

Universidad Rey Juan Carlos

Escuela Superior de Ciencias Experimentales y
Tecnología



INGENIERO QUÍMICO

Curso académico 2009/10

Trabajo Fin de Carrera

**PRODUCCIÓN DE H₂ MEDIANTE DESCOMPOSICIÓN
FOTOCATALÍTICA DE AGUA:
ESTUDIO DE CATALIZADORES Cu-TiO₂ y Ni-TiO₂**

Autor: Javier De Miguel Tejedor

**Directoras: Patricia Pizarro de Oro
Pilar Gálvez Ortiz**

“¿Qué es lo que van a quemar en lugar de carbón? Agua, respondió Pencroft. El agua, descompuesta en sus elementos por la electricidad. Sí, amigos míos, creo que algún día se empleará el agua como combustible, que el hidrógeno y el oxígeno de los que está formada, usados por separado o de forma conjunta, proporcionarán una fuente inagotable de luz y calor. El agua será el carbón del futuro.”

*Julio Verne
“La isla misteriosa” (1874)*

ÍNDICE

1. RESUMEN.	1
2. INTRODUCCIÓN.	3
2.1. El Hidrógeno como vector energético.	3
2.2. Almacenamiento y producción de Hidrógeno.	6
2.3. Producción de Hidrógeno por descomposición fotocatalítica de agua.	8
2.3.1. Mecanismo de la descomposición fotocatalítica de agua.	9
2.3.2. Parámetros que influyen en el proceso.	11
2.3.3. Fotocatalizadores	13
2.4. Dióxido de titanio.	15
2.4.1. Síntesis de dióxido de titanio	16
2.4.2. Limitaciones del TiO ₂ como fotocatalizador.	16
2.4.3. Modificación del TiO ₂ . Dopado con metales.	17
3. OBJETIVOS	19
4. METODOLOGÍA	20
4.1. Reactivos y disolventes	20
4.2. Preparación de Catalizadores.	20
4.2.1 Nomenclatura de los catalizadores.	21
4.2.2 Preparación de las fuentes de Cu y Ni.	21
4.2.3. Impregnación del dióxido de titanio.	22
4.2.4. Calcinación de las muestras.	22
4.2.5. Reducción con hidrógeno.	23
4.3. Técnicas de caracterización.	23
4.3.1. Fluorescencia de Rayos X (FRX).	23
4.3.2. Microscopía de Transmisión de Electrones (TEM)	24
4.3.3. Estudios de reducción a temperatura programada (TPR).	25
4.3.4. Difracción de Rayos X (DRX).	25
4.4 Estudios de actividad fotocatalítica.	26
4.4.1. Instalación experimental.	26
4.4.2. Procedimiento de reacción.	28
4.4.3. Técnicas de análisis.	29
5. PRESENTACIÓN DE DATOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	31
5.1. Estudio de la actividad fotocatalítica de TiO₂.	31
5.2. Estudio de fotocatalizadores de Cu-TiO₂.	33
5.3. Estudio de fotocatalizadores de Ni-TiO₂.	49
6. CONCLUSIONES	58
7. RECOMENDACIONES.	59
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	61
ANEXO I. CÁLCULO DEL CAUDAL DE HIDRÓGENO PRODUCIDO	63
ANEXO II. DETERMINACIÓN DE FORMALDEHÍDO.	66

1. RESUMEN.

El presente proyecto se enmarca dentro de la línea de investigación de producción de hidrógeno desarrollada por el Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos. Más concretamente se centra en el estudio de catalizadores Cu-TiO₂ y Ni-TiO₂ para la descomposición fotocatalítica de agua en H₂.

La insostenibilidad del modelo energético actual hace necesaria la búsqueda de alternativas energéticas, que apuntan al hidrógeno como el combustible del futuro. Sin embargo, para que esto suceda es necesario encontrar un sistema de producción de H₂ ecológico y lo que es aún más difícil, a un precio competitivo. Entre las posibles alternativas de producción se encuentra la descomposición fotocatalítica de agua mediante el uso de semiconductores tipo *n* como catalizadores. El interés de este mecanismo de producción reside en que únicamente requiere de energía radiante para su funcionamiento por lo que se podría aprovechar la radiación procedente del sol. El problema es que, actualmente, la eficacia de este proceso es muy pobre para considerar su implantación en el mercado, de manera que se necesita de investigación para su desarrollo.

Son numerosas las investigaciones que centran sus esfuerzos en desarrollar catalizadores eficaces para el proceso. Entre los materiales empleados destaca el TiO₂ por su elevada estabilidad y gran resistencia a la fotocorrosión. No obstante su eficacia es muy baja y el proceso se ve limitado por la necesidad de emplear fuentes de radiación artificiales cercanas al Ultravioleta-UV para asegurar la activación del catalizador. Un gran inconveniente, sin duda, ya que el posible aprovechamiento de la radiación solar convertiría a esta tecnología en un mecanismo limpio y barato de obtención de H₂. De ahí, el interés en encontrar fotocatalizadores que se activen y actúen absorbiendo únicamente radiación solar y que, además, presenten elevada eficacia.

En este sentido el dopado del dióxido de titanio con metales semiconductores reduce la energía a superar para provocar la promoción de los electrones y aumenta la actividad al impedir la recombinación de los pares electrón-hueco generados. Entre los semiconductores más empleados se encuentran los metales nobles como Pt, Au, Pd, Rh y Ag, pero su elevado coste hace necesaria la búsqueda de alternativas más económicas como las que se estudian en el presente proyecto: Cu y Ni.

Los ensayos de actividad se han realizado en un medio de reacción compuesto por agua y metanol, con una lámpara de luz de UV y un sistema de agitación continua. Los fotocatalizadores empleados en dichos ensayos se han preparado a partir de TiO₂ comercial (Degussa P25) dopado con Cu y Ni. Con el fin de determinar las condiciones óptimas del sistema para la producción de H₂, se ha evaluado la actividad catalítica de los fotocatalizadores

en diferentes escenarios: método de incorporación del metal, cantidad de metal depositado, tipo de precursor del metal, pH del medio y método de reducción.

Para caracterizar los materiales se han empleado diversas técnicas analíticas como: Microscopia de Transmisión de Electrones (TEM), Fluorescencia de Rayos X (FRX), Difracción de Rayos X (DRX) y estudios de Reducción a Temperatura Programada (TPR). Los resultados de estos análisis permitieron conocer la cantidad de metal incorporada, el grado de dispersión del metal, así como la temperatura de reducción de estos materiales.

Los diversos estudios que se desarrollan en esta investigación permiten extraer una serie de conclusiones. La primera que tanto el dopado con Cu, como con el Ni aumenta considerablemente la actividad fotocatalítica del TiO_2 . Por otro lado en el caso de los sistemas Cu- TiO_2 se ha observado que la producción de H_2 alcanza su valor máximo cuando la impregnación del metal es “in-situ”, con reducción en el reactor y para una concentración en Cu de 0,5 % en peso de TiO_2 . Mientras que para los sistemas Ni- TiO_2 no se consigue una incorporación efectiva del metal con ninguno de los métodos impregnación empleados, pero si se alcanzan niveles de producción similares a los óptimos del Cu cuando se impregna en disolución, se reduce “ex-situ” y con una concentración al 0,5% en peso de Ni.

Por último indicar que aunque los niveles de producción de H_2 alcanzados son bajos para pensar en una aplicación a gran escala, la descomposición fotocatalítica de agua se perfila como una de las alternativas más prometedoras para la producción futura de hidrógeno.

2. INTRODUCCIÓN.

El Hidrógeno es el elemento más abundante del universo y, sin embargo, en la Tierra raramente se encuentra en estado libre. A diferencia del carbón, el petróleo o el gas natural, el hidrógeno no es un recurso natural, no se puede obtener directamente de la naturaleza por procesos de extracción o minería. El hidrógeno es un portador de energía (como la electricidad), y es necesario producirlo a partir de otras materias primas (agua, biomasa, recursos fósiles) para lo cual se requiere de una serie de transformaciones en las que se consume algún tipo de energía, ya sea nuclear, renovable o fósil.

La revolución industrial que tuvo lugar en el siglo XIX, se basó en la utilización extensiva del carbón como recurso energético y ya desde el siglo XX a la actualidad vivimos inmersos en la era del petróleo. Cabe también destacar que desde hace un par de décadas el gas natural está contribuyendo en la cesta de productos energéticos con una cuota que crece constantemente. Esta evolución en el sistema energético nos indica una tendencia al uso de combustibles con contenidos crecientes de hidrógeno frente al carbono. El extremo de esta pauta sería el uso del hidrógeno como vector energético [1-3]. ¿Se iniciará en el siglo XXI la era del hidrógeno?

2.1. El Hidrógeno como vector energético.

En la actualidad la economía global depende en gran medida de los combustibles fósiles, tanto es así que más del 87% de la demanda energética mundial se ve cubierta por el petróleo, carbón o gas natural [4]. Esta dependencia, además de tener importantes repercusiones económicas, alcanza un significativo impacto ambiental.

En el aspecto económico cabe destacar que la producción de combustibles fósiles está centralizada en determinadas zonas del mundo (el 65% de petróleo en la zona de Oriente Próximo y el 72% del gas natural en Rusia y Europa del Este), y está gobernada por factores esencialmente políticos, lo que conduce a precios poco constantes y con tendencia al alza [5]. Otro aspecto a considerar son las reservas mundiales probadas (1,15 billones de barriles), que únicamente garantizan la producción al ritmo actual hasta el año 2046.

Desde el punto de vista ambiental, el uso de combustibles fósiles constituye el principal causante de la emisión de gases responsables del calentamiento global que sufre nuestro planeta [6].

Todo indica que esta situación no resulta sostenible a medio-largo plazo y se apunta de forma insistente a la necesidad de preparar una transición controlada hacia una nueva forma de producción y consumo energético que sea limpio, seguro y fiable. Una de las alternativas

energéticas que se perfila con más futuro es el hidrógeno, llegándose a hablar de una futura “economía del hidrógeno” que reemplazará a la actual “economía de los combustibles fósiles”[7].

Tanto la Unión Europea como Estados Unidos y Japón apuestan firmemente por el hidrógeno debido a tres razones fundamentales [1, 2, 8]:

- ***Elevada eficiencia energética:*** la energía química del hidrógeno puede ser convertida de forma directa en electricidad, sin necesidad de emplear un ciclo termodinámico intermedio, lo que elimina la restricción del factor de Carnot. Esta transformación directa se lleva a cabo en las pilas de combustible, que si bien no son la única forma de aprovechar el hidrógeno, sí es una de las más ventajosas.

- ***Reducción de la dependencia energética:*** el hidrógeno no es una fuente de energía, sino un portador de la misma (un vector energético), como la electricidad o la gasolina. Esto supone que ha de ser obtenido a partir de fuentes de energía primaria, siendo éstas muy variadas y destacando entre ellas las renovables, la nuclear y el carbón. Las renovables pueden aplicarse casi siempre, independientemente de la situación, y tanto el carbón como el uranio presentan una distribución geográfica poco concentrada, de modo que sería difícil que unos pocos países ejercieran acciones de presión sobre el resto para controlar la producción de hidrógeno, como ocurre hoy con el petróleo y, en menor medida, con el gas natural.

- ***Ausencia de emisiones de CO₂:*** el producto de su combustión es únicamente vapor de agua. Al tratarse de un combustible libre de carbono, no produce óxidos de este elemento, que serían letales como el CO o que incidan en el clima, como el CO₂. La combustión de hidrógeno no daría lugar a hidrocarburos, óxidos de nitrógeno, ni a otros compuestos que se puedan asociar a los fenómenos de la lluvia ácida o el smog fotoquímico.

Aplicaciones

Desde hace años el hidrógeno se emplea en diversos sectores de la industria, entre ellos en el refino, industria química, industria metalúrgica, del vidrio, agroalimentaria, etc. El gran reto, sin duda, es el salto generalizado de producto industrial, utilizado como reactivo, a producto energético, utilizado como combustible. En este sentido, se pueden considerar varias aplicaciones del hidrógeno [7-9]:

-***Utilización directa como combustible:*** como en el caso de los cohetes espaciales. Basándose en el principio de acción y reacción de Isaac Newton, el motor de un cohete sufre una explosión controlada en una cámara de combustión a consecuencia de la combustión de hidrógeno con oxígeno líquido. Los gases calientes generados abandonan la cámara a una presión muy elevada que se ve incrementada aun más mediante un sistema de toberas, confiriendo la propulsión necesaria a la aeronave.

- **Pilas de combustible:** quizás, ésta sea la aplicación más interesante desde el punto de vista medioambiental y económico, pero también la menos desarrollada tecnológicamente. Mediante este sistema se puede transformar directamente energía química en energía eléctrica. Funciona de forma similar a la pila seca, a diferencia que la pila de combustible no se acaba; funciona mientras el combustible y el oxidante le sean suministrados desde fuera de la pila. Una pila de combustible consta de un ánodo en el que se inyecta el combustible, normalmente hidrógeno, amoníaco o hidracina, y un cátodo en el que se introduce un oxidante, normalmente aire u oxígeno (Figura 2.1).

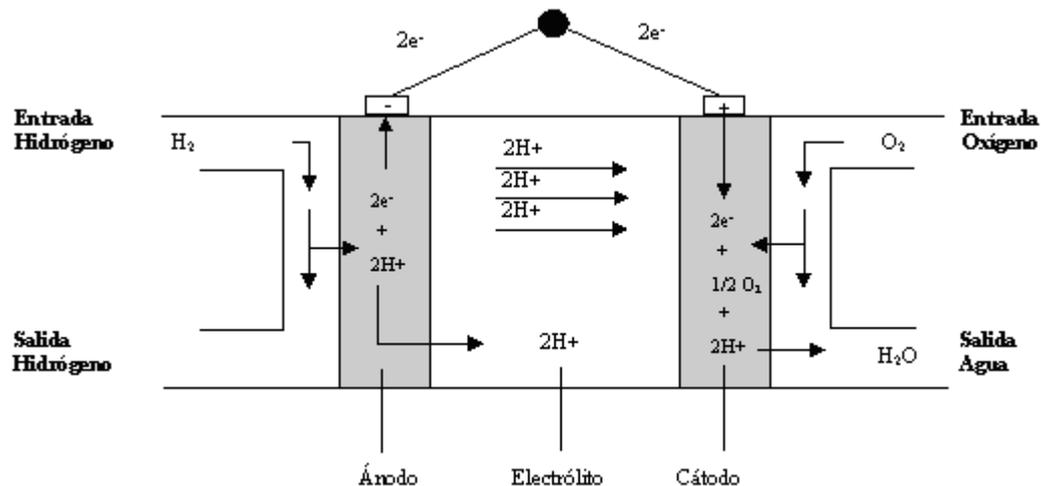


Figura 2.1 Esquema de una pila de combustible.

Los electrones generados en el ánodo se mueven por un circuito externo que contiene la carga y pasan al cátodo. Los iones H^+ generados en el ánodo son conducidos por el electrolito al cátodo donde se combinan con el oxígeno y forman agua. El agua producida en el cátodo debe de ser extraída continuamente para evitar que la pila se inunde. Al tratarse de una conversión directa de energía química en energía eléctrica, se elimina el paso intermedio de transformación de energía calorífica, y posteriormente mecánica, característico de los ciclos, con lo que se consigue un mayor aprovechamiento energético [8,9].

Los avances tecnológicos en los últimos años son bastantes significativos pero la puesta en marcha de un nuevo sistema energético basado en el hidrógeno requiere aún dar respuesta a importantes retos tecnológicos, económicos y sociales [10-13]. Por otro lado, su proyección se ha visto frenada por la irrupción en el mercado del coche eléctrico, de manera que el empleo de pilas de combustible se empieza a considerar a largo plazo.

2.2. Almacenamiento y producción de Hidrógeno.

El hidrógeno es el elemento más ligero y esa característica hace que presente problemas a la hora de su almacenamiento y transporte. Si se confina en forma gaseosa, el recipiente contenedor deberá soportar presiones muy elevadas, y si se almacena como líquido se necesitarán recipientes criogénicos perfectamente aislados, que lo mantengan por debajo de los -253 °C . Por otro lado, se está sondeando la posibilidad de almacenamiento mediante adsorción en un sólido poroso para evitar los riesgos que implica el confinamiento a alta presión. Otra de las alternativas en estudio para el almacenamiento consiste en hacer reaccionar el hidrógeno con diversas sustancias formando hidruros metálicos de forma reversible [5].

La mayor parte del hidrógeno comercial se produce mediante reformado con vapor de gas natural (Figura 2.2.). En este método se hace reaccionar a altas temperaturas ($700\text{ -}1000\text{ °C}$), una corriente de vapor de agua con metano. Se puede incrementar la recuperación de hidrógeno, haciendo reaccionar el monóxido de carbono producida con vapor de agua, de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:

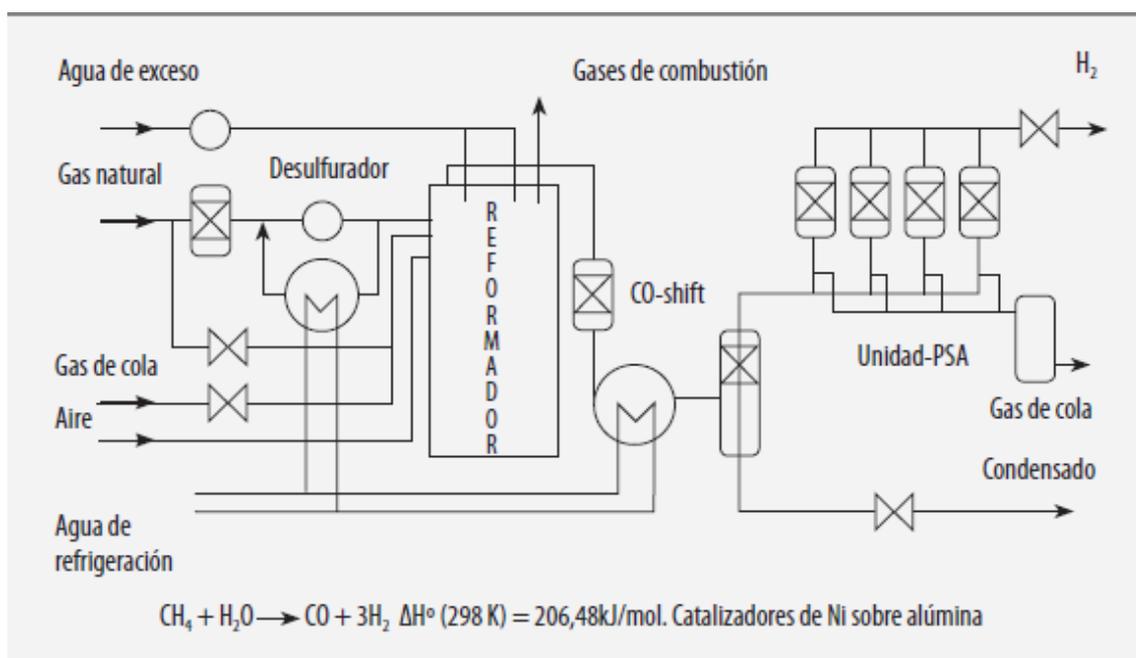
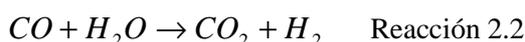
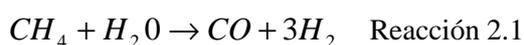


Figura 2.2 Esquema de proceso de una planta de producción de H_2 por reformado de gas natural (Figura tomada de [1]).

Aunque es cierto que mayoritariamente en su producción por reformado se emplea gas natural, también pueden emplearse otros hidrocarburos ligeros o alcoholes (Reacciones 2.3, 2.4 y 2.5). A nivel industrial este proceso se encuentra bastante desarrollado y para la producción de grandes cantidades de hidrógeno se suelen emplear varios reactores en paralelo (hasta 240).

Gasolina, gasoil y queroseno: $C_nH_{2n} + nH_2O \rightarrow nCO + 2nH_2$ Reacción 2.3

Metanol: $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 3H_2$ Reacción 2.4

Etanol: $C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 6H_2$ Reacción 2.5

En un segundo plano, en cuanto a nivel de producción, el hidrógeno también se produce en cantidades significativas como subproducto en la mayoría de los procesos petroquímicos de craqueo con vapor y reformado. Y, también, en la electrólisis de la salmuera para obtener cloro, se genera hidrógeno en el cátodo.

Los procedimientos anteriores de obtención resultan muy costosos y dependen directamente de las materias primas fósiles (Figura 2.3.). Para conseguir desligar la producción de hidrógeno de los combustibles fósiles y, por tanto, de las emisiones de contaminantes que participan en el efecto invernadero, en la última década se ha llevado a cabo un importante esfuerzo investigador dirigido al desarrollo de métodos alternativos para la producción de hidrógeno [5]. Estas metodologías, no siempre nuevas, tienen como denominador común un planteamiento en la línea del “Desarrollo sostenible”: por un lado utilizar el hidrógeno como fuente energética de bajo impacto en el medio ambiente y, por otro, proporcionar un método viable, eficaz y seguro de generación distribuida de energía, en lugar de generarla de forma localizada en grandes centros. Este último punto facilitará además la adopción de sistemas alternativos de suministro energético para los métodos de automoción y transporte, que son en la actualidad los principales contribuyentes a la creciente concentración de CO₂ en la atmósfera.

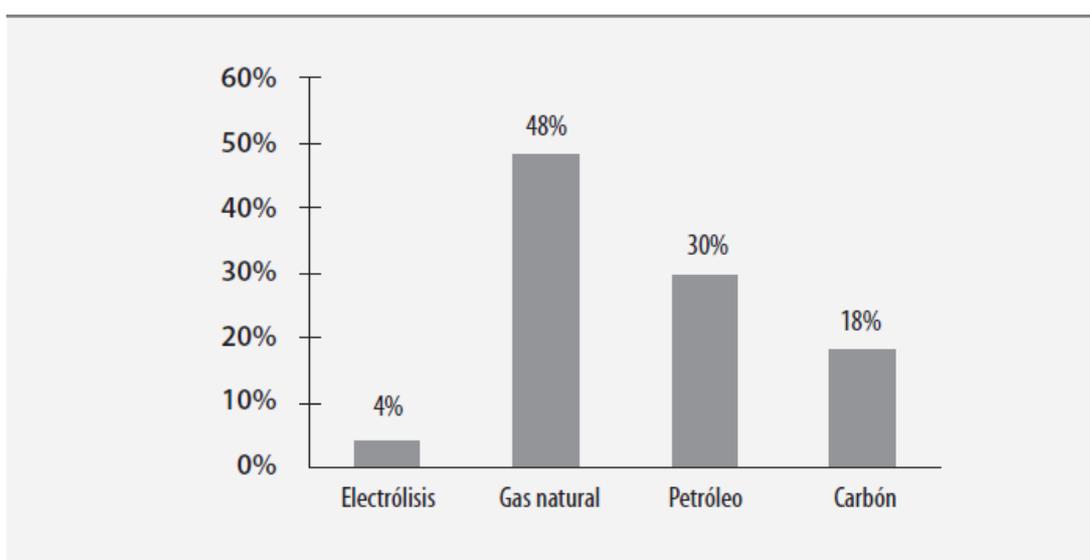


Figura 2.3 Fuentes de producción de H₂ actualmente [4].

La Figura 2.4 refleja la evolución de la producción de hidrógeno que se pretende alcanzar en la Unión Europea así como el aporte de cada una de las energías a esta tasa [6].

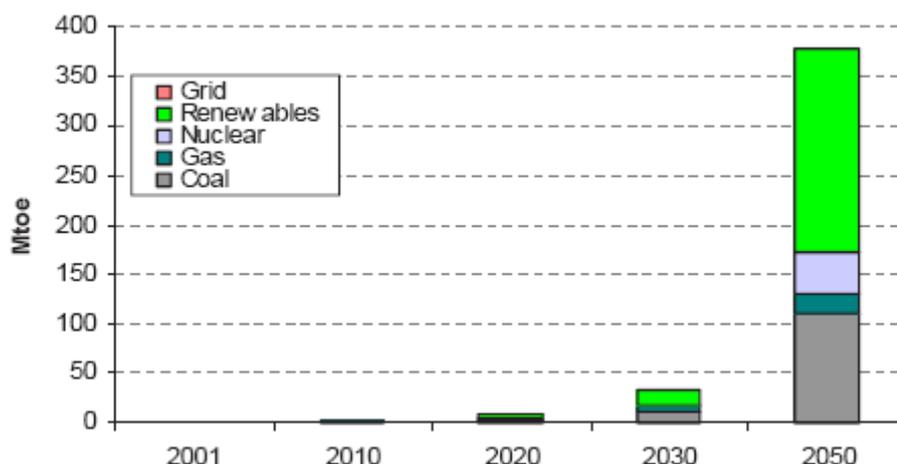


Figura 2.4 Evolución de la producción de H₂ prevista por la UE [6]

Como se puede observar, la apuesta por la producción limpia de hidrógeno es firme. Los métodos que resultan de la aplicación de la energía solar son los más interesantes, entre ellos se encuentran los que emplean sistemas fotovoltaicos o solares térmicos. Mediante el uso de estos sistemas se consigue la fragmentación de agua y, en consecuencia, la producción de hidrógeno. Si además son ubicados en el cinturón solar, es decir, en las zonas de baja latitud en las que la irradiación es alta, resultarían aún más económicos.

2.3. Producción de Hidrógeno por descomposición fotocatalítica de agua.

A raíz de la publicación del estudio de Fujishima y Honda (Nature, 1972) [10] este mecanismo de producción de hidrógeno se convierte en objetivo de numerosas investigaciones. La propuesta de Fujishima y Honda fue disponer una celda fotoelectroquímica (Figura 2.5), usando un cátodo de Platino donde se produce la reducción del hidrógeno y un fotoánodo de TiO₂ donde tiene lugar la oxidación de O₂, todo ello alimentado por la absorción de energía radiante de una longitud de onda inferior a 400 nm y por electricidad.

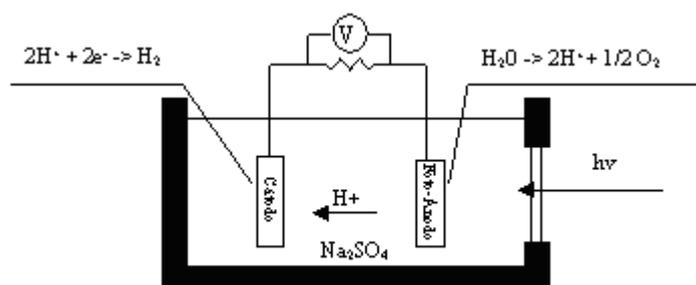
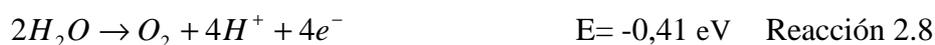


Figura 2.5 Sistema fotoelectroquímico de producción de H₂.

En base a este estudio fotoelectroquímico se pretende desarrollar el mecanismo de producción fotocatalítica de H_2 mediante el empleo de fotocatalizadores. El principal interés del sistema consiste en conseguir que únicamente se necesite energía radiante del sol para funcionar. En la actualidad el punto débil de dicho mecanismo para lograr la implantación industrial reside en la necesidad de encontrar un fotocatalizador eficiente, económico y estable bajo las condiciones de operación.

Este mecanismo de producción de hidrógeno se asemeja a la electrólisis del agua, para la cual es necesaria una diferencia de potencial mayor de 1,23 eV entre dos electrodos (Reacción 2.6, 2.7 y 2.8). Esta diferencia de potencial sería la necesaria para producir la fotólisis directa del agua y es equivalente a la energía de una radiación con una longitud de onda de 1010 nm aproximadamente. Una onda de esas características se encuentra situada dentro del espectro visible, así que, según esto, el agua debería descomponerse por sí sola en condiciones ambientales absorbiendo la radiación solar. Sin embargo, es transparente a dicha luz y requiere de longitudes de onda más energéticas, pudiéndose descomponer con radiación ultravioleta de una longitud de onda igual o inferior a 190 nm por fotólisis.

En una reacción fotocatalítica la longitud de onda necesaria de la fuente de radiación vendrá marcada por el fotocatalizador, no por el agua. Más concretamente, por la energía de banda prohibida (band-gap) del fotocatalizador. En el caso del dióxido de titanio, que es el fotocatalizador más empleado, tiene una banda de energía prohibida (E_G) aproximadamente de 3,28 eV (depende del método de síntesis), que se correspondería a una longitud de onda inferior a 400 nm y, por tanto, se encuentra en la región UV.



2.3.1. Mecanismo de la descomposición fotocatalítica de agua.

El proceso de fotocatalisis se basa en la transferencia de carga a través de la interfaz formada entre un semiconductor fotosensibilizado y una solución acuosa. En la Figura 2.6. se observa un esquema del mecanismo de descomposición fotocatalítica del agua.

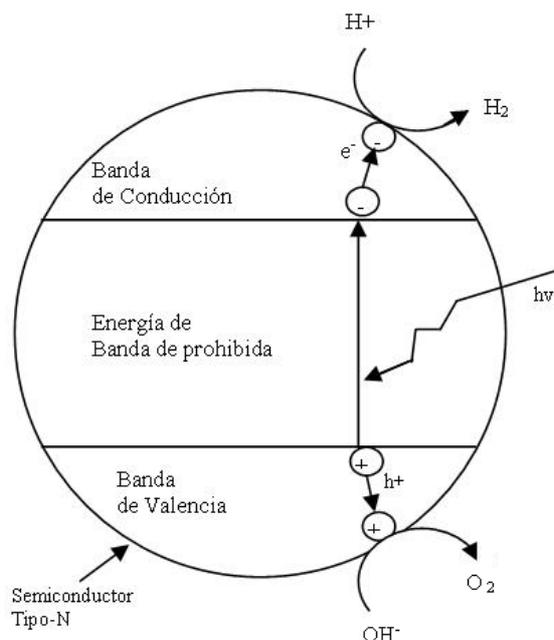
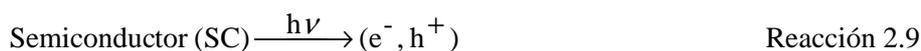
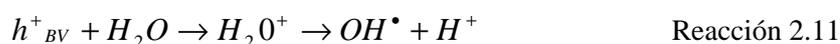


Figura 2.6 Mecanismo de la reacción de descomposición fotocatalítica del agua.

Los catalizadores empleados en fotocátalisis son semiconductores. La activación del semiconductor se logra mediante la absorción de un fotón de energía igual o superior a la energía de banda prohibida (E_G), lo que lleva a la promoción de un electrón e^- desde la banda de valencia a la banda de conducción, con la generación de un hueco, h^+ , en la banda de valencia [12]. Por tanto cuando la partícula de fotocatalizador es activada mediante la absorción de energía radiante se generan pares electrón-hueco:



Los pares electrón-hueco tienen un corto periodo de vida media de manera que los que no logren migrar hacia la superficie y reaccionar con las especies adsorbidas allí, seguirán un proceso de recombinación. Éste va acompañado de disipación de energía en forma de calor, lo cual puede ocurrir tanto en la superficie, como en el seno de la partícula. Sin embargo, aquellos electrones y huecos que migren a la superficie del semiconductor, sin recombinarse, podrán reducir y oxidar los diferentes reactantes adsorbidos sobre la superficie (Reacción 2.10 a 2.13), de esta manera, mediante reducción de la molécula de agua se obtiene H_2 .





Es importante indicar que para que la producción de hidrógeno tenga lugar, el potencial de la banda de conducción debe ser más negativo que el potencial de reducción de hidrógeno.

2.3.2. Parámetros que influyen en el proceso.

Un gran número de parámetros influyen tanto cualitativa como cuantitativamente en el proceso de oxidación-reducción fotocatalizado y resultan determinantes en la eficiencia global del proceso [13,14]:

pH del medio.

Normalmente, el proceso de fotocatálisis es más eficiente en medio ácido $3 < \text{pH} < 5$. El pH afecta a las propiedades superficiales del catalizador y, por tanto, a su afinidad por las especies con las que entra en contacto. Por ejemplo el TiO_2 es anfótero, con un punto isoeléctrico variable según el método de síntesis. En el caso de la Degussa comercial (78 % anatasa; 22% rutilo) el punto isoeléctrico se sitúa en torno a pH 6,5 mientras que en el TiO_2 de Sigma o Janssen (>99% anatasa) el valor del punto isoeléctrico es $\text{pH} \approx 2$. Es por ello que el control del valor del pH es necesario para lograr resultados reproducibles y optimizados.

Temperatura del medio.

La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema. Este comportamiento es típico de reacciones iniciadas fotoquímicamente, por absorción de un fotón. Sin embargo, se ha determinado que a temperaturas muy bajas (0 - 40 °C), la actividad disminuye y la energía de activación en la reacción aumenta.

Por otro lado, a temperaturas superiores a 80 °C, donde el agua tiende a evaporarse y entrar en ebullición, se dificulta el proceso exotérmico de adsorción de las moléculas sobre el fotocatalizador. Por tanto, la temperatura sí influye y actúa de forma indirecta en la velocidad de la reacción.

Longitud de onda e intensidad de radiación.

La radiación utilizada para el proceso de fotocatálisis debe cumplir una serie de requisitos en relación con el medio y el fotocatalizador empleado. Entre estos, el principal requisito es que la longitud de onda de la luz utilizada debe ser mayor o igual a la necesaria para promover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, para dar lugar a los pares $e^- - h^+$.

La longitud de onda no sólo viene limitada por el correspondiente E_G del catalizador, sino que la radiación nunca debe ser tan energética como para descomponer directamente los agentes de sacrificio u otras especies involucradas en el proceso. En la Figura 2.7 A se puede observar la dependencia de la velocidad de reacción con la longitud de onda.

Por otro lado, la distancia de penetración de los fotones dentro de la partícula es más corta cuanto menor es la longitud de onda, ya que son absorbidos por las moléculas del semiconductor con más fuerza. Debido a esto, el empleo de longitudes de onda más cortas (UVC) genera los pares electrón-hueco más cerca de la superficie, siendo menor el tiempo empleado para la migración de estos pares hasta la superficie de la partícula y, por tanto, menor será la posibilidad para que ocurra la recombinación de los mismos antes de que se tengan lugar las reacciones redox de generación de H_2 .

El aumento en la intensidad de la radiación promueve la generación de pares e^-h^+ , y con ello se incrementa la velocidad del proceso (Figura 2.7 B). Pero esto se cumple sólo hasta cierto límite a partir del cual un aumento en la intensidad de la radiación no supone ningún efecto en la reacción. Por último, cabe indicar que la actividad catalítica también dependerá del punto de origen y de la dirección de la radiación empleada [12].

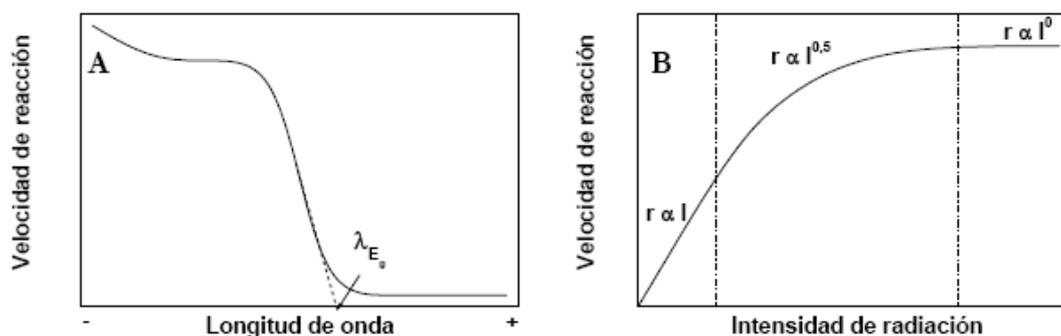


Figura 2.7. Influencia de la longitud de onda (A) y de la intensidad (B) de la radiación incidente en la velocidad de reacción observada (Figura tomada de [12]).

Naturaleza y concentración del catalizador.

Por lo general, es interesante tener un catalizador con elevada área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, de partículas esféricas y sin porosidad interna.

En cuanto a la concentración de catalizador, es importante encontrar el punto óptimo, en el cual todas las partículas estén iluminadas y no exista un exceso de turbidez que produzca apantallamiento y enmascare parte de la superficie de las mismas. La cantidad de fotocatalizador a añadir dependerá de la geometría del reactor, condiciones de trabajo, intensidad de la radiación y de las características del material.

Aditivos.

Determinadas sustancias pueden influir en la eficiencia del proceso de fotocatalisis, bien inhibiendo, bien acelerando la velocidad de producción de H₂. Algunos de los más empleados son:

- ***Dadores de e⁻ (agentes de sacrificio):*** La presencia de estos compuestos previene la recombinación de los pares e⁻ - h⁺, aumentando así la capacidad de producción de hidrógeno. Estos compuestos pueden ser de naturaleza inorgánica u orgánica. Algunos de los agentes de sacrificio orgánicos más empleados son EDTA, DEA, TEA, metanol, oxalato, etanol, ácido láctico. Entre los componentes inorgánicos mas empleados están S²⁻/SO²⁻₃, Ce⁴⁺/Ce³⁺ y IO³⁻/I⁻. Su función consiste en atrapar los huecos generados en la banda de conducción, oxidándose e impidiendo la formación de oxígeno que pueda recombinarse con el hidrógeno generado.

- ***Salas de carbonatos e hidróxido sódico:*** son capaces de inhibir la reacción de recombinación del gas de hidrógeno con el oxígeno, aumentando la eficacia del proceso de fotocatalisis [11].

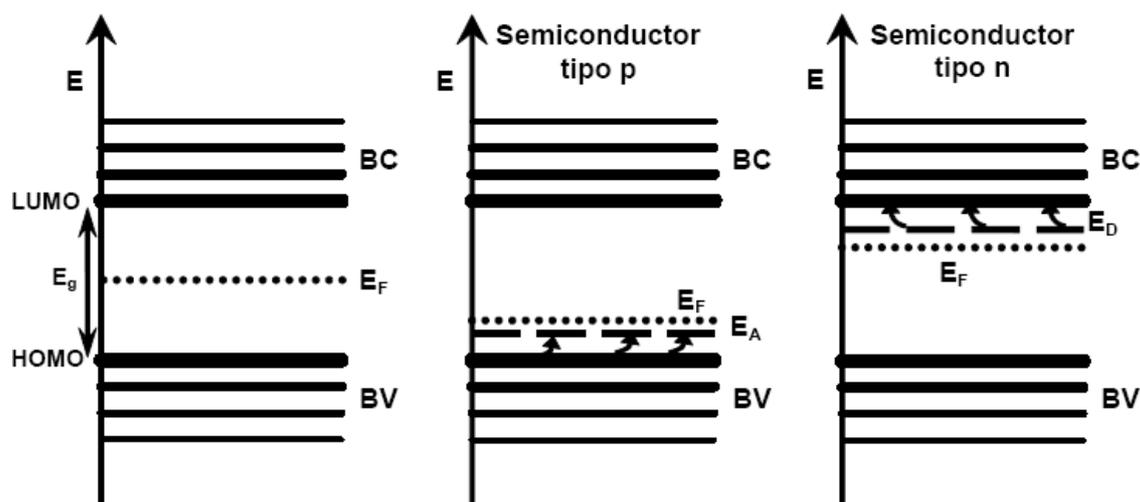
Diseño del reactor fotocatalítico

El diseño de los fotorreactores está supeditado a dos dificultades inherentes a la fotocatalisis heterogénea: debe asegurar el perfecto contacto entre dos fases diferentes (sólido-fluido) y permitir la iluminación uniforme de todas las partículas del catalizador. Las configuraciones desarrolladas son diversas, basándose en aspectos como localización de la fuente de radiación (externa o interna), operación en continuo o por cargas, en fase líquida o gas, etc.

2.3.3. Fotocatalizadores

Actualmente los fotocatalizadores de mayor interés para la producción de H₂, son los semiconductores tipo *n* por su capacidad de generar pares e⁻-h⁺ con un tiempo de vida lo suficientemente elevado como para participar en reacciones redox superficiales que desencadenan la reducción del H⁺ del agua. Esta propiedad resulta de su estructura electrónica de bandas, originada por el solapamiento de los orbitales atómicos que se extiende por toda la red tridimensional. Las bandas están constituidas por niveles electrónicos muy próximos entre sí, correspondientes a cada uno de los átomos del sólido, existiendo además entre ellas separaciones energéticas para las que no hay estados electrónicos permitidos. La banda de mayor energía ocupada por electrones se denomina *Banda de Valencia* (BV) y la de menor energía sin electrones se conoce como *Banda de Conducción* (BC). El salto de energía entre ambas bandas se denomina “*band-gap*” o “*banda de energía prohibida (E_G)*” [12,13].

A temperatura de 0 K y en el estado fundamental, el potencial químico de los electrones de valencia se designa como *Energía de Fermi* (E_F), nivel que constituye el umbral energético por encima del cual no existe ocupación electrónica. En el caso de los materiales conductores, el nivel de Fermi se sitúa dentro de la banda de conducción, mientras que en los semiconductores está localizado dentro de la banda de energía prohibida (Figura 2.8). La posición del nivel de Fermi puede ser desplazada a valores mayores o inferiores de energía mediante la sustitución de parte de los átomos del sólido por impurezas o bien mediante el dopado con otros semiconductores.



2.8. Estructura de bandas y posición de la energía de Fermi (E_F) en materiales semiconductores [12].

De este modo (Figura 2.8), los semiconductores tipo p contienen impurezas aceptoras de electrones que introducen estados localizados de energía E_A y provocan un descenso de E_F , el cual se sitúa en la proximidad de la banda de valencia. La reducción de estas especies consume electrones de la banda de valencia conduciendo a un aumento de la densidad de huecos, que serán los portadores de carga mayoritarios. En los semiconductores tipo n , en cambio, las impurezas son dadoras de electrones situados en niveles energéticos E_D . Cuando los átomos de dichas impurezas se oxidan, transfieren electrones a la banda de conducción del semiconductor y E_F se desplaza a niveles energéticos superiores [13].

En cuanto a la producción de H_2 mediante descomposición fotocatalítica de agua se han estudiado varios materiales semiconductores como el $SrTiO_2$, CdS , WO_3 , Fe_2O_3 , etc. Sin embargo no todos ofrecen las mismas garantías ni alcanzan las mismas eficiencias para la producción de hidrógeno. Algunos de las limitaciones que se puede encontrar en el uso de fotocatalizadores son su baja estabilidad (fotocorrosión), su baja eficiencia en el aprovechamiento de luz de longitud de onda en el visible y su elevado coste.

Esta serie de limitaciones son las que marcarán la elección de un fotocatalizador u otro en función de las condiciones de operación. A pesar de que la anchura del E_G no es la óptima para el aprovechamiento de la luz solar, la mayor resistencia del TiO_2 a la corrosión fotoinducida, unida a su bajo coste e inocuidad, hacen que este material sea uno de los más prometedores para su aplicación en los procesos de producción de H_2 por descomposición fotocatalítica de agua.

2.4. Dióxido de titanio.

De todos los óxidos semiconductores, el TiO_2 es el fotocatalizador por excelencia, ya que se trata de uno de los más activos y estables en medio acuoso, no resulta perjudicial para el medio ambiente, es abundante y tiene un coste aceptable. Otras de sus características más relevantes son:

- La estructura del TiO_2 parte de la coordinación octaédrica del Ti^{4+} que se encuentra rodeado de seis átomos de O^{2-} . Dependiendo de cómo se establezcan las uniones entre los octaedros unitarios, aparecen las tres fases cristalinas anatasa, rutilo y brookita.

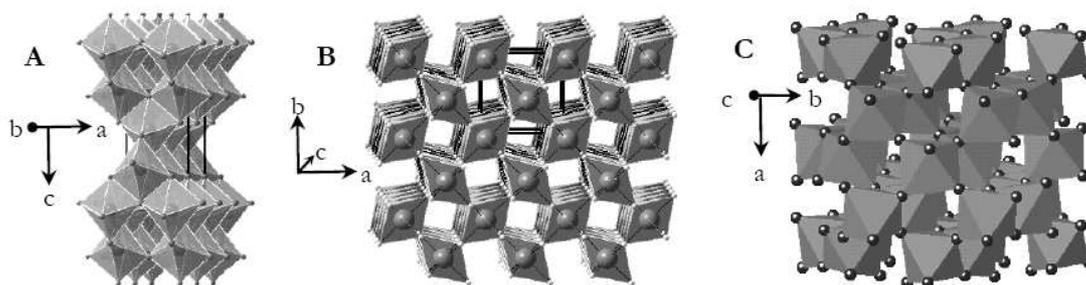


Figura 2.9. Configuración de las fases cristalinas de TiO_2 : A) Anatasa; B) Rutilo y C) brookita

- Su estequiometría real es TiO_{2-x} , lo que le convierte en un semiconductor tipo n con un valor de E_G de 3,03 eV para el caso del rutilo y 3,2 eV en la anatasa. Ambos corresponden a longitudes de onda en la región del ultravioleta y son sensibles a múltiples factores como el tamaño del cristal, presencia de defectos o impurezas en el material, o el método de síntesis.
- Alta estabilidad química, siendo sólo disuelto en ácido sulfúrico o fluorhídrico concentrados, o bien por ataque de sólidos fundidos ácidos o básicos.
- Elevada resistencia a la fotocorrosión.
- El dióxido de titanio es un anfótero, mostrando un carácter ácido y básico débiles, con punto isoeléctrico en torno a $pH = 6,5$ (variable según el método de preparación).

- La superficie del TiO_2 es polar y, por tanto, hidrofílica. En contacto con el agua, ésta es quimisorbida y disociada provocando la hidroxilación superficial del TiO_2 generando grupos OH de diferentes grados de reactividad en función de su localización.

2.4.1. Síntesis de dióxido de titanio

El óxido de titanio de mayor relevancia comercial es el producido por Degussa con el nombre de P25. La P25 con un 20% rutilo y 80% anatasa posee un área específica superficial de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ y un diámetro de partícula medio de 30 nm.

Las materias primas empleadas en la producción comercial de TiO_2 son ilmenita (43-61 % TiO_2 / 34-49 % Fe_2O_3), rutilo, rutilo sintético (a partir de la ilmenita), leucóxeno y anatasa natural. Hasta la fecha son dos los procedimientos utilizados para la producción comercial de TiO_2 en polvo [14]:

- **Proceso Sulfato.** Se lleva a cabo la digestión de las fuentes de TiO_2 con ácido sulfúrico concentrado a una temperatura comprendida entre 150-220 °C. Como producto se obtienen sulfatos de titanio que son hidrolizados o precipitados por vía húmeda. El producto obtenido es posteriormente purificado y calcinado para generar el TiO_2 final.
- **Proceso Cloro.** En una primera etapa las materias primas de TiO_2 son transformadas a TiCl_4 por cloración a 700-1200 °C y purificadas por destilación. Posteriormente las partículas de TiCl_4 son oxidadas con O_2 en fase vapor, en un reactor de llama o tubo de sílice, a una temperatura de 900-1400 °C.

A menor escala el dióxido de titanio también puede ser sintetizado por diversos métodos para la obtención de un material mesoporoso o nanocristalino. Esto permitirá la adaptación de las características del catalizador a las necesidades de cada aplicación aportando mayor área superficial, menor tamaño de partícula, variación del E_G , etc [13].

2.4.2. Limitaciones del TiO_2 como fotocatalizador.

Actualmente, la eficiencia de la producción de H_2 mediante descomposición fotocatalítica de agua, empleando el TiO_2 como catalizador, se ve comprometida por tres razones fundamentales:

- **Recombinación de los pares e^-h^+** : los electrones generados en la banda de conducción pueden recombinarse rápidamente con los huecos creados en la banda de valencia perdiéndose la energía aportada por la radiación en forma de calor. Este hecho, como ya se comentó anteriormente, puede evitarse mediante el empleo de soluciones

dadoras de electrones que previenen la recombinación y/o mediante el dopado con metales.

- **Reacción inversa favorable:** la descomposición de agua en hidrógeno y oxígeno supone un gran aporte de energía, de manera que la reacción inversa es mucho más favorable tanto termodinámica, como cinéticamente. La adición de carbonatos e hidróxido sódico al medio puede inhibir esa reacción inversa, evitando la recombinación del hidrógeno obtenido con el oxígeno para dar agua.

- **Baja eficiencia de aprovechamiento de la radiación solar:** sólo es activo en la región ultravioleta cercana (UV) debido a que su anchura de banda prohibida (band-gap) se encuentra entre 3,02–3,25 eV, según si su estructura cristalina es respectivamente, rutilo o anatasa. Por este motivo, el TiO_2 sólo puede aprovechar alrededor de un 5% de la intensidad del espectro de la luz solar, que es la parte que corresponde a la región ultravioleta que se encuentra por debajo de $\lambda = 400$ nm. Por tanto, la aplicación práctica del TiO_2 para obtener H_2 pasa por la necesidad de desplazar su absorción de radiación hacia la región del visible, lo cual conseguiría situar la descomposición fotocatalítica de agua como un método puntero de producción de H_2 desde el punto de vista económico, ambiental y social.

2.4.3. Modificación del TiO_2 . Dopado con metales.

La actividad fotocatalítica del TiO_2 se encuentra limitada por el bajo aprovechamiento de la de la radiación solar y por la rápida recombinación de los pares electrón-hueco generados. Por ello, existen varias opciones para abordar esta problemática, siempre basadas en la incorporación de nuevas especies a la composición del catalizador [11]:

1. Desplazar la actividad al visible.

- **Empleo de colorantes.** Un procedimiento bastante habitual es la sensibilización del semiconductor por medio de agentes colorantes adsorbidos en la superficie del catalizador, que permiten a éste absorber luz del espectro visible. Los resultados de las investigaciones indican que se puede producir hidrógeno con luz visible, de forma que se puede aprovechar la luz solar, pero la producción de hidrógeno disminuye considerablemente [15].

- **Dopado con metales.** Otra de las vías consiste en la sustitución parcial de los átomos de dióxido de titanio por metales nobles, que introducen nuevos niveles energéticos entre las bandas de valencia y de conducción del TiO_2 , reduciendo así la energía a superar para provocar la promoción de los electrones. Los metales más empleados son Pt, Au, Pd, Rh, Ag, Cu y Ni.

2. Reducir la recombinación de pares electrón-hueco.

De nuevo el dopado con metales consigue reducir la recombinación de los pares e^-h^+ , de manera que se consigue un importante aumento en la actividad del fotocatalizador. Los metales empleados son semiconductores (Pt, Au, Pd, Ag, Cu, Ni, etc.), que se caracterizan por poseer un nivel de Fermi más bajo que el TiO_2 , lo cual permite que el electrón fotoexcitado pueda ser transferido desde la banda de conducción hasta las partículas de metal depositadas sobre TiO_2 , mientras que el hueco permanece en el TiO_2 [16]. De esta manera se consigue fijar los e^- y promover la reducción de H_2 .

En general el dopado de TiO_2 con Pt, sin duda, provoca el mayor incremento en la producción [17], pero su elevado precio hace necesaria la búsqueda de alternativas. Es por ello que en el presente proyecto se estudia y evalúa la eficacia del dopado con Cu y Ni cuyo coste e impacto ambiental son notablemente más bajos. En la Tabla 2.1 se muestran los valores de mercado del Kg de cada uno de los metales mencionados. A la vista de los costes de los metales se puede comprender el interés por encontrar otros metales alternativos al Pt, ya que tanto el Ni como sobre todo el Cu, presentan precios mucho más asequibles y podrían compensar su menor actividad con su menor coste.

Tabla 2.10. Costes económicos de los semiconductores más empleados en fotocatalisis.

Metal	Coste (\$/Kg)
Pt	54.397
Cu	7,042
Ni	20,490

3. OBJETIVOS

El gran potencial del hidrógeno como alternativa energética a los combustibles fósiles hace necesario el desarrollo de nuevas tecnologías sostenibles de obtención del mismo. En este sentido la producción de hidrógeno mediante descomposición fotocatalítica de agua está adquiriendo especial interés debido a su mínimo impacto ambiental. Uno de los problemas al que se enfrenta este sistema para su implantación a escala industrial es la necesidad de desarrollar un fotocatalizador eficiente y estable bajo las condiciones de operación. Una de las opciones más prometedoras consiste en el dopado del TiO_2 con metales.

En este proyecto de investigación, se realiza un estudio de las posibilidades que ofrece el TiO_2 dopado con Cu y Ni como fotocatalizador para la producción de hidrógeno a partir de agua. Para ello, se empleará un sistema compuesto por una lámpara de luz UV inmersa en el medio de reacción, que estará formado por agua, un fotocatalizador y metanol (usado como agente de sacrificio), y un cromatógrafo de gases conectado en serie con el reactor, que determinará y evaluará la producción de hidrógeno. De esta manera se estudiará la actividad fotocatalítica de los catalizadores Cu- TiO_2 y Ni- TiO_2 en función de diferentes variables (método de impregnación, cantidad de metal depositado, tipo de reducción, el pH del medio, etc.), con el fin de encontrar un método de impregnación del metal y las condiciones de reacción que conduzcan a la mayor producción de hidrógeno posible.

Los fotocatalizadores serán caracterizados mediante diferentes técnicas de análisis y se discutirán las posibles causas de los resultados obtenidos, así como las posibles mejoras o estudios que se puedan realizar para futuras investigaciones.

4. METODOLOGÍA

4.1. Reactivos y disolventes

i) Sólidos.

- Dióxido de Titanio (TiO₂ Degussa P-25 en polvo, Evonik Industries)
- Cloruro de Cobre Dihidratado (CuCl₂ x 2H₂O, Scharlau, grado síntesis).
- Sulfato de Cobre Pentahidratado (CuSO₄ x 5H₂O, Scharlau, grado síntesis).
- Cloruro de Níquel Hexahidratado (NiCl₂ x 6H₂O, Scharlau, grado síntesis).
- Carbonato sódico. (Na₂CO₃ ≥ 99,95% , Acros Organics).
- Bicarbonato sódico. (NaHCO₃ ≥ 99,5% , Acros Organics).
- 2,4- Dinitrofenilhidracina ((NO₂)₂C₆H₃NHNH₂, Aldrich, grado reactivo)
- Sulfito de sodio Anhidro. (Na₂SO₃ ≥ 98% , Scharlau, grado DAD).
- Hidróxido sódico. (NaOH ≥ 98% , Scharlau, grado ACS e ISO).

ii) Líquidos.

- Agua Milli-Q.
- Metanol (MeOH). (CH₃OH ≥ 99.9% , Scharlau, Grado HPLC).
- Ácido Fórmico ((CH₂O₂)CHOOH, Sigma Aldrich-Fluka, extrapuro).
- Cloroformo. (CH₃Cl = 99,0 - 99,95 % , Scharlau, grado ACS e ISO).
- Formaldehído ((CH₂O) CHOH ≥ 37% , Scharlau, grado síntesis).
- Ácido clorhídrico. (HCl ≥ 37% , Sigma-Aldrich, grado ACS e ISO).

iii) Gases.

- Argón. (Ar ≥ 99,999% , Air Liquide, gama Alphagaz™ 1).
- Helio. (He ≥ 99,999% , Air Liquide, gama Alphagaz™ 1).
- Hidrógeno. (H₂ ≥ 99,999% , Praxair, calidad 4x)

4.2. Preparación de Catalizadores.

Para promover la reacción de descomposición fotocatalítica de agua, en el presente proyecto se han empleado catalizadores de dióxido de Titanio (Degussa P25) dopados con Cu y Ni.

Con el fin de estudiar la influencia de los métodos de preparación en la actividad de los fotocatalizadores se han llevado a cabo diferentes métodos de impregnación. Posteriormente a la impregnación, algunos de los catalizadores se han calcinado para dotar de mayor estabilidad al

anclaje metal-soporte. Finalmente, para completar el estudio de la actividad catalítica, se ha realizado la reducción previa del metal en alguno de los catalizadores mediante contacto con H_2 a elevada temperatura, antes de incorporarlo al medio de reacción.

4.2.1 Nomenclatura de los catalizadores.

Todos los catalizadores empleados en el presente proyecto fueron preparados a partir de TiO_2 Degussa P25 sobre el cual se depositó la cantidad de metal requerida en cada uno de los ensayos. A continuación se muestra un ejemplo a mostrar un ejemplo de nomenclatura de los catalizadores empleados:

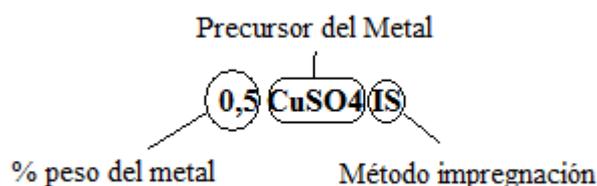


Figura 4.1 Ejemplo de nomenclatura de catalizador.

De manera que la Figura 4.1 correspondería a un catalizador de Cu- TiO_2 con un 0,5 % en peso de cobre preparado por impregnación “in-situ” y empleando para ello $CuSO_4$ como precursor del metal. En los ensayos en los que se modificó el pH del medio se indica el valor del mismo al final de la serie.

4.2.2 Preparación de las fuentes de Cu y Ni.

Puesto que las fuentes de Cu ($CuSO_4$ y $CuCl_2$) y Ni ($NiCl_2$) empleadas, comercialmente se distribuyen en estado sólido, previamente a la impregnación del dióxido de titanio, se preparó una disolución madre de cada una de ellas (Tabla 4.1). A partir de éstas se tomaron los volúmenes necesarios para impregnación a las distintas concentraciones estudiadas.

Tabla 4.1. Concentraciones de las disoluciones madre preparadas.

Disolución Madre	Concentración (Moles metal/ L)
$CuSO_4$	0,020
$CuCl_2$	0,035
$NiCl_2$	0,021

4.2.3. Impregnación del dióxido de titanio.

Impregnación in-situ.

Esta técnica de dopado consiste en incorporar la fuente del metal dopante, ya sea cobre o níquel, directamente en el reactor donde se va a llevar a cabo la producción de H_2 . De esta manera el metal se fotodeposita sobre la superficie del catalizador y se foto-reduce en el mismo medio de reacción.

El procedimiento consiste en preparar el medio de reacción (agua-metanol) añadir el óxido de titanio y agregar gota a gota, y con agitación constante, la cantidad de disolución madre del metal necesaria para conseguir la concentración deseada. A continuación se enciende la lámpara para que se produzca el depositado y posterior foto-reducción del metal.

Impregnación por disolución

Para llevar a cabo la impregnación ha de conseguirse una suspensión homogénea de TiO_2 y agua, para lo cual se somete a la mezcla (2g TiO_2 y 20 ml agua) a una agitación continua de 400 rpm y una temperatura de $70^\circ C$ durante 30 minutos. Seguidamente se añade, gota a gota, la fuente del metal hasta conseguir la concentración deseada. Añadido el metal se mantiene la mezcla en agitación y a $70^\circ C$ durante 2 horas, de manera que el calor y la agitación continua de la disolución hacen que el agua se evapore lentamente, hasta que la disolución se convierte en un sólido semiseco y pastoso. Para finalizar, este sólido se lleva a una estufa a $110^\circ C$, para secarlo por completo. Con el fin de conseguir una buena dispersión de las partículas de níquel y cobre sobre el dióxido de titanio, es importante una agitación constante y permitir el tiempo de mezcla necesario.

Mediante este método de incorporación, los metales se encuentran en estado oxidado, pero el metal debe estar reducido para participar en la mejora de la actividad fotocatalítica del dióxido de titanio. En esta investigación se ha estudiado la reducción mediante dos rutas: a) en el reactor mediante energía radiante de la lámpara UV y b) reducción previa a reacción mediante una atmósfera reductora de hidrógeno.

4.2.4. Calcinación de las muestras.

El objetivo de calcinar los catalizadores reside en dotar de una mayor estabilidad a la unión metal- TiO_2 y la eliminación de impurezas que puedan interferir en el avance de la reacción de reducción del H_2 .

Únicamente se han calcinado los catalizadores preparados mediante impregnación en disolución, ante la imposibilidad de calcinar los preparados in-situ. Dicha calcinación, se ha llevado a cabo en una mufla en condiciones de aire estático a $450^\circ C$ y sometiendo al material a una rampa de calentamiento suave y continuada ($1,8^\circ C/min$ durante 250 min) con el fin de prevenir la posible aglomeración de las partículas (sinterización).

4.2.5. Reducción con hidrógeno.

Los catalizadores sometidos a reducción ex-situ han sido los preparados mediante impregnación en disolución. Para la reducción se empleó un Microactivity-Pro en el cual la muestra de catalizador se sitúa en el interior de un reactor de acero y se fija mediante lana de vidrio. A través del reactor cilíndrico se hace circular una corriente de hidrógeno cuyo efecto, sumado a un incremento de la temperatura, facilitará la reducción del metal del catalizador.

4.3. Técnicas de caracterización.

Los catalizadores preparados a lo largo del presente proyecto han sido caracterizados mediante diferentes técnicas, con el objeto de determinar sus principales propiedades físico-químicas y estructurales. Dicha caracterización permite evaluar la influencia de los métodos de impregnación empleados, así como interpretar los resultados obtenidos en las reacciones fotocatalíticas de descomposición de agua.

A continuación, se describen brevemente las técnicas empleadas, así como las condiciones de análisis bajo las cuales se llevaron a cabo las medidas.

4.3.1. Fluorescencia de Rayos X (FRX).

Se utilizó con el fin de conocer la composición de los catalizadores, de manera que se pueda determinar el porcentaje real en peso de cada uno de los metales (Cu y Ni) incorporados sobre la estructura del TiO_2 . De esta manera se comprueba la eficiencia de la impregnación, así como la presencia de otro tipo de impurezas de naturaleza inorgánica.

La Fluorescencia de Rayos X (FRX) es una técnica espectroscópica que utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X generada al excitar una muestra con una fuente de radiación X. La radiación X incidente, o primaria, expulsa electrones de capas interiores del átomo, de manera que los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes. El exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones, radiación X fluorescente o secundaria, con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados, y una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra.

En el caso del presente proyecto, este análisis ha sido realizado con un Espectrómetro de fluorescencia de rayos X Philips, modelo MagiX, el cual funciona por dispersión de longitudes de onda, con un generador de Rayos X de un 1 kW y ánodo de rodio. Se encuentra dotado de 3 colimadores primarios intercambiables y un cambiador de cristales bi-direccional con hasta 8 posiciones. El equipo permite el análisis químico cualitativo y cuantitativo de elementos en muestras sólidas y líquidas, con un rango de análisis que comprende desde el flúor

(número atómico 9) hasta el uranio (número atómico 92). Su precisión permite detectar desde el 100% al 0,0001 % (partes por millón, ppm) de cada elemento.

4.3.2. Microscopia de Transmisión de Electrones (TEM)

Esta técnica nos permite determinar el tamaño de partícula y observar el grado de dispersión del cobre y níquel sobre la superficie del TiO₂.

El microscopio de transmisión de electrones emplea la transmisión/dispersión de electrones para formar imágenes y visualizar la morfología de la muestra analizada. En el mismo equipo puede medirse la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina del material, y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra.

Las imágenes TEM se tomaron en un microscopio *Philips Technai 20*, dotado de un filamento de wolframio con una tensión aceleradora de 200 kV y una intensidad de 100 μ A. Este equipo permite conseguir resoluciones de hasta 0,27 nm con un $\pm 70^\circ$ o de inclinación de la muestra y está indicado para materiales cuyo tamaño de cristal es reducido ($< 1 \mu$ m). Para que se produzca la transmisión de electrones a través de la muestra es necesario que ésta sea delgada, es decir, transparente a los electrones. Es recomendable no utilizar muestras de más de 100 nm de grosor ya que, cuanto menor sea el espesor de la muestra, se podrán obtener mejor calidad de imágenes.

Además, el equipo permite realizar medidas de Microanálisis Elemental por Dispersión de Rayos X (EDX) para la identificación y cuantificación de los elementos presentes en cada partícula del material. La técnica se basa en la relación existente entre la pérdida de energía experimentada por los electrones dispersados tras atravesar la muestra y el tipo de elemento con el que chocan, responsable de dicha variación energética.

Antes de introducir las muestras en el equipo, fue necesaria una preparación de las mismas, mediante dispersión en acetona, agitación en baño de ultrasonidos y depósito sobre una rejilla de oro, en el caso de las muestras de Cu, y de cobre, en el caso de las muestras de catalizadores de Ni. Tras un período de secado, se introdujeron directamente en el microscopio. En la Figura 4.2 se muestra, como ejemplo, una microfotografía obtenida por microscopía TEM de un fotocatalizador Cu-TiO₂ impregnado in-situ.

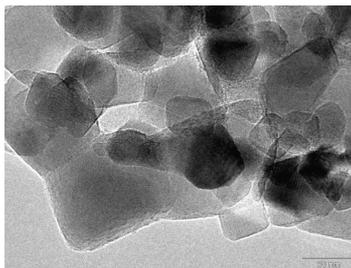


Figura 4.2 Microfotografía TEM de un fotocatalizador Cu-TiO₂.

4.3.3. Estudios de reducción a temperatura programada (TPR).

Los estudios TPR permiten conocer el comportamiento de los catalizadores, así como obtener información sobre las propiedades superficiales y reducibilidad del precursor catalítico.

La reducción a temperatura programada es una técnica extremadamente sensible que permite estudiar el proceso de reducción de un sólido con hidrógeno. La reducción se realiza haciendo pasar una corriente de H₂ sobre la muestra en las condiciones de temperatura programadas. Es una técnica muy interesante cuando el tipo de materiales a caracterizar son óxidos que se quieren reducir para obtener el correspondiente metal, en nuestro caso Cu⁰ y Ni⁰.

El equipo no permite el tratamiento de grandes cantidades de muestra, de modo que para la reducción de los catalizadores dopados ex-situ se empleó un Microactivity Pro, comentado anteriormente. El análisis TPR se empleó, por tanto, para conocer la temperatura de reducción de ambos metales y, con ello, la temperatura de operación en el Microactivity Pro.

Los estudios de reducción a temperatura programada se realizaron en un Micromeritics RS 232 Status en el cual la muestra se introdujo en un tubo de cuarzo en forma de U colocando lana de vidrio como soporte de la muestra en el interior. A través del tubo se hace pasar una corriente de H₂ lo que unido a un incremento de la temperatura proporciona las condiciones necesarias para reducir el metal.

4.3.4. Difracción de Rayos X (DRX).

La técnica de Difracción de Rayos X en polvo permite verificar la cristalinidad de los materiales y cuantificarla, por comparación de las intensidades de sus reflexiones principales con las obtenidas en muestras de referencia.

La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg (Ecuación 4.1):

$$\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen} \theta \quad \text{Ecuación 4.1}$$

Donde:

- λ es la longitud de onda del haz incidente.
- d_{hkl} es la distancia entre espacios interplanares.
- θ corresponde con el ángulo para el cual aparece el máximo de difracción.

Las medidas se llevaron a cabo en un difractómetro de polvo *Philips X'Pert MPD*, utilizando la radiación Cu K_α con una intensidad de 40 mA y un potencial de 450 kV, junto con un monocromador secundario de grafito.

4.4 Estudios de actividad fotocatalítica.

4.4.1. Instalación experimental.

Para la producción de hidrógeno por descomposición fotocatalítica de agua se empleó la instalación detallada en la Figura 4.3.

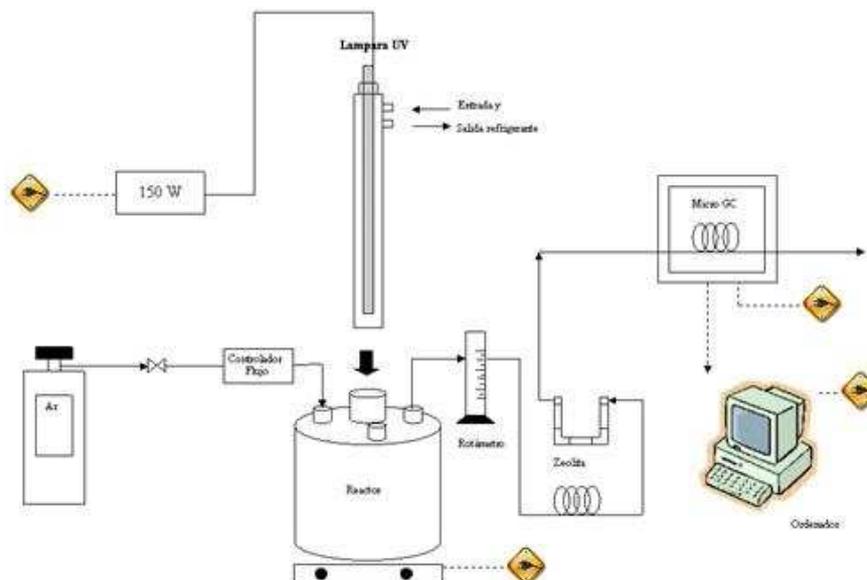


Figura 4.3 Esquema general de la instalación experimental.

Como gas portador se empleó Argón, el cual arrastra los gases producidos en el reactor a través de la instalación hasta el cromatógrafo donde se cuantifica su concentración. El caudal de éste debe mantenerse constante durante el tiempo de reacción para asegurar un funcionamiento en régimen estacionario y garantizar la ausencia de fugas en la instalación. Es por ello que dicho caudal se regula mediante un controlador de flujo electrónico a la entrada del reactor y se comprueba mediante un rotámetro a la salida.

El hecho de que se emplee Ar como gas portador contribuye a una mejor cuantificación del H_2 producido. El detector del Micro GC es un TCD y si se empleara He, que suele ser el portador más habitual en cromatografía, se obtendría menor sensibilidad para el hidrógeno, ya que ambos elementos presentan conductividades semejantes (Tabla 4.2).

Tabla 4.2 Valores de las conductividades térmicas de los portadores y gases que intervienen en el sistema de producción de H₂.

Gases	Conductividad térmica (W/m K)
Hidrógeno	0,1815
Argon	0,0177
Helio	0,152
Oxígeno	0,0267
Nitrógeno	0,0260
Monóxido de carbono	0,0230
Dióxido de carbono	0,0166

A continuación se detalla las características de los equipos e instrumentos más importantes de la instalación experimental:

- **Botella 50H Argón (AIR LIQUID):** (véase apartado 4.1.Reactivos y disolventes).
- **Controlador digital de flujo másico (Bronkhorst Hich-Tech de IBERFLUID INSTRUMENTS):** situado entre la bala de Argon y la instalación, garantiza el flujo continuo de gas portador. El controlador es manejado desde el ordenador mediante un software específico.
- **Reactor (ALAMO):** donde tiene lugar la reacción de producción de hidrógeno. Está fabricado en pyrex y dispone de 4 aberturas en la parte superior del cilindro. En la de mayor sección, situada en la parte central, se introduce la lámpara UV; En otras dos se introduce respectivamente, la toma muestras y la conducción de entrada de gas portador que burbujeará en el medio de reacción mediante un sólido poroso. Por último, la cuarta boca, queda inutilizada y simplemente se sella.
- **Lámpara de mercurio de media presión (luz Ultravioleta) (HERAEUS):** como ya se ha comentado anteriormente, se introduce en el reactor. Su función es proporcionar la energía radiante necesaria para que tenga lugar la reacción fotocatalítica. Trabaja con una potencia de 150 W y la luz que emite se encuentra dentro del espectro UV. La lámpara se encuentra en el interior de una doble camisa por la que por la parte exterior circula una disolución refrigerante 0,01 M de CuSO₄ en agua. Esta disolución no sólo actúa como refrigerante, sino que además ejerce de filtro para la energía radiante emitida, impidiendo el paso de la radiación más energética (longitud de onda mínima 290 nm) de manera que evita la fotólisis directa de compuestos que intervienen en la reacción, como puede ser el metanol y el agua.
- **Rotámetro (ALLBORG):** mide el caudal de gas a la salida del reactor. En los ensayos realizados, ese caudal es 30 mL/min

- **Trampas de Humedad:** situadas entre el reactor y el cromatógrafo se trata de un serpentín y una zeolita de adsorción. Su misión es captar las partículas de agua que arrastre el gas, para garantizar que no entre humedad al cromatógrafo.
- **Micro-GC, Varian 4900 (VARIAN):** cromatógrafo de gases que permite cuantificar el hidrógeno y otros gases de interés que contiene la mezcla de gases que salen del reactor (véase 4.4.2. Técnicas de análisis).
- **pH-metro Hi 255 (HANNA INSTRUMENTS):** se empleó para conocer los valores del pH del medio de reacción.

4.4.2. Procedimiento de reacción.

Se prepara el medio de reacción, que consiste en un litro de disolución acuosa al 10 % en volumen de metanol. Se incorpora al mismo 0,6 gramos de catalizador TiO_2 . En los ensayos de estudio de influencia del pH, se empleó una disolución de NaOH concentrada para producir los cambios de pH del medio, de manera que se añadía gota a gota hasta alcanzar el valor deseado.

Antes de comenzar la reacción es necesario dejar pasar un flujo de Ar para desgasificar la instalación (30 min. aprox.). También es necesario el encendido de la lámpara unos minutos antes de iniciar el ensayo para que se estabilice su intensidad y temperatura.

Cada ensayo de reacción tuvo una duración de 4 horas, en las cuales el cromatógrafo en un principio toma muestra cada 3 minutos y medio, para pasar a tomar muestra después cada diez minutos, transcurridas las 2 horas de reacción. En definitiva más de 52 cromatogramas de los gases de reacción que proporcionan la información necesaria para el correcto análisis de la reacción de producción de hidrógeno. En la Figura 4.4 se muestra un ejemplo de cromatograma:

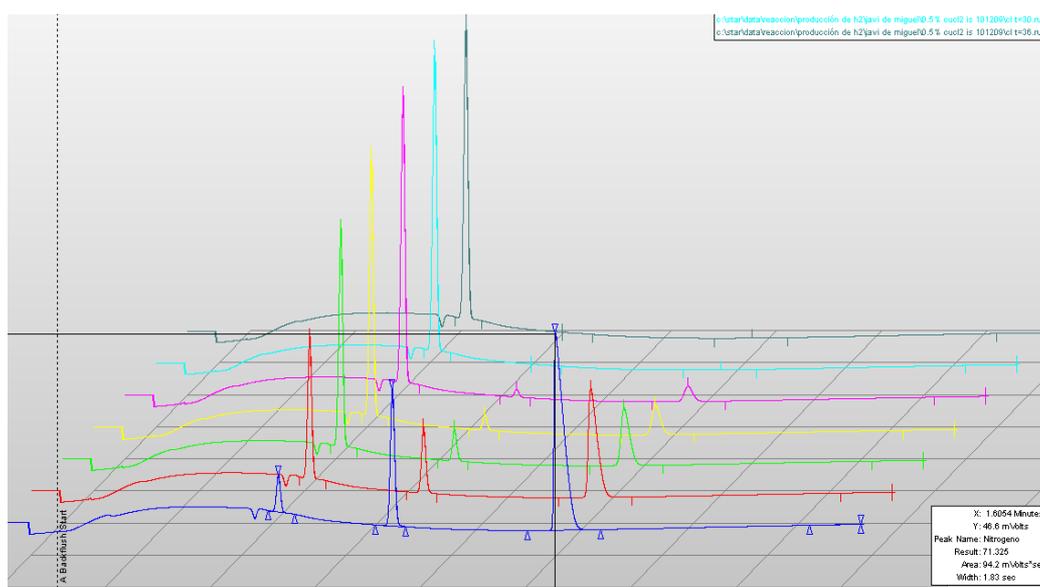


Figura 4.4 Cromatogramas obtenidos en el ensayo con $0,5 \text{ CuSO}_4$ IS a diferentes tiempos.

Transcurrido el tiempo de reacción, la disolución final es filtrada a vacío con una placa filtrante, con el fin de recuperar el catalizador. Una vez recuperado el catalizador se seca en una estufa a 90 °C.

4.4.3. Técnicas de análisis.

i) Medida de los gases de reacción.

El análisis y cuantificación de los productos gaseosos de la de reacción producidos se llevó a cabo mediante cromatografía de gases, empleando un Micro GC Varian 4900 (VARIAN). El Micro-GC emplea una novedosa tecnología basada en los últimos desarrollos de la industria del micro-chip de silicio, que permite la miniaturización del equipo cromatográfico. Únicamente está preparado para el análisis de muestras gaseosas, pero los análisis son de alta sensibilidad ($\approx 1\text{ppm}$), pueden ser ultrarrápidos (15-60 segundos) y son controlados en todo momento desde un software. Profundizando un poco más en las características del Micro-GC, este consta de dos módulos de análisis, cada uno de los cuales puede ser considerado como un cromatógrafo independiente, ya que incorporan un inyector miniaturizado, un horno (30-180°C) con columna capilar incorporada (0,1-0,15 nm) y un detector micro-TCD:

- *Módulo M5A (“Molsieve”)*. Permite el análisis de H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO , NO y otros gases nobles. Por lo tanto, el más importante para el desarrollo del presente proyecto. Emplea Argon como gas portador.
- *Módulo PPQ (PoraPLOT U/Q)*. Aplicable para el CO_2 , hidrocarburos C_2 (etileno, Etano, Acetileno) y otros componentes. En esta columna, el gas portador empleado es Helio.

ii) Cromatografía HPLC iónica.

Esta técnica de análisis fue utilizada para cuantificar el ácido fórmico formado durante el proceso de reacción, como consecuencia de reacciones secundarias. El análisis se realizó por inyección directa de la muestra del medio de reacción filtrada (poro $0,45\ \mu\text{m}$) en el cromatógrafo.

El equipo de análisis que se empleó fue un cromatógrafo iónico (Methrom) con una columna aniónica, es decir, únicamente capaz de detectar y cuantificar aniones. Esta columna (250 x 5 mm) está compuesta por alcohol polivinilo con grupos amonio cuaternario como fase estacionaria. Para regenerar la resina se utilizó una disolución de ácido sulfúrico, seguido de agua desionizada para lavar los restos de este ácido. El equipo de análisis consta de un detector con características conductivas especialmente desarrollado para la cromatografía de iones.

Como fase móvil se empleó una mezcla compuesta por NaHCO_3 (1mM) y NaCO_3 (3,2mM) con un caudal constante de 0,7 mL/min. Para determinar la concentración exacta de las

muestras fue necesario la preparación de una recta de calibrado con concentraciones conocidas de ácido fórmico.

iii) Cromatografía HPLC con detector UV.

Nuevamente un análisis cromatográfico para, en este caso, determinar la cantidad de formaldehído producido en reacción mediante el empleo de un HPLC con detector de UV. El principio de este análisis consiste en derivatizar los componentes con 2,4-dinitrofenilhidracina en medio ácido y extraído con cloroformo (véase Anexo II). Esta derivatización es necesaria puesto que el formaldehído no absorbe radiación en el UV de modo que no se podría detectar. Después de intercambiar el disolvente (cloroformo) por metanol, el producto es separado y cuantificado usando fase reversa y detección UV a 365 nm.

El equipo empleado es un cromatógrafo de líquidos (VARIAN) compuesto por una columna C18 (250 x 4,6 mm) y un detector UV-Visible. Como fase móvil se empleó una mezcla de metanol-agua (70%-30% en volumen) y se fijó un caudal de la misma de 1 mL/min

5. PRESENTACIÓN DE DATOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el presente proyecto se han desarrollado diferentes fotocatalizadores de Metal-TiO₂ para la producción de H₂ mediante descomposición de agua. Los metales seleccionados han sido el Cu y el Ni, ya que, como diversos estudios previos indican [15,16,18-21] aumentan considerablemente la actividad del TiO₂ y, por tanto, la producción de H₂ respecto del TiO₂ puro.

La investigación se ha centrado en encontrar un método óptimo de incorporación del metal sobre la Degussa P25 para su posterior aplicación en futuras investigaciones con otros materiales de TiO₂, diferentes a los comerciales. Con el fin de determinar las condiciones óptimas de operación de los catalizadores, se ha estudiado el efecto de diferentes variables del proceso tales como: método de impregnación, fuente del metal, pH del medio, tipo de reducción y concentración del metal incorporado. Previo a estos ensayos, y con el fin de determinar el efecto de la impregnación del TiO₂ con los metales, se estudió la producción de H₂ empleando como catalizador únicamente Degussa P25.

5.1. Estudio de la actividad fotocatalítica de TiO₂.

El dióxido de titanio está considerado como uno de los fotocatalizadores más prometedores para la producción de hidrógeno debido, en gran parte, a su alta actividad, gran resistencia a la corrosión en medios acuosos y a su bajo coste. En este proyecto se ha empleado un TiO₂ comercializado bajo el nombre de Degussa P25 cuyas propiedades más relevantes se recogen en la Tabla 5.1. Entre ellas su superficie específica (S_{BET}) determinada mediante el método BET de adsorción de N₂, las fases cristalinas presentes, el tamaño medio partícula y la energía de banda prohibida (E_{G}), que expresa la energía necesaria para promocionar un electrón desde la banda de valencia a la de conducción.

Tabla 5.1 Propiedades del TiO₂ Degussa P25.

S_{BET} [m ² /g]	Fases cristalinas	Tamaño partícula [nm]	E_{G} [eV]
50	20% Rutilo 80% Anatasa	30	3.28

En la Figura 5.1 se presenta una fotografía TEM de una muestra de la Degussa P25 pura. Puede observarse que dicho material está constituido por agregados de cristales de diversos tamaños, pudiéndose establecer un valor medio de 30 nm. Asimismo, pueden distinguirse las fases anatasa y rutilo.

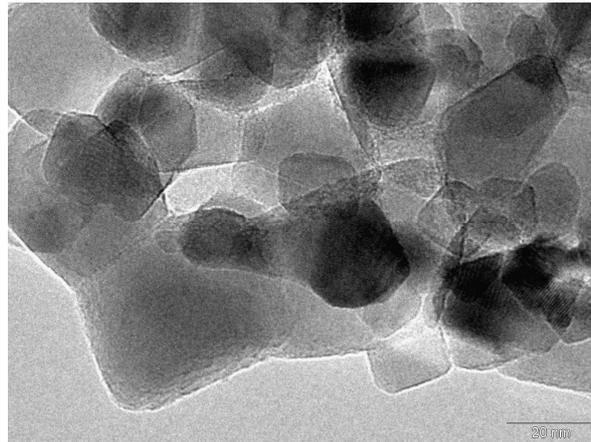


Figura 5.1. Microfotografía TEM de la Degussa P25.

Se estudió la actividad fotocatalítica de la Degussa P25 pura con el fin de poder cuantificar la mejora en la producción de H_2 al doparlo con diferentes metales. Para ello se realizó un ensayo de reacción en presencia de metanol (10%) y empleando una concentración de TiO_2 de 1g/L. En la Figura 5.2 se muestra la evolución tanto de la velocidad de producción de H_2 como de O_2 en función del tiempo de reacción, pudiéndose observar, y se puede observar cómo la velocidad de producción de H_2 experimenta un crecimiento acusado durante los primeros minutos. Este incremento se debe a la acumulación progresiva del H_2 en el reactor y a la desaparición del O_2 residual del medio que, mientras existe, se recombina con el H_2 producido. Una vez se ha activado toda la superficie del fotocatalizador la producción de H_2 alcanza un valor casi constante en torno a $2 \mu\text{mol}/\text{min g}$.

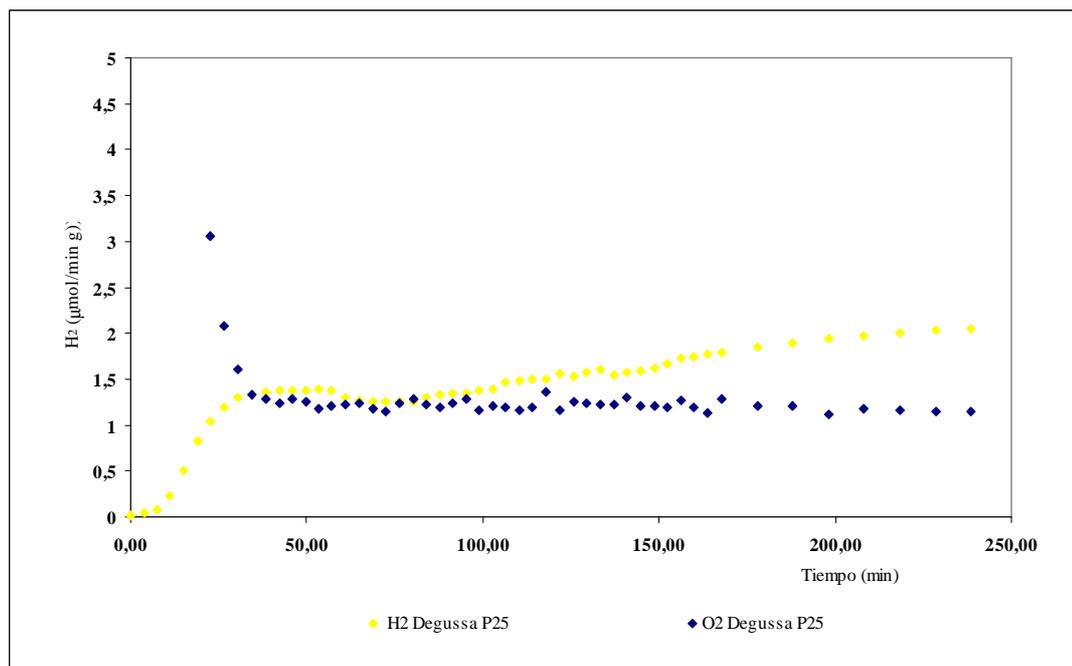


Figura 5.2. Actividad catalítica de la Degussa P25.

Por otro lado, la curva de producción de O_2 tiene una tendencia inversa a la de H_2 , disminuye mucho en los primeros minutos y se estabiliza en torno a $1 \mu\text{ mol/min g}$. Esto indica que, a medida que desaparece del medio el oxígeno del aire, por arrastre y por reacción con el metanol, la única fuente de producción de O_2 es la descomposición de agua ya que por estequiometría, es aproximadamente la mitad que la de H_2 .

Evaluada la actividad de la Degussa P25, se estudiará la actividad de los catalizadores Cu-TiO_2 y Ni-TiO_2 con el fin de determinar las condiciones óptimas de producción de H_2 .

5.2. Estudio de fotocatalizadores de Cu-TiO_2 .

Como ya se indicó en la introducción, uno de los requisitos para la aplicación del TiO_2 en la producción de H_2 por descomposición fotocatalítica de agua es aumentar su eficiencia. Una vía es el dopado o adición de metales u elementos aceptores de e^- para evitar la recombinación del par $e^- - h^+$ generado. En la Figura 5.3 se muestra un esquema simplificado del mecanismo de reacción que transcurre en estos sistemas. Radiación de una longitud de onda adecuada, incide sobre el TiO_2 y promueve los electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción del TiO_2 . Como el metal depositado sobre la superficie del TiO_2 posee un nivel de energía de Fermi menor, el electrón fotoexcitado se transferirá al metal. De esta manera se reduce la posibilidad de recombinación entre el hueco (h^+) generado en la banda de valencia del TiO_2 y el e^- , que ahora se encuentra en el metal, permitiendo así la reducción del H^+ de forma más eficaz.

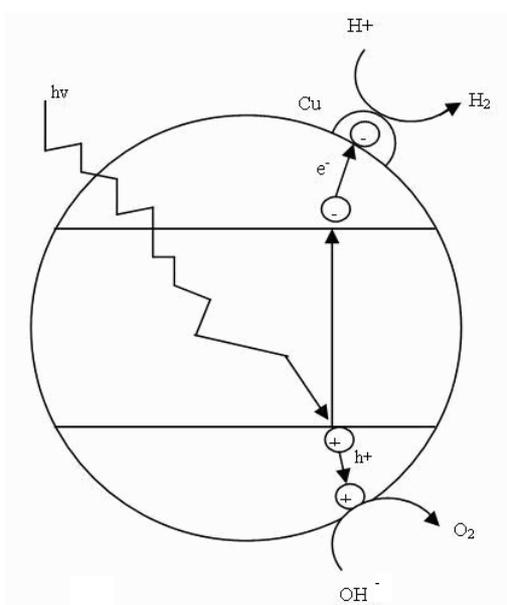


Figura 5.3 Esquema simplificado del mecanismo de descomposición fotocatalítica de agua para la producción de H_2 empleando catalizadores de Cu-TiO_2 .

Analizando los estudios previos que emplean TiO_2 en la reacción de descomposición fotocatalítica de agua para la obtención de H_2 , pocos son los que emplean Cu como metal dopante [12]. La gran mayoría emplea metales preciosos (Au, Pt) y otros metales de transición más económicos, como pueden ser el Fe y Zn. En el presente estudio se han preparado catalizadores de Cu- TiO_2 mediante dos métodos diferentes y se ha probado su eficacia para la generación de hidrógeno en diferentes escenarios.

Previo a los ensayos de producción de H_2 mediante descomposición fotocatalítica de agua empleando catalizadores Cu- TiO_2 , se realizaron dos blancos de reacción para evaluar la existencia de fotólisis de metanol y agua, así como la posible actividad del precursor metálico en ausencia de TiO_2 . La Figura 5.4 muestra la evolución de la velocidad de producción de H_2 cuando el medio esta constituido únicamente por 10% metanol en agua (Blanco MeOH 10 %), así como cuando se añade a dicho medio la cantidad correspondiente a un 0,5% (p/p) de metal respecto de la concentración de TiO_2 empleada en el resto de reacciones (0,6 g/L). Con fines comparativos, se adjunta también la reacción del apartado 5.1 donde se evalúa la actividad fotocatalítica de la Degussa P25 pura. Como se puede observar, la producción de H_2 mediante el ensayo del blanco de Cu es baja y notablemente inferior, del orden del 25% menor, que la actividad fotocatalítica del TiO_2 por sí solo.

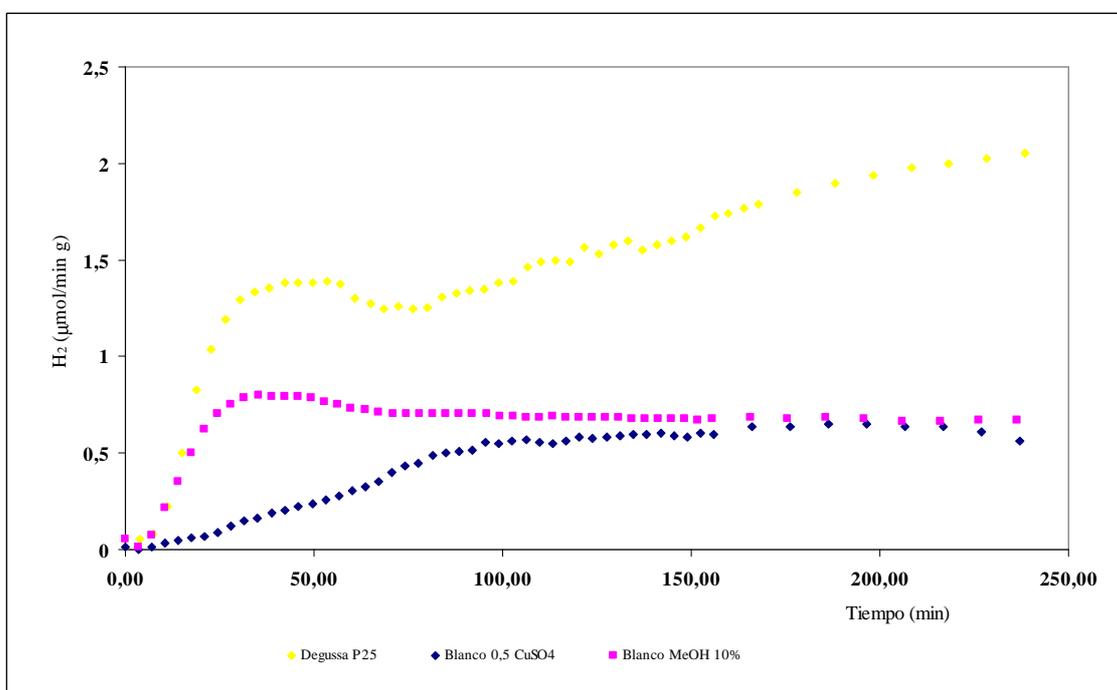


Figura 5.4. Estudio de la actividad catalítica del Cu.

Además si comparamos la curva de producción obtenida mediante el empleo de cobre con la obtenida para el ensayo que incorpora únicamente metanol (10%) se aprecia que, salvo al inicio de reacción, son idénticas. Esa diferencia en los primeros minutos entre ambas curvas se

atribuye a que parte de los e^- fotogenerados en el ensayo de cobre se consume en reducir el metal. Por tanto, se concluye que el cobre por sí mismo no presenta actividad fotocatalítica ya que la producción obtenida en el ensayo se debe a la descomposición del metanol y/o a la fotólisis directa del agua.

Una vez que se ha analizado la actividad del Cu aislado, se estudiará la actividad de los fotocatalizadores de TiO_2 impregnados con cobre en diversas condiciones de reacción y empleando diferentes métodos de impregnación, con el fin de determinar cuáles son los parámetros adecuados para optimizar la obtención de H_2 .

i) Efecto del método de incorporación del metal.

Como ya se comentó anteriormente en el apartado de Metodología, las rutas ensayadas para la incorporación de los metales sobre el semiconductor fueron dos:

- *Impregnación en exceso de disolución*: se prepara una suspensión homogénea de TiO_2 y agua, para lo cual se somete a la mezcla (2g TiO_2 y 20 ml agua) a una agitación y calentamiento constantes. Una vez que esa mezcla es completamente homogénea se añade, gota a gota, la fuente del metal hasta conseguir la concentración deseada. Finalmente se lleva a una estufa a 110 °C, para secarlo por completo. A continuación ya está listo para llevarlo a reacción.

- *Impregnación in-situ*: una vez preparado el medio de reacción (agua-metanol), en el mismo reactor se añade el óxido de titanio y se agrega gota a gota el precursor de Cu de manera que, tras introducir la lámpara, se inicia la reacción.

La Tabla 5.2 resume los fotocatalizadores preparados, así como la concentración másica de Cu respecto de TiO_2 , tanto teórica como la medida experimentalmente al finalizar la reacción mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X (FRX). Los resultados indican la efectividad de ambos métodos, puesto que se consigue incorporar la cantidad de cobre deseada, con poca desviación respecto de la teórica. No obstante es una técnica macroscópica que no determina el grado de dispersión, ni el tamaño de partícula del metal.

Tabla 5.2. Fotocatalizadores Cu- TiO_2 preparados mediante diferentes procedimientos.

Catalizador	Método preparación	% Cu (peso)		Desviación (%)
		Teórico	FRX	
0,5 $CuSO_4$ IS	In-situ	0,498	0,48	4,0
0,5 $CuSO_4$ DIS	Disolución	0,502	0,52	4,4

La Figura 5.5 muestra la evolución de la producción de H_2 con el tiempo de reacción para estos ensayos. A la vista de los resultados, la primera conclusión que se puede extraer es que, una vez alcanzada una producción de H_2 “cuasi-estacionaria”, la actividad de los

fotocatalizadores de Cu-TiO₂ es claramente superior a la alcanzada con el empleo de TiO₂ puro. A su vez, es posible observar que el catalizador impregnado de forma “in-situ”, es el que mayor cantidad de hidrógeno produce, en torno a un 70% por encima de la producción alcanzada con el catalizador preparado en disolución. Observando la tendencia de la curva de producción de H₂ para el catalizador preparado en disolución, cabría pensar que tras 4 horas de reacción continúa ascendiendo. Para comprobar esta tendencia se llevó a cabo un ensayo con un tiempo de reacción mayor (640 min) con el mismo catalizador. En este ensayo se observó que la producción se estabilizaba en 15 μmol/min g catalizador.

La influencia del método de impregnación en la actividad de los catalizadores es clara, ya que se obtienen valores de velocidad de producción de H₂ notablemente diferentes con el empleo de uno u otro. Los resultados de FRX (Tabla 5.2) indican que la cantidad de cobre incorporada en cada catalizador por cada uno de los métodos de dopado es similar, de manera que la diferencia de actividad no se puede achacar a una diferencia de concentración de cobre incorporado.

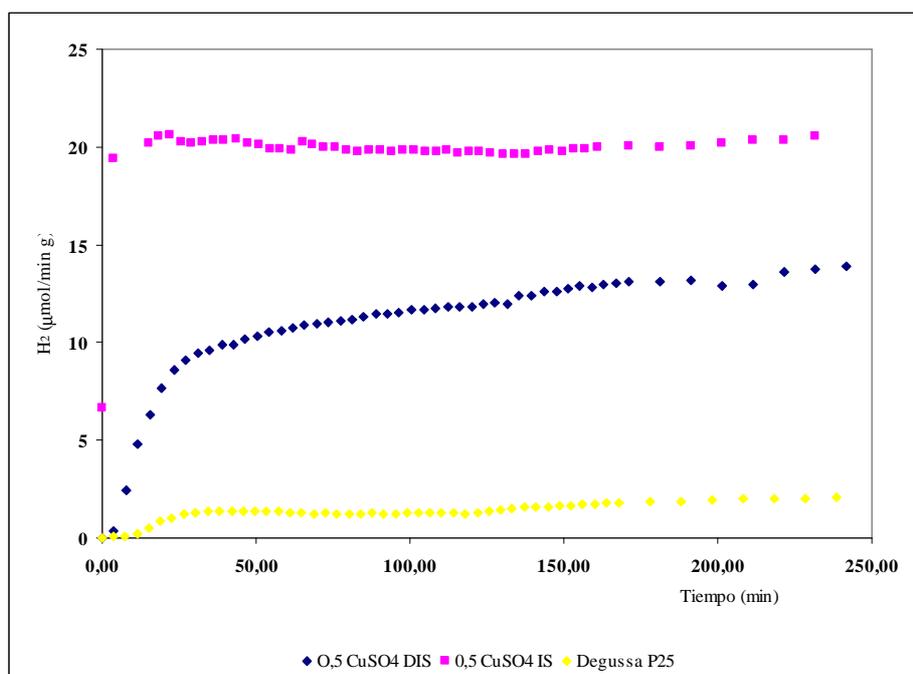


Figura 5.5. Influencia del método de incorporación de Cu sobre la velocidad de producción de H₂.

Una posible teoría que permite explicar por qué el fotocatalizador impregnado mediante el método in-situ produce mayor cantidad de hidrógeno se basa en que el cobre incorporado por este método se disperse de forma más homogénea y en partículas de menor tamaño, lo que conlleva un aumento de su superficie y del número de centros activos por volumen de catalizador. Esta teoría se basa en la forma de preparación de ambos catalizadores ya que, mientras que en la impregnación “in-situ” el precursor de Cu se añade en un 1 litro de

disolución, que es seguidamente expuesta a la irradiación para provocar su reducción en la impregnación en disolución, el precursor se añade en un medio menos diluido de TiO_2 y el conjunto es sometido a una etapa de secado a 80°C , lo que puede conllevar un menor grado de dispersión, con partículas de mayor tamaño, provocando una reducción de la actividad catalítica. Dicha teoría trató de contrastarse mediante análisis TEM pero no se observaron las partículas de Cu sobre el TiO_2 en ninguna de las dos muestras.

La producción de hidrógeno obtenida para el catalizador “in-situ” es aproximadamente $20 \mu\text{ mol/min g}$ lo que conlleva a una acumulación en torno a los $4800 \mu\text{ mol/g}$ en 4 horas. Este valor se asemeja al obtenido en estudios previos con condiciones similares, como por ejemplo $13500 \mu\text{ mol/g}$ en 10 h de ensayo [31].

A la vista de los resultados, el método de impregnación in-situ proporciona catalizadores de mayor actividad lo que, unido a un desarrollo más rápido y simple, le presenta como el método de síntesis óptimo para el proceso.

ii) Efecto de la fuente de Cu empleada.

En este caso se emplearon diferentes fuentes del metal con el objetivo de cerciorarse de que los iones que acompañan al Cu en cada una de las fuentes no tienen ninguna influencia en la actividad del fotocatalizador sintetizado. La idea de realizar este estudio surge a raíz de que al emplear CuSO_4 como precursor de Cu, se observó que, una vez finalizada la reacción y apagada la lámpara, transcurridos unos minutos la disolución pasaba de un tono rojizo a un tono gris y se pensó que la presencia de iones SO_4^{2-} podría afectar al Cu depositado, oxidándolo. Posteriormente se comprobó que cuando se empleaba CuCl_2 como precursor, ese viraje de color también sucedía, de manera que este fenómeno se atribuye a la oxidación del cobre que queda en disolución en ausencia de la radiación UV que lo mantiene reducido (Rojizo).

Por tanto, con el fin de estudiar el efecto de la fuente de Cu sobre la actividad fotocatalítica del sistema, se realizaron ensayos con materiales preparados mediante impregnación y reducción “in-situ”, con la misma concentración teórica de Cu, pero con diferente precursor metálico (CuSO_4 y CuCl_2), tal y como se recoge en la Tabla 5.4.

Tabla 5.3. Fotocatalizadores Cu- TiO_2 preparados a partir de diversas fuentes.

Catalizador	% Cu (peso)		Desviación (%)
	Teórico	FRX	
0,5 CuSO_4 IS	0,498	0,48	4,0
1 CuSO_4 IS	0,995	0,94	5,0
0,5 CuCl_2 IS	0,499	0,49	1,8
1 CuCl_2 IS	0,996	0,94	6,0

Como se puede observar en la Figura 5.4, tanto para un porcentaje en peso de Cu de 0,5, como para un 1%, los resultados de producción de H₂ obtenidos para ambos tipos de fuentes metálicas son bastante próximos. Por otro lado, a la vista de los resultados de los análisis de Fluorescencia de rayos X (Tabla 5.3), se puede concluir que la eficacia del proceso de impregnación es independiente de la fuente del metal a emplear, ya que con ambos precursores se obtienen contenidos de Cu reales en el catalizador muy próximos a los valores teóricos deseados.

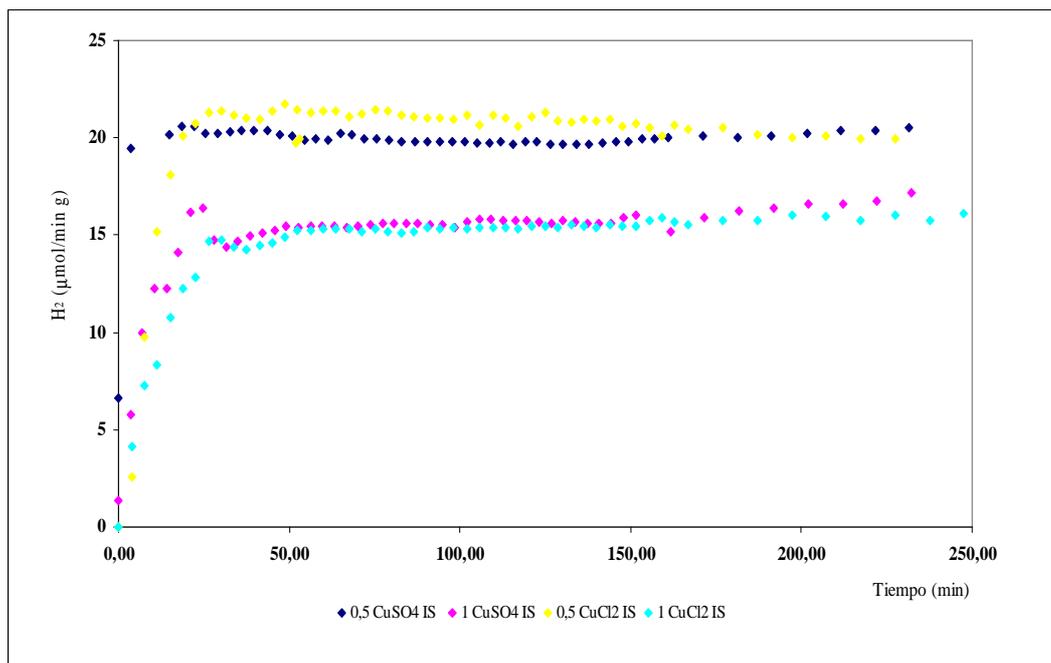


Figura 5.5. Influencia del tipo de precursor metálico sobre la velocidad de producción de H₂.

Tras los resultados obtenidos se puede afirmar que la actividad fotocatalítica de los catalizadores no se ve afectada por el tipo de precursor metálico o fuente empleada, ya que los iones de éstos permanecen en disolución no afectando al proceso de impregnación del metal ni a la eficacia de la reacción.

iii) Efecto del pH del medio de reacción.

Existen varias teorías posibles que justifiquen las variaciones de la actividad con el pH. El pH del medio afecta al tamaño de las partículas, la carga superficial y las posiciones de las bandas de valencia y conducción del TiO₂. Precisamente, el efecto que ejerce sobre los niveles de las bandas de conducción y valencia es el aspecto más interesante en la reacción de descomposición fotocatalítica de agua. En la práctica sólo los iones metálicos con potenciales de reducción superiores a 0,4 V serán reducidos sobre TiO₂, pero un incremento del pH del medio

y el dopado con metales puede producir una disminución de la banda plana del TiO_2 favoreciendo la reducción de otros metales con potenciales inferiores [19]. En la Figura 5.6 se observa cómo la posición de la banda plana del TiO_2 varía con el pH del medio de manera que un metal que no se reduce sobre TiO_2 a pH ácido puede hacerlo en medios más básicos.

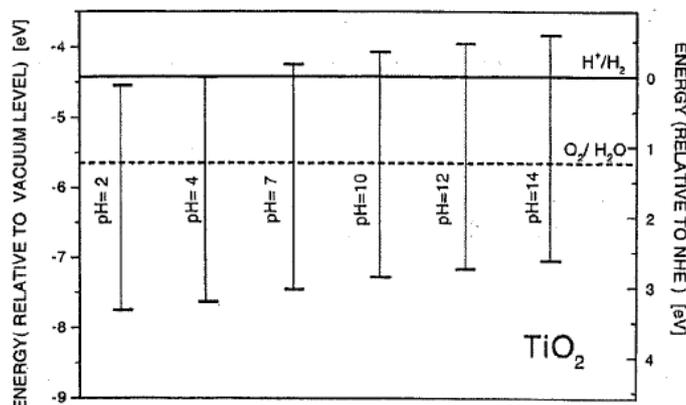


Figura 5.6. Efecto del pH sobre las diferentes bandas de energía del TiO_2 .

Por otra parte, en la Figura 5.7 se muestra un esquema de las posiciones de los potenciales redox de diversos metales frente a los potenciales de las bandas de valencia y conducción del TiO_2 , según el cual, y lo comentado anteriormente, a pH 0 sólo sería posible la reducción en la superficie del TiO_2 del Au, Hg, Pt, Cr y Pb, ya que éstos presentan potenciales de reducción estándar superiores a 0,4 V [32]. No obstante también hay que considerar el efecto de la presencia de agentes de sacrificio y el pH al que se realiza la impregnación ya que, como bien se ha podido comprobar, para el Cu que presenta un $E^\circ = 0,32$ V la impregnación ha sido bastante efectiva.

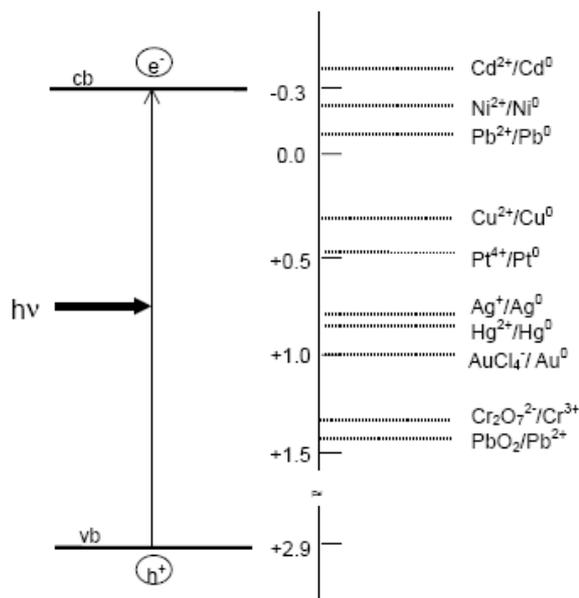


Figura 5.7 Posición de los potenciales redox de varios pares metálicos con relación a los niveles de energía de las bandas de conducción y valencia del TiO_2 a pH 0.

Por ello, con el fin de conocer el efecto del pH del medio de reacción sobre la producción de H_2 se llevaron a cabo varios ensayos modificando dicha variable y manteniendo constantes el resto de los parámetros investigados. Indicar que las reacciones presentadas hasta ahora transcurrieron a pH natural del medio próximo a 6, debido a su composición basada en: Agua Milli-Q, Metanol, TiO_2 (P25) y precursor de Cobre. Conocido este valor, mediante la adición controlada de una disolución de NaOH, se ensayaron reacciones con un pH inicial de 6, 9 y 12. Como se vio anteriormente, el método de impregnación de cobre “in-situ” es con el que se obtienen niveles de producción de H_2 superiores, de manera que los estudios de la influencia del pH del medio se realizaron mediante dicho método incorporando un 0,5 % en peso de Cu.

En la Tabla 5.4 se recogen los resultados de los análisis FRX de los diferentes catalizadores empleados en el estudio de la influencia del pH del medio. Observándolos se puede concluir que el pH del medio no afecta aparentemente al proceso de impregnación del metal a lo largo del tiempo de reacción.

Tabla 5.4. Fotocatalizadores Cu- TiO_2 preparados in-situ para diferentes valores del pH del medio.

Catalizador	% Cu (peso)		Desviación (%)
	Teórico	FRX	
0,5 CuSO₄ IS PH 6	0,498	0,48	4,0
0,5 CuSO₄ IS PH 9	0,496	0,47	5,8
0,5 CuSO₄ IS PH 12	0,514	0,48	7,0

En la Figura 5.6 se presentan las curvas de velocidad de producción de H_2 para los diferentes valores de pH estudiados. Como algunos estudios indican, la adición de hidróxido de sodio permite incrementar la producción de hidrógeno ya que evita la recombinación del H_2 y el O_2 [11]. En este caso, en términos de producción acumulada, las diferencias no son tan significativas como en otros estudios. Sin embargo, se puede observar un mayor aumento de la producción a tiempos cortos en los ensayos realizados a pH básico. Este incremento inicial será tanto más pronunciado cuanto mayor es el contenido en NaOH ya que esta más impedida la recombinación del H_2 con el oxígeno residual. La tendencia ascendente de la producción de las reacciones en medio básico alcanza un máximo a los 35 min de reacción, a partir del cual comienza una disminución progresiva, hasta que transcurridos unos 150 min los niveles de producción de los tres ensayos son similares. Dada la complejidad del medio de reacción, son numerosos los factores que pueden afectar y justificar dicho comportamiento. Por ejemplo una posibilidad es que, al tener el NaOH la capacidad de atrapar parte del O_2 producido, este hecho favorezca o potencie la función del metanol como captador de huecos al disminuir la competencia con las reacciones directas con el O_2 . Por otro lado, la reducción de CuO a Cu^0

pasa por un estado intermedio como Cu_2O , secuencia que puede verse afectada por el pH y que condiciona la actividad del metal. Por ello, en futuras investigaciones se realizarán estudios espectroscópicos con el fin de caracterizar las diferentes especies del metal presentes en cada tiempo de reacción.

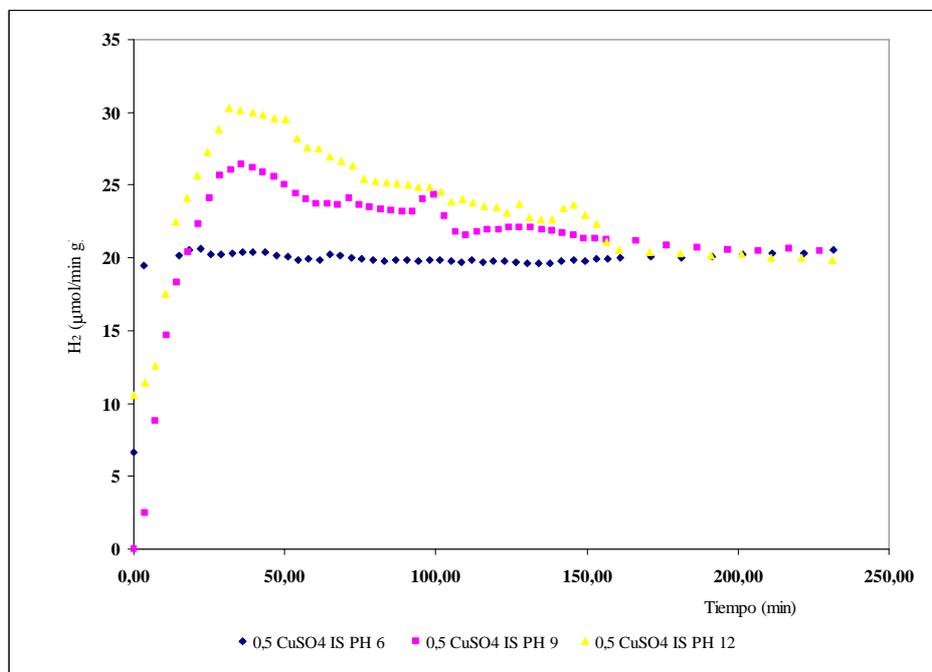


Figura 5.8. Influencia del pH del medio sobre la velocidad de producción de H_2 .

Se puede concluir que un aumento del pH favorece la incorporación y reducción del cobre sobre la superficie del semiconductor, de manera que aumenta la actividad inicial del fotocatalizador y, por tanto, la producción de H_2 . El inconveniente es que transcurridos los primeros minutos de reacción se produce una pérdida de actividad del catalizador.

iv) Efecto de la cantidad de Cu incorporado.

Una vez determinado el método óptimo de incorporación del metal y evaluado el efecto del pH, se procedió a estudiar la influencia de la concentración de Cobre en fotocatalizadores preparados mediante impregnación in-situ y reducidos directamente en el reactor por radiación UV. En estudios previos de producción de hidrógeno en los que se han empleado este tipo de catalizadores se ha determinado que la cantidad de Cu óptima se encuentra entre 0,3 – 8% en peso [18,19,31]. Por esta razón, se ha evaluado la actividad fotocatalítica de las muestras preparadas con un porcentaje en peso en torno a esos valores.

En la Tabla 5.5 se presentan los catalizadores empleados en este estudio, así como los resultados obtenidos de los análisis FRX para cada uno de ellos tras finalizar la reacción. Los

resultados de FRX indican que el proceso de impregnación del metal no se ve afectado por la cantidad de metal incorporado puesto que, en la mayoría de los casos, la concentración real es muy similar a la teóricamente esperada. Nuevamente destacar que el análisis de Fluorescencia de Rayos X es macroscópico y que no evalúa el grado de dispersión de las partículas de metal sobre el TiO₂.

Tabla 5.5. Fotocatalizadores Cu-TiO₂ preparados in-situ con diferentes concentraciones.

Catalizador	% Cu (peso)		Desviación (%)
	Teórico	FRX	
0,3 CuSO₄ IS	0,299	0,30	1,7
0,5 CuSO₄ IS	0,498	0,48	4,0
0,6 CuSO₄ IS	0,593	0,53	10,9
0,7 CuSO₄ IS	0,689	0,65	5,8
1 CuSO₄ IS	0,995	0,94	5,0
8 CuCl₂ IS	8,087	7,39	8,5

En la Figura 5.9 se muestra que, a pesar de que las diferencias de velocidad de generación de H₂ no son muy significativas entre los diferentes ensayos, puede apreciarse que la máxima producción de hidrógeno se obtiene para el fotocatalizador que contiene un 0,5 % en peso de Cu. Este resultado no concuerda con los que reflejan otros estudios similares, aunque debe tenerse en cuenta que el grado de dispersión de las partículas de Cu sobre la superficie del catalizador depende en gran medida de las condiciones de reacción. De este modo, el tipo de reactor, sistema de agitación y método de impregnación empleado en cada caso condicionará la actividad del fotocatalizador.

Según estudios diversos, al disminuir la concentración de Cu sobre los fotocatalizadores, la separación de los pares e⁻-h⁺ resultante de la incorporación del cobre es menor [19]. Esto hace que tenga lugar una mayor recombinación de estos pares o de las especies producidas (H₂ y O₂), ya que estos últimos se producen en localizaciones más cercanas, con lo que la eficacia de la reacción se ve reducida. Por el contrario, una menor actividad catalítica con el aumento en la cantidad de cobre (> 0,5% Cu) puede ser debida a que éste se aglomere en partículas mayores y descienda el grado de dispersión de estas partículas sobre la superficie del TiO₂. Esto último puede justificar la baja actividad del ensayo con el catalizador al 8% en Cu.

Añadir que en la Figura 5.9 también se incluye la producción de H₂ empleando únicamente Degussa P25, lo que permite observar el incremento de producción que aporta la incorporación de Cu. Esta tendencia concuerda con los resultados observados en otros estudios similares [15,16,18], si bien está lejos de los valores de producción alcanzados con el dopado con otros metales preciosos como el Pt [17,29].

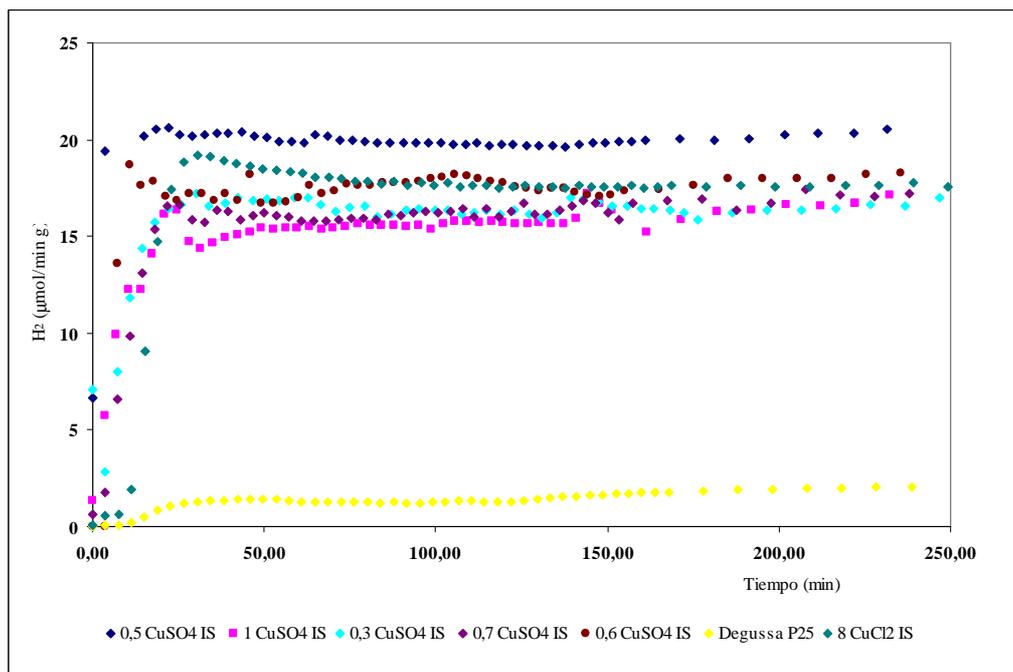


Figura 5.9. Influencia de la concentración del Cu en la velocidad de producción de H₂.

Por tanto, de este estudio se concluye que las diferencias de actividad obtenidas para catalizadores preparados con diferentes contenidos en Cu no son muy grandes, aunque se alcanza un máximo de producción para una concentración en cobre del 0,5 % en peso de TiO₂.

v) Efecto del método de reducción del metal depositado sobre el TiO₂.

Hasta este punto, en todos los ensayos de reacción presentados la reducción ha tenido lugar en el interior del reactor (“in-situ”) empleando la energía radiante de la lámpara. Para comprobar el efecto de diferentes métodos de reducción se realizaron varios ensayos, en los cuales los catalizadores empleados se redujeron antes de reacción mediante una atmósfera de hidrógeno a alta temperatura. Para conocer la temperatura idónea para llevar a cabo la reducción con hidrógeno se realizó un análisis de temperatura programada TPR con una muestra del catalizador. La temperatura de reducción de Cu obtenida para una muestra de catalizador de Cu-TiO₂ fue 378°C, de manera que para asegurar la reducción de todo el metal se realizó a una temperatura de 400°C.

En la Tabla 5.6 se recogen los catalizadores empleados para estudiar la repercusión de ambos métodos de reducción en la actividad del fotocatalizador. Estos fueron preparados por impregnación en disolución con una misma concentración ya que, por razones prácticas, no es posible reducir los catalizadores sintetizados in-situ.

Tabla 5.6. Fotocatalizadores Cu-TiO₂ preparados por disolución, reducidos in-situ y ex-situ.

Catalizador	Método de Reducción	% Cu (peso)		Desviación (%)
		Teórico	FRX	
0,5 CuSO ₄ DIS	In-situ	0,502	0,52	4,4
0,5 CuSO ₄ DIS Red	Exsitu	0,502	0,52	4,4

La Figura 5.10 muestra las velocidades de producción de H₂ alcanzados para los catalizadores reducidos por los diferentes métodos, así como la curva de producción óptima alcanzado en estudios anteriores (0,5 CuSO₄ IS). Los resultados de la Figura 5.10 son claros: el ensayo que emplea el catalizador reducido antes de reacción es el que menor producción de H₂ alcanza. Sin embargo estudios previos han determinado el efecto contrario ya que se observó que al llevar a cabo una reducción previa a la reacción se mejoraba la actividad del fotocatalizador [20].

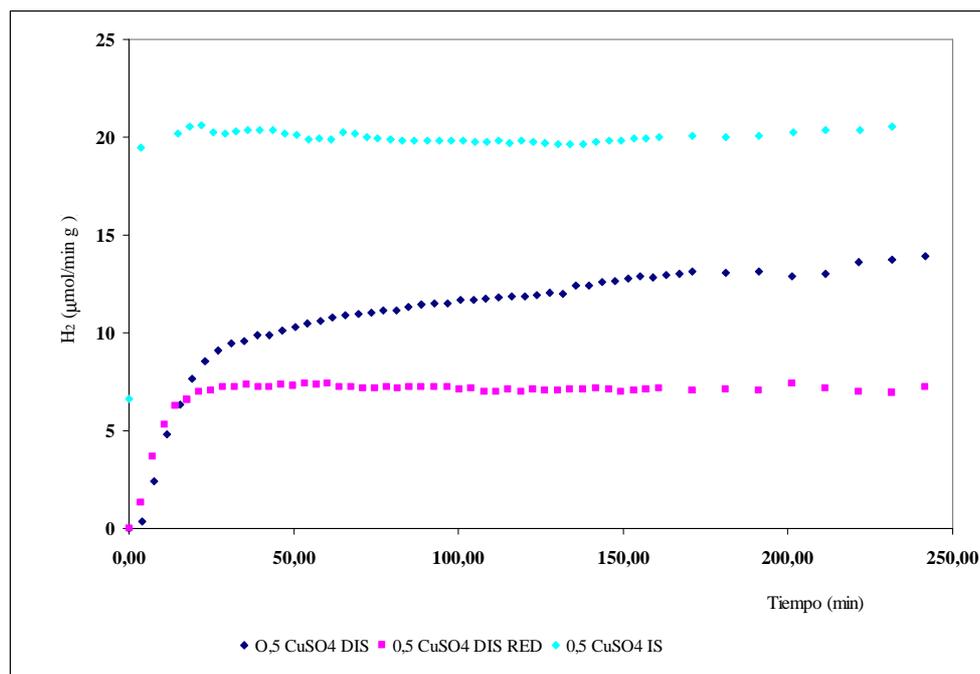


Figura 5.10. Influencia del tipo de reducción del metal sobre la velocidad de producción de H₂.

Analizando los resultados obtenidos en los análisis FRX (Tabla 5.6), se puede concluir que el método de reducción del cobre no influye en el proceso de impregnación ya que ambos métodos conducen a concentraciones depositadas de Cu idénticas. No obstante, y tal como se ha comentado anteriormente, el carácter macroscópico del análisis FRX no permite detectar el tamaño de partícula, ni la dispersión de las mismas sobre la superficie de TiO₂. Debe tenerse en

cuenta posibles fenómenos de sinterización de las partículas de Cu cuando se las somete a reducción a alta temperatura, lo que generaría partículas de mayor tamaño y peor dispersión, y por tanto una menor actividad. En relación a esta teoría se analizaron muestras de catalizadores mediante microscopía de transmisión de electrones (TEM) con el fin de determinar el tamaño de partícula depositada, pero no pudieron detectarse las partículas de Cu en ningún caso.

vi) Estudio de la reproducibilidad de los ensayos.

Con el fin de asegurar la fiabilidad de los resultados obtenidos en los experimentos de reacción, se repitieron varios de los ensayos en las mismas condiciones. En la Tabla 5.7 se exponen los catalizadores preparados “in-situ” y empleados en el estudio de la reproducibilidad, así como los resultados de los análisis FRX realizados a los mismos tras la reacción. El análisis FRX de los catalizadores desvela que el método de impregnación “in-situ” tiene una reproducibilidad bastante buena en cuanto al contenido del metal incorporado y que, por tanto, permite contrastar unos resultados con otros.

Tabla 5.7. Fotocatalizadores Cu-TiO₂ preparados in-situ para estudiar la reproducibilidad de los ensayos de reacción.

Catalizador	% Cu (peso)		Desviación (%)
	Teórico	FRX	
0,5 CuSO₄ IS	0,498	0,48	4,0
0,5 CuSO₄ IS 2	0,500	0,47	5,2
0,7 CuSO₄ IS	0,689	0,65	5,8
0,7 CuSO₄ IS 2	0,701	0,68	3,0

En la Figura 5.11 se muestran las curvas de producción de H₂ para catalizadores impregnados in-situ, reducción in-situ y pH 6 con concentraciones de 0,5 Cu en peso. Las curvas de producción obtenidas para ambos ensayos de reacción reflejan que, tanto la velocidad de producción alcanzada (aproximadamente 21 μ mol/min g), como la cantidad de hidrógeno obtenida (2800 μ mol en el caso de 0,5CuSO₄ IS y 2900 μ mol para el 0,5 CuSO₄ IS) presentan valores muy similares.

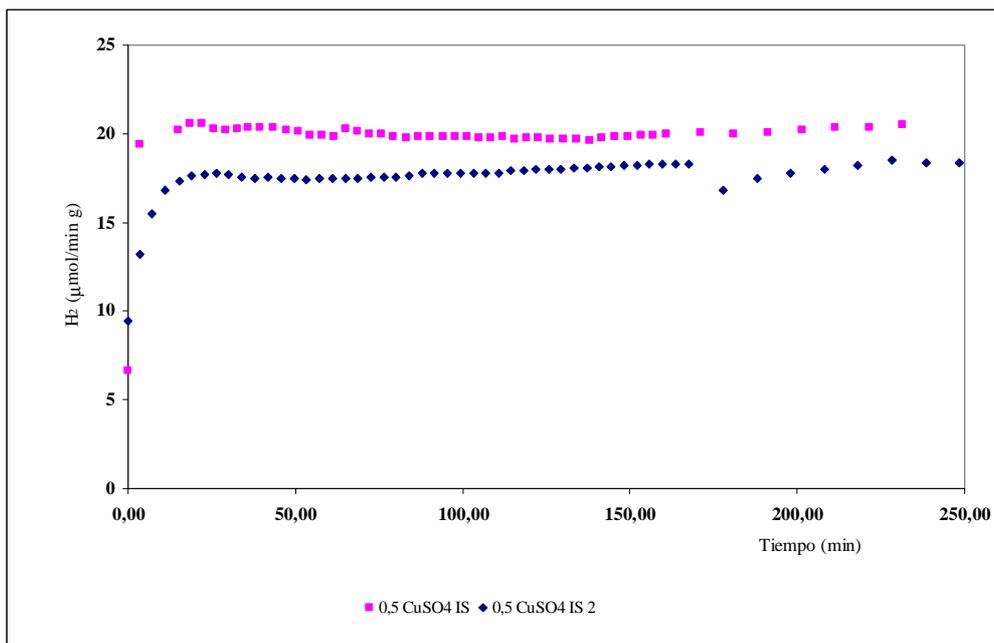


Figura 5.11. Estudio de la reproducibilidad de la reacción de producción de H₂ con catalizadores 0,5 CuSO₄ IS.

Del mismo modo, se evaluó la reproducibilidad para catalizadores con un porcentaje en peso de cobre de 0,7%, preparados in-situ, reducidos in-situ, medio de reacción a pH 6 y preparados a partir del mismo precursor de cobre. En la Figura 5.12 se muestran los datos de velocidad de producción de H₂ obtenidos en este caso. Puede comprobarse de nuevo que las curvas obtenidas para ambos ensayos son muy similares, lo que confirma su reproducibilidad.

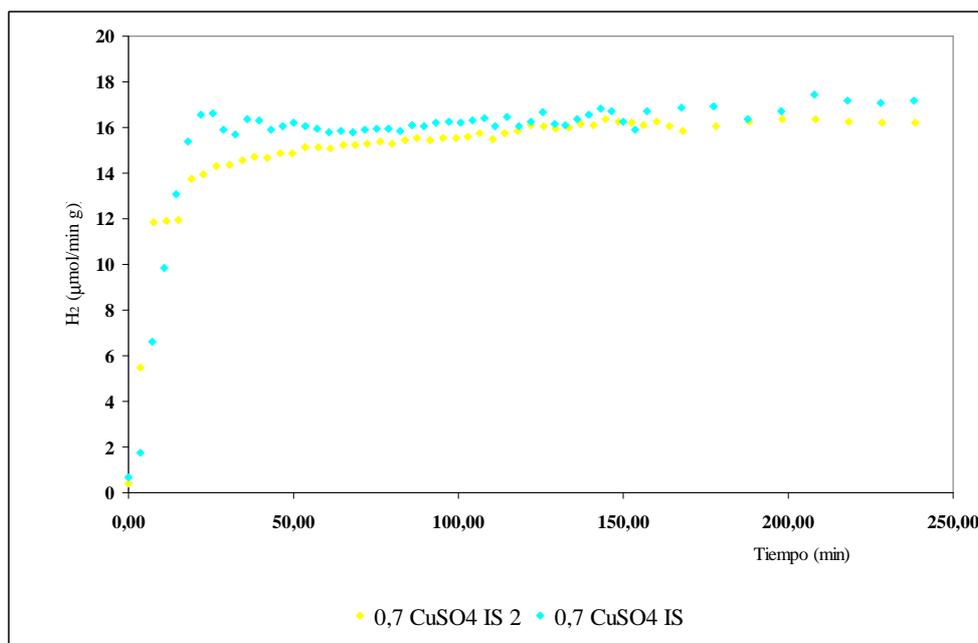


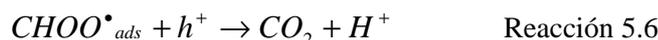
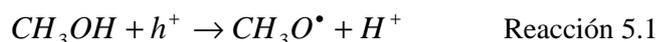
Figura 5.12. Estudio de la reproducibilidad de la reacción de producción de H₂ con catalizadores 0,7 CuSO₄ IS.

Por tanto, del estudio de la reproducibilidad se puede concluir que, ya que las curvas de producción de H₂ obtenidas en ensayos bajo las mismas condiciones son muy similares, los resultados obtenidos de los experimentos de reacción son reproducibles y fiables, en cuanto a variaciones que se puedan encontrar en los diferentes ensayos.

vii) Estudio descomposición del metanol.

La necesidad de prevenir la recombinación de pares electrón-hueco, para mejorar el avance de la reacción, conduce directamente a la adición de agentes de sacrificio o especies dadoras de e⁻, como en este caso el metanol.

El metanol es capaz de actuar como agente dador de electrones de forma eficaz. Su papel se basa en atrapar los huecos (h⁺) generados, en la banda de valencia del TiO₂, para ser oxidado en lugar del agua, lo que evita la formación de oxígeno que pueda recombinarse con el hidrógeno generado [23]. Para la reacción de descomposición fotocatalítica del agua utilizando MeOH, el mecanismo propuesto por varios estudios consiste en la formación de diferentes radicales que dan lugar a los subproductos de la reacción [27,30]:

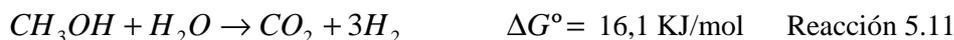


Por otro lado, el metanol puede mineralizarse y consumir oxígeno, contribuyendo a la formación directa de hidrógeno por desplazamiento del equilibrio de la reacción de descomposición de agua:



De manera que que no todo el H₂ obtenido se produce a partir del agua ya que son numerosos los estudios [25, 26, 18, 30] que han determinado que, bajo condiciones de reacción similares, el metanol empleado se mineraliza a CO₂ a través de una serie de estados intermedios:





Por ello, para determinar la cantidad de H₂ generado procedente de esta mineralización del metanol, se realizaron una serie de análisis para poder cuantificar los intermedios de reacción. Se determinó el formaldehído (HCOH) y el ácido fórmico (HCOOH) generados en un ensayo de reacción utilizando 0,5 CuSO₄ IS como fotocatalizador.

Los análisis se llevaron a cabo por cromatografía HPLC iónica en el caso del fórmico y por cromatografía HPLC con detector UV para cuantificar el formaldehído. La Tabla 5.8 recoge las cantidades de H₂, HCOOH, HCOH y CO₂ medidos al finalizar la reacción, así como la cantidad de H₂ generada a partir de la descomposición del metanol de acuerdo a la estequiometría planteada anteriormente. Considerando que los intermedios se generan según el mecanismo planteado, a la vista de los resultados, se puede concluir que la cantidad de hidrógeno originada por descomposición directa de metanol es aproximadamente 598,2 μ moles, lo que supone un 13,6% del hidrógeno total acumulado.

Tabla 5.8. Evolución del hidrógeno, formaldehído y ácido fórmico en una reacción empleando el catalizador 0,5 CuSO₄ IS.

Componente	Cantidad final (μ moles)	Cantidad de H ₂ (μ moles)
H ₂	4400,6	4400,6
HCOH	249,9	249,9
HCOOH	133,2	266,4
CO ₂	12,3	36,9

Por supuesto estos datos llevan asociado unos grandes márgenes de error, debido a los siguientes aspectos:

- Se admite que todo el CO₂ generado, procede de la descomposición fotocatalítica del metanol, de acuerdo a las reacciones 5.6-5.11, sin considerar que parte pudiera producirse por oxidación directa del metanol con O₂ residual del aire o generado por oxidación del agua.
- El análisis parte de la teoría de un mecanismo por el cual el metanol únicamente da lugar a esos tres compuestos, mientras que cabe la posibilidad de que pudiera dar lugar a otros productos que, a su vez, dieran lugar a otros nuevos.

- No se ha podido determinar la cantidad de componentes orgánicos que han podido quedar adsorbidos en el catalizador.

Para verificar que las cantidades de ácido fórmico y formaldehído son correctas y comprobar que no se ha perdido parte de estos compuestos por arrastre con el gas de purga o evaporación, se realizó un ensayo específico. En dicho ensayo únicamente se incorporó al reactor metanol al 10% en agua y una cantidad conocida de fórmico y formaldehído. Esa cantidad se corresponde con la concentración máxima que cabe esperar si todo el H_2 producido proviniera de la descomposición del metanol. El conjunto se sometió a burbujeo con el mismo caudal de gas empleado en las reacciones durante 4h y con la lámpara y transcurrido ese tiempo, se analizó la disolución y se comprobó que la cantidad de fórmico y formaldehído se correspondía con la cantidad incorporada al inicio con una desviación menor del 5%. Por lo cual, se puede afirmar que las pérdidas por arrastre con gas portador de estos compuestos son despreciables y se concluye que este fenómeno de arrastre no influye en la precisión de la determinación de los intermedios de reacción.

Después de este análisis se ha determinado que la cantidad de hidrógeno que proviene del metanol es considerablemente inferior a la que proviene del agua. Por lo tanto, se puede concluir que el metanol empleado en los ensayos de reacción actúa principalmente como agente de sacrificio y que la principal fuente de hidrógeno es el agua.

5.3. Estudio de fotocatalizadores de Ni-TiO₂.

La segunda parte del presente proyecto ha consistido en evaluar la actividad de catalizadores Ni-TiO₂, para la producción de H_2 por descomposición fotocatalítica de agua. Al igual que para el cobre, se han realizado numerosos ensayos con el fin de determinar las condiciones óptimas de reacción.

Si para fotocatalizadores Cu-TiO₂ existen pocos estudios previos en condiciones similares, la investigación de la actividad de compuestos Ni-TiO₂ en reacciones de producción de H_2 es aún más reducida [12, 20, 21]. No obstante, es indudable que el dopado de TiO₂ con Ni al igual que con Cu aumenta la actividad fotocatalítica en reacciones de producción de H_2 . La radiación que incide sobre el catalizador promueve los electrones desde la banda de valencia del TiO₂ a la banda de conducción y como el Ni impregnado sobre la superficie del TiO₂ posee un nivel de energía de Fermi menor, el electrón fotoexcitado se transferirá al metal (Figura 5.3).

Previo a los ensayos de evaluación de actividad de los sistemas Ni-TiO₂, se realizó una reacción en blanco en la cual únicamente se incorporó al medio (metanol-agua al 10%) la cantidad de Ni correspondiente a un 0,5% en peso sobre el TiO₂ empleado en el resto de las reacciones (0,6 g/L). El resultado de este ensayo se recoge en la Figura 5.13, donde se incluye,

además la evolución de la velocidad de producción de H_2 con el tiempo obtenido para otras dos reacciones de referencia: blanco de fotólisis del sistema MeOH-Agua y reacción con Degussa P25 sin dopar. Puede observarse, que la producción alcanzada con el empleo del Ni en disolución, está muy por debajo de la correspondiente al ensayo con Degussa P25 pura y sin embargo, está muy próxima a la correspondiente al blanco de fotólisis realizado. Puede concluirse, por tanto, que no existe generación de H_2 por parte del Ni cuando éste está disuelto.

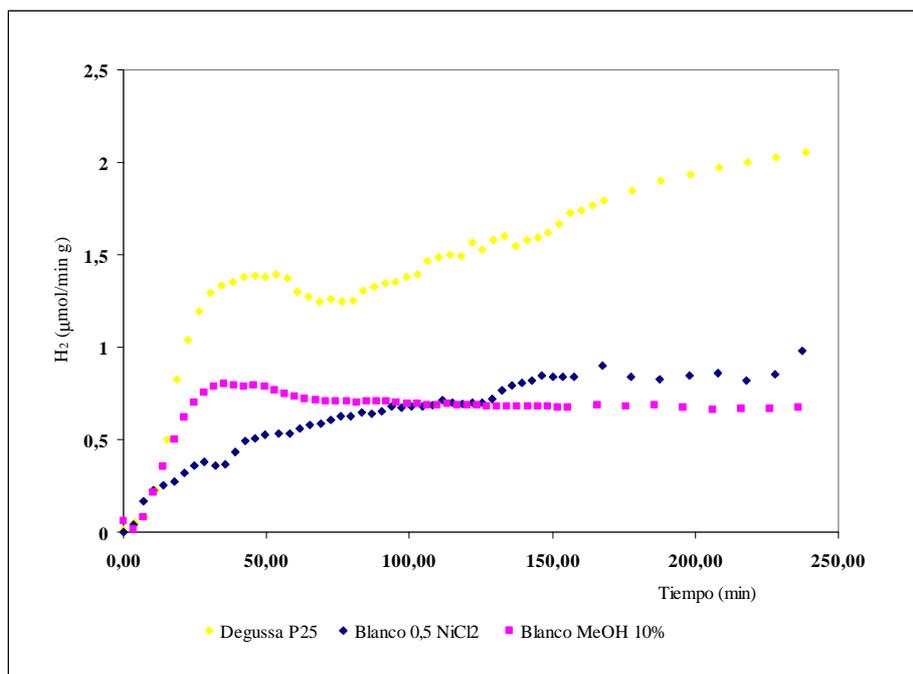


Figura 5.13 Estudio de la actividad catalítica del Ni en disolución.

Para desarrollar el estudio de la actividad fotocatalítica de los catalizadores de Ni-TiO₂ se llevaron a cabo ensayos de reacción, en los cuales se analizó el efecto de diferentes variables: método de impregnación, cantidad de metal impregnado, pH de medio y método de reducción del metal.

i) Efecto del método de incorporación del metal.

Se prepararon catalizadores mediante métodos de impregnación “in-situ” e impregnación en disolución y se evaluó la eficacia e influencia de cada uno en la actividad del fotocatalizador. A falta de referencias bibliográficas, estos catalizadores se prepararon con una concentración de partida similar a la óptima obtenida para el Cu, 0,5% en peso de TiO₂. Se estimó que por poseer un radio atómico similar al cobre, el grado de dispersión que alcanzaría el Ni en el sistema sería semejante.

En la Tabla 5.9 se presentan los catalizadores empleados preparados mediante los diferentes métodos y sometidos a ensayos de reacción bajo las mismas condiciones: reducción in-situ, un pH del medio cercano a 6 y una concentración de Ni en peso del 0,5 %.

Tabla 5.9. Fotocatalizadores de Ni-TiO₂ preparados mediante los diferentes métodos.

Catalizador	Método preparación	% Ni (peso)		Desviación (%)
		Teórico	FRX	
0,5 NiCl ₂ IS	In-situ	0,502	0,13	73,3
0,5 NiCl ₂ DIS	Disolución	0,502	0,16	68,9

Si en el caso de los catalizadores de cobre se podía afirmar que ambos métodos de impregnación del metal resultaban efectivos, en los catalizadores Ni-TiO₂ no se puede decir lo mismo. Como reflejan los datos de la Tabla 5.9, para los dos métodos de preparación las desviaciones entre las concentraciones teóricas y las reales medidas por FRX son muy grandes. Por tanto la incorporación de Ni sobre la superficie del TiO₂ es escasa.

La ausencia de depósitos de Ni sobre las partículas de Degussa P25 se justifica por el potencial redox del Ni²⁺ ($E^{\circ} = -0,23 \text{ V}$) (Figura 5.7). Los metales con potenciales redox relativamente negativos a pH 0 no pueden ser reducidos directamente por los electrones de la banda de conducción del TiO₂ a pH < 7. Únicamente en un rango adecuado de pH podrán ser reducidos, sobre la superficie del TiO₂, los metales con potenciales superiores a 0,4 V [32]. En cambio, como se pudo observar en los catalizadores de cobre ($E^{\circ} = 0,34 \text{ V}$), donde se conseguían impregnaciones bastante efectivas, existen otros factores que condicionan el mecanismo de fotodeposición del metal sobre la superficie de TiO₂, como puede ser la presencia de agentes reductores (metanol, ácido salicílico) que contribuyen a la reducción debido a un efecto sinérgico entre la oxidación de los mismos y la reducción de los iones metálicos [25,30]. Otro aspecto a tener en cuenta es el pH del medio en el que tiene lugar la impregnación ya que se estima que se produce una disminución de la banda plana del TiO₂ de 0,59 mV por unidad de pH, de forma que modificando el valor del pH es posible variar la fuerza impulsora de la reacción de reducción del metal.

No obstante, dentro de la ineficacia de los métodos de impregnación se pudo evaluar la actividad de los catalizadores obtenidos, puesto que las cantidades de Ni incorporadas por uno y otro método son similares. De este modo, la Figura 5.14 muestra las curvas de producción de H₂ obtenidas para los ensayos de reacción con los catalizadores citados. La primera conclusión que se puede extraer de la Figura 5.14 anterior es que ambos catalizadores permiten mejorar la actividad del TiO₂ puesto que se alcanzan valores de producción de H₂ superiores a los conseguidos por la Degussa P25 pura. Por otro lado, en ambos ensayos las curvas de producción siguen una misma tendencia y discurren prácticamente paralelas, aunque, el fotocatalizador

preparado mediante impregnación “in-situ” presenta una actividad ligeramente superior. Comparando estos resultados con los obtenidos para el cobre en las mismas condiciones, se puede concluir que la producción de H_2 es un 50% inferior cuando se incorpora Ni sobre TiO_2 , aunque también hay que destacar que la cantidad de metal depositada es mucho menor.

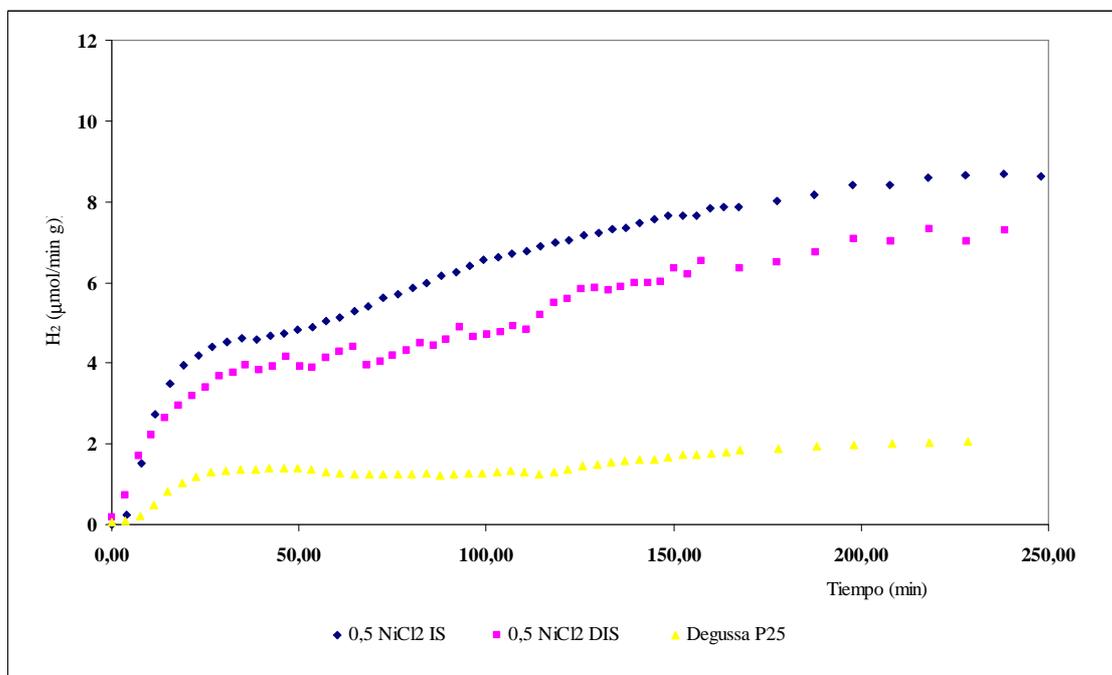


Figura 5.14. Influencia del método de incorporación del Ni sobre la velocidad de producción de H_2 .

Como ya se ha comentado anteriormente, ninguno de los métodos de preparación de catalizadores es eficaz en cuanto al grado de incorporación del metal, pero el que proporciona mayor actividad es el método de impregnación “in-situ”. Cabría esperar por experiencias anteriores con el Cu, que esto se deba a que consigue depositar partículas de Ni más pequeñas y de forma más homogénea sobre la superficie del TiO_2 .

ii) Efecto de la cantidad de Ni incorporado.

Se realizaron varios ensayos con catalizadores dopados con diferentes cantidades de Ni mediante impregnación “in-situ” y foto reducción “in-situ”. Nuevamente, como reflejan los resultados de FRX recogidos en la Tabla 5.10, la eficacia de la impregnación es muy baja para todo el rango de concentraciones de Ni estudiado.

Tabla 5.10. Fotocatalizadores Ni-TiO₂ preparados in-situ con diferentes concentraciones de Ni.

Catalizador	% Ni (peso)		Desviación (%)
	Teórico	FRX	
0,5 NiCl ₂ IS	0,502	0,13	73,3
1 NiCl ₂ IS	1,002	0,04	95,9
0,3 NiCl ₂ IS	0,306	0,05	82,7

En la Figura 5.15 se recogen las curvas de velocidad de producción de H₂ correspondientes a los fotocatalizadores preparados con diferentes concentraciones de Ni. Debido a los problemas de impregnación, los resultados de estos ensayos no pueden ser concluyentes. Únicamente se puede observar que a mayor concentración real de Ni impregnado, catalizador con un 0,5% peso teórico, se logra una mayor producción. Otro aspecto importante a destacar es la poca estabilidad de las curvas de producción, lo que podría deberse a la posible existencia de fenómenos de reoxidación-reducción del metal a lo largo de la reacción.

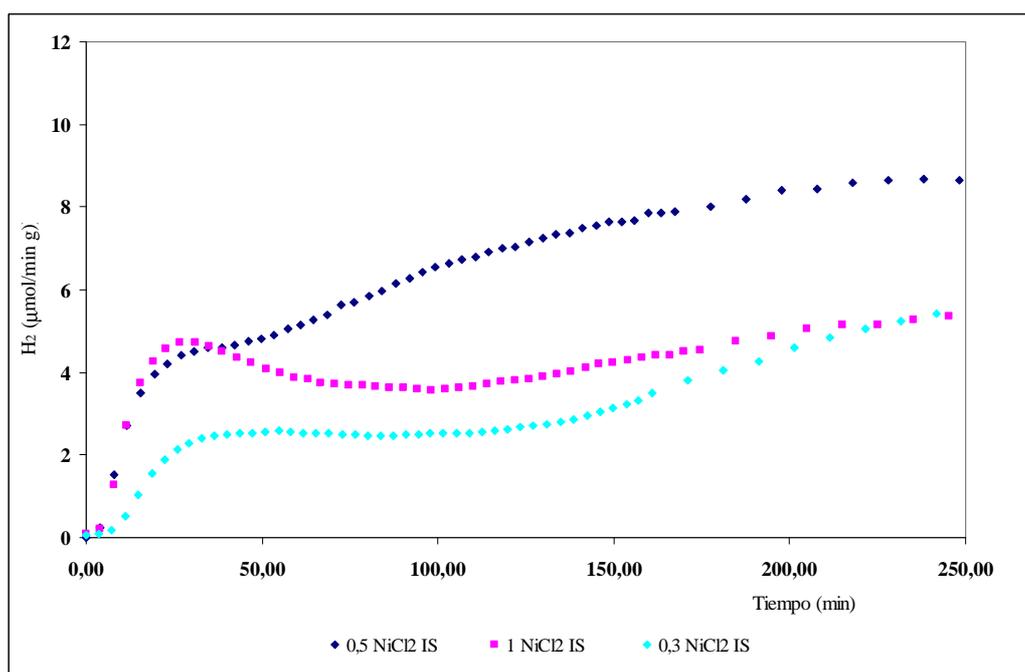


Figura 5.15 Influencia de la concentración del metal sobre la velocidad de formación de H₂.

Con estos resultados, el objetivo claramente se centra en la mejora de la eficacia del proceso de deposición del metal. Por ello se realizaron ensayos de reacción con un incremento del pH del medio ya que, como antes se comentó, esto favorece la reducción de las partículas de Ni sobre el TiO₂.

iii) Efecto del pH del medio de reacción.

Se estudió el efecto de un incremento del pH del medio en la actividad catalítica y en la deposición de Ni, para catalizadores preparados mediante impregnación “in-situ” y reducidos in-situ. Inicialmente, tras añadir al medio agua, metanol, TiO₂ y precursor de Ni (0,5% peso), el pH se sitúa en torno a 6. Añadiendo diferentes cantidades de una disolución concentrada de NaOH se estudió la reacción a pH 9 y 12.

En la Tabla 5.11 se presentan los catalizadores empleados en los ensayos realizados para estudiar el efecto del pH del medio. También se incluyen en dicha tabla los resultados del análisis de Fluorescencia de Rayos X, que desvelan que el incremento de pH favorece ligeramente el proceso de reducción de Ni sobre la superficie del TiO₂, ya que se alcanzan concentraciones de Ni algo superiores. Sin embargo las desviaciones respecto de los valores teóricos siguen siendo muy elevadas, por lo que se hace necesario el estudio métodos de impregnación alternativos.

Tabla 5.11. Catalizadores preparados in-situ para diferentes valores del pH del medio.

Catalizador	% Ni (peso)		Desviación (%)
	Teórico	FRX	
0,5 NiCl₂ IS PH 6	0,502	0,13	73,3
0,5 NiCl₂ IS PH 9	0,499	0,17	65,9
0,5 NiCl₂ IS PH 12	0,503	0,21	57,6

En la Figura 5.16 se representan los niveles de velocidad de producción de H₂ alcanzados para los diferentes valores de pH estudiados. Como se observa en los primeros minutos de reacción los incrementos de H₂ son mas mayores en los ensayos que tienen lugar a pH básicos, pero según avanza la reacción, tras unos 120 min todos alcanzan valores estables y similares.

Si se comparan los ensayos realizados en términos de producción acumulada no existen grandes diferencias entre ellas pero, como se puede apreciar, el incremento inicial de la actividad será tanto más pronunciado cuanto mayor sea el valor del pH. Esto puede asociarse al hecho de que el NaOH impida la recombinación del H₂ con el O₂ residual procedente del aire absorbido e incremente la actividad del MeOH como captador de huecos. Otra posible explicación a este comportamiento es que la presencia de NaOH influya en el proceso de reducción del metal, que en medio básico (0,5 NiCl₂ IS PH 9 y 0,5 NiCl₂ IS PH 12) se ve favorecido y por lo tanto la producción se estabiliza antes. Por el contrario al metal le cuesta más reducirse a pH más ácidos (0,5 NiCl₂ IS PH 6) y la actividad del catalizador tarda más en alcanzar valores estables.

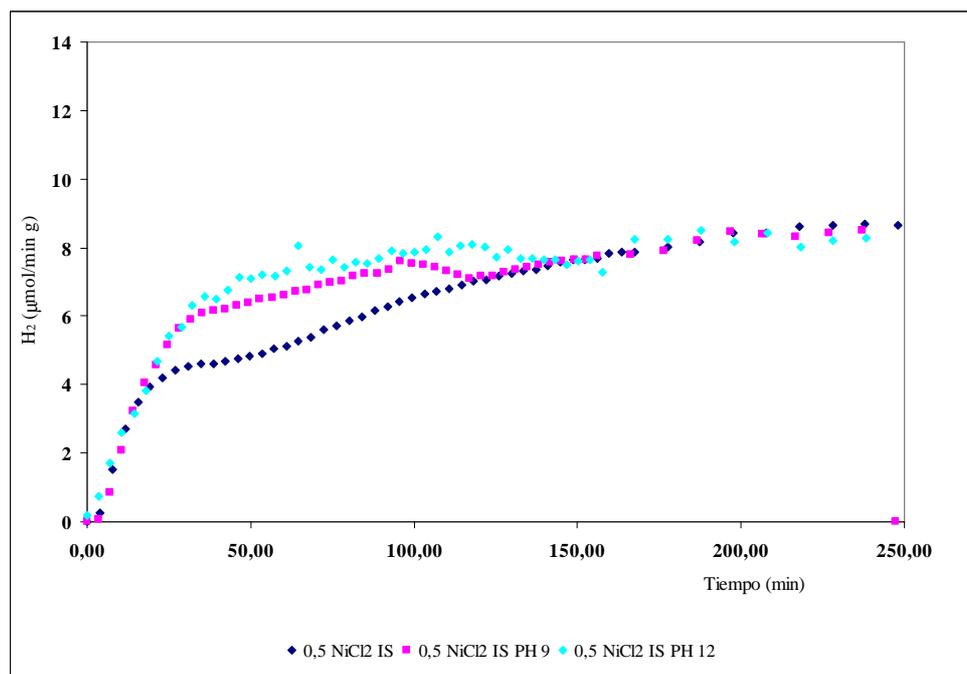


Figura 5.16. Influencia del pH del medio de reacción en la velocidad de producción de H₂.

Por tanto, a la vista de los resultados se puede concluir que el aumento de pH favorece la deposición y reducción de las partículas de Ni sobre la superficie del TiO₂ así como también impide la recombinación del H₂ con el O₂.

iv) Efecto del método de reducción del metal depositado sobre el TiO₂.

Con el fin de mejorar la incorporación del Ni o el anclaje de éste sobre la superficie de TiO₂ se investigaron dos métodos diferentes de reducción del metal: a) reducción en el propio reactor con la energía radiante de la lámpara UV (foto-reducción “in-situ”) y b) reducción del metal por contacto directo con una corriente de hidrógeno a 500 °C antes de reacción.

Los catalizadores empleados en estos ensayos fueron preparados mediante impregnación en disolución, ante la imposibilidad de reducir con hidrógeno, los catalizadores impregnados directamente en el medio de reacción.

En la Tabla 5.1 puede apreciarse cómo el catalizador sometido a una atmósfera reductora de hidrógeno (0,5 NiCl₂ DIS RED) presenta una mayor composición en Ni, a pesar de ser preparados a partir de una cantidad teórica similar. Por tanto, la reducción ex-situ, previa a la reacción, consigue aumentar la eficacia en cuanto a la incorporación del metal ya que la reducción a elevada temperatura consigue fortalecer el anclaje Ni-TiO₂ dotándole de mayor estabilidad. Sin embargo la desviación entre el valor de concentración teórica y real continúa siendo significativa.

Tabla 5.12. Fotocatalizadores Ni-TiO₂ preparados en disolución y reducidos in-situ y ex-situ.

Catalizador	Método de Reducción	% Ni (peso)		Desviación (%)
		Teórico	FRX	
0,5 NiCl ₂ DIS	In-situ	0,502	0,16	68,9
0,5 NiCl ₂ DIS RED	Ex-situ	0,502	0,39	22,1

En la Figura 5.17 se presentan las curvas de velocidad de producción de H₂ empleando catalizadores Ni-TiO₂ reducidos por diferentes métodos. Como se puede apreciar, cuando se emplean catalizadores reducidos previamente, mediante atmósfera reductora de H₂, se obtienen niveles de producción acumulada tres veces superiores a los obtenidos al emplear catalizadores reducidos in-situ, mediante radiación UV. Los valores de producción para catalizadores reducidos ex-situ se sitúan en torno a 22 μ mol/min g, mientras que con catalizadores reducidos in-situ se alcanzan valores en torno a 8 μ mol/min g.

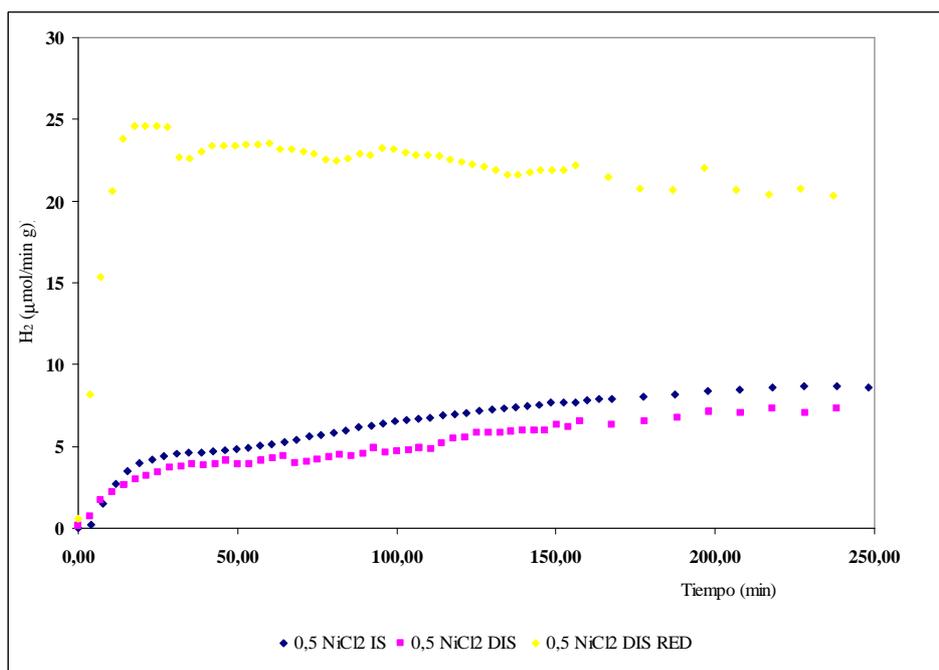


Figura 5.17. Influencia del método de reducción del metal en la velocidad de producción de H₂.

Sin duda alguna, la mayor concentración de Ni depositada en la superficie de TiO₂ cuando el catalizador se somete a reducción previa, provoca un aumento en la actividad del mismo y, por tanto, en la producción de H₂.

Al igual que se hizo con el cobre se analizó una muestra de catalizador por TEM para observar la distribución y tamaño de las partículas de Ni, pero tampoco se observó ninguna.

v). Estudio descomposición del metanol.

Con el fin de determinar la contribución de la descomposición del metanol en la producción de hidrógeno observado, se cuantificó el CO₂ así como la producción de intermedios de reacción (ver reacciones 5.6 a 5.11) para el ensayo de reacción que empleó el catalizador 0,5 NiCl₂ IS. Para ello se emplearon técnicas cromatográficas cuyos resultados de análisis se recogen en la Tabla 5.13.

Suponiendo que los intermedios de reacción se generan según el mecanismo planteado y asumiendo los errores que se enunciaron en el punto 5.2.1, se puede concluir que la cantidad de hidrógeno originada por descomposición directa de metanol es aproximadamente 574,3 μ moles, lo que supone un 34,8% del hidrógeno total acumulado. Esto supone que la tercera parte del H₂ obtenido en el ensayo con Ni proviene del MeOH y no del agua, lo que contrasta con lo obtenido para el Cu en el cual este porcentaje era 13%.

Tabla 5.13. Evolución del hidrógeno, formaldehído y ácido fórmico en el ensayo de reacción.

Componente	Cantidad final (μ moles)	Cantidad de H₂ (μ moles)
H ₂	1649,3	1649,3
HCOH	273,4	273,4
HCOOH	145,2	290,4
CO ₂	3,5	10,5

6. CONCLUSIONES

Actualmente el proceso de descomposición fotocatalítica de agua necesita de un mayor esfuerzo en investigación para poder desarrollarse y consolidarse como una alternativa sostenible de producción de H_2 . La necesidad de buscar un fotocatalizador estable, de gran potencial y a bajo coste, ha despertado el interés por el TiO_2 . Son numerosos los estudios que buscan soluciones a sus principales limitaciones: la rápida recombinación de pares electrón-hueco y la baja actividad en el visible. En este sentido el dopado con metales adquiere un importante papel. En el presente proyecto se ha estudiado la actividad de catalizadores de Cu- TiO_2 y Ni- TiO_2 , llegando a las siguientes conclusiones:

1. El efecto de la impregnación del TiO_2 con Cu y Ni y el empleo de metanol como agente de sacrificio, incrementa de manera considerable la producción de H_2 respecto del TiO_2 puro en agua.
2. En el caso de los catalizadores de cobre la impregnación in-situ proporciona sistemas con mayor grado de dispersión del metal y, por tanto, de mayor actividad.
3. En los catalizadores Ni- TiO_2 los métodos de impregnación empleados no son eficaces ya que, los potenciales redox de Ni y el TiO_2 dificultan la reducción del metal sobre la superficie.
4. La máxima producción acumulada de Cu ($4800 \mu \text{ mol/g}$ en 4 horas) se alcanza cuando se prepara el catalizador mediante impregnación in-situ, con una concentración de 0,5% en peso, reducción in-situ en el reactor y con un pH en torno a 6.
5. El Ni preparado en disolución, al 0,5% en peso y reducido ex-situ mediante atmósfera reductora de H_2 proporciona una eficacia de impregnación aceptable y alcanza unos niveles de producción acumulada ($5150 \mu \text{ mol/g}$ en 4 horas) similares a los óptimos del Cu.
6. El incremento inicial del pH del medio de reacción no implica una mejora significativa en la producción acumulada del proceso para ninguno de los dos tipos de catalizadores estudiados (Cu- TiO_2 y Ni- TiO_2).
7. Comparando los valores de producción alcanzada en el presente proyecto con valores obtenidos en estudios previos de dopado con platino se observa que el dopado con Cu y Ni produce unas 6 veces menos H_2 que el dopado con Pt.

7. RECOMENDACIONES.

Desarrollo de nuevos métodos de síntesis del dióxido de titanio.

El TiO_2 es uno de los semiconductores más estables en reacciones fotocatalíticas debido en gran parte a que presenta una gran resistencia a fenómenos de fotocorrosión. Por esta razón, resulta interesante estudiar el uso de este material en procesos fotocatalíticos de producción de hidrógeno. Sin embargo, es evidente la necesidad de desarrollar un proceso de síntesis que optimice sus propiedades y minimice sus limitaciones.

Entre las limitaciones que presenta el dióxido de titanio comercial utilizado en el presente proyecto, se encuentra su baja superficie específica. Si se consiguiera incrementar el área por unidad de volumen se favorecería el paso de los electrones, fotoexcitados, de la banda de conducción del TiO_2 a la superficie del metal incorporado. De esta forma podrán encontrarse más zonas cargadas negativamente donde el agua puede reducirse. Por otra parte al incrementarse la superficie por unidad de volumen habrá más cantidad de agua en contacto directo con el fotocatalizador.

Otras propiedades texturales, como la porosidad, pueden ser modificadas y controladas para aumentar la actividad fotocatalítica del TiO_2 . Incluso es posible controlar, mediante diferentes formas de síntesis, la relación entre fases cristalinas. De manera que se recomienda estudio de nuevas técnicas de síntesis del TiO_2 con el fin de mejorar sus propiedades.

Estudio de modificación del TiO_2 mediante co-dopado con Pt y otros metales.

Los estudios de producción de H_2 vía fotocatalítica revelan que los catalizadores que presentan mayor actividad son catalizadores Pt- TiO_2 . El gran problema que presenta el dopado con Pt es, sin duda, el elevado coste que tiene este elemento en el mercado, es por ello que algunos estudios apuestan por impregnar el TiO_2 con Pt y otro semiconductor [21]. De esta manera se lograría un efecto sinérgico de las actividades de ambos metales y se reduciría el coste del fotocatalizador. Los estudios que se han realizado al respecto emplean sobre todo Pt-Ni.

Ampliar el estudio de los catalizadores Ni- TiO_2 reducidos “ex-situ” mediante atmósfera reductora de H_2 .

A la vista de los buenos datos de producción de H_2 obtenidos en los ensayos de Ni- TiO_2 reducidos ex-situ, sería interesante realizar un análisis más exhaustivo de este tipo de sistemas, de manera que se optimicen diferentes factores, como concentraciones, métodos de impregnación, agentes de sacrificio...etc.

Empleo de otras técnicas de caracterización.

Con el fin de conocer propiedades de los materiales empleados que no han podido determinarse en este trabajo. Como por ejemplo, una de gran interés como es la intensidad de los enlaces Cu-TiO₂ y Ni-TiO₂. Esta se puede determinar mediante Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X [19], pues esta técnica proporciona buenos resultados para este tipo de materiales.

Estudiar diferentes disposiciones del reactor y de aplicación del fotocatalizador.

Este estudio se centraría en los materiales y geometría del reactor. De manera que teniendo en cuenta que el proceso de fotocátalisis es activado mediante luz radiante, sería necesario asegurar una buena dispersión de la luz y minimizar las pérdidas de la misma a través de las paredes mediante material reflector. Dicho material reflector debería de ser capaz de reflejar gran parte de la luz incidente sin modificar sus propiedades.

Además, el fotocatalizador puede aplicarse de diferentes formas: en suspensión o soportado sobre una rejilla. En estudios de fotocátalisis orientados a otras aplicaciones se ha encontrado que resulta mejor disponer el fotocatalizador en lecho fijo.

Estudio más detallado de los mecanismos de reacción.

Con el fin de poder cerrar el balance de materia de las especies implicadas en el proceso de descomposición fotocatalítica del agua, se proponen los siguientes estudios:

- Disminuir la cantidad de metanol y operar con mayores tiempos de reacción de manera que se minimicen los intermedios de reacción procedentes del metanol y se puede seguir el rastro del O₂ del medio.
- Mediante la utilización de dopantes o agentes de sacrificio adecuados separar la generación de O₂ y H₂ para poder estudiar por separado estos dos fenómenos.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1]. José Ignacio Linares Hurtado y Beatriz Moratilla Soria. *El Hidrógeno y la energía*. Colección avances de ingeniería. Edita: ICAI
- [2]. Antonio Lucena Bonny. *Energías alternativas*. Ed. Acento. (2000).
- [3]. José Roldán Vitoria. *Fuentes de Energía*. Ed. Paraninfo. (2008).
- [4]. *BP Statistical Review of World Energy 2008*, BP p.l.c., London
- [5]. J. A. Botas, J. A. Calles, J. Dufour, G. San Miguel *La economía del Hidrógeno*.
- [6]. *Energy Technology Perspectives 2008*. Int. energy agency 2008.
- [7]. J. Nowotny, C.C. Sorrell, L.R. Sheppard, T. Bak. *Solar-hydrogen: Environmentally safe fuel for the future*. Int J Hydrogen Energy 30 (2005) 521 - 544
- [8]. A.Raissi. *Fuel Cells, and Infrastructure Technologies FY 2003*. Hydrogen Progress Report (2003)
- [9]. S. Dunn. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27 (2002) 235-264.
- [10]. A.Fujishima , K. Honda. *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*. Nature 1972
- [11]. L.Carrete , K.A. Friedrich, U.Stimming U. *Fuel Cell Fundamentals and Applications*, Fuel Cells. 2001, 5-39.
- [12]. Meng Ni, Michael K.H. Leung, Y.C. Dennis, K.Leung. *A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production*. Ren Sust Energy Rev 11 (2007) 401 - 425.
- [13]. Patricia Pizarro. *Desarrollo de materiales basados en TiO₂ mesoestructurados con aplicaciones fotocatalíticas*. Tesis. (2005).
- [14]. Jaime Pey Clemente. *Aplicación de procesos de oxidación avanzada para tratamiento y reutilización de efluentes*. Tesis (2006).
- [15]. L.S.Yoong, F.K.Chong, Binay K.Dutta. *Development of cooper-doped TiO₂ photocatalyst for hydrogen production under visible Light*. Int J Hydrogen Energy 34 (2009) 1652-1661.
- [16]. Shiping Xu, Darren Deali Sun. *Significant improvement of photocatalytic hydrogen generation rate over TiO₂ with deposited CuO*. Int J Hydrogen Energy 34(2009) 6096-6104.
- [17]. M. Alam Khan, M. Shaheer Akthar. *Enhanced photoresponse under visible Light in Pt ionized TiO₂ nanotube for the photocatalytic splitting of water*. Catalysis Comonn10 (2008) 1-5.
- [18]. Nae-Lih Wu, Min-Shuei Lee. *Enhanced TiO₂ photocatalysis by Cu in hydrogen production from aqueous methanol solution*. Int J Hydrogen Energy 29 (2004) 1601-1605.

- [19]. J.Bandara, C.P.K Udawatta. *Highly Stable CuO incorporated TiO₂ catalyst for photocatalytic hydrogen production from water*. PPS (2005).
- [20]. Heondo Jeong, Taehwan Kim. *Hydrogen production by photocatalytic overall water splitting on NiO/Sr₃Ti₂O₇: Effect of preparation method* Energy 31 (2006) 1142-1146.
- [21]. Dengwei Jing, Yaojun Zhang. *Study on the synthesis of Ni doped mesoporous TiO₂ and its photocatalytic activity for the hydrogen evolution in aqueous methanol solution* Chemical physics letters 415 (2005) 74-78.
- [22]. Jean-Marie Herrmann. *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants* Catal Today 53 (1999) 115-129.
- [23]. Andrew Mills, Stephen Le Hunte. *An overview of semiconductor photocatalysis*. J.Photochem Photobiol A: Chem 108 (1997)1-35.
- [24]. Anna V. Korzhak, Natalia I. Ermokhina. *Photocatalytic hydrogen evolution over mesoporous TiO₂/metal nanocomposites*. Int J Hydrogen Energy: Chemistry 198(2008) 126-134.
- [25]. Anna Galinska and Jerzy Walendziewski. *Photocatalytic water splitting over Pt-TiO₂ in the presence of sacrificial Reagents*. Energy Fuel 19 (2005) 1143-1147.
- [26]. Nae-Lih Wu, Min-shuei Lee. *Effect of calcination atmosphere on TiO₂ photocatalysis in hydrogen production from methanol/water solution*. J.Photochem Photobiol A: Chem 163 (2004) 277-280.
- [27]. Jian Chen, David F.Ollis. *Kinetics processes of photocatalytic mineralization of alcohols on metallized titanium dioxide*. Wat Res 33 (1999) 1173-1180.
- [28]. Yasuro Ikuma, Hiroaki Bessho. *Effect of Pt concentration on the production of hydrogen by TiO₂ photocatalyst*. Int J Hydrogen Energy 32 (2007) 2689-2692.
- [29]. Jose Luis Díaz de Tuesta Triviño. *Producción de H₂ mediante descomposición fotocatalítica de agua: estudio de catalizadores Pt-TiO₂*. Proyecto (2010).
- [30]. Guopeng Wu, Tao Chen. *H₂ production with ultra low CO selectivity via photocatalytic reforming of methanol on Au/TiO₂ catalyst*. Int J Hydrogen Energy 33 (2008) 1243-1251.
- [31]. Hyung-Joo Choi, Misook Kang. *Hydrogen production from methanol/water decomposition in a liquid photosystem using the anatase structure of Cu loaded TiO₂*. Int J Hydrogen Energy 32 (2007) 3841-3848.
- [32]. Miguel A.Blesa. *Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea*. Red CYTED VVI-G (2001).

ANEXO I. CÁLCULO DEL CAUDAL DE HIDRÓGENO PRODUCIDO

En este anexo se detalla el procedimiento de tratamiento de datos, desde los áreas que te proporciona el cromatógrafo hasta obtener el caudal acumulado de los diferentes gases implicados. Explicaremos en detalle el tratamiento de datos para obtener la producción de H_2 pero el método es aplicable al resto de gases (N_2 , O_2 y CO_2).

A modo de ejemplo en la Figura 8.1 se pueden observar varios cromatogramas correspondientes a diferentes tiempos de reacción cuando se emplea como catalizador $0,5CuSO_4$ IS, el primero de los picos corresponde al H_2 , el segundo a O_2 y el tercero N_2 . Se puede apreciar como a medida que transcurre la reacción el pico del hidrógeno se acentúa mientras que los picos de Nitrógeno y Oxígeno decrecen hasta prácticamente desaparecer.

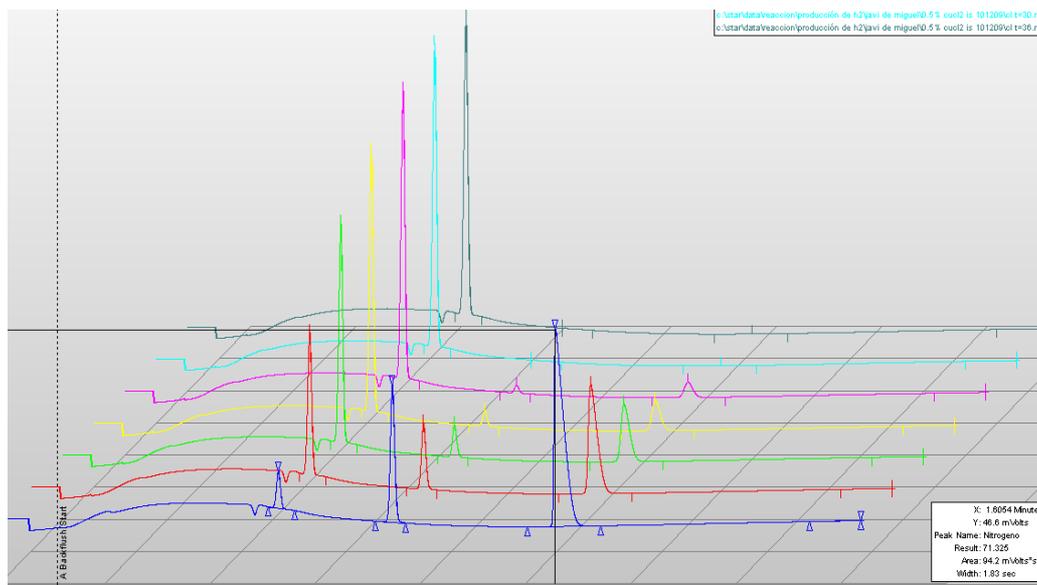


Figura 8.1. Cromatogramas recogido por la columna A del Micro-GC a diferentes tiempos de reacción.

Los datos cromatográficos correspondientes al ensayo de reacción $0,5 CuSO_4$ IS así, como los resultados obtenidos a partir de ellos para el hidrógeno se recogen en la Tabla 8.1.

Tabla 8.1. Datos de Hidrogeno producido con el tiempo de reacción

Tiempo	Area Pico	% H_2	H_2 (mL/min)	H_2 (μ mol/min)	tiempo (min)	Producción (μ mol)
0:00:00	30821	0,0050	0,0015	0,0626	0,0000	0,0000
0:03:30	1965643	0,3200	0,0960	3,9933	3,5000	13,9766
0:14:57	5738902	0,9342	0,2803	11,6590	11,4500	133,4950
0:18:28	5957595	0,9698	0,2909	12,1033	3,5167	42,5634

Tiempo	Area Pico	% H ₂	H ₂ (mL/min)	H ₂ (μ mol/min)	tiempo (min)	Producción (μ mol)
0:22:01	6068774	0,9879	0,2964	12,3291	3,5500	43,7686
0:25:33	6085447	0,9906	0,2972	12,3630	3,5333	43,6823
0:29:03	5980577	0,9735	0,2921	12,1499	3,5000	42,5251
0:32:33	5967748	0,9715	0,2914	12,1239	3,5000	42,4334
0:36:04	5991560	0,9753	0,2926	12,1723	3,5167	42,8060
0:39:35	6013252	0,9789	0,2937	12,2163	3,5166	42,9605
0:43:29	6013141	0,9788	0,2937	12,2161	3,9000	47,6429
0:47:10	6020278	0,9800	0,2940	12,2306	3,6833	45,0495
0:50:53	5957821	0,9698	0,2910	12,1037	3,7166	44,9851
0:54:23	5940519	0,9670	0,2901	12,0686	3,5000	42,2402
0:57:54	5872865	0,9560	0,2868	11,9311	3,5166	41,9575
1:01:24	5880997	0,9573	0,2872	11,9476	3,5000	41,8170
1:04:58	5865752	0,9549	0,2865	11,9167	3,5666	42,5025
1:08:29	5979861	0,9734	0,2920	12,1485	3,5167	42,7224
1:12:00	5954371	0,9693	0,2908	12,0967	3,5167	42,5403
1:15:33	5898971	0,9603	0,2881	11,9842	3,5500	42,5435
1:19:19	5894987	0,9596	0,2879	11,9761	3,7667	45,1100
1:23:01	5867834	0,9552	0,2866	11,9209	3,7000	44,1075
1:26:40	5846696	0,9518	0,2855	11,8780	3,6500	43,3542
1:30:25	5853115	0,9528	0,2858	11,8910	3,7500	44,5914
1:34:11	5856828	0,9534	0,2860	11,8985	3,7667	44,8180
1:37:54	5848985	0,9521	0,2856	11,8826	3,7166	44,1634
1:41:26	5856684	0,9534	0,2860	11,8983	3,5334	42,0407
1:44:57	5853306	0,9528	0,2858	11,8914	3,5166	41,8178
1:48:31	5832086	0,9494	0,2848	11,8483	3,5667	42,2591
1:52:01	5829217	0,9489	0,2847	11,8424	3,5000	41,4488
1:55:31	5855968	0,9533	0,2860	11,8968	3,5000	41,6385
1:59:05	5812274	0,9461	0,2838	11,8080	3,5667	42,1155
2:02:34	5845156	0,9515	0,2855	11,8748	3,4833	41,3638
2:06:19	5837437	0,9502	0,2851	11,8591	3,7500	44,4719
2:10:09	5815859	0,9467	0,2840	11,8153	3,8333	45,2921
2:13:59	5804745	0,9449	0,2835	11,7927	3,8333	45,2051
2:17:49	5804974	0,9450	0,2835	11,7932	3,8333	45,2073
2:21:39	5800217	0,9442	0,2833	11,7835	3,8333	45,1703
2:25:34	5836444	0,9501	0,2850	11,8571	3,9167	46,4405
2:29:29	5854653	0,9530	0,2859	11,8941	3,9167	46,5854
2:33:14	5849046	0,9521	0,2856	11,8827	3,7500	44,5604
2:37:00	5887589	0,9584	0,2875	11,9610	3,7667	45,0533
2:40:57	5887510	0,9584	0,2875	11,9609	3,9500	47,2450
2:51:02	5908316	0,9618	0,2885	12,0031	10,0834	121,0322
3:01:11	5928302	0,9650	0,2895	12,0437	10,1500	122,2440
3:11:16	5904225	0,9611	0,2883	11,9948	10,0833	120,9479
3:21:33	5927773	0,9650	0,2895	12,0427	10,2833	123,8387
3:31:24	5975626	0,9727	0,2918	12,1399	9,8500	119,5780
3:41:44	6009768	0,9783	0,2935	12,2093	10,3333	126,1621
3:51:38	6011278	0,9785	0,2936	12,2123	9,9000	120,9020
4:01:45	6062222	0,9868	0,2961	12,3158	10,1167	124,5949

Para calcular cada uno de los parámetros expuestos en la tabla anterior se han seguido los siguientes procedimientos:

- *Porcentaje de hidrógeno en volumen a partir de la señal de medida (área de pico del cromatograma):*

Previo a este cálculo, fue necesario realizar un calibrado con patrones de H₂ de concentración conocida de manera que se pueda asociar a cada área de pico su correspondiente porcentaje en volumen.

$$\%Vol.H_2 = \frac{\text{Señal de hidrógeno (área de pico)}}{6143080}$$

- *Caudal volumetrico de hidrógeno:*

Al no existir perdidas en el sistema se considero que el caudal volumétrico de gas de salida del reactor se correspondía con el caudal de gas de arrastre 30 ml/min, luego:

$$Q_{.H_2} (ml / min) = \%Vol.H_2 \cdot 30ml / min$$

- *Producción molar de hidrógeno:*

Se calcularan los moles/min de H₂ a partir del caudal volumétrico y empleando la ecuación de los gases ideales.. Se decidió usar esta ecuación y no otra más compleja y capaz de garantizar valores más reales, debido a que el error inducido es muy bajo. Esto se debe a que las condiciones de presión y temperatura son relativamente bajas y los gases son en su mayoría mono o diatómicos. Además, el valor exacto de producción en este trabajo no es tan relevante, como sí podría serlo la variación que tiene. Las condiciones de presión y temperatura que se aplicaron, se corresponden con las que los suministradores de las botellas de calibrado indicaban. Es decir, las condiciones para las cuales sus gases tenían un correspondiente porcentaje en volumen. En este caso, estas condiciones son 1 atm y 25 °C. La producción de H₂ en la descomposición fotocatalítica de los ensayos realizados queda entonces:

$$Q_{.H_2} (\mu mol / min) = \frac{Q_{.H_2} (ml / min) \cdot 1(atm) \cdot \left(\frac{1L}{1000ml}\right)}{0,082\left(\frac{atm \cdot L}{mol \cdot K}\right) \cdot 298,15K}$$

- *Producción molar acumulada de hidrógeno:*

Para calcular la cantidad de hidrógeno producida durante el tiempo de reacción se calculara primero el tiempo transcurrido entre toma de datos (“tiempo entre pinchazos”) y se multiplicara por la producción molar alcanzada en ese periodo:

$$H_2 \text{ acumulado} = \sum Q_{.H_2} (\mu mol / min) \cdot t_{pinchazos}$$

ANEXO II. DETERMINACIÓN DE FORMALDEHÍDO.

La determinación del formaldehído se realizó por cromatografía HPLC con detector de UV, pero la complejidad para medir el formaldehído requiere explicar el proceso seguido forma más detallada. Para ello describiremos primero los materiales empleados:

Reactivos.

- Cloroformo (CH_2Cl_2)
- Metanol (CH_3OH)
- 2,4-Dinitrofenilhidracina DNPH
- formaldehído (CHOH)
- Sulfito de sodio anhidro (Na_2SO_3)
- ácido clorhídrico (HCl)
- Indicador de viraje de pH 9,0 a 9,5 (azul de bromofenol)

Equipo.

- Cromatógrafo HPLC VARIAN detector UV (*Ver apartado 4.4.3*)
- Embudo de extracción.
- Micropipeta (500 μ Litro)

Antes de comenzar con el análisis directo del formaldehído es preciso seguir una serie de indicaciones para conseguir extraer el formaldehído obtenido en los ensayos por descomposición de MeOH.

1. Preparar 4 disoluciones de ácido clorhídrico: 0,100 N (250 mL), 1 N (500 mL), 2 N (250 mL) y 12 N (100 mL).
2. Determinar la concentración exacta del HCl 0,100 N usando un procedimiento de titulación.
3. Preparación de la solución de DNPH. Para esta solución se han saturado 250 mL de HCl 2 N con DNPH (solubilidad aproximada de 300 mg/L).
4. Preparación de una solución de sulfito de sodio 1 M (250 mL).
5. Preparación de la solución stock de formaldehído (4 mg/L). Para ésta, primero se ha de medir 5 mL de formaldehído al 37% en un matraz volumétrico de 500 mL y llevar al volumen con agua Milli-Q. Después se debe calentar la disolución aproximadamente a 30°C para disolver completamente la formalina y enfriar a temperatura ambiente. Tras esto, la disolución debe ser valorada. Esta valoración se lleva a cabo añadiendo a 125 mL de la disolución de sulfito de sodio 1 M anterior y un indicador, como la fenoltaleína. Después se añade gota a gota HCl 0,1 N hasta llegar al punto de viraje de dicho indicador. Con esto, se adiciona exactamente 25 mL de solución stock de formaldehído y se titula la

solución resultante con HCl 0,1N, de nuevo, hasta el punto de viraje del indicador. Efectuar 3 titulaciones y calcular el valor promedio.

6. Preparación de una solución estándar derivatizada de formaldehído de 50 mg/L. De acuerdo con la concentración calculada de la solución stock, medir un volumen equivalente a 2,5 mg de formaldehído (aproximadamente 625 μ L), Y adicionarlos a 100 mL de HCl 2N saturado con DNPH. Extraer dos veces con porciones de 50 mL de cloroformo. Dejar separar las fases y, al final, drenar la fase acuosa y descartarla. Seguidamente, lavar la fase clorofórmica dos veces con porciones de 50 mL de HCl 1N y una de 100 mL de agua. De nuevo drenar y descartar las fases acuosas. Evaporar el cloroformo en evaporador rotatorio evitando llevar a sequedad. Finalmente, diluir el residuo a 25 mL con metanol. La solución es estable por 6 meses en refrigeración.

Preparación de la curva de calibrado:

Las disoluciones preparadas se han de preparar a partir de la solución estándar de formaldehído, en concentraciones próximas a las que comprenda la muestra a analizar. Dichas disoluciones se han de llevar a volumen con metanol y deben ser posteriormente filtradas a través de poro de 0,45 μ m.

Preparación de las muestras:

Las muestras a analizar se han de analizar tan pronto como han sido extraídas del medio de reacción para evitar riesgos de degradación y falseo de resultados. Para prepararlas para el análisis se ha de seguir el siguiente procedimiento:

1. Medir 10 mL de muestra y adicionar 27,5 mL de HCl 12 N Y 50 mg de DNPH. Agitar por varios minutos.
2. Extraer dos veces con porciones de 50 mL de cloroformo. Dejar separar las fases y descartar la fase acuosa.
3. Lavar la fase clorofórmica, dos veces con porciones de 50 mL de HCl 1N y una vez con 100 mL de agua. De nuevo, descartar la fase acuosa.
4. Evaporar el cloroformo casi a sequedad y diluir el residuo a un volumen de 25 mL con metanol.
5. Filtrar a través de poro de 0,45 μ m.

De esta forma las mezclas ya están listas para determinar la concentración del formaldehído en el HPLC.