



FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

# **USO DE $\text{TiO}_2$ DOPADO CON NITRÓGENO PARA LA GENERACIÓN DE HIDRÓGENO BAJO IRRADIACIÓN CON LUZ VISIBLE**

Director: José Peral Pérez

Katherine Villa Gómez  
Máster Universitario en Ciencia y Tecnología Químicas  
Iniciación a la investigación y trabajo final del máster  
Septiembre 2010

Memoria presentada para superar el modulo de iniciación a la investigación y trabajo final del máster correspondiente al Máster universitario en ciencia y tecnología químicas

Katherine Villa Gómez

Director: Dr. José Peral Pérez

Bellaterra, 26 de Julio de 2010.

## **AGRADECIMIENTOS**

Deseo expresar mis más sinceros agradecimientos a:

Al departamento de Química de la Universidad Autónoma de Barcelona por el soporte económico para la realización de la tesis doctoral a través de la beca PIF concedida.

Al Dr. José Peral, director de esta memoria, por la asesoría y colaboración durante todo el desarrollo de esta investigación y por su paciencia en la revisión de este trabajo. También, a los demás responsables del Grupo de Fotocatálisis y Química Verde, al catedrático Xavier Domenech y al Dr. José Ayllón.

Mis compañeros de grupo Anna Serra, Felipe Montoya y Marc Estruga que siempre me han ayudado en todo lo que he necesitado y a Ashley Black por su apoyo y contribución en los experimentos de cromatografía iónica durante su estancia en el laboratorio.

Al Servicio de Análisis Químico de la UAB por el microanálisis cuantitativo de N en las muestras.

Al Dr. Xavier Saurina del Departamento de Química Analítica de la UB por la disposición del equipo de reflectancia difusa.

Mis amigos Jorge Herrera y Carlos García por su ayuda y compañía desde mi llegada a Barcelona y por todos los buenos momentos compartidos.

Finalmente, a mi familia por su gran apoyo moral en la distancia.

## RESUMEN

Se desarrollaron catalizadores de  $\text{TiO}_2$  dopados con nitrógeno para conseguir actividad fotocatalítica bajo irradiación visible. En este trabajo se reporta la síntesis de  $\text{TiO}_2\text{-N}$ , usando urea y nitrato de amonio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) como precursores de nitrógeno, tanto a partir de un  $\text{TiO}_2$  generado in situ (método sol-gel) como mediante la modificación de un  $\text{TiO}_2$  comercial. Así mismo, se varió la concentración de urea para encontrar el valor óptimo de nitrógeno, lo cual se comprobó mediante la oxidación fotocatalítica de ácido oxálico bajo irradiación con luz visible.

Los materiales sintetizados se caracterizaron por medio de análisis elemental, y por reflectancia difusa UV-visible, encontrándose nitrógeno en todas las muestras, y un valor del ancho de banda prohibida en el rango 2-2,8 eV. Lamentablemente, se detectó una pérdida de nitrógeno cuando los fotocatalizadores eran reutilizados, lo cual causó una disminución de su actividad después de cada reacción, ya sea en presencia de oxígeno, o en ausencia de éste mientras se generaba hidrógeno.

Entre los dopantes investigados el  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  mostro una mejor eficiencia en la producción de hidrógeno. Además, los resultados experimentales revelaron claramente que la deposición de platino en la superficie de los catalizadores  $\text{TiO}_2\text{-N}$  desempeña un papel fundamental en el aumento de la generación de hidrógeno. Sin embargo, esta mejora dependía claramente del método de preparación de las muestras, obteniéndose mejores resultados con el  $\text{TiO}_2\text{-p25}$ .

## 1. INTRODUCCIÓN

El hidrógeno es considerado como un portador de energía ideal por las siguientes razones: puede ser producido a partir de otras formas de energía y, de una manera más eficiente que con otros combustibles, la materia prima para su producción puede ser el agua, y es un combustible renovable que se puede almacenar en forma gaseosa, líquida o sólida (en forma de hidruro). Además, su producción, almacenamiento, transporte y uso final no genera efectos nocivos sobre el medio ambiente (excepto en algunos casos de producción de óxidos de nitrógeno) [1]. Aunque, en la naturaleza no existen cantidades importantes de  $H_2$  fácilmente accesibles, éste se puede producir a partir de agua y fuentes de energía renovable. La radiación solar (fotones), el viento, las corrientes oceánicas, las mareas y las olas, son ejemplos de energías renovables. El aspecto más atractivo de este tipo de energías es que son abundantes, intrínsecamente limpias y durarán el tiempo que el planeta exista. La principal fuente de energía renovable es el sol. La energía solar es actualmente convertida en electricidad y calor utilizando dispositivos tales como células solares o absorbedores negros (energía solar térmica) [2]. Desafortunadamente, el hidrógeno en la actualidad sufre de altos costos de producción. Una de las formas de producción de este gas que más se están estudiando involucra su evolución a partir del agua usando un fotocatalizador. El principio de la descomposición fotocatalítica del agua se basa en la conversión de la energía luminosa en portadores de carga mediante la exposición de un semiconductor a la luz [3].

El dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) es uno de los catalizadores más ampliamente utilizado en este proceso, gracias a que no es tóxico, a su bajo coste, a su gran actividad fotocatalítica, y su estabilidad química, entre otras razones. Lamentablemente, por su valor de ancho de banda de energía prohibida, que se encuentra alrededor de 3.2 eV, sólo puede ser excitado con radiación ultravioleta [4]. Diversos grupos de investigación en el mundo buscan superar las dificultades que implica el uso de esta tecnología. Entre los aspectos a superar para incrementar la actividad catalítica del  $TiO_2$  están la alta recombinación de los pares electrón-hueco generados en el proceso y la utilización de luz visible para un mejor aprovechamiento de la radiación solar. En este

sentido, durante los últimos años se han hecho muchos estudios acerca del dopaje del  $\text{TiO}_2$  con especies aniónicas [5]. En particular, el dopaje con nitrógeno, carbono y azufre, ha mostrado resultados significativos [6,7]. También, la deposición de metales nobles en la superficie del  $\text{TiO}_2$  aumenta notablemente la actividad fotocatalítica, esto se debe a la formación de una barrera *Schottky* en la interfaz metal/semiconductor, que conlleva la captura de electrones y una eficiente separación de cargas [8]. Entre los diversos metales probados para este fin [9,10], el platino es el que ha revelado mejores resultados [11].

En este trabajo se presenta la preparación de muestras de  $\text{TiO}_2$  dopado con nitrógeno a través de un procedimiento sol gel y de la impregnación de  $\text{TiO}_2$  comercial con una cantidad óptima de urea o nitrato de amonio. Así mismo, se estudio la generación de hidrógeno a partir de la fotodescomposición de agua en presencia de un compuesto orgánico cuando se irradió el fotocatalizador  $\text{TiO}_2\text{-N-Pt}$  con luz visible. Los resultados de la investigación evidenciaron el corrimiento de la absorción de luz de los catalizadores hacia la región visible a causa del dopaje con nitrógeno. También se llevó a cabo de forma eficaz la eliminación simultánea de contaminantes orgánicos presentes en el agua con la producción de hidrógeno cuando se utiliza luz visible como única fuente de energía.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

En el proceso de obtención del catalizador de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  se utilizaron dos procedimientos diferentes: la técnica sol-gel, y la impregnación de muestras de  $\text{TiO}_2\text{-p25}$  en polvo con el dopante deseado. En ambos casos, urea y nitrato de amonio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) se usaron como fuente de nitrógeno.

La síntesis de las muestras de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  por el método sol-gel se inicia con la preparación de la solución en atmosfera inerte de nitrógeno para evitar la rápida hidrólisis del precursor, que en este caso fue tetraisopropoxido de titanio (puro, marca Fluka), el cual se disolvió en etanol absoluto. A esta solución se le añadió ácido clorhídrico diluido (este ácido fue utilizado como catalizador), y finalmente la solución con el porcentaje de urea deseado. La solución se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. A medida que pasa el tiempo, el solvente se va evaporando, la viscosidad se va incrementando y se forma una red polimérica tridimensional que, junto a los líquidos que ésta atrapa es denominada gel. Después, este gel se llevó a una mufla durante 1 hora a una temperatura de  $100^\circ\text{C}$ , con el fin de secar el material y por último se calentó a una temperatura de  $450^\circ\text{C}$  durante una hora para provocar la cristalización y obtención del producto final.

El método de impregnación fue más sencillo ya que se mezcló  $\text{TiO}_2\text{-p25}$ , suspendido en agua destilada bajo agitación por media hora, con diferentes proporciones de urea, y después se repitió el proceso de secado y sinterizado, pero esta vez a una temperatura máxima de  $400^\circ\text{C}$ , hasta que desaparecía el color marrón del compuesto final.

La presencia de nitrógeno después del dopaje fue examinada por medio de análisis elemental (Eurovector EA 3011). Para estudiar las propiedades de absorción de luz de los catalizadores de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  se realizaron análisis espectroscópicos usando un espectrofotómetro de reflectancia difusa (Perking Elmer UVCSS Lambda Series, rango de longitud de onda 300-700 nm).

La impregnación de platino (Pt) en la superficie de los fotocatalizadores se hizo de la siguiente manera: primero se disolvieron 30 mg de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  en 120 mL  $\text{H}_2\text{O}$ , después se le añadió 30 mL de  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$ . La disolución fue puesta a reflujo durante 4 horas. Posteriormente se tomaron 50 mL de la disolución resultante y se mantuvo en

agitación con 1 g del semiconductor de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  y 5.8 g de NaCl durante 30 minutos. Finalmente, esta suspensión platinizada fue filtrada y lavada varias veces con  $\text{H}_2\text{O}$  destilada.

La eficiencia fotocatalítica de las muestras de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  fue evaluada al examinar los cambios en la concentración de una solución de  $10^{-3}$  M de ácido oxálico. Para esto se introdujeron 0,5 gramos de cada catalizador dentro de 250 mL de la solución, agitándose durante 30 minutos en la oscuridad para asegurar el equilibrio de adsorción y obtener una suspensión estable. Posteriormente se irradió durante dos horas con cuatro lámparas visibles de bajo consumo (de 15 W cada una) o cuatro lámparas UVA de bajo consumo (de 25 W cada una), ubicadas alrededor del recipiente. La solución fue aireada y agitada durante el tiempo de duración de los experimentos para asegurar una mezcla adecuada. Cada media hora se tomaron alícuotas de la mezcla de reacción y se filtraron por medio de un filtro de membrana de Nylon (Millipore, 0.45  $\mu\text{m}$ ) para determinar el valor del COT por medio de un analizador de carbono orgánico total (Shimadzu, TOC-V-CSH). También se hicieron actinometrías con oxalato de uranilo y con la sal de Reinecke para determinar la cantidad de fotones que entraban en el reactor cuando se usaron lámparas UVA o lámparas visibles, respectivamente.

Con el fin de investigar la durabilidad y estabilidad de cada uno de los catalizadores de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  respecto a su reutilización se repitió hasta cuatro veces el procedimiento de la cinética descrita anteriormente. Por consiguiente, después de cada experimento cada catalizador fue recuperado mediante filtración, secado y reutilizado reiteradamente con una nueva solución de ácido oxálico. Para comprobar una posible pérdida de nitrógeno después de cada degradación se examinó el agua resultante por medio de cromatografía iónica (Metrohm 690) con una columna de intercambio catiónico (Hamilton PRP-X200) y una fase móvil de metanol/ $\text{H}_2\text{O}$  en una proporción 30:70 y velocidad de flujo: 2mL/min. También se hicieron pruebas de análisis elemental a cada catalizador antes y después del proceso.

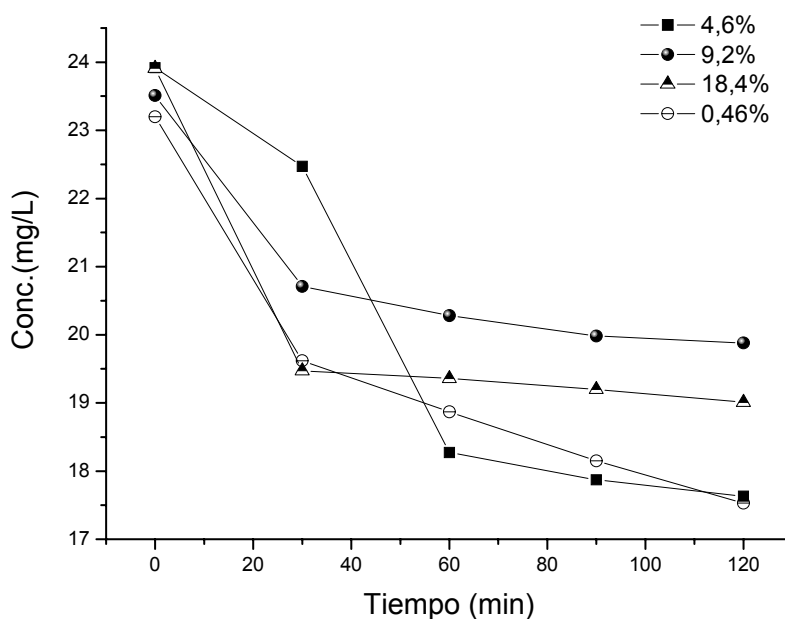
Los experimentos de generación de hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) se llevaron a cabo en un sistema cerrado a temperatura ambiente. Como compuesto orgánico captador de huecos se usó ácido fórmico en una concentración de  $10^{-3}$  M, y se hicieron pruebas con 1 gramo de cada uno de los fotocatalizadores suspendidos en 500mL de disolución de este ácido mediante agitación magnética dentro de un reactor cilíndrico de vidrio Pyrex de 2500mL de capacidad, que tenía una doble pared para permitir la refrigeración con  $\text{H}_2\text{O}$ , y que estaba equipado con una entrada y salida de gas y una llave para tomar



muestra líquida. Después, se procedió a hacer el vacío por diez minutos y a purgar con gas nitrógeno (grado analítico, alta pureza 99,999%) por otros diez minutos. La reacción fotocatalítica se inició cuando la mezcla anterior se irradió con luz visible (o luz ultravioleta) durante 6 horas aproximadamente. Para determinar el hidrógeno producido durante la fotodescomposición, la fase gaseosa producida dentro del reactor se recirculó por medio de una bomba de membrana estanca (Enamoto CM-15-6) hacia una válvula de seis puertas con un *loop* de 2 mL que permitía la inyección de la muestra al cromatógrafo de gases (CG). Las condiciones del CG (Shimadzu GC-2014) fueron las siguientes: detector TCD, columna de relleno (Carboxen 1000 fase estacionaria), temperatura de la columna de 35°C, temperatura de inyección de 50°C, y temperatura del detector de 50°C.

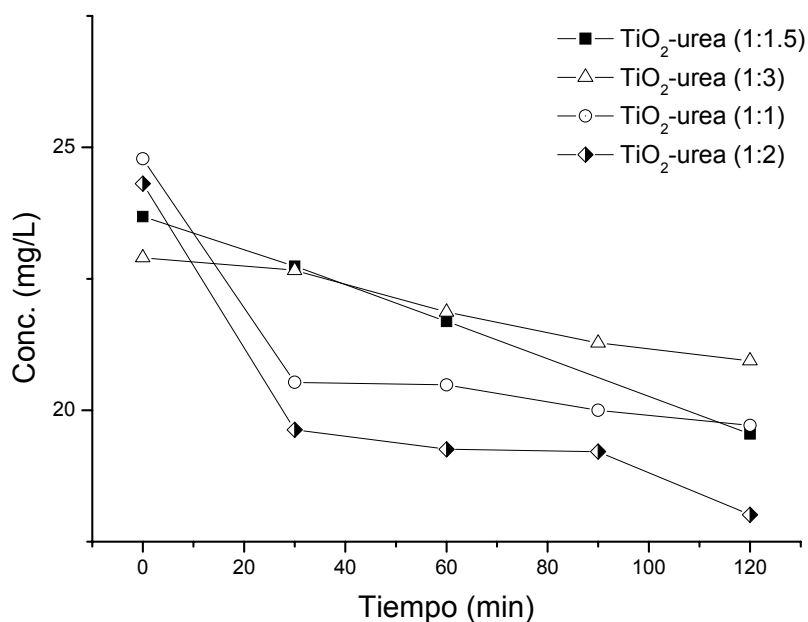
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el método sol-gel descrito en el capítulo anterior, las concentraciones de urea probadas para el dopaje fueron las siguientes: 1, 10, 20 y 40%, lo que equivale a un porcentaje de nitrógeno teórico de 0.46, 4.6, 9.2 y 18.4, respectivamente. El comportamiento resultante de las pruebas con los catalizadores de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  se observa en la figura.1, la cual muestra que a mayor cantidad de nitrógeno disminuye el poder de mineralización sobre el ácido oxálico. Esto posiblemente se deba a que en el proceso de síntesis se obstaculiza la transformación de  $\text{TiO}_2$  amorfo a anatasa [12]. Otra posible razón es que un aumento del compuesto dopante induce un número excesivo de defectos cristalinos, los cuales actúan como centros de recombinación electrón-hueco, perjudicando así la actividad fotocatalítica [13]. Por ende, la muestra escogida para las pruebas posteriores fue la de 10% de urea, y esta misma concentración se utilizó para las muestras preparadas con  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  y para los experimentos de generación de  $\text{H}_2$ .



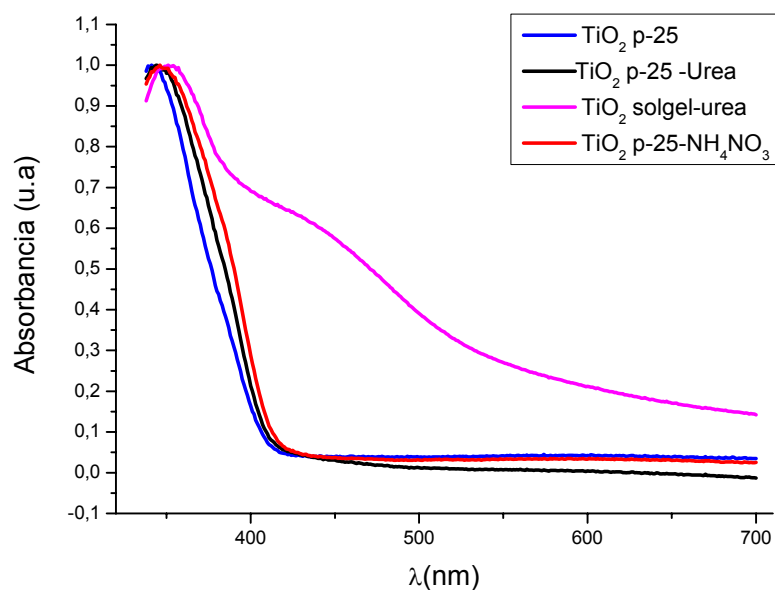
**Figura 1.** Evolución de la concentración de ácido oxálico en función del tiempo, bajo irradiación con luz visible, cuando se uso el  $\text{TiO}_2\text{-N}$  preparado por el método sol-gel. Contenido teórico de N para cada muestra fue de 0.46, 4.6, 9.2 y 18.4%.  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]=24 \text{ mg L}^{-1}(10^{-3} \text{ M})$ ;  $\text{pH}=3$ .

Igualmente se escogió el catalizador de  $\text{TiO}_2$ -p25 con una relación  $\text{TiO}_2$ :urea (1:2), ya que mostró una mejor eficiencia en la mineralización del ácido oxálico, tal y como se muestra en la figura 2.



**Figura 2.** Cinética de degradación de ácido oxálico (ppm) para las muestras de  $\text{TiO}_2$ -p25-N(urea) bajo irradiación con luz visible.  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]=25 \text{ mg L}^{-1} (10^{-3} \text{ M})$  pH=3.

Como parte de la caracterización de los catalizadores se obtuvieron los espectros de reflectancia difusa UV-visible. La figura 3 muestra los espectros correspondientes al  $\text{TiO}_2$ -p25 y a las muestras de  $\text{TiO}_2$ -N sintetizadas, donde se puede apreciar que todos exhiben, con ligeras diferencias, una banda alrededor de los 345nm. Además, presentan una tenue coloración amarilla [14], que se intensifica para el material  $\text{TiO}_2$ -N(urea) sol-gel, lo cual es indicativo de absorción en el visible.

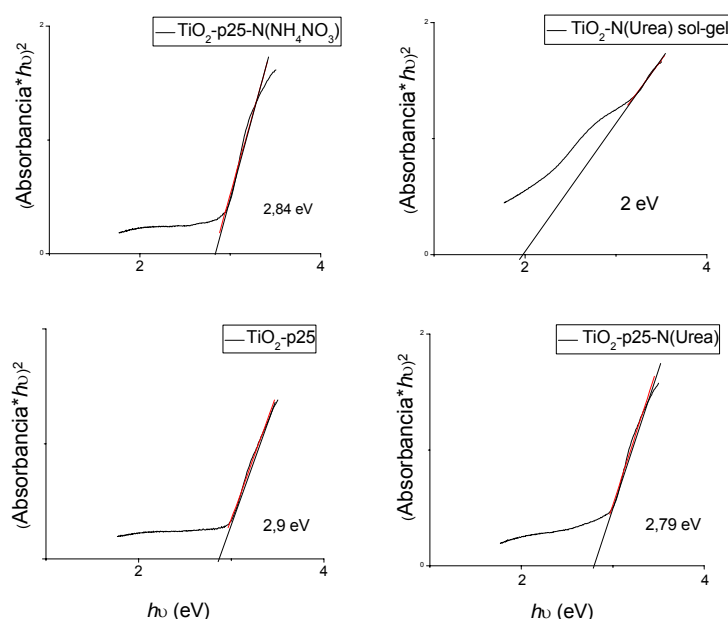


**Figura 3.** Espectros de absorbancia correspondientes a los fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2$  dopados y al  $\text{TiO}_2$ -p25.

Considerando estos espectros, y suponiendo transiciones indirectas se estimaron los valores de energía de banda prohibida a partir de la ecuación [15]:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} = A_i(h\nu - E_g) \quad (1)$$

En esta ecuación,  $h\nu$  es la energía del fotón,  $A_i$  es un parámetro independiente de la energía del fotón para las transiciones respectivas y  $E_g$  es la energía del ancho de banda prohibida [16]. Los valores estimados del ancho de banda prohibida se obtuvieron por extrapolación de una región estrecha aparentemente lineal, cuando  $\alpha$  se hace cero,  $E_g = h\nu$ . Estos valores son mostrados en la figura 4. Los resultados revelan valores más bajos de energía del ancho de banda prohibida para todos los catalizadores  $\text{TiO}_2$ -N cuando son comparados con el  $\text{TiO}_2$ -p25 sin dopar.



**Figura 4.** Relación  $(\text{Absorbancia} \cdot h\nu)^{1/2}$  vs  $h\nu$  para cada uno de los fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  y para  $\text{TiO}_2\text{-p25}$ .

La presencia de nitrógeno en las muestras se evidenció con los resultados de análisis elemental que se muestran en la tabla 1. En la muestra sol-gel se presenta una mayor cantidad de nitrógeno (0,2%) comparado con las muestras del  $\text{TiO}_2\text{-p25-N}$  (entre 0,02-0,08%). Sin embargo, después de los experimentos de reutilización se observa una disminución en el porcentaje de nitrógeno para cada muestra de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  con respecto al valor inicial, sobre todo en las muestras de  $\text{TiO}_2\text{-p25-N}$ , para las cuales se observa una pérdida total. Además, al analizar las aguas de reacción por medio de cromatografía iónica se comprobó la presencia de nitrógeno en forma de amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) después de cada experimento, tanto para las muestras preparadas por el método sol-gel como para el  $\text{TiO}_2\text{-p25}$ , observándose una mayor pérdida entre las primeras degradaciones. Al mismo tiempo esto podría explicar la disminución en la eficiencia de los catalizadores después de cada proceso (tabla 2).

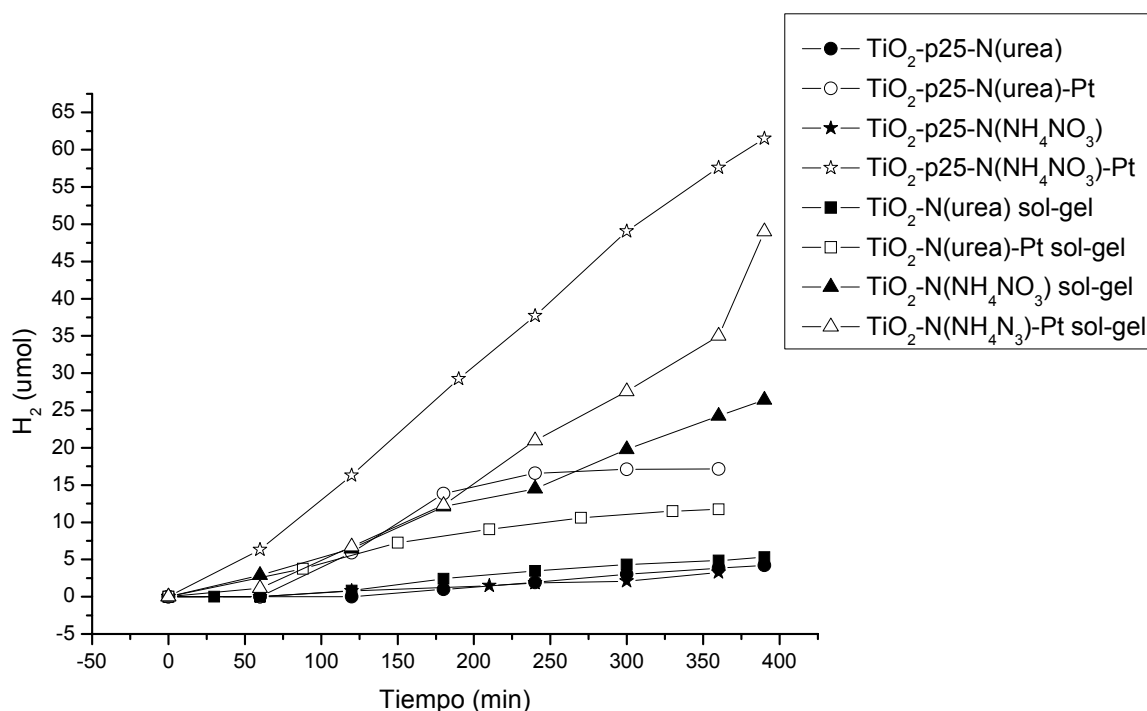
Muestra	%N (Catalizador sin utilizar)	%N (Catalizador después de los experimentos de reutilización)
TiO <sub>2</sub> -N(urea) sol-gel	0,20	0,12
TiO <sub>2</sub> -N(NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> ) sol-gel	-	0,07
TiO <sub>2</sub> -p25-N(urea)	0,08	0,0
TiO <sub>2</sub> -p25-N(NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> )	0,02	0,0

**Tabla 1.** Valores del porcentaje de nitrógeno para los fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub>-N dopados.

Muestra	Número de experimento	C(2 horas)/C <sub>0</sub>	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]/mg L <sup>-1</sup>
TiO <sub>2</sub> -p25-N(urea)	1	0,79	-
	2	0,86	-
	3	0,87	-
	4	0,88	-
TiO <sub>2</sub> -p25-N(NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> )	1	0,82	1.05
	2	0,84	0.41
	3	0,89	1.64
	4	0,85	1.20
TiO <sub>2</sub> -N(urea) sol-gel	1	0,70	0.34
	2	0,95	0.70
	3	0,94	0.65
	4	0,92	-
TiO <sub>2</sub> -N(NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> ) sol-gel	1	0,89	0,59
	2	0,94	3,07
	3	0,95	5,75
	4	0,95	-

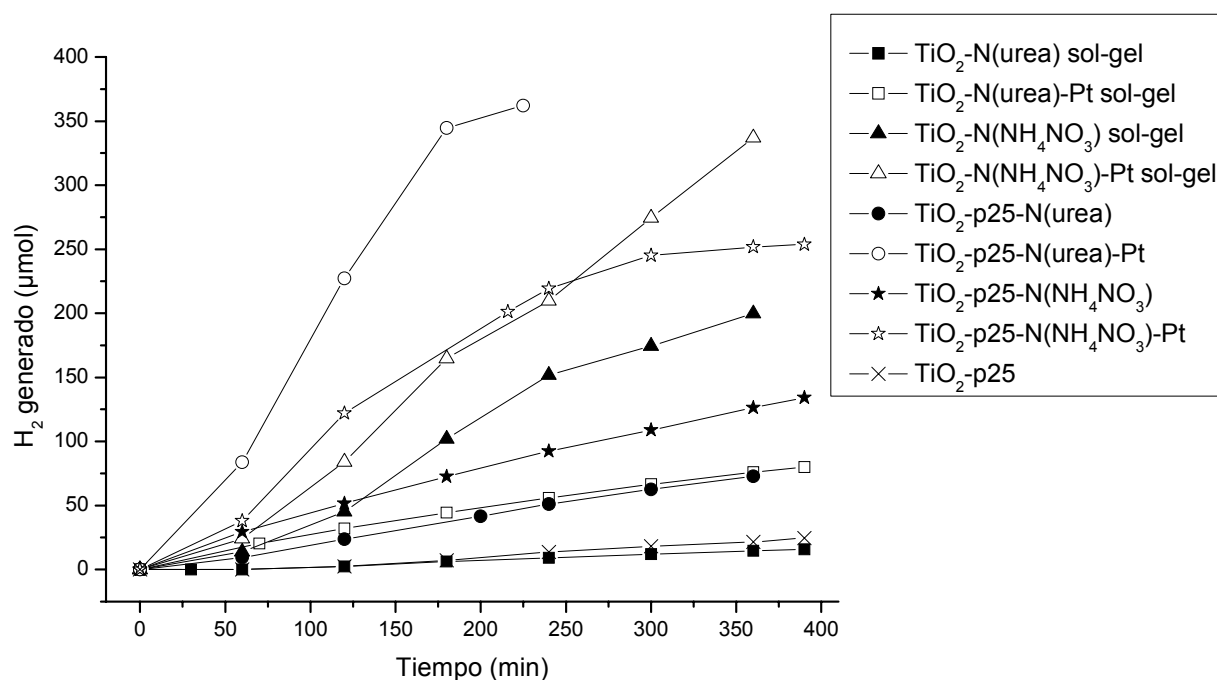
**Tabla 2.** Actividad de los catalizadores de TiO<sub>2</sub>-N sin platinizar en los experimentos de reutilización bajo irradiación con luz visible, y presencia de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en la solución de ácido oxálico 10<sup>-3</sup>M, después de cada reacción. La relación C(2 horas)/C<sub>0</sub> es la relación entre el COT detectado en la solución después de dos horas de irradiación y el COT inicial.

Seguidamente, se iniciaron las pruebas de generación de  $H_2$  con cada uno de los fotocatalizadores, con luz visible y con luz ultravioleta. En la figura 5 se resume la evolución de  $H_2$  a partir de la descomposición de ácido fórmico ( $10^{-3}M$ ) bajo irradiación con luz visible, donde se puede observar que la mayor producción de  $H_2$  se da con las muestras cargadas con Pt en la superficie del  $TiO_2$  y dopadas con  $NH_4NO_3$ , tanto para la muestra obtenida por el método sol-gel (49,0  $\mu mol$  en 390 min) como para el  $TiO_2$ -p25 (61,5  $\mu mol$  en 390 min) Esto se debe a que el platino actúa como captador de electrones, lo que favorece la separación de cargas, ayudando así a disminuir la rápida recombinación de los pares electrón-hueco [17]. Adicionalmente, el dopaje con nitrógeno en el  $TiO_2$  reduce el valor de energía de banda prohibida obteniendo una fotorespuesta significativa con luz visible [18]. Además, se evidencia una dependencia con el compuesto usado como fuente de nitrógeno [19]; puesto que inclusive con el  $TiO_2$ -N- $(NH_4NO_3)$  sol-gel sin platinizar se detectaron 26,4  $\mu mol$  de  $H_2$  después de 360 min, mientras que con el  $TiO_2$ -p25-N(urea) platinizado se detectaron 17,1  $\mu mol$  en este mismo periodo de tiempo.



**Figura 5.** Generación de  $H_2$  en función del tiempo de reacción, para los fotocatalizadores  $TiO_2$ -N y  $TiO_2$ -N-Pt bajo irradiación con luz visible. 1 gramo de muestra fue puesta en 500 mL de una solución acuosa de ácido fórmico  $10^{-3}M$  a pH= 3,62.

Un comportamiento similar se presentó en las pruebas con los fotocatalizadores platinizados cuando se irradiaron con luz ultravioleta (figura 6), aunque esta vez los valores de  $H_2$  encontrados fueron mucho más altos. Esto concuerda claramente con el espectro de absorción del catalizador dopado, que tiene una banda de absorción de luz visible pequeña si se compara con la gran banda de absorción de luz UV que tiene el  $TiO_2$ . En consecuencia, con la muestra de  $TiO_2-N(NH_4NO_3)-Pt$  obtenida por el método sol-gel se produjeron 337  $\mu mol$  de  $H_2$  en 360 min y contrariamente a los resultados anteriores, la mayor cantidad de  $H_2$  se detectó con el fotocatalizador  $TiO_2-p25-N(urea)-Pt$ , originando 362  $\mu mol$  en tan solo 225 min. De todos modos, cuando se utilizó solo el catalizador  $TiO_2-p25$ , se generó una baja cantidad de hidrógeno, unos 24,5  $\mu mol$  en 390 min, mientras que con el  $TiO_2-p25-N(NH_4NO_3)$  se obtuvo 126,4  $\mu mol$  en 360 min y 199,8  $\mu mol$  para el  $TiO_2-N(NH_4NO_3)$  sol-gel en este mismo tiempo. En base a esto, se puede descartar algún efecto negativo del nitrógeno sobre el  $TiO_2$  frente a la absorción de rayos UV, por el contrario se evidencia una mejora de este fotocatalizador con el dopaje.

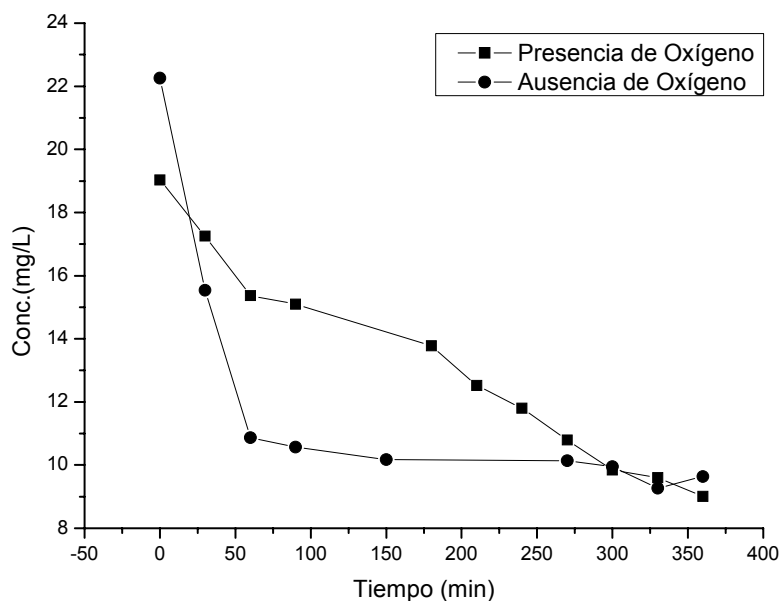


**Figura 6.** Generación de  $H_2$  en función del tiempo de reacción, para los fotocatalizadores  $TiO_2-p25$ ,  $TiO_2-N$  y  $TiO_2-N-Pt$ , bajo irradiación con luz ultravioleta. 1 gramo de muestra fue puesta en 500 mL de una solución acuosa de ácido fórmico  $10^{-3}M$  a  $pH= 3,62$ .

Otro punto importante a tener en cuenta mientras se produce  $H_2$ , es la eliminación de materia orgánica acuosa en el mismo proceso. Por esta razón se evaluó la mineralización de ácido fórmico  $10^{-3} M$  en presencia y ausencia de oxígeno utilizando



como fotocatalizador  $\text{TiO}_2\text{-p25-N}(\text{NH}_4\text{NO}_3)\text{-Pt}$  irradiado con luz visible. Como se muestra en la figura 7, no se observaron diferencias notables en los valores residuales de COT, después de 360 minutos en presencia de oxígeno se eliminaron 10 mg/L, y en ausencia de este 12,6 mg/L. Esto significa que la necesidad de una atmosfera libre de oxígeno para la producción de  $\text{H}_2$  no es un inconveniente notable para la eliminación de contaminantes.



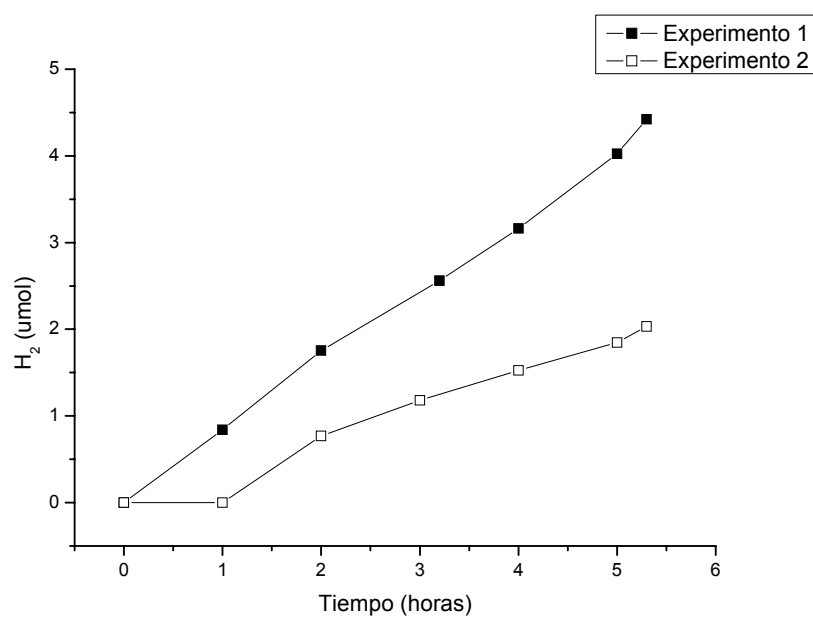
**Figura 7.** Mineralización de una solución de ácido fórmico ( $10^{-3}\text{M}$ ) en presencia de oxígeno y en ausencia de este, mientras se producía hidrógeno utilizando  $\text{TiO}_2\text{-p25-N}(\text{NH}_4\text{NO}_3)\text{-Pt}$  irradiado con luz visible.

Los resultados experimentales de las mediciones actinométricas fueron:  $9.2 \cdot 10^{-7}$  Einstein  $\text{s}^{-1}$  (luz ultravioleta) y  $2.6 \cdot 10^{-6}$  Einstein  $\text{s}^{-1}$  (luz visible). Usando estos valores y los datos provenientes de las cinéticas de producción de  $\text{H}_2$  se evaluó la eficiencia fotónica de los diferentes sistemas examinados, teniendo en cuenta las cifras más prominentes, que corresponden al catalizador  $\text{TiO}_2\text{-p25-N(urea)-Pt}$  a los 120 min de irradiación con luz UVA (la pendiente de la curva correspondiente en la figura 6 da un resultado de  $2,39 \text{ mol H}_2 \text{ min}^{-1}$ ), y al catalizador  $\text{TiO}_2\text{-p25-N}(\text{NH}_4\text{NO}_3)\text{-Pt}$  a los 300 min de irradiación con luz visible (la pendiente de la curva correspondiente a la figura 5 da una cifra de  $0,189 \text{ mol H}_2 \text{ min}^{-1}$ ). En consecuencia, la eficiencia fotónica se calculó como la razón entre los moles de  $\text{H}_2$  producidos en un intervalo de tiempo y el número de Einsteins que entraron en el reactor, (aplicandose un factor de dos ya que para generar una molécula de  $\text{H}_2$  son necesarios dos fotones). Los valores obtenidos

fueron: 0,087 (8,7%) y 0.0024 (0.24%) para los experimentos con luz UVA y luz visible, respectivamente. Estos resultados son modestos (bajo irradiación UVA), o claramente deficientes (bajo irradiación de luz visible), a pesar de que los valores tomados fueron los más eficientes de todos los experimentos.

También se valoró la eficiencia energética teniendo en cuenta la relación entre la energía química producida en forma de  $H_2$  y la energía electromagnética consumida en forma de fotones. La energía química almacenada en el  $H_2$  coincide con la energía liberada durante su combustión, ( $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ ) que corresponde a 285,8 kJ mol<sup>-1</sup>. La energía que entra en el reactor en forma de luz se halló mediante la distribución del número total de fotones obtenidos de la actinometría y, en base a los espectros de emisión de las lámparas, se hizo la asignación de la energía cuántica correspondiente a pequeños intervalos de longitud de onda. Dando como resultado, 0,29 J s<sup>-1</sup> y 0,6 J s<sup>-1</sup> para los sistemas experimentales de UVA y visible, respectivamente. Por tanto, la eficiencia energética calculada para las mejores condiciones experimentales (los mismos dos experimentos y tiempos elegidos anteriormente), fueron: 0.039 (3,9%) bajo irradiación con UVA y 0.0015 (0.15%) bajo irradiación con luz visible. Una vez más, estas eficiencias, especialmente la obtenida bajo irradiación visible, son pobres y claramente por debajo de los rendimientos reportados para otras tecnologías de producción de  $H_2$  [20,21].

Finalmente, se comprobó la existencia de desactivación del catalizador cuando este se utilizaba para generar hidrógeno; así pues, se realizó un experimento utilizando TiO<sub>2</sub>-p25-N(urea) en una solución de ácido oxálico 10<sup>-3</sup>M bajo irradiación visible. Posteriormente, se recuperó el catalizador, se secó y se repitió el mismo experimento. Los resultados de estos experimentos se muestran en la figura 9, donde se observa una clara disminución de la actividad de producción de  $H_2$  con cada reutilización. En el primer experimento, después de 330 minutos de irradiación se produjo un total de 4,42 μmol de  $H_2$ , mientras que en el segundo experimento se obtuvo solamente 2,03 μmol de  $H_2$ . Efectivamente, como se mostró en los experimentos anteriores de oxidación del ácido oxálico, la reutilización del catalizador genera una pérdida de su actividad.



**Figura 8.** Generación de  $H_2$  en función del tiempo de reacción, para el fotocatalizador  $TiO_2$ -p25-N(urea) bajo irradiación con luz visible. 1 gramo de muestra fue utilizada con 500mL de una solución acuosa de ácido oxálico al  $10^{-3}M$  a  $pH= 3,62$ .

#### 4. CONCLUSIONES

- Se estudió la cantidad adecuada de dopante necesaria para conseguir una actividad máxima en el visible, encontrándose que un aumento por encima del 4,6% (teórico) de nitrógeno afecta negativamente la mineralización del ácido oxálico. Al mismo tiempo no se obtuvieron diferencias notables en la actividad de los catalizadores obtenidos por el método sol-gel, o por modificación de un  $\text{TiO}_2$  comercial.
- De acuerdo con los análisis de los espectros de absorción de reflectancia difusa para cada uno de los fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2\text{-N}$ , se hallaron valores del ancho de banda de energía prohibida entre 2,8 y 2 eV.
- Se comprobó la existencia de desactivación de todos los fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  después de cada experimento de oxidación del ácido oxálico, en presencia de oxígeno, y en ausencia de este, mientras se generaba hidrógeno. La disminución de actividad tras cada reutilización podría estar relacionada con la pérdida de nitrógeno en forma de  $\text{NH}_4^+$ . Este catión fue detectado en la solución después de cada reacción.
- Se logró producir hidrógeno a partir de una solución acuosa de ácido fórmico mediante la irradiación de muestras de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  con luz visible. Aunque las eficiencias fotónicas y la eficiencia energética son notoriamente bajas (<1%), se consiguieron valores superiores cuando el sistema se irradió con luz ultravioleta: 8.7% (eficiencias fónicas) y 3.9% (eficiencia energética).
- El platino en la superficie de  $\text{TiO}_2$  mejora notablemente la producción de hidrógeno. Sin embargo en las muestras sol-gel no se observa un gran incremento de la actividad después de la platinización cuando se comparan con las muestras de  $\text{TiO}_2\text{-p25}$  platinizadas. Esto podría deberse a que, después de la platinización, éstas últimas presentan un color grisáceo uniforme, que indica una cantidad notable de platino en la superficie y por tanto, una alta actividad, mientras que las muestras de sol-gel platinizadas presentan un color mucho más claro (prácticamente amarillo).

- La fuente de nitrógeno empleada como dopante tiene una influencia sobre la actividad de las muestras de  $\text{TiO}_2\text{-N}$ , notándose un mejor desempeño cuando se usa  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .
- El dopaje con nitrógeno no mostró un efecto perjudicial sobre la actividad del catalizador bajo irradiación ultravioleta. Por el contrario, en algunos casos se evidenció un aumento en la producción de hidrógeno.
- La degradación de contaminantes orgánicos se llevo a cabo simultáneamente a la generación de hidrógeno de una forma eficaz.
- El fotocatalizador  $\text{TiO}_2\text{-(p25)-N(NH}_4\text{NO}_3)$  platinizado presento la mayor producción de hidrógeno con un valor de  $34,2 \mu\text{m/L}$  después de 390 min bajo irradiación con luz visible.

## 5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 
- [1] R.A. Grimes, O. K. Varghese, S. Ranjan. Light, water, hydrogen: The solar generation of Hydrogen by water photoelectrolysis. Editorial Springer (2008); p.10.
- [2] R.A. Grimes, O. K. Varghese, S. Ranjan. Light, water, hydrogen: The solar generation of Hydrogen by water photoelectrolysis. Editorial Springer (2008); p.13.
- [3] H.J. Choi, M. Kang. Hydrogen production from methanol/water decomposition in a liquid photosystem using the anatase structure of Cu loaded TiO<sub>2</sub>. International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) p.3841.
- [4] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima. TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A historical overview and future prospects. Japanese Journal of Applied Physics Vol. 44, No. 12 (2005); 8269.
- [5] K. Nishijima, B. Ohtani, X. Yan, T. Kamai, T. Chiyoya, T. Tsubota, N. Murakami, T. Ohno. Incident light dependence for photocatalytic degradation of acetaldehyde and acetic acid on S-doped and N-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts. Chemical Physics 339 (2007); p.64-65.
- [6] J. Ananpattarachai, P. Kajitvichyanukul, S. Seraphin. Visible light absorption ability and photocatalytic oxidation activity of various interstitial N-doped TiO<sub>2</sub> prepared from different nitrogen dopants. Journal of Hazardous Materials 168 (2009); p. 253–261.
- [7] T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Suzuki, S. Moribe, S. Tero-Kubota. Visible-light-induced photocatalytic oxidation of carboxylic acids and aldehydes over N-doped TiO<sub>2</sub> loaded with Fe, Cu or Pt. Applied Catalysis B: Environmental 83 (2008); p.56–62.
- [8] N. Stratakis, V. Bekiaris, D.I. Kondarides, P. Lianos. Hydrogen production by photocatalytic alcohol reforming employing highly efficient nanocrystalline titania films. Applied Catalysis B: Environmental 77 (2007); p.184–189.
- [9] Patsoura, D.I.Kondarides, X.E.Verykios, Applied Catalysis B 64 (2006); p.171.

- 
- [10] M. Bowker, D. James, P. Stone, R. Bennett, N. Perkins, L. Millard, J. Greaves, A. Dickinson, *Journal of Catalysis*. 217 (2003); p.427.
- [11] T. Sreethawong, S. Laehsatee, S. Chavadej, Use of Pt/N-doped mesoporous-assembled nanocrystalline TiO<sub>2</sub> for photocatalytic H<sub>2</sub> production under visible light irradiation. *Catalysis Communications* 10 (2009); p.538–543.
- [12] L.H. Huang, C. Sun, Y.L. Liu. Pt/N-codoped TiO<sub>2</sub> nanotubes and its photocatalytic activity under visible light. *Applied Surface Science* 253 (2007); p.7034.
- [13] L.H. Huang, C. Sun, Y.L. Liu. Pt/N-codoped TiO<sub>2</sub> nanotubes and its photocatalytic activity under visible light. *Applied Surface Science* 253 (2007); p.7034.
- [14] J.M. Hernández , L.A. García, B.H. Zeifert. Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de N-TiO<sub>2</sub> – Anatasa. *Superficies y Vacío* 21(4) (2008); p.4.
- [15] A.B. Murphy. Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91 (2007); p.1334.
- [16] J.I. Pankove. *Optical Processes in Semiconductors*. (Dover publications, inc, 1971), p. 37-42.
- [17] L.H. Huang, C. Sun, Y.L. Liu. Pt/N-codoped TiO<sub>2</sub> nanotubes and its photocatalytic activity under visible light. *Applied Surface Science* 253 (2007); p.7035.
- [18] J. Ananpattarachai, P. Kajitvichyanukul, S. Seraphin. Visible light absorption ability and photocatalytic oxidation activity of various interstitial N-doped TiO<sub>2</sub> prepared from different nitrogen dopants. *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009); p.258.
- [19] J. Ananpattarachai, P. Kajitvichyanukul, S. Seraphin. Visible light absorption ability and photocatalytic oxidation activity of various interstitial N-doped TiO<sub>2</sub> prepared from different nitrogen dopants. *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009); p.254.
- [20] J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang, *Catalysis Today* 139 (2009); p.244-260.

---

[21] D.B. Levin, R. Chahine, International Journal of Hydrogen Energy. 35 (2010); p.4962-4969.