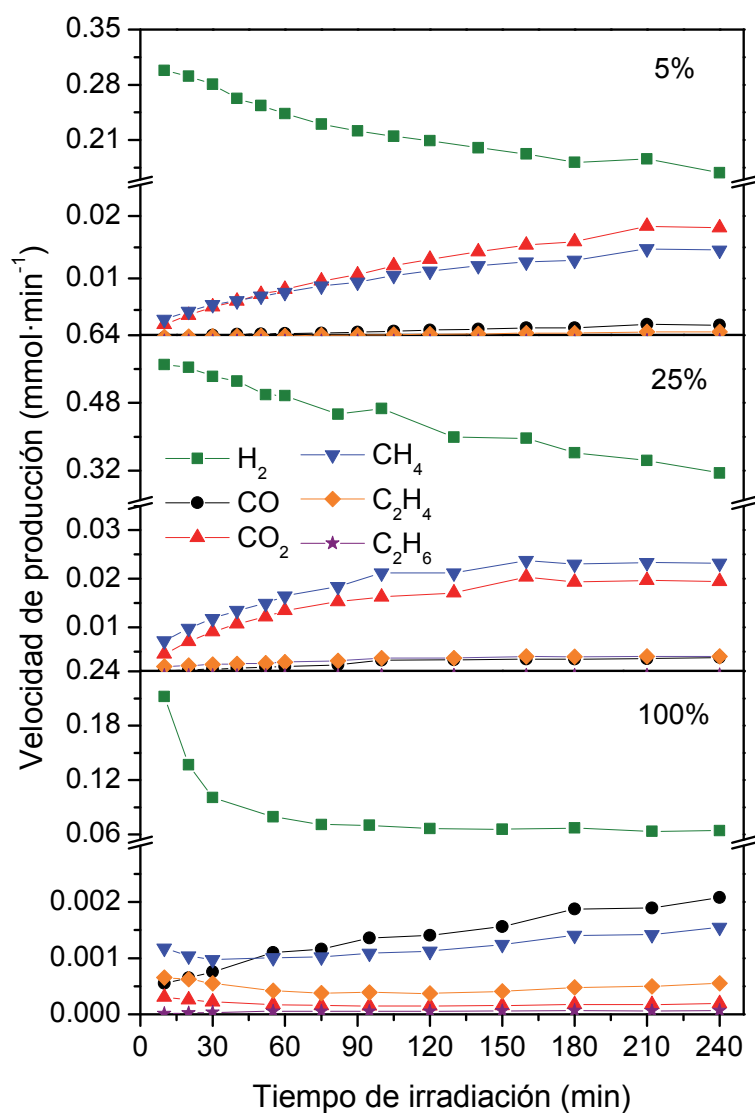
La caracterización de los catalizadores post-reacción ha puesto de manifiesto la modificación de la fase metálica durante la reacción: formación de  $\text{Pt}^0$  y disminución de la relación atómica Pt/Ti. Esto último puede deberse a la formación de especies durante la reacción fotocatalítica que se adsorben sobre la superficie pudiendo bloquear centros activos del catalizador. Además, al trabajar en régimen semidiscontinuo, durante el ensayo catalítico disminuye la concentración de etanol a la par que aumenta la de los intermedios de reacción como acetaldehído, 2,3-butanodiol y ácido acético, que podrían competir con el

etanol remanente por los centros activos modificando la velocidad de producción de H<sub>2</sub> [10,25,26].

Con el fin de comprender mejor la producción fotocatalítica de H<sub>2</sub> a partir de disoluciones acuosas de etanol, se ha evaluado el efecto de la concentración de etanol en el medio de reacción, y se han realizado ensayos catalíticos en las mismas condiciones experimentales con disoluciones acuosas de los principales productos encontrados en fase líquida: acetaldehído, 2,3-butanodiol y ácido acético. Así mismo, se ha analizado también el efecto del tiempo de reacción en el reformado de disoluciones del 25% etanol<sub>(aq)</sub> (v/v). Todos estos estudios se han llevado a cabo con el catalizador 0.5Pt/A50. Por último se ha realizado un estudio en fase gas de fotoproducción de H<sub>2</sub> sobre el catalizador 0.3Pt/A50 seguido por DRIFT *in situ*.

#### 4.3.1. Efecto de la concentración de etanol

El efecto de la concentración de etanol se ha evaluado con disoluciones acuosas de etanol al 5%, 25 % (ya comentada anteriormente) y 100% (v/v) (etanol grado HPLC). En todos los casos los ensayos fotocatalíticos se han extendido hasta 4h. En la Figura 4.13 se muestra la variación de la velocidad de producción de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> frente al tiempo de irradiación y en la Tabla 4.7 se recogen las cantidades totales de los productos formados al final de reacción en fase gas y líquida.



**Figura 4.13.** Velocidades de producción de H<sub>2</sub> (■), CO (●), CO<sub>2</sub> (▲), CH<sub>4</sub> (▼), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (★) y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (◆) en función del tiempo de irradiación a partir de disoluciones acuosas de etanol de diferentes concentraciones: 5, 25 y 100 (% v/v) con el catalizador 0.5Pt/A50.



**Tabla 4.7.** Cantidad total de productos de reacción obtenidos a partir de disoluciones acuosas de etanol 100%, 25% y 5% (v/v), tras 4 h de irradiación con el catalizador 0.5Pt/A50.

Productos (mmol)	EtOH 100%	EtOH 25%	EtOH 5%
H <sub>2</sub>	21.3	103.8	55.0
CO	0.4	0.7	0.4
CO <sub>2</sub>	0.0	4.1	3.2
CH <sub>4</sub>	0.3	4.9	2.7
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.1	0.9	0.9
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.0	0.0	0.0
CH <sub>3</sub> CHO	36.1	101.4	11.9
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	0.5	1.8	0.1
CH <sub>3</sub> COOH	2.7	3.8	1.1
2,3-butanodiol	7.4	8.5	1.0
otros	7.6	5.3	0

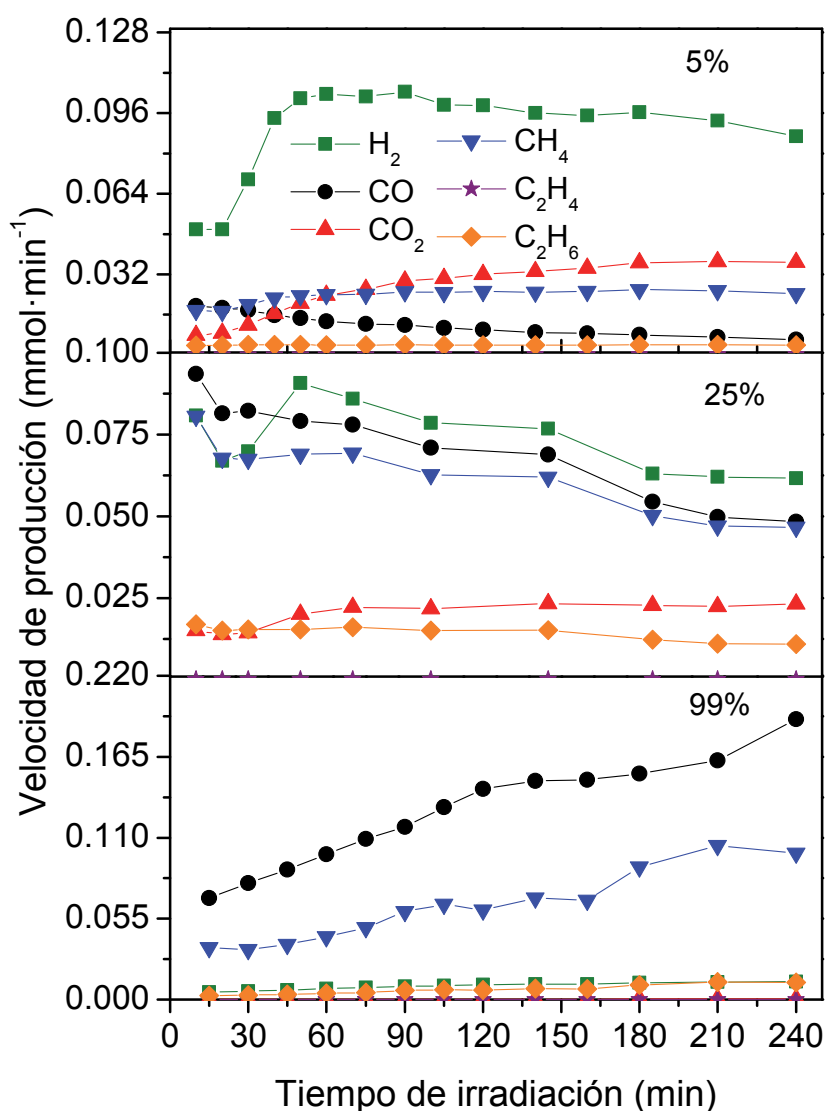
El aumento de la concentración de etanol del 5% al 25% conlleva un aumento de la velocidad de producción de H<sub>2</sub>. Sin embargo, en ausencia de agua (100% EtOH) la velocidad inicial de producción de H<sub>2</sub> es significativamente inferior y disminuye más rápidamente con el tiempo de irradiación (Figura 4.13). La ausencia de agua puede limitar la recuperación de los grupos OH<sub>ais</sub> del TiO<sub>2</sub>, que son centros de adsorción de etanol. Además, el agua es responsable de la formación de los radicales ·OH durante la reacción fotocatalítica, que pueden jugar un papel importante en la foto oxidación del etanol (reacciones 1.16-17). Por otro lado, hay que tener en cuenta que la cantidad de catalizador es la misma en todos los ensayos (500 mg), por lo que es posible que para concentraciones muy elevadas de etanol los centros activos se encuentren saturados, como se ha comprobado en otros estudios en fase líquida [10].

En todos los casos se obtiene una relación H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> alta que disminuye conforme lo hace la concentración de etanol en la disolución: 100% EtOH, 53.3 > 25% EtOH<sub>(aq)</sub>, 21.6 > 5% EtOH<sub>(aq)</sub> 15.3. Estos resultados ponen de manifiesto que la reacción de reformado fotoasistido de etanol tiene lugar en baja proporción, y ocurre en menor extensión a medida que el contenido en agua es menor. Además, la relación 2,3-butanodiol/acetaldérido obtenida es mayor al utilizar la disolución más concentrada de etanol, de acuerdo con el aumento de la

probabilidad de acoplamiento entre dos radicales  $\alpha$ -hidroxietil con el incremento de la concentración de etanol.

#### 4.3.2. Transformación fotocatalítica de los productos intermedios en disolución

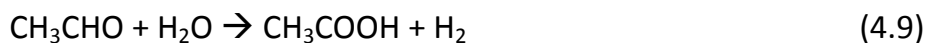
Como se ha indicado anteriormente, con el fin de estudiar la posible transformación de los principales productos intermedios formados durante la reacción (acetaldehído, ácido acético y 2,3-butanodiol), se han llevado a cabo distintos ensayos fotocatalíticos utilizando disoluciones acuosas de los mismos. Se han realizado ensayos fotocatalíticos con disoluciones acuosas de acetaldehído de concentración 5%, 25% y 99% (v/v). En la Figura 4.14 se muestran las velocidades de formación de los diferentes productos en fase gas, y en la Tabla 4.8 se compilan las cantidades totales de los productos formados al final de la reacción (4 h).



**Figura 4.14.** Velocidades de producción de H<sub>2</sub> (■), CO (●), CO<sub>2</sub> (▲), CH<sub>4</sub> (▼), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (★) y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (◆) a partir de disoluciones acuosas de acetaldehído de diferentes concentraciones: 5, 25 y 99 (% v/v) en función del tiempo de irradiación con el catalizador 0.5Pt/A50.

Se puede observar que la velocidad de producción de H<sub>2</sub> es siempre menor que la obtenida al llevar a cabo la transformación fotocatalítica de disoluciones de etanol (Figura 4.13). Además, la velocidad de producción de H<sub>2</sub> disminuye al aumentar la concentración de acetaldehído en la disolución inicial, de forma que con la disolución de acetaldehído del 99% apenas se produce H<sub>2</sub> y parece que la reacción que está teniendo lugar en mayor proporción es la de descomposición del acetaldehído en CH<sub>4</sub> y CO (reacción 4.10). A medida que la concentración de acetaldehído en la disolución inicial disminuye, va aumentando la velocidad de producción de CO<sub>2</sub> y disminuyendo la de CO. De

forma que mientras que para la disolución con un 25% de acetaldehído las cantidades producidas de CO y CH<sub>4</sub> son muy parecidas, para la del 5% lo son las de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> (Tabla 4.8). Estos resultados se podrían relacionar con la formación de ácido acético según:



y las reacciones de descomposición de acetaldehído y de ácido acético:



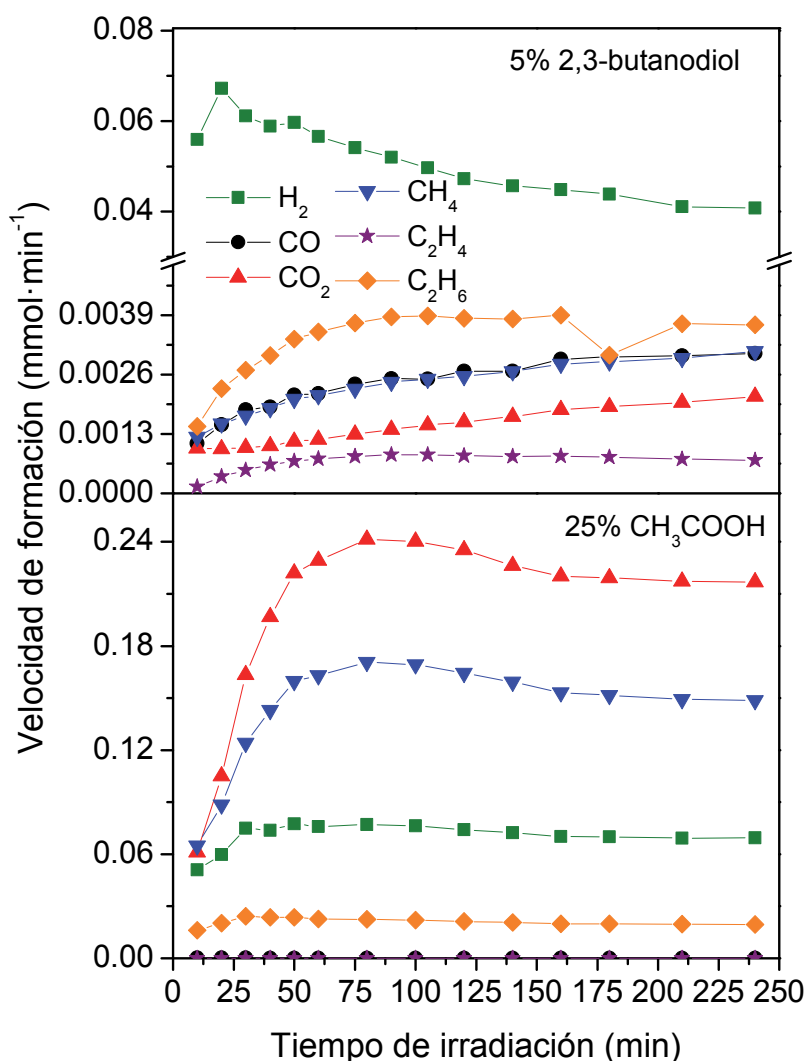
Y el ácido acético podría haberse formado a partir del acetaldehído según:

El análisis de las disoluciones al final de los ensayos fotocatalíticos indicó la presencia de etanol, ácido acético, acetona, además de 2,3-butanodiol y otros productos de condensación más pesados, que se formaron en mayor cantidad cuando se utilizó la disolución del 99% de acetaldehído. El etanol se puede formar por la hidrogenación del grupo carbonilo (reacciones inversas de las 4.3-4.4), promovida por los centros activos de Pt del catalizador y siendo el suministro de H<sub>2</sub> el generado mediante la reacción fotocatalítica de acetaldehído [27].

**Tabla 4.8.** Productos formados (mmol) en reacciones de 4 h de duración en disoluciones del 99%, 25% y 5% (v/v) de acetaldehído<sub>(aq)</sub> con el catalizador 0.5Pt/A50.

Productos (mmol)	CH <sub>3</sub> CHO <sub>(aq)</sub>		
	99%	25%	5%
H <sub>2</sub>	2.5	18.7	23.2
CO	35.6	17.2	2.8
CO <sub>2</sub>	0.1	5.4	7.4
CH <sub>4</sub>	17.3	15.4	6.1
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.6	3.6	1.0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.0	0.0	0.0
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	145.1	17.3	4.2
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	99.8	17.2	1.2
CH <sub>3</sub> COOH	48.4	48.0	15.1
2,3-butanodiol	13.9	1.8	1.3
H <sub>2</sub> /(CO <sub>x</sub> )	0.1	0.8	2.3

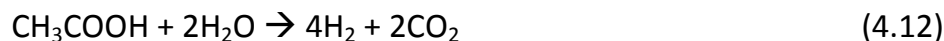
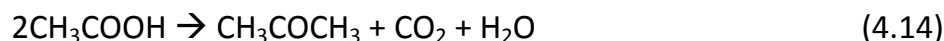
En la Figura 4.15 se muestran los perfiles de producción de los diferentes productos formados en fase gas durante los ensayos catalíticos de disoluciones del 5% 2,3-butanodiol<sub>(aq)</sub> y 25% CH<sub>3</sub>COOH<sub>(aq)</sub>. En Tabla 4.9 se recogen las cantidades totales de los productos formados al final de reacción en fase gas y líquida (mmol).



**Figura 4.15.** Velocidades de producción de H<sub>2</sub> (■), CO (●), CO<sub>2</sub> (▲), CH<sub>4</sub> (▼), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (★) y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (◆) a partir de disoluciones acuosas 5% 2,3-butanodiol y 25% ácido acético en función del tiempo de irradiación con el catalizador 0.5Pt/A50.

En el reformado de ácido acético, el H<sub>2</sub> se forma en pequeñas cantidades y los principales productos carbonosos formados en fase gas son CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. Se forma también pequeñas cantidades de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> en fase gas, y acetona en fase líquida. Estos resultados se podrían relacionar con las siguientes reacciones:

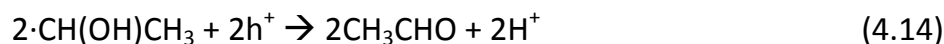
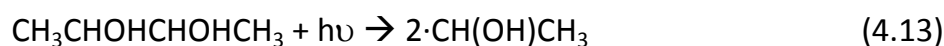




**Tabla 4.9.** Productos totales (mmol) formados durante reacciones de 4 h de duración en disoluciones del 25% de ácido acético<sub>(aq)</sub> y 5% de 2,3-butanodiol<sub>(aq)</sub> con el catalizador 0.5Pt/A50.

Productos (mmol)	CH <sub>3</sub> COOH <sub>(aq)</sub>	2,3-butanodiol <sub>(aq)</sub>
H <sub>2</sub>	17.9	12.9
CO	0.0	0.6
CO <sub>2</sub>	53.3	0.4
CH <sub>4</sub>	37.5	0.6
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5.2	0.9
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.0	0.1
CH <sub>3</sub> CHO	0.0	29.0
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	0.2	5.1
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	2.8	14.6
H <sub>2</sub> /(CO <sub>x</sub> )	0.3	12.9

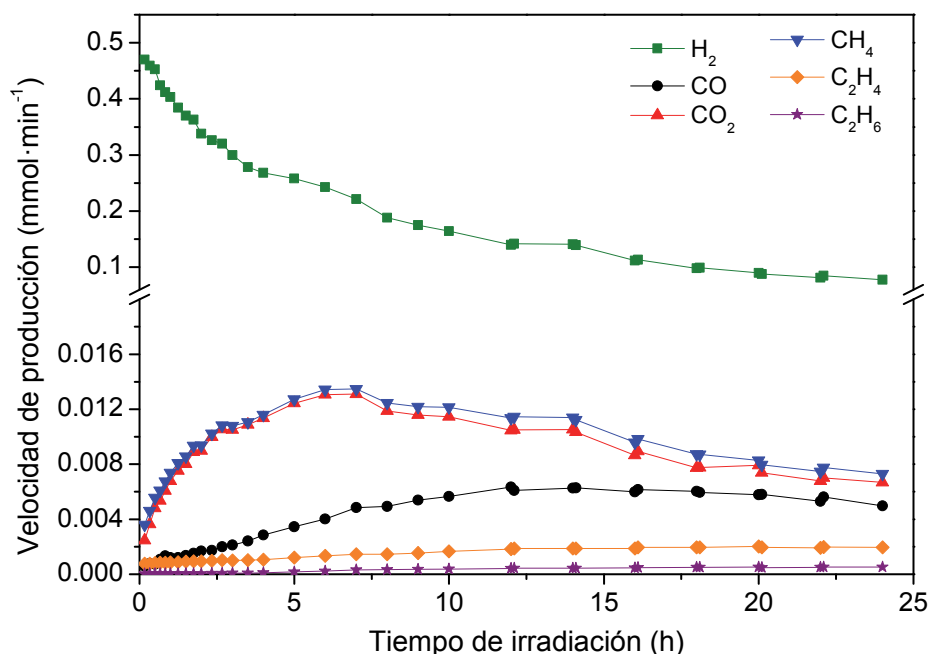
Durante el reformado fotoasistido de la disolución del 5% 2,3-butanodiol<sub>(aq)</sub> se producen pequeñas cantidades de H<sub>2</sub>. Los principales productos formados son acetaldehído, acetona, etanol y pequeñas cantidades de productos más pesados. De acuerdo con los resultados observados se propone que la formación de acetaldehído a partir de 2,3-butanodiol podría ocurrir a través de las reacciones 4.13-14; y la formación del resto de productos por las reacciones propuestas anteriormente a partir de acetaldehído.



#### 4.3.3. Efecto del tiempo de reacción

Una vez evaluadas las transformaciones fotocatalíticas de disoluciones acuosas de los principales productos formados durante la fotoproducción de H<sub>2</sub> a partir de etanol, se ha realizado un ensayo catalítico con disolución del 25%

etanol<sub>(aq)</sub> de 24 h de reacción, para intentar dilucidar el camino que sigue el proceso. La Figura 4.16 muestra las velocidades de producción de los diferentes productos en fase gas producidos durante 24 h de reacción.



**Figura 4.16.** Velocidades de producción de H<sub>2</sub> (■), CO (●), CO<sub>2</sub> (▲), CH<sub>4</sub> (▼), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (★) y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (◆) a partir de una disolución del 25% etanol<sub>(aq)</sub> con respecto al tiempo de irradiación durante 24 h con el catalizador 0.5Pt/A50.

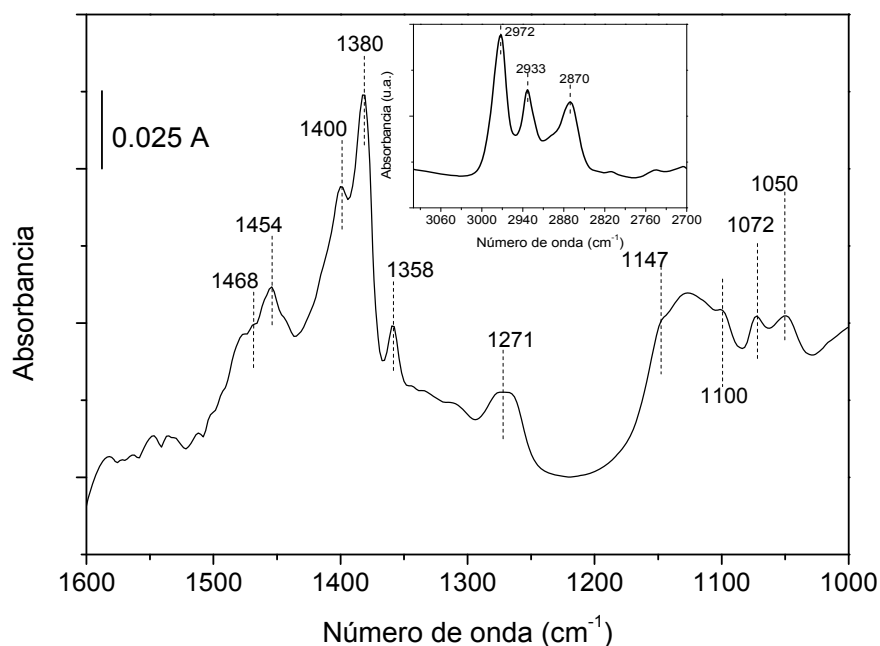
Al decrecimiento inicial de la velocidad de producción de H<sub>2</sub> le acompaña el aumento de la velocidad de formación de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, lo que parece indicar que la reacción que está teniendo lugar principalmente es la deshidrogenación de etanol hacia acetaldehído, y en menor extensión la subsecuente oxidación de acetaldehído. Entre las 2 y 8 horas de reacción aproximadamente, la velocidad de producción de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> es más o menos constante y la de H<sub>2</sub> continua disminuyendo pero con menor intensidad. En este intervalo de tiempo parece que la deshidrogenación del etanol ocurre en menor medida, y aumenta la extensión de la oxidación de acetaldehído hacia ácido acético y su posterior descomposición a CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> (reacciones 4.9 y 4.11). Es en ese punto, 8 h de reacción, cuando la velocidad de producción de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> disminuye más intensamente y aumenta con mayor importancia la de CO, lo que parece indicar que la concentración de acetaldehído es probablemente muy elevada y no sólo se está oxidando siguiendo las reacciones 4.9 y 4.11, sino que también se está

descomponiendo en CO y CH<sub>4</sub>, reacción 4.10. Tras 24 h de reacción se obtiene un total de 257 mmol de H<sub>2</sub> y se alcanza una conversión del 25.8% de etanol.

#### 4.3.4. Estudio de la fotoproducción de H<sub>2</sub> a partir de etanol/agua en fase gas sobre 0.3Pt/A50 por espectroscopia DRIFT *in situ*

Para aportar información más detallada acerca de la formación de especies residuales de superficie y poder analizar con más precisión los posibles caminos de reacción del proceso, se realizó un estudio DRIFT con irradiación *in situ* seguido por masas. Para ello se utilizó el equipo experimental tal y como se describe en el Capítulo 2, y el catalizador 0.3Pt/A50. Tras un tratamiento térmico inicial en la cámara DRIFT a 150 °C bajo corriente de He, el catalizador se puso en contacto durante 15 min con un flujo de He saturado de vapor etanol/agua obtenido por borbotado a 25 °C sobre una disolución previamente desaireada (relación molar en fase gas: 1/9.6 (mol/mol) etanol/agua). Tras la adsorción, se registró el espectro DRIFT inicial y seguidamente bajo flujo de He los correspondientes bajo condiciones de irradiación con el tiempo. Por espectrometría de masas se analizaron en continuo los fragmentos m/z: 31, 45, 46 y 29 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH), m/z: 29, 44, 15 y 14 (CH<sub>3</sub>CHO), m/z: 45, 60 y 15 (CH<sub>3</sub>COOH), m/z: 46, 45, 29 y 18 (HCOOH), m/z: 16, 15, 14 y 12 (CH<sub>4</sub>), m/z: 44, 28 y 16 (CO<sub>2</sub>), m/z: 28, 12 y 16 (CO) y m/z: 2 (H<sub>2</sub>). En la Figura 4.17 se muestra el espectro inicial registrado después de la adsorción de la mezcla etanol/agua en fase gas. Las bandas observadas en las regiones 1600-1000 cm<sup>-1</sup> y 3100-2700 cm<sup>-1</sup> pueden asignarse a la presencia de especies etanol y etóxido adsorbidas. En la Tabla 4.10 se compila la correspondiente asignación [28,29].





**Figura 4.17.** Espectro DRIFT entre 1600-1000 cm<sup>-1</sup> junto con ampliación entre 3100-2700 cm<sup>-1</sup> de adsorción inicial de la mezcla etanol/agua sobre 0.3Pt/A50.

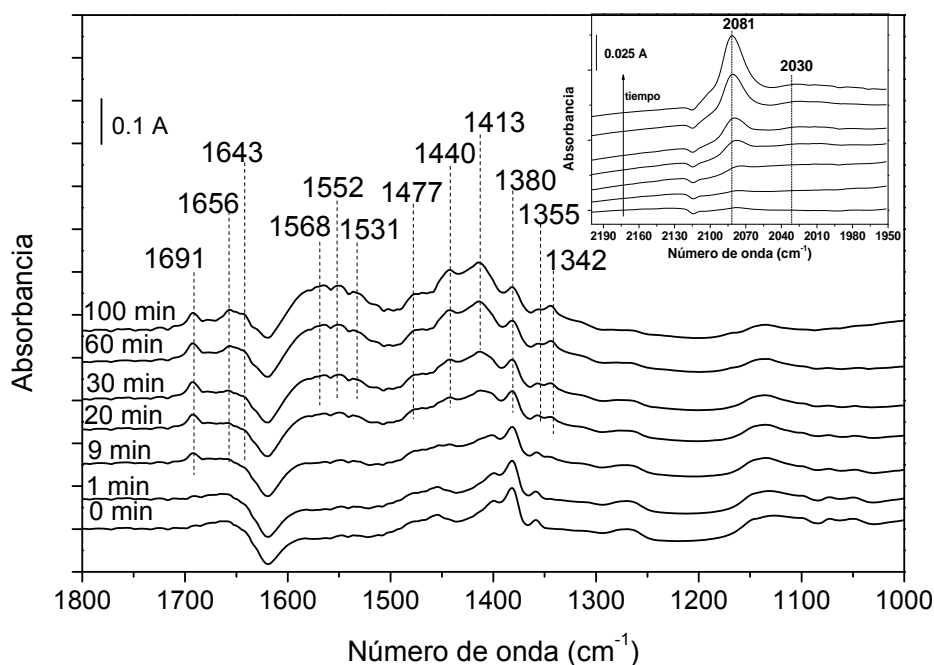
**Tabla 4.10.** Asignación de las vibraciones IR de etanol adsorbido sobre la superficie catalítica.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Vibración
1050	$\nu(\text{C-O})$ , etóxido bidentado y etanol
1072	$\nu(\text{C-C})$ , etóxido
1100	$\nu(\text{C-C})$ , etanol
1147	$\nu(\text{C-O})$ , etóxido monodentado
1271	$\delta(\text{O-H})$ , etanol
1358	CH <sub>2</sub> wag
1382	$\nu_s(\text{CH}_3)$ , etóxido
1400	$\delta_s(\text{CH}_3)$ , etanol
1454	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$ , etóxido
1468	$\delta(\text{CH}_2)$ , tijera etóxido
2870	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$ , etóxido y etanol
2933	$\nu_s(\text{CH}_2)$ , etóxido y etanol
2972	$\nu_s(\text{CH}_3)$ , etóxido y etanol

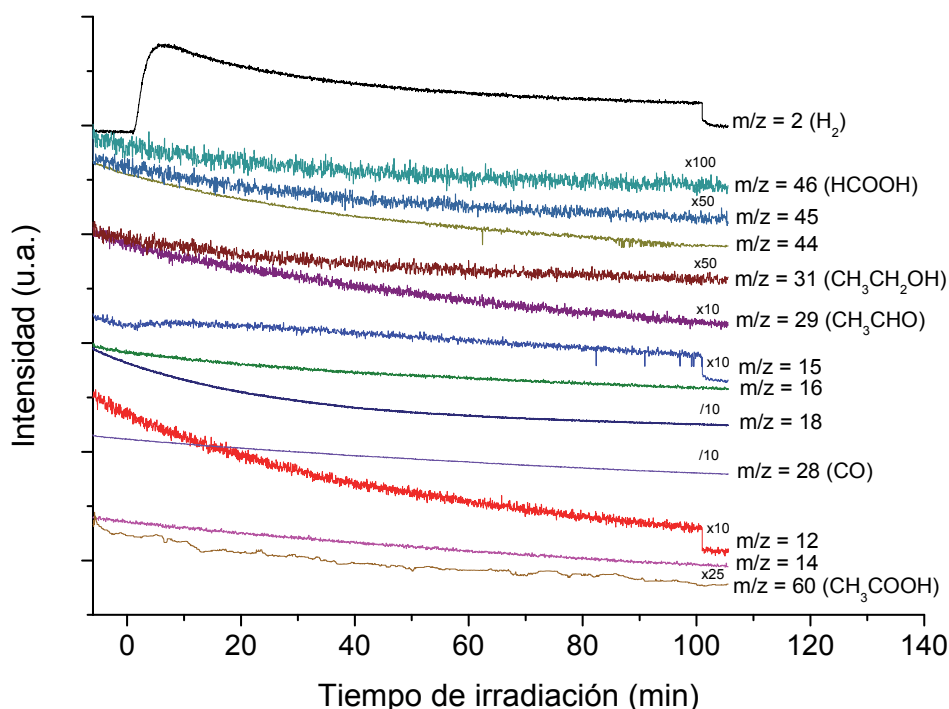
Es de señalar que tras la adsorción de la fase gas etanol/agua desaparecen las bandas de los grupos OH<sub>ais</sub> de la superficie del catalizador, al igual que lo observado anteriormente en los experimentos realizados sobre los soportes A50 y AR50 (Capítulo 3). La formación de las especies etóxido en el catalizador

0.3Pt/A50 podría proponerse al menos en parte mediante la interacción con los grupos OH<sub>ais</sub> del soporte también en este caso.

Por otra parte, la Figura 4.18 muestra la evolución de las especies en superficie desde el inicio (t= 0 min) y bajo irradiación hasta 100 min. Los espectros registrados se muestran en las regiones 1800-1000 cm<sup>-1</sup>, incluyendo una ampliación de la región 2200-1950 cm<sup>-1</sup>. En la Figura 4.19 se recogen los perfiles de los fragmentos de masas registrados en continuo durante el proceso, incluyendo los 5 min anteriores y posteriores a la irradiación de la superficie catalítica.



**Figura 4.18.** Espectros DRIFT de las especies generadas sobre la superficie catalítica bajo irradiación tras adsorción inicial de la mezcla etanol/agua sobre el catalizador 0.3Pt/A50, en la región 1800-1000 cm<sup>-1</sup> con inclusión entre 2200-1950 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 4.19.** Espectros de masas de las especies generadas durante el tiempo de irradiación tras la adsorción inicial de la mezcla etanol/agua sobre el catalizador 0.3Pt/A50.

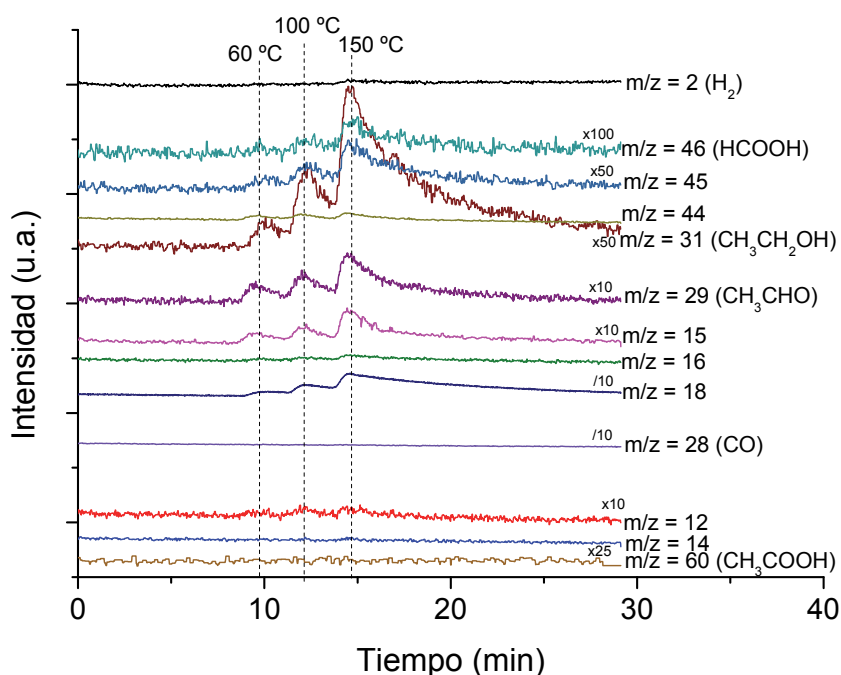
En primer lugar, cabe destacar que bajo las condiciones experimentales aquí utilizadas, como productos detectados en fase gas aparece principalmente H<sub>2</sub>. Por otra parte, el análisis de los espectros DRIFT en la región 1800-1000 cm<sup>-1</sup> (Figura 4.18) permite observar la evolución de las especies de superficie bajo condiciones de irradiación. A partir del minuto 9 de irradiación, a la vez que se produce una disminución de la intensidad de las bandas asociadas a etanol adsorbido, comienza a hacerse visible una a 1691 cm<sup>-1</sup>, que puede asociarse a la vibración  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de especies acetilo [30,31]. A partir de los 20 min de irradiación comienza a hacerse visible una banda a 2081 cm<sup>-1</sup> asociada a  $\nu(\text{CO})$  de CO coordinado sobre centros de Pt. Al mismo tiempo, comienzan a definirse más claramente bandas entre 1565-1535 cm<sup>-1</sup> y 1478-1343 cm<sup>-1</sup> asociadas a  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  respectivamente, de acetatos y formiatos adsorbidos sobre la superficie catalítica, probablemente bidentados o puente [28]. Entre los 30 y 60 minutos de iluminación comienza a hacerse visible una banda a 1656 cm<sup>-1</sup> que puede ser debida a la presencia de otras especies, como crotonaldehído [32–35].

En la Tabla 4.11 se reúnen las principales asignaciones a las diferentes especies propuestas en superficie observadas durante este proceso.

**Tabla 4.11.** Asignación de las bandas IR observadas en la Figura 4.10 A.

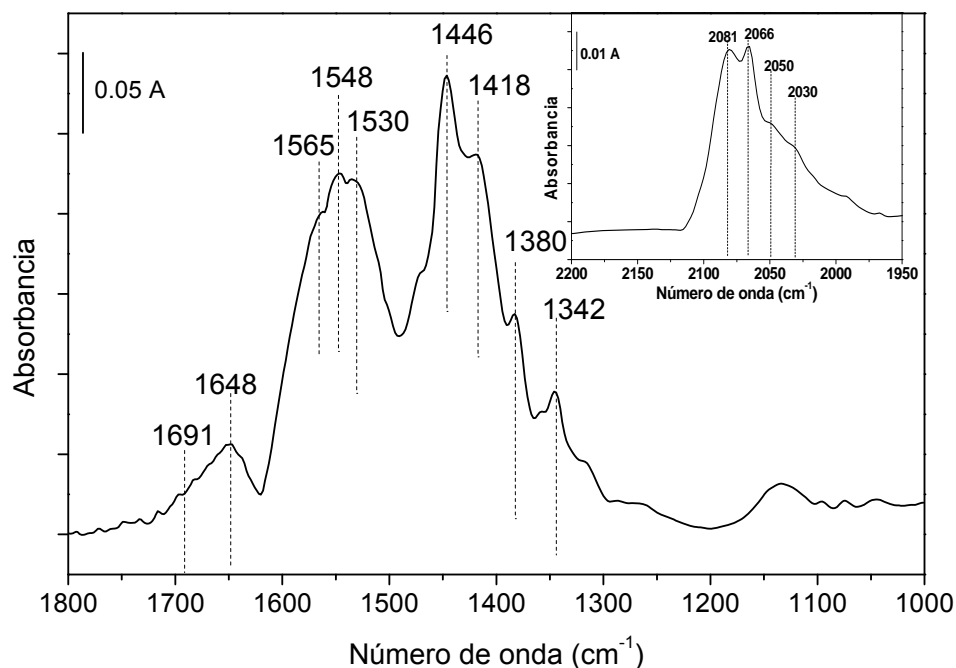
Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Vibración
1355	$\nu_s(\text{COO}), \text{HCOO}^-$
1380	$\delta(\text{C-H}), \text{HCOO}^-$ y $\delta_s(\text{CH}_3), \text{CH}_3\text{COO}^-$
1442	$\nu_s(\text{COO}), \text{CH}_3\text{COO}^-$
1478	$\nu_s(\text{COO}), \text{CH}_3\text{COO}^-$
1535	$\nu_{as}(\text{COO}), \text{CH}_3\text{COO}^-$
1550	$\nu_{as}(\text{COO}), \text{HCOO}^-$
1565	$\nu_{as}(\text{COO}), \text{CH}_3\text{COO}^-$
1656	$\nu(\text{C=O}), \text{crotonaldehído}$
1691	$\nu(\text{C=O}), \text{CH}_3\text{CHO}$

Tras 100 min de iluminación, la intensidad de las bandas debidas a las especies etóxido son mucho menores, mientras permanecen las bandas asociadas a especies formiato y acetato sobre la superficie catalítica. Al mismo tiempo, se observa también una nueva banda alrededor de 2030 cm<sup>-1</sup> asociada a especies de CO coordinadas en centros de Pt<sup>0</sup>. A su vez, se ha podido registrar una ligera recuperación de los grupos OH<sub>ais</sub> de superficie. En este momento, y ya sin iluminación, se ha aumentado la temperatura de la cámara de reacción hasta 150 °C en tres etapas (60 °C, 100 °C y 150 °C) bajo flujo de He, analizando en continuo por espectrometría de masas el efluente durante 30 min, Figura 4.20.



**Figura 4.20.** Espectro de masas correspondiente al tratamiento térmico hasta 150 °C bajo flujo de He durante 30 min.

Con este tratamiento térmico se desorbe principalmente etanol, HCOOH y CH<sub>3</sub>CHO, además de pequeñas cantidades de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. Después de prolongar el tratamiento térmico a 150 °C bajo He durante 12 h más, se registraron los espectros que aparecen en la Figura 4.21. La observación de bandas relacionadas con la presencia en superficie de especies acetato y formiato así como las correspondientes a diferentes especies de CO adsorbido sobre diferentes centros de Pt, indicaría que éstas son estables térmicamente al menos hasta 150 °C.



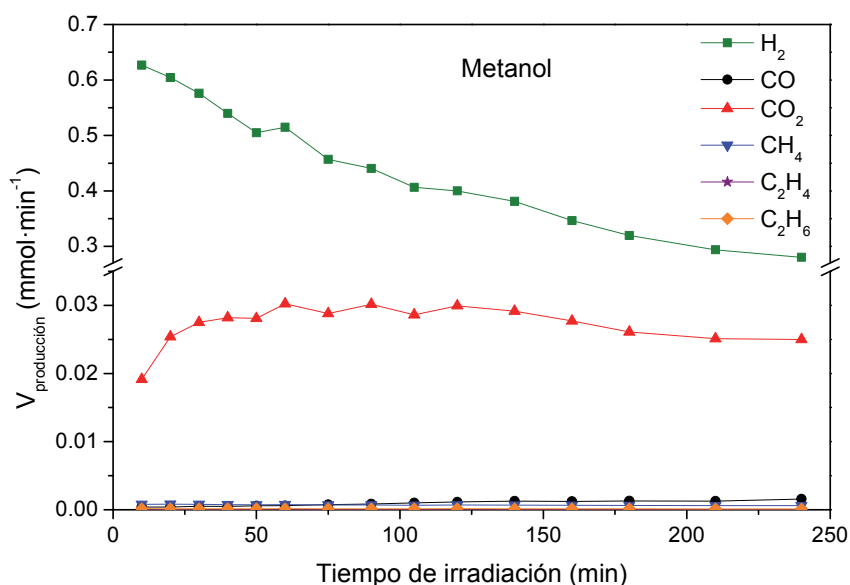
**Figura 4.21.** Espectros DRIFT entre 1800-1000  $\text{cm}^{-1}$  junto con inserción entre 2200-1950  $\text{cm}^{-1}$  del catalizador 0.3Pt/A50 tras tratamiento térmico 12 h a 150  $^{\circ}\text{C}$  bajo flujo de He después de irradiación (100 min) en la cámara de reacción DRIFT.

El espectro registrado en la región  $\nu(\text{CO})$  muestra una banda ancha y asimétrica que se extiende hasta 2000  $\text{cm}^{-1}$ , con dos máximos relativos a 2081  $\text{cm}^{-1}$  y 2066  $\text{cm}^{-1}$  y un hombro centrado entre 2050-2030  $\text{cm}^{-1}$ . Es de resaltar que el espectro en la región  $\nu(\text{CO})$  registrado bajo condiciones de irradiación *in situ* está en muy buen acuerdo con los discutidos previamente obtenidos en los estudios DRIFT usando CO como molécula sonda para el catalizador 0.5Pt/A50 post-reacción y reducido. La ausencia de bandas  $\nu(\text{CO})$  por encima de 2100  $\text{cm}^{-1}$ , también en este caso, parece indicar la ausencia de especies  $\text{PtO}_x$ , confirmando su reducción bajo condiciones de irradiación. Por otra parte, el perfil de las bandas obtenidas difiere claramente sólo en la intensidad de la banda centrada a 2081  $\text{cm}^{-1}$  respecto a aquellas observadas previamente en los estudios arriba indicados (Figuras 4.10 y 4.12). Como se discutió, una banda  $\nu(\text{CO})$  en esta posición puede ser atribuida a la coordinación de CO en centros de  $\text{Pt}^0$  situados en la superficie de terrazas (111). En el transcurso de la reacción, la disponibilidad de este tipo de centros podría ir disminuyendo, por cambios estructurales o más probablemente por su progresivo recubrimiento por los productos intermedios de reacción, contribuyendo a la desactivación del catalizador en la fotoproducción de  $\text{H}_2$ .

#### 4.4. Transformación fotocatalítica de disoluciones acuosas de metanol, etilenglicol, 1-propanol y glicerol con 0.5Pt/A50

Con el fin de estudiar la influencia de la estructura molecular en la producción fotocatalítica de H<sub>2</sub>, a continuación se presentan una serie de ensayos preliminares de transformación fotocatalítica de alcoholes de diferente longitud de cadena (de C1 a C3) y número de grupos –OH (1, 2 o 3 grupos –OH). Estos ensayos se han llevado a cabo con el catalizador 0.5Pt/A50 bajo las mismas condiciones experimentales utilizadas en los ensayos con las disoluciones de etanol; en estos experimentos solo se analizaron los productos formados en fase gas.

En la Figura 4.22 se muestra la variación de las velocidades de formación de los productos en fase gas formados durante la reacción con la disolución del 25% metanol<sub>(aq)</sub>.



**Figura 4.22.** Velocidades de producción de H<sub>2</sub> (■), CO (●), CO<sub>2</sub> (▲), CH<sub>4</sub> (▼), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (★) y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (◆) a partir de una disolución del 25% metanol<sub>(aq)</sub> en función del tiempo de irradiación, 4 h, con el catalizador 0.5Pt/A50.

El perfil de producción de H<sub>2</sub> a partir de la disolución del 25% metanol<sub>(aq)</sub> es muy similar al obtenido con la del 25% etanol<sub>(aq)</sub> durante 4 h de reacción. Aunque para el alcohol más ligero la velocidad de producción de H<sub>2</sub> inicial es ligeramente mayor. Tras 4 h de reacción las cantidades totales de H<sub>2</sub> formadas son muy similares con ambos alcoholes, Tabla 4.12 y Tabla 4.4. Además de H<sub>2</sub>,

con la disolución de metanol solamente se observan en fase gas pequeñas cantidades de CO<sub>2</sub>. Estos resultados indicarían que el fotoreformado de metanol podría tener lugar en muy poca extensión:

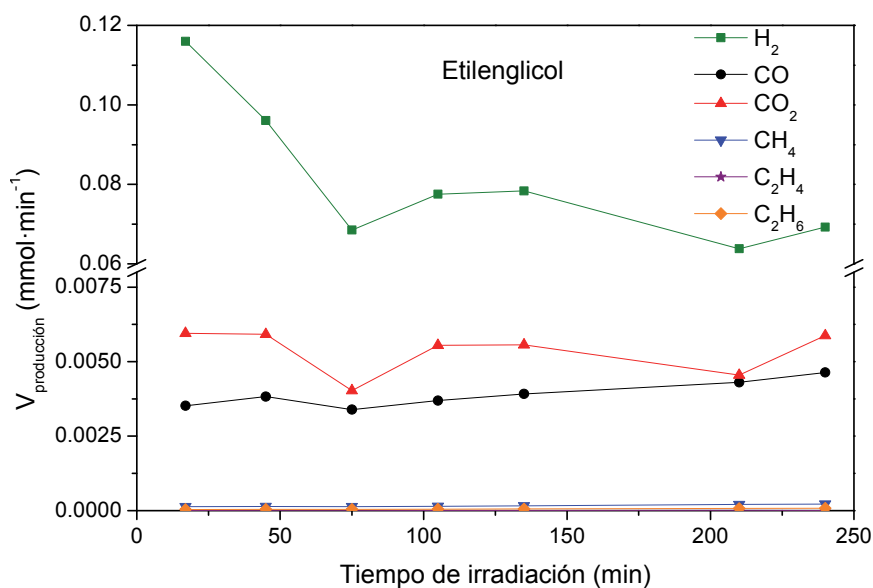


Probablemente se estén formando en mayor grado productos intermedios como el formaldehído y/o ácido fórmico.

**Tabla 4.12.** Productos totales (mmol) formados durante reacciones de 4 h de duración en disoluciones del 25% (v/v) de metanol<sub>(aq)</sub>, etilenglicol<sub>(aq)</sub>, 1-propanol<sub>(aq)</sub> y glicerol<sub>(aq)</sub>, con el catalizador 0.5Pt/A50.

Productos (mmol)	MeOH	Etilenglicol	1-Propanol	Glicerol
H <sub>2</sub>	100.4	17.5	17.7	18.2
CO	0.3	0.9	2.3	2.3
CO <sub>2</sub>	6.9	1.2	1.2	2.1
CH <sub>4</sub>	0.2	0.0	0.0	0.0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.0	0.0	2.9	0.0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.0	0.0	0.2	0.0

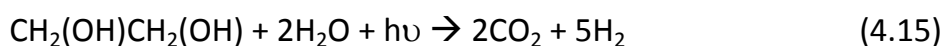
En la Figura 4.23 se muestran los perfiles de producción de los productos formados en fase gas a partir de una disolución del 25% etilenglicol<sub>(aq)</sub>.



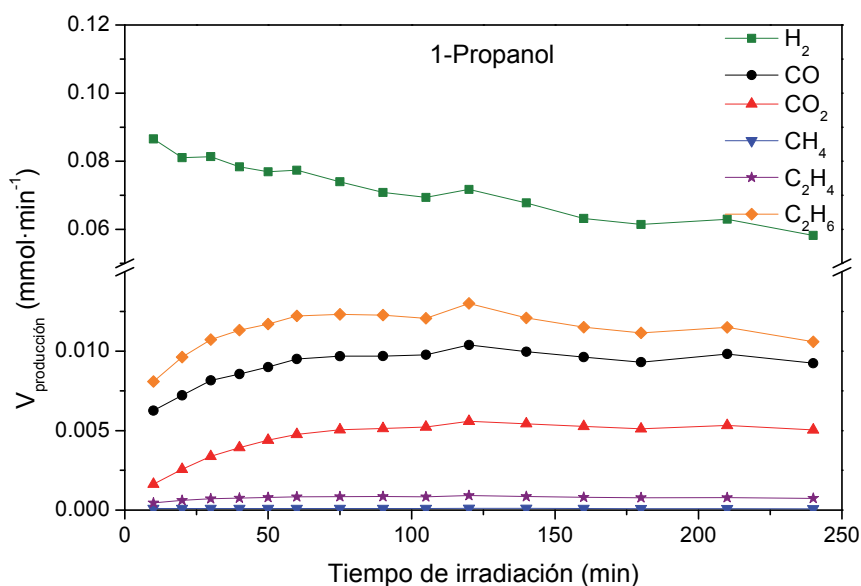
**Figura 4.23.** Velocidades de producción de H<sub>2</sub> (■), CO (●), CO<sub>2</sub> (▲), CH<sub>4</sub> (▼), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (★) y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (◆) a partir de una disolución del 25% etilenglicol<sub>(aq)</sub> en función del tiempo de irradiación, 4 h, con el catalizador 0.5Pt/A50.



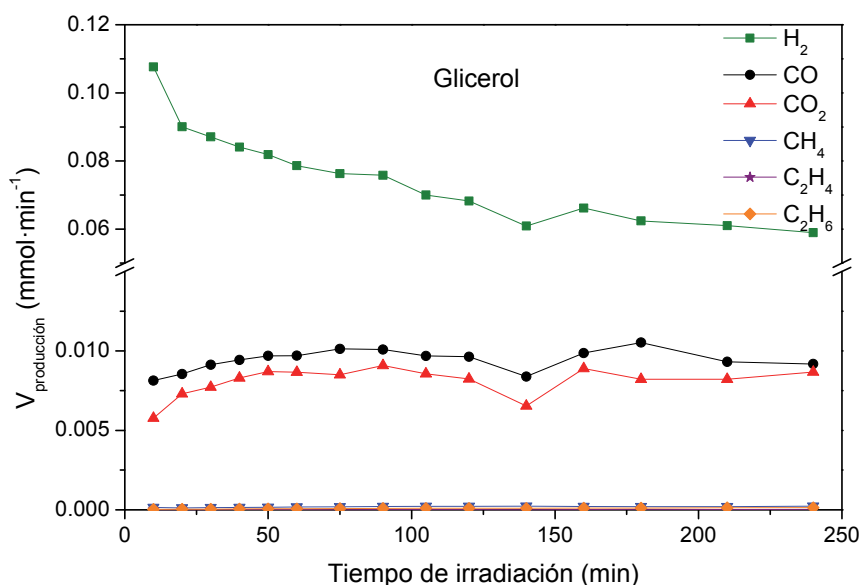
Cuando se parte de una disolución del 25% etilenglicol<sub>(aq)</sub> como sustrato inicial, la velocidad de producción de H<sub>2</sub> es mucho menor en comparación a la obtenida con etanol<sub>(aq)</sub> y metanol<sub>(aq)</sub>, aunque ésta se mantiene ligeramente más constante con el tiempo irradiación. Además de H<sub>2</sub> se forman pequeñas cantidades de CO y CO<sub>2</sub>, la relación H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> obtenida indica que el reformado fotocatalítico de la disolución etilenglicol<sub>(aq)</sub> no se está llevando a cabo en su total extensión:



En las Figuras 4.24 y 4.25 se muestran los perfiles de producción de los productos formados en fase gas a partir de disoluciones del 25% de 1-propanol<sub>(aq)</sub> y glicerol<sub>(aq)</sub> respectivamente.



**Figura 4.24.** Velocidades de producción de H<sub>2</sub> (■), CO (●), CO<sub>2</sub> (▲), CH<sub>4</sub> (▼), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (★) y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (◆) a partir de una disolución del 25% 1-propanol<sub>(aq)</sub> en función del tiempo de irradiación, 4 h, con el catalizador 0.5Pt/A50.



**Figura 4.25.** Velocidades de producción de H<sub>2</sub> (■), CO (●), CO<sub>2</sub> (▲), CH<sub>4</sub> (▼), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (★) y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (◆) a partir de una disolución del 25% glicerol<sub>(aq)</sub> en función del tiempo de irradiación, 4 h, con el catalizador 0.5Pt/A50.

Los perfiles de producción de H<sub>2</sub> a partir de disoluciones de 1-propanol<sub>(aq)</sub> y glicerol<sub>(aq)</sub> son muy similares a los obtenidos con la disolución de etilenglicol<sub>(aq)</sub>. La producción total de H<sub>2</sub> obtenida con estos tres alcoholes es muy similar entre ellos, y a la vez alrededor de una quinta parte del total obtenido con los dos alcoholes más ligeros: metanol y etanol. Es de destacar que a partir de la disolución de 1-propanol<sub>(aq)</sub> se obtiene además de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>; pero cuando se parte de glicerol<sub>(aq)</sub> se obtiene únicamente CO y CO<sub>2</sub> junto con H<sub>2</sub>. Estos resultados muestran que los alcoholes con grupos alquilo junto al carbono que contiene el grupo -OH, tienen tendencia a producir hidrocarburos, cuya formación se ve inhibida en el caso de alcoholes como etilenglicol y glicerol [36].

La relación molar entre el H<sub>2</sub> total producido y la cantidad inicial de sustrato sigue la tendencia: etanol<sub>(aq)</sub>, 100 > metanol<sub>(aq)</sub>, 65 > glicerol<sub>(aq)</sub> = 1 propanol<sub>(aq)</sub>, 21 > etilenglicol<sub>(aq)</sub>, 13. La diferente velocidad con la que se produce H<sub>2</sub> con los distintos alcoholes estudiados en este trabajo podría estar relacionada con la movilidad de la molécula sustrato, que es dependiente del tamaño de ésta; la poca movilidad de los alcoholes más pesados podría suponer una obstaculización para el consumo de los h<sup>+</sup> generados y por lo tanto se facilitaría la recombinación h<sup>+</sup>/e<sup>-</sup> [37,38].

#### **4.5. Epítome**

La producción fotocatalítica de H<sub>2</sub> a partir de disoluciones etanol/agua empleando catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub> está influenciada por las características estructurales y morfológicas del catalizador; los catalizadores que presentan una menor área superficial pero un mayor tamaño de poro (0.3-0.5Pt/A50, 0.5Pt/AR50 y 0.5Pt/AR50-B) presentan un mejor comportamiento catalítico en cuanto a la producción de H<sub>2</sub> en comparación a los de mayor área superficial pero menor tamaño de poro (0.4Pt/A100 y 0.5Pt/AR100). De entre los catalizadores con menor área, el compuesto únicamente por la fase cristalina anatasa y con un mayor contenido en peso de Pt, 0.5Pt/A50, es el que mayor cantidad de H<sub>2</sub> produce tras 4 h de reacción, con una velocidad media de producción de H<sub>2</sub> de 51.5 mmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> y una eficiencia cuántica aparente ( $\Phi_{H_2}$ ) de 5.14%. Réplicas de este catalizador con menor contenido en peso de Pt (0.3 y 0.4Pt/A50) presentan una mayor velocidad de producción inicial de H<sub>2</sub>, lo que se asocia a la mayor dispersión de Pt en superficie, pero también experimentan una mayor desactivación que 0.5Pt/A50.

En todos los casos se obtiene relaciones H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> altas (H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 18-32), lo que indica que el proceso de reformado se produce en poca extensión. Los principales productos de reacción de reformado encontrados en fase líquida son acetaldehído, 2,3-butanodiol y ácido acético. Se ha encontrado una relación entre el tamaño de poro de los catalizadores y la producción de 2,3-butanodiol, que se ve favorecida en los catalizadores que presentan un menor tamaño de poro.

En una primera etapa el etanol se transforma en acetaldehído e H<sub>2</sub>. Posteriormente, parte del acetaldehído da lugar a la formación de ácido acético, que tiene tendencia a descomponer en CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. También se observa la aparición de CO y CH<sub>4</sub> por descomposición del acetaldehído. La formación de 2,3-butanodiol tendría lugar por acoplamiento de dos radicales  $\alpha$ -hidroxietil que se ve favorecida los catalizadores con poros de menor tamaño.

Por otra parte, la transformación fotocatalítica de disoluciones de acetaldehído comporta la formación de etanol, así mismo, además de etanol se

obtiene acetaldehído cuando se lleva a cabo la transformación fotocatalítica de disoluciones de 2,3-butanodiol.

Durante la reacción fotocatalítica se produce la reducción de las especies de Pt superficiales, así como una disminución de la relación Pt/Ti en superficie y la formación de especies carboxilato que permanecen ancladas en la superficie del catalizador post-reacción. Estas especies son más fácilmente eliminables de la superficie de 0.5Pt/A50 que del resto de catalizadores. Los compuestos formados durante la transformación fotocatalítica de disoluciones acuosas de etanol, que quedan en disolución, podrían competir con el etanol por los centros activos del catalizador, contribuyendo a la desactivación del mismo.

#### 4.6. Bibliografía

- [1] S. Kelly, F.H. Pollak, M. Tomkiewicz, *J. Phys. Chem. B* 5647 (1997) 2730–2734.
- [2] B.K. Vijayan, N.M. Dimitrijevic, J. Wu, K.A. Gray, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 21262–21269.
- [3] H. Zhang, G. Chen, D.W. Bahnemann, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 5089–5121.
- [4] L.K. Ono, J.R. Croy, H. Heinrich, B.R. Cuenya, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 16856–16866.
- [5] G. Liu, J. Pan, L. Yin, J.T. Irvine, F. Li, J. Tan, P. Wormald, H.M. Cheng, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 3233–3238.
- [6] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* 48 (2003) 53–229.
- [7] G.R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 89 (1995) 177–189.
- [8] M. Murdoch, G.I.N. Waterhouse, M.A. Nadeem, J.B. Metson, M.A. Keane, R.F. Howe, J. Llorca, H. Idriss, *Nat. Chem.* 3 (2011) 489–492.
- [9] M.A. Nadeem, M. Murdoch, G.I.N. Waterhouse, J.B. Metson, M.A. Keane, J. Llorca, H. Idriss, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 216 (2010) 250–255.
- [10] N. Strataki, V. Bekiari, D.I. Kondarides, P. Lianos, *Appl. Catal. B Environ.* 77 (2007) 184–189.
- [11] A. V. Puga, A. Forneli, H. García, A. Corma, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 241–248.

- [12] M.P. Languer, F.R. Scheffer, A.F. Feil, D.L. Baptista, P. Migowski, G.J. Machado, D.P. De Moraes, J. Dupont, S.R. Teixeira, D.E. Weibel, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 14440–14450.
- [13] X. Chen, S. Shen, L. Guo, S.S. Mao, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6503–6570.
- [14] H. Lu, J. Zhao, L. Li, L. Gong, J. Zheng, L. Zhang, Z. Wang, J. Zhang, Z. Zhu, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3384–3388.
- [15] J. Wang, P. Yang, B. Cao, J. Zhao, Z. Zhu, *Appl. Surf. Sci.* 325 (2015) 86–90.
- [16] M.S. Suliman Mohamed, Master Thesis Nanoscience and Nanotechnology UB: “Developing of TiO<sub>2</sub> Photocatalysts for the Valorization of Biomass Derived Resources,” Barcelona, 2015.
- [17] B. Hauchecorne, D. Terrens, S. Verbruggen, J.A. Martens, H. Van Langenhove, K. Demeestere, S. Lenaerts, *Appl. Catal. B Environ.* 106 (2011) 630–638.
- [18] B.I. Stefanov, Z. Topalian, C.G. Granqvist, L. Österlund, *J. Mol. Catal. A Chem.* 381 (2014) 77–88.
- [19] W.-C. Wu, C.-C. Chuang, J.-L. Lin, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 8719–8724.
- [20] F. Coloma, J.M. Coronado, C.H. Rochester, J.A. Anderson, *Catal. Letters* 51 (1998) 155–162.
- [21] J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, J.A. Anderson, *J. Catal.* 223 (2004) 179–190.
- [22] J. Ruiz-Martínez, A. Sepúlveda-Escribano, J.A. Anderson, F. Rodríguez-Reinoso, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 917–920.
- [23] J.A. Anderson, *Catal. Letters* 13 (1992) 363–369.
- [24] K. Tanaka, J.M. White, *J. Catal.* 94 (1983) 81–94.
- [25] M. Sauer, D. Ollis, *J. Catal.* 582 (1996) 570–582.
- [26] E. Piera, J. Ayllón, X. Doménech, J. Peral, *Catal. Today* 76 (2002) 259–270.
- [27] P. Panagiotopoulou, E.E. Karamerou, D.I. Kondarides, *Catal. Today* 209 (2013) 91–98.
- [28] J.M. Coronado, S. Kataoka, I. Tejedor-Tejedor, M.A. Anderson, *J. Catal.* 219 (2003) 219–230.
- [29] Z. Yu, S.S.C. Chuang, *J. Catal.* 246 (2007) 118–126.
- [30] J. Llorca, N. Homs, P. Ramírez de la Piscina, *J. Catal.* 227 (2004) 556–560.
- [31] W. Rachmady, M.A. Vannice, *J. Catal.* 207 (2002) 317–330.

- [32] M. Singh, N. Zhou, D.K. Paul, K.J. Klabunde, *J. Catal.* 260 (2008) 371–379.
- [33] A.M. Nadeem, G.I.N. Waterhouse, H. Idriss, *Catal. Today* 182 (2012) 16–24.
- [34] J.C. De Jesús, F. Zaera, *Surf. Sci.* 430 (1999) 99–115.
- [35] V. V. Ordonsky, V.L. Sushkevich, I.I. Ivanova, *J. Mol. Catal. A Chem.* 333 (2010) 85–93.
- [36] S. Sato, J. White, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7206–7210.
- [37] M. Zalas, M. Laniecki, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 89 (2005) 287–296.
- [38] A. Patsoura, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Catal. Today* 124 (2007) 94–102.

**5. CATALIZADORES Pt-M/TiO<sub>2</sub> PARA LA PRODUCCIÓN  
FOTOCATALÍTICA DE H<sub>2</sub> A PARTIR DE DISOLUCIONES ETANOL<sub>(aq)</sub>**





En este capítulo se presenta la preparación de catalizadores Pt-M/A50 (M= Cu, Co, Fe, Ru, Sn, In, V, Ce y Ga) y su caracterización de manera general mediante DRX, UV-vis DRS y fisisorción de N<sub>2</sub>. Seguidamente se presenta en diferentes bloques de catalizadores su caracterización por XPS y TPR-H<sub>2</sub> y los resultados de su comportamiento catalítico en ensayos de fotoproducción de H<sub>2</sub> a partir de disoluciones del 25% etanol<sub>(aq)</sub> (v/v), donde se presta especial atención a la influencia de M en el comportamiento fotocatalítico en comparación con 0.5Pt/A50. Por último se muestran los resultados de caracterización de los catalizadores post-reacción mediante XPS.

Los catalizadores Pt-Ga/A50 se estudian más detalladamente por su mejor comportamiento fotocatalítico en términos de estabilidad en comparación con resto de catalizadores Pt-M/A50. Los catalizadores calcinados se han caracterizado por microscopia SEM y adsorción de CO seguida por espectroscopia DRIFT, y por quimisorción de CO sobre los catalizadores reducidos. Además, los catalizadores post-reacción se han caracterizado por espectroscopia DRIFT y análisis termogravimétrico.

Finalmente se presentan las principales conclusiones obtenidas de los diferentes estudios realizados.

### 5.1. Preparación y caracterización de los catalizadores Pt-M/A50

Se prepararon una serie de catalizadores Pt-M/A50 empleando dos lotes distintos de A50 de Sigma Aldrich. Ambos TiO<sub>2</sub> tienen estructura cristalina 100% anatasa, igual energía de la banda prohibida (3.23 eV) y unas características morfológicas y texturales muy similares; sólo difieren ligeramente en su área superficial y estructura porosa (A50 lote 1:  $S_{\text{BET}} = 60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $V_{\text{poro}} = 0.31 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  y  $D_{\text{poro}} = 29 \text{ nm}$ ; A50 lote 2:  $S_{\text{BET}} = 45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $V_{\text{poro}} = 0.30 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  y  $D_{\text{poro}} = 24 \text{ nm}$ ) (Figura III.1 del Anexo III). Los catalizadores se denominan como xPt-yM/A50, (siendo x e y el contenido aproximado en peso de Pt y M respectivamente, en %). Los catalizadores Pt-Fe/A50, Pt-Ru/A50, Pt-In/A50 y Pt-Ga/A50 fueron preparados por Mireia Broch Gösser, y los Pt-Sn/A50, Pt-V/A50 y Pt-Ce/A50 por Callum J. McRitchie, quienes también colaboraron en su caracterización como proyectos de sus respectivos trabajos de grado y máster [1,2]. Ambos trabajos se realizaron en el marco de esta tesis doctoral.

Los catalizadores Pt-M/A50 y M/A50 (M = Cu, Co, Fe, Ru, Sn (Pt-Sn/A50<sub>(ii)</sub>), In, V, Ce y Ga) se prepararon por impregnación por humedad incipiente, impregnando en una primera etapa M y en la segunda Pt, ambos a partir de las disoluciones acuosas de sus precursores. Tras la primera etapa de impregnación, los catalizadores basados en Cu y Co se secaron durante 1 h a 70 °C y calcinaron en aire a 400 °C durante 4 h; el resto de catalizadores se secaron a 80 °C durante 2 h y calcinaron a 400 °C durante 30 min. Tras la calcinación, los catalizadores se molturaron con un mortero de ágata hasta obtener la apariencia de un polvo homogéneo finamente dividido y, a excepción de Cu/A50 y Co/A50, se sometieron a una segunda etapa de impregnación de Pt. Por último se calcinaron en aire a 400 °C durante 4 h y molturaron de nuevo. En la Tabla 5.1 aparecen los precursores metálicos y el lote de A50 empleados para preparar cada catalizador.

**Tabla 5.1.** Precursores de M y Pt y lote de A50 empleados en la preparación de los catalizadores Pt-M/A50 y M/A50.

<b>Catalizador</b>	<b>Precursor de M</b>	<b>Precursor de Pt</b>	<b>Lote A50</b>
<b>Pt-Co/A50</b>	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1
<b>Co/A50</b>	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	-	1
<b>Pt-Cu/A50</b>	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1
<b>Cu/A50</b>	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	-	1
<b>Pt-Fe/A50</b>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2
<b>Pt-Ru/A50</b>	RuCl <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2
<b>Pt-Sn/A50<sub>(i)</sub></b>	SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1
<b>Pt-Sn/A50<sub>(c)</sub></b>	SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2
<b>Pt-K-Sn/A50<sub>(c)</sub></b>	SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	2
<b>Pt-Sn/A50<sub>(a)</sub></b>	SnCl <sub>2</sub>	cis-[PtCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	2
<b>Pt-V/A50</b>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2
<b>Pt-Ce/A50</b>	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2
<b>Pt-In/A50</b>	In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2
<b>Pt-Ga/A50</b>	Ga(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2

Pt-Sn/A50<sub>(c)</sub> y Pt-K-Sn/A50<sub>(c)</sub> se prepararon mediante impregnación por humedad incipiente en una única etapa (co-impregnación de Pt y Sn), secado a 80 °C durante 2 h y calcinado en aire a 400 °C durante 4 h. Los catalizadores Sn-Pt/A50<sub>(a)</sub> se prepararon bajo atmósfera controlada de Ar a partir de SnCl<sub>2</sub> y cis-[PtCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] siguiendo un método desarrollado en nuestro grupo que permite obtener la aleación PtSn [3–5]. Para ello, la cantidad deseada del precursor de Pt disuelta en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se añadió a través de una jeringa al interior de un tubo Schlenk que contenía el soporte A50 tratado previamente en vacío a 200 °C durante 16 h; la suspensión se agitó vigorosamente durante 3 h y se eliminó el disolvente bajo vacío; posteriormente el sólido se trató a 100 °C bajo vacío toda la noche. La impregnación de Sn se llevó a cabo siguiendo un procedimiento similar añadiendo la cantidad deseada de precursor de Sn disuelta en acetona. Finalmente, la muestra se redujo durante 16 h a 400 °C bajo una corriente de H<sub>2</sub>, y se obtuvo el catalizador Pt-Sn/A50<sub>(a)red</sub>. Pt-Sn/A50<sub>(a)oxd</sub> se obtuvo por oxidación de Pt-Sn/A50<sub>(a)red</sub> en corriente de aire a 400 °C durante 1 h.

En la Tabla 5.2 aparecen todos los catalizadores Pt-M/A50 preparados junto con algunas de sus características. Debido a la similitud entre los catalizadores Pt-M/A50 y Pt/A50, parte de los resultados de caracterización de los primeros se presentan de manera resumida.

En el Anexo III, Figuras III.2-5, se presentan las isoterms de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> (Figura II.2A y Figura II.3A), distribución de tamaño de poro (Figura III.2B y Figura III.3B), difractogramas de rayos X (Figura III.4), y la representación de Tauc para el cálculo de la energía de la banda prohibida por UV-vis DRS (Figura III.5).

**Tabla 5.2.** Características de los catalizadores Pt-M/A50 y M/A50 estudiados. Contenido de Pt y M en peso determinado por ICP; área superficial BET ( $A_{BET}$ ); volumen de poro ( $V_{poro}$ ); diámetro medio de poro ( $D_{poro}$ ) y ancho de la banda prohibida a partir de UV-vis DRS.

Catalizador	%Pt	%M	$A_{BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$V_{poro}$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	$D_{poro}$ (nm)	Energía banda prohibida (eV)
<b>0.5Pt-2Co/A50</b>	0.49	2.14	60	0.30	28	2.80
<b>0.5Pt-0.4Co/A50</b>	0.47	0.39	58	0.31	20	3.14
<b>0.2Pt-0.3Co/A50</b>	0.24	0.26	56	0.28	20	3.13
<b>2Co/A50</b>	-	1.99	55	0.29	28	2.74
<b>0.6Pt-2Cu/A50</b>	0.61	2.18	52	0.26	20	2.96
<b>2Cu/A50</b>	-	1.69	55	0.29	29	3.07
<b>0.5Pt-1Fe/A50</b>	0.48	0.75	45	0.24	22	2.96
<b>0.5Pt-0.3Ru/A50</b>	0.46	0.29	46	0.26	23	3.01
<b>0.4Pt-3Sn/A50<sub>(i)</sub></b>	0.40	2.91	54	0.27	17	3.16
<b>0.5Pt-2Sn/A50<sub>(i)</sub></b>	0.45	1.52	46	0.28	23	3.16
<b>0.4Pt-2Sn/A50<sub>(c)</sub></b>	0.41	1.56	47	0.29	23	3.14
<b>0.4Pt-K-2Sn/A50<sub>(c)</sub>*</b>	0.38	1.65	46	0.27	23	3.20
<b>0.5Pt-2Sn/A50<sub>(a)oxd</sub></b>	0.48	1.98	42	0.28	25	3.15
<b>0.5Pt-2Sn/A50<sub>(a)red</sub></b>	0.48	1.98	41	0.29	26	3.14
<b>0.4Pt-1.5V/A50</b>	0.41	1.30	45	0.28	23	3.14
<b>0.4Pt-1V/A50</b>	0.43	0.75	45	0.29	23	3.10
<b>0.4Pt-3Ce/A50</b>	0.40	3.41	43	0.27	39	3.06
<b>0.4Pt-1.5In/A50</b>	0.44	1.43	46	0.23	23	3.13
<b>0.5Pt-1In/A50</b>	0.49	1.14	46	0.24	24	3.15
<b>0.5Pt-0.2Ga/A50</b>	0.51	0.19	46	0.24	23	3.14
<b>0.5Pt-0.6Ga/A50</b>	0.47	0.61	46	0.24	23	3.15
<b>0.5Pt-1Ga/A50</b>	0.45	1.26	45	0.24	23	3.15

\*0.14% en peso de K.

Al igual que lo observado con los catalizadores Pt/A50, el  $A_{\text{BET}}$  de los catalizadores Pt-M/A50 y M/A50 disminuye ligeramente con respecto al soporte A50. En todos los casos los catalizadores presentan una isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> tipo IV, asociada a sólidos mesoporosos, con un ciclo de histéresis tipo H1 y un  $D_{\text{poro}}$  promedio entre 20-39 nm.

En cuanto a la composición cristalina de los catalizadores preparados, en todos los casos se observan únicamente picos de difracción propios de la fase cristalina anatasa (JCPDS 00-021-1272). El tamaño de cristalito de la mencionada fase determinado por la ecuación de Scherrer se encuentra entre 22-27 nm.

Al igual que lo observado en los sistemas Pt/TiO<sub>2</sub> descritos en el Capítulo 4, la energía de la banda prohibida de todos los catalizadores disminuye ligeramente con respecto a A50 (3.23 eV).

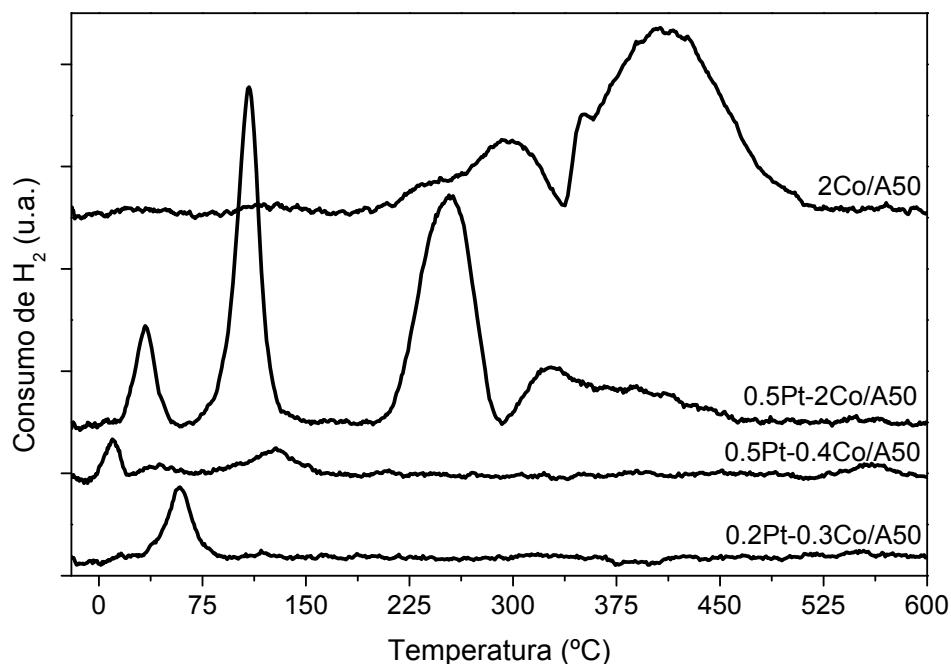
A continuación se presenta por bloques los restantes resultados de caracterización así como el comportamiento fotocatalítico de los catalizadores preparados.

## **5.2. Catalizadores Pt-Co/A50**

Se han realizado varios estudios de evolución fotocatalítica de O<sub>2</sub> a partir de agua empleando Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> como fotocatalizador o co-catalizador [6–8]. La posición relativa de las bandas de conducción y valencia de este óxido hacen que sea sensible a la luz visible (energía de la banda prohibida alrededor de 2.1 eV), por lo que su combinación con un TiO<sub>2</sub> podría disminuir la energía de la banda prohibida y mejorar las propiedades de absorción de luz visible del catalizador resultante. Por otro lado, también se conoce que el Co presenta un buen comportamiento catalítico para la producción de H<sub>2</sub> en reacciones de reformado térmico de varios alcoholes [9–12]. En este sentido, los catalizadores Pt-Co/TiO<sub>2</sub> se prepararon para evaluar el posible efecto positivo del Co tanto en el soporte como en la fase metálica en ensayos fotocatalíticos.

La reducibilidad de los catalizadores se ha estudiado mediante experimentos de TPR-H<sub>2</sub>. El perfil del consumo de H<sub>2</sub> con respecto a la temperatura para los diferentes

catalizadores preparados con Co se representa en la Figura 5.1, y en la Tabla 5.3 se recogen las temperaturas correspondientes a los máximos de los picos de reducción así como el consumo de H<sub>2</sub> y la cantidad de Pt y Co de la muestra durante el experimento.



**Figura 5.1.** Representación del consumo de H<sub>2</sub> con respecto a la temperatura para los catalizadores Pt-Co/A50 y 2Co/A50 calcinados.

**Tabla 5.3.** Máximos de temperatura de reducción, consumo de H<sub>2</sub> y contenido de Pt y de Co en los experimentos TPR de los catalizadores Pt-Co/A50 y 2Co/A50.

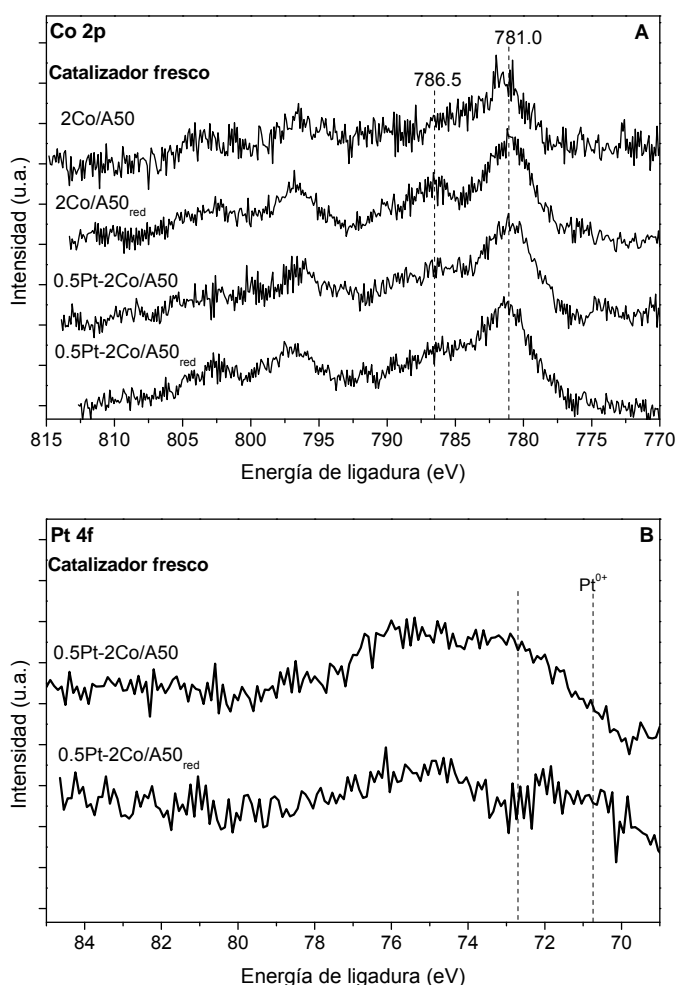
Catalizador	T <sub>max</sub> (°C)	mol H <sub>2</sub> (TPR)	mol Pt	mol Co
<b>2Co/A50</b>	299; 406	1.8·10 <sup>-5</sup>	-	2.1·10 <sup>-5</sup>
<b>0.5Pt-2Co/A50</b>	34; 108; 252; 325	2.2·10 <sup>-5</sup>	1.5·10 <sup>-6</sup>	2.2·10 <sup>-5</sup>
<b>0.5Pt-0.4Co/A50</b>	10; 42; 128	1.8·10 <sup>-6</sup>	1.6·10 <sup>-6</sup>	4.3·10 <sup>-6</sup>
<b>0.2Pt-0.3Co/A50</b>	58	1.9·10 <sup>-6</sup>	7.4·10 <sup>-7</sup>	2.6·10 <sup>-6</sup>

El perfil de reducción del catalizador Co/A50 presenta dos picos anchos de consumo de H<sub>2</sub> con máximos a 299 °C y 406 °C aproximadamente, que pueden corresponder a la reducción de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en dos etapas [13]:



El consumo de H<sub>2</sub> de la muestra es menor del esperado para la reducción total de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a Co<sup>0</sup>. Esto puede deberse a la presencia de especies de cobalto que interaccionan más fuertemente con el soporte y se reducen a mayores temperaturas de las registradas durante nuestros experimentos TPR [13,14]. Los perfiles TPR de los Pt-Co/A50 presentan picos de consumo de H<sub>2</sub> a menores temperaturas que el 2Co/A50. Además, para 0.5Pt-2Co/A50 y 0.2Pt-0.3Co/A50 los valores de consumo de H<sub>2</sub> indican claramente una reducción parcial de las especies de Co a menores temperaturas promovida por la presencia de Pt [13].

Los catalizadores 2Co/A50 y 0.5Pt-2Co/A50 se caracterizaron mediante XPS. En la Figura 5.2 se muestran los espectros XPS de los niveles Co 2p y Pt 4f para los catalizadores calcinados frescos y los mismos reducidos (tratados a 350 °C bajo corriente 10% H<sub>2</sub>/Ar (v/v) durante 2 h).

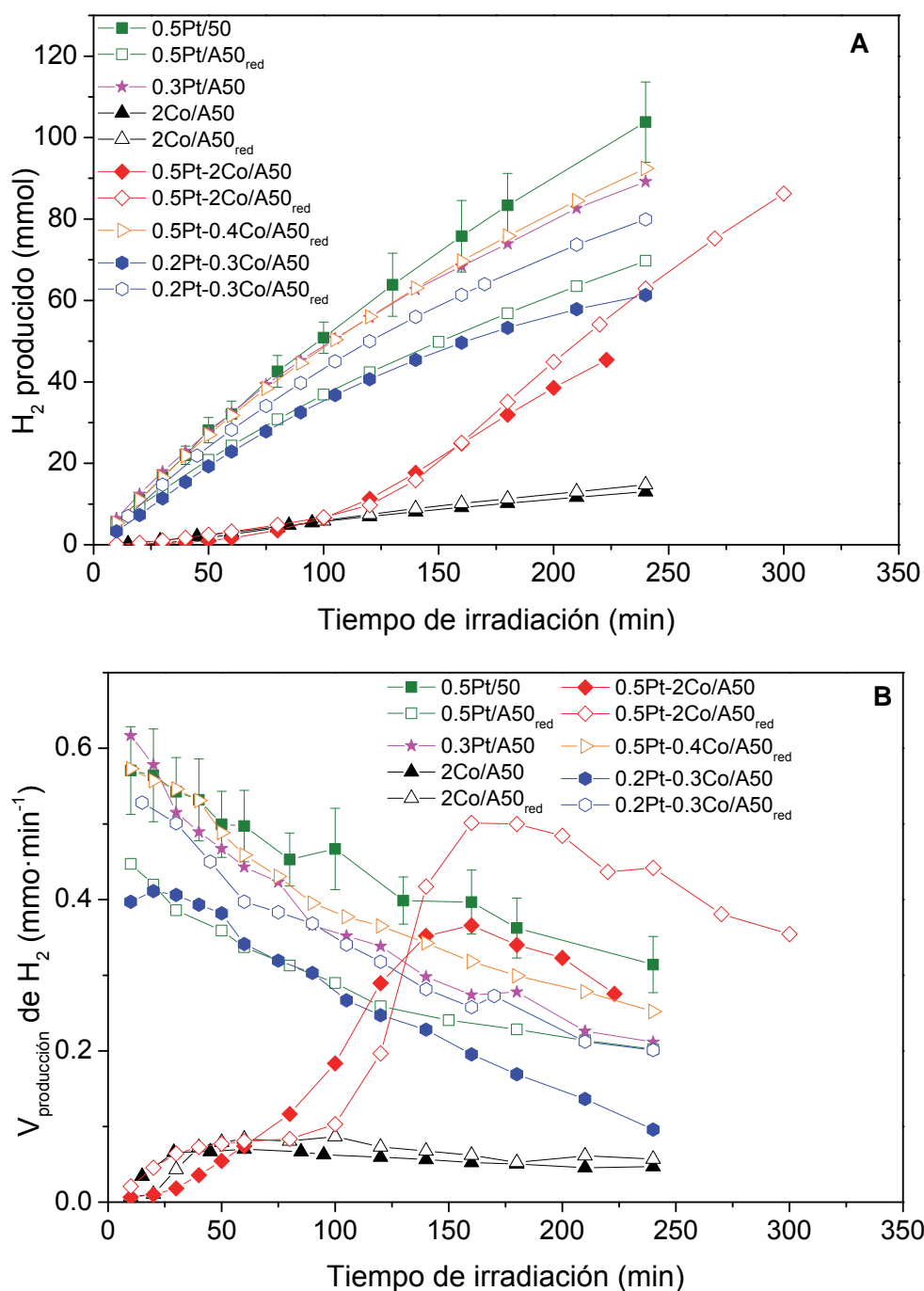


**Figura 5.2.** Espectros XPS de los catalizadores 2Co/A50 y 0.5Pt-2Co/A50 calcinados frescos y reducidos. A) nivel Co 2p y B) nivel Pt 4f.

En el espectro del nivel Co 2p de todos los catalizadores frescos se observa una banda ancha con un máximo alrededor de 781 eV, y un hombro a 786.5 eV que se asocia a una línea satélite de especies  $\text{Co}^{2+}$  [9]. En el nivel de Pt 4f, sin embargo, sí se observan diferencias claras, de manera que mientras que 0.5Pt-2Co/A50 tiene una energía de ligadura del nivel Pt  $4f_{7/2}$  centrada en 72.6 eV que indica la presencia de especies  $\text{PtO}_x$  en superficie, en el espectro de 0.5Pt-2Co/A50<sub>red</sub> el máximo aparece a una energía de ligadura menor, 70.8 eV, correspondiente a  $\text{Pt}^0$ .

Se ha evaluado el comportamiento de los catalizadores Pt-Co/A50 y 2Co/A50 preparados en ensayos fotocatalíticos para la producción de  $\text{H}_2$  a partir de disoluciones del 25% etanol<sub>(aq)</sub> (v/v) bajo las mismas condiciones experimentales que las descritas en el Capítulo 4. En la Figura 5.3 se muestran los perfiles de producción de  $\text{H}_2$  con respecto al tiempo de irradiación para todos los catalizadores conteniendo Co, además de los catalizadores 0.5Pt/A50, 0.5Pt/A50<sub>red</sub> y 0.3Pt/A50, ya comentados en el Capítulo 4. En el Anexo III, Figuras III.6-III.10, se encuentran los perfiles de velocidad de producción del resto de productos formados en fase gas. En la Tabla 5.4 se recoge la cantidad total (mmol) de productos encontrados en fase gas y líquida al final de reacción, junto con la conversión de etanol determinada por IR-ATR.





**Figura 5.3.** H<sub>2</sub> producido a partir de disoluciones de 25% etanol<sub>(aq)</sub> en función del tiempo de irradiación empleando los catalizadores Pt/A50, Pt-Co/A50 y 2Co/A50: A) H<sub>2</sub> total producido (mmol); B) velocidad de producción de H<sub>2</sub> (mmol·min<sup>-1</sup>).

Atendiendo a los diferentes perfiles de producción de H<sub>2</sub> se puede observar cómo existe una diferencia significativa entre el comportamiento catalítico de los catalizadores que contienen únicamente Co y los que contienen Pt o Pt-Co. Mientras que en los primeros se producen pequeñas cantidades de H<sub>2</sub> con perfiles muy

similares, independientemente de si el catalizador está calcinado o reducido, los sistemas con Pt presentan una mayor actividad para la producción de  $H_2$ . A diferencia de lo observado para el catalizador 0.5Pt/A50, donde su forma reducida (0.5Pt/A50<sub>red</sub>) presentó un comportamiento catalítico más pobre que el calcinado (0.5Pt/A50), en los casos en los que se estudió el catalizador Pt-Co/A50 calcinado y reducido se observó un mejor comportamiento fotocatalítico del reducido al compararlo con su homólogo calcinado. A este respecto cabe destacar que el catalizador 0.5Pt-0.4Co/A50<sub>red</sub> mostró un mejor comportamiento catalítico que 0.5Pt/A50<sub>red</sub>. Por otro lado, a diferencia de lo observado con los sistemas Pt/TiO<sub>2</sub> estudiados en el Capítulo 4, en los catalizadores 0.5Pt-2Co/A50 y 0.5Pt-2Co/A50<sub>red</sub> se produce un aumento de la velocidad de producción de  $H_2$  hasta los 180 min de reacción aproximadamente, donde comienza a disminuir.

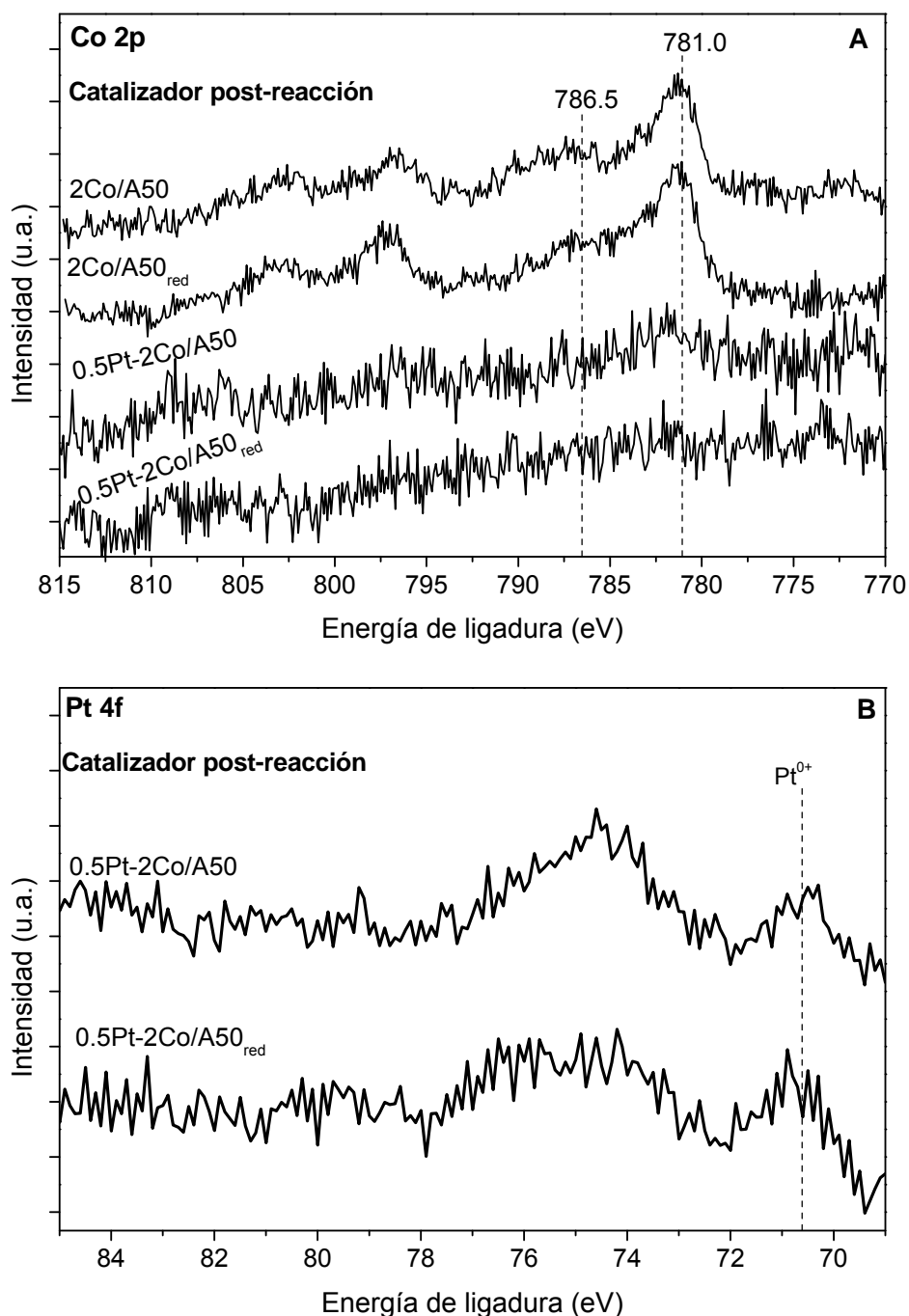
En cuanto al resto de productos formados (Tabla 5.4), solo destaca el aumento de la cantidad de acetona obtenida con los catalizadores 0.2Pt-0.3Co/A50, que podría venir determinada por la presencia de especies oxidadas de cobalto en superficie.

**Tabla 5.4.** Conversión de etanol y cantidad total de productos en fase gas y líquida (mmol) producidos a partir de disoluciones de 25% etanol<sub>(aq)</sub> empleando los catalizadores Pt/A50, Pt-Co/A50 y 2Co/A50 en reacciones de 4 h de duración.

Catalizador	Conversión etanol (%)	Cantidad total (mmol)										
		H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> CHO	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	2.3-butanodiol	
<b>0.5Pt/A50</b>	17.3	103.8	0.7	4.1	4.9	0.0	0.9	101.4	1.8	3.8	8.5	
<b>0.5Pt/A50<sub>red</sub></b>	13.7	72.9	0.4	2.4	2.5	0.0	0.3	140.2	0.9	2.4	7.3	
<b>0.3Pt/A50</b>	13.2	85.8	1.4	2.2	2.5	0.0	0.4	153.3	1.6	3.8	9.3	
<b>2Co/A50</b>	1.6	13.0	0.2	0.1	0.2	0.1	0.0	4.4	1.6	0.0	1.2	
<b>2Co/A50<sub>red</sub></b>	2.1	14.7	0.2	0.1	0.2	0.1	0.0	5.7	0.0	0.0	1.8	
<b>0.5Pt-2Co/A50</b>	4.2	45.4	0.4	0.4	1.1	0.6	0.0	36.8	0.4	2.8	5.3	
<b>0.5Pt-2Co/A50<sub>red</sub>*</b>	6.2	86.2	0.9	1.5	2.6	0.9	0.1	28.7	0.8	1.8	12.9	
<b>0.5Pt-0.4Co/A50<sub>red</sub></b>	14.4	93.4	1.3	2.2	2.6	0.4	0.0	122.4	3.6	3.9	10.1	
<b>0.2Pt-0.3Co/A50</b>	11.1	61.3	0.9	1.4	1.7	0.3	0.0	162.6	12.1	2.7	8.1	
<b>0.2Pt-0.3Co/A50<sub>red</sub></b>	11.5	79.9	1.3	2.2	2.4	0.4	0.0	145.2	10.8	2.8	6.8	

\* Reacción de 5 h.

Los catalizadores 2Co/A50, 2Co/A50<sub>red</sub>, 0.5Pt-2Co/A50 y 0.5Pt-2Co/A50<sub>red</sub> post-reacción se analizaron mediante XPS. En la Figura 5.4 se muestran los espectros XPS de los niveles Co 2p y Pt 4f. En la Tabla 5.5 se recogen las relaciones atómicas Pt/(Ti+Co) y Co/Ti determinadas por XPS ((Pt/Ti+Co)<sub>XPS</sub>) y ((Co/Ti)<sub>XPS</sub>).



**Figura 5.4.** Espectros XPS de los catalizadores post-reacción 2Co/A50 y 0.5Pt-2Co/A50 calcinados y reducidos. A) nivel Co 2p y B) nivel Pt 4f.

**Tabla 5.5.** Relación atómica (Pt/(Ti+Co))<sub>XPS</sub> y (Co/Ti)<sub>XPS</sub> de los catalizadores post-reacción.

<b>Catalizador</b>	<b>(Pt/(Ti+Co))<sub>XPS</sub></b>	<b>(Co/Ti)<sub>XPS</sub></b>
<b>0.5Pt/A50</b>	0.0040 (0.0111)* <sup>+</sup>	-
<b>0.3Pt/A50</b>	0.0050(0.0081)	-
<b>0.5Pt-2Co/A50</b>	0.0050 (0.0086)	0.0140 (0.0848)
<b>0.5Pt-2Co/A50<sub>red</sub></b>	0.0052 (0.0058)	0.0027 (0.2165)
<b>2Co/A50</b>	-	0.0672 (0.0580)
<b>2Co/A50<sub>red</sub></b>	-	0.1048 (0.1339)

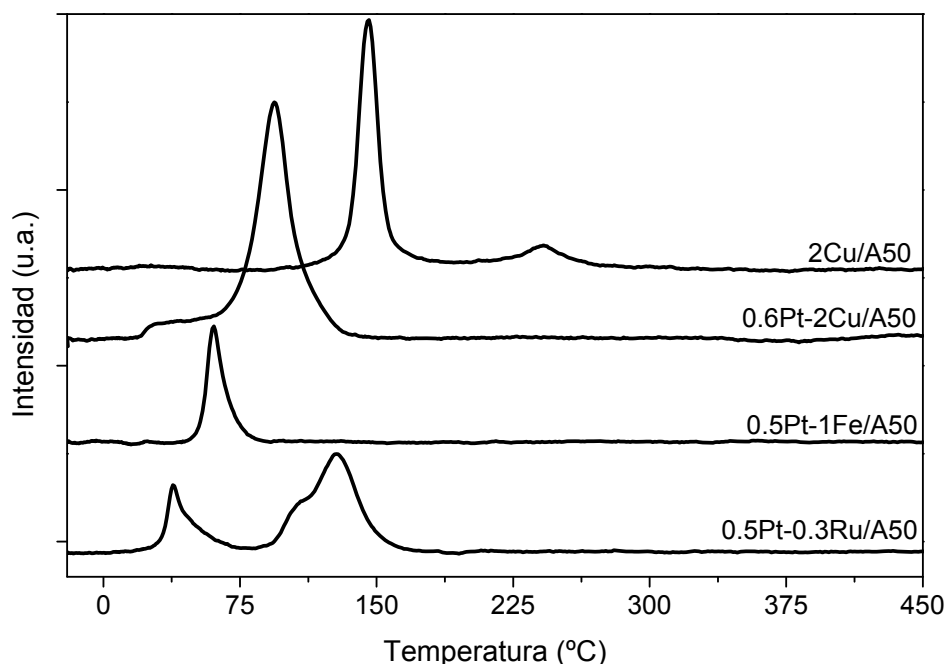
\*Entre paréntesis la relación (Pt/(Ti+Co))<sub>XPS</sub> de los catalizadores frescos. <sup>+</sup>Relación atómica (Pt/Ti)<sub>XPS</sub>.

Los espectros XPS del nivel Co 2p de los catalizadores post-reacción muestran claras diferencias entre los catalizadores 2Co/A50 y 0.5Pt-2Co/A50, Figura 5.4A. En los primeros no se observan diferencias significativas en el estado de oxidación de las especies de Co ni tampoco en la relación (Co/Ti)<sub>XPS</sub> en comparación con los catalizadores frescos, mientras que en los segundos apenas es detectable Co por XPS en la superficie catalítica. Por otro lado, la relación (Pt/(Co+Ti))<sub>XPS</sub> disminuye ligeramente en 0.5Pt-2Co/A50 post-reacción, pero apenas varía con el catalizador reducido, 0.5Pt-2Co/A50<sub>red</sub>. En cuanto al nivel Pt 4f (Figura 5.4B), los espectros muestran la presencia de Pt<sup>0</sup> en la superficie, lo que indica que las especies PtO<sub>x</sub> iniciales se han reducido durante la reacción catalítica. El mejor comportamiento catalítico observado en cuanto a la producción de H<sub>2</sub> en los catalizadores Pt-Co/A50<sub>red</sub> con respecto a sus homólogos calcinados podría estar relacionado con la mayor relación atómica (Co/Ti)<sub>XPS</sub> en los catalizadores reducidos frescos. La pérdida de la actividad para la producción de H<sub>2</sub> podría deberse al bloqueo de la superficie de Co y Pt por formación de especies en reacción o una pérdida de especies CoO<sub>x</sub> por lixiviación [15].

### 5.3. Catalizadores Pt-M/A50 (M= Cu, Fe y Ru)

En la Figura 5.5 se muestra el perfil del consumo de H<sub>2</sub> con respecto a la temperatura durante experimentos de TPR-H<sub>2</sub> para los catalizadores 2Cu/A50, 0.6Pt-2Cu/A50, 0.5Pt-1Fe/A50 y 0.5Pt-0.3Ru-Pt/A50, y en la Tabla 5.6 se recogen las temperaturas correspondientes a los máximos de los picos de reducción así como el

consumo de H<sub>2</sub> y la cantidad de Pt y M (M = Cu, Fe y Ru) de la muestra durante el experimento.



**Figura 5.5.** Representación del consumo de H<sub>2</sub> con respecto a la temperatura para los catalizadores 0.6Pt-2Cu/A50, 2Cu/A50, 0.5Pt-1Fe/A50 y 0.5Pt-0.3Ru/A50 calcinados.

**Tabla 5.6.** Máximos de temperatura de reducción, consumo de H<sub>2</sub> y contenido de Pt y de M en los experimentos TPR de los catalizadores 2Cu/A50, 0.6Pt-2Cu/A50, 0.5Pt-1Fe/A50 y 0.5Pt-0.3Ru/A50.

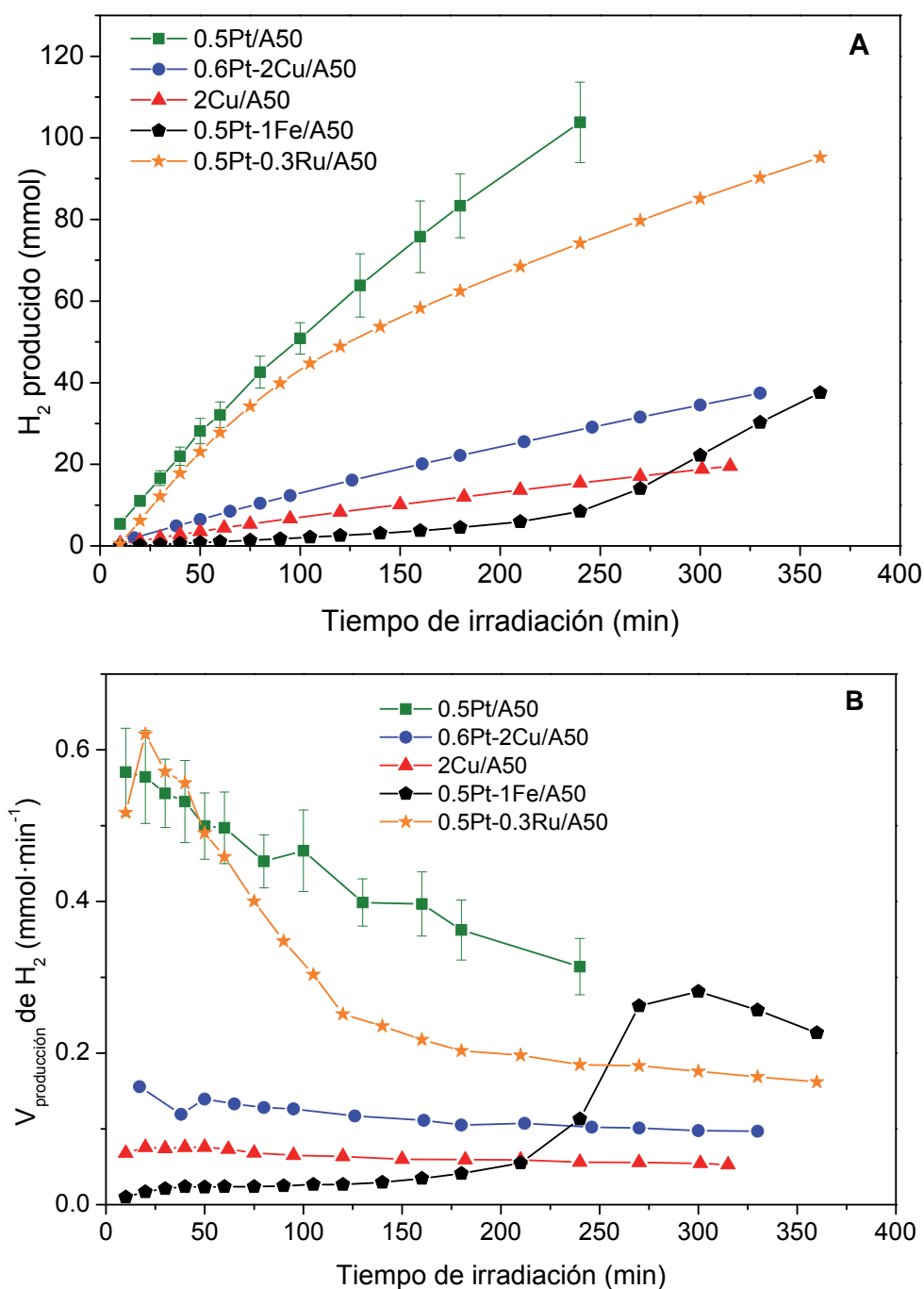
Catalizador	T <sub>max</sub> (°C)	mol H <sub>2</sub> (TPR)	mol Pt	mol M
<b>2Cu/A50</b>	146; 242	1.3·10 <sup>-5</sup>	-	1.6·10 <sup>-5</sup>
<b>0.6Pt-2Cu/A50</b>	94	2.7·10 <sup>-5</sup>	1.9·10 <sup>-6</sup>	2.1·10 <sup>-5</sup>
<b>0.5Pt-1Fe/A50</b>	61	6.3·10 <sup>-6</sup>	1.4·10 <sup>-6</sup>	7.6·10 <sup>-6</sup>
<b>0.5Pt-0.3Ru/A50</b>	38; 128	1.7·10 <sup>-5</sup>	1.2·10 <sup>-6</sup>	1.5·10 <sup>-6</sup>

El perfil de reducción del catalizador Cu/A50 presenta dos máximos de temperatura a 146 °C y 242 °C aproximadamente, que se asocian a CuO disperso y a CuO en cristalitas de mayor tamaño respectivamente [16]. 0.6Pt-2Cu/A50 y 0.5Pt-1Fe/A50 presentan perfiles de reducción similares entre ellos, aunque con máximos de temperatura diferentes. En el caso de 0.6Pt-2Cu/A50 la temperatura del pico máximo de reducción se encuentra alrededor de 94 °C, con un hombro en torno a 40 °C; en el de 0.5Pt-1Fe/A50 el máximo de reducción se da a 61 °C con un pequeño hombro a mayores temperaturas. En ambos casos el consumo de H<sub>2</sub> durante el

experimento es mayor que el necesario para reducir todas las especies de Pt asumiendo que inicialmente se encuentren como PtO<sub>2</sub>, siendo aún mayor en 0.6Pt-Cu/A50. Esto, junto con la asimetría del pico de reducción, parece estar indicando que probablemente se esté produciendo también una reducción parcial de las especies de Cu y Fe a menor temperatura que la observada en el catalizador 2Cu/A50 o la esperada para catalizadores Fe/TiO<sub>2</sub> [17,18].

0.5Pt-0.3Ru/A50 presenta dos picos de reducción alrededor de 38 °C y 128 °C, asociados a la reducción de las especies de Pt y Ru respectivamente; el consumo de H<sub>2</sub> sin embargo es muy elevado si consideramos que inicialmente están en forma de PtO<sub>2</sub> y RuO<sub>2</sub>, lo que podría estar indicando una reducción parcial del soporte.

En la Figura 5.6 se muestran los perfiles de producción de H<sub>2</sub> con respecto al tiempo de irradiación para los catalizadores 2Cu/A50, 0.6Pt-2Cu/A50, 0.5Pt-1Fe/A50 y 0.5Pt-0.3Ru/A50 junto con 0.5Pt/A50 en reacciones con disoluciones del 25% etanol<sub>(aq)</sub>. En la Tabla 5.7 se recogen las cantidades totales de los productos formados en fase gas y líquida durante los ensayos fotocatalíticos y la conversión de etanol para los 5 catalizadores comentados.



**Figura 5.6.** H<sub>2</sub> producido a partir de disoluciones de 25% etanol<sub>(aq)</sub> en función del tiempo de irradiación empleando los catalizadores 0.5Pt/A50, 0.6Pt-2Cu/A50, 2Cu/A50, 0.5Pt-1Fe/A50, 0.5Pt-0.3Ru/A50: A) H<sub>2</sub> total producido (mmol); B) velocidad de producción de H<sub>2</sub> (mmol·min<sup>-1</sup>).

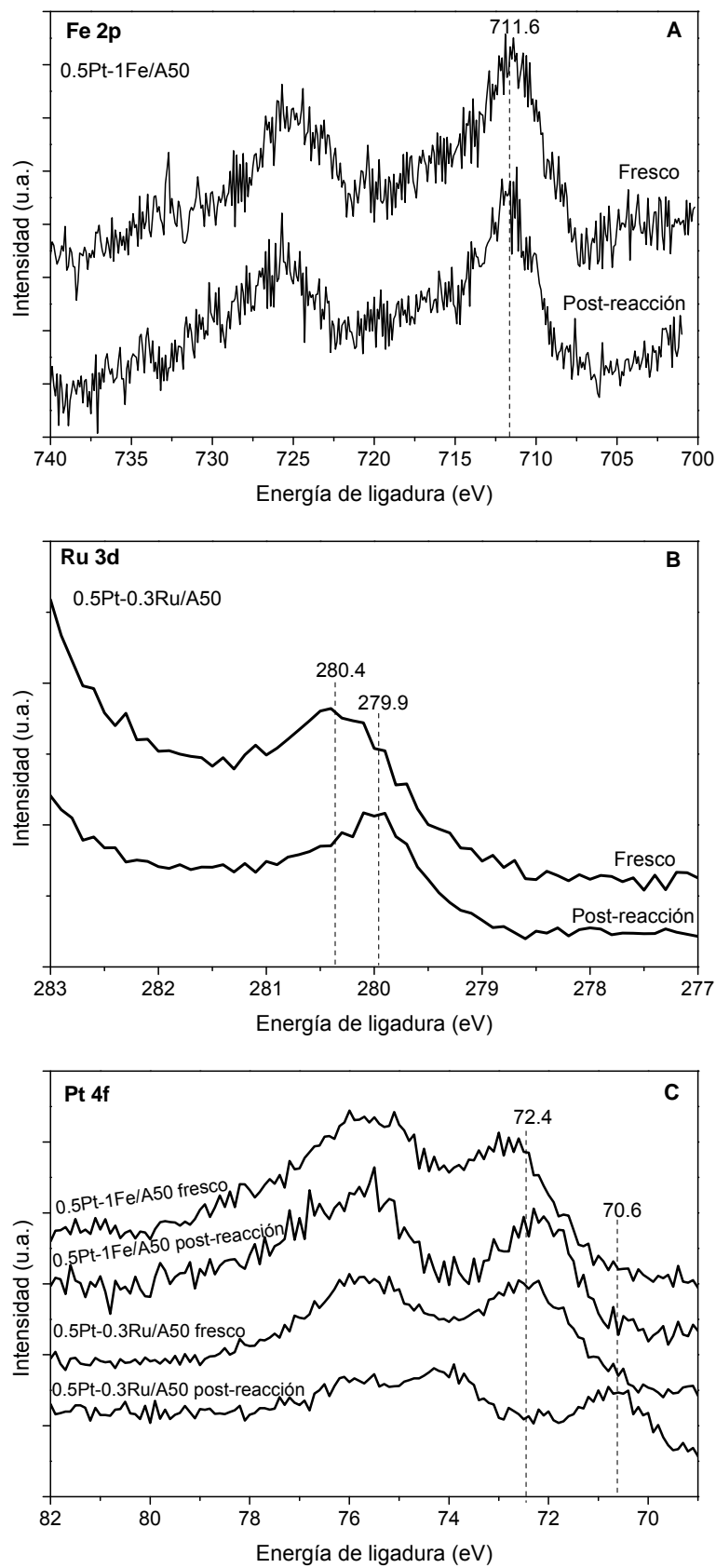


**Tabla 5.7.** Conversión de etanol y cantidad total de productos en fase gas y líquida (mmol) producidos a partir de disoluciones de 25% etanol<sub>(aq)</sub> empleando los catalizadores 0.5Pt/A50, 0.6Pt-2Cu/A50, 2Cu/A50, 0.5Pt-1Fe/A50, 0.5Pt-0.3Ru/A50 en reacciones entre 4 y 6 h de duración, indicado en cada caso.

Catalizador	Conversión etanol (%)	Cantidad total (mmol)										
		H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> CHO	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	2.3-butanodiol	
<b>0.5Pt/A50 4 h</b>	17.3	103.8	0.7	4.1	4.9	0.0	0.9	101.4	1.8	3.8	8.5	
<b>2Cu/A50 5 h</b>	1.5	19.5	0.6	0.2	0.3	0.0	0.1	13.9	0.4	0.0	0.6	
<b>0.6Pt-2Cu/A50 5 h</b>	5.2	37.4	1.1	0.6	0.8	0.3	0.2	64.3	1.7	0.8	5.1	
<b>0.5Pt-1Fe/A50 6 h</b>	10.1	22.2	0.3	1.9	2.4	0.1	0.7	24.2	0.7	3.6	9.0	
<b>0.5Pt-0.3Ru/A50 6 h</b>	14.4	100.0	2.0	2.6	3.4	0.1	1.0	58.8	0.9	6.8	16.0	

De la serie de catalizadores comparados en la Figura 5.6, 0.5Pt-0.3Ru/A50 llega a presentar una velocidad de producción de H<sub>2</sub> muy comparable a 0.5Pt/A50 durante los primeros 50 min de reacción, aunque a partir de entonces la desactivación experimentada es mucho más marcada que en 0.5Pt/A50. Esto podría guardar alguna relación con el alto consumo de H<sub>2</sub> durante el experimento TPR para el catalizador 0.5Pt-0.3Ru/A50. En el caso de 0.5Pt-1Fe/A50 se vuelve a observar un perfil de velocidad de producción de H<sub>2</sub> muy similar al de los catalizadores 0.5Pt-2Co/A50, donde se produce un aumento de la velocidad de producción de H<sub>2</sub> durante la reacción fotocatalítica, en este caso entre 180 min y 300 min de reacción. Por último, los catalizadores 2Cu/A50 y 0.6Pt-2Cu/A50 presentan unos perfiles muy similares de producción de H<sub>2</sub>, con una baja actividad para tal fin, siendo ligeramente mejor el comportamiento en el catalizador con Pt, 0.6Pt-2Cu/A50.

En la Figura 5.7 se muestran los espectros XPS de los niveles Fe 2p, Ru 3d y Pt 4f para los catalizadores 0.5Pt-1Fe/A50 y 0.5-0.3Ru/A50 calcinados frescos y post-reacción. En la Tabla 5.8 se recogen las relaciones atómicas  $(Pt/Ti+M)_{XPS}$  y  $(M/Ti)_{XPS}$ .



**Figura 5.7.** Espectros XPS de los catalizadores frescos y post-reacción 0.5Pt-1Fe/A50 y 0.5Pt-0.3Ru/A50: A) nivel Fe 2p; B) nivel Ru 3d y C) nivel Pt 4f.

Los espectros XPS del nivel Fe 2p del catalizador 0.5Pt-1Fe/A50 fresco y post-reacción son muy similares, con máximo alrededor de 711.6 eV correspondientes al nivel  $2p_{3/2}$  de  $Fe_2O_3$  [19,20]. En el espectro XPS del nivel Pt 4f del catalizador 0.5Pt-1Fe/A50 post-reacción aparece desplazado 0.6 eV a menores energías de ligadura en comparación al catalizador fresco, lo que indica que, a diferencia de los casos comentados anteriormente, no se produce una reducción total de las especies iniciales  $PtO_x$  superficiales. Para el catalizador 0.5Pt-0.3Ru/A50 la diferencia es más marcada entre el catalizador fresco y post-reacción, tanto en el nivel Ru 3d como en el nivel Pt 4f, donde en el catalizador post-reacción se observa la reducción al menos parcial de las especies de Ru iniciales y  $Pt^0$ . La relación atómica  $(M/Ti)_{XPS}$  no varía significativamente entre los catalizadores frescos y post-reacción, pero sí se reduce hasta casi la mitad la relación atómica  $(Pt/(Ti+M))_{XPS}$ , lo que puede estar ligado a su desactivación.

**Tabla 5.8.** Relación atómica  $(Pt/(Ti+M))_{XPS}$  y  $(M/Ti)_{XPS}$  de los catalizadores post-reacción.

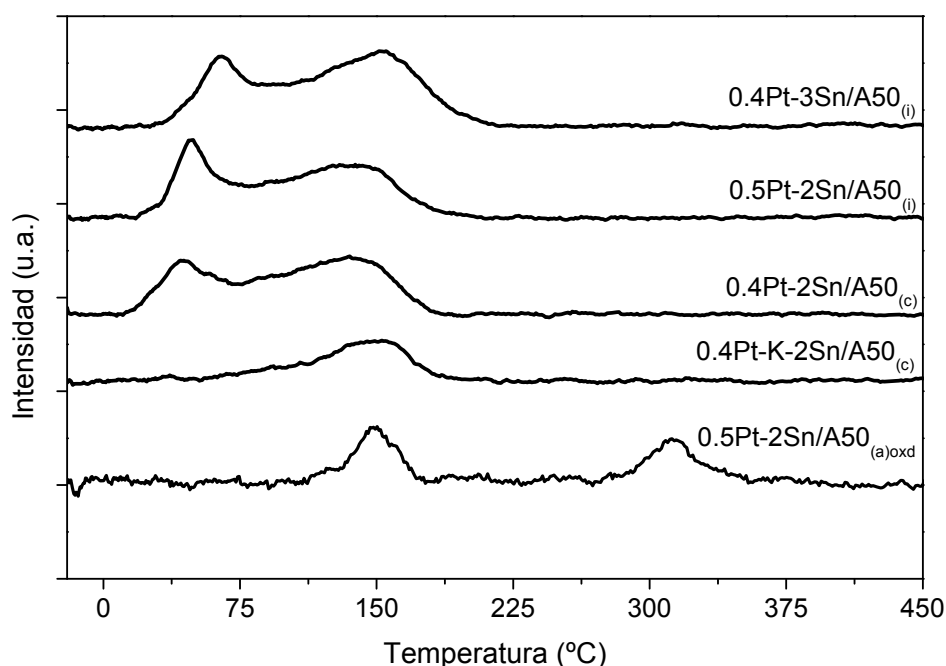
Catalizador	$(Pt/(Ti+M))_{XPS}$	$(M/Ti)_{XPS}$
<b>0.5Pt/A50</b>	0.0040 (0.0111)* <sup>+</sup>	-
<b>0.5Pt-1Fe/A50</b>	0.0084 (0.0163)	0.0622 (0.0584)
<b>0.5Pt-0.3Ru/A50</b>	0.0079 (0.0176)	0.0044 (0.0050)

\*Entre paréntesis la relación  $(Pt/(Ti+M))_{XPS}$  de los catalizadores frescos.

#### 5.4. Catalizadores Pt-Sn/A50

Se ha publicado que  $SnO_x$  en catalizadores  $TiO_2$  actúa como captador de  $e^-$  inhibiendo la recombinación de los pares  $e^-/h^+$  en reacciones fotocatalíticas [21]. Por otro lado, también es sabido que el Sn modifica las propiedades del Pt en catalizadores Pt-Sn, y que el comportamiento catalítico de estos materiales está condicionado en gran medida por el método de preparación seguido [3,22,23]. Como se ha indicado en la primera parte del capítulo, se han preparado una serie de catalizadores PtSn sobre el  $TiO_2$  A50 mediante diferentes métodos con el fin de evaluar un posible efecto sinérgico PtSn y la influencia de su método de preparación en la fotoproducción de  $H_2$  a partir de disoluciones de  $etanol_{(aq)}$ .

En la Figura 5.8 se muestra el perfil del consumo de H<sub>2</sub> con respecto a la temperatura durante experimentos de TPR-H<sub>2</sub> para los catalizadores Pt-Sn/A50. En la Tabla 5.9 se recogen las temperaturas correspondientes a los máximos de los picos de reducción así como el consumo de H<sub>2</sub> total y la cantidad de Pt y Sn de la muestra durante el experimento.



**Figura 5.8.** Representación del consumo de H<sub>2</sub> con respecto a la temperatura para los catalizadores Pt-Sn/A50 calcinados.

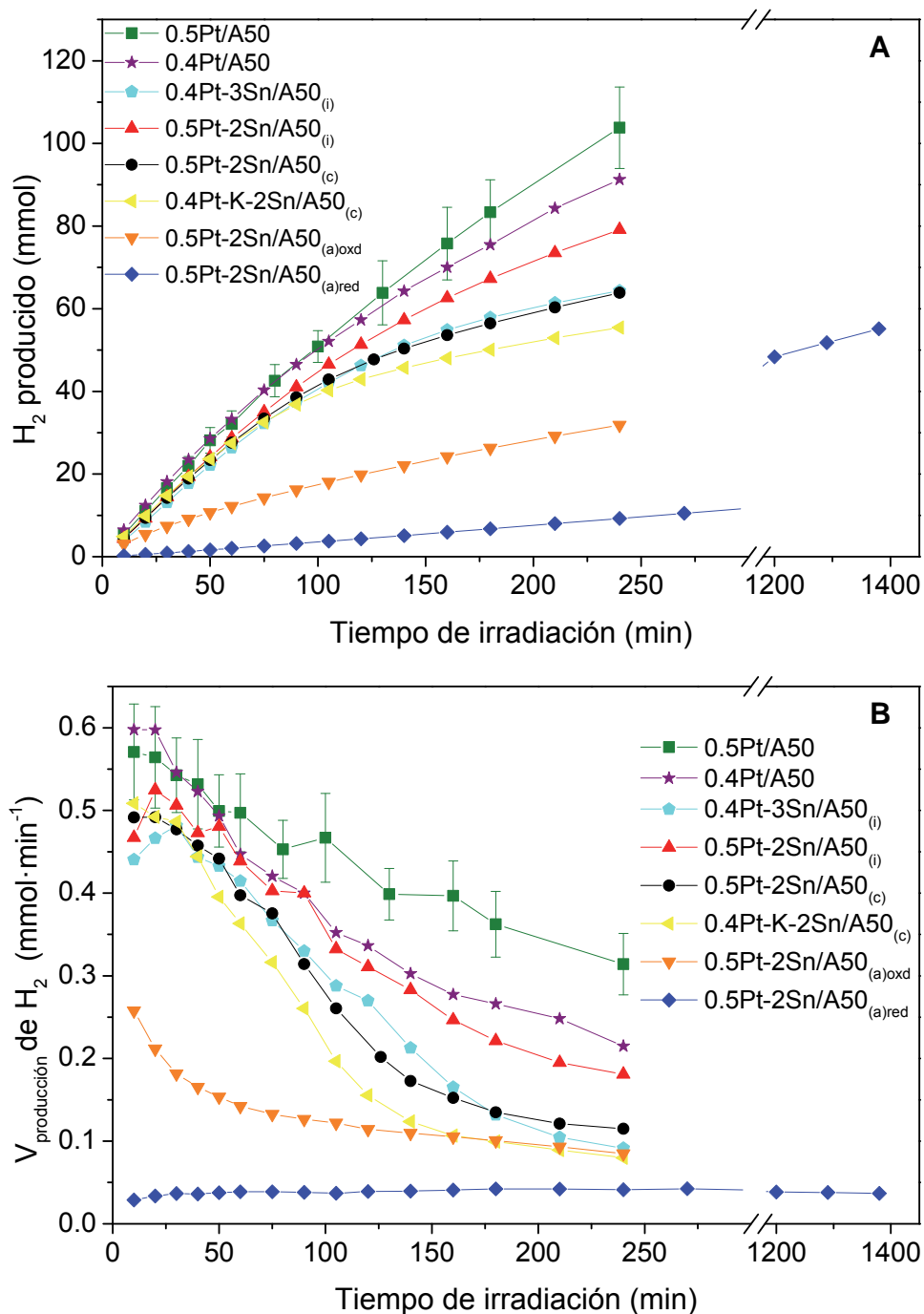
**Tabla 5.9.** Máximos de temperatura de reducción, consumo de H<sub>2</sub> y contenido de Pt y de Sn en los catalizadores Pt-Sn/A50.

Catalizador	T <sub>max</sub> (°C)	mol H <sub>2</sub> (TPR)	mol Pt	mol Sn
0.4Pt-3Sn/A50 <sub>(i)</sub>	66; 154	9.6·10 <sup>-6</sup>	1.2·10 <sup>-6</sup>	1.5·10 <sup>-5</sup>
0.5Pt-2Sn/A50 <sub>(i)</sub>	48; 138	6.5·10 <sup>-6</sup>	1.4·10 <sup>-6</sup>	7.9·10 <sup>-6</sup>
0.4Pt-2Sn/A50 <sub>(c)</sub>	44; 136	8.1·10 <sup>-6</sup>	1.3·10 <sup>-6</sup>	7.9·10 <sup>-6</sup>
0.4Pt-K-2Sn/A50 <sub>(c)</sub>	151	4.4·10 <sup>-6</sup>	1.1·10 <sup>-6</sup>	8.2·10 <sup>-6</sup>
0.5Pt-2Sn/A50 <sub>(a)oxd</sub>	150; 313	1.3·10 <sup>-6</sup>	1.1·10 <sup>-6</sup>	7.4·10 <sup>-6</sup>

El perfil de reducción del catalizador 0.5Pt-2Sn/A50<sub>(a)oxd</sub> presenta dos máximos de consumo de H<sub>2</sub> alrededor de 150 °C y 313 °C, siendo el consumo de H<sub>2</sub> menor que el necesario para reducir las especies de Pt asumiendo que inicialmente se encuentran como PtO<sub>2</sub>. El resto de catalizadores, sin embargo, presentan perfiles de reducción muy similares entre ellos, con un primer pico de reducción entre 44-66 °C (penas

visible en el catalizador 0.4Pt-K-2Sn/A50<sub>(c)</sub>) y otro a mayor temperatura, alrededor de 136-154 °C. El consumo de H<sub>2</sub> durante los experimentos TPR para estos catalizadores es mayor que el necesario para reducir todo el Pt inicial asumiendo que se encuentra como PtO<sub>2</sub>. Esto, junto con la asimetría del perfil de reducción, podría estar indicando la reducción parcial de especies SnO<sub>x</sub> (hombro a mayores temperaturas), además de las del PtO<sub>x</sub> entre 44-66 °C. El diferente comportamiento observado en el catalizador 0.5Pt-2Sn/A50<sub>(a)oxd</sub> podría estar asociado a la presencia de la aleación Pt<sub>3</sub>Sn, lo que pone de manifiesto la influencia del método de preparación en las características finales del material [3].

En la Figura 5.9 se muestran los perfiles de producción de H<sub>2</sub> con respecto al tiempo de irradiación para los catalizadores Pt-Sn/A50 en reacciones con disoluciones del 25% etanol<sub>(aq)</sub>. En la Tabla 5.10 se recogen las cantidades totales de productos formados en fase gas y líquido durante los ensayos fotocatalíticos y la conversión de etanol en cada caso.



**Figura 5.9.** H<sub>2</sub> producido a partir de disoluciones de 25% etanol<sub>(aq)</sub> en función del tiempo de irradiación empleando los catalizadores Pt/A50 y Pt-Sn/A50: A) H<sub>2</sub> total producido (mmol); B) velocidad de producción de H<sub>2</sub> (mmol·min<sup>-1</sup>).

**Tabla 5.10.** Conversión de etanol y cantidad total de productos en fase gas y líquida (mmol) producidos a partir de disoluciones de 25% etanol<sub>(aq)</sub> empleando los catalizadores Pt/A50 y Pt-Sn/A50 en reacciones de 4 h de duración.

Catalizador	Conversión etanol (%)	Cantidad total (mmol)										
		H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> CHO	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	2,3-butanodiol	
<b>0.5Pt/A50</b>	17.3	103.8	0.7	4.1	4.9	0.0	0.9	101.4	1.8	3.8	8.5	
<b>0.4Pt/A50</b>	15.3	91.3	1.4	2.5	2.9	0.0	0.4	110.8	3.2	4.5	9.9	
<b>0.4Pt-3Sn/A50<sup>(i)</sup></b>	7.6	65.7	1.0	1.1	1.6	0.0	0.5	80.8	21.8	2.5	11.1	
<b>0.5Pt-2Sn/A50<sup>(i)</sup></b>	12.9	81.9	1.0	1.7	2.3	0.0	0.6	116.6	2.1	5.2	13.4	
<b>0.4Pt-2Sn/A50<sup>(c)</sup></b>	8.8	65.6	0.8	1.1	1.4	0.0	0.4	79.2	2.0	2.4	12.9	
<b>0.5Pt-K-2Sn/A50<sup>(c)</sup></b>	14.3	57.4	0.8	0.9	1.4	0.0	0.4	45.6	2.1	1.9	10.4	
<b>0.5Pt-2Sn/A50<sup>(a)oxd</sup></b>	6.9	33.1	0.5	0.1	0.4	0.0	0.0	19.0	1.4	0.4	19.7	
<b>0.5Pt-2Sn/A50<sup>(a)red</sup>*</b>	12.2	57.3	1.5	0.3	1.1	0.1	1.2	10.0	1.1	0.5	29.7	

\*Reacción de 24 h.



Todos los catalizadores Pt-Sn/A50 preparados de forma convencional en una o dos etapas, muestran perfiles de velocidad de producción de H<sub>2</sub> muy similares entre sí y al de los sistemas Pt/TiO<sub>2</sub> estudiados en el Capítulo 4, aunque los primeros experimentan una mayor desactivación. La menor velocidad de producción de H<sub>2</sub> se ha obtenido con 0.5Pt-2Sn/A50<sub>red</sub>, aunque es el catalizador Pt-Sn/A50 más estable de los aquí probados. Su diferente comportamiento catalítico puede estar relacionado con la posible presencia de la aleación PtSn en este catalizador.

En la Tabla 5.11 se recogen las relaciones atómicas (Pt/(Ti+Sn))<sub>XPS</sub> y (Sn/Ti)<sub>XPS</sub> para los catalizadores frescos y post-reacción. Los espectros XPS correspondientes se encuentran en la Figura III.11 del Anexo III.

**Tabla 5.11.** Relación atómica (Pt/(Ti+Sn+K))<sub>XPS</sub> y (Sn/Ti)<sub>XPS</sub> de los catalizadores post-reacción.

<b>Catalizador</b>	<b>(Pt/(Sn+Ti+K))<sub>XPS</sub></b>	<b>(Sn/Ti)<sub>XPS</sub></b>
<b>0.5Pt/A50</b>	0.0040 (0.0111)*	-
<b>0.4Pt/A50</b>	0.0030(0.0101)	-
<b>0.4Pt-3Sn/A50<sub>(i)</sub></b>	0.0062 (0.0107)	0.2317 (0.2440)
<b>0.5Pt-2Sn/A50<sub>(i)</sub></b>	0.0079 (0.0144)	0.1505 (0.1599)
<b>0.4Pt-2Sn/A50<sub>(c)</sub></b>	0.0072 (0.0116)	0.1652 (0.1769)
<b>0.4Pt-K-1Sn/A50<sub>(c)</sub></b>	0.0074 (0.0105)	0.1654 (0.1673)
<b>0.5Pt-2Sn/A50<sub>(a)oxd</sub></b>	0.0057 (0.0065)	0.1748 (0.1760)
<b>0.5Pt-2Sn/A50<sub>(a)red</sub></b>	0.0058 (0.0059)	0.1861 (0.1940)

\*Entre paréntesis la relación (Pt/(Ti+Sn+K))<sub>XPS</sub> de los catalizadores frescos.

Todos los espectros XPS del nivel 3d de Sn de los catalizadores frescos y post-reacción (Figura III.11 del Anexo III) presentan dos máximos centrados a 495.5 eV y 486.8 eV correspondientes a los niveles Sn 3d<sub>3/2</sub> y Sn 3d<sub>5/2</sub> respectivamente, típicos de especies SnO<sub>x</sub> superficiales [24]. En este caso no es posible identificar por XPS la posible presencia de la aleación PtSn. Las diferencias son mucho más significativas en los espectros del nivel Pt 4f (Figura III.11), donde al igual que lo visto anteriormente, las especies PtO<sub>x</sub> de los catalizadores frescos se reducen durante la reacción fotocatalítica hasta Pt<sup>0</sup>.

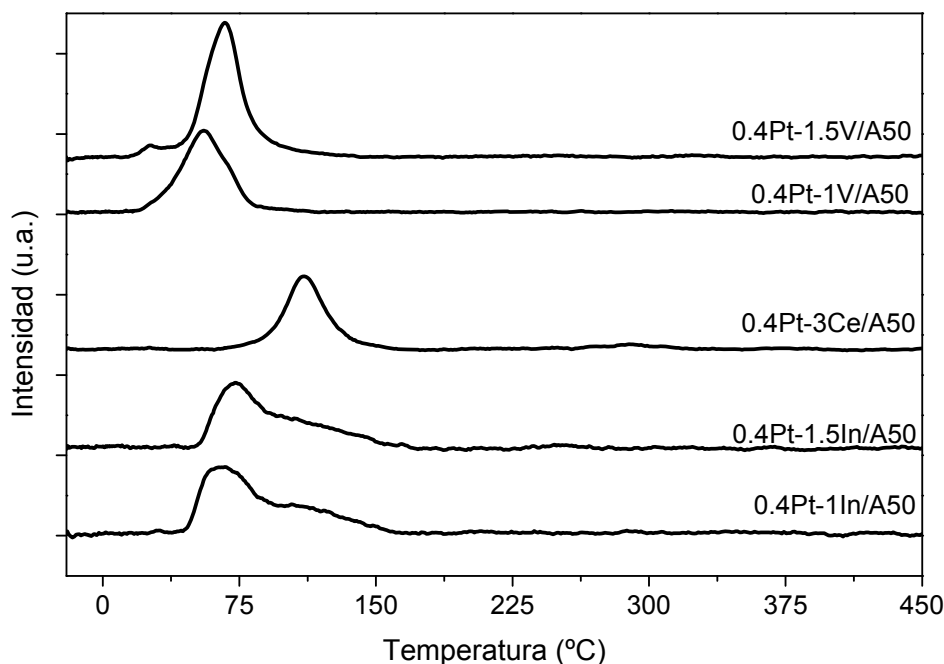
Como se puede observar, los catalizadores preparados mediante impregnación por humedad incipiente, en una o dos etapas, tienen una mayor relación

$(\text{Pt}/(\text{Ti}+\text{Sn}+\text{K}))_{\text{XPS}}$  que los preparados bajo atmósfera controlada de Ar, y son además los que mayor cantidad total de  $\text{H}_2$  producen tras 4 h de reacción. Esto puede estar relacionado con la existencia de mayores uniones  $\text{Pt-SnO}_x\text{-TiO}_2$  en la superficie catalítica. La disminución de la relación  $(\text{Pt}/(\text{Ti}+\text{Sn}+\text{K}))_{\text{XPS}}$  en los catalizadores post-reacción puede estar relacionado con su desactivación catalítica.

En cuanto al resto de productos de reacción, al aumentar el contenido en Sn aumenta la cantidad de acetona formada, de manera que  $0.5\text{Pt-3Sn/A50}_{(i)}$ , a igual tiempo de reacción llega a formar 10 veces más acetona que su homólogo con la mitad de Sn,  $0.5\text{Pt-2Sn/A50}_{(i)}$ . Esto podría estar relacionado con la activación del grupo carbonilo por las especies iónicas de Sn [22].

### 5.5. Catalizadores Pt-M/A50 (M= In, V, Ce)

En el siguiente bloque se evalúa la influencia de la presencia de V, Ce e In en catalizadores Pt-M/A50. La reducibilidad de los catalizadores se ha estudiado mediante experimentos de TPR- $\text{H}_2$ . En la Figura 5.10 se muestra el perfil del consumo de  $\text{H}_2$  con respecto a la temperatura para los catalizadores Pt-V/A50,  $0.4\text{Pt-3Ce/A50}$  y Pt-In/A50, y en la Tabla 5.12 se recogen las temperaturas correspondientes a los máximos de los picos de reducción así como el consumo de  $\text{H}_2$  total y la cantidad de Pt y M (M = V, Ce e In) de la muestra durante el experimento.



**Figura 5.10.** Representación del consumo de H<sub>2</sub> con respecto a la temperatura para los catalizadores Pt-V/A50, 0.4Pt-3Ce/A50 y Pt-In/A50 calcinados.

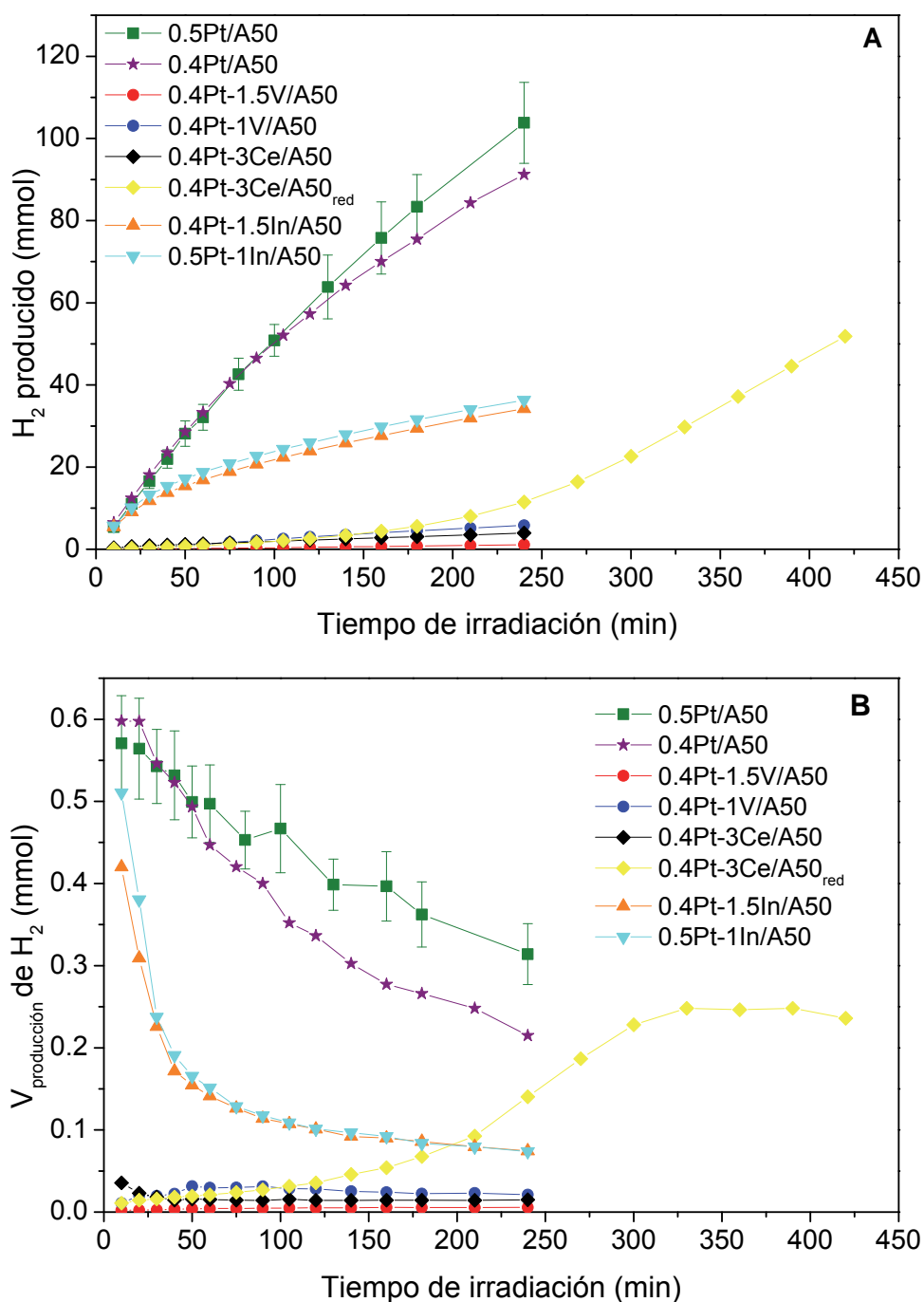
**Tabla 5.12.** Máximos de temperatura de reducción, consumo de H<sub>2</sub> y contenido de Pt y de M en los catalizadores Pt-V/A50, 0.4Pt-3Ce/A50 y Pt-In/A50.

Catalizador	T <sub>max</sub> (°C)	mol H <sub>2</sub> (TPR)	mol Pt	mol M
<b>0.4Pt-1.5V/A50</b>	67	1.3·10 <sup>-5</sup>	1.2·10 <sup>-6</sup>	1.5·10 <sup>-5</sup>
<b>0.4Pt-1V/A50</b>	56	8.8·10 <sup>-6</sup>	1.3·10 <sup>-6</sup>	8.9·10 <sup>-6</sup>
<b>0.4Pt-3Ce/A50</b>	109	7.2·10 <sup>-6</sup>	1.2·10 <sup>-6</sup>	1.5·10 <sup>-5</sup>
<b>0.4Pt-1.5In/A50</b>	72	5.3·10 <sup>-6</sup>	1.3·10 <sup>-6</sup>	7.1·10 <sup>-6</sup>
<b>0.4Pt-1In/A50</b>	65	5.7·10 <sup>-6</sup>	1.5·10 <sup>-6</sup>	6.0·10 <sup>-6</sup>

En todos los casos los catalizadores presentan perfiles de reducción asimétricos con máximos a temperaturas inferiores a 150 °C. El consumo de H<sub>2</sub> durante los experimentos TPR es mayor del necesario para reducir todas las especies de Pt considerando que la especie inicial es PtO<sub>2</sub> para todos los catalizadores, lo que probablemente esté indicando una reducción parcial de las especies de V, Ce e In.

En la Figura 5.11 se muestran los perfiles de producción de H<sub>2</sub> con respecto al tiempo de irradiación para los catalizadores Pt-V/A50, Pt-Ce/A50, Pt-In/A50 y Pt/A50 en reacciones con disoluciones del 25% etanol<sub>(aq)</sub>. En la Tabla 5.13 se recogen las

cantidades totales de los productos formados en fase gas y líquida durante los ensayos fotocatalíticos y la conversión de etanol todos los catalizadores.



**Figura 5.11.** H<sub>2</sub> producido a partir de disoluciones de 25% etanol<sub>(aq)</sub> en función del tiempo de irradiación empleando los catalizadores Pt/A50, Pt-V/A50, Pt-Ce/A50 y Pt-In/A50 A) H<sub>2</sub> total producido (mmol); B) velocidad de producción de H<sub>2</sub> (mmol·min<sup>-1</sup>).

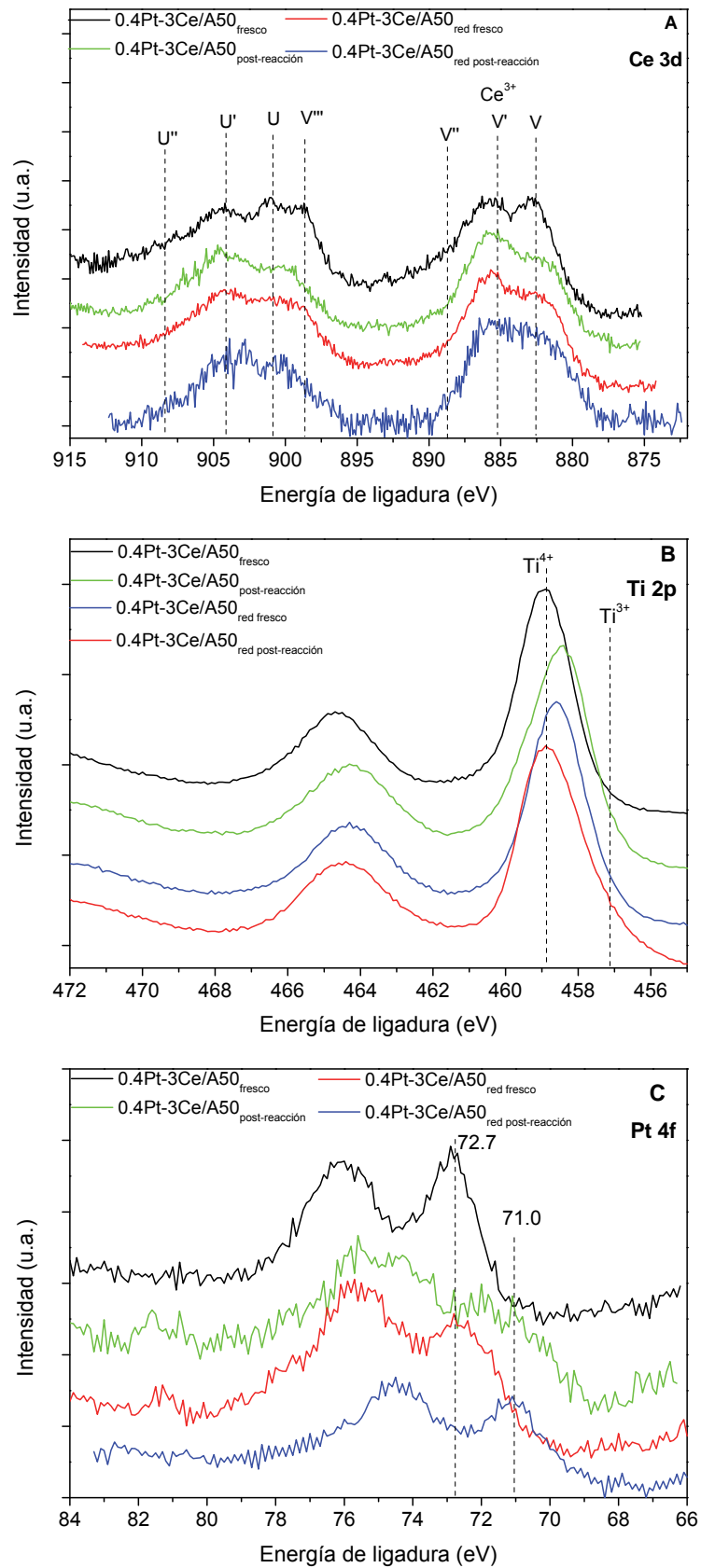
**Tabla 5.13.** Conversión de etanol y cantidad total de productos en fase gas y líquida (mmol) producidos a partir de disoluciones de etanol<sub>(aq)</sub> (25% en volumen) empleando los catalizadores Pt/A50, Pt-V/A50, Pt-Ce/A50 y Pt-In/A50 en reacciones de 4 h de duración.

Catalizador	Conversión etanol (%)	Cantidad total (mmol)										
		H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> CHO	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	2,3-butanodiol	
<b>0.5Pt/A50</b>	17.3	103.8	0.7	4.1	4.9	0.0	0.9	101.4	1.8	3.8	8.5	
<b>0.4Pt/A50</b>	15.3	91.3	1.4	2.5	2.9	0.0	0.4	110.8	3.2	4.5	9.9	
<b>0.4Pt-1.5V/A50</b>	1.3	1.2	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	4.1	1.3	0.0	0.0	
<b>0.4Pt-1V/A50</b>	1.8	6.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	8.9	3.6	0.0	2.0	
<b>0.4Pt-3Ce/A50</b>	4.3	4.2	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	5.0	3.2	0.0	1.3	
<b>0.4Pt-3Ce/A50<sub>red</sub>*</b>	6.1	55.4	0.7	0.7	1.1	0.0	0.4	41.5	2.0	0.2	8.4	
<b>0.4Pt-1.5In/A50</b>	3.9	35.3	0.8	0.6	0.9	0.1	0.4	19.3	0.6	0.4	5.8	
<b>0.5Pt-1In/A50</b>	2.4	37.4	0.7	0.6	0.9	0.1	0.4	16.1	0.3	1.1	8.2	

\* Reacción de 7 h.

Los catalizadores Pt-In/A50 presentan un comportamiento catalítico muy similar, de acuerdo con la pequeña diferencia de In en ellos (% peso); en ambos casos la velocidad de producción de H<sub>2</sub> disminuye muy marcadamente durante los primeros minutos de irradiación, y a partir de 100 min de reacción se estabilizan. De la serie de catalizadores mostrados en la Figura 5.11, los que incluyen V y 0.4Pt-3Ce/A50 son los que menos actividad para la producción de H<sub>2</sub> presentan bajo las condiciones estudiadas. Se ha publicado que la presencia de Ce<sup>3+</sup> en catalizadores Pt-CeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> resulta muy positiva para la evolución de oxígeno en la reacción de water splitting bajo irradiación de luz visible [25], por lo que 0.4Pt-3Ce/A50 se trató a 800 °C durante 3 h bajo corriente de 10% H<sub>2</sub>/Ar, dando lugar al catalizador 0.4Pt-3Ce/A50<sub>red</sub>. El ensayo catalítico con este nuevo catalizador mostró un perfil de producción de H<sub>2</sub> muy diferente a su homólogo calcinado. A diferencia de 0.4Pt-3Ce/A50, el perfil de velocidad de producción de H<sub>2</sub> en 0.4Pt-3Ce/A50<sub>red</sub> comienza a aumentar tras unos 180 min de reacción, llegando a una velocidad 15 veces mayor que la inicial a los 330 min de reacción. Pasado ese tiempo, la velocidad de producción de H<sub>2</sub> se estabiliza y tras 400 min de reacción disminuye de nuevo hasta el final de reacción a 490 min. El diferente comportamiento catalítico observado entre Pt-Ce/A50 calcinado y reducido podría estar influenciado por la presencia de especies Ce<sup>3+</sup>.

En la Figura 5.12 se muestran los espectros XPS de los niveles Ce 3d, Ti 2p y Pt 4f de los catalizadores 0.4Pt-3Ce/A50 y 0.4Pt-3Ce/A50<sub>red</sub> frescos y post-reacción. Los espectros XPS de los niveles V 2p, In 3d y Pt 4f de los catalizadores Pt-V/A50 y Pt-In/A50 frescos y post-reacción se muestran en las Figuras III.12-13 del Anexo III.



**Figura 5.12.** Espectros XPS de los catalizadores 0.4Pt-3Ce/A50 y 0.4Pt-3Ce/A50<sub>red</sub> frescos y post-reacción: A) nivel Ce 3d; B) nivel Ti 2p y C) nivel Pt 4f.

La asignación de los diferentes niveles electrónicos de las especies de Ce presentes en el catalizador no es sencilla. En el espectro se pueden diferenciar los estados espín-órbita  $3d_{3/2}$  (designado como U en el espectro) y  $3d_{5/2}$  (designado como V). Existen algunas características de los niveles Ce 3d que permiten estimar el grado de oxidación de las especies de Ce. En primer lugar, un valle entre V (882 eV) y V'' (888 eV) indicaría la ausencia de especies  $Ce^{3+}$ . En segundo lugar, el área de la componente U'' (917 eV, no medida en estos espectros), con la que se podría estimar la cantidad de especies  $Ce^{4+}$ , aunque no de manera proporcional [26]. Según esto, todos los espectros de los catalizadores frescos muestran una mezcla de especies  $Ce^{3+}$  y  $Ce^{4+}$ , pero las señales asignables a  $Ce^{3+}$  son más intensas que las de  $Ce^{4+}$  en el caso de 0.4Pt-3Ce/A50<sub>red</sub> y en los catalizadores post-reacción.

Los espectros del nivel Ti 2p para todos los catalizadores Pt-Ce/A50 presentan dos bandas con máximos a 458.6-458.8 eV (Ti  $2p_{3/2}$ ) y 464.4-464.5 eV (Ti  $2p_{1/2}$ ); sin embargo, en 0.4Pt-3Ce/A50 post-reacción y 0.4Pt-3Ce/A50<sub>red</sub> fresco están ligeramente desplazados a menores energía de ligadura, lo que podría indicar la presencia de especies de  $Ti^{3+}$  [27,28]. Con respecto a las especies de Pt, a pesar del tratamiento de reducción al que ha sido sometido 0.4Pt-3Ce/A50<sub>red</sub>, en el catalizador fresco se observa principalmente  $PtO_x$ , al igual que en su homólogo calcinado, y  $Pt^0$  en ambos post-reacción. Las relaciones  $(Pt/(Ce+Ti))_{XPS}$  y  $(Ce/Ti)_{XPS}$  (Tabla 5.14), son muy similares entre ambos catalizadores frescos, y sólo disminuye en mayor proporción la relación  $(Ce/Ti)_{XPS}$  en 0.4Pt-3Ce/A50<sub>red</sub> post-reacción, que probablemente tenga más especies en superficie formadas durante reacción por el hecho de haber sido más activo. Estas diferencias parecen apuntar a que se da una mezcla de diferentes estados de oxidación entre las especies de Ce, Ti y Pt que son más propicios para la producción de  $H_2$  en el catalizador 0.4Pt-3Ce/A50<sub>red</sub>, pero estas especies no son estables durante la reacción fotocatalítica y se oxidan/reducen haciendo que la actividad catalítica decaiga.

Los espectros XPS del nivel V 2p de ambos catalizadores Pt-V/A50, tanto frescos como post-reacción (Figura III.12 del Anexo III), presentan un máximo alrededor de 517.5 eV con una pequeña contribución a menores energías de ligadura, 516.2 eV, asociado al nivel V  $2p_{3/2}$  de especies  $V^{5+}$  y  $V^{4+}$  respectivamente [29]. El espectro XPS



del nivel In 3d de los catalizadores Pt-In/A50 (Figura III.13 del Anexo III) también es muy similar entre los catalizadores frescos y post-reacción, con un máximo alrededor 445.0 eV propio del nivel In 3d<sub>5/2</sub> del In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [30]. En cuanto al nivel Pt 4f de los catalizadores Pt-V/A50 y Pt-In/A50, en ambos catalizadores frescos se indica la presencia de especie PtO<sub>x</sub> en superficie, y Pt<sup>0</sup> en la de los catalizadores post-reacción.

**Tabla 5.14.** Relación atómica (Pt/(Ti+M))<sub>XPS</sub> y (M/Ti)<sub>XPS</sub> de los catalizadores post-reacción.

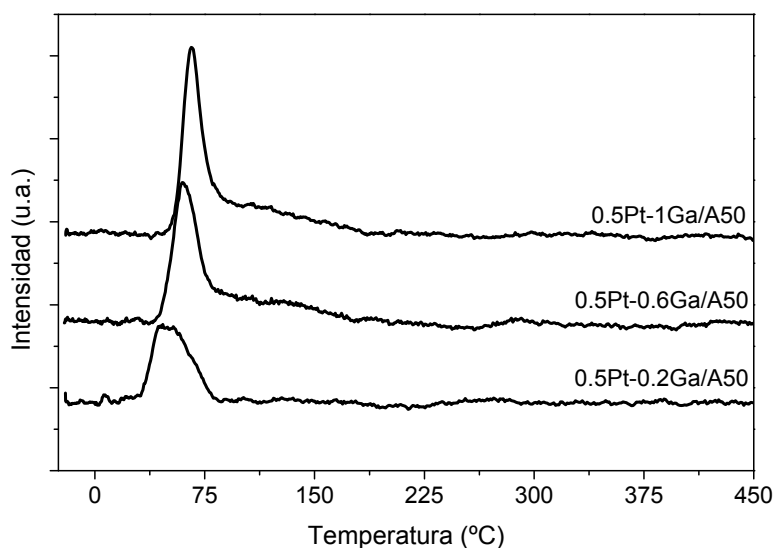
<b>Catalizador</b>	<b>(Pt/(M+Ti))<sub>XPS</sub></b>	<b>(M/Ti)<sub>XPS</sub></b>
<b>0.5Pt/A50</b>	0.0040 (0.0111)* <sup>+</sup>	-
<b>0.4Pt/A50</b>	0.0030(0.0101)	-
<b>0.4Pt-1.5V/A50</b>	0.0076 (0.0104)	0.0792 (0.0942)
<b>0.4Pt-1V/A50</b>	0.0086 (0.0119)	0.0533 (0.0488)
<b>0.4Pt-3Ce/A50</b>	0.0098 (0.0153)	0.0735 (0.0736)
<b>0.4Pt-3Ce/A50<sub>red</sub></b>	0.0113 (0.0156)	0.0309 (0.0630)
<b>0.4Pt-1.5In/A50</b>	0.0088 (0.0142)	0.0951 (0.0991)
<b>0.5Pt-1In/A50</b>	0.0076 (0.0152)	0.0968 (0.0996)

\*Entre paréntesis la relación (Pt/(Ti+M))<sub>XPS</sub> de los catalizadores frescos.

## 5.6. Catalizadores Pt-Ga/A50

Los catalizadores Pt-Ga/A50 presentaron un comportamiento diferente al resto de los Pt-M/A50 estudiados. A continuación se presentan los resultados de su caracterización y comportamiento fotocatalítico de una manera más detallada.

La reducibilidad de los catalizadores Pt-Ga/A50 se caracterizó mediante experimentos de TPR-H<sub>2</sub>. En la Figura 5.13 se muestra el perfil de consumo de H<sub>2</sub> con respecto a la temperatura para los catalizadores tres catalizadores Pt-Ga/A50 y en la Tabla 5.15 se recogen las temperaturas correspondientes a los máximos de los picos de reducción así como el consumo de H<sub>2</sub> total y la cantidad de Pt y Ga de la muestra durante el experimento (se incluye también el catalizador 0.5Pt/A50 a modo de comparación).



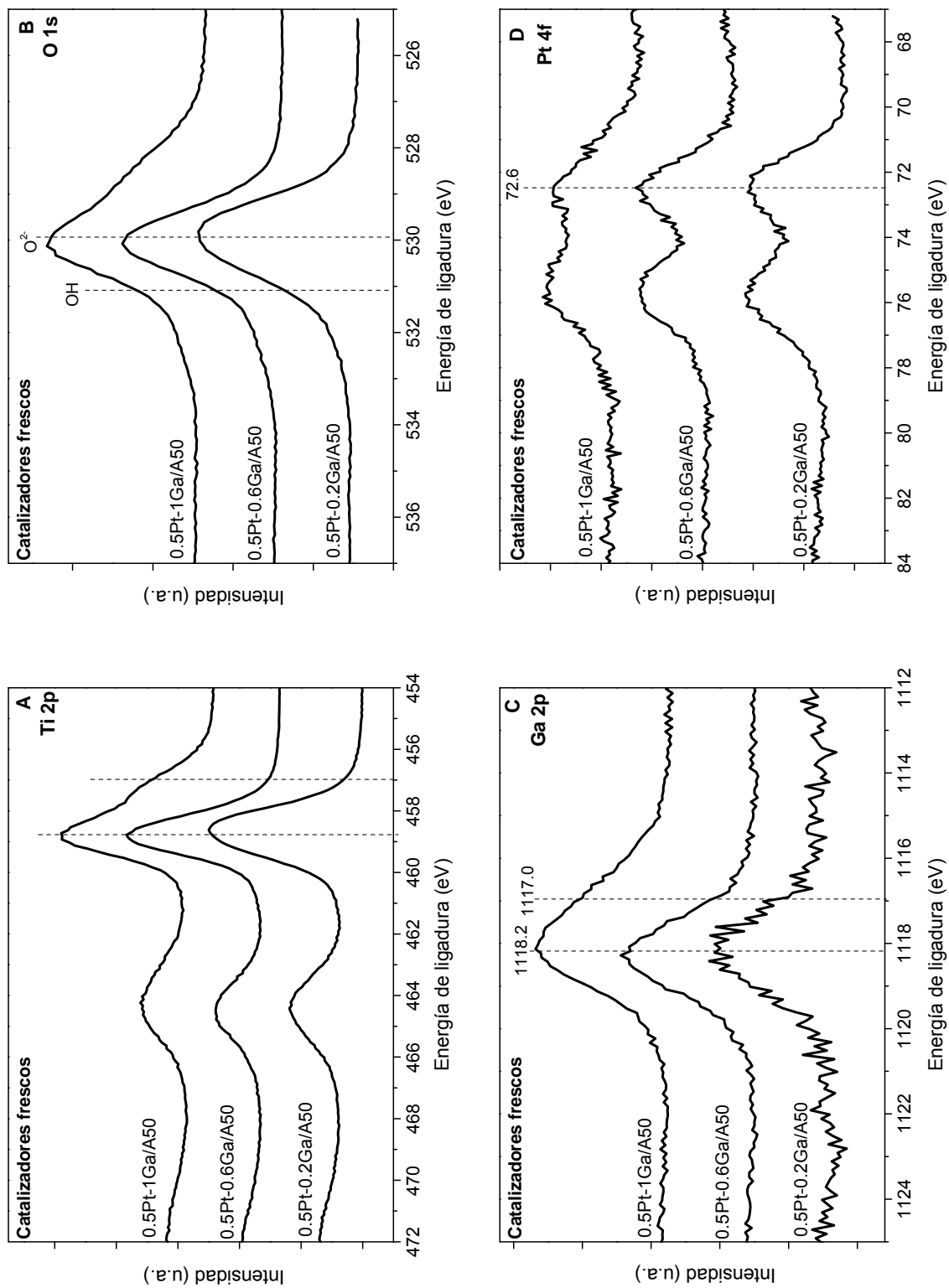
**Figura 5. 13.** Representación del consumo de H<sub>2</sub> con respecto a la temperatura para los catalizadores Pt-Ga/A50 calcinados.

**Tabla 5.15.** Máximos de temperatura de reducción, consumo de H<sub>2</sub> y contenido de Pt y de Ga en los catalizadores 0.5Pt/A50 y Pt-Ga/A50.

Catalizador	T <sub>max</sub> (°C)	mol H <sub>2</sub> (TPR)	mol Pt	mol Ga
<b>0.5Pt/A50</b>	58	3.3·10 <sup>-6</sup>	1.9·10 <sup>-6</sup>	-
<b>0.5Pt-1Ga/A50</b>	66	5.1·10 <sup>-6</sup>	1.7·10 <sup>-6</sup>	1.3·10 <sup>-5</sup>
<b>0.5Pt-0.6Ga/A50</b>	60	4.8·10 <sup>-6</sup>	1.5·10 <sup>-6</sup>	5.3·10 <sup>-6</sup>
<b>0.5Pt-0.2Ga/A50</b>	46	2.3·10 <sup>-6</sup>	1.3·10 <sup>-6</sup>	1.4·10 <sup>-6</sup>

Todos los catalizadores Pt-Ga/A50 presentan un perfil de reducción muy similar entre ellos, con un solo pico de reducción con máximos de consumo de H<sub>2</sub> entre 46 °C y 66 °C, y un pequeño hombro a mayores temperaturas. A medida que disminuye el contenido en Ga en los catalizadores también disminuye la temperatura del pico máximo de reducción. El consumo de H<sub>2</sub> durante los experimentos de TPR disminuye conforme la cantidad de Ga en la muestra es menor (% en peso). Mientras que para 0.5Pt-1Ga/A50 y 0.5Pt-0.6Ga/A50 el consumo de H<sub>2</sub> es mayor que el necesario para reducir todas las especies de Pt considerando que la especie inicial es PtO<sub>2</sub>, lo que indicaría una reducción parcial del soporte, esto no es así para el catalizador 0.5Pt-0.2Ga/A50. En este último, la relación H<sub>2</sub> consumido / mol de Pt en el catalizador es muy similar a la del catalizador 0.5Pt/A50.

Los catalizadores Pt-Ga/A50 calcinados frescos se caracterizaron mediante XPS. En la Figura 5.14 se muestran sus espectros XPS de los niveles Ti 2p, O 1s, Ga 2p y Pt 4f. Los espectros XPS del nivel Ti 2p de los catalizadores frescos (Figura 5.14A) muestran dos máximos centrados en 464.5 eV y 458.7 eV correspondientes a Ti 2p<sub>1/2</sub> y 2p<sub>3/2</sub> respectivamente, sin embargo 0.5Pt-1Ga/A50 tiene además un hombro a menores energías de ligadura, alrededor de 457 eV, asociado a especies de Ti<sup>3+</sup> [27,28]. El nivel O 1s de los catalizadores calcinados (Figura 5.14B), presenta máximos alrededor de 529.9-530.1 eV asociados a óxidos superficiales, con una pequeña contribución a mayor energía de ligadura, alrededor de 531.0 eV, que corresponde a grupos OH superficiales [27]. El catalizador 0.5Pt-1Ga/A50 difiere de nuevo del resto presentando una contribución a menor energía de ligadura en el espectro O 1s, que puede estar relacionada con la presencia de oxígeno interaccionando con Ti<sup>3+</sup>. En cuanto al nivel Ga 2p, el espectro XPS para todos los catalizadores calcinados (Figura 5.14C) presenta un máximo alrededor de 1118.2 eV (Ga 2p<sub>3/2</sub>) asociado a Ga<sup>3+</sup> (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). El espectro del nivel Ga 2p del catalizador 0.5Pt-1Ga/A50 es más ancho que el del resto de catalizadores Pt-Ga, y parece presentar una contribución a menor energía de ligadura, 1117.0 eV aproximadamente, que podría indicar especies de Ga en un entorno diferente. Por último, el espectro del nivel Pt 4f de todos los catalizadores Pt-Ga/A50 calcinados (Figura 5.14D) muestra un máximo centrado alrededor de 72.6 eV típico del nivel Pt 4f<sub>7/2</sub> de especies PtO<sub>x</sub> en superficie.



**Figura 5.14.** Espectros XPS de los catalizadores Pt-Ga/A50 calcinados frescos: A) nivel Ti 2p; B) nivel O 1s; C) nivel Ga 2p y D) nivel Pt

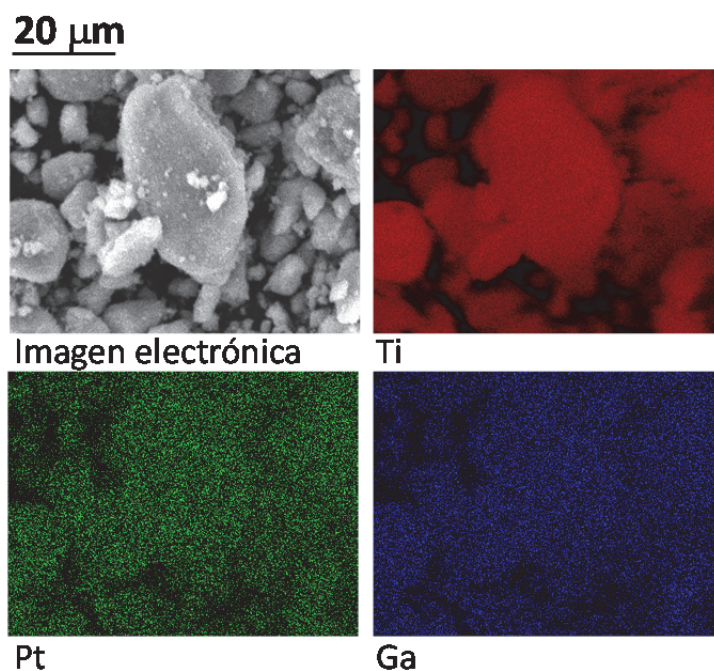
Al igual que para los catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub>, se realizaron experimentos de quimisorción de CO a 35 °C sobre los catalizadores Pt-Ga/A50 reducidos previamente a 125 °C, para estimar la segregación de Pt en superficie. Tal y como se ha indicado anteriormente, para la estimación se asume que por cada átomo de Pt se adsorbe una molécula de CO y que las partículas son de geometría cúbica; los resultados obtenidos aparecen en Tabla 5.16 junto con la relación (Pt/(Ga+Ti))<sub>XPS</sub> y (Ga/Ti)<sub>XPS</sub> de los catalizadores frescos, determinado por XPS.

**Tabla 5.16.** Dispersión de Pt y tamaño de partícula de Pt determinado por quimisorción de CO; relación atómica (Pt/(Ti+Ga))<sub>XPS</sub> y (Ga/Ti)<sub>XPS</sub> de los catalizadores calcinados frescos XPS.

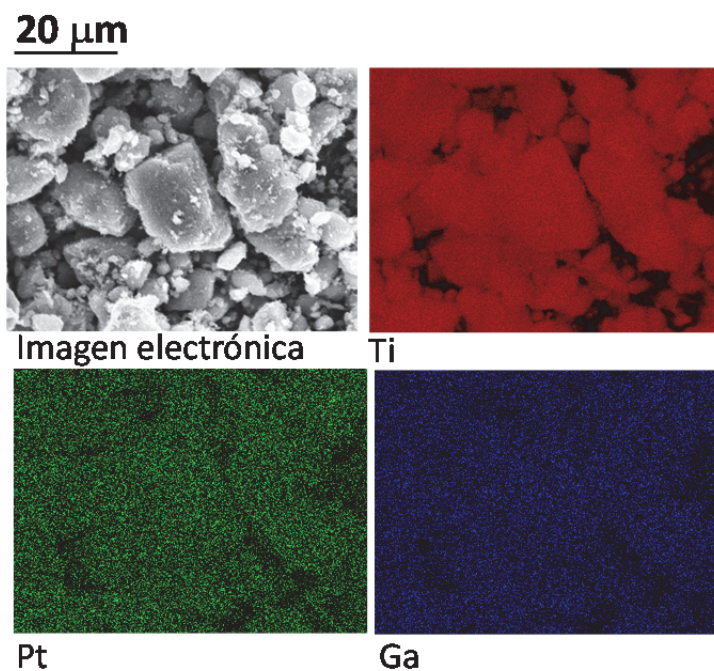
<b>Catalizador</b>	<b>Dispersión de Pt (%)</b>	<b>Pt (nm)</b>	<b>(Pt/(Ga+Ti))<sub>XPS</sub></b>	<b>(Ga/Ti)<sub>XPS</sub></b>
<b>0.5Pt/A50</b>	52	2.2	0.0111*	-
<b>0.5Pt-1Ga/A50</b>	55	2.1	0.0131	0.1376
<b>0.5Pt-0.6Ga/A50</b>	83	1.4	0.0152	0.0683
<b>0.5Pt-0.2Ga/A50</b>	75	1.5	0.0183	0.0142

\*Relación atómica (Pt/Ti)<sub>XPS</sub>.

Las relaciones (Pt/(Ti+Ga))<sub>XPS</sub> sugieren una alta segregación de Pt en la superficie catalítica, en buen acuerdo con la dispersión metálica estimada por quimisorción de CO. La segregación de Pt aumenta además conforme menor es el contenido en Ga en el catalizador. Estos resultados sugieren que el Ga, en cantidades relativamente pequeñas, ejerce un efecto importante como promotor de la segregación de Pt en superficie. Este hecho está en buen acuerdo con lo observado en otros catalizadores basados en Cu, donde el Ga favorece una alta dispersión de Cu y estabiliza la fase metálica [31]. En las Figuras 5.15 y 5.16 se muestran dos imágenes SEM y su correspondiente mapeo por EDX, donde se muestra la distribución de Ti, Ga y Pt en la superficie de los catalizadores 0.5Pt-0.6Ga/A50 y 0.5Pt-0.2Ga/A50 respectivamente.



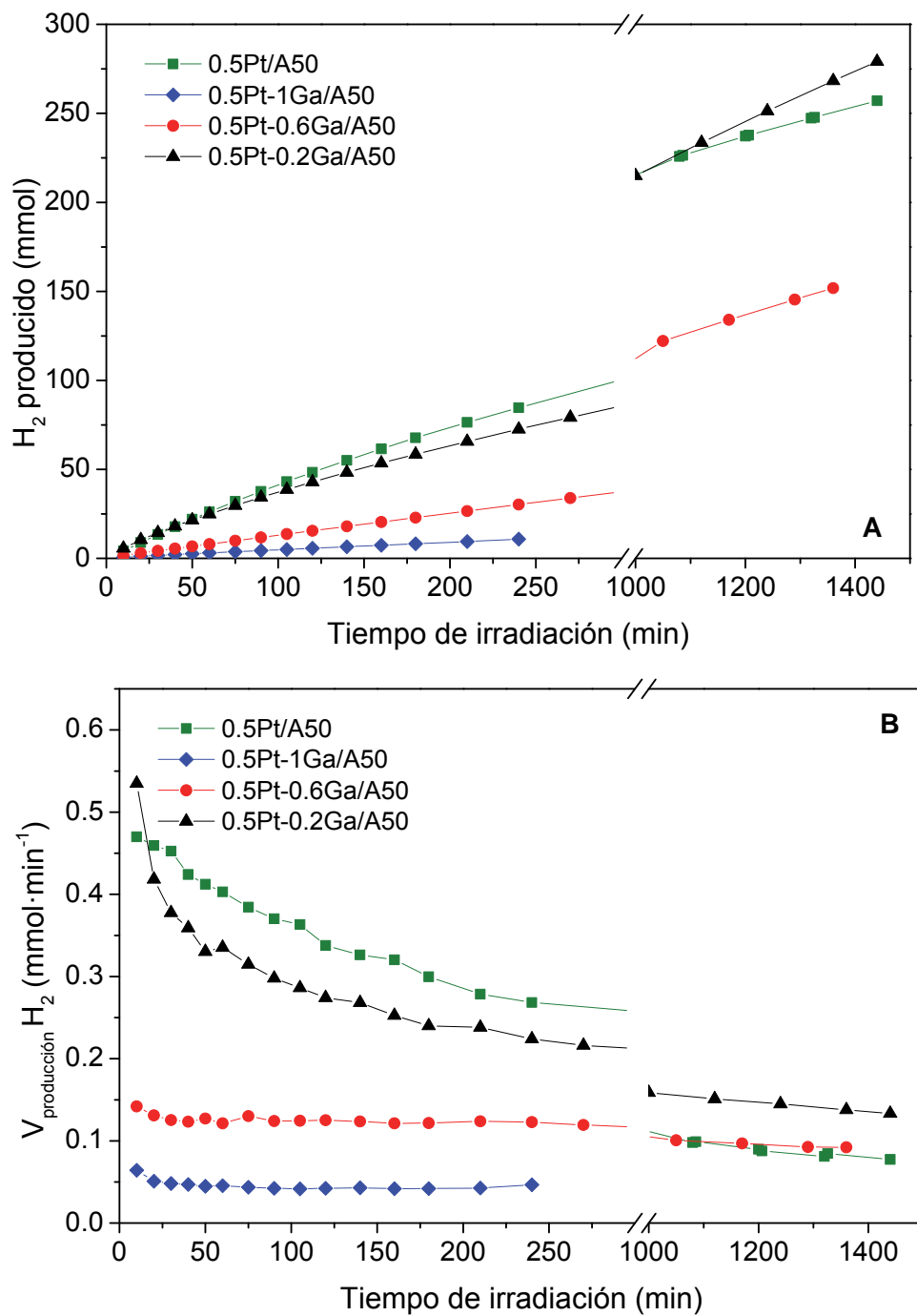
**Figura 5.15.** Imagen SEM y dispersión metálica determinada por EDX de 0.5Pt-0.6Ga/A50 fresco.



**Figura 5.16.** Imagen SEM y dispersión metálica determinada por EDX de 0.5Pt-0.2Ga/A50 fresco.

Las imágenes SEM sugieren una distribución homogénea de Ga y Pt, y en estrecha proximidad entre ellos en la superficie catalítica, lo que puede reforzar el comentado papel del Ga como promotor de una alta segregación de Pt en superficie, de acuerdo con lo propuesto anteriormente.

El comportamiento fotocatalítico de los catalizadores Pt-Ga/A50 se evaluó mediante reacciones de fotoproducción de H<sub>2</sub> a partir de disoluciones de etanol<sub>(aq)</sub> (25% en volumen) bajo las condiciones experimentales descritas anteriormente. En la Figura 5.17 se muestran los perfiles de H<sub>2</sub> producido y de la velocidad de producción con respecto al tiempo de irradiación para los catalizadores Pt-Ga/A50 junto con 0.5Pt/A50. En el Anexo III, Figuras III.14-III.15, se encuentran los perfiles de velocidad de producción del resto de productos formados en fase gas. En la Tabla 5.17 se recoge el total de productos formados en fase gas y líquida junto con la conversión de etanol para los diferentes ensayos catalíticos.



**Figura 5.17.** H<sub>2</sub> producido a partir de disoluciones de 25% etanol<sub>(aq)</sub> en función del tiempo de irradiación empleando los catalizadores 0.5Pt/A50 y Pt-Ga/A50: A) H<sub>2</sub> total producido (mmol); B) velocidad de producción de H<sub>2</sub> (mmol·min<sup>-1</sup>).



**Tabla 5.17.** Conversión de etnaol y cantidad total de productos en fase gas y líquida (mmol) producidos a partir de disoluciones de etanol<sub>(aq)</sub> (25% en volumen) empleando los catalizadores 0.5Pt/A50 y Pt-Ga/A50 en reacciones de 24 h de duración.

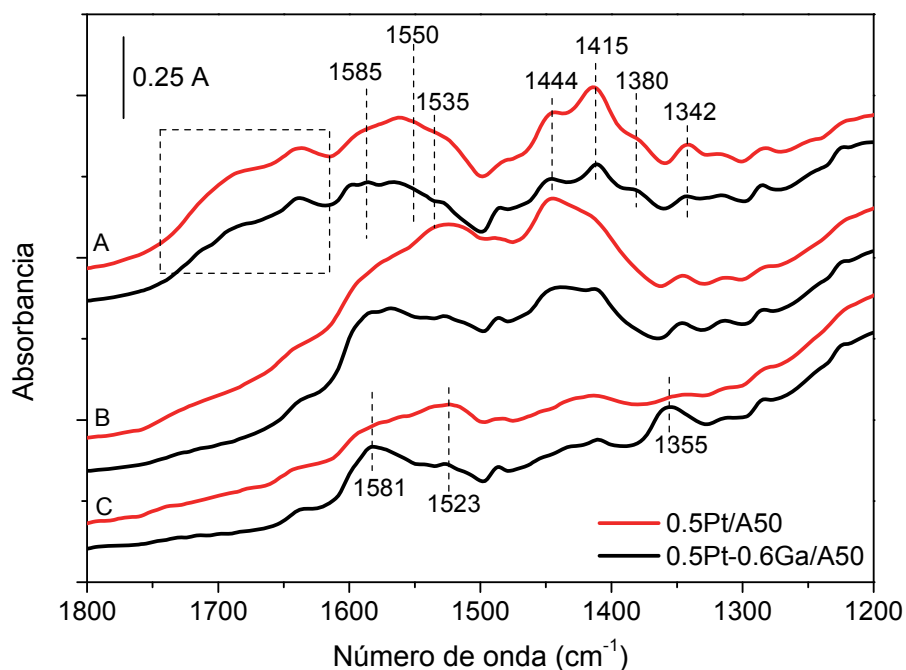
Catalizador	Conversión etanol (%)	Cantidad total (mmol)										
		H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> CHO	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	2,3-butanodiol	
<b>0.5Pt/A50</b>	28.9	265.5	7.5	14.5	15.5	2.5	0.6	195.7	3.8	8.6	35.9	
<b>0.5Pt-1Ga/A50*</b>	2.6	11.5	0.3	0.1	0.2	0.0	0.1	10.4	1.7	0.0	1.0	
<b>0.5Pt-0.6Ga/A50</b>	18.4	153.2	5.7	4.7	7.0	0.3	2.5	118.9	4.2	6.2	16.6	
<b>0.5Pt-0.2Ga/A50</b>	30.0	279.0	9.5	16.6	19.4	0.6	4.8	124.9	6.1	23.7	55.6	

\*Reacción de 4 h.

La introducción de una pequeña cantidad de Ga en el catalizador 0.5Pt-0.2Ga/A50 resulta en un ligero aumento de la velocidad inicial de producción de H<sub>2</sub>. Sin embargo, la desactivación inicial observada en los primeros tiempos de reacción es mayor, y con el tiempo de irradiación su comportamiento se asemeja al del 0.5Pt/A50. Por otro lado, los catalizadores con mayores cantidades de Ga mostraron comportamientos catalíticos muy diferentes. El catalizador 0.5Pt-0.6Ga/A50, y especialmente el catalizador con mayor contenido en Ga, 0.5Pt-1Ga/A50, mostraron velocidades de producción de H<sub>2</sub> muy inferiores desde el inicio de los ensayos, manteniendo su perfil con el tiempo de irradiación y resultando en la producción de H<sub>2</sub> en cantidades notablemente inferiores. Con algunos de estos catalizadores se realizaron ensayos fotocatalíticos a tiempos de reacción extendidos hasta 24 h. Como puede verse también en la Figura 5.17B, aunque los perfiles a 4 h de reacción del catalizador 0.5Pt/A50 y 0.5Pt-0.2Ga/A50 resultan parecidos, la desactivación sufrida a 24 h por el catalizador con promotor es menor, de tal manera que la cantidad de H<sub>2</sub> producida al final es ligeramente mayor, (Figura 5.17A y Tabla 5.17). Por otro lado, el catalizador 0.5Pt-0.6Ga/A50 mantuvo relativamente constante su velocidad de producción de H<sub>2</sub> en las 24 h (Figura 5.17B).

#### 5.6.1. Caracterización de los catalizadores post-reacción

Después de 24 h de reacción, los catalizadores 0.5Pt/A50 y 0.5Pt-0.6Ga/A50 se analizaron mediante experimentos TPD seguidos por DRIFT y espectroscopia de masas, tal como se ha descrito anteriormente (Capítulo 4). En la Figura 5.18 se muestran los espectros correspondientes registrados después de los diferentes tratamientos. Espectros A después de reacción y tratamiento en la cámara a 25 °C bajo flujo de He; espectros B registrados después de un tratamiento térmico a 350 °C bajo He, y los espectros C registrados a 25 °C después de haber realizado un tratamiento con O<sub>2</sub>/He a 350 °C.

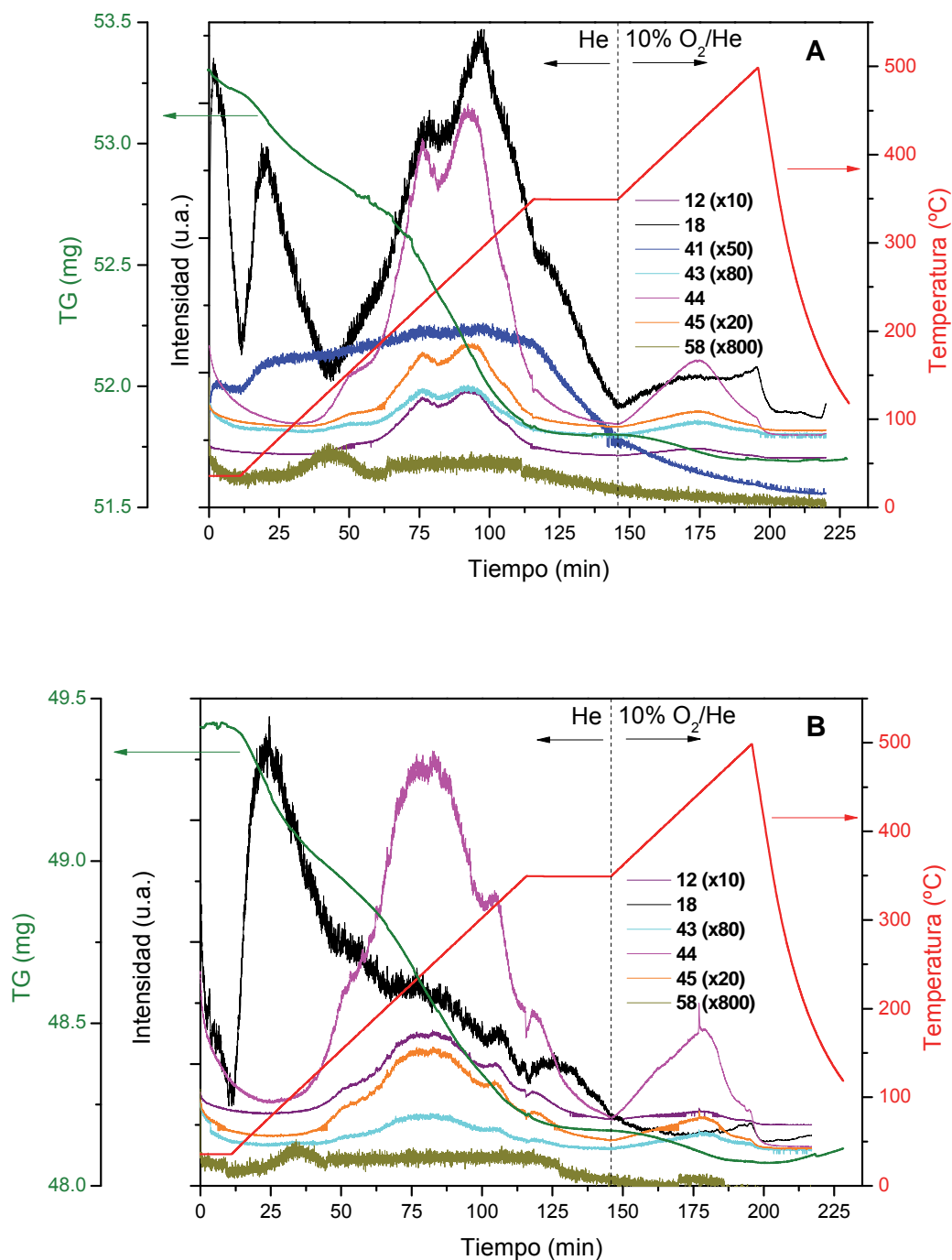


**Figura 5.18.** Espectros DRIFT de los catalizadores 0.5Pt/A50 y 0.5Pt-0.6Ga/A50 después 24 h de reacción: A) después de un tratamiento a 25 °C bajo flujo de He; B) después de “A”, tratamiento a 350 °C bajo flujo de He; C) después de “B”, tratamiento a 350 °C bajo flujo de O<sub>2</sub>/He durante 30 min (espectros registrados a 25 °C).

Los espectros iniciales de ambos catalizadores post-reacción (espectros A) son muy similares al de 0.5Pt/A50 comentado en el Capítulo 4. En ellos se puede distinguir una banda ancha, alrededor de 1735-1650 cm<sup>-1</sup> que, aunque se ve afectada por la presencia de agua ( $\delta(\text{H}_2\text{O}) = 1630 \text{ cm}^{-1}$ ), se puede asociar a  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de especies aldehídicas, como acetaldehído, y/o ácido acético. Las bandas observadas entre 1590-1525 cm<sup>-1</sup> y 1480-1360 cm<sup>-1</sup> se corresponden con las  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  de  $\text{CH}_3\text{COO}^-_{\text{ads}}$  y  $\text{HCOO}^-_{\text{ads}}$ , y aquella a 1342 cm<sup>-1</sup> con  $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  de  $\text{CH}_3\text{COO}^-_{\text{ads}}$  [32,33]. Tras el tratamiento a 350 °C bajo flujo de He (espectros B Figura 5.18), las bandas a mayor número de onda, 1735-1650 cm<sup>-1</sup>, desaparecen, y disminuye la intensidad de la banda a 1415 cm<sup>-1</sup> ( $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  de  $\text{CH}_3\text{COO}^-_{\text{ads}}$ ) en ambos espectros. En el espectro de 0.5Pt/A50 disminuye también la intensidad de las bandas  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  asignables a especies formiato, 1585-1550 cm<sup>-1</sup>, mientras que permanecen prácticamente invariables en el espectro de 0.5Pt-0.6Ga/A50. Se ha realizado el análisis mediante espectrometría de masas en línea del efluente de la cámara DRIFT. En la primera etapa del tratamiento bajo atmósfera de He hasta 350 °C, para ambos catalizadores se observa únicamente la evolución de CO<sub>2</sub> (m/z = 44) y H<sub>2</sub>O (m/z = 18), (Figuras

III.16A y 17A del Anexo III). En este caso, y a diferencia de lo observado en los experimentos con el catalizador 0.5Pt/A50 después de 8 h de duración, no parece que las especies aldehídicas y carboxílicas se descompongan con igual facilidad, lo que podría estar relacionado con la mayor cantidad de especies depositadas tras experimentos de más larga duración. El tratamiento posterior de oxidación a 350 °C seguido por masas indicó la formación de diversos fragmentos típicos de una oxidación de compuestos acetato-formiato, con evolución de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O mayoritariamente (Figuras III.16B y 17B del Anexo III). En Los correspondientes espectros DRIFT registrados al final de esta etapa (espectros C en la Figura 5.18) aún se observan bandas en la región 1600-1300 cm<sup>-1</sup>. Éstas son ligeramente más intensas en el espectro de 0.5Pt-0.6Ga/A50. Bandas a 1523 cm<sup>-1</sup> y 1355 cm<sup>-1</sup> se asocian a especies acetato superficiales. Una banda a 1581 cm<sup>-1</sup> se atribuye a la presencia de especies formiato [34]. Esto parece indicar que durante la reacción fotocatalítica las especies siguen una evolución similar sobre la superficie de ambos catalizadores, aunque resultan ligeramente más estables sobre el catalizador 0.5Pt-0.6Ga/A50, y tras reacciones más largas es más difícil eliminar las especies residuales de la superficie con el tratamiento térmico propuesto.

A fin de hacer un análisis cuantitativo de las especies adsorbidas sobre ambos catalizadores post-reacción (24 h), se han realizado experimentos de TG acoplado a espectrometría de masas, siguiendo un tratamiento térmico análogo al de los experimentos TPD seguidos por DRIFT. En la Figura 5.19 se muestran los perfiles TG y de diferentes fragmentos m/z con la temperatura para el catalizador 0.5Pt/A50 (Figura 5.19A) y el Pt-0.6Ga/A50 (Figura 5.19B).



**Figura 5.19.** Análisis TG acoplado a espectrometría de masas de los catalizadores después de 24 h: A) 0.5Pt/A50, B) Pt-0.6Ga/A50.

En ambos casos los perfiles de desorción de los diferentes fragmentos  $m/z$  son muy similares. Entre 50 °C y 150 °C se produce principalmente la desorción de agua. Análogamente a lo observado en los experimentos DRIFT, entre 220 °C y 350 °C bajo flujo de He se desorbe principalmente agua y CO<sub>2</sub>, aunque también hay pequeñas

contribuciones de otras especies. La pérdida de masa hasta este punto es del 2.6% para 0.5Pt/A50 y 2.5% para Pt-0.6Ga/A50. Durante la etapa de oxidación se observa mayoritariamente la evolución de CO<sub>2</sub>. La pérdida de masa en esta última etapa es muy pequeña, alrededor del 0.2% para ambos catalizadores.

La caracterización de los catalizadores post-reacción 0.5Pt/A50 y 0.5Pt-0.6Ga/A50 después de 24 h pone de manifiesto que no existen grandes diferencias en cuanto al tipo de especies depositadas ni en su cantidad.

Los catalizadores después de 24 h de reacción se caracterizaron también mediante XPS. Los espectros correspondientes a los niveles Ti 2p, O 1s, Ga 2p y Pt 4f se muestran en la Figura III.18 del Anexo III. Los espectros XPS de los catalizadores post-reacción también indican la presencia de especies Pt<sup>0</sup> en todos los casos. En la Tabla 5.18 se compilan las relaciones atómicas (Pt/(Ga+Ti))<sub>XPS</sub> y (Pt/Ti)<sub>XPS</sub> de los catalizadores post-reacción.

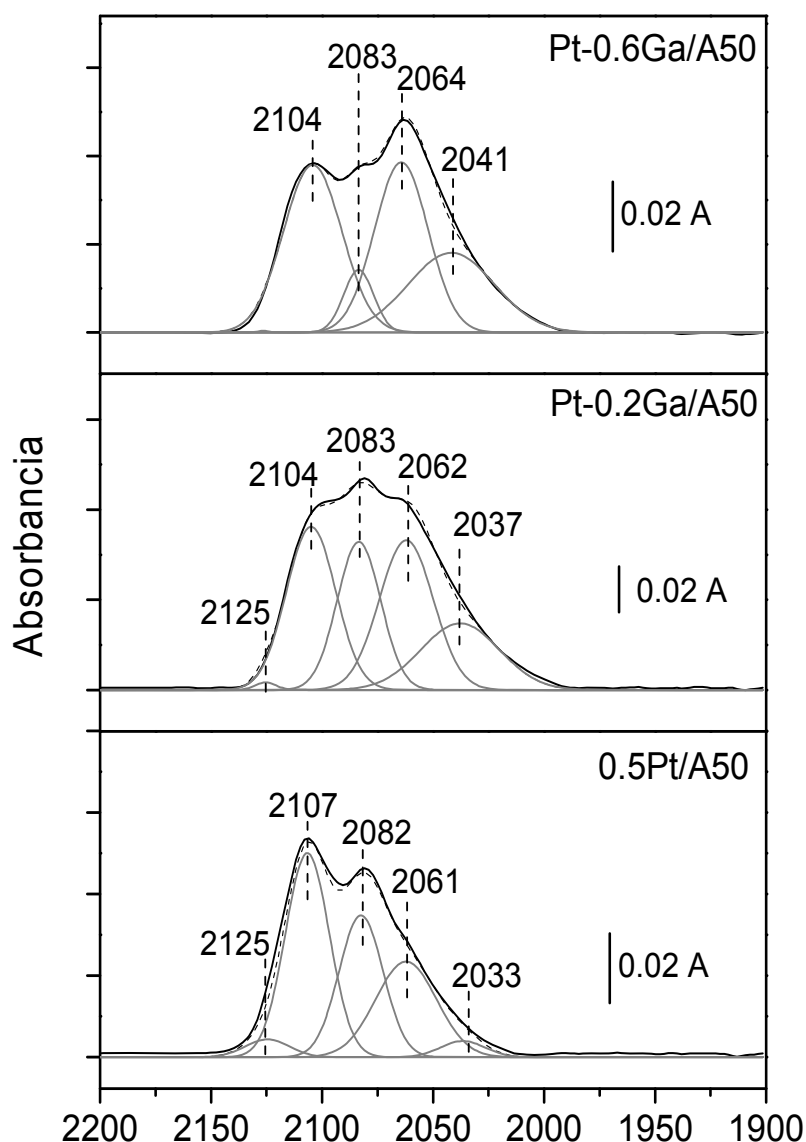
**Tabla 5.18.** Relación atómica (Pt/(Ti+Ga))<sub>XPS</sub> y (Ga/Ti)<sub>XPS</sub> de los catalizadores post-reacción y entre paréntesis la del catalizador fresco.

Catalizador	(Pt/(Ga+Ti)) <sub>XPS</sub>	(Ga/Ti) <sub>XPS</sub>
<b>0.5Pt/A50</b>	0.065(0.0111)*	-
<b>0.5Pt-1Ga/A50</b>	0.0091(0.0131)	0.1376(0.1376)
<b>0.5Pt-0.6Ga/A50</b>	0.0152(0.0152)	0.0471(0.0683)
<b>0.5Pt-0.2Ga/A50</b>	0.0152(0.0183)	0.0132(0.0142)

\*Relación atómica (Pt/Ti)<sub>XPS</sub>.

Los catalizadores Pt-Ga/A50 después de 24 h de reacción muestran pequeñas variaciones en la composición química de la superficie según lo determinado por XPS. En particular, para el catalizador 0.5Pt-0.6Ga/A50, la relación (Pt/(Ga+Ti))<sub>XPS</sub> permanece sin variación, mientras que la correspondiente a (Pt/Ti)<sub>XPS</sub> del catalizador sin promotor disminuye más del 40%. Aunque al tratarse de muestras post-reacción estos valores no pueden tomarse como estrictamente cuantitativos, sí que podrían indicar que la presencia del promotor Ga (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) contribuiría a mantener la superficie de la fase Pt<sup>0</sup> expuesta. La deposición de las especies residuales podría resultar en este caso preferente sobre los centros del soporte.

Con objeto de analizar con mayor profundidad las características de la fase Pt de los catalizadores Pt-Ga/A50 frescos, se procedió a su caracterización mediante DRIFT utilizando CO como molécula sonda en experimentos análogos a los descritos en el Capítulo 4. En la Figura 5.20 se muestran los correspondientes espectros entre 2200 cm<sup>-1</sup> y 1900 cm<sup>-1</sup> para los catalizadores Pt-0.2Ga/A50, Pt-0.6Ga/A50 y a efectos de comparación el del 0.5Pt/A50 (ya discutido en el Capítulo 4).



**Figura 5.20.** Espectros DRIFT de adsorción de CO y deconvolución de las diferentes componentes de Pt-0.6Ga/A50, Pt-0.2Ga/A50 y 0.5Pt/A50.

Los espectros DRIFT muestran bandas amplias entre 2100-2000 cm<sup>-1</sup> con diferentes intensidades en los tres catalizadores, lo que parece indicar la existencia

de diferentes centros de coordinación de CO en la superficie de Pt. Como se ha indicado anteriormente, para analizar detalladamente las diferentes contribuciones y facilitar la comparativa con el catalizador 0.5Pt/A50, se deconvolucionaron los espectros de los dos catalizadores Pt-Ga/A50. La deconvolución de 0.5Pt-0.2Ga/A50 se ajustó a 5 componentes, al igual que la del 0.5Pt/A50, mientras que la de 0.5Pt-0.6Ga/A50 lo hizo a 4. Los tres catalizadores presentan bandas que parecen comunes centradas entre 2104-2107  $\text{cm}^{-1}$ , 2082-2083  $\text{cm}^{-1}$  y 2061-2064  $\text{cm}^{-1}$ . Como se ha indicado anteriormente, la banda centrada en 2104-2107  $\text{cm}^{-1}$  puede ser indicativa de coordinación de CO en centros de Pt oxidado en caras (111). Esta banda tiene una contribución ligeramente mayor en el espectro del catalizador 0.5Pt/A50 respecto los de los catalizadores Pt-Ga/A50. Por otra parte, la componente centrada alrededor de 2082-2083  $\text{cm}^{-1}$  se relaciona con CO adsorbido en centros de Pt oxidado o reducido en diferentes entornos, y con otras componentes de CO en átomos de Pt en caras menos densamente empaquetadas (100). El peso relativo de esta banda es mayor en el catalizador 0.5Pt-0.2Ga/A50. La banda centrada entre 2061-2064  $\text{cm}^{-1}$  se asocia a CO adsorbido en centros de Pt situados en bordes de caras (111), y es de mayor importancia en el catalizador 0.5Pt-0.6Ga/A50 [35].

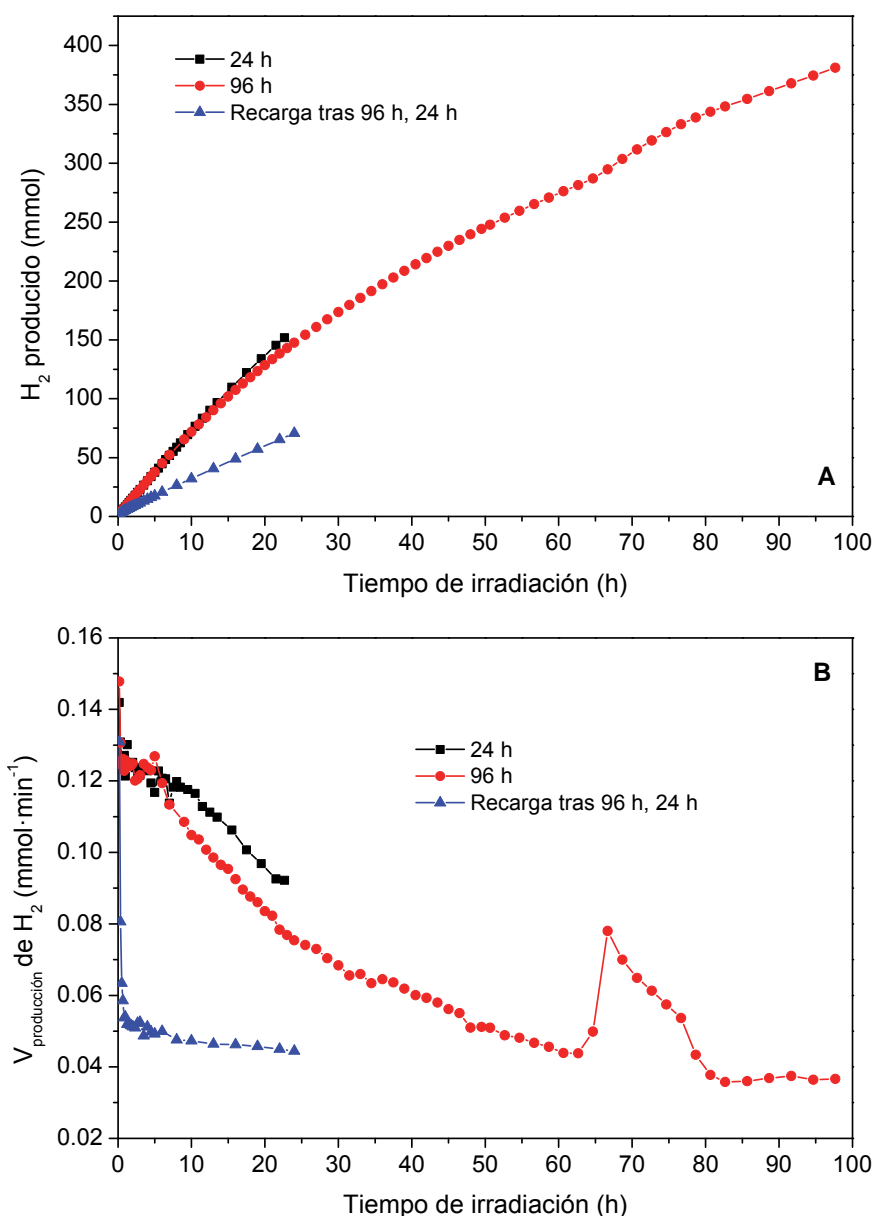
En los espectros  $\nu(\text{CO})$  de los catalizadores 0.5Pt/A50 y 0.5Pt-0.2Ga/A50 se puede observar además una banda a mayor número de onda, ligeramente más intensa en el de 0.5Pt/A50 a 2125  $\text{cm}^{-1}$ . Esta componente se asocia a la presencia de especies  $\text{PtO}_x$ . Finalmente, los tres espectros presentan una banda a menor número de onda, 2033  $\text{cm}^{-1}$ , algo más intensa en 0.5Pt-0.2Ga/A50, que se relaciona con la existencia de centros de coordinación de CO relacionados con la presencia de defectos en los bordes de caras (100) [36–38]. Esta banda aparece a 2041  $\text{cm}^{-1}$  en 0.5Pt-0.6Ga/A50. Esta componente se extiende hasta 1980  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente y podría incluir la  $\nu(\text{CO})$  de diversas especies de CO coordinado, como podría ser de tipo puente sobre dos átomos de Pt en los bordes de las caras [39]. En ningún caso se observaron bandas significativas por debajo de 1900  $\text{cm}^{-1}$ .

De los resultados del análisis DRIFT de adsorción de CO se puede observar que la introducción de una pequeña cantidad del promotor Ga, parece disminuir la contribución de la fase  $\text{PtO}_x$ . Al mismo tiempo, parece que aumenta la relación de los



centros de coordinación asociados a la banda  $\nu(\text{CO})$  alrededor de  $2082 \text{ cm}^{-1}$ . La presencia de más promotor en el catalizador 0.5Pt-0.6Ga/A50 conlleva a una superficie con mayor proporción de centros de adsorción de CO asociados a sitios de menor coordinación.

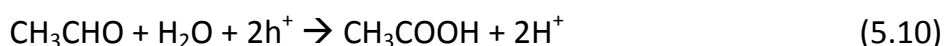
Se han realizado experimentos adicionales de estabilidad del catalizador 0.5Pt-0.6Ga/A50 en reacciones de fotoproducción de H<sub>2</sub> a partir de disoluciones de etanol<sub>(aq)</sub> en tiempos de reacción más largos. En la Figura 5.21 se muestran los perfiles de producción de H<sub>2</sub> de ensayos fotocatalíticos con Pt-0.6Ga/A50 a 96 h de reacción, y el mismo catalizador tras cargar de nuevo disolución del 25% etanol<sub>(aq)</sub> (v/v) fresca, junto con la reacción de 24 h comentada anteriormente en la Figura 5.17. Los perfiles equivalentes para el resto de productos en fase gas junto con la tabla resumen de productos totales se encuentran en el Anexo III, Figuras III.19-20 y Tabla III.1.



**Figura 5.21.** H<sub>2</sub> producido a partir de disoluciones del 25% etanol<sub>(aq)</sub> (v/v) en función del tiempo de irradiación empleando el catalizador Pt-0.6Ga/A50 en reacciones de 24 h, 96 h y 24 h más tras recargar con disolución fresca al final de la reacción de 96 h: A) H<sub>2</sub> total producido (mmol); B) velocidad de producción de H<sub>2</sub> (mmol·min<sup>-1</sup>).

Los perfiles de reacción de los diferentes productos en fase gas de las dos reacciones en las que se parte del catalizador fresco son muy similares durante las primeras 24 h de reacción, lo que evidencia la repetitividad del estudio. Como se puede observar en la Figura 5.21, la velocidad de producción de H<sub>2</sub> disminuye paulatinamente durante la reacción fotocatalítica hasta las 62 h. En este punto, y hasta las 78 h de reacción, se produce un aumento en la velocidad de producción de H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, y desde este punto hasta el final de reacción, 96 h, vuelve a disminuir.

La conversión de etanol tras 96 h de reacción es del 40% y se obtiene un total de 381.7 mmol de H<sub>2</sub> (9.3 L aproximadamente), alrededor de 230 mmol más de H<sub>2</sub> que el obtenido tras 24 h de reacción. Sin embargo, si se atiende a los productos formados en fase líquida, sólo se obtienen unos 100 mmol más de acetaldehído, 4 veces más ácido acético y cantidades similares de 2,3-butanodiol en comparación con la reacción de 24 h. Estos datos podrían indicar que durante la reacción fotocatalítica se ha producido también el reformado de acetaldehído, oxidándolo a ácido acético y descomponiéndose éste a CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>:



Estas reacciones se dan a lo largo de todo el ensayo catalítico pero en diferentes proporciones, al igual que lo indicado en el Capítulo 4. Durante la reacción de 96 h, parece que la oxidación de acetaldehído y ácido acético se producen con más extensión entre las 62 y 78 h de reacción, donde se da un aumento considerable de la producción de H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. Los perfiles de producción en ese intervalo se asemejan al del reformado de una disolución del 5% acetaldehído<sub>(aq)</sub> (v/v) (Figura 4.14, Capítulo 4). Esto parece indicar que en ese punto de reacción la concentración de acetaldehído es lo suficientemente elevada como para competir con el etanol en mayor medida por los centros activos del catalizador.

Igual que lo observado con el catalizador 0.5Pt/A50 usado (Figura 4.7 del Capítulo 4), cuando 0.5Pt-0.6Ga/A50 se separa de la disolución tras 96 h de reacción y se vuelve a poner en reacción durante 24 h más con disolución 25% etanol<sub>(aq)</sub> (v/v) fresca, se obtiene una velocidad de producción de H<sub>2</sub> inicial similar a la obtenida en los otros dos ensayos catalíticos, pero tras tan sólo 1 h de reacción la velocidad de producción de H<sub>2</sub> decae mucho más marcadamente, y a partir de ese punto continúa de manera más o menos estable hasta el final de reacción. En este caso sólo se alcanza una conversión de etanol del 8.8% tras 24 h, menos de la mitad que el catalizador fresco durante el mismo tiempo de reacción. Esto parece estar indicando que inicialmente el etanol tiene una mayor accesibilidad a los centros más activos del catalizador al no encontrar especies secundarias en el medio de reacción, además de

los acetatos y formiatos fuertemente adsorbidos en superficie. A medida que se van formando los productos intermedios de reacción se vuelve a dar la competición por los centros activos, que son menores que los presentes en el catalizador fresco ya que no se han eliminado las especies adsorbidas en superficie tras la primera reacción.

## 5.7. Epítome

La incorporación de diferentes M a catalizadores Pt-M/A50 no parece modificar significativamente las características morfológicas y estructurales de los catalizadores finales en comparación al soporte A50. Los estudios de TPR-H<sub>2</sub> sin embargo sí que evidencian diferencias claras entre la interacción de los diferentes metales con el soporte, así como la existencia de interacciones Pt-M.

La incorporación de In, V, Fe, Cu o Ce afecta negativamente al comportamiento fotocatalítico para la producción de H<sub>2</sub> del sistema 0.5Pt/A50.

Un tratamiento de reducción previo en los catalizadores Pt-Co/A50 resulta positivo para la fotoproducción de hidrogeno. Se destaca el comportamiento del catalizador 0.2Pt-0.3Co/A50<sub>red</sub>.

La velocidad inicial de producción de H<sub>2</sub> de 0.5Pt-0.3Ru/A50 es mayor que la de 0.5Pt/A50, aunque también es mayor su desactivación inicial.

El método de preparación de los catalizadores Pt-Sn/A50 parece influir en su comportamiento fotocatalítico; los catalizadores Pt-Sn/A50 preparados por impregnación por humedad incipiente en dos etapas presentaron una mayor relación atómica (Pt/(Sn+Ti))<sub>XPS</sub> y un mejor comportamiento catalítico. Por otro lado, a medida que mayor es el porcentaje en peso de Sn, se obtiene más acetona entre los productos encontrados en fase líquida.

Para catalizadores Pt-Ga/A50, la introducción de pequeñas cantidades de Ga aumenta la dispersión del Pt. Por otra parte, la presencia de Ga modifica el comportamiento catalítico de 0.5Pt/A50. El catalizador 0.5Pt-0.2Ga/A50 produjo más H<sub>2</sub> que 0.5Pt/A50 después de 24 h de reacción. Para el catalizador 0.5Pt-0.2Ga/A50 fresco se determinó la existencia de una mayor proporción de centros de

coordinación de CO en sitios de terrazas (111) y (100) de la fase de Pt al compararlo con 0.5Pt/A50 y 0.5Pt-0.6Ga/A50. Las especies carboxilato adsorbidas en el catalizador 0.5Pt-0.6Ga/A50 parecen ser más estables que las encontradas sobre el 0.5Pt/A50.

## **5.8. Bibliografía**

- [1] M. Broch Gösser, Treball Final de Grau: "Preparation and Characterization of TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalysts," 2014.
- [2] C.J. McRitchie, MChem Research Project: "Preparation and Characterization of New Pt/TiO<sub>2</sub> Photocatalysts: The Effect of V, Sn and Ce Dopants and Their Behaviour in the Photo-Assisted Reformation of Ethanol," 2014.
- [3] J. Araña, P. Ramírez de la Piscina, J. Llorca, J. Sales, N. Homs, J.L.G. Fierro, Chem. Mater. 10 (1998) 1333–1342.
- [4] J. Llorca, P.R. De La Piscina, J.L.G. Fierro, J. Sales, N. Homs, J. Mol. Catal. A Chem. 118 (1997) 101–111.
- [5] J. Llorca, P. Ramirez de la Piscina, J.-L.G. Fierro, J. Sales, N. Homs, J. Catal. 156 (1995) 139–146.
- [6] S. Yusuf, F. Jiao, ACS Catal. 2 (2012) 2753–2760.
- [7] Y.F. Wang, M.C. Hsieh, J.F. Lee, C.M. Yang, Appl. Catal. B Environ. 142-143 (2013) 626–632.
- [8] N. Zhang, J. Shi, S.S. Mao, L. Guo, Chem. Commun. (Camb). 50 (2014) 2002–4.
- [9] E.B. Pereira, N. Homs, S. Martí, J.L.G. Fierro, P. Ramírez de la Piscina, J. Catal. 257 (2008) 206–214.
- [10] E.B. Pereira, P. Ramírez de la Piscina, N. Homs, Bioresour. Technol. 102 (2011) 3419–3423.
- [11] E.B. Pereira, P. Ramírez de la Piscina, S. Martí, N. Homs, Energy Environ. Sci. 3 (2010) 487.
- [12] V. a. de la Peña O'Shea, R. Nafria, P. Ramírez de la Piscina, N. Homs, Int. J. Hydrogen Energy 33 (2008) 3601–3606.
- [13] V. Montes, M. Boutonnet, S. Järas, M. Lualdi, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano, M. Mora, Catal. Today 223 (2014) 66–75.
- [14] K. Jalama, J. Kabuba, H. Xiong, L.L. Jewell, Catal. Commun. 17 (2012) 154–159.
- [15] Y. Wu, G. Lu, S. Li, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 181 (2006) 263–267.
- [16] H. Zhu, L. Dong, Y. Chen, J. Colloid Interface Sci. 357 (2011) 497–503.

- [17] R. Long, R.T. Yang, *J. Catal.* 186 (1999) 254–268.
- [18] S.S.R. Putluru, S. Mossin, A. Riisager, R. Fehrmann, *Catal. Today* 176 (2011) 292–297.
- [19] N. Sobti, A. Bensouici, F. Coloma, C. Untiedt, S. Achour, *J. Nanoparticle Res.* 16 (2014) 1–10.
- [20] M. Wang, M. Pyeon, Y. Gönüllü, A. Kaouk, S. Shen, L. Guo, S. Mathur, *Nanoscale* (2015).
- [21] Q. Gu, J. Long, H. Zhuang, C. Zhang, Y. Zhou, X. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 12521–12534.
- [22] J. Ruiz-Martínez, a. Sepúlveda-Escribano, J. a. Anderson, F. Rodríguez-Reinoso, *Catal. Today* 123 (2007) 235–244.
- [23] a Huidobro, a Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, *J. Catal.* 212 (2002) 94–103.
- [24] W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, M.J. F., *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin Elmer Corporation, 1992.
- [25] S. Kundu, J. Ciston, S.D. Senanayake, D.A. Arena, E. Fujita, D. Stacchiola, L. Barrio, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, J.A. Rodríguez, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 14062–14070.
- [26] C.R. Moreira, M.H. Herbst, P.R. de la Piscina, J.L.G. Fierro, N. Homs, M.M. Pereira, *Microporous Mesoporous Mater.* 115 (2008) 253–260.
- [27] G. Liu, J. Pan, L. Yin, J.T. Irvine, F. Li, J. Tan, P. Wormald, H.M. Cheng, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 3233–3238.
- [28] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* 48 (2003) 53–229.
- [29] R. Dholam, N. Patel, a. Miotello, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 6519–6528.
- [30] J. Mu, B. Chen, M. Zhang, Z. Guo, P. Zhang, Z. Zhang, Y. Sun, C. Shao, Y. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (2012) 424–30.
- [31] J. Toyir, P. Ramírez de la Piscina, J.L.G. Fierro, N. Homs, *Appl. Catal. B Environ.* 34 (2001) 255–266.
- [32] B.I. Stefanov, Z. Topalian, C.G. Granqvist, L. Österlund, *J. Mol. Catal. A Chem.* 381 (2014) 77–88.
- [33] B. Hauchecorne, D. Terrens, S. Verbruggen, J.A. Martens, H. Van Langenhove, K. Demeestere, S. Lenaerts, *Appl. Catal. B Environ.* 106 (2011) 630–638.
- [34] J.M. Coronado, S. Kataoka, I. Tejedor-Tejedor, M.A. Anderson, *J. Catal.* 219 (2003) 219–230.
- [35] H.F. Wang, Z.P. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 10996–11004.
- [36] F. Coloma, J.M. Coronado, C.H. Rochester, J.A. Anderson, *Catal. Letters* 51 (1998) 155–162.

- [37] J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, J.A. Anderson, *J. Catal.* 223 (2004) 179–190.
- [38] J. Ruiz-Martínez, A. Sepúlveda-Escribano, J.A. Anderson, F. Rodríguez-Reinoso, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 917–920.
- [39] K. Tanaka, J.M. White, *J. Catal.* 94 (1983) 81–94.





## **6. CONCLUSIONES**



Mediante síntesis por el método EISA se obtienen  $\text{TiO}_2$  que contienen únicamente anatasa como fase cristalina, con áreas superficiales entre  $67 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  y  $102 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  y diámetro de poro promedio entre 4. nm y 7 nm; los  $\text{TiO}_2$  así obtenidos presentan una distribución de tamaño de poros estrecha. El empleo de 1-butanol en lugar de etanol como disolvente da lugar a un material final con mayor área superficial y volumen de poro.

Se ha determinado un diferente comportamiento de A50 y AR50 en la fotodegradación de mezclas  $\text{NH}_3$ /agua y etanol/agua en fase gas, que se asocia con sus diferentes propiedades de adsorción, que pueden venir determinadas por su estructura. El  $\text{TiO}_2$  A50 presenta un mayor número de centros ácidos Lewis superficiales y de mayor fuerza que AR50. Además, A50 presenta especies OH superficiales activas cerca de los centros de adsorción de CO. Asimismo, A50 presenta bajo las condiciones estudiadas, un mayor número de centros de adsorción de  $\text{NH}_3$  y etanol que AR50.

La fotodegradación de una mezcla  $\text{NH}_3$ /agua transcurre a través de especies  $\text{NO}_x$  y  $\text{NO}_x^-$  sobre la superficie de ambos soportes. Sobre AR50 permanecen especies de nitratos bidentados residuales fuertemente adsorbidos, sin embargo en A50 las especies  $\text{NO}_x^-$  se eliminan totalmente gracias a la disponibilidad de centros de adsorción de  $\text{NH}_3$  cercanos.

Durante la fotodegradación de una mezcla etanol/agua, sobre A50 se forman especies insaturadas/aldehídicas independientemente de la presencia de oxígeno; este tipo de especies se forman sobre AR50 únicamente en ausencia de oxígeno. Sobre la superficie de AR50, en presencia de oxígeno se forman especies acetato bidentado fuertemente unidas que no son degradadas bajo las condiciones estudiadas

La producción fotocatalítica de  $\text{H}_2$  a partir de disoluciones etanol/agua empleando catalizadores Pt/ $\text{TiO}_2$  con contenido y dispersión de Pt similares, está influenciada por las características estructurales y morfológicas del catalizador. Los catalizadores que presentan una menor área superficial pero un mayor tamaño de poro (0.5Pt/A50, 0.5Pt/AR50 y 0.5Pt/AR50-B) presentan un mejor comportamiento catalítico en cuanto a la producción de  $\text{H}_2$  en

comparación con los de mayor área superficial y menor tamaño de poro (0.5Pt/AR100 y 0.4Pt/A100). De entre los catalizadores con menor área, el 0.5Pt/A50, compuesto únicamente por la fase cristalina anatasa, es el que mayor cantidad de H<sub>2</sub> produce tras 4 h de reacción (103 mmol). La preparación de nuevos Pt/A50 con menor porcentaje en peso de Pt da lugar a catalizadores con una mayor dispersión de Pt que, aunque presentan una mayor velocidad inicial de producción de H<sub>2</sub>, también experimentan una mayor desactivación.

Además de H<sub>2</sub>, durante la transformación fotocatalítica de disoluciones acuosas de etanol del 25% se producen en fase gas pequeñas cantidades de CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. En todos los casos se obtienen relaciones H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> altas (H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 18-32) lo que indica que el proceso de reformado de etanol se produce en una pequeña extensión.

En fase líquida los principales productos obtenidos son acetaldehído, 2,3-butanodiol, ácido acético y pequeñas cantidades de acetona. Cuando se emplean catalizadores con un mayor tamaño de poro, el producto mayoritario en fase líquida es acetaldehído.

Se ha encontrado una relación entre la producción de 2,3-butanodiol y el tamaño de poro de los catalizadores. Los catalizadores con un menor tamaño de poro dan lugar a mayores cantidades de 2,3-butanodiol. Se propone que una vez formado el radical  $\alpha$ -hidroxietil, éste evoluciona fácilmente a acetaldehído en los catalizadores con mayor tamaño de poro, mientras que en los que presentan un menor tamaño de poro se ve favorecido el acoplamiento de dos radicales  $\alpha$ -hidroxietil para dar lugar a 2,3-butanodiol.

El acetaldehído formado puede dar lugar a ácido acético, que tiene tendencia a descomponer en CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. Además, parte del acetaldehído también descompone en CO y CH<sub>4</sub>. Por otra parte, se obtuvo etanol tanto de la transformación fotocatalítica de disoluciones acuosas de acetaldehído como de la de disoluciones de 2,3-butanodiol; en este último caso también se obtuvo acetaldehído.

Los catalizadores post-reacción una vez llevada a cabo la transformación fotocatalítica de disoluciones etanólicas presentan Pt<sup>0</sup> en su superficie. En los

catalizadores post-reacción también se determina la presencia de especies carboxilato adsorbidas; estas especies se eliminan más fácilmente de la superficie de 0.5Pt/A50 que del resto de los catalizadores. Por otra parte los compuestos formados en fase líquida durante la reacción compiten con el etanol por los centros activos del catalizador.

La presencia de M (M= In, V, Fe, Cu, Ce, Co, Ru, Sn, Ga) en los catalizadores Pt-M/A50 preparados en este trabajo, no modifica significativamente las características morfológicas y estructurales de los catalizadores finales si se comparan con las de Pt/A50. Sin embargo, sí que afecta en diferente grado a su comportamiento catalítico en la fotoproducción de H<sub>2</sub> ensayada en este estudio. La presencia de In, V, Fe, Cu, Ce afecta negativamente al comportamiento fotocatalítico para la producción de H<sub>2</sub> del sistema 0.5Pt/A50.

Un tratamiento de reducción previo en los catalizadores Pt-Co/A50 resulta positivo para la fotoproducción de hidrogeno. El catalizador 0.2Pt-0.3Co/A50<sub>red</sub> presentó una mayor fotoproducción de H<sub>2</sub> que el 0.5Pt/ A50<sub>red</sub>.

Para los catalizadores Pt-Sn/A50 se ha puesto de manifiesto la influencia del método de preparación en su comportamiento fotocatalítico. Éste fue mejor para los que presentaron una mayor relación atómica (Pt/(Sn+Ti))<sub>XPS</sub>. El aumento del contenido de Sn en el catalizador resulta en una mayor producción de acetona.

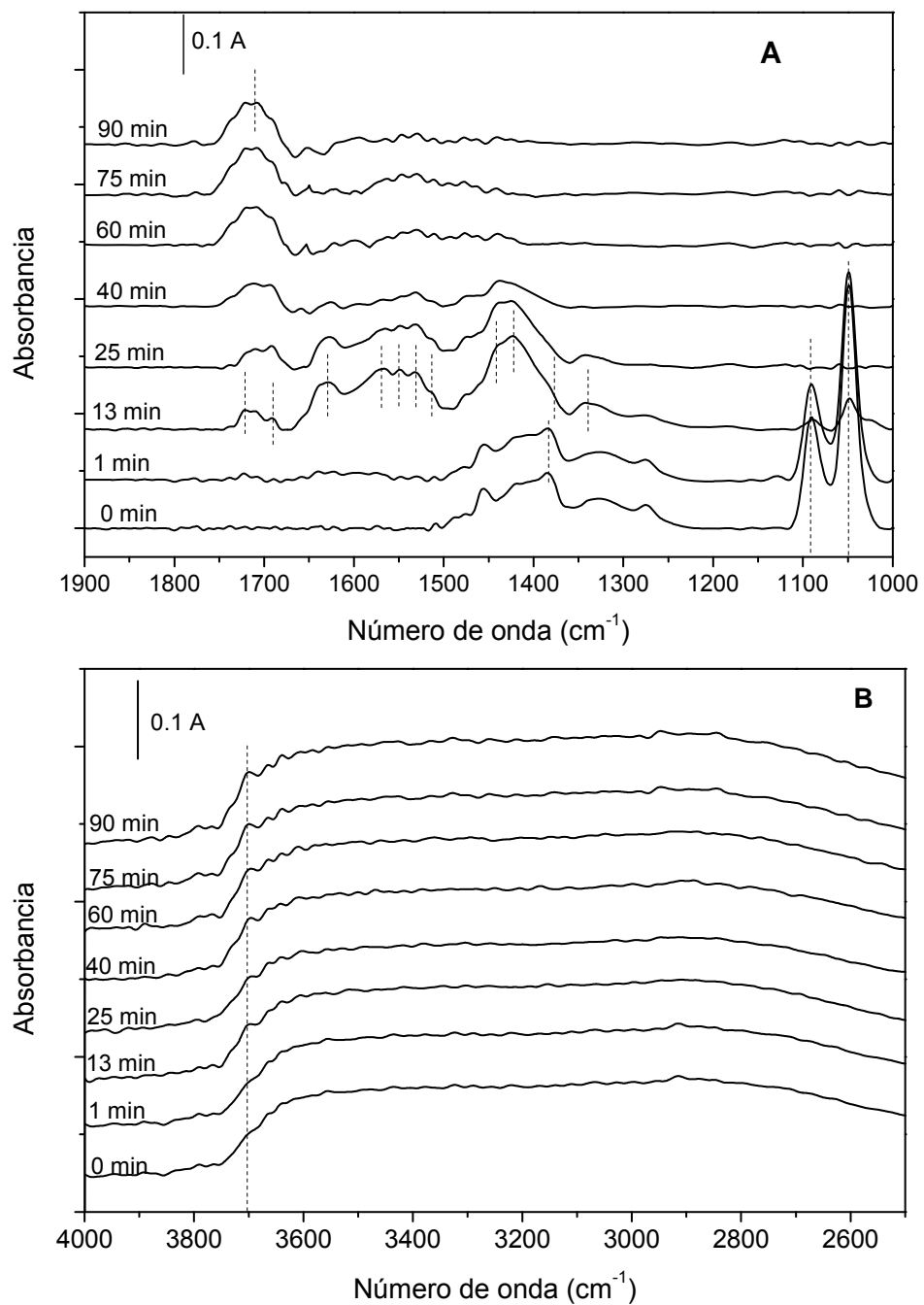
El catalizador 0.5Pt-0.2Ga/A50 presentó una dispersión de Pt del 75% y una mayor proporción de centros de coordinación de CO en sitios de terrazas (111) y (100) de la fase de Pt que el 0.5Pt/A50 (dispersión de Pt 52%). El catalizador 0.5Pt-0.2Ga/A50 produjo 279.0 mmol de H<sub>2</sub> después de 24 h de reacción a partir de una disolución del 25% v/v de etanol. En las mismas condiciones el catalizador 0.5Pt/A50 produjo 265.5 mmol de H<sub>2</sub>.









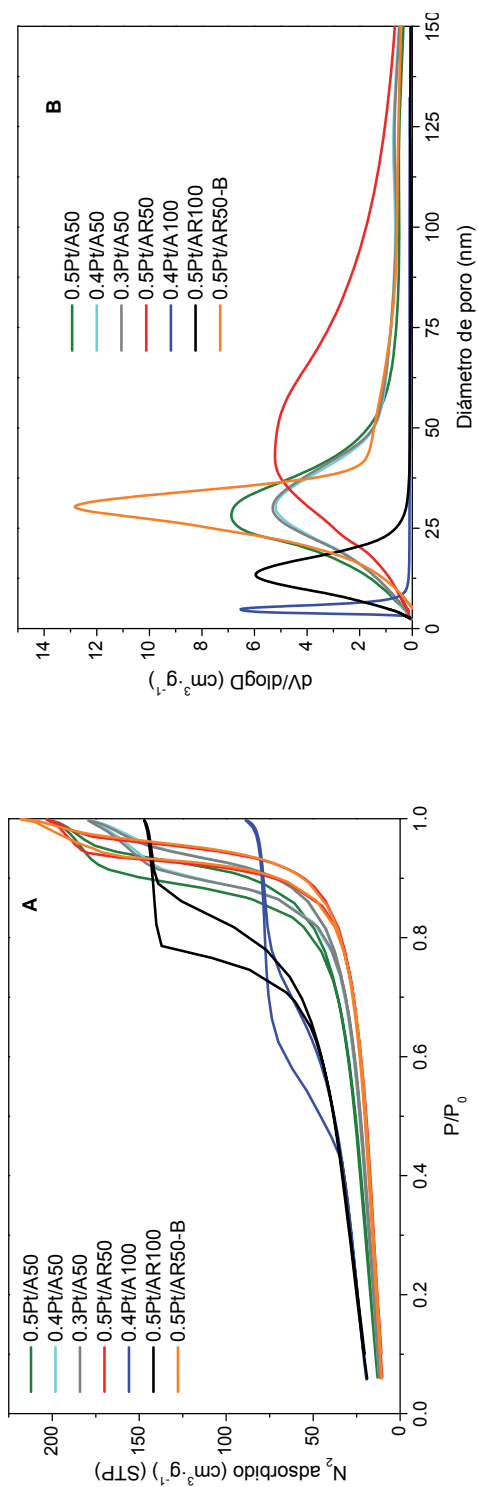


**Figura I.1.** Espectros FTIR de la adsorción inicial de etanol y diferentes tiempos de irradiación sobre A50 en CAN: A) 1900-1000 cm<sup>-1</sup>; B) 4000-2500 cm<sup>-1</sup>.

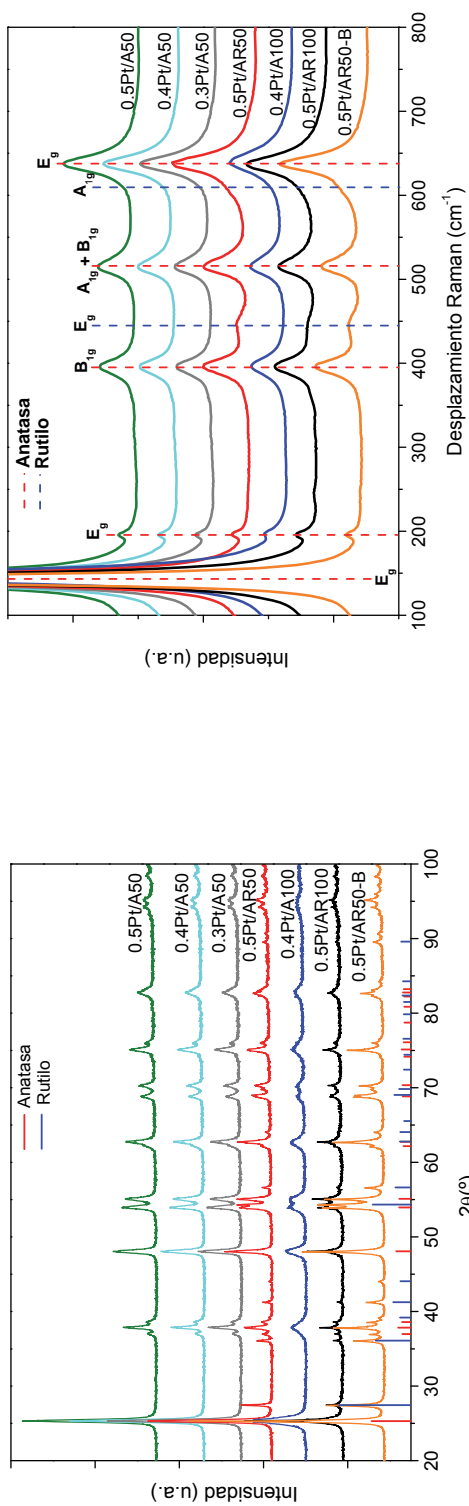


**ANEXO II**





**Figura II.1.** A) Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  y B) distribución de tamaño de poro para los catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub>.



**Figura II.3.** Espectros Raman de los catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub>.

**Figura II.2.** Difractogramas de rayos X de los catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub>.

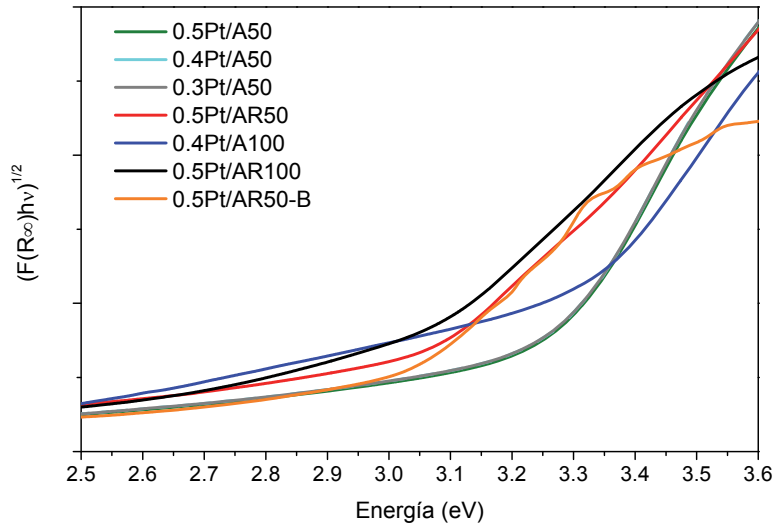


Figura II.4. Representación de Tauc  $(F(R_{\infty}) \cdot h\nu)^{1/2}$  frente a  $h\nu$  para los catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub>.

- **Cálculo del número de fotones incidentes**

La distribución de la energía espectral de la fuente de irradiación empleada en este trabajo se muestra en la Tabla II. 1 (información suministrada por ACE GLASS [1]). Sin embargo, la línea a 235.7 nm es en su mayoría absorbida o reflejada por el cuarzo de la lámpara y su camisa de refrigeración. Por otro lado, entre los catalizadores estudiados los que mayor energía de la banda prohibida presentan son los catalizadores Pt/A50 (3.18 eV) y el que menor 0.5Pt/AR50 (2.92 eV). Aun cometiendo error por exceso de fotones en el caso de los catalizadores Pt/A50, en este trabajo se considera que sólo aquellos fotones que tengan una energía igual o superior a 2.92 eV serán capaces de generar el par  $h^+/e^-$  y por lo tanto desencadenar la reacción fotocatalítica.

$$E=h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} ; \lambda = \frac{h \cdot c}{E} = \frac{1240 \text{ eV} \cdot \text{nm}}{2.92 \text{ eV}} = 424.65 \text{ nm}$$

Por lo tanto se considera toda  $\lambda < 435.8 \text{ nm}$  (2.84 eV) (siguiente línea espectral de la lámpara) como capaz de generar el salto del  $e^-$  de la banda de valencia a la de conducción para hacer el cálculo del número de fotones incidentes. La potencia total irradiada por la lámpara que nos es útil es pues 109.1 W.

**Tabla II.1.** Distribución de la energía espectral de la fuente de irradiación empleada.

<b>Línea de Hg (nm)</b>	<b>Potencia irradiada (W)</b>
1367.3	2.6
1128.7	3.3
1014	10.5
578	20.0
546.1	24.5
435.8	20.2
404.5	11.0
366	25.6
334.1	2.4
313	13.2
302.5	7.2
296.7	4.3
289.4	1.6
280.4	2.4
275.3	0.7
270	1.0
265.2	4.0
257.1	1.5
253.7	5.8
248.2	2.3
240	1.9
238	2.3
236	2.3
232	1.5
222.4	3.7
<b>Total (W)</b>	<b>175.9</b>

Por otro lado, atendiendo a la información suministrada por ACE GLASS, existe una serie de consideraciones a tener en cuenta a la hora de calcular la densidad de potencia irradiada por la lámpara en el exterior de la camisa de refrigeración.

- Superficie total de longitud de arco de la lámpara =  $80 \text{ cm}^2$
- Superficie total de longitud de arco de la camisa de refrigeración de la lámpara =  $200 \text{ cm}^2$
- Distancia irradiada = 1.5 cm
- La potencia transferida de la lámpara al exterior de la camisa de refrigeración de la lámpara presenta una pérdida del 10% debido a la distancia, el cuarzo y el agua que recircula a través de la camisa

- Potencia total irradiada útil en nuestro caso = 109.1 W

Por lo tanto, para obtener la densidad de potencia irradiada al exterior de la camisa de refrigeración de la lámpara:

- $109.1\text{W} / 80\text{ cm}^2 = 1.36\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$
- $80\text{ cm}^2 / 200\text{ cm}^2 \cdot 1.36\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2} \cdot 0.9 = 0.49\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  (al exterior de la camisa de la lámpara)

Por lo que para una línea espectral en particular, como por ejemplo 313 nm (13.2 W):

- $13.2\text{ W} / 109.1\text{ W} \cdot 0.49\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2} = 0.059\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$

Teniendo en cuenta que para una determinada  $\lambda$  el número de fotones irradiados por segundo se calcula como:

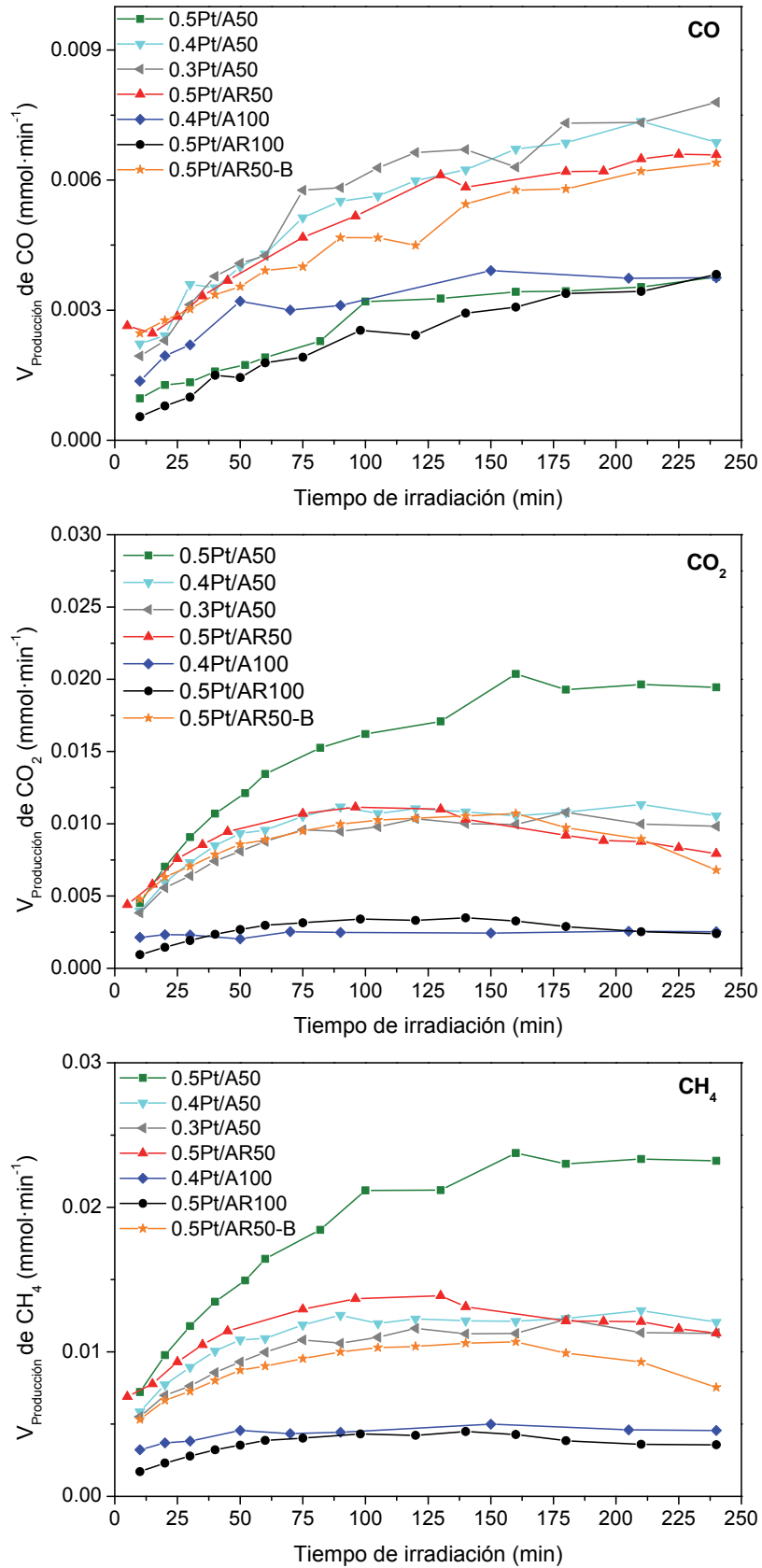
$$\text{N}^\circ \text{ fotones} \cdot \text{s}^{-1} = W / E$$



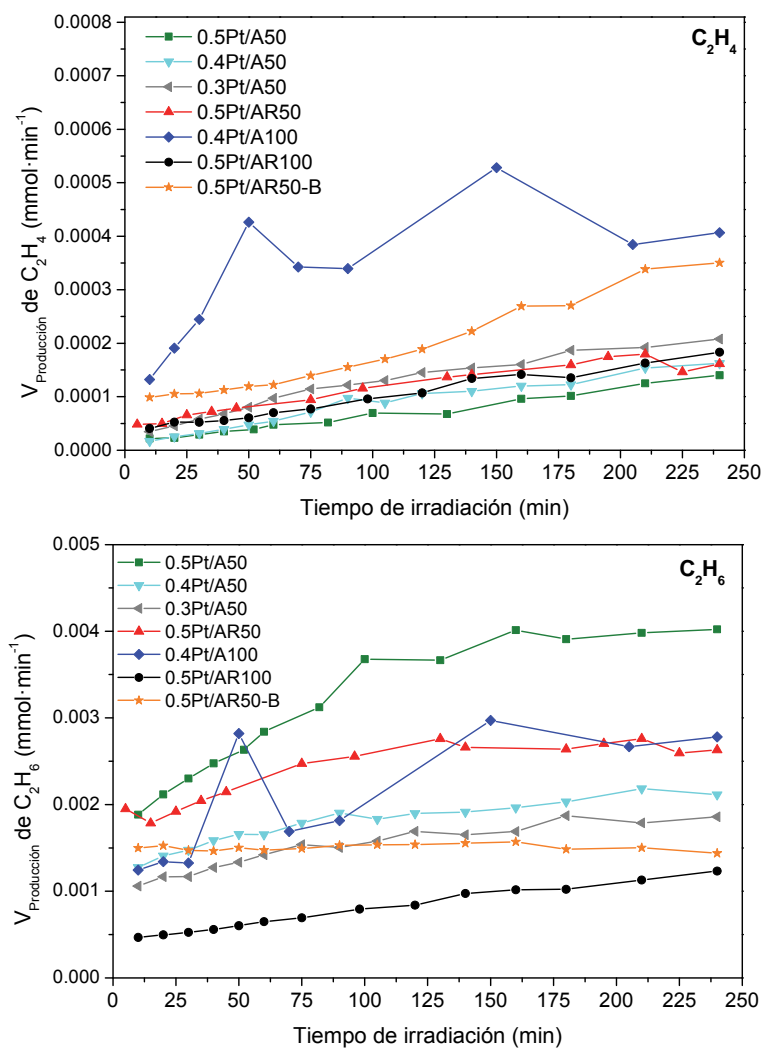
Tabla II.2. Cálculo del número de fotones·s<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup> incidentes totales.

Línea de Hg (nm)	Potencia irradiada (W)	Energía (J)	Densidad de potencia al exterior de la camisa de refrigeración(W·cm <sup>-2</sup> )	Nº fotones ·s <sup>-1</sup> ·cm <sup>-2</sup>
435.8	20.2	4.56·10 <sup>-19</sup>	9.07·10 <sup>-2</sup>	1.99·10 <sup>17</sup>
404.5	11	4.91·10 <sup>-19</sup>	4.94E·10 <sup>-2</sup>	1.01·10 <sup>17</sup>
366	25.6	5.43·10 <sup>-19</sup>	1.15·10 <sup>-1</sup>	2.12·10 <sup>17</sup>
334.1	2.4	5.95·10 <sup>-19</sup>	1.08·10 <sup>-2</sup>	1.81·10 <sup>16</sup>
313	13.2	6.35·10 <sup>-19</sup>	5.93·10 <sup>-2</sup>	9.34·10 <sup>16</sup>
302.5	7.2	6.57·10 <sup>-19</sup>	3.23·10 <sup>-2</sup>	4.92·10 <sup>16</sup>
296.7	4.3	6.70·10 <sup>-19</sup>	1.93·10 <sup>-2</sup>	2.88·10 <sup>16</sup>
289.4	1.6	6.86·10 <sup>-19</sup>	7.19·10 <sup>-3</sup>	1.05·10 <sup>16</sup>
280.4	2.4	7.08·10 <sup>-19</sup>	1.08·10 <sup>-2</sup>	1.52·10 <sup>16</sup>
275.3	0.7	7.22·10 <sup>-19</sup>	3.14·10 <sup>-3</sup>	4.36·10 <sup>15</sup>
270	1.0	7.36·10 <sup>-19</sup>	4.49·10 <sup>-3</sup>	6.10·10 <sup>15</sup>
265.2	4.0	7.49·10 <sup>-19</sup>	1.80·10 <sup>-2</sup>	2.40·10 <sup>16</sup>
257.1	1.5	7.73·10 <sup>-19</sup>	6.74·10 <sup>-3</sup>	8.72·10 <sup>15</sup>
248.2	2.3	8.00·10 <sup>-19</sup>	1.03·10 <sup>-2</sup>	1.29·10 <sup>16</sup>
240	1.9	8.28·10 <sup>-19</sup>	8.53·10 <sup>-3</sup>	1.03·10 <sup>16</sup>
238	2.3	8.35·10 <sup>-19</sup>	1.03·10 <sup>-2</sup>	1.24·10 <sup>16</sup>
236	2.3	8.42·10 <sup>-19</sup>	1.03·10 <sup>-2</sup>	1.23·10 <sup>16</sup>
232	1.5	8.56·10 <sup>-19</sup>	6.74·10 <sup>-3</sup>	7.87·10 <sup>15</sup>
222.4	3.7	8.93·10 <sup>-19</sup>	1.66·10 <sup>-2</sup>	1.86·10 <sup>16</sup>
			<b>Nº fotones totales·s<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup></b>	<b>8.44·10<sup>17</sup></b>

Teniendo en cuenta que la superficie total de longitud de arco de la camisa de refrigeración de la lámpara es de 200 cm<sup>2</sup>, el nº total de fotones·s<sup>-1</sup> es de 1.69·10<sup>20</sup>. Por otro lado, la energía de la banda prohibida más alta para esta serie de materiales es de 3.18 eV (389.9 nm), es decir que más del 60% de los fotones generados (1.09·10<sup>20</sup>) tiene una energía superior a 3.39 eV (366 nm, línea espectral de la lámpara más cercana).



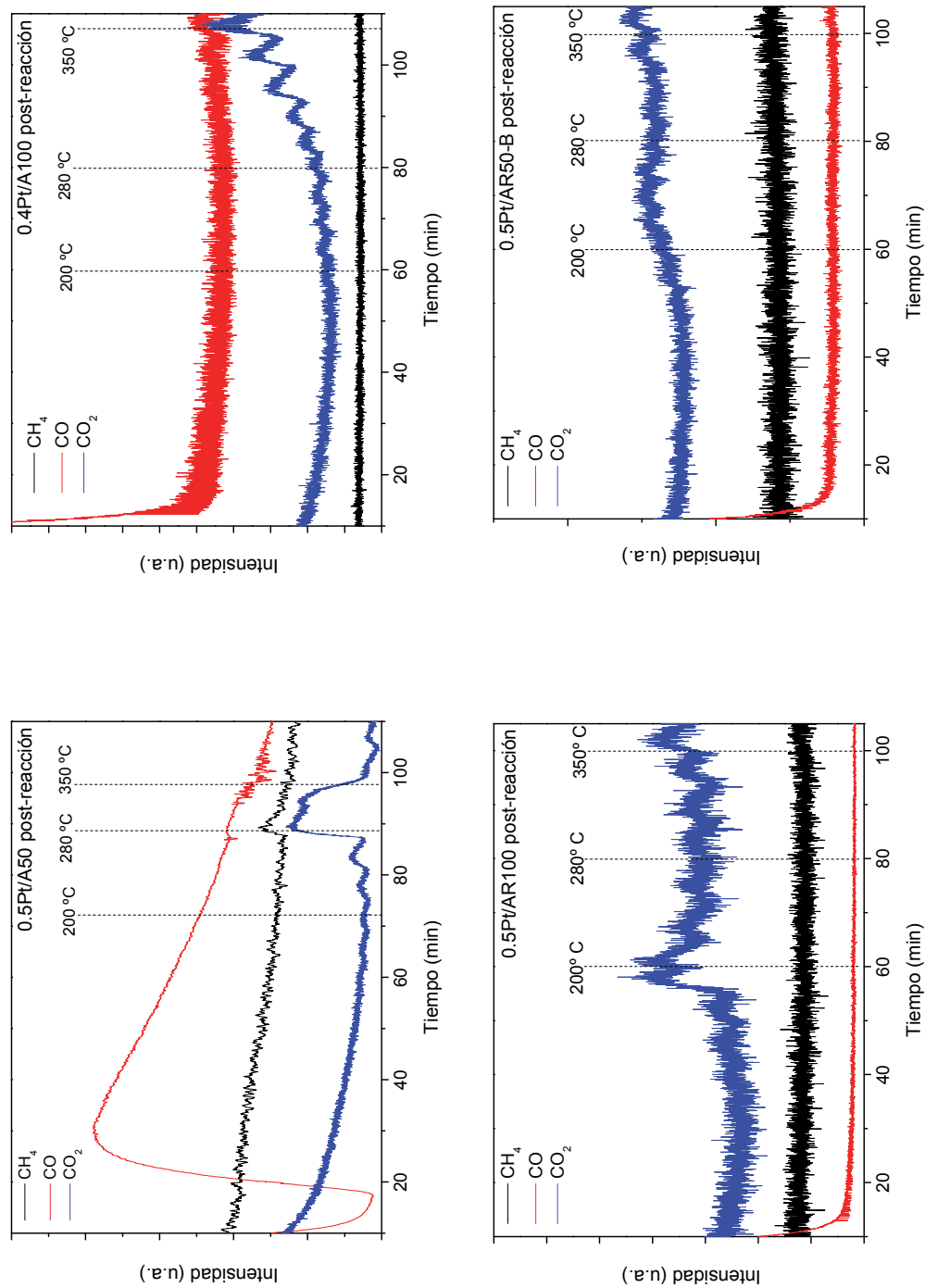
**Figura II.5.** Velocidad de producción de CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> (mmol·min<sup>-1</sup>) a partir de disoluciones de etanol<sub>(aq)</sub> (25% en volumen) en función del tiempo de irradiación empleando los catalizadores 0.5Pt/A50, 0.4Pt/A50, 0.3Pt/A50, 0.5Pt/AR50, 0.4Pt/A100, 0.5Pt/AR100 y 0.5Pt/AR50-B.



**Figura II.6.** Velocidad de producción de  $C_2H_4$  y  $C_2H_6$  (mmol·min<sup>-1</sup>) a partir de disoluciones de etanol<sub>(aq)</sub> (25% en volumen) en función del tiempo de irradiación empleando los catalizadores 0.5Pt/A50, 0.4Pt/A50, 0.3Pt/A50, 0.5Pt/AR50, 0.4Pt/A100, 0.5Pt/AR100 y 0.5Pt/AR50-B.

**Tabla II.3.** Conversión de etanol y cantidad total de productos en fase gas y líquida (mmol) producido a partir de disoluciones de etanol<sub>(aq)</sub> (25% en volumen) empleando el catalizador 0.5Pt/A90 en una reacción de 4 h de duración.

Productos (mmol)	0.5Pt/A90B
H <sub>2</sub>	53.5
CO	0.9
CO <sub>2</sub>	0.6
CH <sub>4</sub>	1.1
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.1
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.5
CH <sub>3</sub> CHO	51.8
CH <sub>3</sub> COOH	3.4
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	2.6
2,3-butanodiol	26.1
<b>Conversión de etanol (%)</b>	<b>6.3</b>



**Figura II.1.** Espectro de las masas producidas durante el experimento TPD bajo flujo de He de los catalizadores post-reacción: 0.5Pt/A50, 0.4Pt/A100, 0.5Pt/AR100 y 0.5Pt/AR50-B.

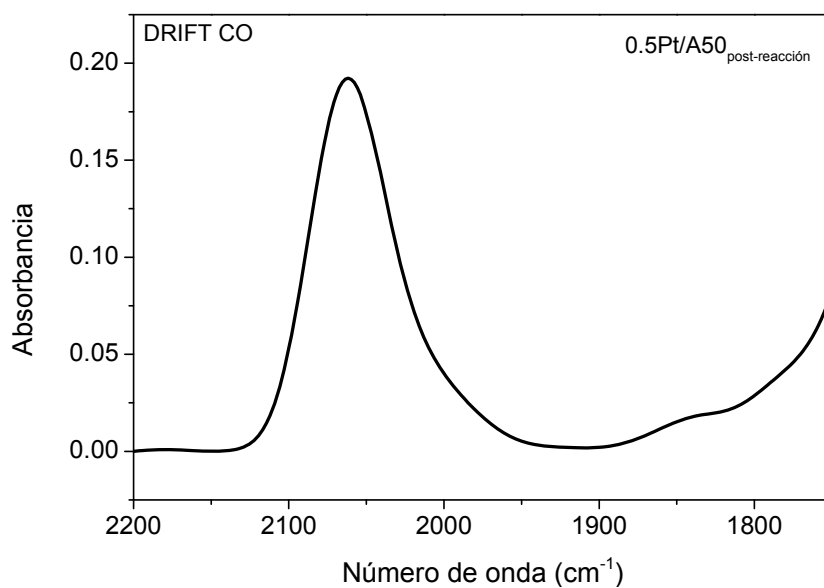


Figura II.8. Espectro DRIFT de adsorción de CO sobre 0.5Pt/A50 post-reacción

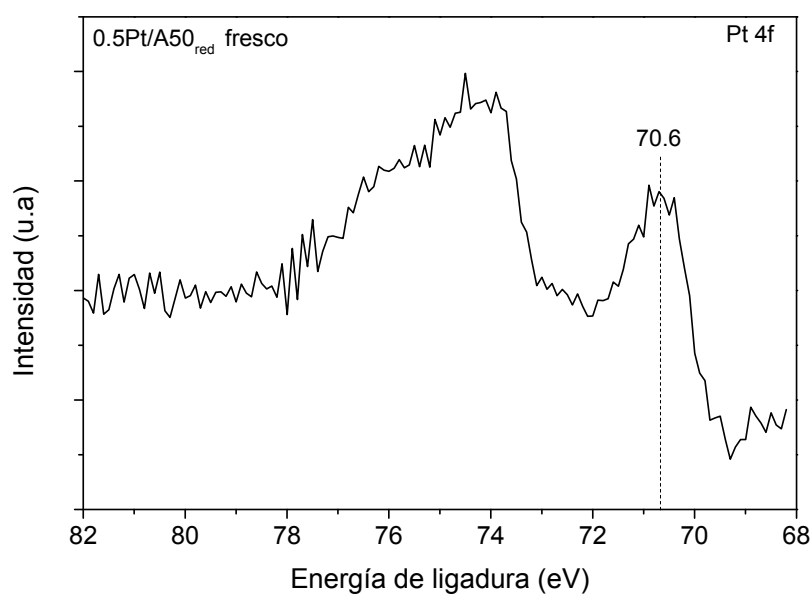


Figura II.9. Espectro XPS del nivel Pt 4f del catalizador 0.5Pt/A50<sub>red</sub> fresco.

## Bibliografía

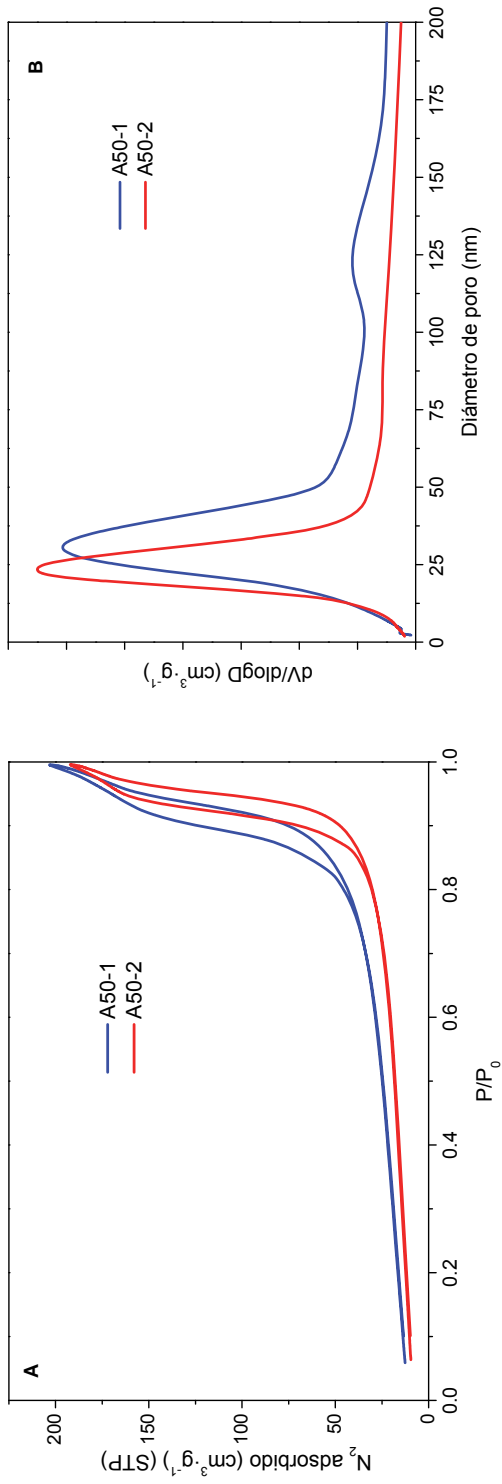
- [1] A.G. Incorporated, Gen. Oper. Instr. (n.d.).



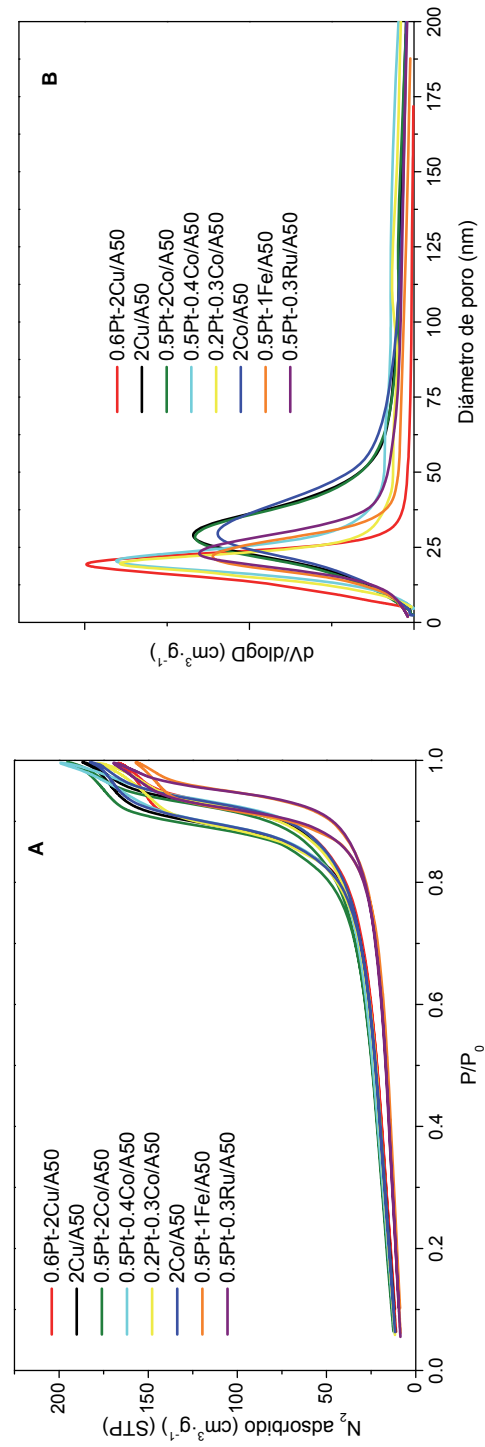
**ANEXO III**



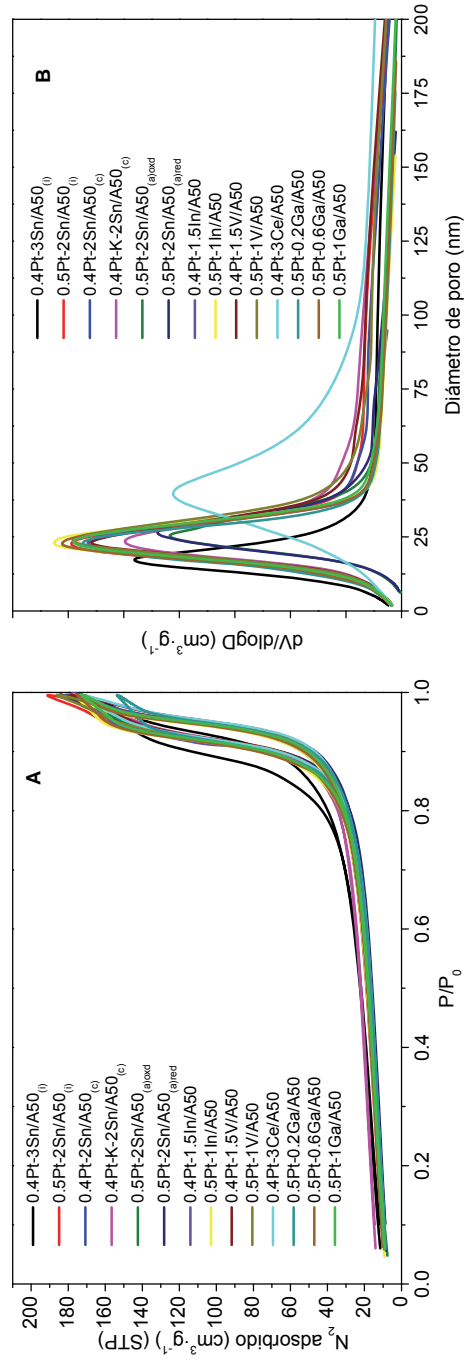




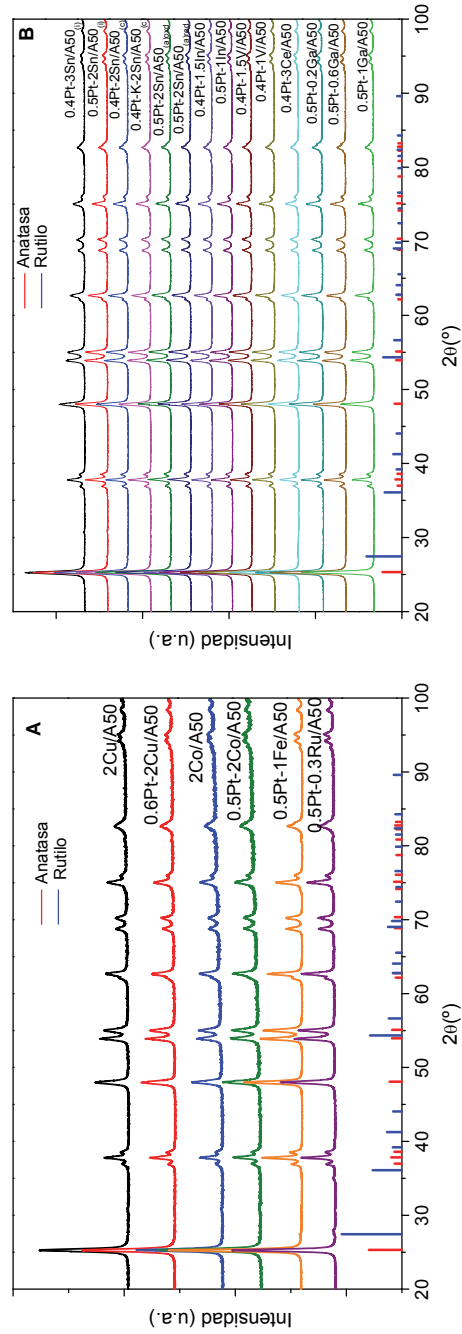
**Figura III.1.** A) Isotherma de adsorción-desorción de  $N_2$  y B) distribución del tamaño de poros del soporte  $TiO_2$ -A50 lote 1 y 2.



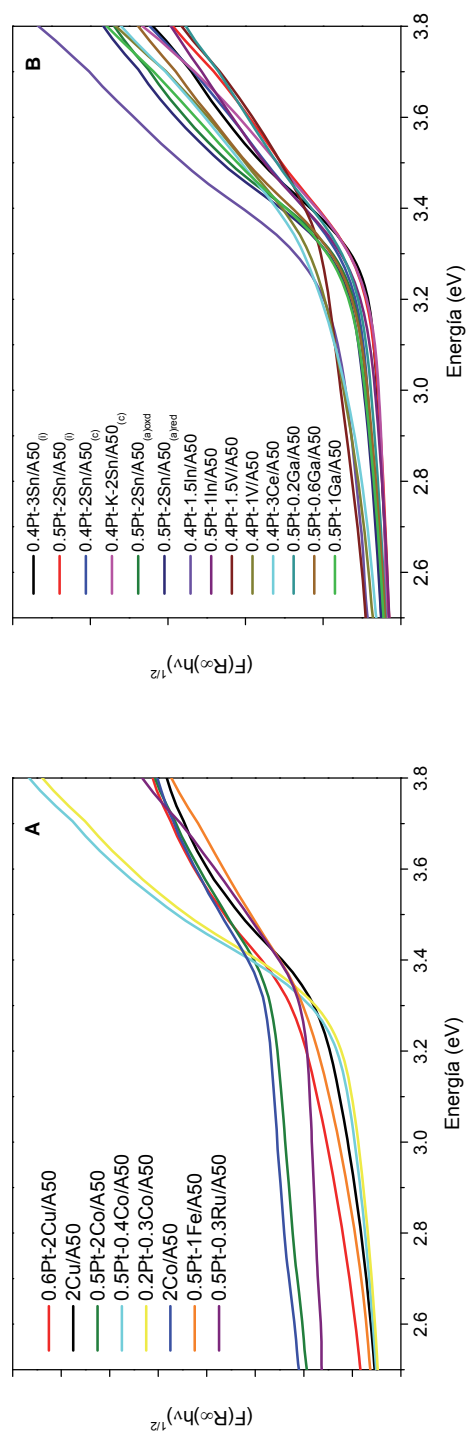
**Figura III.2.** A) Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  y B) distribución de tamaño de poro para los catalizadores 0.6Pt-2Cu/A50, 2Cu/A50, Pt-Co/A50, 2Co/A50, 0.5Pt-1Fe/A50 y 0.5Pt-0.3Ru/A50.



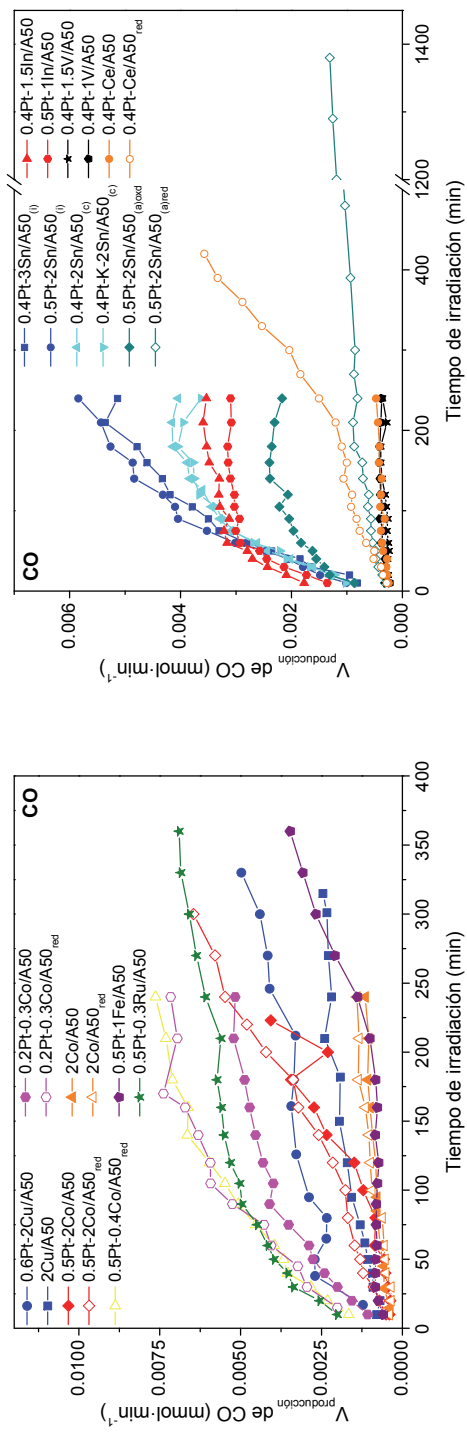
**Figura III.3.** A) Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y B) distribución de tamaño de poro para los catalizadores Pt-Sn/A50, Pt-In/A50, Pt-V/A50, Pt-Ce/A50 y Pt-Ga/A50.



**Figura III.4.** Difractogramas de rayos X de los catalizadores calcinados A) 0.6Pt-2Cu/A50, 2Cu/A50, Pt-Co/A50, 2Co/A50, 0.5Pt-1Fe/A50 y 0.5Pt-0.3Ru/A50; B) Pt-Sn/A50, Pt-In/A50, Pt-V/A50, Pt-Ce/A50 y Pt-Ga/A50.



**Figura III.5.** Representación de  $Tauc (F(R_{\infty}) \cdot h\nu)^{1/2}$  frente a  $h\nu$  para los catalizadores calcinados A) 0.6Pt-2Cu/A50, 2Cu/A50, Pt-Co/A50, Pt-Co/A50, 2Co/A50, 0.5Pt-1Fe/A50 y 0.5Pt-0.3Ru/A50; B) Pt-Sn/A50, Pt-In/A50, Pt-V/A50, 0.5Pt-3Ce/A50 y Pt-Ga/A50.



**Figura III.6.** Velocidad de producción de CO ( $\text{mmol} \cdot \text{min}^{-1}$ ) a partir de disoluciones de etanol<sub>(aq)</sub> (25% en volumen) en función del tiempo de irradiación empleando los catalizadores A50 con Pt, Co, Cu, Fe, Ru, Sn, In, V y Ce.

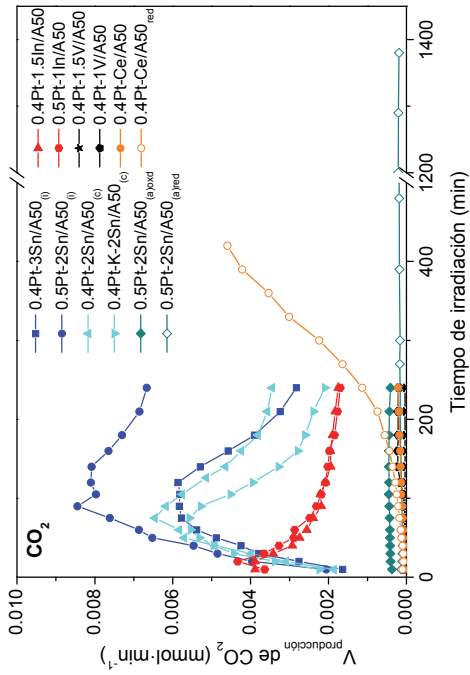


Figura III.7. Velocidad de producción de  $\text{CO}_2$  ( $\text{mmol}\cdot\text{min}^{-1}$ ) a partir de disoluciones de etanol<sub>(aq)</sub> (25% en volumen) en función del tiempo de irradiación empleando los catalizadores A50 con Pt, Co, Cu, Fe, Ru, Sn, In, V y Ce.

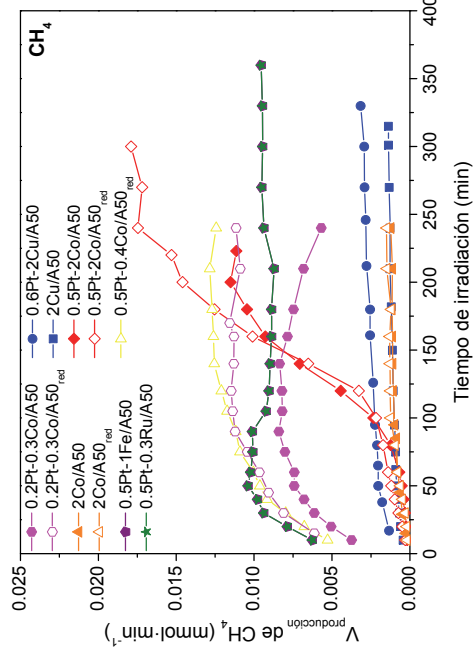
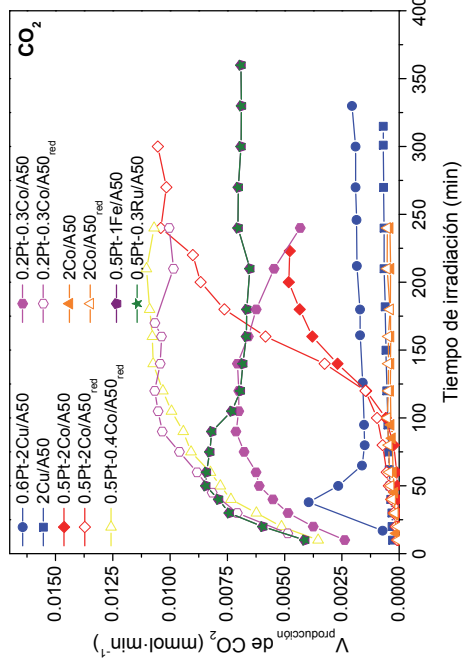


Figura III.8. Velocidad de producción de  $\text{CO}_4$  ( $\text{mmol}\cdot\text{min}^{-1}$ ) a partir de disoluciones de etanol<sub>(aq)</sub> (25% en volumen) en función del tiempo de irradiación empleando los catalizadores A50 con Pt, Co, Cu, Fe, Ru, Sn, In, V y Ce.

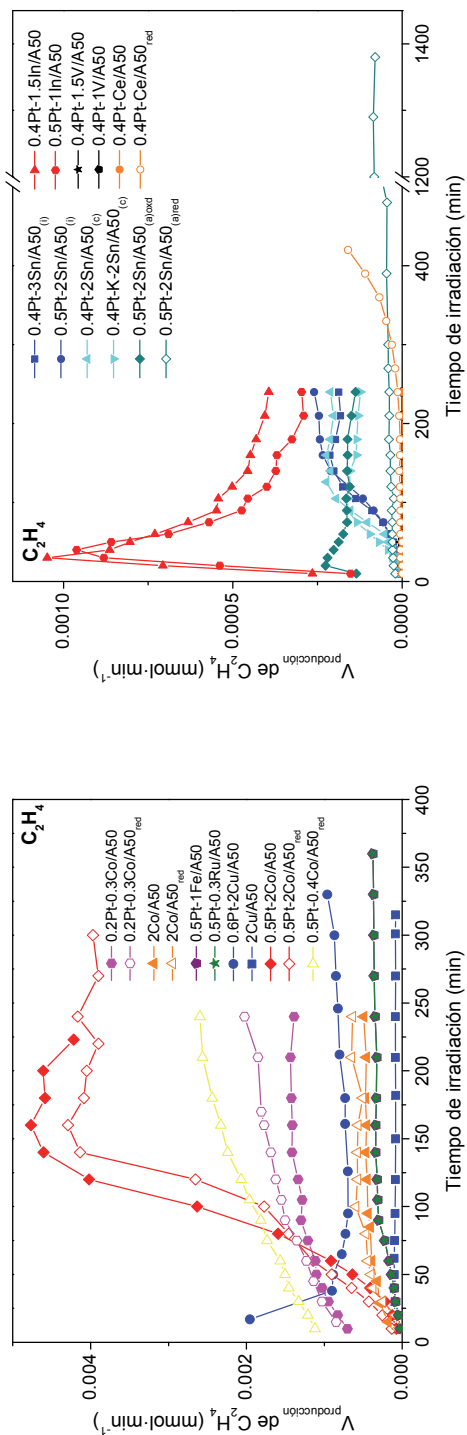


Figura III.9. Velocidad de producción de  $C_2O_4$  ( $mmol \cdot min^{-1}$ ) a partir de disoluciones de etanol<sub>(aq)</sub> (25% en volumen) en función del tiempo de irradiación empleando los catalizadores A50 con Pt, Co, Cu, Fe, Ru, Sn, In, V Y Ce.

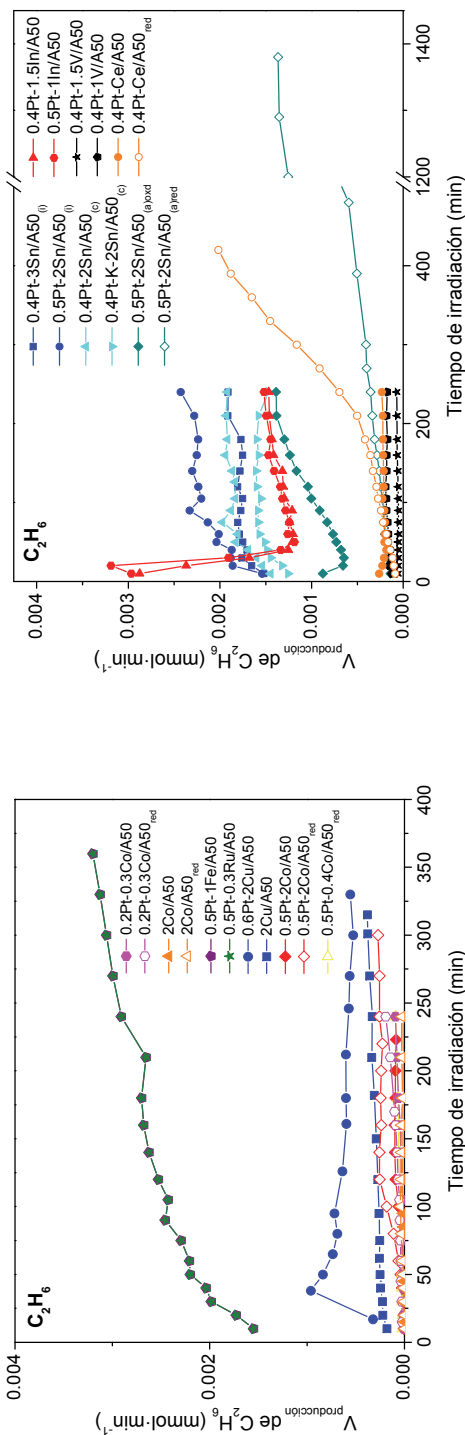
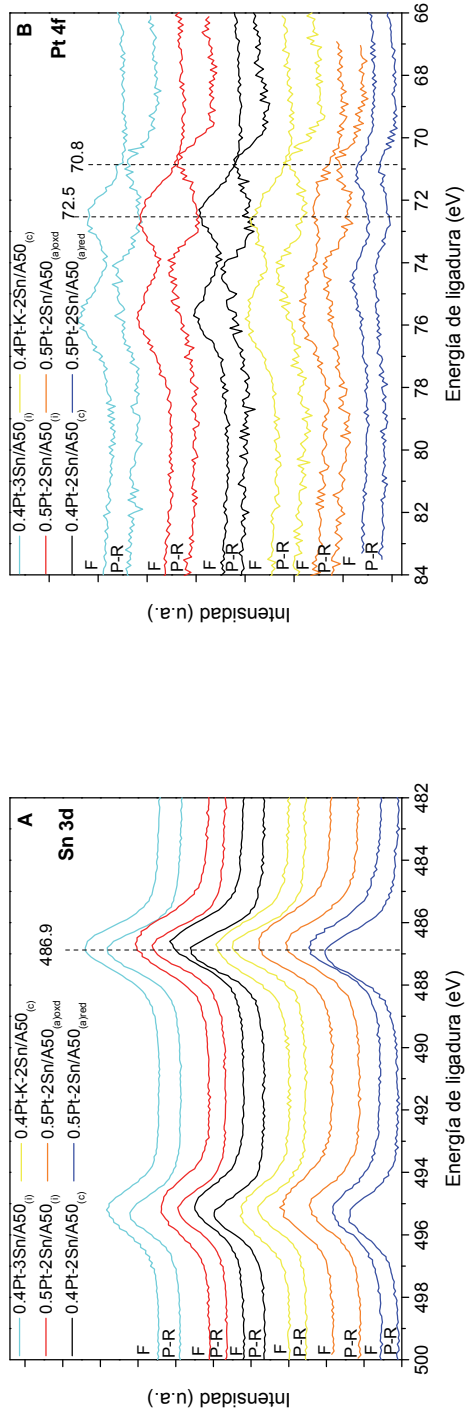
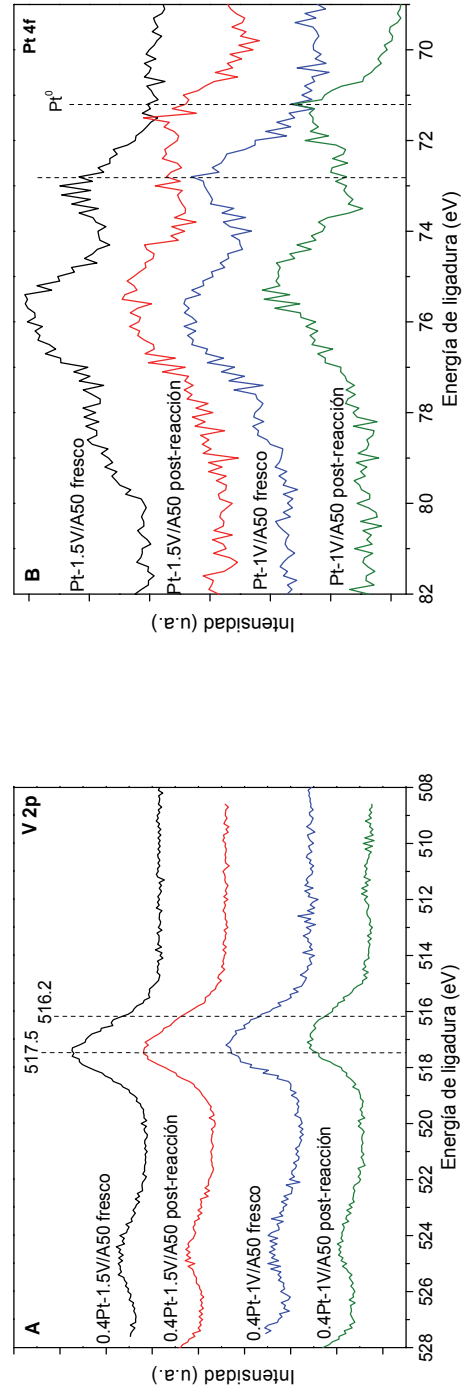


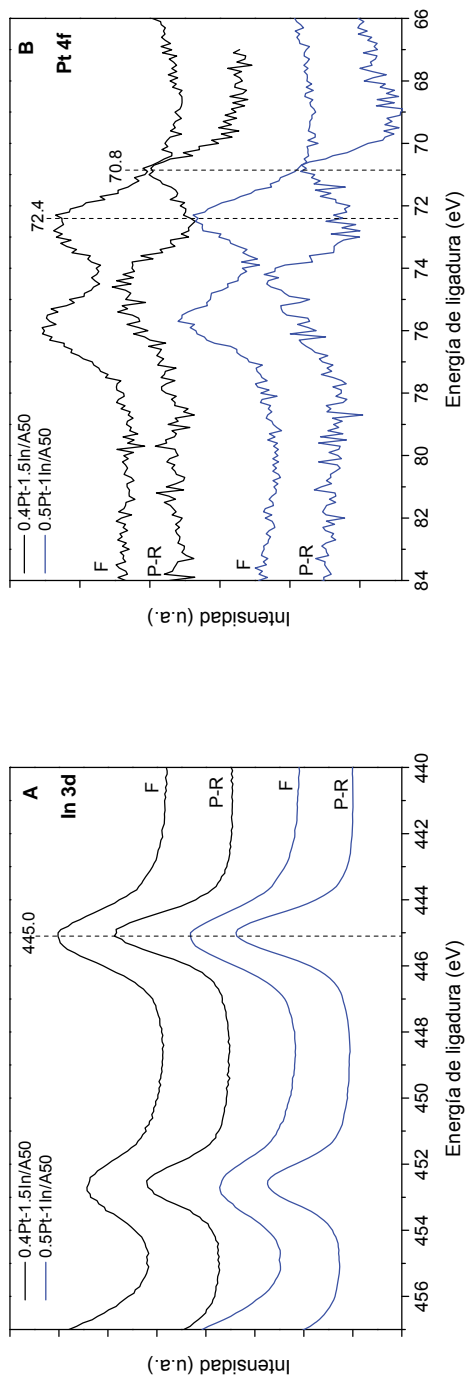
Figura III.10. Velocidad de producción de  $C_2O_6$  ( $mmol \cdot min^{-1}$ ) a partir de disoluciones de etanol<sub>(aq)</sub> (25% en volumen) en función del tiempo de irradiación empleando los catalizadores A50 con Pt, Co, Cu, Fe, Ru, Sn, In, V Y Ce.



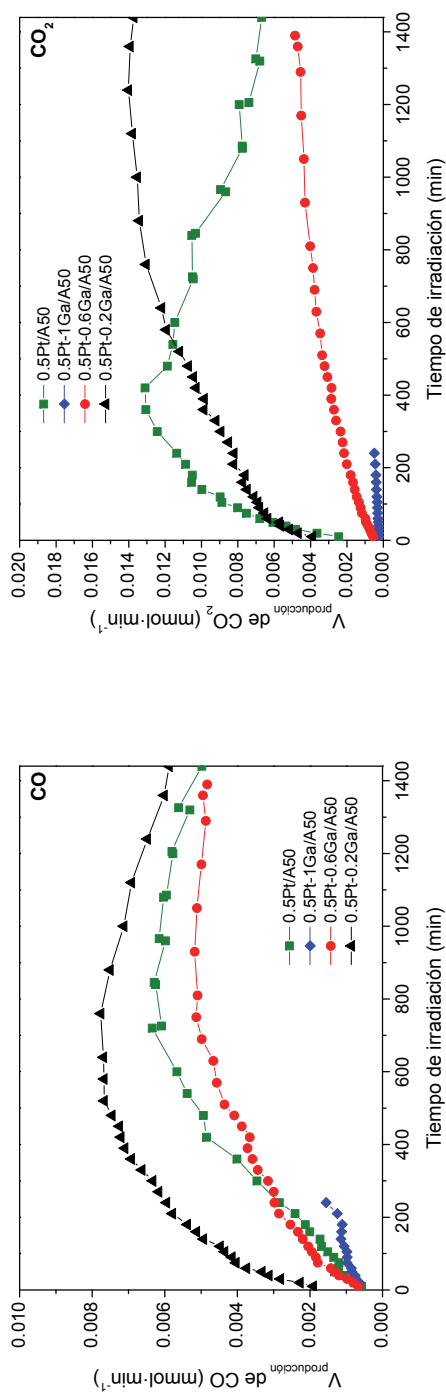
**Figura III.11.** Espectros XPS de los catalizadores frescos y post-reacción Pt-Sn/A50: A) nivel Sn 3d; B) nivel Pt 4f



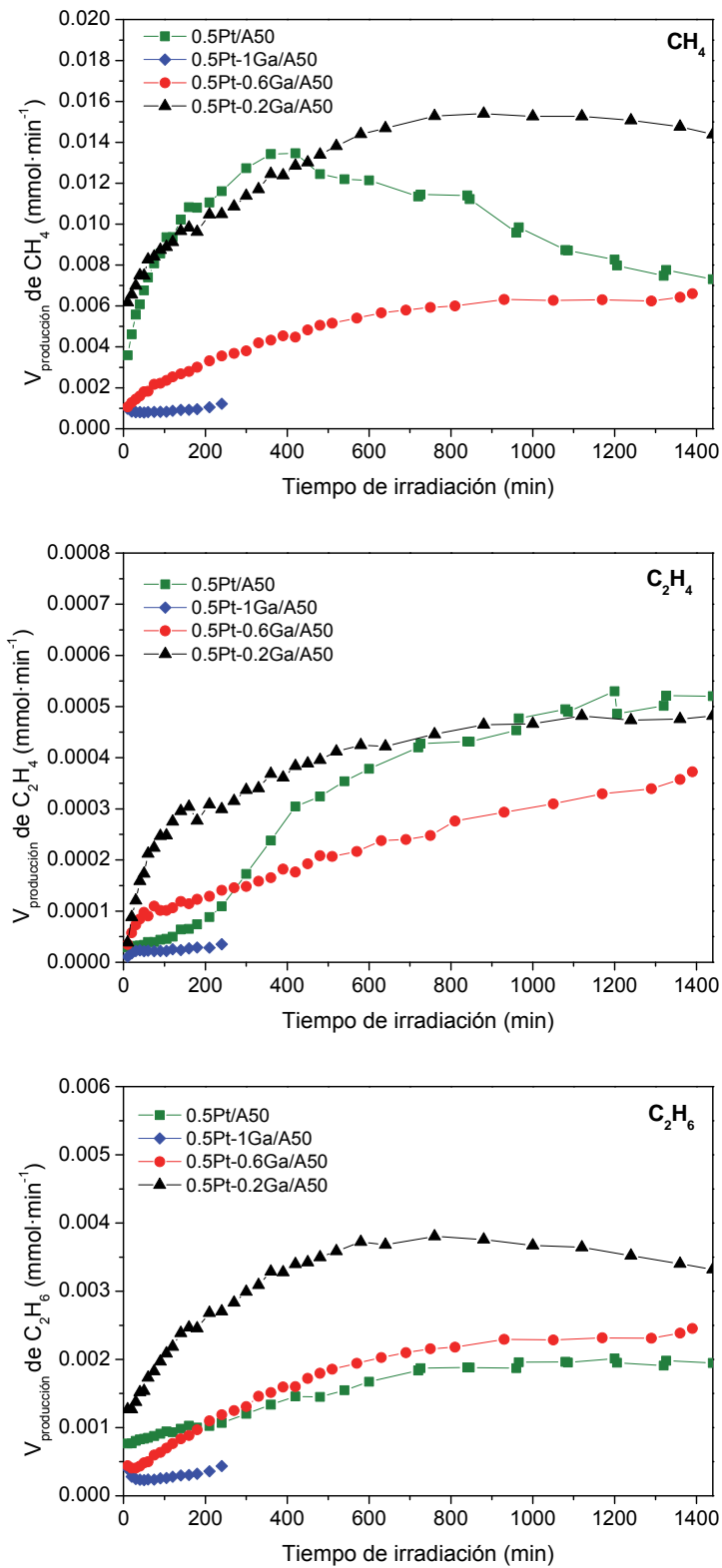
**Figura III.12.** Espectros XPS de los catalizadores frescos y post-reacción Pt-V/A50: A) nivel V 2p; B) nivel Pt 4f



**Figura III.13.** Espectros XPS de los catalizadores frescos y post-reacción Pt-In/A50: A) nivel In 3d; B) nivel Pt 4f.

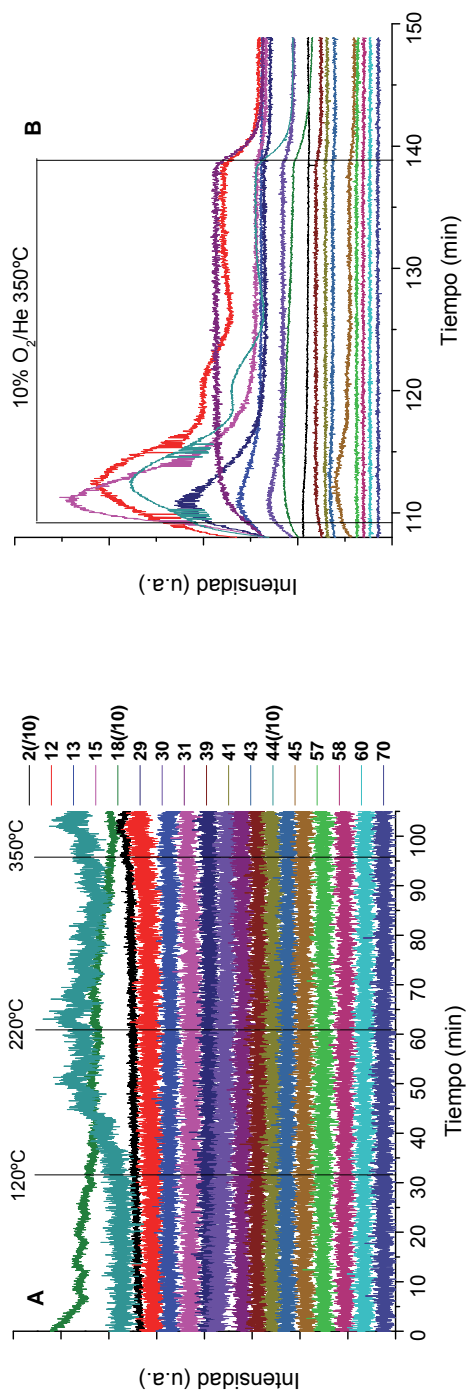


**Figura III.14.** Velocidad de producción de CO y CO<sub>2</sub> ( $\text{mmol}\cdot\text{min}^{-1}$ ) a partir de disoluciones de etanol<sub>(aq)</sub> (25% en volumen) en función del tiempo de irradiación empleando los catalizadores 0.5Pt/A50 y Pt-Ga/A50.

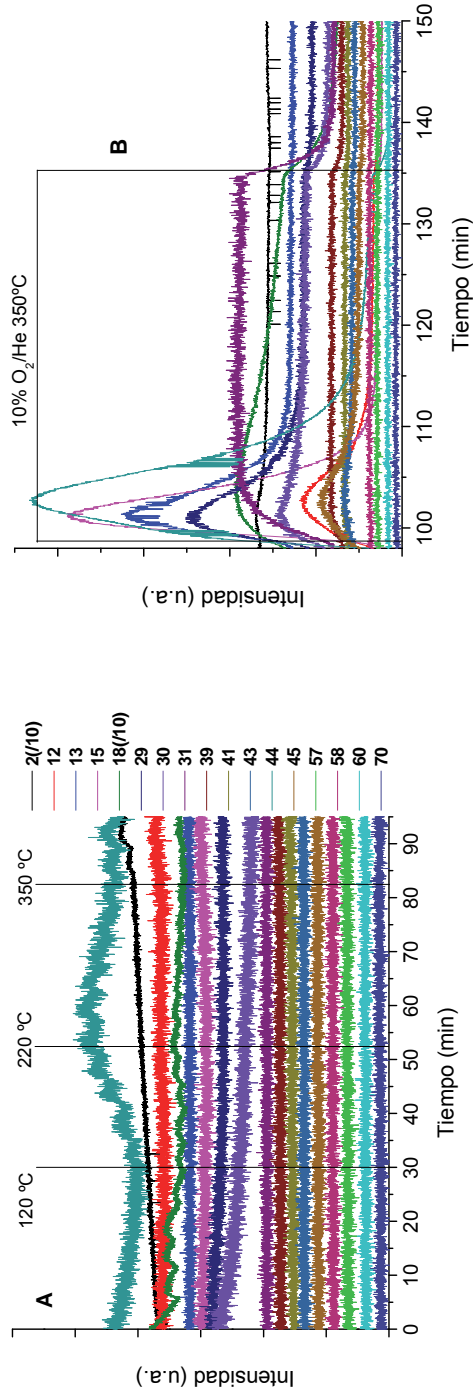


**Figura III.15.** Velocidad de producción de CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (mmol·min<sup>-1</sup>) a partir de disoluciones de etanol<sub>(aq)</sub> (25% en volumen) en función del tiempo de irradiación empleando los catalizadores 0.5Pt/A50 y Pt-Ga/A50.

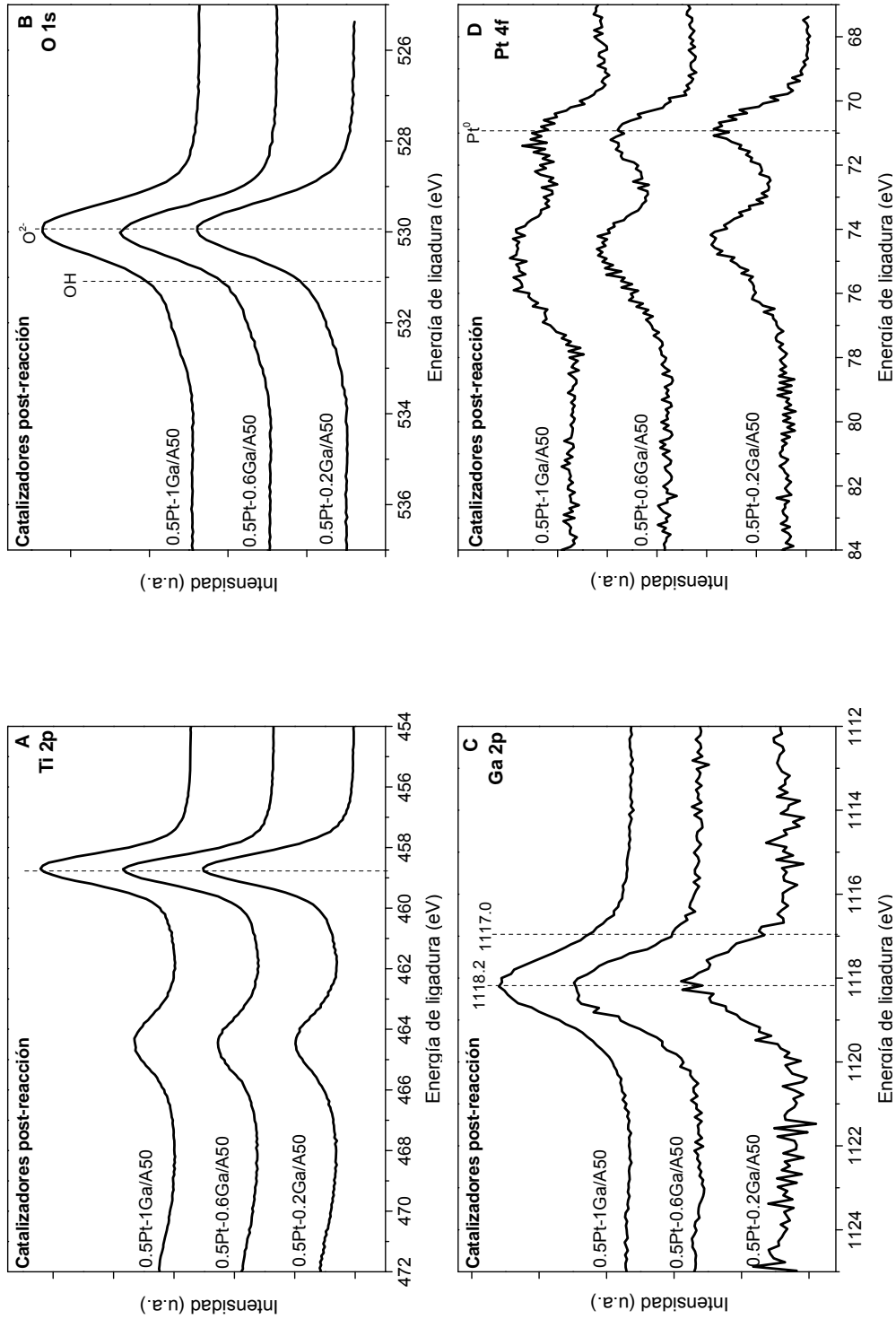




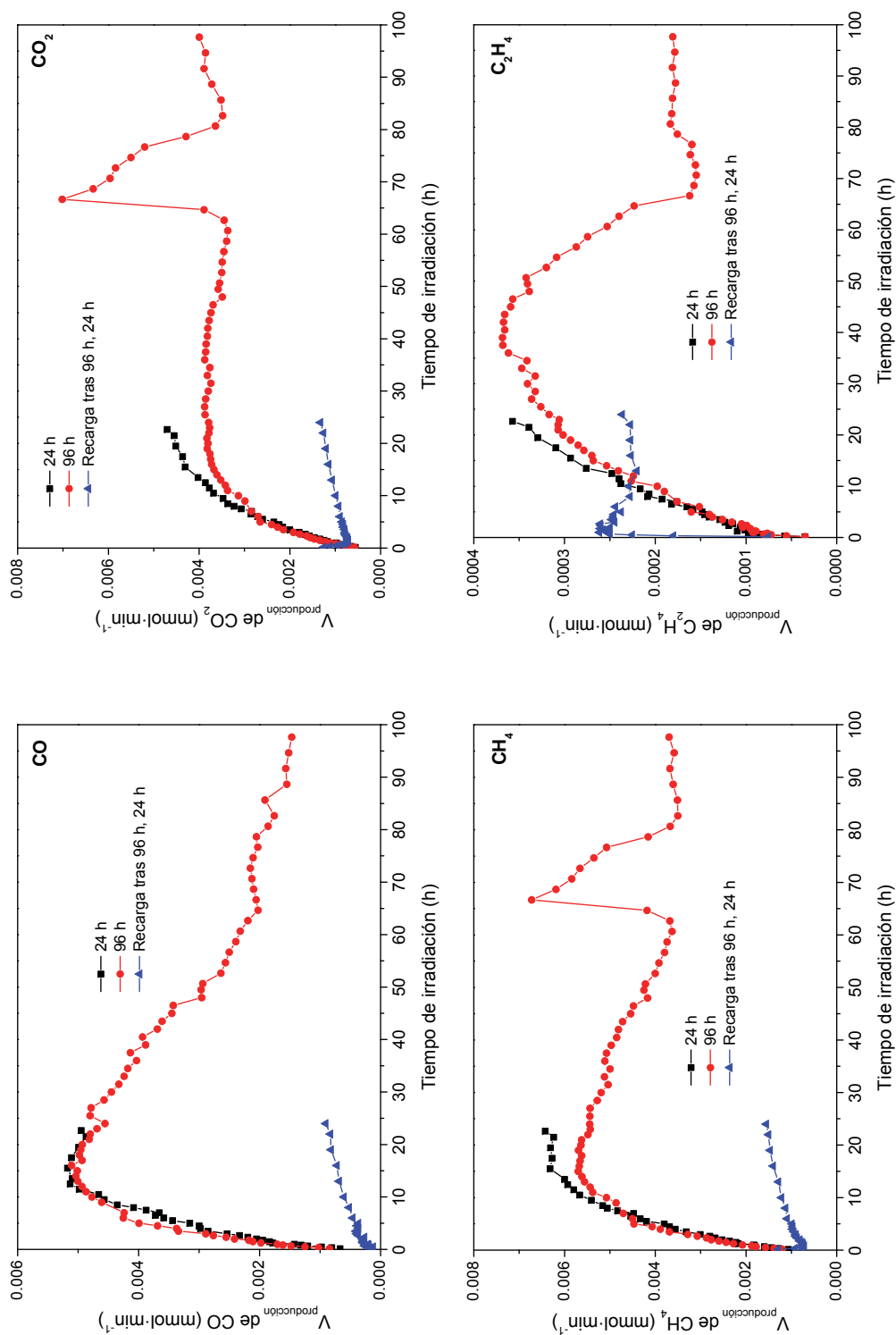
**Figura III.16.** Espectro de las masas del experimento TPD de 0.5Pt/A50 despues de 24 h de reaccion: A) flujo de He de 25 °C a 350 °C, B) flujo 10% O<sub>2</sub>/He a 350 °C.



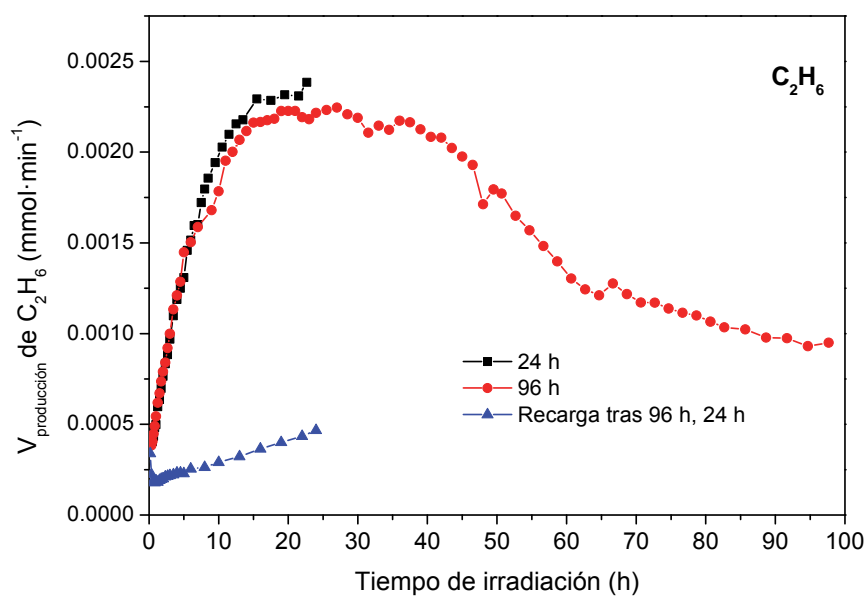
**Figura III.17.** Espectro de las masas del experimento TPD de 0.5Pt-0.6Ga/A50 despues de 24 h de reaccion: A) flujo de He de 25 °C a 350 °C, B) flujo 10% O<sub>2</sub>/He a 350 °C.



**Figura III.18.** Espectros XPS de los catalizadores Pt-Ga/A50 post-reacción: A) nivel Ti 2p; B) nivel O 1s; C) nivel Ga 2p y C) nivel Pt 4f..



**Figura III.19.** Velocidad de producción de CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (mmol·min<sup>-1</sup>) a partir de disoluciones de etanol<sub>(aq)</sub> (25% en volumen) en función del tiempo de irradiación empleando los catalizadores 0.5Pt/A50 y Pt-Ga/A50. 24 h de reacción, 96 h de reacción y 24 h más tras recargar disolución etanol<sub>(aq)</sub> fresca con el catalizador tras reacción de 96 h.



**Figura III.20.** Velocidad de producción de  $C_2H_6$  ( $mmol \cdot min^{-1}$ ) a partir de disoluciones de  $etanol_{(aq)}$  (25% en volumen) en función del tiempo de irradiación empleando los catalizadores 0.5Pt/A50 y Pt-Ga/A50. 24 h de reacción, 96 h de reacción y 24 h más tras recargar disolución  $etanol_{(aq)}$  fresca con el catalizador tras reacción de 96 h.

**Tabla III.1.** Conversión de etanol y cantidad total de productos en fase gas y líquida producidos a partir de disoluciones de etanol<sub>(aq)</sub> (25% en volumen) con el catalizador Pt-0.6Ga/A50 en reacciones de 24 h, 96 h y de nuevo 24 h tras recargar disolución fresca con el catalizador post-reacción 96 h.

Catalizador	Conversión etanol (%)	Cantidad total (mmol)										
		H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> CHO	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	2,3-butanodiol	
<b>24 h</b>	18.4	153.2	5.7	4.7	7.0	0.3	2.5	118.9	4.2	6.2	16.6	
<b>96 h</b>	40.0	381.7	18.3	22.5	26.9	1.4	9.2	218.6	12.7	25.5	19.4	
<b>Recarga, 24 h</b>	40.0	71.4	0.9	1.5	1.8	0.3	0.5	106.7	3.0	4.8	8.5	

