

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Catalizadores multicomponente basados en TiO₂-Pt para
foto-producción de hidrógeno**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Irene Barba Nieto

Directores

Anna Elzbieta Kubacka
Marcos Fernández García

Madrid

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Catalizadores multicomponente basados en $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ para
foto-producción de hidrógeno**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTORA

PRESENTADA POR

Irene Barba Nieto

Directores

Anna Elzbieta Kubacka
Marcos Fernández García

Madrid, 2022

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Programa de Química Avanzada



TESIS DOCTORAL

**Catalizadores multicomponente basados en $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ para
foto-producción de hidrógeno**

Memoria para optar al grado de doctora presentada por

Irene Barba Nieto

Directores

Anna Elzbieta Kubacka

Marcos Fernández García



Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC)

Madrid, 2022

A mis padres, hermano y a Javi

Agradecimientos

Quiero expresar mis más sinceros agradecimientos a todas las personas involucradas directa e indirectamente en esta tesis doctoral, la cual no solo ha supuesto un enriquecimiento científico, sino también personal.

En primer lugar, quiero agradecer a mis directores de tesis, la Dra. Anna Kubacka y el Prof. Marcos Fernández García por haberme dado la oportunidad de unirme a su grupo de investigación. Agradecerles también, el tiempo que me han dedicado estos años, su confianza y paciencia. Gracias por transmitirme vuestros conocimientos y consejos y por ser un ejemplo de pasión por la ciencia. A los dos, gracias de corazón.

Quiero agradecer al Prof. Francisco Ortega Gómez por aceptar ser tutor de esta tesis doctoral y por su disponibilidad siempre que le he necesitado.

Gracias al Ministerio de Economía y Competitividad por la concesión de un contrato FPI para la formación de doctores (BES-2017-080069) asociado al proyecto ENE2016-77798-C4-1-R, que ha permitido la realización de esta tesis. Asimismo, gracias por la ayuda recibida para realizar la estancia que tuve la oportunidad de llevar a cabo en Nueva York, EE.UU.

También agradecer al Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC por proporcionarme las infraestructuras necesarias para llevar a cabo esta tesis. Gracias al personal de la Unidad de Apoyo, mantenimiento y almacén por su trabajo, ya que el mismo ha contribuido al desarrollo de esta tesis.

Al Prof. José Rodríguez, por darme la oportunidad de realizar la estancia en su grupo de investigación en Brookhaven National Laboratory. Gracias por todo su apoyo, disponibilidad y amabilidad. Asimismo, me gustaría agradecer a todo su equipo, especialmente al Dr. Sanjaya Senanayake, Luis, Iván e Iria por toda su ayuda brindada.

Gracias también a los miembros del tribunal, por su disposición e interés en participar en la evaluación de esta tesis.

También me gustaría expresar mi agradecimiento a todas las personas que he conocido durante estos años en el ICP. A Kostas que fue la primera persona con la que comencé a trabajar en el laboratorio. A Mario por los buenos momentos que me hizo pasar en el ESRF. A mis compañeros Nati, Rocío y Pablo por todas las risas y aventuras vividas. A María por ser una de las mejores personas que he conocido, por escucharme, ayudarme y por su apoyo incondicional. Agradecerle los momentos y risas compartidas, y en definitiva, su amistad. Me gustaría dar las gracias a Sergio por su gran sentido del humor, por saber siempre sacar una sonrisa con sus bromas, su apoyo y por todo lo que he aprendido de él. A Cris, Dalia, Álvaro y a Elena por compartir conmigo esta experiencia, agradecerles los buenos momentos, vuestra disposición siempre para ayudarme en todo lo posible y por supuesto gracias por haberme permitido disfrutar de vosotros. A Jorge por transmitirme su alegría, actitud positiva, por los momentos de risas y su ayuda a pesar de estar lejos. Igualmente gracias a Marta, Gofu, Laura, Álvaro, Isa, Dmitry, Ana, Diana, Asun, Ramón, Daniela, Patri, Loles, Noelia, Txus, Ricardo, Irene y Carlos por haber formado parte de esta aventura.

Por supuesto, agradecer a mi inseparable amiga durante los años de carrera y máster, Eli, que ha sido también una vez más compañera de tesis. Gracias por todo, por dejarme disfrutar de ti, por tu forma de ser, por todo lo que me has enseñado, por tu ayuda, por todas las cenas, salidas, fiestas, exámenes y por mantener nuestra amistad aunque pase el tiempo y las circunstancias cambien. A Imanol gracias por estar siempre pendiente, por sacar siempre un rato para vernos, por tu alegría, por los momentos de risa, las salidas y por tu amistad. Y a Mónica, Alex y Borja por todas las risas y los momentos compartidos durante estos años.

A Javi por toda la ayuda que me brindó durante el TFG, por todo lo que me enseñó y me enseña a día de hoy, por sus consejos, su tiempo, por su simpatía y buena predisposición. A Rocío gracias por acordarte de mí cuando llevamos días sin vernos, por ser siempre tan accesible, por nuestras charlas mañaneras, confidencias y risas.

También quiero agradecer a Pedro y Rebeca, por su apoyo y consejos entre cervezas y cenas, y porque he aprendido mucho de vosotros tanto de la vida como del trabajo.

A María y Miguel darles las gracias por todos los años que hemos compartido, porque poco a poco nos hemos ido haciendo mayores juntos, por estar siempre ahí, por las cenas, fiestas, vacaciones y un sinfín de momentos que hemos vivido.

Por último, quiero expresar mi más profunda gratitud hacia las personas más importantes de mi vida, mi familia. Gracias a mis padres, porque gracias a ellos he llegado a ser la persona que hoy soy, por estar siempre ahí, por escucharme, ayudarme, aconsejarme y por ser un ejemplo a seguir. A mi hermano Álvaro, gracias por apoyarme siempre, por tu constante disposición a ayudarme en cualquier circunstancia. Por ser un modelo a seguir transmitiéndome tus ganas de superarte cada día y dar lo mejor de ti. Finalmente, a Javi, mi compañero de vida, gracias por tu apoyo incondicional, compañía, tus ánimos y por confiar siempre en mí. Gracias por formar parte de mi vida, por tu paciencia, por todo lo que haces por mí y sobre todo, gracias por hacerme feliz.

A todos: ¡MUCHAS GRACIAS!



Índice

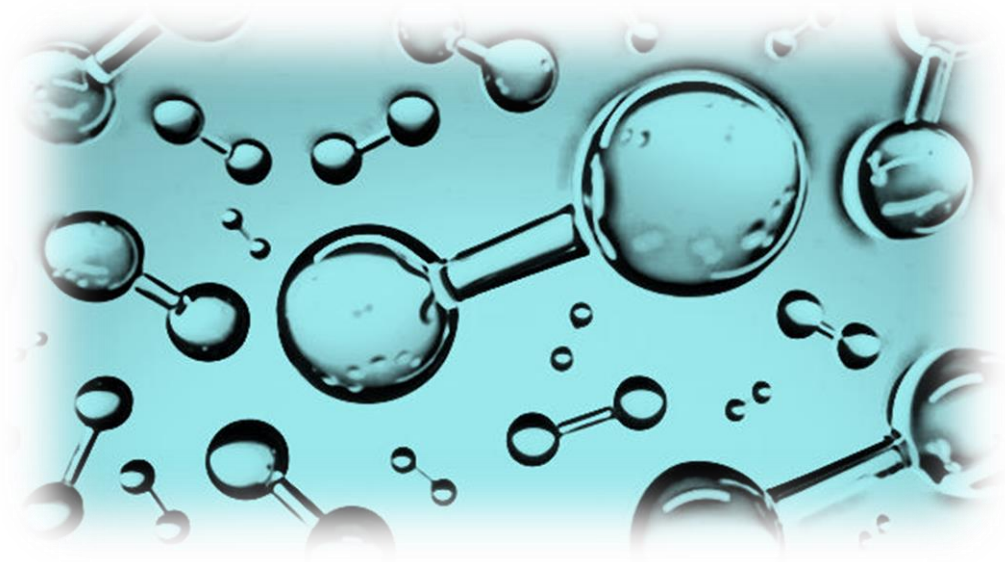
Resumen y Abstract	1
Resumen.....	3
Abstract	5
Capítulo 1. Introducción	7
1.1 Panorama energético actual	9
1.2 El hidrógeno	13
1.3 Métodos de obtención de hidrógeno	15
1.4 Fotocatálisis	18
1.5 Fotocatalizadores semiconductores	19
1.6 Dióxido de Titanio	26
1.7 Estrategias para mejorar la actividad del TiO₂	28
1.7.1 Modificaciones estructurales del TiO ₂	28
1.7.2 Modificación superficial mediante la adición de nanopartículas metálicas.....	32
1.7.3 Sistemas compuestos	34
1.8 Enfoque de la tesis doctoral.....	38
1.9 Bibliografía.....	39
Capítulo 2. Objetivos.....	53
Capítulo 3. Materiales, metodología experimental y técnicas de caracterización	57
3.1 Materiales empleados.....	59
3.2 Síntesis de catalizadores	60

3.2.1 Microemulsión	61
3.2.2 Síntesis hidrotermal	63
3.2.3 Reducción química	65
3.3 Técnicas de caracterización fisicoquímicas	67
3.3.1 Análisis químico elemental	68
3.3.2 Análisis estructural	70
3.3.3 Análisis superficial	73
3.3.4 Análisis morfológico	78
3.3.5 Análisis textural	81
3.3.6 Análisis de propiedades ópticas	83
3.3.7 Análisis de especies radicalarias	87
3.4 Medidas de actividad catalítica	89
3.4.1 Unidad de gases	89
3.4.2 Fotoreactor de fase líquida	90
3.4.3 Sistema analítico	91
3.4.4 Procedimiento experimental	91
3.4.5 Diseño de experimentos	92
3.5 Modelado matemático de eficiencias fotocatalíticas y diseño de experimentos	94
3.5.1 Eficiencia cuántica	94
3.5.2 Eficiencia cuántica aparente	95
3.5.3 Cálculo de la velocidad volumétrica de absorción de fotones.....	96
3.6 Bibliografía	100
Chapter 4. Results	107
4.1 Promoting H ₂ photoproduction of TiO ₂ -based materials by surface decoration with Pt nanoparticles and SnS ₂ nanoplatelets	109

4.2 Boosting Pt/TiO ₂ hydrogen photoproduction through Zr doping of the anatase structure: A spectroscopic and mechanistic study	143
4.3 Shepherding reaction intermediates to optimize H ₂ yield using composite-doped TiO ₂ -based photocatalysts	181
Capítulo 5. Discusión integradora	213
Chapter 6. Conclusions	229



Resumen



Abstract

Resumen

1.1 Resumen. Catalizadores multicomponente basados en TiO_2 -Pt para foto-producción de hidrógeno

El sistema energético actual basado fundamentalmente en la explotación de combustibles fósiles presenta grandes problemas de sostenibilidad, así como un gran impacto medioambiental. Por ello, cada vez es más necesario llevar a cabo una transición hacia un sistema basado en energías renovables. Bajo este escenario, la utilización de hidrógeno como vector energético se presenta como una alternativa muy prometedora en base a su sostenibilidad y escaso impacto medioambiental. Dentro de los procesos empleados para producir hidrógeno, destaca la fotocatalisis, donde se produce la disociación de la molécula de agua (en presencia o no de agentes de sacrificio) empleando un catalizador y luz solar. A pesar de que éste presenta gran interés por emplear dos recursos muy abundantes en la naturaleza (agua y energía solar), la eficiencia del mismo hasta el momento es limitada y no permite su aplicación a nivel industrial. Los catalizadores utilizados en este proceso son semiconductores, entre los más estudiados se encuentran los óxidos metálicos, sulfuros metálicos y nitruros metálicos. Con el objetivo de aumentar la eficacia de fotoproducción de hidrógeno, se han aplicado diversas estrategias para mejorar dichos semiconductores, destacando entre ellas las modificaciones estructurales, superficiales o la formación de sistemas compuestos, entre otras.

En este contexto, el objetivo principal de este trabajo de investigación es el diseño de nuevos sistemas fotocatalíticos basados en TiO_2 , capaces de generar hidrógeno con una eficiencia cuántica cercana o superior al 10 % en el rango UV-vis de la radiación solar. La memoria de la presente Tesis Doctoral, se organiza en seis capítulos; **el primero** de ellos comienza con una revisión del estado del arte de las vías de producción de hidrógeno y se contextualiza con el empleo de la fotocatalisis como proceso de gran interés para la generación del mismo. El **segundo capítulo** expone los objetivos establecidos en este trabajo. En el **tercer capítulo** se precisan los materiales y la metodología experimental empleados para la síntesis de los

catalizadores, así como el procedimiento y los fundamentos teóricos de cada una de las técnicas de caracterización físico-química y funcional aplicadas. El **capítulo cuarto** constituye el bloque de los resultados, el cual está compuesto por tres artículos donde se estudian tres tipos de catalizadores (compuestos, dopados y dopados - compuestos). Seguidamente el **quinto capítulo** realiza una discusión conjunta de los sistemas desarrollados haciendo hincapié en sus estructuras, las actividades catalíticas mostradas, así como los mecanismos de reacción. Finalmente, el **sexto capítulo** resume las conclusiones más relevantes de este trabajo.

Los métodos de síntesis empleados en la Tesis Doctoral han sido la microemulsión inversa para obtener el TiO_2 puro y dopado. La síntesis hidrotérmica para la formación de compuestos óxido-sulfuro y, finalmente, la reducción química para depositar elementos metálicos en la superficie del catalizador. Todos ellos han demostrado ser procesos muy eficaces en la formación de sistemas fotocatalíticos activos. A través de ellos, se han obtenido diferentes tipos de catalizadores con alta actividad en la fotoproducción de hidrógeno. En primer lugar, se han estudiado los sistemas óxido – sulfuro, donde se ha analizado la influencia de la interfase entre el óxido, el metal noble y el sulfuro, sobre la actividad catalítica de los sistemas. En segundo lugar, se ha confirmado que el dopado con Zr mediante microemulsión inversa es un buen método para incrementar la actividad del TiO_2 en la producción de hidrógeno. Por último, la combinación de ambas estrategias (dopado y formación de sistemas compuestos), ha resultado en la obtención de fotocatalizadores más activos que los anteriormente mencionados. En todos los casos se ha tratado de relacionar la actividad catalítica con los efectos ejercidos por cada componente del catalizador en el proceso estudiado y, particularmente, con el mecanismo de reacción. Asimismo, se ha demostrado que una baja concentración tanto de Zr como de SnS_2 presentes en el TiO_2 no modifican su estructura, pero sí conducen a una mayor fotoproducción de hidrógeno debido al efecto combinado de ambos.

Aunque todavía queda mucho camino por recorrer en cuanto al desarrollo de vías alternativas para la sustitución de los combustibles fósiles por hidrógeno como vector energético, esta Tesis Doctoral aporta nuevos fotocatalizadores con alta actividad en

la producción de hidrógeno. Asimismo, contribuye a la determinación de los mecanismos de reacción de los distintos sistemas en función de su composición.

1.2 Abstract. TiO₂-Pt based multicomponent catalysts for hydrogen photoproduction

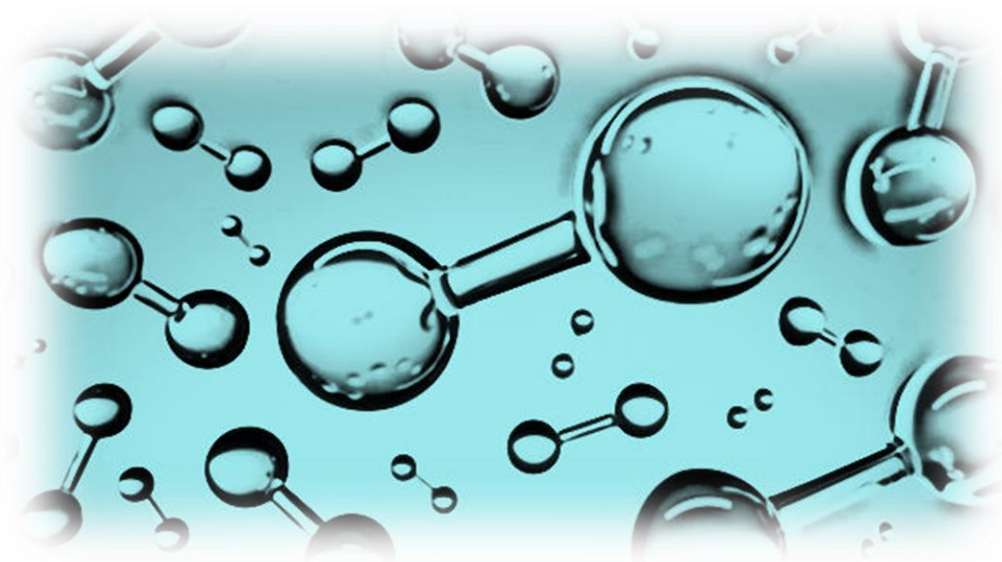
The current energy system, based mainly on the exploitation of fossil fuels, presents significant sustainability problems, as well as a major environmental impact. Therefore, a transition to a renewable-based system is becoming increasingly necessary. Under this context, the use of hydrogen as an energy vector appears as a very promising alternative based on its sustainability and low environmental impact. Among the processes used to produce hydrogen, photocatalysis can be highlighted, where the water molecule is dissociated with the help (or not) of sacrificial agents and using a catalyst and sunlight. Although it is of great interest because of the use of two resources very abundant in nature (water and solar energy), its limited efficiency does not allow its application at the industrial level. The catalysts used in this process are semiconductors and among the most studied are metal oxides, metal sulfides and metal nitrides. In order to increase the efficiency of hydrogen photoproduction, various strategies have been applied to improve these semiconductors, including structural and surface modifications and the formation of composite systems, among others. In this context, the main objective of this research work is to develop new photocatalytic systems based on TiO₂, which would be able to generate hydrogen with a quantum efficiency close to (or higher) than 10 % in the UV-vis range of solar radiation. The PhD Thesis is organized in six chapters; **the first one** begins with a review of the state of the art of hydrogen production routes and is contextualized with the use of photocatalysis as a process of great interest for the generation of hydrogen. **The second chapter** describes the objectives established in this work. In **the third chapter**, the materials and experimental methodology used for the synthesis of the catalysts as well as the procedure and theoretical foundations of all physico-chemical and functional characterization techniques utilized are specified. **The fourth chapter** constitutes the results block, which is composed of three articles where three types of catalysts (composite, doped and doped-composite) are studied. **The fifth chapter** contains a joint discussion of the developed systems with emphasis on their

structures, the catalytic activities shown as well as the reaction mechanisms. Finally, **the sixth chapter** summarizes the most relevant conclusions of this work.

The synthesis methods used in the Doctoral Thesis were reverse microemulsion to obtain pure and doped TiO_2 , hydrothermal synthesis for the formation of oxide-sulfide composites and, finally, chemical reduction to deposit metallic elements on the catalyst surface. All of them have proven to be very effective method in the formation of active photocatalytic systems. Through them, different types of catalysts with high activity in hydrogen photoproduction have been obtained. First, the oxide-sulfide systems have been studied. The influence of the interface between the oxide, the noble metal and the sulfide on the catalytic activity of the systems has been analyzed. Second, it has been confirmed that cation doping with Zr by reverse microemulsion is a good method to increase the catalytic activity of TiO_2 in the hydrogen production process. Finally, the combination of both strategies (doping and formation of composite systems) resulted in even more active photocatalysts than those previously mentioned. Their catalytic activity has been interpreted through the effect of each system component on the reaction mechanism. In addition, it has been demonstrated that the low concentration of both Zr and SnS_2 present in TiO_2 does not modify its structure, but increases the photoproduction of hydrogen due to their combined effect.

Although there is still a long way to go in terms of the development of alternative ways for the substitution of fossil fuels by hydrogen as an energy vector, this Doctoral Thesis provides new photocatalysts with high activity in the photoproduction of hydrogen. The work also contributes to the determination of the possible reaction pathways during the photoproduction of hydrogen depending on the composition of the catalyst used in the process.

Capítulo 1



Introducción

1. Introducción

1.1 Panorama energético actual

La energía constituye un pilar fundamental tanto en el desarrollo económico como tecnológico de la sociedad. El rápido aumento de su demanda es una de las grandes preocupaciones. Esto se debe a la dificultad de suministro, así como al agotamiento de los recursos naturales empleados en su producción. Durante las últimas décadas, el empleo de las fuentes de energía primaria ha aumentado significativamente, al igual que las emisiones de dióxido de carbono (CO_2), lo que ha supuesto grandes repercusiones medio ambientales. Este hecho, junto con el incremento de consumo por parte de las economías emergentes, hace que el presente modelo de abastecimiento basado en combustibles fósiles implique serios problemas de sostenibilidad.

La adaptación del sistema energético es una prioridad a nivel político, económico, social y científico, debido a las amplias repercusiones que presenta a nivel global. En la actualidad, la mayoría de las actividades que realiza el ser humano requieren un aporte energético. Como se muestra en la Figura 1. 1, alrededor del 85 % del suministro proviene principalmente de fuentes de energía no renovables, concretamente de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural) [1].

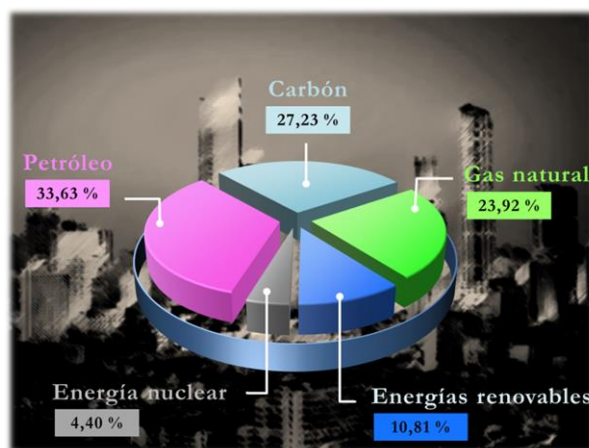


Figura 1. 1. Consumo mundial de energía primaria en 2019. Fuente: BP *Statistical Review of World Energy 2019*.

La combustión de éstos, conlleva a la producción de contaminantes nocivos, entre los que se encuentran los óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre y gases de efecto invernadero. La emisión de estos compuestos son los causantes de problemas de contaminación, enfermedades, calentamiento global y cambio climático.

Desde hace varias décadas el cambio climático ha sido uno de los temas principales de investigación. Numerosos estudios se han centrado en el análisis de la relación existente entre el calentamiento global y la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera. A la vista de los resultados, se ha concluido que el incremento de la temperatura está directamente relacionado con la concentración de CO₂ en la atmósfera [2,3].

Como consecuencia de dichos problemas, surgieron diversos acontecimientos en el marco político. En la XXI Conferencia de las Partes (COP21) celebrada en París en diciembre de 2015, 195 países, entre los que se encontraban China y Estados Unidos, primer y segundo país en emisión de CO₂ a la atmósfera, establecieron un marco global para evitar el cambio climático. Para ello, acordaron una serie de medidas con el objetivo de mantener el calentamiento global por debajo de 2 ° C y posteriormente limitarlo a 1.5 ° C con respecto a la época preindustrial. Este plan de acción fue llamado *Acuerdo de París* [4]. Sin embargo, el 1 de junio de 2017, el ex-presidente de Estados Unidos, Donald Trump, anunció la retirada del país de dicho acuerdo. A pesar de ello y de la preocupación originada por la disminución de la transferencia de tecnología y financiación internacional que suponía el abandono de EEUU, el resto de países reafirmaron su acuerdo. Posteriormente, el actual presidente de Estados Unidos, Joe Biden, firmó el primer día de su cargo diversas órdenes para la reincorporación del país al *Acuerdo de París*, con fecha efectiva del 19 de febrero del 2021, reiterando así su compromiso contra el cambio climático.

Además de los problemas asociados al uso de combustibles fósiles, su alta demanda debido al incremento de la población mundial y el crecimiento industrial, hacen prever un agotamiento de los mismos a corto – medio plazo. Todo ello, hace necesaria la búsqueda de nuevas vías alternativas capaces de generar eficientemente y

de forma sostenible energía de origen renovable, solventando así la cuestión del agotamiento de recursos.

Las energías renovables son aquellas que emplean recursos naturales como el viento, el agua, la biomasa o el sol para generar energía. Se caracterizan principalmente por aprovechar recursos capaces de renovarse de manera prácticamente ilimitada. Dependiendo de la materia prima consumida, existen diversas alternativas energéticas, entre las que se encuentran la energía eólica, hidroeléctrica, geotérmica, solar, y energía de la biomasa.

Dichas energías presentan múltiples ventajas; como se ha indicado, son fuentes de energía prácticamente inagotables, además tienen un impacto ambiental muy escaso, ya que presentan una baja huella de carbono y no emiten subproductos nocivos para el medio ambiente. Asimismo, no es necesaria su importación, ya que se pueden generar y consumir en el mismo lugar, lo que también evitaría dependencias energéticas y conflictos geopolíticos surgidos por el control de las materias primas. Además de todas las ventajas citadas anteriormente, también existen ciertas desventajas. La principal es que dichas fuentes de energía son intermitentes, es decir, solo se producen en determinadas condiciones y, por lo tanto, necesitan otra fuente de apoyo para garantizar un suministro continuo, o bien un método eficiente de almacenaje de la energía previamente generada. Por otra parte, la generación de algunas de ellas necesitan grandes construcciones, lo que provoca un impacto en el ecosistema y grandes costes económicos [5].

En la actualidad, el empleo de las energías renovables se encuentra en auge. Como se muestra en la Figura 1. 2, entre el 2013 y el 2019 se produjo un aumento significativo en el uso de las mismas, destacando el aprovechamiento de la radiación solar para generar energía. A pesar de ello, es necesario desarrollar tecnologías más eficientes, sostenibles y de bajo coste para satisfacer la gran demanda existente. En este contexto, toma gran relevancia el concepto de “*la economía del hidrógeno*”, el cual ha existido durante mucho tiempo [6,7]. Sin embargo, los recientes avances, hacen posible la obtención del mismo a partir de fuentes renovables [8–11]. Por tanto, actualmente, este término hace referencia a la obtención de hidrógeno (H₂) de forma

limpia y económica, y que podría satisfacer, casi en su totalidad, las necesidades energéticas existentes.

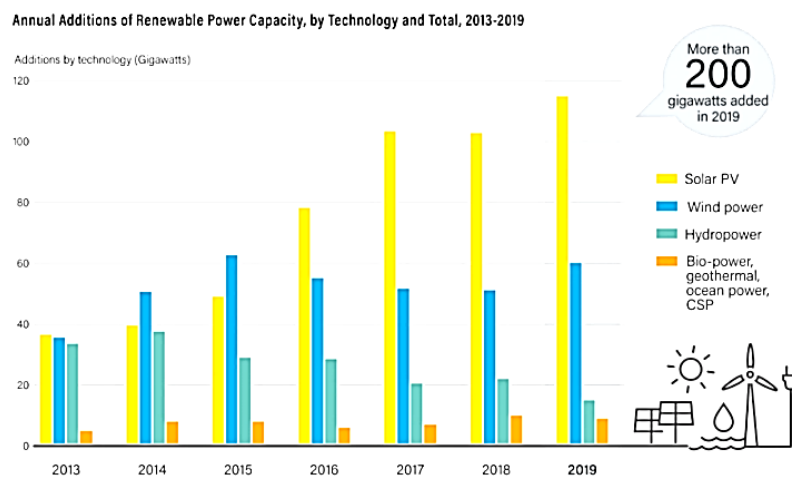


Figura 1. 2. Consumo de energía renovable entre el 2013 y 2019 (Ren21 [12]).

En este momento, la fuente de energía renovable que se considera idónea para la obtención de hidrógeno es la radiación solar. Este hecho es debido a que el promedio de energía generada por el sol diariamente está en torno a 10^{22} J, lo que permite cubrir ampliamente la demanda anual a nivel mundial. Además, dicha fuente tiene la ventaja de ser inextinguible, por lo que sería deseable poder almacenarla en forma de combustible. Como se muestra en la Figura 1. 3, la luz solar que llega a la superficie terrestre, se puede clasificar en tres regiones del espectro electromagnético. En primer lugar, siendo los más energéticos, los rayos ultravioleta (UV), cuya longitud de onda se encuentra entre los 200 nm y los 400 nm. Dicha región, corresponde aproximadamente al 4 % de la energía solar total. En segundo lugar, la luz visible que abarca desde los 400 nm hasta los 750 nm, esta zona es menos energética que la anterior y representa el 53 % del total de la radiación que llega a la superficie terrestre. Y finalmente, la región del infrarrojo (IR) cuya longitud de onda es mayor de 750 nm, siendo por tanto, la menos energética de las tres y suponiendo el 43 % del total de la radiación solar [13].

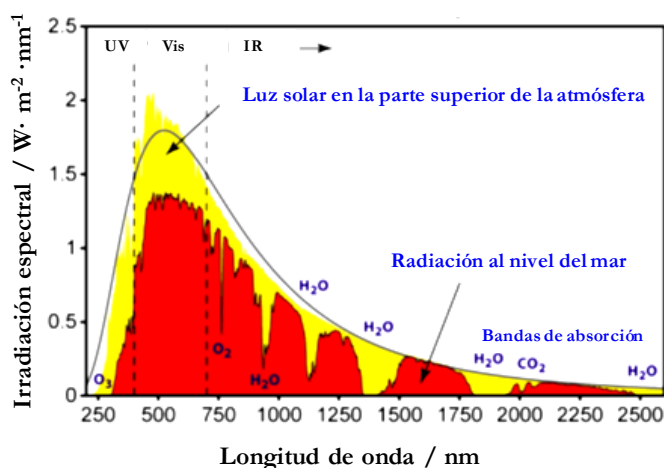


Figura 1. 3. *Espectro de radiación solar en la parte superior de la atmósfera y al nivel del mar. Figura adaptada de la ref. [14].*

Hasta el momento se han desarrollado diversos métodos capaces de generar hidrógeno empleando luz solar. Para incrementar la producción de H₂, se ha tratado de desarrollar diferentes técnicas basadas en el aprovechamiento conjunto de las tres zonas del espectro electromagnético que constituye la radiación solar. En este contexto, se enmarca la catálisis y más concretamente la fotocatalisis, la cual tiene entre sus objetivos, la generación de combustibles renovables, como el hidrógeno, a partir del aprovechamiento de la energía solar [15–18].

1.2 El hidrógeno

El hidrógeno es el elemento químico más ligero y abundante del universo, sin embargo, es bastante escaso en estado libre. En su mayoría, se encuentra combinado, principalmente con el oxígeno formando agua y con el carbono formando todas las moléculas orgánicas [19,20]. Por ello, el empleo de hidrógeno debe ir asociado a un proceso previo de producción de éste a partir de sustancias que lo contengan [5,21]. Del mismo modo que la electricidad, el hidrógeno no se considera una fuente de energía, sino un vector energético. Éstos son dispositivos o sustancias capaces de almacenar energía y posteriormente liberarla de forma controlada.

En condiciones normales, dicho compuesto, es un gas diatómico, incoloro, inodoro e inflamable. Se espera que en el futuro sea uno de los vectores energéticos

más empleados debido a su alto contenido energético, ya que supone tres veces más de energía que el gas natural convencional por unidad de volumen. Entre sus ventajas principales cabe destacar la posibilidad de ser almacenado, transportado y transformado en electricidad.

Para convertir el H₂ en electricidad, se emplean celdas de combustible (*fuel cell*), las cuales transforman de manera directa y continua la energía química en energía eléctrica. Posteriormente, dicha energía puede ser utilizada en diversidad de aplicaciones, cobrando especial relevancia su uso como combustible (Figura 1. 4).

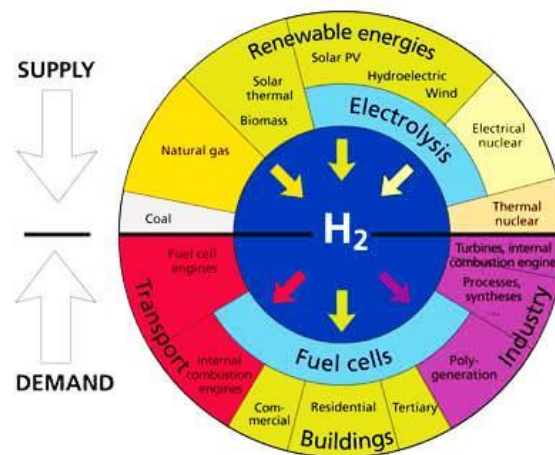
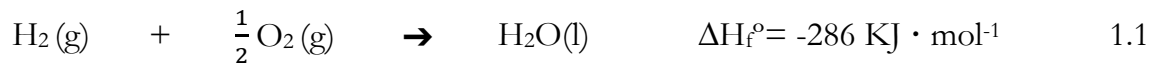


Figura 1. 4. Producción de hidrógeno y empleo del mismo como vector energético.

La principal ventaja de su empleo como combustible, es que no genera sustancias tóxicas durante la reacción. Los únicos productos resultantes son agua y calor, como se indica en la Ecuación 1.1 [22].



Las pilas de combustible, a diferencia de las baterías convencionales, no almacenan energía, sino que la convierten. Este hecho provoca que el factor limitante de estos dispositivos sea la fuente de alimentación, es decir, el hidrógeno. Por lo tanto, una solución a ello, sería disponer de un mecanismo, capaz de generar hidrógeno eficientemente, *in-situ* y bajo demanda, y posteriormente almacenarlo. Bajo este escenario, el hidrógeno se presenta como un perfecto candidato para la sustitución de los combustibles fósiles [5,15].

Estudios realizados sobre dicha sustitución, también conocida como transición energética, han concluido que estará sujeta tanto a la tecnología desarrollada para la generación de hidrógeno, su uso y su capacidad de almacenaje, así como de los riesgos derivados de la manipulación del mismo [11,23,24].

A pesar de que la transición energética tiene en cuenta el riesgo de manipulación del hidrógeno, éste es actualmente empleado (como reactivo) en numerosos procesos industriales, entre los que se encuentra la producción de amoníaco mediante el proceso *Haber-Bosch* [25]. También interviene en la producción industrial de metanol, donde la obtención de este producto se debe a la conversión catalítica del gas de síntesis, en el que el monóxido de carbono y el dióxido de carbono se reducen parcialmente, por medio de hidrógeno [26]. Otro proceso industrial en el que se emplea, es en la producción de combustibles sintéticos mediante la reacción de *Fischer-Tropsch*, donde la formación de hidrocarburos ocurre a través de la reacción de polimerización de unidades CH_x formadas *in situ* en la superficie del catalizador a partir de CO e H_2 [26]. Además, se emplea en distintas reacciones de hidrogenación, tanto en la industria alimentaria como en la farmacéutica, entre otras. Por tanto, a pesar de que el hidrógeno presenta ciertos riesgos en la manipulación, actualmente ya es empleado en muchos procesos industriales y se cuenta con suficientes medidas de prevención para controlar dichos riesgos.

1.3 Métodos de obtención de hidrógeno

A nivel mundial, se produce anualmente en torno a 50 millones de toneladas de H_2 [27]. De ellas, el 95 % se usan como reactivo químico y solo el 5 % restante se emplean como vector energético [28]. Los métodos de obtención pueden clasificarse en tres grupos diferentes en función del proceso aplicado, siendo éstos, el termoquímico/termocatalítico, electroquímico y electrocatalítico. Dichos procesos emplean en su mayoría substratos procedentes de fuentes de energía **no renovables**, los cuales en presencia de un catalizador, agua y energía producen corrientes gaseosas con alto contenido en H_2 [29–31].

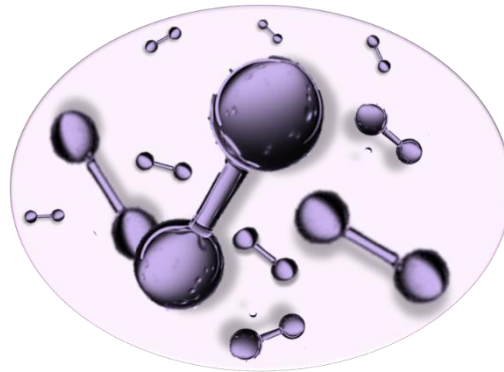
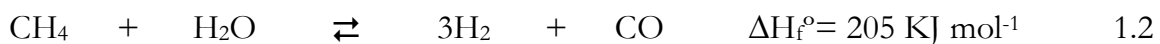


Figura 1. 5. Representación de moléculas de H_2 .

Actualmente, la mayor parte del hidrógeno es generado mediante procesos termocatalíticos y más concretamente, el 85 %, a partir del reformado de gas natural con vapor de agua, no obstante, en menor medida también se obtiene a partir de carbón o petróleo crudo [16,21]. Solo el 4 % del hidrógeno comercial es producido empleando fuentes de energía renovables [30,31].

La producción de hidrógeno a partir del reformado de metano, además del empleo de combustibles fósiles, presenta otro problema añadido, la emisión de grandes cantidades de CO_2 . El proceso general consiste en exponer el gas natural, el cual es rico en metano, con vapor de agua a unas presiones elevadas (15 - 40 bar) y bajo la acción de un catalizador. Como resultado de la reacción química se obtiene H_2 y CO (Ecuación 1.2) [17,32,33].



Como indica la Ecuación 1.3, posteriormente, el CO generado vuelve a reaccionar con el agua (*water gas shift reaction*) dando lugar a la formación de CO_2 (Ecuación 1.3).



Esta segunda reacción, permite maximizar la obtención de H_2 , sin embargo, es la responsable de que se generen grandes emisiones de CO_2 a la atmósfera. En consecuencia, esta vía no se presenta como una posible solución a los problemas ambientales ni como una alternativa a los combustibles fósiles. Por ello, como se ha indicado, es necesario el desarrollo de un proceso eficiente para la producción de H_2 ,

que asegure un suministro a largo plazo y minimice el impacto ambiental, reduciendo o incluso eliminando subproductos producidos en las reacciones de generación de hidrógeno.

Existen varias alternativas para la generación de hidrógeno a partir de fuentes de energía renovables y/o residuos de materias primas [33]. Sin embargo, solo un pequeño porcentaje del total se produce a partir de ellas. Entre estas alternativas se encuentra la gasificación de biomasa que consiste en una serie de reacciones termoquímicas donde la biomasa se emplea como fuente de energía, dando lugar a la transformación de un sólido en una corriente de gases, entre los que se encuentra el H_2 y que, tras una serie de acondicionamientos, es susceptible a emplearse como combustible.

Otra tecnología ampliamente conocida en la producción de hidrógeno es la electrólisis del agua. Este proceso consiste en la descomposición de la molécula de agua (H_2O) en hidrógeno (H_2) y oxígeno (O_2) gaseoso por medio de una corriente eléctrica continua. La ventaja de este proceso es que se obtienen corrientes de hidrógeno de alta pureza (99.9999 %). Por el contrario, presenta una limitación, y es que, para llevar a cabo el proceso es necesario aplicar energía, por tanto, para que éste sea sostenible, la fuente de energía empleada debería ser también renovable.

Por otro lado, se encuentran todos los procesos basados en la aportación energética de la luz solar. Entre ellos se encuentra la fotoelectrólisis, biofotólisis y la fotocatalisis. La fotoelectrólisis consiste al igual que la electrólisis, en la descomposición de la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno, con la diferencia respecto a la anterior, de que se emplea la luz solar como fuente de energía. La biofotólisis, se basa en la capacidad que poseen algunas algas verdes y cianobacterias para producir biológicamente hidrógeno al descomponer el agua en presencia de luz solar [31]. Finalmente se encuentra, la **fotocatálisis**, cuyo proceso consiste en la descomposición de la molécula de agua mediante el empleo de luz solar. Este proceso es asistido por un catalizador, el cual es necesario debido a que, el proceso sin éste es desde el punto vista termodinámico, es un proceso altamente endotérmico, con una energía libre de Gibbs de 237.2 KJ/mol, que equivale a 2.46 eV. Esta energía puede

suplirse con fotones de longitudes de onda hasta 1100 nm [34,35]. Estudios recientes, han demostrado que dicho proceso es potencialmente competitivo en comparación con las metodologías convencionales basadas en recursos no renovables [36].

Por consiguiente, las fuentes sostenibles para generar hidrógeno son el agua y la biomasa. No obstante, el método idóneo para conseguir una producción de hidrógeno renovable es la disociación fotocatalítica de la molécula de agua, empleando como fuente de energía la luz solar, cuyo método se describirá detalladamente en el Apartado 1.4. Sin embargo, sigue siendo un gran desafío a día de hoy, debido a que existen diversas limitaciones relacionadas con el aumento de escala, la ubicación de las instalaciones, así como los ciclos del día y la noche, y las estaciones del año. Todo ello, hace necesario analizar cuidadosamente su aplicación a la hora de emplearlo en procesos industriales [27].

1.4 Fotocatálisis

La fotocatálisis se enmarca dentro de los procesos fotoquímicos, y según la IUPAC se define como *“el cambio en la velocidad de una reacción química o su iniciación bajo la acción de la radiación ultravioleta, visible o infrarroja en presencia de una sustancia -el fotocatalizador- que absorbe la luz y participa en la transformación química de los reactivos de la reacción”*. Debido a la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías capaces de producir hidrógeno de forma sostenible, el interés por la producción fotocatalítica de hidrógeno a partir de agua y biocombustibles empleando como energía la radiación solar surge como una de las tecnologías más prometedoras [37,38].

Las reacciones fotocatalíticas se pueden realizar en diferentes medios, tales como gases, líquidos orgánicos o disoluciones acuosas. Además, en función de las características del sistema empleado, se puede denominar “homogénea” cuando tanto el catalizador como los reactivos se encuentran en la misma fase, o “heterogénea” cuando están en fases diferentes. La fotocatálisis heterogénea, principalmente cuando el fotocatalizador es un sólido y el medio de reacción es un líquido o un gas, despierta mayor interés debido a la facilidad de separar los productos y/o reactivos del

catalizador. Este tipo de procesos, se aplican en la actualidad para la eliminación de contaminantes, tanto atmosféricos como en aguas. [39–42].

La producción de hidrógeno mediante dicho proceso, se encuentra todavía en fase de investigación y desarrollo, debido a que los materiales empleados hasta el momento, presentan bajo rendimiento. En esta línea, se abren numerosas investigaciones que tratan de obtener catalizadores avanzados capaces de incrementar la eficiencia del proceso [43–46].

El principal reto es el desarrollo de materiales capaces de aprovechar de la forma más eficiente posible la energía solar, ya que idealmente el catalizador debe ser capaz de absorber energía comprendida en el intervalo de luz UV-visible-IR. Comúnmente, los fotocatalizadores empleados en este tipo de procesos son sólidos semiconductores, ya que presentan las características electrónicas idóneas para llevar a cabo los procesos fotocatalíticos, las cuales se detallarán en el siguiente apartado. En la actualidad existen diversas líneas de investigación que tratan de mejorar la absorción de la radiación por parte de los sólidos semiconductores empleando diferentes estrategias, entre las que cabe destacar el dopado de fases de semiconductores con diversos cationes o aniones, o la formación de sistemas óxido-óxido, óxido-sulfuro entre otras [47–52].

1.5 Fotocatalizadores semiconductores

Un fotocatalizador se define como *“una sustancia capaz de absorber fotones contribuyendo a acelerar una reacción química sin ser consumido”*. Un parámetro fundamental para clasificar los diferentes sólidos es su banda prohibida (*band gap*), definida como la diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción, debido a que las características electrónicas de los materiales dependen de este valor. Cuando dicho valor es mayor de 4 eV, el material se denomina dieléctrico o aislante. En cambio, si es igual o próximo a cero, es un metal o conductor. Los sólidos que presentan un ancho de banda intermedio entre los valores citados anteriormente, se denominan **semiconductores** [33].

Los sólidos semiconductores han demostrado ser los fotocatalizadores más activos hasta el momento. Por ello, este tipo de materiales han sido los más empleados en las últimas décadas para la conversión de la energía solar, en procesos de purificación del aire atmosférico o de aguas.

El mecanismo de la fotocatalisis heterogénea, al igual que el de todo proceso fotoquímico, se basa en la generación de electrones y huecos, los cuales se oxidan y se reducen, respectivamente, a especies químicas [53]. El proceso comienza con la fotogeneración de dichos pares electrón – hueco al irradiar el catalizador. Un requisito crítico para generar los portadores de carga es que, los fotones deben de ser de energía igual o superior al *band gap*. En consecuencia, los electrones que se encuentran en la banda de valencia (BV) se excitan hasta la banda de conducción (BC), generándose por tanto un hueco (h^+) en la banda de valencia. Este proceso se representa en la Figura 1. 6.

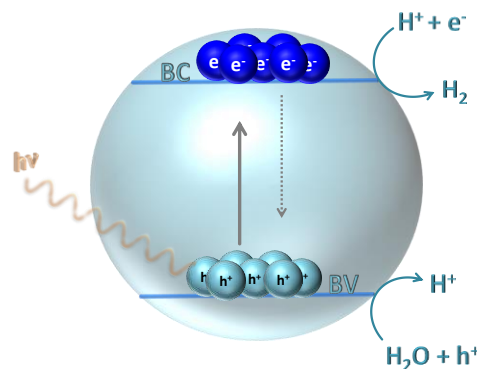
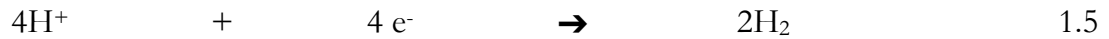


Figura 1. 6. Proceso fotocatalítico en un semiconductor tras la absorción de radiación.

Los electrones y los huecos fotogenerados pueden sufrir dos procesos. Por un lado, la recombinación, que consiste en la desexcitación del par electrón – hueco, liberando su energía en forma de calor o radiación. La liberación de radiación constituye el proceso de la luminiscencia. Por otro lado, los electrones y huecos que no sufren desactivación, migran a la superficie del catalizador. En dicha superficie, se produce la reacción de oxidación que es llevada a cabo por los huecos, los cuales oxidan el agua adsorbida en el semiconductor, generando protones (H^+) (Ecuación 1.4).



Consecutivamente se lleva a cabo la reacción de reducción, donde los protones H^+ que se encuentran en la superficie del material, son reducidos por los electrones anteriormente generados. A partir de dicha reacción se producen moléculas de hidrógeno (Ecuación 1.5).



Finalmente, tiene lugar la desorción de los productos de la superficie del catalizador, los cuales se liberan al medio.

Un factor determinante a tener en cuenta a la hora de seleccionar el semiconductor idóneo para la reacción que se va a llevar a cabo, es su potencial redox. En la Figura 1.7 se muestra esquemáticamente dichos valores para distintos materiales con respecto al electrodo normal de hidrógeno (NHE). Además, se muestran también los correspondientes a los pares H^+/H_2 y O_2/H_2O .

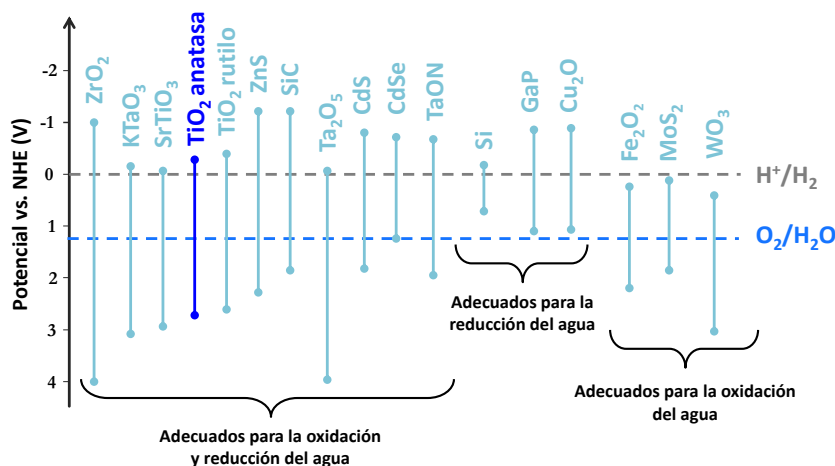


Figura 1.7. Energías de la banda prohibida y posiciones relativas de diferentes fotocatalizadores con respecto a las reacciones de oxidación y reducción del agua.

Aquellos semiconductores cuya banda de conducción se encuentra en potenciales más negativos que el del par H^+/H_2 son termodinámicamente capaces de reducir el agua, mientras que los materiales cuya banda de valencia se encuentra por debajo del par O_2/H_2O son capaces de oxidarla.

Por tanto, en función de los potenciales redox del semiconductor, éstos se pueden dividir en tres grupos:

- Reductivos: aquellos cuya banda de conducción se encuentra en potenciales más negativos que el par H^+/H_2 . Estos materiales son capaces de reducir las moléculas de agua generando H_2 . Entre ellos se encuentra el Si, GaP y Cu_2O .
- Oxidativos: en este caso, la banda de valencia se encuentra en potenciales más positivos que la del par O_2/H_2O . Por tanto, son idóneos para producir la oxidación del agua generando O_2 . Un ejemplo de este tipo es el Fe_2O_3 , MoS_2 y WO_3 .
- Redox: poseen la banda de conducción a potenciales más negativos que el par H^+/H_2 y la banda de valencia a potenciales más positivos que el par O_2/H_2O , por tanto, estos materiales son capaces de oxidar y reducir las moléculas de agua, generando H_2 y O_2 respectivamente. Como ejemplos se presentan el ZrO_2 , $KTaO_3$, $SrTiO_3$, TiO_2 y ZnS .

Sin embargo, a pesar de emplear un semiconductor que presente un *band gap* adecuado para la oxidación y reducción del agua, la eficiencia de los catalizadores estudiados hasta el momento es insuficiente. Por ello, en primer lugar, se está tratando de desarrollar nuevas estrategias con el objetivo de disminuir la recombinación de los pares electrón – hueco

Un modo de reducir dicha recombinación, es mediante el empleo de un agente de sacrificio junto con el semiconductor. Desde que se descubrió este hecho, se han empleado diversos compuestos orgánicos, entre los que se encuentran alcoholes y ácidos orgánicos [54]. El empleo de este tipo de moléculas hace necesario tener en cuenta los potenciales redox del agente de sacrificio junto con los del semiconductor. Este hecho se debe a que, al introducir un agente de sacrificio en la reacción, la molécula oxidada es dicho agente. Por lo tanto, la banda de valencia del semiconductor debe encontrarse en potenciales más positivos que la del agente de sacrificio. En la Figura 1. 8 se muestra la posición relativa de los potenciales de oxidación de diversos alcoholes.

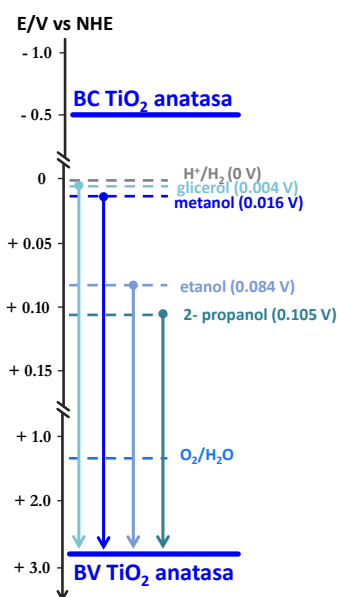


Figura 1. 8. Posición relativa de los potenciales de oxidación para diversos alcoholes con respecto a la banda de valencia y conducción del TiO₂.

El empleo de un agente de sacrificio en la reacción, presenta ciertas diferencias con respecto al mecanismo descrito anteriormente, cuando únicamente se emplea agua (Figura 1. 6). En este caso, el alcohol es el encargado de captar los huecos fotogenerados, lo que se traduce en una disminución de la recombinación de cargas. Por tanto, el agente de sacrificio es la molécula oxidada en la reacción, y a partir de él se generan los protones que posteriormente son reducidos para formar las moléculas de hidrogeno (Figura 1. 9). Este proceso se denomina foto-reformado de alcoholes, y es termodinámicamente más favorable que la descomposición directa del agua [16].

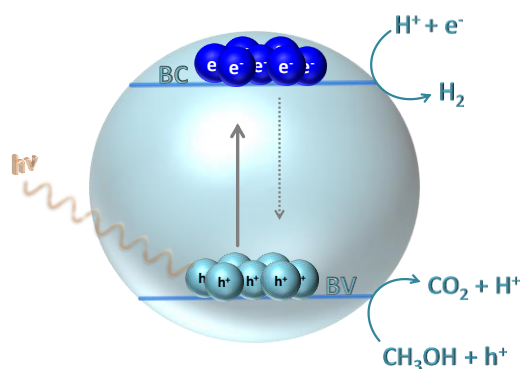


Figura 1. 9. Proceso fotocatalítico empleando metanol como agente de sacrificio.

Otra posible solución al problema de recombinación de cargas, es el empleo de nanopartículas metálicas depositadas en la superficie del catalizador cuyo mecanismo se describirá en el Apartado 1.6.1.

En la actualidad existen una gran cantidad de estudios en los que se ha empleado un amplio rango de semiconductores para la generación de H_2 [50,55–58]. Generalmente dichos fotocatalizadores son óxidos metálicos, sulfuros metálicos y nitruros metálicos, entre otros. La mayoría de ellos contienen cationes metálicos con configuración electrónica d^0 y d^{10} . Entre los cationes más empleados con configuración d^0 se encuentran el Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} y W^{6+} , en este caso la BC está formada principalmente por orbitales d vacíos de los metales de transición. En el caso de los cationes metálicos que poseen configuración d^{10} , los más empleados han sido el Zn^{2+} , Cd^{2+} y Sn^{4+} . En ellos, la BC está compuesta por orbitales híbridos s y p . La BV en el caso de los óxidos metálicos, corresponde al O, la cual está compuesta por los orbitales $2p$, mientras que para los sulfuros metálicos y nitruros metálicos está formada por los orbitales $3p$ y $2p$ respectivamente.

Es ampliamente conocido que la mayoría de los semiconductores formados por óxidos metálicos cuya configuración electrónica es d^0 o d^{10} tales como TiO_2 , ZnO , ZrO_2 y WO_3 son fotocatalizadores activos bajo radiación UV. Es preciso señalar, que el TiO_2 es el material catalítico por excelencia, ya que presenta todas las características necesarias para ser un catalizador ideal, *band gap* adecuado, alta disponibilidad, bajo coste y ausencia de toxicidad. El principal inconveniente que presenta dicho catalizador, es que solo es activo en la región de luz UV ($\sim 4\%$ de la radiación solar). Por este motivo, durante los últimos años se ha tratado de aumentar su rango de absorción con el propósito de incrementar su actividad fotocatalítica. Para ello, se han incorporado metales como el cobre o hierro, entre otros (dopaje catiónico), asimismo se han empleado dopantes no metálicos como el nitrógeno, el azufre o el carbono (dopaje aniónico). El objetivo de introducir dichos elementos en el TiO_2 es la disminución del *band gap*. Este hecho puede suceder por dos motivos, la introducción de nuevos niveles de energía debajo de la banda de conducción, siendo éste el caso mayoritario para los metales, o, por el contrario, debido a la formación de niveles de

energía HOMO sobre la banda de valencia, como sucede frecuentemente en el caso del dopaje con no metales. Dicho proceso se detallará en el Apartado 1.7.1.

A su vez, se ha tratado de desarrollar otros tipos de semiconductores con un *band gap* menor, con el fin de que muestren una mayor absorción en la región de luz visible. Entre ellos se encuentran los carbonitruros (C_3N_4) y algunos sulfuros metálicos (CdS). Sin embargo, a pesar de ser más activos en la región visible, generalmente presentan menor actividad fotocatalítica en comparación con el TiO_2 bajo radiación UV y solar.

Además de las características mencionadas hasta el momento (capacidad de absorción, recombinación de cargas, potenciales redox), existen diversos factores que influyen en el comportamiento catalítico de los materiales como la cristalinidad, composición de la fase, tamaño de cristal, porosidad, morfología, etc. Debido a las diversas características que deben presentar estos materiales, resulta muy complicado que un catalizador simple exhiba todas ellas. Por ello, en las últimas décadas se han tratado de desarrollar fotocatalizadores compuestos, los cuales están constituidos por varias fases cristalográficas.

Sin embargo, a la hora de desarrollar nuevos fotocatalizadores, también hay que tener presente que éstos deben estar formados por materiales abundantes, de bajo coste y de baja toxicidad. Además, han de presentar alta estabilidad, resistencia a la corrosión, y una alta eficiencia cuántica. Asimismo, deben permitir una alta conversión de energía solar en H_2 . Finalmente, deben poseer un alto tiempo de vida útil y posteriormente poder ser reciclados.



Figura 1. 10. Características deseadas de los nuevos catalizadores desarrollados.

1.6 Dióxido de Titanio

Tal y como se ha indicado, el dióxido de titanio ha sido el fotocatalizador más estudiado en diferentes reacciones catalíticas. Uno de los trabajos pioneros en los que se empleó como fotocatalizador para la disociación electroquímica del agua fue el de Fujishima y Honda en 1972 [59]. A partir de este descubrimiento multitud de investigaciones han tratado de mejorar y entender el mecanismo de dicha reacción fotocatalítica.

El TiO_2 está presente en la naturaleza en tres fases polimórficas conocidas como rutilo, anatasa y brookita. El polimorfo más estable termodinámicamente es el rutilo, mientras que la anatasa y la brookita son metaestables a bajas temperaturas [60]. Sus celdas unitarias se pueden describir como cadenas de octaedros de TiO_6 ligeramente distorsionadas, donde cada Ti^{4+} se encuentra rodeado por un octaedro formado por aniones O^{2-} [61,62]. En el caso del **rutilo**, su celda unidad muestra una estructura tetragonal simple y pertenece al grupo espacial $P4_2/mnm$ ($a=b=4.5937 \text{ \AA}$, $c= 2.9581 \text{ \AA}$), los octaedros comparten sus vértices opuestos formando cadenas lineales en el eje c (Figura 1. 11 A) [63]. La fase **anatasa** también presenta una estructura tetragonal, en este caso centrada en el cuerpo. Su grupo espacial es $I4_1/amd$ ($a=b=3.7842 \text{ \AA}$ y $c= 9.5146 \text{ \AA}$) compartiendo también los vértices del octaedro (Figura 1. 11 B) [64]. A diferencia de las anteriores, la **brookita** exhibe una estructura ortorrómbica, con grupo $Pcab$ ($a= 9.16 \text{ \AA}$ $b= 5.43 \text{ \AA}$ y $c= 5.13 \text{ \AA}$) el cual comparte tres aristas con el octaedro contiguo (Figura 1. 11 C) [65]. A pesar de que la longitud de enlace de la anatasa y rutilo son similares, la primera presenta una distorsión mayor en sus ángulos de enlace, lo que provoca que su estructura sea más abierta y con una densidad menor. Conviene señalar que las fases más utilizadas como catalizadores son estas dos, debido a la dificultad de obtener la brookita pura [66,67].

La preparación de dicho óxido puede llevarse a cabo empleando diversos métodos, entre los que se encuentran la síntesis sol-gel, procesos hidrotermales y la microemulsión [68–70]. En función del método empleado, se pueden obtener distintos tamaños de partícula, cristalinidad y área superficial. El control de la fase cristalina, se lleva a cabo a través la temperatura de calcinación. Si ésta se realiza a

bajas temperaturas, en torno a 400 ° C, la fase resultante será la anatasa. Sin embargo a mayores temperaturas, alrededor de 600 ° C, se obtendrá el rutilo [70].

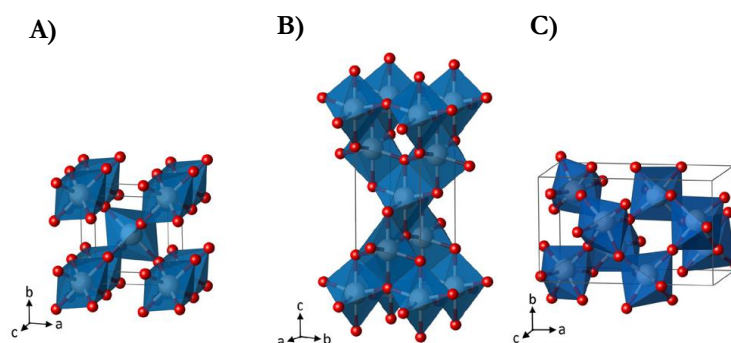


Figura 1. 11. Estructura cristalina de la fase a) rutilo, b) anatasa y c) brookita [65].

Las fases cristalinas determinan la estructura de bandas presente en el catalizador, la cual es de gran importancia ya que afecta a la velocidad de recombinación de cargas y, en consecuencia, con la actividad fotocatalítica. La diferencia energética entre la banda de valencia y la banda de conducción de la anatasa se encuentra en torno a 3.2 eV, mientras que la del rutilo es aproximadamente 3.0 eV [65]. A pesar de que la banda prohibida de la anatasa es mayor que el del rutilo, la velocidad de recombinación de cargas del primero es menor que la del segundo. Este hecho se debe a que, en el caso de la anatasa, el punto máximo de la banda de valencia y el punto mínimo de la banda de conducción de la red recíproca, no coinciden, por tanto, este semiconductor presenta un *band gap* indirecto. Por el contrario, en el rutilo dichos puntos sí coinciden, siendo éste directo. La presencia de un *band gap* indirecto, provoca que los procesos de recombinación de carga sean más lentos. Lo que da como resultado que la velocidad de recombinación del rutilo sea entre una y tres órdenes de magnitud mayor que la de la anatasa. En consecuencia, una menor velocidad en la recombinación de cargas da lugar a un mayor número de portadores de carga disponibles para reaccionar [65,71–74]. En la Figura 1. 12 se muestra una representación esquemática de las transiciones directas e indirectas del *band gap*.

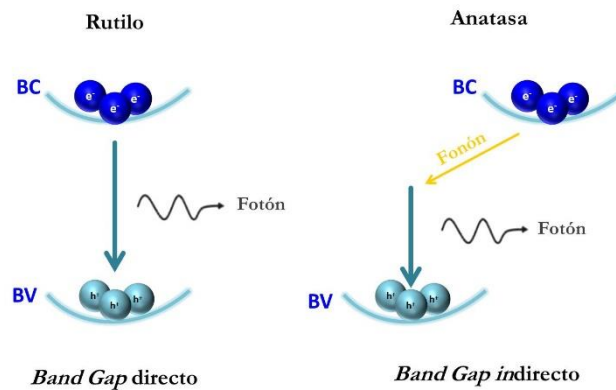


Figura 1. 12. Representación de los procesos de recombinación de pares electrones-huecos fotogenerados en el rutilo (band gap directo) y la anatasa (band gap indirecto) [72].

Sin embargo, la eficiencia del proceso fotocatalítico para generar H₂ cuando se emplea una de estas fases sigue siendo baja, debido a la rápida recombinación de cargas, al gran sobrepotencial que se crea en la superficie del TiO₂ para la producción de H₂ y a que la reacción inversa es más favorable.

1.7 Estrategias para mejorar la actividad del TiO₂

Debido a las excelentes características estructurales y de movilidad de carga, junto con el hecho de que el del TiO₂ es respetuoso con el medio ambiente, diversas investigaciones se han centrado en desarrollar nuevas estrategias para mejorar la eficiencia catalítica de la fase anatasa del dióxido de titanio [75–81].

Dichas estrategias se han basado en introducir diferentes modificaciones en el mismo, con el objetivo de incrementar el rango de absorción de luz. Concretamente, se ha tratado que el catalizador absorba radiación en la región UV-Vis-IR para obtener un mayor aprovechamiento de la luz solar. Para ello, se han empleado diferentes estrategias tales como, **modificaciones estructurales y electrónicas (dopaje, defectos localizados, etc.)**, **modificaciones superficiales**, y **sistemas compuestos**.

1.7.1 Modificaciones estructurales del TiO₂

El diseño de nuevos catalizadores se basa, generalmente, en el empleo de nanoestructuras, las cuales presentan una gran relación **superficie/volumen** y cuyos

tamaños de partícula son menores de 100 nm. En los últimos años ha tomado gran relevancia la capacidad de controlar éstas (ej: *nanoparticles*, *nanotubes*, *nanowires*, *nanosheets*, etc) y más concretamente, de determinar los planos cristalográficos expuestos. En este sentido, la obtención de catalizadores con alta área superficial, junto con la capacidad de controlar la exposición de los planos cristalográficos más reactivos, resultaría en un enorme incremento del rendimiento de la reacción.

Concretamente en el caso de la anatasa, es posible obtener sistemas muy activos con tamaños de partículas en torno a 5 - 20 nm [77]. En este intervalo de tamaño de partícula, la anatasa se presenta como una bipirámide truncada como se muestra en la Figura 1. 13. El plano expuesto preferencialmente es el (101) debido a su mayor estabilidad termodinámica, sin embargo, dicho plano es el que menor reactividad presenta. Por ello, ha suscitado gran interés la síntesis de nanopartículas de TiO_2 con exposición preferencial de las caras más reactivas. Un ejemplo de ello se muestra en el artículo publicado por Yang y sus colaboradores donde se llevó a cabo la síntesis de nanocristales de TiO_2 con el plano (001) expuesto preferencialmente [82].

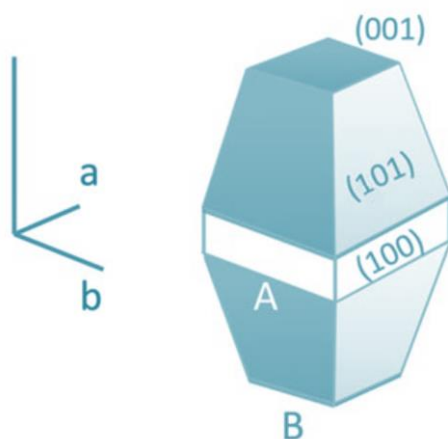


Figura 1. 13. Morfología de nanocristales de TiO_2 anatasa [77].

Cabe destacar que las propiedades a escala nanométrica difieren a las mostradas por el mismo material a una mayor escala. Esto se debe a que la disminución del tamaño de partícula provoca la transformación progresiva de las bandas electrónicas en niveles energéticos discretos, lo que origina un aumento en la distancia entre la banda de valencia y de conducción [83,84].

Además de este tipo de modificaciones, han sido ampliamente estudiadas las modificaciones electrónicas localizadas. Éstas están asociadas a defectos de la red cristalina (Figura 1. 14), los cuales han sido relacionados directamente con procesos de movilidad y recombinación de cargas [77]. Diversos estudios han determinado que los defectos más frecuentes en el TiO_2 son las vacantes de oxígeno y de titanio, pudiéndose presentar tanto en la superficie como en el *bulk* del material [75,77,84,85]. La formación de los mismos, modifican los fenómenos relacionados con las propiedades electrónicas del catalizador.

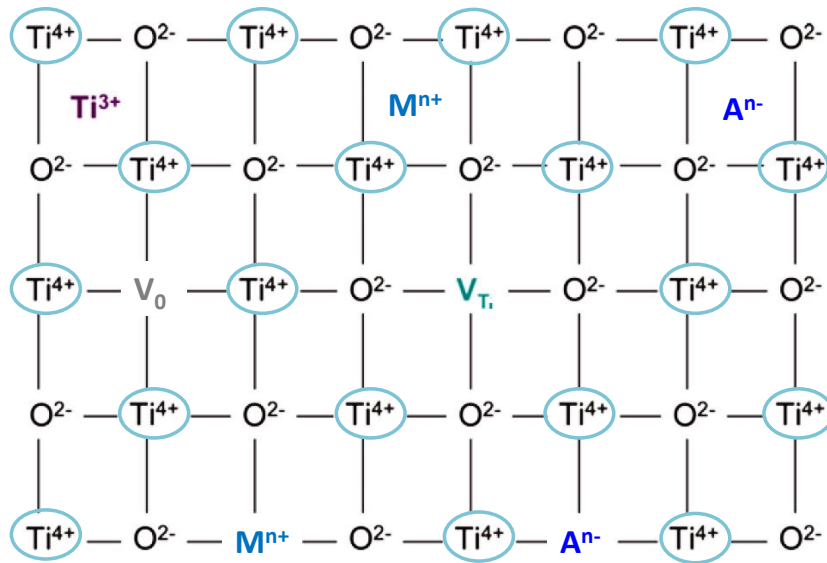


Figura 1. 14. Morfología de nanocristales de TiO_2 anatasa. Figura adaptada de la Ref. [77].

En este contexto surge el dopaje de fotocatalizadores. El cual se basa en la adición de elementos capaces de generar nuevos niveles electrónicos dentro del *band gap* del semiconductor, así como modificar la energía de éste. Dichos elementos pueden ser tanto cationes como aniones. El dopaje empleando cationes para sustituir los iones Ti^{4+} en la estructura del semiconductor (dopaje catiónico) ha sido el más estudiado hasta ahora [86,87]. Un ejemplo de ello, es el artículo publicado por Choi y sus colaboradores donde se realizó un estudio exhaustivo de cómo varía la actividad catalítica del TiO_2 al doparlo con 20 cationes distintos. Los resultados demostraron que se produjo un aumento de la actividad catalítica en dichos materiales con respecto al TiO_2 [88].

Los elementos catiónicos comúnmente empleados son los que poseen una configuración electrónica cuya última capa está formada por orbitales tipo d^0 o d^{10} [89]. Dependiendo del tipo de orbital, el nuevo nivel electrónico se situará próximo a la banda de valencia (donador) o, próximo a la banda de conducción (aceptor). La Figura 1. 15 representa el diagrama de bandas del semiconductor y los nuevos niveles formados al introducir un catión como dopante. El empleo de esta estrategia puede reducir el ancho de banda prohibida debido la formación de los nuevos niveles energéticos intermedios. Por tanto, es un método muy útil a la hora de modificar el *band gap*, con el fin de que el catalizador sea capaz de absorber radiación en la región de interés.

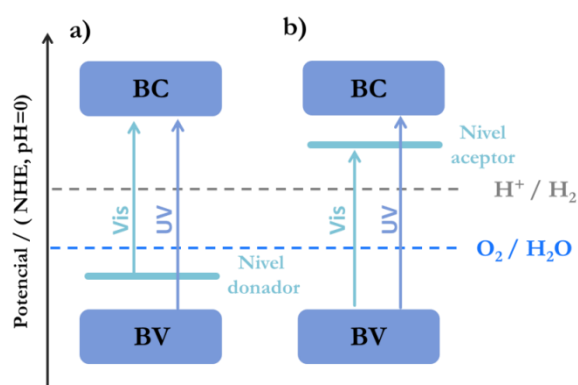


Figura 1. 15. Diagrama de bandas del semiconductor con nuevos niveles electrónicos formados a) donador o b) aceptor.

No obstante, presenta ciertos límites, ya que la capacidad de formación de nuevos niveles energéticos mediante dopado no es ilimitada. A partir de un cierto nivel, se forman centros de recombinación de carga los cuales están asociados a un exceso de defectos estructurales. Esto provoca, el efecto contrario al deseado, la disminución de la actividad fotocatalítica [90].

Por otro lado se encuentra el dopado aniónico, el cual consiste en la introducción de aniones como elementos dopantes en la estructura del catalizador [91–93]. En este caso, dichos elementos sustituyen al anión presente en la estructura. Por tanto, en el caso del TiO_2 , parte del O^{2-} es reemplazado. En determinados casos, este proceso provoca la hibridación de orbitales en la banda de valencia, que da como resultado el

desplazamiento de dicha banda hacia potenciales más negativos y modificando por tanto, el ancho de banda prohibida del fotocatalizador (Figura 1. 16).

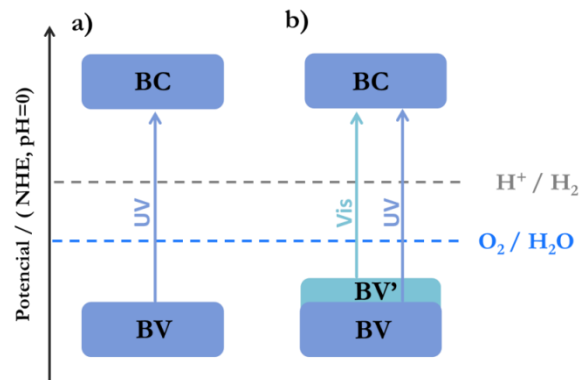


Figura 1. 16. Diagrama de bandas del semiconductor sin (izquierda) y con (derecha) modificación de la banda de valencia al añadir un dopante aniónico.

El dopado, además de provocar los cambios anteriormente descritos en los niveles energéticos del semiconductor, puede mejorar la eficiencia catalítica a través de otros dos procesos. Por un lado, mediante la estabilización de la fase anatasa y el control de los defectos que afectan desfavorablemente a la actividad catalítica, como por ejemplo la presencia de Ti^{3+} en la estructura del material. Y por otro lado, modificando las propiedades de la superficie del fotocatalizador, como pueden ser la acidez/basicidad, la presencia de los radicales hidroxilo, etc. [77].

En los últimos años también se ha analizado la influencia sobre la actividad catalítica de la introducción de dos elementos dopantes en la estructura de los fotocatalizadores, es decir el co-dopado. Diversos estudios han demostrado que, en algunos casos, la combinación de dos o más elementos aumenta significativamente la eficiencia catalítica del material. Este hecho se debe al aumento de la estabilidad del TiO_2 mediante compensación de cargas. El co-dopado, ha sido estudiado mediante la combinación de elementos metal/metal [94,95], metal/no metal [96], no metal/no metal [97,98].

1.7.2 Modificación superficial mediante la adición de nanopartículas metálicas

Otro método para reducir el problema de la recombinación, es el empleo de nanopartículas metálicas depositadas en la superficie del catalizador. Frecuentemente

se ha empleado platino (Pt), paladio (Pd), oro (Au), rutenio (Ru) o plata (Ag). Estas nanopartículas, atraen y acumulan los electrones fotogenerados, creando una carga neta negativa. En consecuencia, se crea una barrera de Schottky entre las interfases del semiconductor y el metal, que ejerce como una trampa de electrones, favoreciendo la separación de cargas y evitando la reacción inversa entre el H_2 y el O_2 , la cual también limita la eficiencia del sistema (Figura 1. 17). Entre los metales citados anteriormente, el Pt es el que ha mostrado hasta ahora una mayor eficiencia fotocatalítica. Este hecho es debido a que presenta un sobrepotencial más bajo para la generación de hidrógeno [99]. Sin embargo, es necesario optimizar su cantidad, ya que una abundante presencia del mismo en la superficie del catalizador, lleva asociada la disminución en la actividad catalítica. Este hecho se debe a varias causas, principalmente, una carga excesiva de metal podría cubrir gran parte de la superficie del catalizador, disminuyendo la absorción de fotones. Además, el exceso de Pt contribuye a deformar el campo de potencial del semiconductor, lo cual se traduce en un aumento de la recombinación en la interfase Pt-semiconductor al atraer los huecos. La Figura 1. 17 representa esquemáticamente el proceso de separación de cargas que se da en un semiconductor que contiene Pt como co-catalizador. Como se puede observar, los electrones son transportados hasta las nanopartículas de platino donde se produce la reducción de los protones para dar lugar a la formación de moléculas de hidrógeno. Por su parte los huecos tienden hacia la superficie del catalizador donde se encuentra absorbido el metanol, oxidando éste a CO_2 .

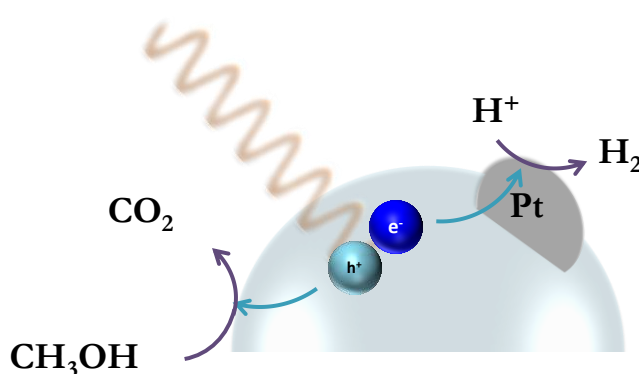


Figura 1. 17. *Co-catalizador depositado sobre la superficie del fotocatalizador para producción de H_2 .*

1.7.3 Sistemas compuestos

El acoplamiento de dos semiconductores con distintas estructuras electrónicas y por tanto diferente capacidad para absorber radiación ha sido otra estrategia empleada para promover el aumento de la eficiencia de los fotocatalizadores. Dichos semiconductores pueden ser, dos semiconductores distintos o una mezcla de fases del mismo. Este método ha demostrado ser de gran utilidad para aumentar la actividad fotocatalítica debido a la formación de una heterounión estable capaz de separar eficazmente los pares electrón - hueco fotogenerados [79,80,100–103]. Este hecho se debe a que la posición relativa de las bandas de conducción y de valencia de ambos semiconductores, generan una diferencia de potencial en la interfase que actúa como fuerza impulsora para el movimiento de los portadores de carga [104]. Se pueden distinguir tres tipos diferentes de heterouniones, dependiendo de la posición relativa de la banda de valencia y conducción. Por un lado las heterouniones tipo I, donde las bandas de valencia y de conducción de uno de los dos semiconductores se encuentran localizadas entre las bandas del otro semiconductor (Figura 1. 18). Este tipo de heterouniones, en general, no son interesantes en fotocátalisis debido a que tanto los electrones como los huecos se transfieren hacia uno de los dos semiconductores favoreciendo, por tanto, los procesos de recombinación de cargas. Sistemas formados por AlGaAs-GaAs y Ga-As-GaP son algunos ejemplos de este tipo de heterounión [105].

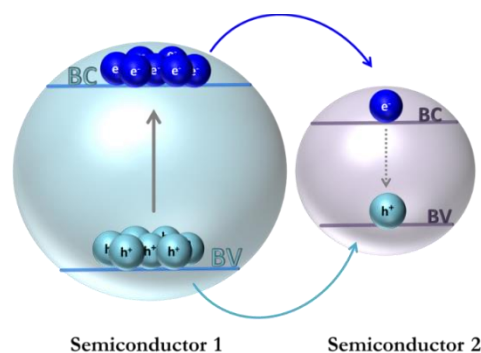


Figura 1. 18. Heterounión de dos semiconductores de tipo I.

En las heterouniones tipo II las bandas de valencia y conducción de ambos se disponen escalonadamente (Figura 1. 19). Por tanto, los electrones del semiconductor con BC más energética son transferidos a la BC del otro semiconductor cuya energía

es menor. Por otro lado, los huecos fluyen desde el semiconductor con la BV menos energética hacia la del de mayor energía. Así pues, los electrones y huecos se transfieren hacia semiconductores diferentes, lo cual resulta en una eficaz separación de cargas. Como ejemplos cabe destacar los sistemas formados por CdS/TiO₂ [106] y g-C₃N₄/TiO₂ [107].

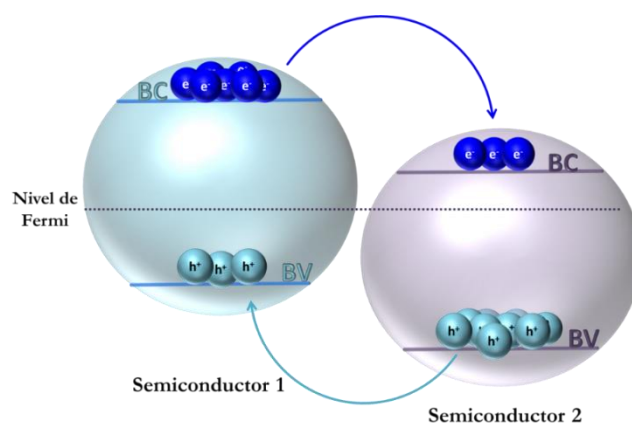


Figura 1. 19. Heterounión de dos semiconductores de tipo II

Dentro de este tipo de heterouniones se encuentra la conocida como *Z-Scheme*, la cual presenta una análoga disposición de bandas (Figura 1. 20). En ella, los electrones de la BC de uno de los semiconductores son transferidos hacia la BV del otro. Dando lugar, por un lado, a procesos de recombinación de cargas y por otro, a reacciones redox las cuales suceden en semiconductores diferentes.

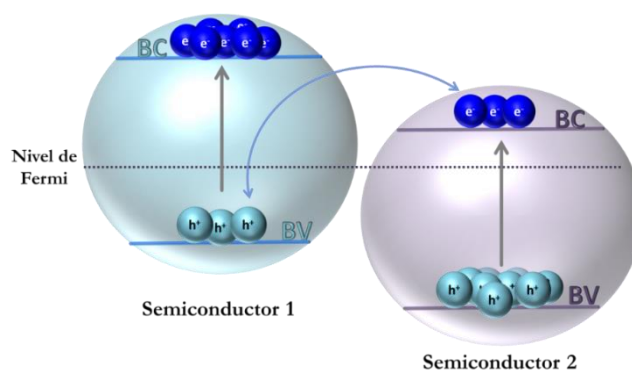


Figura 1. 20. Heterounión conocida como *Z-Scheme*.

Desde el punto de vista del desarrollo de fotocatalizadores altamente activos, este tipo de unión suscita gran interés ya que permiten una eficiente separación de carga.

Como ejemplos dentro de este tipo se pueden encontrar los sistemas formados por TiO_2 con mezcla de fases anatasa – rutilo [107] y $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ [80] entre otros.

Por último, se encuentran las heterouniones tipo III. En ellas no se produce solapamiento entre las bandas de valencia y conducción. Este tipo de heterouniones carecen de interés en el campo de la fotocatalisis.

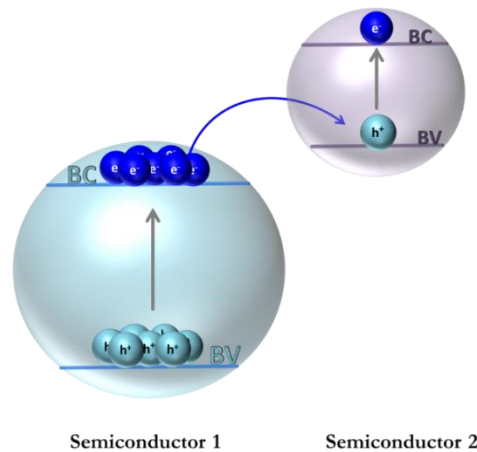


Figura 1. 21. Heterounión tipo III.

Tal y como se ha apuntado, los sistemas basados en heterouniones tipo *Z-Scheme* muestran características prometedoras a la hora de desarrollar fotocatalizadores altamente activos. Entre los más estudiados cabe destacar los sulfuros metálicos y concretamente el CdS. Desde su descubrimiento por Darwent y Poter [108] ha sido uno de los catalizadores más empleados ya que presenta un *band gap* en torno a 2.4 eV lo que le permite absorber radiación del espectro visible. Este hecho junto con que las bandas de valencia y conducción se encuentran en niveles energéticos adecuados para llevar a cabo las reacciones de oxidación y reducción del agua, ha llevado a invertir mucho esfuerzo en su investigación. Sin embargo, a pesar ello, la alta toxicidad, su tendencia a sufrir fotocorrosión, la alta recombinación de cargas, así como el alto coste del Cd ha derivado en la necesidad de estudiar otros sulfuros metálicos, como el sulfuro de estaño.

El sulfuro de estaño es un semiconductor calcogenuro formado por dos elementos abundantes en la naturaleza, además se caracteriza por no ser tóxico, por ser fácil de sintetizar, así como por ser barato. Sus propiedades ópticas y eléctricas son similares a

las del CdS, es por ello por lo que este sistema ha causado gran interés. Dicho compuesto puede presentarse de tres formas diferentes, como monosulfuro de estaño (SnS), disulfuro de estaño (SnS₂) o sesquisulfuro de estaño (Sn₂S₃). El monosulfuro de estaño se muestra preferentemente con una estructura ortorrómbica cuyo grupo espacial es Pnma, siendo sus parámetros de celda unidad $a= 4.239 \text{ \AA}$, $b= 11.193 \text{ \AA}$ y $c= 3.984 \text{ \AA}$ [109,110]. Como se muestra en Figura 1. 22 el Sn²⁺ se encuentra coordinado a tres S²⁻, ocupando el Sn²⁺ el vértice central del tetraedro. Es un semiconductor tipo p debido a las vacantes de Sn²⁺ presentes en su estructura.

Por otro lado, el **SnS₂** presenta una estructura hexagonal cuyo grupo espacial es el P/3m1 ($a=b=5.88 \text{ \AA}$, $c= 5.88 \text{ \AA}$). [111]. Es un compuesto laminar donde los iones Sn⁴⁺ están coordinados a seis iones S²⁻ formando un octaedro. Por su parte, el S²⁻ se encuentra rodeado por tres Sn⁴⁺ formando una geometría piramidal trigonal. Al igual que el SnS, se trata de un semiconductor tipo p por sus vacantes de S²⁻. Cabe destacar que la estructura se estabiliza con fuertes enlaces Sn-S intralaminar, mientras que las láminas se encuentran unidas por fuerzas de Van der Waals. Diversos estudios han indicado que la formación de estructuras laminares podría mejorar la adsorción de agua y otras moléculas polares [112]. Además promoverían la eficaz interacción con la titania [113] formando sistemas altamente eficientes en procesos fotocatalíticos. Asimismo, teniendo en cuenta lo anteriormente citado junto con el hecho de que el SnS₂ presenta un *band gap* de entre 2.1 – 2.4 eV se presenta como una buena alternativa para emplearlo con el TiO₂ y promover así la absorción de radiación solar.

Finalmente, el Sn₂S₃ es un compuesto de valencia mixta (Sn⁴⁺ y Sn²⁺) el cual presenta al igual que el SnS, una estructura ortorrómbica con grupo espacial Pnma, siendo sus parámetros de celda unidad $a= 8.88 \text{ \AA}$, $b= 14.02 \text{ \AA}$ y $c=3.75 \text{ \AA}$ [114]. Como se representa en la Figura 1. 22, la estructura se compone de cadenas de octaedros donde el Sn⁴⁺ se encuentra en posición octaédrica mientras que el S²⁻ se posiciona en los vértices del mismo. El Sn²⁺ se sitúa al final de la cadena en disposición trigonal piramidal.

Es preciso señalar que existen diversos estudios acerca de la estructura electrónica de bandas de estos compuestos. En todos ellos se indica que los tres presentan un *band gap* indirecto [115–121].

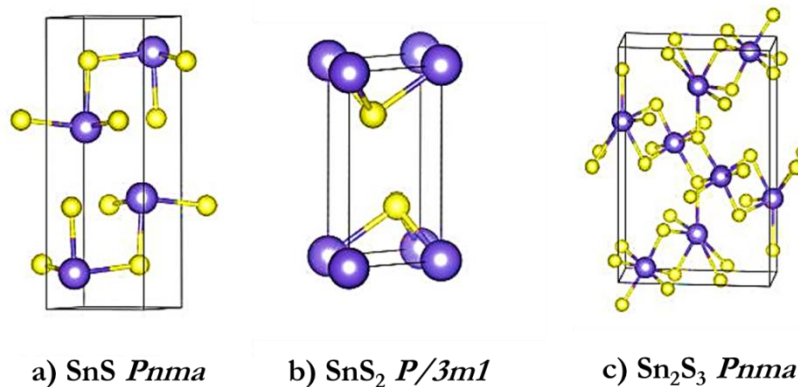


Figura 1. 22. Estructura cristalina de distintos compuestos de sulfuro de estaño. En amarillo se representa el S y en morado el Sn [122].

1.8 Enfoque de la tesis doctoral

Debido a la necesidad de desarrollar semiconductores capaces de absorber radiación en toda la región del espectro solar para impulsar la fotoproducción de hidrógeno, en esta Tesis Doctoral se estudiarán nuevos catalizadores basados en TiO₂ sintetizados mediante microemulsión inversa y síntesis hidrotérmica. Estos métodos de síntesis permiten controlar las características morfológicas y superficiales de los catalizadores. La primera parte de esta Tesis abordará la formación de sistemas compuestos constituidos por la combinación de TiO₂ con SnS₂ y empleando Pt como co-catalizador. Se estudiarán diversos sistemas variando la cantidad de SnS₂ para determinar la influencia de dicho constituyente sobre la actividad catalítica de los materiales en fotoreformado de metanol. De acuerdo con anteriores trabajos del grupo de investigación, se empleó un 1% de Pt en peso, siendo la cantidad óptima de dicho componente [123]. En la segunda parte de la Tesis se estudiará la influencia del dopaje catiónico de la titania con Zr, empleando posteriormente, al igual que en el caso anterior, un 1 % de Pt como co-catalizador. Para ello, se analizarán varios sistemas, dopando la estructura del TiO₂ con diferentes cantidades de Zr, y se optimizará la cantidad de éste para potenciar la fotoproducción de hidrógeno

empleando metanol como agente de sacrificio. Finalmente, la tercera parte del trabajo combinará tanto la estrategia del dopaje con Zr como la formación de sistemas compuestos para obtener sistemas multicomponente ($\text{ZrTiO}_2\text{-Pt/SnS}_2$) capaces de maximizar la fotoproducción de hidrógeno. Además, se analizará la evolución de la reacción hasta la formación de H_2 variando la proporción de metanol para tratar de desvelar el mecanismo de reacción. La combinación de los estudios realizados en las tres partes de la Tesis anteriormente descritas, permitirá ampliar el conocimiento sobre cómo la estructura electrónica y cristalina, la morfología, los defectos y la presencia de interfases afectan el proceso de la fotoproducción de hidrógeno.

Puesto que en esta Tesis Doctoral se van a estudiar diferentes sistemas con sus respectivas variables, cada uno de los apartados de los resultados contendrá una introducción sobre los aspectos más importantes del mismo.

1.9 Bibliografía

- [1] S. Tasleem, M. Tahir, Current trends in strategies to improve photocatalytic performance of perovskites materials for solar to hydrogen production, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 132 (2020) 110073. doi:10.1016/j.rser.2020.110073.
- [2] W.S. Broecker, Climatic Change: Are We on the Brink of a Pronounced Global Warming?, *Science* 189 (2009) 460–463. <http://www.jstor.org/stable/1740491>.
- [3] J. Hansen, M. Sato, P. Kharecha, D. Beerling, R. Berner, V. Masson-Delmotte, M. Pagani, M. Raymo, D.L. Royer, J.C. Zachos, Target Atmospheric CO: Where Should Humanity Aim?, *Open Atmos. Sci. J.* 2 (2008) 217–231. doi:10.2174/1874282300802010217.
- [4] U.N.C. Change, United Nations: The Paris Agreement, http://unfccc.int/paris_agreement/items/9485.php.
- [5] Y. Ma, X. Wang, Y. Jia, X. Chen, H. Han, C. Li, Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9987–10043. doi:10.1021/cr500008u.
- [6] E.W. Justi, *Solar Hydrogen Energy System*, 1987.

- [7] R.W. J. Ogden, *Solar Hydrogen: Moving Beyond Fossil Fuels*, 1989.
- [8] D. Honnery, P. Moriarty, Estimating global hydrogen production from wind, *Int. J. Hydrogen Energy*. 34 (2009) 727–736. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.11.001.
- [9] P. Colbertaldo, S.B. Agustin, S. Campanari, J. Brouwer, Impact of hydrogen energy storage on California electric power system: Towards 100% renewable electricity, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 9558–9576. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.11.062.
- [10] T.S. Uyar, D. Beşikci, Integration of hydrogen energy systems into renewable energy systems for better design of 100% renewable energy communities, *Int. J. Hydrogen Energy*. 42 (2017) 2453–2456. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.09.086.
- [11] A. Chapman, K. Itaoka, K. Hirose, F.T. Davidson, K. Nagasawa, A.C. Lloyd, M.E. Webber, Z. Kurban, S. Managi, T. Tamaki, M.C. Lewis, R.E. Hebner, Y. Fujii, A review of four case studies assessing the potential for hydrogen penetration of the future energy system, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 6371–6382. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.01.168.
- [12] Renewables now (Ren21), <https://www.ren21.net/>.
- [13] T. Hisatomi, J. Kubota, K. Domen, Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7520–7535. doi:10.1039/c3cs60378d.
- [14] L. Huaxu, W. Fuqiang, C. Ziming, H. Shengpeng, X. Bing, G. Xiangtao, L. bo, T. Jianyu, L. Xiangzheng, C. Ruiyang, L. Wen, L. Linhua, Analyzing the effects of reaction temperature on photo-thermo chemical synergetic catalytic water splitting under full-spectrum solar irradiation: An experimental and thermodynamic investigation, *Int. J. Hydrogen Energy*. 42 (2017) 12133–12142. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.03.194.
- [15] X. Li, J. Yu, J. Low, Y. Fang, J. Xiao, X. Chen, Engineering heterogeneous semiconductors for solar water splitting, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 2485–2534. doi:10.1039/c4ta04461d.
- [16] V. Dal Santo, A. Gallo, A. Naldoni, M. Guidotti, R. Psaro, Bimetallic heterogeneous catalysts for hydrogen production, *Catal. Today*. 197 (2012) 190–205. doi:10.1016/j.cattod.2012.07.037.

- [17] K.C. Christoforidis, P. Fornasiero, Photocatalytic Hydrogen Production: A Rift into the Future Energy Supply, *ChemCatChem*. 9 (2017) 1523–1544. doi:10.1002/cctc.201601659.
- [18] A. V. Puga, Photocatalytic production of hydrogen from biomass-derived feedstocks, *Coord. Chem. Rev.* 315 (2016) 1–66. doi:10.1016/j.ccr.2015.12.009.
- [19] G.W. Crabtree, M.S. Dresselhaus, M. V. Buchanan, The hydrogen economy, *Phys. Today*. 57 (2004) 39–44. doi:10.1063/1.1878333.
- [20] D. Das, T.N. Veziroğlu, Hydrogen production by biological processes: A survey of literature, *Int. J. Hydrogen Energy*. 26 (2001) 13–28. doi:10.1016/S0360-3199(00)00058-6.
- [21] V. Dupont, Steam reforming of sunflower oil for hydrogen gas production, *Helvia*. 30 (2007) 103–132.
- [22] G. Marbán, T. Valdés-Solís, Towards the hydrogen economy, *Int. J. Hydrogen Energy*. 32 (2007) 1625–1637. doi:10.1016/j.ijhydene.2006.12.017.
- [23] I. Dincer, C. Acar, Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability, *Int. J. Hydrogen Energy*. 40 (2014) 11094–11111. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.12.035.
- [24] A. Gölle, P. Görbe, A. Magyar, Measurement based modeling and simulation of hydrogen generation cell in complex domestic renewable energy systems, *J. Clean. Prod.* 111 (2016) 17–24. doi:10.1016/j.jclepro.2015.06.025.
- [25] S. Chen, S. Perathoner, C. Ampelli, G. Centi, *Electrochemical Dinitrogen Activation: To Find a Sustainable Way to Produce Ammonia*, 1st ed., Elsevier B.V., 2019. doi:10.1016/B978-0-444-64127-4.00002-1.
- [26] V. Palma, C. Ruocco, M. Martino, E. Meloni, A. Ricca, Catalysts for conversion of synthesis gas, *Bioenergy Syst. Futur. Prospect. Biofuels Biohydrogen*. (2017) 217–277. doi:10.1016/B978-0-08-101031-0.00007-7.
- [27] T. Montini, M. Monai, A. Beltram, I. Romero-Ocaña, P. Fornasiero, H₂ production by photocatalytic reforming of oxygenated compounds using TiO₂-based materials, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 42 (2016) 122–130. doi:10.1016/j.mssp.2015.06.069.

- [28] P.D. L. Gandia, G. Arzamedi, *Renewable Hydrogen Energy: An Overview*, *Renew. Hydrog. Technol.*, Elsevier B.V, 2013.
- [29] S.S. Penner, Steps toward the hydrogen economy, *Energy*. 31 (2006) 33–43. doi:10.1016/j.energy.2004.04.060.
- [30] N. Armaroli, V. Balzani, The hydrogen issue, *ChemSusChem*. 4 (2011) 21–36. doi:10.1002/cssc.201000182.
- [31] J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang, An overview of hydrogen production technologies, *Catal. Today*. 139 (2009) 244–260. doi:10.1016/j.cattod.2008.08.039.
- [32] G. Colón, Towards the hydrogen production by photocatalysis, *Appl. Catal. A Gen.* 518 (2016) 48–59. doi:10.1016/j.apcata.2015.11.042.
- [33] G.L. Chiarello, M.H. Aguirre, E. Selli, Hydrogen production by photocatalytic steam reforming of methanol on noble metal-modified TiO₂, *J. Catal.* 273 (2010) 182–190. doi:10.1016/j.jcat.2010.05.012.
- [34] A. Ismail, D.W. Bahnemann, Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 128 (2014) 85–101. doi:10.1016/j.solmat.2014.04.037.
- [35] A. Kudo, Y. Miseki, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 253–278. doi:10.1039/b800489g.
- [36] R. Li, C. Li, Scalable solar water splitting using particulate photocatalysts, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 33 (2022) 100577. doi:10.1016/j.cogsc.2021.100577.
- [37] H. Idriss, Hydrogen production from water: past and present, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 29 (2020) 74–82. doi:10.1016/j.coche.2020.05.009.
- [38] R.M. Navarro Yerga, M. Consuelo Álvarez Galván, F. del Valle, J.A. Villoria de la Mano, J.L.G. Fierro, Water splitting on semiconductor catalysts under visiblelight irradiation, *ChemSusChem*. 2 (2009) 471–485. doi:10.1002/cssc.200900018.
- [39] M.J. Muñoz-Batista, U. Caudillo-Flores, F. Ung-Medina, M. del Carmen Chávez-Parga, J.A. Cortés, A. Kubacka, M. Fernández-García, Gas phase 2-propanol degradation using titania photocatalysts: Study of the quantum efficiency, *Appl. Catal. B Environ.* 201 (2017) 400–410. doi:10.1016/j.apcatb.2016.08.014.

- [40] U. Caudillo-Flores, M.J. Muñoz-Batista, R. Luque, M. Fernández-García, A. Kubacka, g-C₃N₄/TiO₂ composite catalysts for the photo-oxidation of toluene: Chemical and charge handling effects, *Chem. Eng. J.* 378 (2019). doi:10.1016/j.cej.2019.122228.
- [41] W. Jedidi, J. Arfaoui, U. Caudillo-Flores, M.J. Muñoz-Batista, Z. Ksibi, A. Kubacka, A. Ghorbel, M. Fernández-García, Photodegradation of 2-propanol in gas phase over zirconium doped TiO₂: Effect of Zr content, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 427 (2022). doi:10.1016/j.jphotochem.2022.113774.
- [42] D. Rodríguez-Padrón, A.R. Puente-Santiago, A.M. Balu, M.J. Muñoz-Batista, R. Luque, *Environmental Catalysis: Present and Future*, *ChemCatChem*. 11 (2019) 18–38. doi:10.1002/cctc.201801248.
- [43] S. Li, W. Lai, X. Jiang, Y. Wang, X. Cai, D. Wang, S. Song, M. Liu, T. Zeng, 0D/3D direct Z-scheme heterojunctions hybridizing by MoS₂ quantum dots and honeycomb conjugated triazine polymers (CTPs) for enhanced photocatalytic performance, *J. Environ. Sci. (China)*. 124 (2023) 602–616. doi:10.1016/j.jes.2021.11.040.
- [44] Y. Chen, L. Soler, M. Armengol-Profitós, C. Xie, D. Crespo, J. Llorca, Enhanced photoproduction of hydrogen on Pd/TiO₂ prepared by mechanochemistry, *Appl. Catal. B Environ.* 309 (2022) 121275. doi:10.1016/j.apcatb.2022.121275.
- [45] Y. Qi, J. Zhang, Y. Kong, Y. Zhao, S. Chen, D. Li, W. Liu, Y. Chen, T. Xie, J. Cui, C. Li, K. Domen, F. Zhang, Unraveling of cocatalysts photodeposited selectively on facets of BiVO₄ to boost solar water splitting, *Nat. Commun.* 13 (2022) 1–9. doi:10.1038/s41467-022-28146-6.
- [46] Y. Li, L. Yang, H. He, L. Sun, H. Wang, X. Fang, Y. Zhao, D. Zheng, Y. Qi, Z. Li, W. Deng, In situ photodeposition of platinum clusters on a covalent organic framework for photocatalytic hydrogen production, *Nat. Commun.* 13 (2022) 1–9. doi:10.1038/s41467-022-29076-z.
- [47] H. Wang, L. Song, L. Yu, X. Xia, Y. Bao, M. Lourenco, K. Homewood, Y. Gao, Charge transfer between Ti⁴⁺, Sn⁴⁺ and Pt in the tin doped TiO₂ photocatalyst for elevating the hydrogen production efficiency, *Appl. Surf. Sci.* 581 (2022) 152202. doi:10.1016/j.apsusc.2021.152202.
- [48] Y. Cui, X. Li, C. Yang, B. Xiao, H. Xu, K–I co-doped crystalline carbon nitride with

- outstanding visible light photocatalytic activity for H₂ evolution, *Int. J. Hydrogen Energy*. 47 (2022) 12569–12581. doi:10.1016/j.ijhydene.2022.02.005.
- [49] S. Liang, G. Sui, J. Li, D. Guo, Z. Luo, R. Xu, H. Yao, C. Wang, S. Chen, ZIF-L-derived porous C-doped ZnO/CdS graded nanorods with Z-scheme heterojunctions for enhanced photocatalytic hydrogen evolution, *Int. J. Hydrogen Energy*. 47 (2022) 11190–11202. doi:10.1016/j.ijhydene.2022.01.154.
- [50] X. Shi, C. Dai, X. Wang, J. Hu, J. Zhang, L. Zheng, L. Mao, H. Zheng, M. Zhu, Protruding Pt single-sites on hexagonal ZnIn₂S₄ to accelerate photocatalytic hydrogen evolution, *Nat. Commun.* 13 (2022) 1–10. doi:10.1038/s41467-022-28995-1.
- [51] H. Liu, L. Zhao, J. Yu, G. Xiong, Z. Liu, X. Zhang, B. Chu, X. Liu, H. Liu, W. Zhou, S doped Ta₂O₅ decorated CdS nanosphere via interfacial diffusion for enhanced and stable photocatalytic hydrogen production, *Chem. Eng. J.* 436 (2022) 131673. doi:10.1016/j.cej.2021.131673.
- [52] L. Ding, F. Qi, Y. Li, J. Lin, Y. Su, Y. Song, L. Wang, H. Sun, C. Tong, In-situ formation of nanosized 1T-phase MoS₂ in B-doped carbon nitride for high efficient visible-light-driven H₂ production, *J. Colloid Interface Sci.* 614 (2022) 92–101. doi:10.1016/j.jcis.2022.01.100.
- [53] M.L. Satuf, *Modelado Y Verificación Experimental De La Cinética De Degradación De Un Contaminante Orgánico En Medio Acuoso Empleando Reactores Fotocatalíticos De Lecho Suspendido*, 2006.
- [54] T. Kawai and T. Sakata, Conversion of carbohydrate into hydrogen fuel by a photocatalytic process, *Nature*. 286 (1980) 474–476. <https://doi.org/10.1038/286474a0>.
- [55] S. Li, W. Lai, X. Jiang, Y. Wang, X. Cai, D. Wang, S. Song, M. Liu, T. Zeng, 0D/3D direct Z-scheme heterojunctions hybridizing by MoS₂ quantum dots and honeycomb conjugated triazine polymers (CTPs) for enhanced photocatalytic performance, *J. Environ. Sci. (China)*. 124 (2023) 602–616. doi:10.1016/j.jes.2021.11.040.
- [56] K. Huang, C. Li, J. Yang, R. Zheng, W. Wang, L. Wang, Platinum nanodots modified Nitrogen-vacancies g-C₃N₄ Schottky junction for enhancing photocatalytic hydrogen evolution, *Appl. Surf. Sci.* 581 (2022) 152298. doi:10.1016/j.apsusc.2021.152298.

- [57] X. Gao, L. Li, M. An, T. Zheng, F. Ma, ZnO QDs and three-dimensional ordered macroporous structure synergistically enhance the photocatalytic degradation and hydrogen evolution performance of WO₃/TiO₂ composites, *J. Phys. Chem. Solids*. 165 (2022) 110655. doi:10.1016/j.jpics.2022.110655.
- [58] W. Xu, J. Wang, H. Yu, P. Liu, G.R. Zhang, H. Huang, D. Mei, Size-dependent electron injection over sensitized semiconductor heterojunctions for enhanced photocatalytic hydrogen production, *Appl. Catal. B Environ.* 308 (2022) 121218. doi:10.1016/j.apcatb.2022.121218.
- [59] A. Fujishima and K. Honda., Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*. 238 (1972) 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>.
- [60] J. Nowotny, *Oxide Semiconductors for Solar Energy Conversion: Titanium Dioxide*, CRC Press, 2012. <https://doi.org/10.1201/b11109>.
- [61] J.K. Burdett, T. Hughbanks, G.J. Miller, J. V. Smith, J.W. Richardson, Structural-Electronic Relationships in Inorganic Solids: Powder Neutron Diffraction Studies of the Rutile and Anatase Polymorphs of Titanium Dioxide at 15 and 295 K, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3639–3646. doi:10.1021/ja00246a021.
- [62] K.M. Glassford, J.R. Chelikowsky, Structural and electronic properties of titanium dioxide, *Phys. Rev. B*. 46 (1992) 1284–1298. doi:10.1103/PhysRevB.46.1284.
- [63] J. Zemann, *Crystal structures*, 2 nd edition. Vol. 1 by R. W. G. Wyckoff, *Acta Crystallogr.* 18 (1965) 139–139. doi:10.1107/s0365110x65000361.
- [64] Refinement of the structure of anatase at several temperatures, *Zeitschrift Für Krist.* 136 (1972) 273–281.
- [65] M. Landmann, E. Rauls, W.G. Schmidt, The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂, *J. Phys. Condens. Matter*. 24 (2012) 195503. doi:10.1088/0953-8984/24/19/195503.
- [66] L. Liu, H. Zhao, J.M. Andino, Y. Li, Photocatalytic CO₂ reduction with H₂O on TiO₂ nanocrystals: Comparison of anatase, rutile, and brookite polymorphs and exploration of surface chemistry, *ACS Catal.* 2 (2012) 1817–1828. doi:10.1021/cs300273q.
- [67] A. Di Paola, M. Bellardita, L. Palmisano, Brookite, the least known TiO₂

- photocatalyst, 2013. doi:10.3390/catal3010036.
- [68] Y. Nakagawa, Y. Nosaka, Preparation of hollow TiO₂ fibers, 124 (1990) 112–115.
- [69] D. Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M.E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. De Coss, G. Oskam, Phase-pure TiO₂ nanoparticles: Anatase, brookite and rutile, *Nanotechnology*. 19 (2008). doi:10.1088/0957-4484/19/14/145605.
- [70] A. Kubacka, U. Caudillo-Flores, I. Barba-Nieto, M.J. Muñoz-Batista, M. Fernández-García, Microemulsion: A versatile synthesis tool for photocatalysis, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 49 (2020) 42–59. doi:10.1016/j.cocis.2020.04.009.
- [71] J. Zhu, M. Zäch, Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 14 (2009) 260–269. doi:10.1016/j.cocis.2009.05.003.
- [72] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, J. Yu, New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 20382–20386. doi:10.1039/c4cp02201g.
- [73] K. Connelly, A.K. Wahab, H. Idriss, Photoreaction of Au/TiO₂ for hydrogen production from renewables: a review on the synergistic effect between anatase and rutile phases of TiO₂, *Mater. Renew. Sustain. Energy*. 1 (2012) 1–12. doi:10.1007/s40243-012-0003-9.
- [74] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D.W. Bahnemann, Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9919–9986. doi:10.1021/cr5001892.
- [75] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, *Surf. Sci. Rep.* 48 (2002) 53–229. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167572902001000>.
- [76] I.E. Grey, N.C. Wilson, Titanium vacancy defects in sol-gel prepared anatase, *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 670–678. doi:10.1016/j.jssc.2006.11.028.
- [77] A. Kubacka, M. Fernández-García, G. Colón, Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications, *Chem. Rev.* 112 (2012) 1555–1614. doi:10.1021/cr100454n.
- [78] M.J. Muñoz-Batista, A. Kubacka, R. Rachwalik, B. Bachiller-Baeza, M. Fernández-García, Green photo-oxidation of styrene over W-Ti composite catalysts, *J. Catal.* 309

- (2014) 428–438. doi:10.1016/j.jcat.2013.10.021.
- [79] U. Caudillo-Flores, I. Barba-Nieto, M.J. Muñoz-Batista, D. Motta Meira, M. Fernández-García, A. Kubacka, Thermo-photo production of hydrogen using ternary Pt-CeO₂-TiO₂ catalysts: A spectroscopic and mechanistic study, *Chem. Eng. J.* 425 (2021). doi:10.1016/j.cej.2021.130641.
- [80] I. Barba-Nieto, K.C. Christoforidis, M. Fernández-García, A. Kubacka, Promoting H₂ photoproduction of TiO₂-based materials by surface decoration with Pt nanoparticles and SnS₂ nanoplatelets, *Appl. Catal. B Environ.* 277 (2020) 119246. doi:10.1016/j.apcatb.2020.119246.
- [81] I. Barba-Nieto, U. Caudillo-Flores, M.N. Gómez-Cerezo, A. Kubacka, M. Fernández-García, Boosting Pt/TiO₂ hydrogen photoproduction through Zr doping of the anatase structure: A spectroscopic and mechanistic study, *Chem. Eng. J.* 398 (2020) 125665. doi:10.1016/j.cej.2020.125665.
- [82] A. Naldoni, T. Montini, F. Malara, M.M. Mróz, A. Beltram, T. Virgili, C.L. Boldrini, M. Marelli, I. Romero-Ocaña, J.J. Delgado, V. Dal Santo, P. Fornasiero, Hot Electron Collection on Brookite Nanorods Lateral Facets for Plasmon-Enhanced Water Oxidation, *ACS Catal.* 7 (2017) 1270–1278. doi:10.1021/acscatal.6b03092.
- [83] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735–758.
- [84] M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, J.C. Hanson, J.A. Rodríguez, Nanostructured oxides in chemistry: Characterization and properties, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4063–4104. doi:10.1021/cr030032f.
- [85] G. Colón, M.C. Hidalgo, G. Munuera, I. Ferino, M.G. Cutrufello, J.A. Navío, Structural and surface approach to the enhanced photocatalytic activity of sulfated TiO₂ photocatalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 63 (2006) 45–59. doi:10.1016/j.apcatb.2005.09.008.
- [86] A. Fuerte, M.D. Hernández-Alonso, A.J. Maira, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, J.C. Conesa, J. Soria, G. Munuera, Nanosize Ti-W mixed oxides: Effect of doping level in the photocatalytic degradation of toluene using sunlight-type excitation, *J. Catal.* 212 (2002) 1–9. doi:10.1006/jcat.2002.3760.

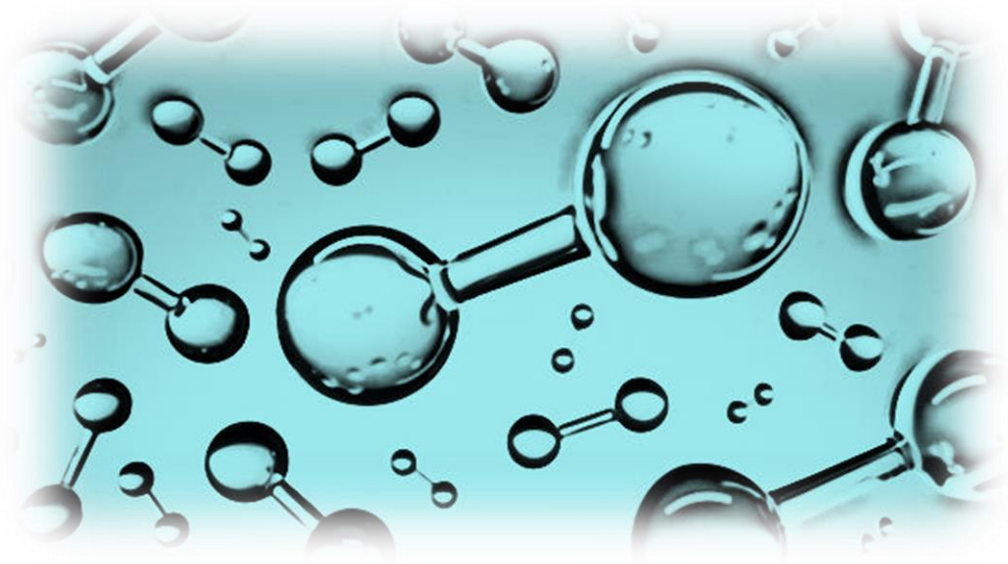
- [87] A. Fuerte, M.D. Hernández-Alonso, A.J. Maira, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, J.C. Conesa, J. Soria, Visible light-activated nanosized doped-TiO₂ photocatalysts, *Chem. Commun.* 1 (2001) 2718–2719. doi:10.1039/b107314a.
- [88] W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann, The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 13669–13679. doi:10.1021/j100102a038.
- [89] X. Chen, S. Shen, L. Guo, S.S. Mao, Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6503–6570. doi:10.1021/cr1001645.
- [90] J. Ma, G. Tai, W. Guo, Ultrasound-assisted microwave preparation of Ag-doped CdS nanoparticles, *Ultrason. Sonochem.* 17 (2010) 534–540. doi:10.1016/j.ultsonch.2009.11.008.
- [91] T. Lindgren, J.M. Mwabora, E. Avandaño, J. Jonsson, A. Hoel, C.G. Granqvist, S.E. Lindquist, Photoelectrochemical and optical properties of nitrogen doped titanium dioxide films prepared by reactive DC magnetron sputtering, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 5709–5716. doi:10.1021/jp027345j.
- [92] S. Ito, K.R. Thampi, P. Comte, P. Liska, M. Grätzel, Highly active meso-microporous TaON photocatalyst driven by visible light, *Chem. Commun.* 2 (2005) 268–270. doi:10.1039/b413250e.
- [93] T. Mishima, M. Matsuda, M. Miyake, Visible-light photocatalytic properties and electronic structure of Zr-based oxynitride, Zr₂ON₂, derived from nitridation of ZrO₂, *Appl. Catal. A Gen.* 324 (2007) 77–82. doi:10.1016/j.apcata.2007.03.017.
- [94] T. Ikeda, T. Nomoto, K. Eda, Y. Mizutani, H. Kato, A. Kudo, H. Onishi, Photoinduced dynamics of TiO₂ doped with Cr and Sb, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 1167–1173. doi:10.1021/jp0752264.
- [95] J. Choi, H. Park, M.R. Hoffmann, Combinatorial doping of TiO₂ with platinum (Pt), chromium (Cr), vanadium (V), and nickel (Ni) to achieve enhanced photocatalytic activity with visible light irradiation, *J. Mater. Res.* 25 (2010) 149–158. doi:10.1557/jmr.2010.0024.
- [96] S. Kim, S.K. Lee, Visible light-induced photocatalytic oxidation of 4-chlorophenol and dichloroacetate in nitrated Pt-TiO₂ aqueous suspensions, *J. Photochem.*

- Photobiol. A Chem. 203 (2009) 145–150. doi:10.1016/j.jphotochem.2009.01.011.
- [97] D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi, Visible-light-driven N-F-codoped TiO₂ photocatalysts. Synthesis by spray pyrolysis and surface characterization, Chem. Mater. 17 (2005) 2588–2595. doi:10.1021/cm049100k.
- [98] J.A. Rengifo-Herrera, K. Pierzchała, A. Sienkiewicz, L. Forró, J. Kiwi, J.E. Moser, C. Pulgarin, Synthesis, characterization, and photocatalytic activities of nanoparticulate N, S-codoped TiO₂ having different surface-to-volume ratios, J. Phys. Chem. C. 114 (2010) 2717–2723. doi:10.1021/jp910486f.
- [99] D.Y.C. Leung, X. Fu, C. Wang, M. Ni, M.K.H. Leung, X. Wang, X. Fu, Hydrogen production over titania-based photocatalysts, ChemSusChem. 3 (2010) 681–694. doi:10.1002/cssc.201000014.
- [100] A.M. Ferrari-Lima, R.P. De Souza, S.S. Mendes, R.G. Marques, M.L. Gimenes, N.R.C. Fernandes-Machado, Photodegradation of benzene, toluene and xylenes under visible light applying N-doped mixed TiO₂ and ZnO catalysts, Catal. Today. 241 (2015) 40–46. doi:10.1016/j.cattod.2014.03.042.
- [101] C. Miranda, H. Mansilla, J. Yáñez, S. Obregón, G. Colón, Improved photocatalytic activity of g-C₃N₄/TiO₂ composites prepared by a simple impregnation method, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 253 (2013) 16–21. doi:10.1016/j.jphotochem.2012.12.014.
- [102] T. Montini, V. Gombac, L. Sordelli, J. Delgado, X. Chen, G. Adami, P. Fornasiero, Nanostructured CuO_x/TiO₂ photocatalysts for H₂ production from ethanol and glycerol aqueous solutions, ChemCatChem. 3 (2011) 574–577. doi:10.1002/cctc.201000289.
- [103] Y. Bessekhoud, D. Robert, J. V. Weber, Bi₂S₃/TiO₂ and CdS/TiO₂ heterojunctions as an available configuration for photocatalytic degradation of organic pollutant, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 163 (2004) 569–580. doi:10.1016/j.jphotochem.2004.02.006.
- [104] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, Prog. Solid State Chem. 32 (2004) 33–177. doi:10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001.
- [105] K.D. Sattler, Handbook of nanophysics: Nanoelectronics and Nanophotonics, CRC

- Press, 2010.
- [106] H. Wang, L. Zhang, Z. Chen, J. Hu, S. Li, Z. Wang, J. Liu, X. Wang, Semiconductor heterojunction photocatalysts: Design, construction, and photocatalytic performances, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 5234–5244. doi:10.1039/c4cs00126e.
- [107] K. Qi, B. Cheng, J. Yu, W. Ho, A review on TiO₂-based Z-scheme photocatalysts, *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* 38 (2017) 1936–1955. doi:10.1016/S1872-2067(17)62962-0.
- [108] C. J. Chem. Soc., Commun., The Chemical Society, Chemical Communications, *J. Chem. Soc.* 158 (1974) 145–146.
- [109] K.T. Ramakrishna Reddy, N. Koteswara Reddy, R.W. Miles, Photovoltaic properties of SnS based solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 90 (2006) 3041–3046. doi:10.1016/j.solmat.2006.06.012.
- [110] A. Abou Shama, H.M. Zeyada, Electronic dielectric constants of thermally evaporated SnS thin films, *Opt. Mater. (Amst).* 24 (2003) 555–561. doi:10.1016/S0925-3467(03)00138-1.
- [111] L.S. Price, I.P. Parkin, A.M.E. Hardy, R.J.H. Clark, T.G. Hibbert, K.C. Molloy, Atmospheric pressure chemical vapor deposition of tin sulfides (SnS, Sn₂S₃, and SnS₂) on glass, *Chem. Mater.* 11 (1999) 1792–1799. doi:10.1021/cm990005z.
- [112] W. Fu, J. Wang, S. Zhou, R. Li, T. Peng, Controllable Fabrication of Regular Hexagon-Shaped SnS₂ Nanoplates and Their Enhanced Visible-Light-Driven H₂ Production Activity, *ACS Appl. Nano Mater.* 1 (2018) 2923–2933. doi:10.1021/acsanm.8b00563.
- [113] K.C. Christoforidis, A. Sengele, V. Keller, N. Keller, Single-Step Synthesis of SnS₂ Nanosheet-Decorated TiO₂ Anatase Nanofibers as Efficient Photocatalysts for the Degradation of Gas-Phase Diethylsulfide, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 19324–19334. doi:10.1021/acsami.5b05370.
- [114] M. Khadraoui, N. Benramdane, C. Mathieu, A. Bouzidi, R. Miloua, Z. Kebbab, K. Sahraoui, R. Desfeux, Optical and electrical properties of Sn₂S₃ thin films grown by spray pyrolysis, *Solid State Commun.* 150 (2010) 297–300. doi:10.1016/j.ssc.2009.10.032.

- [115] A.R.H.F. Ettema, R.A. De Groot, C. Haas, T.S. Turner, Electronic structure of SnS deduced from photoelectron spectra and band-structure calculations, *Phys. Rev. B.* 46 (1992) 7363–7373. doi:10.1103/PhysRevB.46.7363.
- [116] I. V. Slipukhina, D.M. Bercha, Elementary energy bands in isovalent IV-VI orthorhombic and cubic crystals and their solid solutions, *Phys. Status Solidi Basic Res.* 244 (2007) 650–668. doi:10.1002/pssb.200642263.
- [117] R.E. Banai, L.A. Burton, S.G. Choi, F. Hofherr, T. Sorgenfrei, A. Walsh, B. To, A. Cröll, J.R.S. Brownson, Ellipsometric characterization and density-functional theory analysis of anisotropic optical properties of single-crystal α -SnS, *J. Appl. Phys.* 116 (2014). doi:10.1063/1.4886915.
- [118] B.D. Malone, E. Kaxiras, Quasiparticle band structures and interface physics of SnS and GeS, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 87 (2013) 1–7. doi:10.1103/PhysRevB.87.245312.
- [119] J. Robertson, Electronic structure of SnS₂, SnSe₂, CdI₂ and PbI₂, *J. Phys. C Solid State Phys.* 12 (1979) 4753. <http://stacks.iop.org/0022-3719/12/i=22/a=017>.
- [120] X. He, H. Shen, Ab initio calculations of band structure and thermophysical properties for SnS₂ and SnSe₂, *Phys. B Condens. Matter.* 407 (2012) 1146–1152. doi:10.1016/j.physb.2012.01.102.
- [121] V.L. Shaposhnikov, A. V Krivosheeva, V.E. Borisenko, J. Lazzari, Structure, electronic and optical properties of tin sulfide, *ScienceJet.* (2012) 1–4.
- [122] L.A. Burton, A. Walsh, Phase Stability of the Earth-Abundant Tin Sulfides SnS, SnS₂ and Sn₂S₃, (2012).
- [123] O. Fontelles-Carceller, M.J. Muñoz-Batista, E. Rodríguez-Castellón, J.C. Conesa, M. Fernández-García, A. Kubacka, Measuring and interpreting quantum efficiency for hydrogen photo-production using Pt-titania catalysts, *J. Catal.* 347 (2017) 157–169. doi:10.1016/j.jcat.2017.01.012.

Capítulo 2



Objetivos

2. Objetivos

La producción de hidrógeno empleando agua, luz solar y asistida por un fotocatalizador se presenta como una alternativa muy atractiva a la hora de generar energía renovable. Uno de los catalizadores más estudiados para ello es el TiO_2 debido a que presenta unas características idóneas para este proceso. Sin embargo, a pesar de que se ha tratado de optimarlo para incrementar su capacidad de absorber radiación en la región del espectro visible, todavía no se ha logrado alcanzar tasas de eficiencia suficientes para su empleo a nivel industrial. En vista de la necesidad de comenzar una transición energética inmediata, es preciso tratar de desarrollar catalizadores cuya eficiencia se encuentre por encima del 10 % para su posible aplicación a gran escala.

En este sentido, el **objetivo fundamental** de la presente Tesis Doctoral es desarrollar sistemas catalíticos activos en fotoproducción de hidrógeno desde alcoholes como agentes de sacrificio, con una eficiencia cuántica cercana o superior al 10 % en el rango UV-visible de la radiación solar (250 - 1000 nm aproximadamente). Con ello se obtendría un aprovechamiento de la energía solar mucho mayor del hasta ahora alcanzado en dichos procesos.

Para alcanzar el objetivo principal se han planteado los siguientes **objetivos secundarios** (Figura 2. 1):

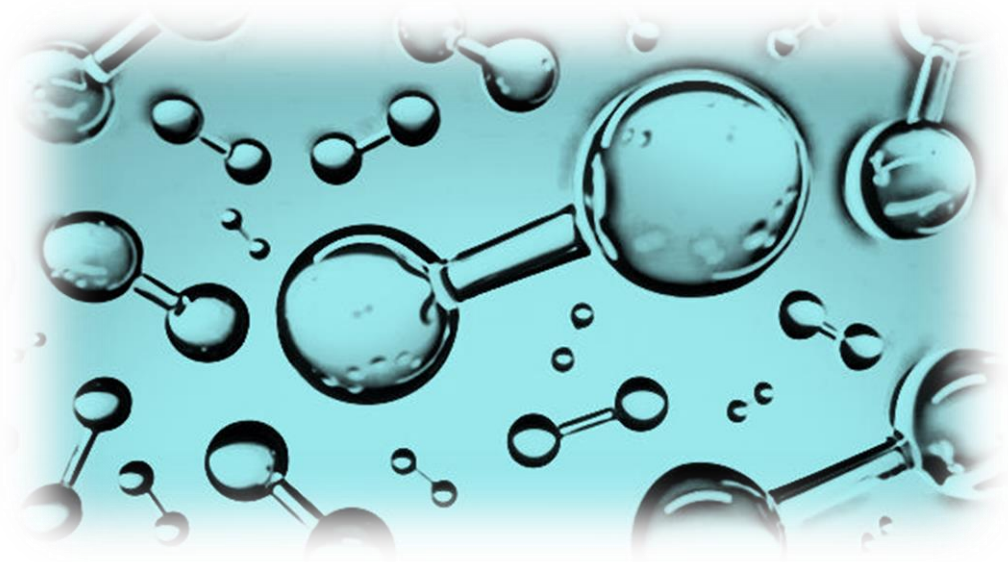
- Síntesis de nuevos catalizadores empleando métodos de preparación que permitan tanto el control morfológico, como la interacción eficaz entre sus componentes. Dichos materiales serán basados tanto en óxido de titanio puro, como en óxido de titanio dopado con cationes y, en ambos casos, en combinación con sulfuros.
- Estudio de la actividad fotocatalítica y determinación de la eficiencia cuántica en la producción de hidrógeno empleando diversas mezclas de metanol/agua como agente de sacrificio.

- Estudio de las propiedades funcionales mediante la caracterización físico-química de los catalizadores empleando técnicas de caracterización tanto básicas como in-situ
- Interpretación de la actividad mediante el establecimiento de relaciones estructura-actividad.
- Determinación del mecanismo de reacción a partir de la información obtenida a través de las técnicas de caracterización empleadas.



Figura 2. 1. *Objetivos seguidos en la Tesis Doctoral.*

Capítulo 3



Materiales, métodos experimentales y
técnicas de caracterización

3. Materiales, metodología experimental y técnicas de caracterización

En este capítulo se detallan los materiales empleados a lo largo del trabajo de investigación. A su vez, se presenta una breve explicación de los fundamentos y particularidades de las síntesis llevadas a cabo, así como una descripción de dichos procesos, los cuales han llevado a la obtención de los catalizadores que conforman esta Tesis Doctoral. Asimismo, se exponen los principios fundamentales de las técnicas de caracterización fisicoquímicas empleadas, junto con sus especificaciones técnicas y la metodología de análisis aplicada. Finalmente, se describe el sistema de reacción utilizado y se definen las bases matemáticas empleadas en los estudios del modelado de eficiencias fotocatalíticas.

3.1 Materiales empleados

Los reactivos y disolventes empleados para la síntesis de fotocatalizadores se detallan en la Tabla 3.1.

Tabla 3. 1. *Reactivos empleados en la síntesis de catalizadores*

Reactivo	Proveedor
Tritón X-100	Aldrich
n-heptano	Sigma-Aldrich
1-hexanol	Sigma-Aldrich
Isopropanol	Sigma-Aldrich
Isopropóxido de titanio	Sigma-Aldrich
Solución de ácido cloroplátinico	Aldrich
Borohidruro de sodio	Aldrich
Cloruro de estaño (IV)	Sigma-Aldrich
Tioacetamida	Aldrich
Nitrato de zirconio	Sigma-Aldrich
Metanol	Sigma-Aldrich
Agua	Milli-Q por Millipore Corporation

3.2 Síntesis de catalizadores

Todos los catalizadores estudiados en el presente trabajo han sido sistemas basados en TiO_2 . En primer lugar, se desarrollaron sistemas binarios formados por la unión de dos semiconductores, el óxido de titanio y el sulfuro de estaño ($\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$). En segundo lugar, se estudiaron sistemas dopados con cationes, concretamente con Zr (ZrTiO_2). Y finalmente se analizaron sistemas formados por la combinación de ambas estrategias, el dopaje de TiO_2 con Zr junto con SnS_2 ($\text{ZrTiO}_2\text{-SnS}_2$). En todos ellos se introdujo posteriormente Pt como co-catalizador en la superficie del óxido.

El método de síntesis llevado a cabo para la preparación tanto del TiO_2 como de los sistemas dopados, ha sido la **microemulsión inversa**. Posteriormente, se depositó Pt sobre la superficie del catalizador mediante el método de **reducción química**. Para la formación de los sistemas binarios óxido-sulfuro, se ha aplicado adicionalmente la **síntesis solvotermal**. Todas las metodologías de síntesis llevadas a cabo para la obtención de los fotocatalizadores (Figura 3. 1) se describirán en los siguientes apartados.

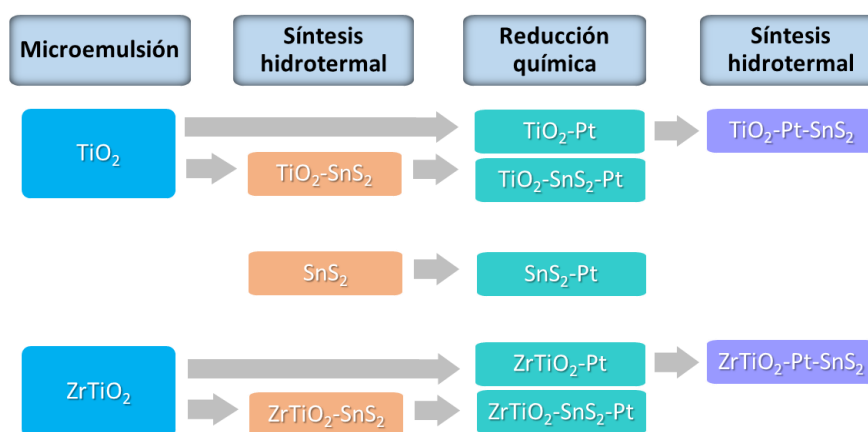


Figura 3. 1. Esquema de la metodología empleada en la síntesis de catalizadores.

3.2.1 Microemulsión

El término microemulsión fue definido en 1981 por Danielsson y Lindman como un “*sistema formado por agua, aceite y al menos un compuesto anfifílico, que se presenta como una solución líquida simple, ópticamente isotrópica y termodinámicamente estable*” [1]. La diferencia entre una microemulsión con respecto a la emulsión convencional no consiste únicamente en el menor tamaño de las gotas dispersas (10 - 50 nm y > 500 nm, respectivamente), sino, también, reside en que una emulsión no es estable termodinámicamente y, por tanto, sufre separación de fases [2]. Dependiendo de la proporción de la mezcla oleosa, acuosa y de la cantidad de surfactante, es posible obtener diversas fases y estructuras. En la Figura 3. 2 se representan los principales casos en función de la cantidad de cada uno de los componentes de la mezcla. Cuando la fase mayoritaria es agua, la estructura interna de la microemulsión está formada por pequeñas gotas de aceite dispersas en una fase continua de agua (Figura 3. 2 A). La presencia del surfactante permite la separación y estabilización de la fase

oleica en la acuosa, disponiendo sus cabezas polares hacia el agua y las colas apolares hacia el aceite. No obstante, a medida que aumenta la proporción de aceite, se forman fases bicontinuas que carecen de estructura definida, dicha situación se representa en la Figura 3. 2 B. Por último, cuando la fase mayoritaria es aceite, se obtienen estructuras formadas por pequeñas gotas de agua dispersas en una fase continua de aceite, las cuales se denominan **microemulsiones inversas** (Figura 3. 2 C).

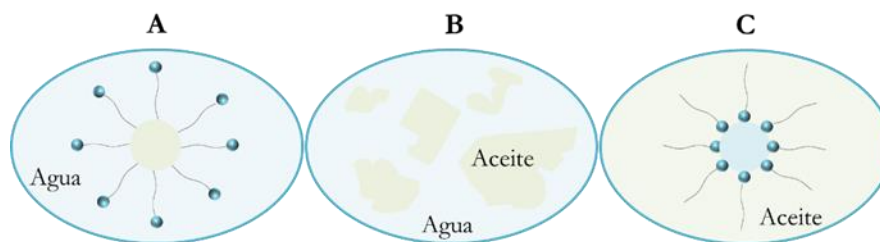


Figura 3. 2. Representación esquemática de las estructuras más frecuentes en microemulsiones. A) microemulsión aceite en agua (directa), B) microemulsión bicontinua, C) microemulsión de agua en aceite (inversa).

La principal ventaja de emplear la microemulsión inversa como método de síntesis, se debe a que el confinamiento de la fase acuosa en el interior de la micela, actúa como un reactor nanométrico que permite la obtención de partículas monodispersas gracias a la restricción espacial [3]. En cuanto al tamaño de las micelas, éste está determinado principalmente por el tipo de surfactante, y la relación agua/surfactante existente [4].

En el caso concreto de la obtención del dióxido de titanio, la hidrólisis del precursor se lleva a cabo en el interior de las micelas, obteniéndose un reducido tamaño de partícula con alta área superficial, lo que confiere unas características muy beneficiosas en procesos fotocatalíticos. La metodología seguida para dicha síntesis es la siguiente:

- En primer lugar, se prepara la fase orgánica mezclando sus tres componentes: Tritón X-100 (surfactante), 1-hexanol (co-surfactante) y n-heptano. Dicha mezcla se agita magnéticamente durante 30 minutos para obtener una fase homogénea.

- Transcurrido ese tiempo se procede a incorporar la fase acuosa. En el caso de la síntesis del óxido puro, dicha fase es únicamente agua milli-Q. Sin embargo, para la síntesis de los sistemas dopados se prepara una disolución acuosa de nitrato de Zr. En ambos casos, tras la incorporación de la fase acuosa se mantiene la mezcla bajo agitación durante 1 hora, tiempo necesario para la correcta formación de la microemulsión. En todas las síntesis realizadas se empleó la relación agua/surfactante igual a 18, siendo el valor óptimo según previas investigaciones del grupo.
- A continuación, se prepara una disolución del precursor de titanio (isopropóxido de Ti) en isopropanol. Dicha disolución se añade a la microemulsión gota a gota para no acelerar la precipitación y se continúa agitando magnéticamente durante 24 horas. Se mantuvo en todos los sistemas una relación optimizada agua/Ti de 110.
- Pasadas 24 h, se procede a la centrifugación de la mezcla con el fin de separar el sólido precursor. Seguidamente, el sólido es lavado varias veces con metanol para eliminar posibles restos orgánicos o impurezas.
- Posteriormente, el sólido obtenido se seca en una estufa a 110 ° C durante 12 horas. En este paso se obtiene el precursor amorfo del óxido, el cual se molutura en un mortero de ágata.
- Finalmente, la cristalización de la fase deseada se lleva a cabo mediante calcinación. En este caso, la muestra se calcina a 450 ° C durante 2 h empleando una rampa de temperatura de 1 ° C min⁻¹. A dicha temperatura se obtiene la fase anatasa del TiO₂.

3.2.2 Síntesis hidrotermal

Para llevar a cabo la preparación de los sistemas óxido-sulfuro, se recurre a la metodología de la síntesis solvotérmica. Esta síntesis se basa en el empleo de un solvente que, junto con el precursor, se calienta por encima de su temperatura de ebullición. Esto provoca un aumento de presión la cual facilita la interacción entre el

solvente y el precursor durante la síntesis. Debido a que en este caso el solvente es agua, el proceso se denomina síntesis hidrotermal.

En el caso que nos ocupa, los precursores del sulfuro de estaño (tioacetamida y SnCl_4) se encuentran disueltos en agua junto con la titania previamente preparada. Por lo tanto, el aumento de presión facilita la interacción entre dichos precursores y el TiO_2 , favoreciendo la formación de sistemas compuestos con una eficaz interacción entre ambas fases. Además, la presencia de tioacetamida (TTA) también actúa como un agente orientador de la estructura lo que permite la formación laminar de la fase SnS_2 . La metodología seguida para la obtención de estos compuestos ha sido la siguiente:

- En primer lugar, se dispersa la titania en agua con ayuda de ultrasonidos durante 20 minutos.
- Pasado dicho tiempo, se añaden los precursores de sulfuro de estaño (TTA y $\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y se mantiene durante 10 minutos más en ultrasonidos.
- Seguidamente, se vierte dicha disolución en un vaso de Teflón y se mantiene bajo agitación magnética durante 1 hora.
- A continuación, se coloca el Teflón en un reactor tipo autoclave (Figura 3. 3) y se introduce en la estufa a 160°C durante 16 h.
- Transcurridas las 16 h, el autoclave se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se separa el sólido depositado en el fondo del reactor. Después, se procede a lavar y centrifugar varias veces la muestra con agua milli-Q.
- Finalmente, se seca el sólido en la estufa a 100°C durante 12 h para eliminar posibles restos de disolventes.

El reactor autoclave empleado para la síntesis se muestra en la Figura 3. 3. Como se puede observar, consta de una vasija de acero inoxidable donde se introduce el vaso de Teflón. Sobre éste se colocan tres discos de seguridad y un anillo de compresión. Posteriormente se coloca la tapa del reactor que tiene un sistema de cierre roscado con seis tornillos para mayor seguridad.



Figura 3. 3. Reactor autoclave utilizado en la síntesis hidrotermal de los sistemas compuestos.

De este modo, en la primera parte de esta Tesis se han preparado los sistemas $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ a los cuales se les añadió Pt posteriormente, obteniéndose así $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-Pt}$. Además, se han sintetizado sistemas $\text{TiO}_2\text{-Pt-SnS}_2$ añadiendo en el primer paso de la síntesis $\text{TiO}_2\text{-Pt}$, en lugar del óxido puro. Asimismo, aplicando la síntesis hidrotermal también es posible la preparación del SnS_2 puro, incorporando en el primer punto de la preparación únicamente los precursores del mismo, es decir, en ausencia del óxido. Finalmente, los compuestos-dopados ($\text{ZrTiO}_2\text{-Pt-SnS}_2$) desarrollados en el tercer trabajo se obtuvieron introduciendo el sistema $\text{ZrTiO}_2\text{-Pt}$ junto con los precursores de SnS_2 .

3.2.3 Reducción química

Como se ha mencionado anteriormente, la necesidad de limitar el proceso de recombinación de cargas para maximizar la actividad catalítica, es imprescindible a la hora de desarrollar nuevos y más eficientes fotocatalizadores. Por dicho motivo, diversos trabajos han reportado diferentes métodos para introducir nanopartículas metálicas sobre un semiconductor. Cabe destacar que el método empleado determina la distribución, el tamaño, la cantidad y el estado químico. Todos estos factores juegan un papel fundamental en la actividad fotocatalítica de los sistemas [5].

Entre las metodologías de síntesis más habituales se encuentra el método de impregnación [6–8], así como el de fotodeposición [9–11]. A pesar de ser los más empleados, dichos métodos presentan grandes limitaciones. Los principales

inconvenientes de la impregnación son el bajo control de tamaño de partícula, así como la escasa dispersión. En el caso de la fotodeposición, las nanopartículas resultantes presentan un rango de tamaños entre 1.5 y 7.5 nm, lo que sugiere, que se obtienen partículas con tamaños poco homogéneos [12].

Tanto el tamaño de partícula como la dispersión de las mismas son de gran importancia ya que influyen directamente sobre la actividad catalítica. Diversos trabajos han estudiado la influencia del tamaño de partícula sobre la fotoproducción de hidrógeno, llegando a la conclusión que los sistemas que presentan partículas de menor tamaño muestran mayor actividad catalítica que los mismos sistemas con partículas de mayor tamaño. Este hecho es debido a la mayor presencia de sitios activos en la superficie del catalizador. Por otra parte, a mayor dispersión del metal sobre la superficie del óxido, mayor recubrimiento del mismo y por lo tanto mayor superficie de contacto entre metal/óxido [13,14]. Lo que resulta en una mayor separación de los pares electrón-hueco [15,16].

Otro método de síntesis, aunque menos empleado, es la reducción química [17]. Mediante este procedimiento es posible controlar el tamaño de las nanopartículas metálicas, de platino en este caso, obteniendo tamaños prácticamente monodispersos, así como con una distribución homogénea sobre la superficie del catalizador. Además, empleando una atmósfera de gas inerte es posible obtener nanopartículas de platino metálico. Debido a las ventajas que presenta dicho método, ha sido escogido en este trabajo.

Los materiales obtenidos en un paso previo mediante microemulsión, fueron sometidos posteriormente al proceso de reducción química para incorporarles platino en su superficie según la metodología descrita a continuación. Es importante destacar que durante todo el proceso se empleó una corriente de nitrógeno para trabajar en atmósfera inerte.

- En primer lugar, el óxido de titanio se suspendió en agua desionizada y se dispersó con la ayuda de ultrasonidos durante 30 minutos.

- Transcurridos los 30 minutos, se añadió el precursor de platino (H_2PtCl_6) y se mantuvo bajo ultrasonidos durante 10 minutos más.
- A continuación, se llevó a cabo la reducción del metal mediante la adición de una disolución acuosa del agente reductor (NaBH_4) y se mantuvo una hora bajo agitación magnética. Se empleó la relación previamente optimizada 1/5 de Pt/ NaBH_4 .
- El sólido obtenido fue separado mediante centrifugación y posteriormente lavado varias veces con agua milli-Q.
- Finalmente, el sólido resultante fue secado en una estufa a 80°C .

Dicha metodología fue seguida tanto en el caso del óxido puro como en los sistemas dopados, obteniéndose por tanto, $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ y $\text{ZrTiO}_2\text{-Pt}$, respectivamente.

Además de los sistemas descritos anteriormente, también se empleó la reducción química en el SnS_2 puro y en los sistemas compuestos ($\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$), con el objetivo de estudiar como varía la superficie de contacto de ambos con el Pt y su efecto sobre la actividad catalítica. Para ello se siguieron los pasos descritos anteriormente sustituyendo en el primer punto el óxido por el catalizador sobre el que se va a incorporar el Pt.

3.3 Técnicas de caracterización fisicoquímicas

Los fotocatalizadores sintetizados se sometieron a diversas técnicas de caracterización para obtener información tanto de sus propiedades estructurales, texturales, morfológicas, superficiales como ópticas. A continuación, se muestra un resumen de las técnicas de caracterización empleadas, así como de la información que éstas aportan.

Tabla 3. 2. *Técnicas empleadas en la caracterización de los catalizadores.*

Técnica	Propiedades
Espectroscopia de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo	Composición química
Difracción de rayos X	Fases cristalinas, tamaño de partícula primario, microtensiones, dimensiones de celda
Espectroscopia Raman	Fases cristalinas
Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier	Grupos superficiales
Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	Estado de oxidación y composición química de especies en superficie
Microscopía electrónica de transmisión	Distribución y homogeneidad de fases, composición química, tamaño de partículas, distribución de tamaños de partícula.
Microscopía electrónica de barrido	Distribución y homogeneidad de superficie, composición química
Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	Área superficial, tamaños de poros, diámetro de poros, volumen de poros, distribución de poros (micro y mesoporos)
Espectroscopia Ultravioleta Visible	Energía de banda prohibida
Espectroscopia de fotoluminiscencia	Luminiscencia
Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica	Medida de radicales libres

3.3.1 Análisis químico elemental

3.3.1.1 Espectroscopia de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES)

La espectroscopia de emisión atómica es una técnica de análisis multielemental capaz de determinar y cuantificar elementos traza en muestras tanto sólidas como líquidas con alta reproducibilidad, precisión y exactitud, de manera simple rápida y económica [18]. La fuente de ionización es el plasma de acoplamiento inductivo

(ICP), que acoplado a un espectrofotómetro de emisión óptico (OES), constituye el instrumento de ICP-OES.

El fundamento de la técnica se basa en la excitación de los electrones que se encuentran en el estado fundamental a estados electrónicos de energía superior, dando lugar a átomos excitados. La posterior desexcitación lleva asociada la emisión de radiación a una frecuencia característica, correspondiente a la transición entre el estado excitado y el estado fundamental. Dicha radiación es exclusiva de cada elemento y la intensidad es proporcional a la cantidad del mismo presente en la muestra. La radiación emitida es medida, focalizada sobre un monocromador y posteriormente transformada en una señal eléctrica que es procesada por un ordenador.

Las medidas de ICP-OES llevadas a cabo en este trabajo, se realizaron empleando un espectrómetro Óptima 3300 DV Perkin Elmer provisto de dos detectores, uno UV y otro visible, capaz de registrar longitudes de onda entre 170 - 403 nm y 404 - 782 nm respectivamente.

La metodología seguida para el análisis de las muestras comienza por la disgregación de las mismas, para lo que es necesario recurrir a una digestión ácida vía microondas. Para ello, la muestra que en este caso es un polvo fino, se introduce en un reactor de teflón y se le añade una mezcla de ácidos formada por HCl, HF y HNO₃ en una relación 3:2:3. Seguidamente, se introduce en un horno microondas (Milestone MLS 1200 Mega) a una potencia de 650 W durante 60 minutos para completar el tratamiento. Transcurridos dicho tiempo, el líquido se enrasa al volumen adecuado para llevar a cabo el análisis químico. Posteriormente, las muestras se introducen en el equipo en fase líquida y se convierten en aerosol mediante un nebulizador. Tras ello, se excitan empleando un plasma de argón. Las señales emitidas se detectan mediante un policromador provisto de una red Echelle combinado con detectores SCD, resultando en diversos espectros de emisión para las líneas seleccionadas de cada elemento.

3.3.2 Análisis estructural

3.3.2.1 Difracción de Rayos X

La difracción de Rayos X (DRX) es una técnica de caracterización no destructiva ampliamente usada para la identificación cualitativa y cuantitativa de las fases presentes en la estructura cristalina del sólido. Además, proporciona información acerca de los tamaños de partícula primario, microtensiones de la red cristalina, así como parámetros de celda unidad [19,20].

El fundamento de la técnica se basa en la desviación de la radiación incidente, al irradiar una muestra cristalina con un haz de rayos X. El fotón incidente de rayos X es desviado de su dirección original de propagación debido a la colisión de éste con un electrón de la muestra. En un sistema cristalino, las ondas dispersadas por cada uno de los átomos que se encuentran periódicamente ordenados en el espacio producen interferencias, tanto constructivas como destructivas entre los rayos dispersados. Las interferencias constructivas dan lugar a un diagrama de difracción característico de cada sistema cristalino. El fenómeno de difracción se rige por la ley de Bragg (Ecuación 3. 1) [21–24].

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad 3. 1$$

Siendo d la distancia interplanar, θ el ángulo de difracción, n el orden de difracción, y λ la longitud de onda de la fuente de rayos X.

Dicha ley define las condiciones que deben darse para que se produzcan fenómenos de interferencia constructiva. Para ello, los rayos dispersados deben estar en fase, por tanto, n debe ser un número entero de la longitud de onda incidente (Figura 3. 4).

Por consiguiente, mediante la variación del ángulo incidente θ y manteniendo la longitud de onda fija, es posible determinar las distancias interplanares características del sólido. Además, a partir de las posiciones de los picos de difracción se obtiene información acerca de los parámetros de celda unidad. Asimismo, la intensidad de los mismos y su forma de línea aportan información del grado de cristalinidad del

material. Cabe destacar, que esta técnica de caracterización es una herramienta muy potente para estudiar las modificaciones que se producen en la red debido a sustituciones atómicas.

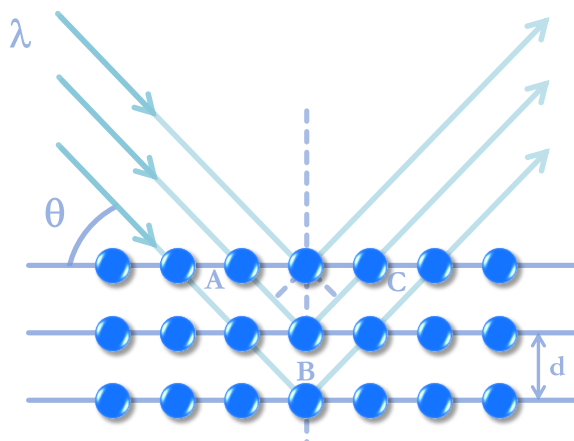


Figura 3. 4. Interacción de los rayos X con los planos de la muestra.

Los espectros de DRX, han sido obtenidos mediante el empleo de un difractómetro de rayos X policristal X'Pert Pro PANalytical, integrado por un detector X'Celerator. Para llevar a cabo las medidas, las muestras en polvo finamente molidas se depositaron sobre un portamuestras, el cual se introdujo en el equipo y se irradió con una fuente de Cu $K\alpha$ ($\lambda=0.1540598$ nm) a 40 kV y 40 mA. Los espectros fueron registrados entre $4 - 100^\circ$ con un paso de 0.01° y un tiempo de acumulación de 100 segundos por punto.

Para llevar a cabo el análisis de los difractogramas, se empleó el software X'Pert HighScore Plus, el cual emplea los patrones de difracción incluidos en la base de datos JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Sources) de la ICDD (International Center for Diffraction Data) para la determinación de las fases cristalinas.

Con el fin de determinar el tamaño de partícula, se ha empleado la metodología en polvo de Debye-Scherrer [25]. Dicha metodología relaciona el ancho a mitad de altura del pico de difracción con el tamaño de partícula (T_p) mediante la Ecuación 3. 2.

$$Tp = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad 3.2$$

Donde K un factor adimensional que depende del dominio cristalino (0.89-1.39), λ la longitud de onda de la radiación, B la anchura a mitad del pico y θ la posición angular del pico del difracción.

Por lo tanto, de acuerdo a la ecuación de Debye-Scherrer es posible deducir que los picos más estrechos estarán relacionados con tamaños de partículas grandes, mientras que los picos anchos corresponderán a partículas de menor tamaño.

3.3.2.2 *Raman*

El fundamento de la espectroscopia Raman se basa en el estudio de la luz dispersada inelásticamente por un material al hacer incidir sobre él un haz de luz monocromático. La interacción de los fotones con el sistema provoca la excitación del mismo a niveles energéticos superiores durante un tiempo de vida muy corto, dicho nivel es conocido como estado virtual. Posteriormente, el sistema se relaja hasta un nivel vibracional energéticamente inferior emitiendo, por tanto, un fotón dispersado. Dependiendo de la evolución del sistema desde el estado energético virtual, es posible distinguir dos tipos de dispersión. Por un lado, cuando el sistema regresa al mismo nivel desde el que fue excitado, la dispersión producida es una dispersión elástica, es decir, el sistema emite un fotón de la misma energía que el fotón absorbido, a esta dispersión se le conoce como *Rayleigh*. Por otro lado, si el sistema regresa a un nivel energético diferente al inicial, se produce una dispersión inelástica que es conocida como dispersión *Raman*, de modo que, el fotón absorbido y el dispersado presentan diferente energía. Cabe destacar que la radiación *Raman* puede clasificarse en dos tipos dependiendo de su energía respecto a la radiación incidente (Figura 3. 5). Cuando la energía del fotón dispersado presenta menos energía que la del incidente, se denomina dispersión *Raman Stokes*, sin embargo, cuando la energía de la radiación dispersada es mayor que la radiación incidente recibe el nombre de dispersión *Raman anti-Stokes*.

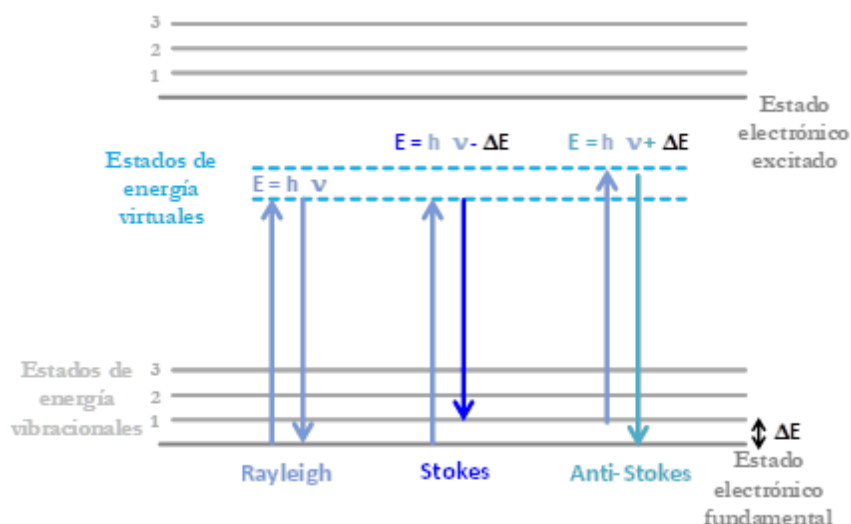


Figura 3. 5. *Transiciones entre niveles implicados en la dispersión Raman*

Por consiguiente, la diferencia energética entre la radiación incidente y la dispersada equivale a la energía existente entre niveles vibracionales. En consecuencia, la información aportada por las líneas *Stokes* y *anti-Stokes* es la misma puesto que ambas están asociadas a un mismo tránsito vibracional (Figura 3. 5).

Como la información aportada por las líneas *Stokes* y *anti-Stokes* es la misma, en espectroscopia Raman se estudian únicamente las asociadas a tránsitos *Stokes* [26], ya que según la distribución de Boltzmann las poblaciones relativas en las líneas *Stokes* serán más probables que las *anti-Stokes* y, por lo tanto, serán líneas mucho más intensas [27].

Los espectros Raman de las muestras descritas en esta memoria, se obtuvieron mediante un espectrofotómetro iHR320 Horiba Jobin-Yvon. La fuente de excitación utilizada fue un láser He:Ne de 633 nm, empleando una resolución de 4 cm^{-1} . Los espectros se tomaron de muestras en polvo finamente molturadas y se empleó un objetivo de 50x y acumulaciones de entre 3 – 5 minutos.

3.3.3 Análisis superficial

3.3.3.1 Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier

La espectroscopia infrarroja es una técnica analítica basada en la interacción de la radiación electromagnética de la región del infrarrojo (IR), con la materia. Dicha

radiación, se encuentra limitada por las regiones del visible y microondas, comprendiendo la zona que va aproximadamente desde $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ [28].

Mediante el empleo de esta técnica, es posible la identificación de especies químicas, debido a que las moléculas absorben radiación del IR equivalente a la energía necesaria para que se den lugar transiciones vibracionales [29]. Por tanto, a través de la determinación de la frecuencia (número de ondas) a la que aparecen dichas transiciones, se puede identificar los distintos grupos funcionales presentes en la muestra. Cabe destacar que para que una vibración sea activa en IR, debe cumplirse que, la molécula se someta a un cambio en su momento dipolar. Por tanto, esta técnica resulta especialmente útil debido a que todas las moléculas serán activas excepto las monoatómicas y las homoatómicas.

Para llevar a cabo la medida de una muestra en polvo, se emplea el modo de reflectancia difusa, ya que éste minimiza los problemas de difusión en reacción. Dicha técnica se basa en que cuando la radiación incide sobre la muestra, parte de ésta es absorbida, mientras que otra parte es reflejada por cada partícula. Debido a que las partículas se encuentran orientadas de forma aleatoria, la radiación es dispersada en todas direcciones. Para focalizar dicha radiación, se emplea un espejo elipsoidal y posteriormente se conduce hasta el detector. Con el fin de describir la intensidad de la radiación reflejada en términos cuantitativos, se emplea el método de Kubelka-Munk (Ecuación 3.3).

$$f(R_{\infty}) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad 3.3$$

Siendo $f(R_{\infty})$ el espectro corregido, K el coeficiente de absorción, S el coeficiente de dispersión y R_{∞} la reflectancia de la muestra medida a una distancia infinita de penetración.

La posibilidad tanto de identificar los enlaces presentes en la estructura, como la identificación de grupos hidroxilo y moléculas adsorbidas [30], confiere a la espectroscopia infrarroja gran importancia en el estudio de procesos fotocatalíticos [31].

Para registrar los espectros de infrarrojo, se empleó un espectrómetro Bruker Vertex 80 FTIR. Los espectros fueron tomados empleando una celda DRIFT y las mismas condiciones que la reacción catalítica, es decir, a temperatura ambiente y empleando una disolución acuosa del agente de sacrificio. El procedimiento llevado a cabo consistió en una primera fase de saturación, donde se introdujo el agente de sacrificio previamente volatilizado, usando un gas portador (N_2). Los espectros se registraron cada 5 minutos hasta llegar a un estado estacionario. A continuación, se llevó a cabo la fase de irradiación la cual permitió estudiar los procesos catalíticos originados en el sistema bajo luz UV. En este caso, los espectros también fueron tomados cada 5 minutos durante una hora y media. Finalmente, se llevó a cabo la etapa de postreacción, donde se retiró la irradiación y se determinó la variación de la actividad del sistema tras el cese de la misma. Esta etapa tuvo una duración de 30 minutos y al igual que en las fases anteriores se registraron espectros cada 5 minutos. En todos los casos se utilizó una resolución de 4 cm^{-1} y los espectros se registraron empleando un tiempo de acumulación de 3 minutos. Posteriormente, el tratamiento de los datos se llevó a cabo mediante el software OPUS v7.0.

3.3.3.2 *Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS)*

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X es una de las técnicas más empleadas para el estudio de la superficie de los catalizadores. Mediante el empleo de la misma es posible obtener información acerca de la composición elemental de la superficie, el estado de oxidación de dichos elementos, así como de la abundancia de los mismos en la superficie.

El fundamento de la técnica se basa en el efecto fotoeléctrico originado al irradiar un material con una fuente de rayos X de alta energía (Figura 3. 6). Como se representa en la Figura 3. 6 A, cuando un fotón procedente de la fuente de irradiación le transfiere su energía a un electrón de las capas internas de átomo, se produce la emisión de dicho electrón al vacío. A pesar de que la radiación es capaz de penetrar la muestra hasta $10\text{ }\mu\text{m}$, los electrones procedentes de capas más internas son frenados mediante colisiones inelásticas, llegando al detector únicamente los electrones cuyo recorrido esté entre 0.5 y 4 nm [32]. Por este motivo, mediante la espectroscopia

fotoelectrónica, únicamente es posible obtener información de las primeras capas de la superficie del material.

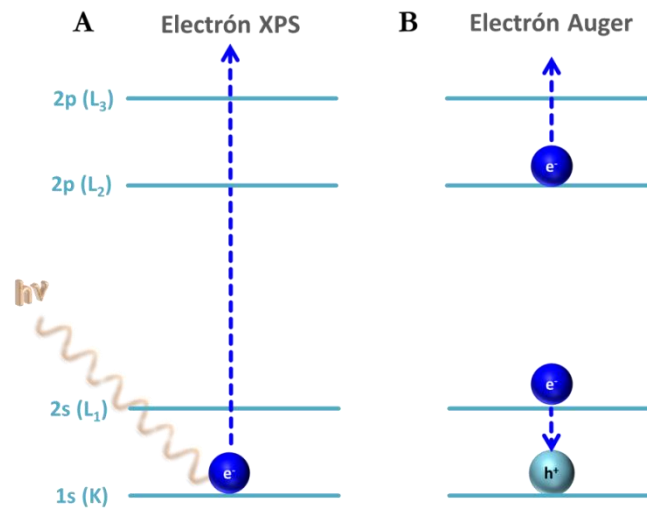


Figura 3. 6. Esquema del efecto fotoeléctrico y del proceso Auger.

A partir la distribución de la energía cinética de los electrones que llegan al detector, es posible calcular la energía de enlace de los electrones emitidos (BE), la cual se rige por la Ecuación 3. 4.

$$BE = h\nu - E_c - \phi_s - C \quad 3.4$$

Donde $h\nu$ es la energía de la radiación incidente, E_c es la energía cinética del electrón emitido, ϕ_s la función de trabajo del espectrómetro y C el efecto de carga.

El efecto de cargas se produce comúnmente en la medida de muestras aislantes. Esto se debe a que la muestra se va cargando positivamente a causa de la emisión de fotoelectrones, siendo incapaz de recobrar su electroneutralidad. Este hecho origina que los electrones se vean atraídos por el potencial positivo del material, lo que se traduce en una disminución de la energía cinética en un valor C y en el desplazamiento de los picos hacia energías de enlace mayores. Sin embargo, dicho problema es solventado fácilmente mediante el empleo de un patrón interno, el carbono 1s (C1s), cuya energía de enlace es 284.6 eV y se emplea para corregir los desplazamientos de todos los picos. En el caso de las muestras conductoras, este efecto es minimizado mediante la conexión del portamuestras a tierra, lo que permite recobrar su neutralidad de cargas.

Además del efecto fotoeléctrico, a causa de la liberación de un electrón de las capas internas del átomo, surge un hueco en dicha posición. Ese hueco se ocupa por otro electrón que se encuentra en un nivel energético superior. Dicho proceso origina un aumento en la energía del sistema, la cual puede ser liberada mediante dos procesos, la emisión de un fotón o la emisión de un electrón *Auger* (efecto *Auger*). La energía de dicho electrón puede determinarse mediante la diferencia entre la energía liberada en la relajación del sistema y la energía requerida para la liberación del segundo electrón (Figura 3. 6 B).

Por tanto, la espectroscopia fotoelectrónica toma gran importancia en el estudio superficial de los catalizadores ya que, a partir de la energía de enlace y de la intensidad de los picos, es posible determinar los elementos presentes en la superficie de la muestra, así como la concentración atómica relativa. Asimismo, la forma y energía de los picos aporta información de los tipos de enlace entre los átomos [33,34].

El equipo empleado para registrar los espectros en este trabajo, ha sido un espectrómetro SPECS GmbH con sistema UHV y equipado con un analizador de energía PHOIBOS 150 9MCD. Como fuente de energía se emplea una fuente de rayos X de Al no monocromática de 120 W y 20 mA cuya energía de excitación es de 1486.2 eV. Las medidas se llevaron a cabo sobre pastillas prensadas de 4 mm de diámetro previamente desgasificadas.

Se analizaron los picos correspondientes al Ti 2p, O 1s, Pt 4f y C 1s en todas las muestras. En el caso de los sistemas con presencia de sulfuro, adicionalmente se estudiaron los picos del Sn 3d y S 2p. Asimismo, en las muestras dopadas se analizó el Zr 3d. Como se ha indicado anteriormente, se empleó el C 1s para la calibración. Para llevar a cabo el ajuste de los picos, así como la correspondiente deconvolución de los mismos con formas de línea lorentziana y gaussiana se empleó el programa CasaXPS v2.3.15.

3.3.4 Análisis morfológico

3.3.4.1 Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica comúnmente utilizada para la obtención de imágenes a escala nanométrica. A través de la misma es posible recabar información acerca de la estructura, morfología y textura de las muestras. Concretamente, aporta información tanto de la forma y el tamaño de las partículas, como de la presencia de componentes específicos en la superficie de material estudiado.

El equipo está constituido por un cañón de electrones de alta energía como fuente de emisión. Dicho cañón es el encargado de generar un haz de electrones, los cuales son acelerados mediante un potencial eléctrico adquiriendo así alta energía cinética. Con la ayuda de lentes condensadoras y objetivo, se focaliza el haz de electrones sobre la muestra. Dichos electrones interactúan con los presentes en el material, produciéndose procesos elásticos (sin transferencia de energía) e inelásticos (con transferencia de energía). Los electrones difractados contienen información estructural, y son proyectados mediante una lente y finalmente amplificados para crear la imagen (Figura 3. 7).

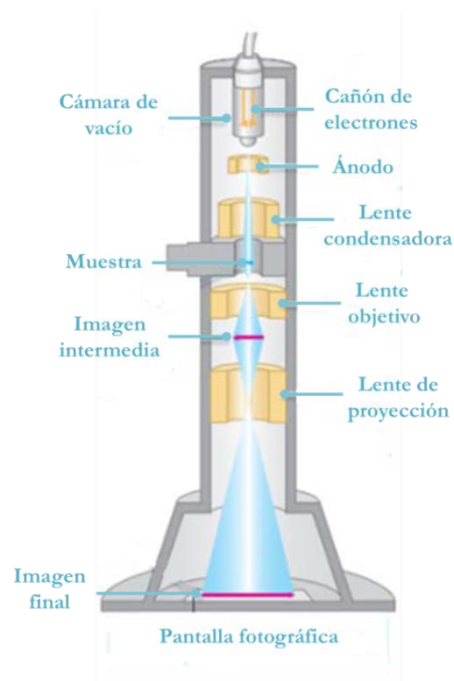


Figura 3. 7. Esquema de un microscopio de transmisión electrónica.

A través de las interacciones inelásticas, se pueden obtener señales para cada elemento y determinar las relaciones atómicas del material en estudio, por ello generalmente los microscopios disponen de un detector de energía dispersiva de rayos X (EDX).

También es posible emplear el microscopio de transmisión en modo barrido (STEM). En este caso, el procedimiento es similar al descrito anteriormente salvo que, además, éste incorpora un sistema de bobinas deflectoras mediante las cuales se realiza un barrido con el haz de electrones sobre la muestra [35]. Empleando la configuración STEM, se pueden obtener tres tipos de imágenes dependiendo del detector empleado. En primer lugar, imágenes de campo claro (BF) las cuales se forman al recoger los electrones difractados a ángulos bajos. En segundo lugar, imágenes de campo oscuro (DF) en las que los electrones empleados para generar las imágenes son los difractados a altos ángulos. El detector empleado en este caso es un detector en forma de anillo (ADF). Y, por último, las imágenes de contraste Z (HAADF), las cuales se forman al recoger los electrones difractados a muy altos ángulos, para ello también se emplea un detector ADF. De este modo, las imágenes de campo claro y campo oscuro están formadas por dispersiones tanto elásticas como inelásticas, mientras que las imágenes de contraste Z se forman solo a partir de las dispersiones inelásticas (Figura 3. 8) [35].

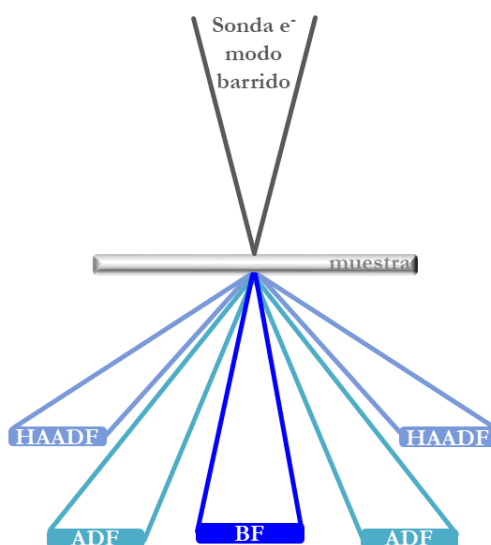


Figura 3. 8. Formación de imágenes en modo STEM

Para llevar a cabo los estudios de microscopía electrónica de transmisión, se ha empleado un microscopio JEOL 2100F TEM/STEM que opera a 200 kV con filamento de emisión de campo, presentando una resolución de 0.19 nm. Además, el instrumento está equipado con un detector EDX x-Max80 de Oxford Instruments. La preparación de las muestras para el análisis consistió en disolver en etanol una pequeña cantidad de la misma en polvo y dispersarla con la ayuda de ultrasonidos. A continuación, se depositaron unas gotas de la solución sobre una rejilla de cobre y se dejó evaporar al aire. Posteriormente, la rejilla se coloca en el portamuestras y se introduce en la cámara donde es sometida a vacío. Finalmente, las imágenes obtenidas fueron tratadas mediante el programa ImageJ.

3.3.4.2 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido, conocida como SEM por sus siglas en inglés, es empleada frecuentemente en el estudio de la superficie de los sólidos. El fundamento de la técnica está basado en hacer incidir un haz de electrones sobre la muestra generados a partir de un filamento incandescente. Dichos electrones, antes de llegar a la muestra son concentrados mediante una lente condensadora y posteriormente enfocados mediante unas bobinas, las cuales permiten barrer la superficie de la muestra (Figura 3.9) [36].

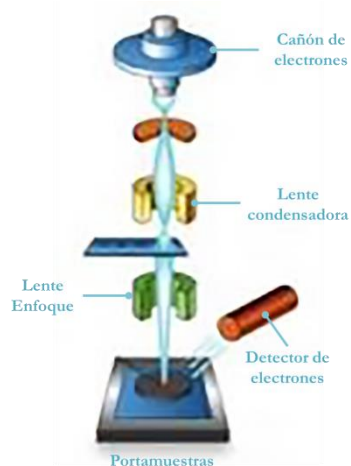


Figura 3.9. Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

Durante el proceso, se generan tanto electrones secundarios, retrodispersados, Auger, así como rayos X. Concretamente, la formación de la imagen se realiza

mediante la detección de los electrones secundarios en cada punto de la muestra. La energía de los electrones será la misma en todo el material, a menos que éste presente un cambio en su superficie (rugosidad, composición). Por tanto, como consecuencia de dichas variaciones, se obtienen imágenes de la superficie del material [37]. Cabe destacar que esta técnica también puede ser combinada con la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX) para determinar la composición del sólido.

Los estudios SEM fueron realizados mediante el empleo de un microscopio JEOL JSM 6335 F operando a 15 kV y equipado con un cañón de electrones de cátodo frío de emisión de campo. Asimismo, el instrumento dispone de un detector EDX x-Max80 de Oxford Instruments. Para llevar a cabo las medidas, las muestras en polvo fueron soportadas sobre grafito y metalizadas mediante la evaporación de fibra de carbón.

3.3.5 Análisis textural

3.3.5.1 *Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno*

La estructura porosa de un sólido puede ser descrita a partir del área superficial, volumen y radio de poro. De acuerdo con la *IUPAC*, dicha estructura puede clasificarse de la siguiente manera [38]:

- Microporo: diámetros de poro menor de 2 nm.
- Mesoporo: diámetro entre 2 - 50 nm
- Macroporo: diámetro mayor de 50 nm.

Para llevar a cabo la determinación del área superficial, así como la estructura porosa del material, comúnmente se ha aplicado la fisisorción de gases. Para ello, se emplean gases como el Ar, Kr, Xe... no obstante, el nitrógeno destaca como uno de los gases más empleados.

Dicha técnica consiste en poner en contacto un gas, en este caso N₂, con el sólido hasta que se produce un equilibrio (por fuerzas de Van der Waals) entre las moléculas adsorbidas y las moléculas que se encuentran en fase gaseosa. La isoterma de

adsorción corresponde a la cantidad de gas adsorbido en el material en función de la presión relativa del gas, todo ello manteniendo constante la temperatura.

Las curvas de adsorción y desorción pueden clasificarse en 6 formas diferentes, dependiendo de la tendencia de las mismas [39], y a partir de ellas es posible obtener información sobre la estructura del material. Para ello se aplica la metodología de Brunauer, Emmet y Teller (BET) la cual relaciona el volumen de gas adsorbido en forma de monocapa con la superficie específica del material según la Ecuación 3. 5 [40].

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{c - 1}{V_m c} \frac{P}{P_0} \quad 3. 5$$

Donde P es la presión del gas adsorbido en equilibrio, P_0 la presión de saturación del gas, V el volumen del gas adsorbido a una presión relativa $\left(\frac{P}{P_0}\right)$, V_m el volumen adsorbido en forma de monocapa y c una constante que depende del calor de condensación y adsorción del adsorbato.

Es importante señalar que el método BET solo se aplica en la zona de la isoterma donde la representación de $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ frente a $\frac{P}{P_0}$ es lineal. Por tanto, a partir de dicha representación, es posible determinar los valores de c y V_m , ya que corresponden con la pendiente y la ordenada en el origen de la recta, respectivamente. Una vez determinado el valor del volumen de la monocapa (V_m), se puede calcular el área específica (S_{BET}) a partir de la Ecuación 3. 6:

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N_A \cdot A_m}{V_{mol}} \quad 3. 6$$

Siendo N_A el número de Avogadro ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), A_m el área de la molécula adsorbida (cm^2) y V_{mol} el volumen de un mol de gas en condiciones normales ($22.41 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$).

Además, a través de los datos experimentales de volumen de gas adsorbido en función de la presión relativa, se puede obtener la distribución del radio del

adsorbente. Esto se empleó para calcular la distribución, el tamaño y el volumen de poro.

Por último, la determinación de la micro o mesoporosidad de las muestras se realiza a partir de la Ecuación 3. 7.

$$\emptyset = 1 - \left(\frac{\rho_b}{\rho_s} \right) \quad 3.7$$

Donde ρ_b es la densidad del material en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ y ρ_s es la del sólido en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Las medidas experimentales de adsorción-desorción y del área superficial se obtuvieron empleando un equipo Micromeritics ASAP 2420 a $-196.15 \text{ }^\circ \text{C}$. Previamente, las muestras se desgasificaron a vacío a 10^{-4} bar y $140 \text{ }^\circ \text{C}$ durante 2h para asegurar que la superficie estuviera limpia, seca y sin especies adsorbidas.

3.3.6 Análisis de propiedades ópticas

3.3.6.1 Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-vis)

La espectroscopia UV-vis es una técnica de caracterización la cual proporciona información tanto electrónica como de las propiedades ópticas del material. El fundamento de la técnica está basado en la absorción de radiación electromagnética por parte de una muestra al hacer incidir sobre la misma un haz de luz con longitudes de onda desde 190 nm hasta aproximadamente 800 nm. La absorción de radiación provoca la excitación de electrones desde el nivel fundamental a uno de sus niveles energéticos excitados. La diferencia de energía entre los dos niveles es única para cada especie, obteniéndose espectros característicos que se emplean tanto para el análisis cualitativo y la determinación estructural de especies, así como para el análisis cuantitativo de las sustancias a estudiar [41]. Además, es posible determinar el *band gap* de los semiconductores mediante la medida de la reflectancia difusa que consiste en analizar la parte de la radiación que es reflejada en todas las direcciones del espacio [42,43]. Los electrones que presentan menor energía que la de la banda prohibida serán reflejados, por lo tanto, el *band gap* es la energía mínima que es capaz de absorber el catalizador.

Debido a que la longitud de onda efectiva de paso varía constantemente, se producen distorsiones espectrales y, por tanto, no existe relación numérica directa entre la intensidad de banda y la concentración (Figura 3. 10). Por ello, es necesaria la corrección de la absorbancia obtenida mediante el modelo de Kubelka-Munk, siendo entonces posible la correlación de la intensidad con la concentración [44].

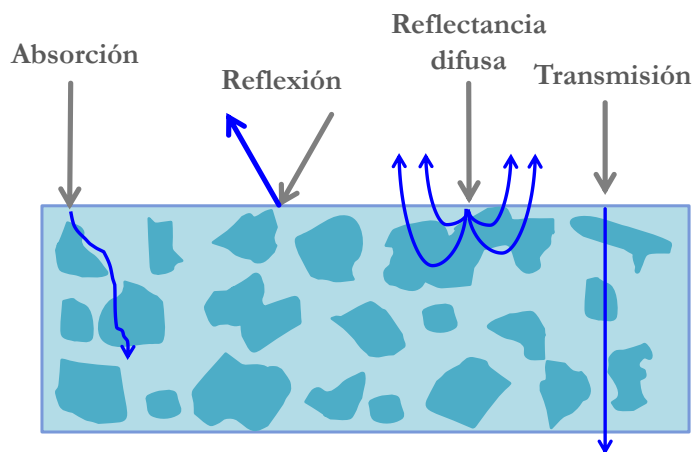


Figura 3. 10. Tipos de interacción de la luz con la muestra.

Puesto que dicha técnica aporta una gran cantidad de información, las medidas de UV-vis, se ha convertido en una técnica básica en el estudio de sistemas fotocatalíticos.

Las medidas se llevaron a cabo mediante el empleo de un espectrómetro UV-vis-NIR Varian Carry 5000 de doble haz y doble obturador sincronizados electrónicamente. Para realizar las medidas de la región UV se emplea una fuente de deuterio, mientras que para las regiones del visible e infrarrojo cercano (NIR) se utiliza una fuente de cuarzo halogenado. En el caso de efectuar medidas de muestras sólidas, los espectros pueden registrarse entre 200 y 2500 nm empleando una esfera integradora. Mediante el uso de la esfera integradora se registra la reflectancia difusa y a continuación dicha radiación es redirigida hasta el detector. Sin embargo, en el caso de medir muestras líquidas se registran longitudes de onda de hasta 3300 nm. Los detectores incorporados en dicho espectrómetro consisten en un fotomultiplicador y un detector de PbS refrigerado para la zona NIR.

Con respecto al procedimiento experimental, se empleó Teflón como referencia. A continuación, las medidas de los semiconductores se llevaron a cabo sobre muestras

en polvo finamente molidas, las cuales se introdujeron en un portamuestras. Los espectros se registraron en tanto por ciento de reflectancia (% R) y posteriormente se transformaron a unidades de absorbancia.

A partir de los espectros UV-vis registrados, es posible determinar el rango del espectro donde se producen las transiciones electrónicas entre la banda de valencia y la banda de conducción. Para ello, en primer lugar, es necesario tener en cuenta la relación existente entre el coeficiente de absorción (α) y la reflectancia medida (R) a partir de la Ecuación 3. 8.

$$\alpha = -\ln R \quad 3. 8$$

Además, el coeficiente en el borde de absorción también puede ser expresada a partir de la Ecuación 3. 9.

$$\alpha = \frac{B(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad 3. 9$$

Siendo B la constante de absorción, $h\nu$ la energía absorbida por el catalizador en eV, E_g la energía de banda prohibida en eV y n un factor que determina el tipo de transición electrónica presente en el semiconductor. Según se trate de un *band gap* directo o indirecto, n toma valores de 2 o $1/2$, respectivamente [45]. Por tanto, la representación de $(\alpha h\nu)^{1/n}$ frente a $h\nu$, conocido como gráfico de Tauc, permite obtener una recta en el borde de absorción cuyo corte con la línea base corresponde con el *band gap*.

En el caso de los fotocatalizadores empleados en este trabajo, al ser todos ellos basados en TiO_2 , la energía de banda prohibida es de tipo indirecta, por lo que n toma el valor de $1/2$ en todos los casos.

3.3.6.2 Espectroscopia de Fotoluminiscencia (PL)

La fotoluminiscencia es una técnica no destructiva, así como altamente sensible que permite examinar la estructura electrónica de los materiales. Su fundamento se

basa en la fotoexcitación de los electrones que se encuentran en el estado fundamental hacia un nivel electrónico superior. Dichos electrones excitados tienden a relajarse y, por tanto, a volver a su nivel de energía basal. La relajación puede llevarse a cabo mediante procesos no radiativos y radiativos. En el primer caso, la desexcitación sucede mediante dos vías, a través de la transferencia de energía a los fonones de la red cristalina, es decir, mediante la excitación de las vibraciones de la red, o por la liberación de energía en forma de calor. En el caso del proceso radiativo, la recombinación de cargas va asociada a la emisión de energía en forma de luz, con una longitud de onda mayor que la radiación incidente. Este fenómeno se conoce como luminiscencia y dentro de él se pueden distinguir dos tipos, la fluorescencia y la fosforescencia. Dichos procesos se representan en la Figura 3. 11 mediante el diagrama de Jablonski [46].

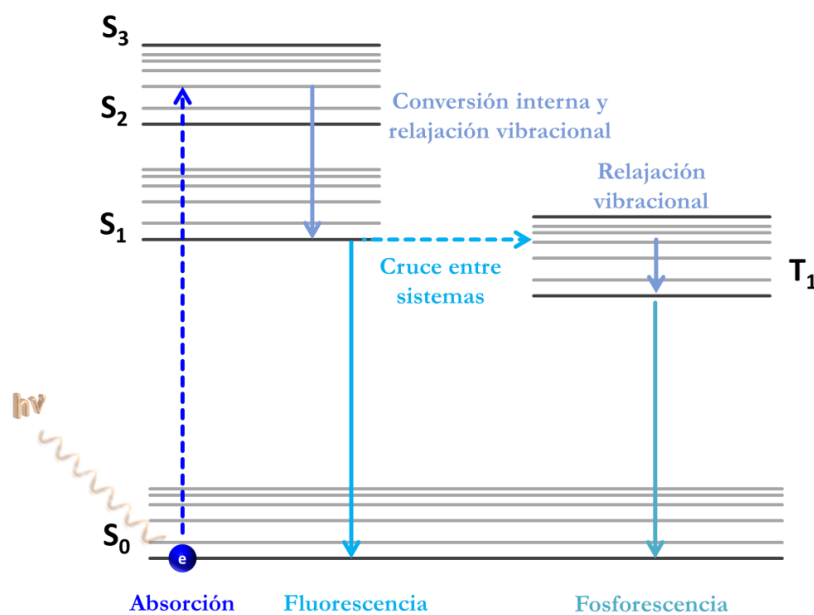


Figura 3. 11. Diagrama de Jablonski donde se representan la absorción de luz y los posibles procesos de relajación.

El fenómeno de la fluorescencia tiene lugar cuando la desexcitación se lleva a cabo entre estados electrónicos que presentan la misma multiplicidad, es decir, una transición entre dos estados singlete o dos estados tripletes. Dicha transición suele ir precedida de una relajación vibracional o conversión interna que origina que la energía emitida sea menos energética que la incidente. El tiempo de vida media promedio de este proceso es muy corto, siendo del orden de 10^{-8} segundos. Sin embargo, el

fenómeno de fosforescencia se produce cuando la relajación del sistema tiene lugar a través de estados con distinta multiplicidad, como puede ser una transición desde un estado triplete a un estado singlete. Este hecho resulta a procesos mucho más largos cuyo tiempo de vida media puede ir desde 10^{-3} segundos hasta incluso horas.

El interés de aplicar la fotoluminiscencia en procesos fotocatalíticos, reside en la posibilidad de estudiar los sitios activos de los catalizadores [47,48], siendo además una técnica altamente sensible a bajas concentraciones de elementos a diferencia de otras técnicas de caracterización convencionales [49]. Asimismo, permite obtener información de la eficiencia de captura, movilidad y transferencia de cargas [48].

Los espectros de fotoluminiscencia fueron registrados empleando un espectrofotómetro Perkin Elmer LS50B. Para ello, las muestras se dispersaron en metanol con ayuda de ultrasonidos, con el objetivo de homogeneizar y dispersar la muestra. A continuación, las muestras fueron depositadas sobre un portamuestras de cristal y se dejó evaporar el disolvente. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente y empleando una longitud de onda de excitación de 330 nm en UV y 425 nm en visible. Los espectros de emisión fueron registrados en el intervalo de 200 a 900 nm. Para la comparación y el análisis de los datos obtenidos, dichos espectros se representaron empleando el programa Origin 2018.

3.3.7 Análisis de especies radicalarias

3.3.7.1 Resonancia Paramagnética de Electrones (EPR)

La espectroscopia de resonancia paramagnética es una técnica analítica empleada en la detección de radicales libres. El fundamento de dicha técnica se basa en estudiar la absorción de radiación electromagnética, concretamente en el rango de las microondas, por parte de un material sometido a su vez a un campo magnético externo de frecuencia, intensidad y polarización adecuado. La aplicación de dicho campo en sistemas paramagnéticos (p.ej. iones de metales de transición y tierras raras, radicales libres, sistemas en estado triplete, electrones de conducción en semiconductores, etc.), provoca el desdoblamiento de niveles discretos de energía (desdoblamiento *Zeeman*) en función de la orientación del mismo. Suponiendo que el

momento angular está causado únicamente por el espín electrónico, la energía del electrón se define por la Ecuación 3. 10 [50].

$$E = -\mu \cdot H = g_e \cdot \beta \cdot H \cdot S \quad 3. 10$$

Donde g_e es un parámetro asociado al espín electrónico conocido como valor g del electrón libre, β es la constante del magnetón de Bohr ($\beta = 9.2747 \times 10^{-21}$) y S la componente en la dirección del momento angular de espín. Este último puede tomar los valores $1/2$ o $-1/2$ en el caso de un solo electrón. En consecuencia, la energía del dipolo sometido a un campo magnético sería $E = \pm 1/2 g_e \beta H$.

Al aplicar la espectroscopia paramagnética en una red cristalina, se obtienen varias líneas en el espectro, lo que se denomina estructura en capa fina. La disposición de dichas líneas está sujeta a la orientación del material con respecto al campo magnético aplicado. En consecuencia, el empleo de EPR permite analizar la anisotropía de los espectros (de la estructura fina así como de la estructura hiperfina) mediante la posición y el número de líneas [51]. A partir de esta información, y junto con la estructura cristalina, es posible construir un modelo para el centro estudiado.

Los radicales libres son especies altamente reactivas, pero de corta vida (milisegundos). Por tanto, para la realización de los experimentos de EPR en fotocátalisis con el objetivo de analizar las especies radicalarias, es necesario el empleo de una molécula capaz de atrapar de espines (*spin trapper*). Dicha molécula forma con el radical libre un aducto estable, cuya vida media es mucho más larga (minutos), haciéndolo detectable por EPR. En esta Tesis se ha empleado el método de *spin trapping*, eligiendo como atrapador de espines el 5,5- dimetil-1-pirrolina N-óxido (DMPO), dado que éste puede capturar tanto los radicales hidroxilo ($\text{OH}\bullet$) como los radicales superóxido ($\text{O}_2\bullet^-$) [50], formando aductos $\text{DMPO-OH}\bullet$ y $\text{DMPO-O}_2\bullet^-$ respectivamente. Los espectros EPR de esas especies radicalarias representan el acoplamiento de los momentos magnéticos de los núcleos de hidrógeno (del DMPO) con el electrón desapareado proveniente del radical libre, capturado por el atrapador de espín (DMPO) y localizado en la unidad nitrosilo, lo que se denomina interacción hiperfina. Las señales obtenidas vienen descritas por los parámetros g ($g_{\text{DMPO-OH}\bullet} =$

$g_{\text{DMPO-O}_2\bullet} = 2.0056$) y de acoplamiento ($\text{DMPO-OH}\bullet$ $a_{\text{NO}}=1.497$ mT, $a_{\text{H}}=1.477$ mT y $\text{DMPO-O}_2\bullet$ $a_{\text{NO}}=1.376$ mT, $a_{\text{H}}=0.963$ mT) [52]. En el caso del aducto $\text{DMPO-OH}\bullet$ se obtienen un espectro EPR con 4 señales con intensidades 1:2:2:1 mientras que para el aducto $\text{DMPO-O}_2\bullet$ en el espectro aparecen 6 señales cuya relación de intensidades es 1:5:10:10:5:1. Por tanto, mediante EPR, empleando el método de atrapamiento de espines, se puede seguir la formación de los radicales y su evolución temporal bajo irradiación.

Los espectros EPR se obtuvieron mediante el empleo de un espectrómetro ER 200D de Bruker operando en la frecuencia de la banda X ($\nu = 9.5$ GHz). Para llevar a cabo las medidas, las muestras se suspendieron en agua *Milli Q* (para detectar los radicales $\text{OH}\bullet$) y en metanol (para detectar los radicales $\text{O}_2\bullet$), manteniendo en ambos casos la concentración de la muestra en $0.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$. Las suspensiones se mantuvieron bajo ultrasonidos durante 4 minutos. Al mismo tiempo, se prepararon dos soluciones de DMPO 0.01 M una en agua y otra en metanol, las cuales se conservaron en un baño de hielo para evitar la posible descomposición del DMPO, dada su baja estabilidad a temperatura ambiente. A continuación, 100 μL de la suspensión del catalizador y 100 μL de la solución de DMPO, ambas en el mismo disolvente fueron introducidas en la celda de líquidos de EPR. Posteriormente, la celda fue irradiada con una lámpara similar a la empleada en la reacción fotocatalítica desde los 30 segundos hasta los 10 minutos. Después de cada tiempo de irradiación la celda se introdujo en la cavidad del espectrómetro para realizar la medida.

3.4 Medidas de actividad catalítica

Los experimentos de actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno fueron llevados a cabo mediante un sistema catalítico diseñado concretamente para ello. Dicho sistema está formado por tres partes, la unidad de gases, el reactor de fase líquida y el equipo de detección analítica.

3.4.1 Unidad de gases

Las medidas fueron realizadas en atmósfera inerte, para ello se empleó una corriente de argón (Ar) con una pureza del 99.995 %. Dicho gas fue conducido desde

una bala hasta un controlador de flujo de la marca Bronkhorst, donde a partir del mismo, se estableció el flujo necesario en cada etapa de reacción, siendo posteriormente introducido en el reactor.

3.4.2 Fotoreactor de fase líquida

El reactor de fase líquida empleado durante la reacción se representa en la Figura 3.12. Dicho reactor es de tipo semi-continuo y está fabricado con vidrio *pyrex*. Consta de una camisa con refrigerante en flujo continuo lo que permite mantener constante la temperatura durante la reacción. El reactor dispone de una boca de entrada de gases para introducir el gas portador, así como otra de salida para arrastrar tanto el Ar como los productos de reacción en fase gaseosa. Para conseguir que el mismo sea hermético, se emplea una junta de silicona inerte, así como una pinza rotulex.

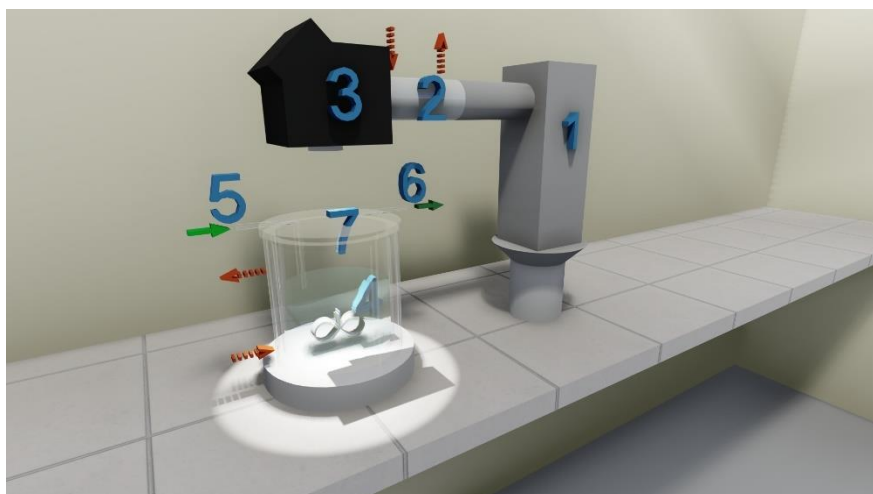


Figura 3.12. Representación esquemática del fotoreactor empleado. 1. Lámpara de Hg, 2. Filtro de agua, 3. Filtro dicróico (280-400 nm o 420-680 nm), 4. Suspensión del catalizador en una mezcla de metanol/agua, 5. Entrada de la corriente de Ar, 6. Salida de productos en fase gas y del gas portador, 7. Filtro neutral. Las flechas punteadas indican la entrada y salida de un refrigerante.

El sistema emplea una lámpara de mercurio – xenón con una potencia eléctrica de 500 W la cual dispone de filtros dicróicos (LOT Quantum Design). Dichos filtros, solo dejan pasar un rango determinado de radiación, siendo éste de 280 – 400 nm o 420 – 680 nm. Estas regiones corresponden al rango del UV y visible, respectivamente. Mediante los mismos, se ha podido estudiar la variación de la actividad catalítica en función del tipo de luz.

3.4.3 Sistema analítico

Para seguir la evolución de las especies implicadas en la reacción, se utilizó un cromatógrafo de gases Agilent GC 6890 junto con un espectrómetro de masas OMNIstar GSD 320 (Pfeiffer Vacuum) de triple cuadrupolo. El cromatógrafo empleado, está equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y otro de ionización de llama (FID) para analizar los productos de reacción.

3.4.4 Procedimiento experimental

El procedimiento seguido para llevar a cabo las medidas, ha consistido en introducir en el reactor la cantidad necesaria de catalizador (12, 25 o 50 mg en función del experimento) en polvo finamente molido. A continuación, se añaden 50 mL de una disolución acuosa del agente de sacrificio (metanol) previamente preparada. Las proporciones de metanol/agua se varían con la finalidad de estudiar el efecto que ejerce en la velocidad de producción de H₂. A continuación, se introduce un agitador magnético en el reactor y se sitúa sobre una placa agitadora con el objetivo de mantener el catalizador en suspensión durante todo el proceso de reacción. Seguidamente, se coloca la junta de silicona y se cierra el reactor empleando una pinza rotulex. Posteriormente, se enciende el sistema de refrigeración y se fija la temperatura a 20 ° C. Se conecta la línea que transporta el gas inerte a la boca de entrada del reactor y a la de salida se conecta otra línea que conduce los gases de reacción junto con el Ar hasta el sistema analítico. Para desplazar todos los gases presentes en el reactor se establece en el controlador de flujo un caudal de argón de 60 mL · min⁻¹ durante aproximadamente 1 hora. A través de los sistemas analíticos, se va siguiendo el desplazamiento de los gases presentes en el reactor y se determina el momento en el que la atmósfera del reactor es inerte (Ar). Llegado ese punto, se disminuye el flujo de Ar manteniéndolo en 10 mL · min⁻¹ durante todo el proceso. Antes de comenzar la irradiación del reactor, es necesario esperar de nuevo a que el sistema se estabilice y, por tanto, los niveles de los gases del interior del mismo vuelvan a ser constantes, este proceso dura en torno a 20 minutos. Durante ese tiempo, se enciende la lámpara con el *shutter* cerrado para no iluminar el reactor. Con ello, se consigue que la lámpara se caliente y, en consecuencia, que el flujo de fotones sea estable. Una vez que el sistema

permanece constante, se coloca la lámpara perfectamente alineada con el reactor para asegurar que toda la radiación penetra en el mismo. La velocidad de producción de hidrógeno, se evalúa hasta que la misma se mantiene invariable, siendo la duración media de reacción de en torno a 4 h.

Para llevar a cabo la cuantificación del hidrógeno generado durante la reacción, se empleó una recta de calibrado obtenida previamente en cada sistema analítico. En el caso del espectrómetro de masas, antes de aplicar la recta de calibrado, la cantidad de hidrógeno generado se normalizó con respecto al Ar para eliminar posibles variaciones en la presión durante el proceso. La velocidad de reacción se expresó en $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

3.4.5 Diseño de experimentos

Para llevar a cabo el análisis de la respuesta catalítica en los sistemas dopados y los compuestos-dopados (segundo y tercer trabajo), se ha estudiado la influencia de los tres factores principales en la velocidad de reacción del proceso fotocatalítico de producción de hidrógeno. Dichos factores son, la concentración del catalizador, la relación metanol/agua y la intensidad lumínica.

Teniendo en cuenta que cada factor consta de 3 niveles, para realizar un diseño factorial completo, sería preciso llevar a cabo 27 experimentos para cada una de las muestras (Figura 3. 13 A).

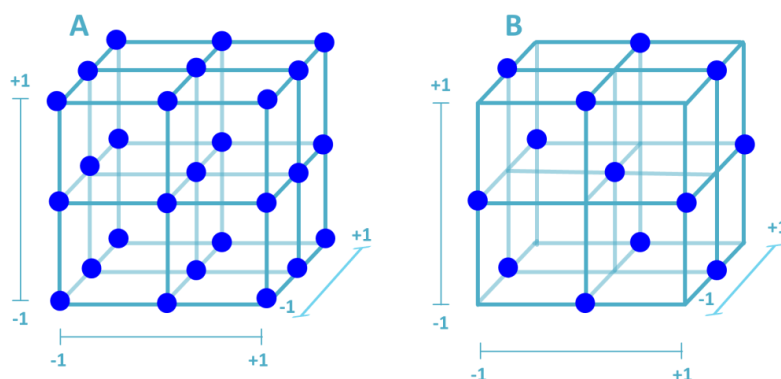


Figura 3. 13. *Diseño de experimentos A) Diseño factorial completo de tres niveles y tres factores (3^3) y B) Diseño factorial Box-Behnken.*

Con el fin de minimizar el número de experimentos, se recurrió a un diseño *Box-Behnken* [53]. A partir de dicho diseño es posible reducir a 15 el número de experimentos necesarios para mantener la fiabilidad del estudio (Figura 3. 13).

El resultado de aplicar este último diseño, se recoge en la Tabla 3. 3. Dichos experimentos se llevaron a cabo en el reactor presentado en el Apartado 3.4.2 y empleando la metodología experimental anteriormente detallada. La variación de la relación metanol/agua, se realizó empleando diversas disoluciones cuyas relaciones fueron: 30/70, 50/50 y 70/30. Finalmente, el nivel de irradiación se controló empleando diversos filtros neutros colocados en la superficie externa de la lámpara.

Tabla 3. 3. *Condiciones experimentales de las medidas catalíticas*

Experimento	CH ₃ OH/H ₂ O (%. v/v)	Irradiación (Einstein cm ⁻³ s ⁻¹)	Concentración del catalizador (g L ⁻¹)
1	50/50	$(1.1 \cdot 10^{-8}) \times 0.35$	0.25
2	50/50	$(1.1 \cdot 10^{-8}) \times 0.5$	0.25
3	50/50	$(1.1 \cdot 10^{-8}) \times 0.35$	0.75
4	50/50	$1.1 \cdot 10^{-8}$	0.75
5	30/70	$(1.1 \cdot 10^{-8}) \times 0.5$	0.25
6	70/30	$(1.1 \cdot 10^{-8}) \times 0.5$	0.25
7	30/70	$(1.1 \cdot 10^{-8}) \times 0.5$	0.75
8	70/30	$(1.1 \cdot 10^{-8}) \times 0.5$	0.75
9	30/70	$(1.1 \cdot 10^{-8}) \times 0.35$	0.5
10	70/30	$(1.1 \cdot 10^{-8}) \times 0.35$	0.5
11	30/70	$1.1 \cdot 10^{-8}$	0.5
12	70/30	$1.1 \cdot 10^{-8}$	0.25
13	50/50	$(1.1 \cdot 10^{-8}) \times 0.5$	0.5

Tanto el diseño factorial *Box-Behnken*, como el análisis de datos, se realizó empleando el software *Statgraphics*. Dicho programa permitió la obtención de diagramas de *Pareto* a partir de los cuales se evaluaron los efectos estadísticamente significativos de los tres factores estudiados en cada una de las muestras.

3.5 Modelado matemático de eficiencias fotocatalíticas y diseño de experimentos

3.5.1 Eficiencia cuántica

Según la *IUPAC*, uno de los parámetros que permite estimar la actividad del catalizador, así como la eficiencia del mismo en el manejo de los fotones adsorbidos, es la eficiencia cuántica [54]. Ésta relaciona la velocidad de reacción volumétrica molar, en este caso concreto, los moles de H_2 generados (r_{H_2}), con respecto a la velocidad de absorción de fotones por parte del catalizador por unidad de volumen ($e^{a,s}$) y por un factor asociado a la selectividad del proceso (S) [55]. Por tanto, puede definirse de acuerdo a la Ecuación 3. 11.

$$\eta_q = \frac{r_{H_2}}{e^{a,s} \cdot S} \times 100 \quad 3. 11$$

Tanto r_{H_2} como $e^{a,s}$, se calculan (y promedian) sobre todo el volumen del reactor y en todo el rango de longitudes de onda de la fuente de iluminación. Estos parámetros se expresan en unidades de $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ y $\text{Einstein} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ respectivamente, mientras que S se puede expresar en $\text{mol} \cdot \text{Einstein}^{-1}$. Por tanto, las unidades de la eficiencia cuántica estrictamente son $\text{mol} \cdot \text{Einstein}^{-1}$. Sin embargo, teniendo en cuenta que un Einstein es un mol de fotones, comúnmente se expresa en porcentaje.

Como se ha mencionado, el factor S hace referencia a la selectividad de la reacción y se encuentra relacionado con la cantidad de cargas necesarias para producir una molécula de hidrógeno. Se determina mediante la Ecuación 3. 12 [56].

$$S = \sum_i n_i \cdot S_i \quad 3. 12$$

Donde S_i es la selectividad de cada uno de los productos y n_i es la inversa del número de especies portadoras de carga necesarias para obtener 1 mol de una molécula de hidrógeno. Por tanto, considera todas las especies portadoras de cargas

por molécula objeto y la selectividad de cada producto, la cual se obtiene a partir de las medidas experimentales. Con ello, se tiene en cuenta que la molécula objeto puede evolucionar formando diversos productos, y/o que un producto puede formarse a partir de diferentes vías de reacción. Por tanto, a partir del factor S y la Ecuación 3. 11, es posible calcular la fracción de los fotones absorbidos que se utiliza para llevar a cabo la reacción química.

Por otra parte, es necesario destacar que la obtención de η_q lleva asociado la determinación de los fotones adsorbidos por el sistema, lo que entraña cierta complejidad, ya que no toda la radiación incidente será absorbida por el catalizador, sino que habrá una parte que será reflejada, transmitida y dispersada en los distintos componentes del reactor y en el seno de reacción [57–59]. Por ello, para la determinación de dicho factor, es necesario recurrir a la resolución de la ecuación de transferencia radiativa, conocida como RTE por sus siglas en inglés. Dicha ecuación se definirá y detallará en el Apartado 3.5.3.

3.5.2 Eficiencia cuántica aparente

La eficiencia cuántica aparente (ξ), o también denominada eficiencia fotónica, se calcula de manera similar a la eficiencia cuántica, e indica la capacidad del material para manejar los fotones en un proceso fotocatalítico [54]. Dicho parámetro se expresa mediante la Ecuación 3. 13.

$$\xi = \frac{r_{H_2}}{q_n \cdot S} \times 100 \quad 3.13$$

Donde r_{H_2} es la velocidad de producción de hidrógeno expresada por unidad de volumen ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) y q_n el flujo de fotones que inciden sobre el reactor ($\text{Einstein} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) y S el factor asociado a la selectividad ($\text{mol} \cdot \text{Einstein}^{-1}$).

En este caso, con respecto a la eficiencia cuántica mencionada en el apartado anterior, el cálculo de ξ presenta la ventaja de utilizar el flujo de fotones que inciden

en el reactor. Este proceso es más simple y el flujo fotónico puede estimarse mediante medidas actinométricas o radiométricas [60].

3.5.3 Cálculo de la velocidad volumétrica de absorción de fotones

Como se ha apuntado anteriormente, para llevar a cabo la determinación tanto de la eficiencia cuántica como de la eficiencia cuántica aparente, es necesario obtener el valor de la velocidad volumétrica de absorción de fotones ($\rho^{a,s}$), así como el flujo de fotones incidentes sobre el reactor, respectivamente (ξ). Sin embargo, a diferencia de ξ , el valor de $\rho^{a,s}$ no puede ser obtenido experimentalmente. En consecuencia, en este trabajo se ha aplicado un modelo analítico, el cual tiene en cuenta la propagación de la radiación desde la fuente, así como la atenuación de dicha radiación al interactuar con los distintos medios presentes en el reactor. Por tanto, considerando la fracción de luz absorbida, se obtuvo el valor de la velocidad de absorción de fotones en cada punto del catalizador. De tal modo y teniendo en cuenta los siguientes supuestos:

- Considerando despreciable la ganancia por emisión.
- Considerando estado estacionario durante todo el proceso fotocatalítico, tanto de reacción química como de flujo de radiación.

La ecuación de transferencia radiativa (RTE) en el sistema de reacción puede expresarse a partir de la Ecuación 3. 14.

$$\frac{dI_{\lambda,\underline{\Omega}}(\underline{x})}{ds} = -\kappa_{\lambda}I_{\lambda,\underline{\Omega}}(\underline{x}) - \sigma_{\lambda}I_{\lambda,\underline{\Omega}}(\underline{x}) + \frac{\sigma_{\lambda}}{4\pi} \int_{\Omega'=4\pi} p(\underline{\Omega}' \rightarrow \underline{\Omega})I_{\lambda,\underline{\Omega}'} d\Omega' \quad 3. 14$$

Donde $I_{\lambda,\underline{\Omega}}$ es la intensidad de la radiación, s la dirección de la misma, κ_{λ} el coeficiente de absorción, σ_{λ} el coeficiente de dispersión y $p(\underline{\Omega} \rightarrow \underline{\Omega}')$ la función de fase de dispersión. Dicha función hace referencia a la probabilidad de que la radiación propagada en la dirección $\underline{\Omega}'$, sea dispersada en la dirección $\underline{\Omega}$.

La función de fase de dispersión $p(\underline{\Omega} \rightarrow \underline{\Omega}')$ define las coordenadas angulares de entrada y salida de la radiación en cualquier punto del reactor. Su determinación, se ha

llevado a cabo de acuerdo con estudios anteriores en catalizadores basados en TiO_2 . Para ello, se ha empleado la función de fase de Henyey y Greenstein descrita por la Ecuación 3.15 [61,62].

$$p(\underline{\Omega}' \rightarrow \underline{\Omega}) = \frac{1 - g_\lambda^2}{(1 + g_\lambda^2 - 2g_\lambda u_0)^{3/2}} \quad 3.15$$

Donde g_λ es un escalar conocido como factor de asimetría y u_0 es el coseno director entre la entrada y salida del haz de radiación.

Además, para resolver RTE, es necesario previamente conocer las propiedades ópticas tanto de los diferentes medios con los que interacciona la radiación desde la fuente de emisión hasta el catalizador, así como las de este último. Para evaluar las mismas, se recurre al empleo de un espectrofotómetro de UV-vis. Dicho equipo fue descrito previamente en la Sección de Técnicas de caracterización fisicoquímicas, en el apartado 3.3.6.1. Para ello, se emplean cubetas de cuarzo de 2 mm de paso de luz y en el interior de las mismas se introduce, al igual que en las reacciones fotocatalíticas, el catalizador (a diversas concentraciones) disperso en la mezcla de reacción. La determinación de los valores de reflectancia, y transmitancia se lleva a cabo en el intervalo de 200 a 900 nm.

A continuación, aplicando una regresión lineal estándar a la representación de los datos experimentales del coeficiente de extinción a cada longitud de onda (β_λ) frente a las diferentes concentraciones de las suspensiones (C), se determinó el coeficiente de extinción (β^*), el cual tiene en cuenta la suma de los coeficientes de absorción y dispersión. Posteriormente, las propiedades ópticas ($\kappa_\lambda, \sigma_\lambda$) se obtuvieron resolviendo la RTE, aplicando el método de ordenadas discretas (DOM) en una celda rectangular [63]. Por tanto, en este caso, dicha ecuación se determina a partir de un modelo de transporte unidireccional y unidimensional como se representa en la Figura 3.14 A.

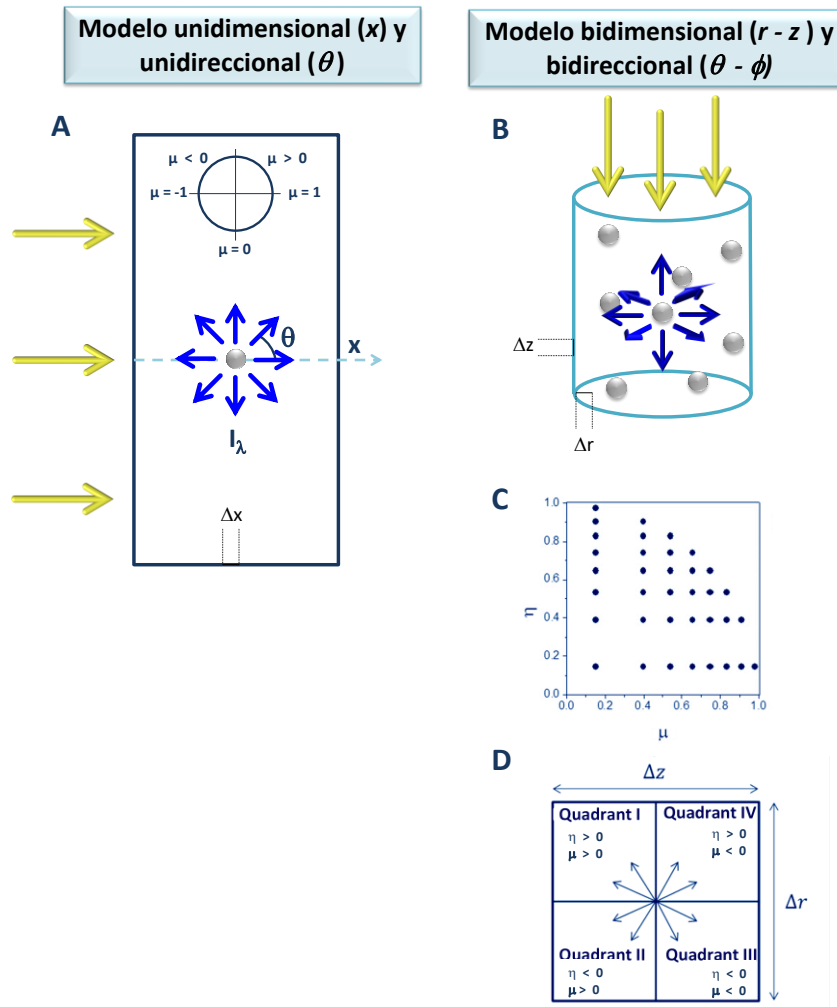


Figura 3. 14. A) Representación esquemática del modelo de radiación unidimensional y unidireccional utilizado para la célula del espectrofotómetro. B-D) Modelo de radiación bidimensional y bidireccional utilizado para el fotorreactor. (B) Representación de la discretización de la malla espacial r y z del fotorreactor, (C) Malla direccional para el cuadrante I y (D) representación de los cuadrantes de direcciones en función de los cosenos de dirección (H, η) respecto a los ejes r y z en una sección transversal de la celda espacial.

El modelo considera que la intensidad neta de la luz para cada trayectoria de la propagación se puede representar a partir de una variable relacionada con el ángulo ($\mu = \cos(\theta)$) en cada punto de la representación unidimensional de la celda (x). Para cada punto x y partiendo de la condición de contorno correspondiente, la intensidad lumínica para los valores positivos o negativos de μ se obtiene resolviendo la representación unidimensional DOM de la Ecuación 3. 14 en combinación con un procedimiento de regresión no lineal y multiparamétrica por mínimos cuadrados a

través del software *MATLAB* (*MATLAB lsqnonlin, Algoritmo: Trust-Region-Reflective Optimization*).

Mediante este procedimiento de ajuste, es posible obtener el valor del parámetro ω_λ , el cual cuantifica la cantidad de luz dispersada por la suspensión. Dicho parámetro es conocido como albedo y se encuentra definido por la Ecuación 3. 16. Asimismo, se obtiene el parámetro g_λ descrito a partir de la Ecuación 3. 15. Los valores de dichos parámetros se obtienen minimizando las diferencias entre las predicciones del modelo y los datos experimentales de las mediciones de transmitancia y reflectancia difusa en la celda espectrofotométrica para las distintas concentraciones y longitudes de onda [61,64,65].

Por tanto, a partir del coeficiente de dispersión (σ_λ), es posible hallar el coeficiente de absorción volumétrica (κ_λ) a partir de la Ecuación 3. 17.

$$\sigma_\lambda = \beta_\lambda * \omega_\lambda \quad 3. 16$$

$$\kappa_\lambda = \beta_\lambda - \sigma_\lambda \quad 3. 17$$

Una vez obtenidos los parámetros κ_λ , σ_λ y g_λ se procede a la evaluación de la radiación en el fotoreactor. Para ello, se recurre de nuevo a aplicar el método DOM, en este caso, a un modelo cilíndrico bidimensional y bidireccional del campo de radiación Figura 3. 14 B. En estas condiciones, la intensidad de radiación neta en cada punto r - z del reactor se representa utilizando una malla espacial discretizada que tiene dos coordenadas relacionadas con el ángulo $\mu = \cos(\theta)$ y $\eta = \cos(\phi)$ (Figura 3. 14 C). Con el objetivo de llevar a cabo la representación bidimensional, es necesario el cálculo de la intensidad en cada uno de los puntos del reactor, por lo que es preciso dividir dicho espacio en 4 cuadrantes (Figura 3. 14 D), así como la determinación de la intensidad de la radiación en las fronteras. A partir de este modelo y resolviendo de nuevo la RTE, es posible obtener el valor del $\rho^{a,v}$, el cual permite posteriormente determinar la eficiencia cuántica [66].

3.6 Bibliografía

- [1] A.M. Carlucci, M. Cicconi Vidal, C. Bregni, Las microemulsiones como vehículos para administración de drogas, *Acta Farm. Bonaer.* 23 (2004) 550–557.
- [2] S. Eriksson, U. Nylén, S. Rojas, M. Boutonnet, Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis, *Appl. Catal. A Gen.* 265 (2004) 207–219. doi:10.1016/j.apcata.2004.01.014.
- [3] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, eds., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley, Weinheim, Germany, 1997. doi:10.1002/9783527619474.
- [4] I. Lisiecki, M.P. Pileni, Synthesis of Copper Metallic Clusters Using Reverse Micelles as Microreactors, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 3887–3896. doi:10.1021/ja00063a006.
- [5] D.Y.C. Leung, X. Fu, C. Wang, M. Ni, M.K.H. Leung, X. Wang, X. Fu, Hydrogen production over titania-based photocatalysts, *ChemSusChem.* 3 (2010) 681–694. doi:10.1002/cssc.201000014.
- [6] A. Iglesias-Juez, A. Kubacka, M. Fernández-García, M. Di Michiel, M.A. Newton, Nanoparticulate Pd supported catalysts: Size-dependent formation of Pd(I)/Pd(0) and their role in CO elimination, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 4484–4489. doi:10.1021/ja110320y.
- [7] S. Obregón, G. Colón, Improved H₂ production of Pt-TiO₂/g-C₃N₄-MnO_x composites by an efficient handling of photogenerated charge pairs, *Appl. Catal. B Environ.* 144 (2014) 775–782. doi:10.1016/j.apcatb.2013.07.034.
- [8] J.L. Graham, C.B. Almquist, S. Kumar, S. Sidhu, An investigation of nanostructured vanadia/titania catalysts for the oxidation of monochlorobenzene, *Catal. Today.* 88 (2003) 73–82. doi:10.1016/j.cattod.2003.08.008.
- [9] A. Naldoni, M. D'Arienzo, M. Altomare, M. Marelli, R. Scotti, F. Morazzoni, E. Selli, V. Dal Santo, Pt and Au/TiO₂ photocatalysts for methanol reforming: Role of metal nanoparticles in tuning charge trapping properties and photoefficiency, *Appl. Catal. B Environ.* 130–131 (2013) 239–248. doi:10.1016/j.apcatb.2012.11.006.
- [10] H. Einaga, M. Harada, Photochemical preparation of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-stabilized platinum colloids and their deposition on titanium dioxide, *Langmuir.* 21

- (2005) 2578–2584. doi:10.1021/la0475730.
- [11] B. Kraeutler, A.J. Bard, Heterogeneous Photocatalytic Preparation of Supported Catalysts. Photodeposition of Platinum on TiO_2 Powder and Other Substrates, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4317–4318. doi:10.1021/ja00481a059.
- [12] Z. Jiang, M.A. Isaacs, Z.W. Huang, W. Shangguan, Y. Deng, A.F. Lee, Active Site Elucidation and Optimization in Pt Co-catalysts for Photocatalytic Hydrogen Production over Titania, *ChemCatChem.* 9 (2017) 4268–4274. doi:10.1002/cctc.201700901.
- [13] J.J. Zou, H. He, L. Cui, H.Y. Du, Highly efficient Pt / TiO_2 photocatalyst for hydrogen generation prepared by a cold plasma method, *Int. J. Hydrogen Energy.* 32 (2007) 1762–1770. doi:10.1016/j.ijhydene.2006.11.030.
- [14] W.Y. Teoh, L. Mädler, D. Beydoun, S.E. Pratsinis, R. Amal, Direct (one-step) synthesis of TiO_2 and Pt/ TiO_2 nanoparticles for photocatalytic mineralisation of sucrose, *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005) 5852–5861. doi:10.1016/j.ces.2005.05.037.
- [15] W. Sun, S. Zhang, Z. Liu, C. Wang, Z. Mao, Studies on the enhanced photocatalytic hydrogen evolution over Pt/PEG-modified TiO_2 photocatalysts, *Int. J. Hydrogen Energy.* 33 (2008) 1112–1117. doi:10.1016/j.ijhydene.2007.12.059.
- [16] Y. Xie, K. Ding, Z. Liu, R. Tao, Z. Sun, H. Zhang, G. An, In situ controllable loading of ultrafine noble metal particles on titania, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 6648–6649. doi:10.1021/ja900447d.
- [17] M.V. Dozzi, L. Prati, P. Canton, E. Selli, Effects of gold nanoparticles deposition on the photocatalytic activity of titanium dioxide under visible light, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 7171–7180. doi:10.1039/b907317e.
- [18] M. Faraldos, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, 2012.
- [19] H. Ibach, H. Lüth, *Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2009. doi:10.1007/978-3-540-93804-0.
- [20] H.P. Myers, *Introductory Solid State Physics*, CRC Press, 1997. doi:10.1201/9780429320286.

- [21] E. Atkins, Elements of X-ray Diffraction, Phys. Bull. 29 (1978) 572–572. doi:10.1088/0031-9112/29/12/034.
- [22] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011. doi:10.1007/978-3-642-16635-8.
- [23] C. Suryanarayana, M.G. Norton, X-Ray Diffraction: A Practical Approach, Springer US, Boston, MA, 1998. doi:10.1007/978-1-4899-0148-4.
- [24] J. Als-Nielsen, D. McMorrow, Elements of Modern X-ray Physics, Wiley, 2011. doi:10.1002/9781119998365.
- [25] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011. doi:10.1007/978-3-642-16635-8.
- [26] S.K. Freeman, Applications of laser Raman spectroscopy, J. Agric. Food Chem. 21 (1973) 521–525. doi:10.1021/jf60188a001.
- [27] J.M. Stencel, Applications of laser Raman spectroscopy, Wiley, 1990.
- [28] C. Márquez, A. Lopez de Lacey, Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales, in: M. Faraldos, C. Goberna (Eds.), CSIC, 2021.
- [29] J.L. White, Interpretation of infrared spectra of soil minerals, Soil Sci. 112 (1971) 22–31. doi:10.1097/00010694-197107000-00005.
- [30] H. Knözinger, P. Ratnasamy, Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites, Catal. Rev. 17 (1978) 31–70. doi:10.1080/03602457808080878.
- [31] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, eds., Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley, Weinheim, Germany, 1997. doi:10.1002/9783527619474.
- [32] G. Ertl, J. Küppers, Low energy electrons and surface chemistry, VCH, Weinheim, Fed. Repub. Ger. Deerf. Beach, FL, USA, 1985. (1987). doi:10.1002/bbpc.19870910223.
- [33] C.D. Wagner, Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of

- standard data for use in x-ray photoelectron spectroscopy, Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp., 1979.
- [34] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2003. doi:10.1007/978-3-662-09280-4.
- [35] I. Diaz, L. Pascual, *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, in: M. Faraldos, C. Goberna (Eds.), CSIC, 2021.
- [36] W. Zhou, Z.L. Wang, eds., *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and applications*, Springer New York, New York, NY, 2007. doi:10.1007/978-0-387-39620-0.
- [37] W. Zhou, Z.L. Wang, eds., *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and applications*, Springer New York, New York, NY, 2007. doi:10.1007/978-0-387-39620-0.
- [38] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure & Applied Chemistry*, 1985. doi:10.1515/iupac.57.0007.
- [39] K.K. Aligizaki, *Pore Structure of Cement-Based Materials*, CRC Press, 2005. doi:10.1201/9781482271959.
- [40] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319. doi:10.1021/ja01269a023.
- [41] M. del M. Alonso, *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, in: M. Faraldos, C. Goberna (Eds.), CSIC, 2021.
- [42] J.A. Rodríguez, M. Fernández-García, eds., *Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2007. doi:10.1002/0470108975.
- [43] B.J. Clark, T. Frost, U.S. Britain, *UV Spectroscopy: Techniques, Instrumentation and Data Handling*, Springer Science & Business Media, 1993.
- [44] U. Pal, Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures, *Rev. Mex. Física.* 53 (2007) 18–22.

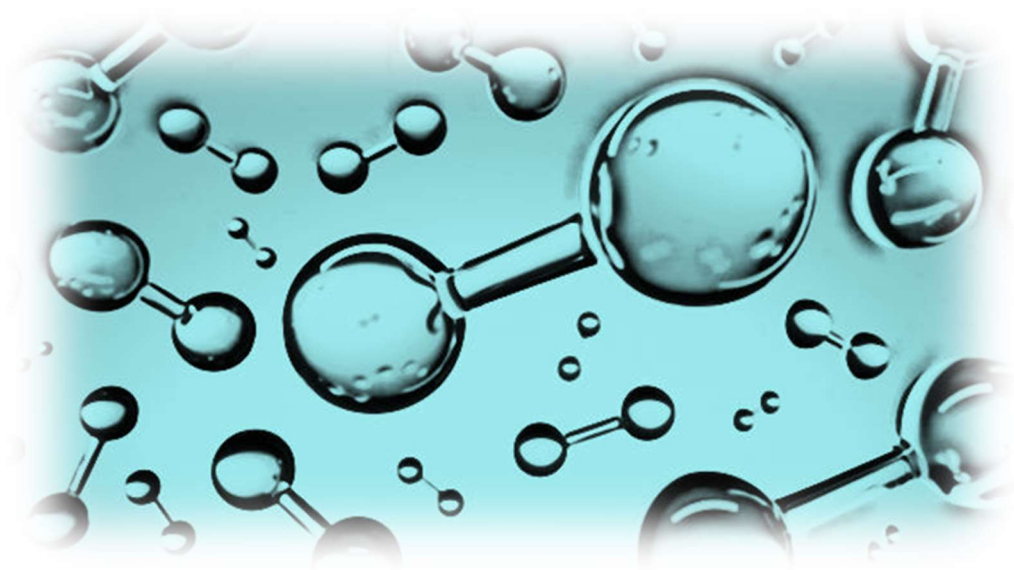
- [45] N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO_2 particles: Size quantization or direct transitions in this indirect semiconductor?, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16646–16654. doi:10.1021/j100045a026.
- [46] J. Singh, ed., *Optical Properties of Condensed Matter and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2006. doi:10.1002/0470021942.
- [47] M.F. Hazenkamp, G. Blasse, A luminescence spectroscopy study on supported vanadium and chromium oxide catalysts, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 3442–3446. doi:10.1021/j100187a049.
- [48] M. Anpo, Special issue on photoluminescence, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 7 (2003).
- [49] M. Che, J.C. Védrine, eds., *Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2012. doi:10.1002/9783527645329.
- [50] A. Martínez, *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, in: M. Faraldos, C. Goberna (Eds.), 2021.
- [51] A. Schweiger, G. Jeschke, *Principles of pulse electron paramagnetic resonance*, Oxford University Press, 2001. doi:10.1002/jctb.936.
- [52] D. Dvoranová, Z. Barbieriková, V. Brezová, Radical intermediates in photoinduced reactions on TiO_2 (An EPR spin trapping study), *Molecules.* 19 (2014) 17279–17304. doi:10.3390/molecules191117279.
- [53] G.E.P. Box, D.W. Behnken, Some New Three Level Designs for the Study of Quantitative Variables, *Technometrics.* 2 (1960) 455–475. doi:10.1080/00401706.1960.10489912.
- [54] A. Kubacka, I. Barba-Nieto, U. Caudillo-Flores, M. Fernández-García, Interpreting quantum efficiency for energy and environmental applications of photo-catalytic materials, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 33 (2021) 1–5. doi:10.1016/j.coche.2021.100712.
- [55] S.E. Braslavsky, A.M. Braun, A.E. Cassano, A. V. Emeline, M.I. Litter, L. Palmisano, V.N. Parmon, N. Serpone, Glossary of terms used in photocatalysis and radiation

- catalysis (IUPAC recommendations 2011), *Pure Appl. Chem.* 83 (2011) 931–1014. doi:10.1351/PAC-REC-09-09-36.
- [56] I. Barba-Nieto, G. Colón, A. Kubacka, M. Fernández-García, H₂ Photoproduction Efficiency: Implications of the Reaction Mechanism as a Function of the Methanol/Water Mixture, *Catalysts*. 12 (2022) 402. doi:10.3390/catal12040402.
- [57] R.J. Brandi, M.A. Citroni, O.M. Alfano, A.E. Cassano, Absolute quantum yields in photocatalytic slurry reactors, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 979–985. doi:10.1016/S0009-2509(02)00638-3.
- [58] N. Serpone, Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 104 (1997) 1–12. doi:10.1016/S1010-6030(96)04538-8.
- [59] H. Kisch, On the problem of comparing rates or apparent quantum yields in heterogeneous photocatalysis, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 49 (2010) 9588–9589. doi:10.1002/anie.201002653.
- [60] E. Mena, A. Rey, F.J. Beltrán, TiO₂ photocatalytic oxidation of a mixture of emerging contaminants: A kinetic study independent of radiation absorption based on the direct-indirect model, *Chem. Eng. J.* 339 (2018) 369–380. doi:10.1016/j.cej.2018.01.122.
- [61] M.L. Satuf, R.J. Brandi, A.E. Cassano, O.M. Alfano, Experimental method to evaluate the optical properties of aqueous titanium dioxide suspensions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 6643–6649. doi:10.1021/ie050365y.
- [62] Y. Du, M. Liu, L. Guo, Numerical investigation on the optical properties of TiO₂ photocatalyst suspension by light scattering model of particulate aggregates, *J. Photonics Energy*. 11 (2021). doi:10.1117/1.JPE.11.016501.
- [63] J.J. Duderstadt, W.R. Martin, *Transport theory*, Wiley, 1979.
- [64] M.I. Cabrera, O.M. Alfano, A.E. Cassano, Absorption and scattering coefficients of titanium dioxide particulate suspensions in water, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 20043–20050. doi:10.1021/jp962095q.
- [65] J.R. Howell, M.P. Menguc, R. Siegel, *Thermal Radiation Heat Transfer*, CRC Press,

2015. doi:10.1201/b18835.

- [66] M.L. Satuf, Modelado Y Verificación Experimental De La Cinética De Degradación De Un Contaminante Orgánico En Medio Acuoso Empleando Reactores Fotocatalíticos De Lecho Suspendido, 2006.

Chapter 4



Results

4. Results

4.1 Promoting H₂ photoproduction of TiO₂-based materials by surface decoration with Pt nanoparticles and SnS₂ nanoplatelets

As indicated in the Introduction chapter, the formation of composite systems by two semiconductors with different electronic structures is widely employed to promote the light handling, and thus the efficiency of photocatalysts. For this purpose, the formation of a heterunion able to efficiently separate the photogenerated species is required. This is the case of the systems composed by the union of titanium oxide and tin sulfide (TiO₂-SnS₂) using Pt as co-catalyst.

In order to obtain highly efficient catalysts for hydrogen production, composite systems were synthesized and the influence of Pt on the catalytic activity was studied. For this aim, the composite systems were synthesized in two ways: first introducing the co-catalyst directly onto TiO₂ (TiO₂-Pt) and then the sulfide to obtain the TiO₂-Pt-SnS₂ oxide-oxide system; or once the TiO₂-SnS₂ binary system was synthesized, the Pt co-catalyst was subsequently introduced (TiO₂-SnS₂-Pt).

Due to the fact that the hydrogen photoproduction process is thermodynamically more favorable using a sacrificial agent in the reaction, in this Thesis methanol was used as such agent and its influence on the catalytic activity was studied by varying its concentration in a wide range of methanol/water ratios.

To analyze the effect caused by the presence of Pt directly on TiO₂ and on the binary system (TiO₂-SnS₂), an exhaustive analysis of the most active composite systems was carried out using various characterization techniques (both, *in situ* and *ex situ*) and finally the efficiency of the process was calculated to allow comparison with literature benchmark catalysts.





Promoting H₂ photoproduction of TiO₂-based materials by surface decoration with Pt nanoparticles and SnS₂ nanoplatelets

Irene Barba-Nieto^a, Konstantinos C. Christoforidis^{a,b}, Marcos Fernández-García^{a,*}, Anna Kubacka^{a,*}

^a Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/Marie Curie, 2, 28049, Madrid, Spain

^b Department of Environmental Engineering, Democritus University of Thrace, Vasilisis Sofias 12, 67100, Xanthi, Greece

ARTICLE INFO

Keywords:

Binary co-catalyst
Quantum efficiency
In-situ FTIR
Sunlight

ABSTRACT

The production of hydrogen from the photoreforming of sacrificial alcohols was essayed using an anatase-based ternary system having Pt nanoparticles and SnS₂ nanoplatelets at the surface of the oxide support. Contact between phases was optimized to achieve optimum functional properties under UV and visible illumination, providing the basis for an excellent profit of solar light as measured by the evaluation of the quantum efficiency of the process. The study of the charge carrier fate using photoluminescence and the reactants under reaction conditions using infrared spectroscopy demonstrated that the outstanding photoactivity is connected with the occurrence of multiple cooperative effects between the components of the ternary system, taking place under all (UV and visible) illumination conditions and: i) facilitating charge carrier separation as well as ii) driving the evolution of the carbon-containing intermediates and concomitant hydrogen production.

1. Introduction

The current status of the earth planet requires to carefully take into account energy and environmental issues of any human activity and, particularly, of industrial ones. Environmentally benign and renewable technological processes for chemical and, in general, goods production need to be developed [1]. In this new era, a technologically relevant energy vector would be hydrogen. This molecule is a common reactant in industry, heavily used in crude refining, selective hydrogenation reactions and other current industry processes. Its role in the future energy framework of developed societies would be much more important as will become a primary fuel in power cells, cars and other fields [2,3]. The need of a green and economical feasible production of hydrogen in turn demands for new ways of production. Photocatalysis may play a key role in this context, particularly if the sun can be used as the energy source of the reaction [4–9].

All photocatalytic processes are based on the same fundamental mechanism that is the use of light to generate charge carrier species. These species can interact with chemical molecules if they reach the surface of the catalyst. To reach the surface, charge carrier species need to avoid the recombination process. In other words, a photocatalyst needs to harvest light efficiently, the charge carrier species generated need to be separated and transported to the surface, and, finally,

produce redox (both oxidation and reduction steps) reactions at the surface of the photocatalyst. The efficiency of the photochemical process is a combination of thermodynamics and relevant kinetic parameters [6,10,11]. Titania (TiO₂) is the photocatalytic material by excellence or at least, the main component of photocatalytic formulations, due to a number of properties including its low cost, low toxicity and high biocompatibility, high availability, and versatility in all oxidation and reduction reaction process, particularly for our purposes, in hydrogen production using water : alcohol mixtures [4–9,12]. Alcohols from bio-sources (used in an aqueous reaction medium) are interesting reactant molecules to setting up a truly green process, and those having at least one hydrogen atom bonded to the (carbon) alpha position have been shown to provide high reaction rates [13–24]. Among such bio-derived alcohols, methanol is utilized as a representative example, due to its wide availability and thus its potential as a general and affordable source for the reaction [25–30].

In photocatalytic hydrogen production, the Pt/TiO₂ material has become a reference [4,7,10,31–33]. Platinum is the most studied noble metal co-catalysts of titania-based powders due to its high effectiveness. Such optimum performance is based in a significant number of physico-chemical aspects but those usually considered most critical would be; i) the high work function (the higher among noble metals) favoring the electron transfer from semiconductors; ii) the facility for multielectron

* Corresponding authors.

E-mail addresses: m.fernandez@icp.csic.es, mfg@icp.csic.es (M. Fernández-García), ak@icp.csic.es (A. Kubacka).

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119246>

Received 26 March 2020; Received in revised form 31 May 2020; Accepted 15 June 2020

Available online 18 June 2020

0926-3373/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

capture and redox processes, and iii) and efficient capture of protons and subsequent formation of the hydrogen molecule due to the low energy for proton reduction [18,20,26–28,34–48]. In spite of the important activity shown by the Pt/TiO₂ system in the photoproduction of hydrogen using bio-alcohols as sacrificial agents, the scientific community actively seeks for better catalysts.

In order to improve the performance of the Pt/TiO₂ system, ternary composite materials are frequently utilized in the literature [4,6,7]. Among ternary composites the use of metal-metal oxide-sulfide has been shown extreme success in photocatalysis [49]. Here we analyzed the Pt-TiO₂-SnS₂ system for the first time in the literature and selected it based on its potential utility in the field of hydrogen photoproduction. The latter would be based, on first place, in the expected high activity of the system due to the exceptional properties of the TiO₂-SnS₂ contact. The interaction between these two semiconductors has been shown to be effective in charge separation under several illumination conditions, particularly visible light [50–52]. The good photo-catalytic performance of the binary system has been tested in the elimination of a broad number of pollutants such as diclofenac or multiple dyes [50–52,53,54,55]. Moreover, some studies indicate that the formation of SnS₂ platelets can enhance adsorption of water and polar molecules [56] and also can interact rather efficiently with titania [51,57]. Therefore, the combination with Pt of these two semiconductors having morphological control and enhanced interface interaction can lead to an important system to boost hydrogen photoproduction.

We thus analyzed the performance of a carefully engineered Pt-TiO₂-SnS₂ ternary system in the photoreforming of alcohols to generate hydrogen. In ternary systems, the order of component generation or precipitation in the synthesis step and thus the specific surfaces and interfaces generated in the final material play critical role(s). This point is considered here for materials having a dominant titania component, created with the help of a modern synthesis methodology offering a precise control of all synthetic variables. The performance is quantitatively assessed according to the IUPAC guidelines. This leads to the calculation of the quantum efficiency thorough; i) the measurement of the optical properties of the catalyst suspension at the liquid reaction medium, as well as ii) the modeling of the light-matter interaction at the reactor where catalytic measurements are carried out [58]. This is here combined with a characterization of the materials using X-ray diffraction, X-ray photoelectron, and optical (UV–vis and photoluminescence) spectroscopies, scanning and transmission microscopy, as well as the in-situ study of the solids under reaction conditions using infrared spectroscopy. The study shows that ternary systems changes significantly the charge handling properties with respect to binary (particularly Pt/TiO₂) composites but also the surface chemistry under dark and illumination conditions, providing the basis to understand the significance of the ternary combination and also a rather efficient way to improve the photoproduction of hydrogen.

2. Material and methods

2.1. Preparation and chemical composition of catalysts

Catalysts preparation was carried out using a water in oil micro-emulsion method. Titanium tetraisopropoxide was added in an inverse emulsion containing water dispersed in n-heptane as organic media, using Triton X-100 (Aldrich) as surfactant and hexanol as cosurfactant. Water/Ti and water/surfactant molar ratios were, respectively, 110 and 18 for all samples. The mixture was stirred for 24 h, centrifuged, decanted and rinsed with methanol. Then, the solid was dried at 110 °C for 12 h. After drying, the solid were calcined with a heating ramp (1 °C min⁻¹) up to 450 °C, maintaining this temperature for 2 h. The co-catalysts were introduced by a deposition method using a H₂PtCl₆ (Aldrich) as precursor. First, the sample was suspended by stirring in a deionized water solution for 30 min. After that, the proper quantity of H₂PtCl₆ was added to the solution and kept on stirring along 5 min

more. Based in previous studies using the anatase major component of the materials, Pt loading was adjusted to get throughout the series a constant 0.4 mol. % -1 wt. %- of Pt on metal basis [22,24]. The reduction was carried out using a NaBH₄ (Aldrich) aqueous solution (Pt/NaBH₄ molar ratio 1/5). The final solid was profusely rinsed with deionized water, collected by centrifugation and dried at 80 °C. Pt was deposited in each bare semiconductor or in a mixture of them (TiO₂ and SnS₂) by introducing the noble metal at specific stages of the synthesis procedure. SnS₂ was prepared with hydrothermal method in a Teflon-lined stainless-steel autoclave at 160 °C for 16 h in aqueous solution of SnCl₄ (Sigma Aldrich, 99 %) and thioacetamide (TTA, Aldrich, 99 %). The SnCl₄/TTA molar ratio was kept constant at 2 in all samples, but the amount of SnCl₄ and TTA was varied in order to have different percentages of SnS₂. After naturally cooling of the autoclave to room temperature, the solid was washed with distilled water and dried at 100 °C. This material has been used as reference. Three different ways have been followed to decorate TiO₂ with SnS₂ and Pt. In the first one, noble metal was introduced onto TiO₂, and in a subsequent step, TiO₂ with Pt was treated hydrothermally (with aqueous solution of SnCl₄ and TTA). In the second way, Pt was deposited on SnS₂ and then was mixed with TiO₂. In the third way, TiO₂ has been mixed with the SnCl₄ and TTA solution and was treated hydrothermally forming a composite, followed by the Pt deposition. We denoted the series of samples such as series (T-P)-S for Pt deposition on the oxide, series T-(S-P) for deposition on the sulfide or series (T-S)-P for deposition on the composite.

As will be shown later, the most active configuration comes out from the Pt selective deposition on the oxide, series (T-P)-S. The nomenclature used to identify the corresponding materials is T/S for the pure TiO₂/SnS₂ based catalysts, and T-xS for the ternary systems where x denotes the molar percent of the sulfide material.

2.2. Characterization of catalysts

Chemical analysis (measured using atomic emission with inductive coupled plasma, ICP-AES) was carried out using an Optima 3300DV Perkin Elmer spectrometer. XRD profiles of the samples were obtained using a Polycrystal X'Pert Pro PANalytical diffractometer using Ni-filtered Cu K α radiation with a 0.02° step. The particle sizes and strain were estimated using XRD using the Williamson–Hall formalism [59]. The BET surface areas were measured by nitrogen physisorption (Micromeritics ASAP 2010). UV–vis diffuse-reflectance spectroscopy experiments were performed on a Shimadzu UV2100 apparatus using Teflon as a reference and the results presented as Kubelka-Munk transform [60]. Band gap analysis for an indirect/direct semiconductor was done following standard procedures; e.g. plotting $(h\nu)^n$ ($n = \frac{1}{2}$ or 2 for indirect or direct semiconductor; $h\nu$ = excitation energy, a = absorption coefficient, proportional to the Kubelka-Munk transform in the relevant wavelength range) vs. energy and obtaining the corresponding intersection of the linear fit with the baseline [6]. Photoluminescence spectra were measured at room temperature on a Fluorescence Spectrophotometer (Perkin Elmer LS50B). Scanning transmission microscopy (SEM) studies were carried out in a JSM 6335 F microscope. Transmission electron microscopy (HTEM) and X-ray energy dispersive spectra (XEDS) were recorded on a JEOL 2100 F TEM/STEM microscope. Particle size distributions of the noble metal were obtained counting more than 150 particles in all cases.

XPS data were recorded on 4 × 4 mm² pellets, 0.5 mm thick, prepared by slightly pressing the powdered materials which were outgassed in the prechamber of the instrument at room temperature up to a pressure < 2 × 10⁻⁸ Torr to remove chemisorbed water from their surfaces. The SPECS spectrometer main chamber, working at a pressure < 10⁻⁹ Torr, was equipped with a PHOIBOS 150 multichannel hemispherical electron analyzer with a dual X-ray source working with Ag K α ($h\nu = 1486.2$ eV) at 120 W, 20 mA using C 1s as energy reference for adventitious carbon (284.6 eV). Surface chemical compositions were estimated from XP-spectra, by calculating the integral of

each peak after subtraction of the “S-shaped” Shirley-type background [61] using the appropriate experimental sensitivity factors and the CASA-XPS (version 2.3.15) software.

Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectra (DRIFTS) were taken in a Bruker Vertex 80 FTIR spectrometer using a MCT detector and running under OPUS/IR software. The set-up consists of a praying mantis DRIFTS accessory (Harrick Scientific) and a reaction cell (HVC, Harrick Scientific). The reaction mixture was prepared by injecting 3000 ppm of methanol ($\geq 99\%$; Aldrich) into a wet (3:7 methanol, MeOH, to water ratio) N_2 flow before entering the DRIFTS cell. Higher quantities of methanol provide a strong gas-phase IR signal which does not allow to obtain any information of the surface species. The DRIFTS spectra were collected in the range of $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ with a resolution of 2 cm^{-1} , by averaging 10 scans over a total of 1.2 s. In DRIFTS experiments in-situ light excitation was carried out using 365 nm (20 nm half-width) radiation. Each sample, without any previous treatment, was subjected in a continuous mode (without modifying gas mixture) to a single, multi-step experiment which aims to test the: *i*) adsorption of the reactive mixture under dark conditions, *ii*) reaction mixture evolution under illumination conditions, and *iii*) subsequent stay at dark conditions. Spectra were taken after different exposure times to verify any evolution behavior.

2.3. Description of the reactor

Regarding photocatalytic measurements at liquid medium, they were carried out using a batch pyrex (cutting absorption edge at ca. 300 nm) reactor as depicted in Fig. S1 of the Supporting information section. The reactor contains a x:y (x:y going from 1:9 to 9:1 v/v) CH_3OH/H_2O mixture medium maintained at a constant temperature ($20 \pm 1^\circ\text{C}$). The catalyst suspension (previously optimized at a 0.5 g L^{-1} concentration) was first degassed with an Ar stream for 15 min. Subsequently, the Ar flow was settled down to 10 mL min^{-1} and stabilized before reaction. Ar is used as carrier to displace reaction gases from the reactor to the detection system. The solution inside a reactor was irradiated using a Hg-Xe lamp (500 W) and dichroic filters (LOT Quantum Design) allowing exposure of the catalysis to the UV (280–400 nm) or Visible (420–680 nm) wavelength range. The reaction rates for hydrogen production were evaluated at 3 h from the start of the irradiation, where a pseudo-stationary situation is reached. The hydrogen rate was analyzed using an on-line Mass spectrometry (Onnistart 300).

2.4. Calculation of quantum efficiency

Quantum efficiency is defined, according to the IUPAC recommendation (58), as the ratio of the number of molecules reacting by the number of photon interacting with the sample (Eq. (1)).

$$\eta_q(\%) = 100 \times \frac{2 \times r \text{ (mol m}^{-3}\text{s}^{-1}\text{)}}{\langle e^a \rangle \text{ (Einstein m}^{-3}\text{s}^{-1}\text{)}} \quad (1)$$

This equation takes into account that the transfer of two electrons are required to reduce two protons and thus to produce one H_2 molecule. The reaction rate of hydrogen production (r in Eq. (1)) is measured in the liquid phase reactors as detailed in the previous subsection. To determine the denominator, we obtain the solution of the radiative transfer equation (RTE) in the heterogeneous reactor [62]. As detailed in the supporting information section, this renders the so-called local volumetric rate of photon absorption; e^a . In Eq. (1) we used the volume average values of the e^a observable parameter. The RTE (Eq. (2)) measures the variation of intensity (associated to a beam of rays at wavelength λ in the direction of a solid angle vector, $\underline{\Omega}$) through a direction of the space (s).

$$\frac{dI_{\lambda,\underline{\Omega}}(x)}{ds} = -\kappa_{\lambda,\underline{\Omega}}(x) I_{\lambda,\underline{\Omega}}(x) - \sigma_{\lambda,\underline{\Omega}}(x) I_{\lambda,\underline{\Omega}}(x) + \frac{\sigma_{\lambda}}{4\pi} \int_{\Omega'=4\pi} p(\underline{\Omega}' \rightarrow \underline{\Omega}) I_{\lambda,\underline{\Omega}'} d\Omega' \quad (2)$$

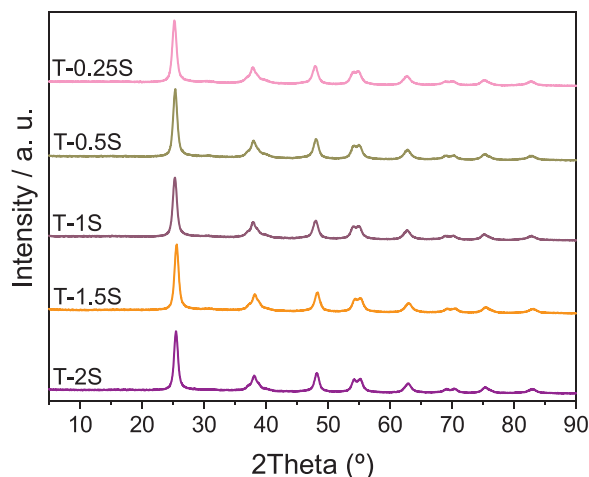


Fig. 1. XRD patterns of T-xS samples.

Where κ_{λ} is the absorption coefficient; σ_{λ} is the dispersion coefficient; and $p(\underline{\Omega}' \rightarrow \underline{\Omega})$ is the scattering phase measured with the Henyey and Greenstein phase function, as usually carried out for titania samples [63]. The optical properties of the materials under study are presented in Fig. S3 of the Supporting information section. These equations assume; (i) the emission radiation is negligible (at room temperature), and (ii) steady state condition during the photocatalytic processes. A summary of the mathematical procedure to calculate the denominator of Eq. (1) is presented in the supporting information section.

3. Results and discussion

3.1. Characterization results

XRD patterns for the ternary composite samples under study are displayed in Fig. 1. The single semiconductor reference patterns (corresponding to anatase TiO_2 PDF 21-1272; space group $I4_1/amd$; and hexagonal berndtite SnS_2 PDF 83-1705; space group $P/3m1$) are presented in Fig. S4. The composite patterns are dominated by the presence of the anatase polymorph without any sign of the berndtite sulfide and the noble metal. A similar conclusion can be reached from the Raman spectra presented in Fig. 2. The Raman spectrum of the bare anatase [64] displays peaks at ca. 143, 395, 515 and 636 cm^{-1} and dominates the spectral profile of the composite samples, without apparent detection of any sulfide signal which would be easily detected using the ca. 310 cm^{-1} contribution. Thus, the lack of corresponding XRD and Raman signals informs about the reasonable dispersion of the

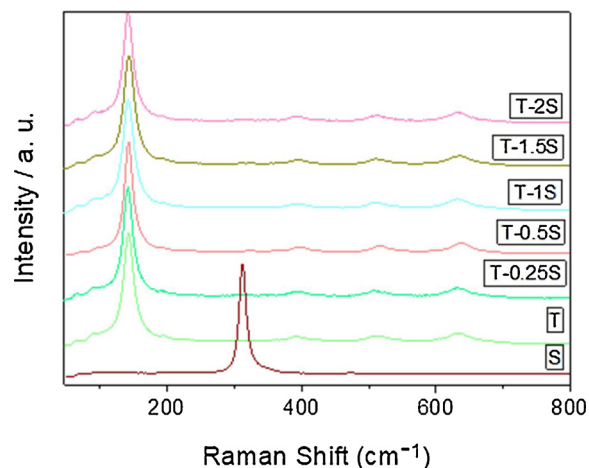


Fig. 2. Raman spectra for T-xS samples and reference systems.

Table 1

Main physico-chemical parameters of the samples. Data for initial (first datum) and postreaction (second datum) samples are presented. See text for details.^a

Sample	Size (nm) ^b	BET Area (m ² g ⁻¹)	Pore volume (cm ³ g ⁻¹)	Band gap (eV)
T	11.3/11.5	127.7/124.6	0.21	2.9/2.9
T-0.25S	11.1/11.4	126.3/124.8	0.20	2.9/3.0
T-0.5S	12.1/12.1	121.7/123.5	0.22	3.0/2.9
T-1S	11.8/11.9	124.4/123.3	0.22	3.0/3.0
T-1.5S	11.7/11.7	117.5/119.1	0.21	3.0/2.9
T-2S	10.9/11.3	94.5/95.4	0.14	3.0/3.0
S	20.8	50.8	0.33	1.9

^a Average Standard error: size 7.6 %, BET area 1.8 %; Band gap; 1.9 %.

^b Anatase phase for T and T-xS samples and Berndtite for S sample.

noble metal and sulfide components over the major oxide material. This is further analyzed below. Before it, we can comment that analysis of XRD profiles render an anatase primary particle size in the 11–12 nm range for the single oxide and composite samples (Table 1). The sulfide of the S reference sample presents a higher particle size approaching 21 nm. As summarized in Table 1, a parallel behavior to the primary particle size of anatase is observed for all morphological properties. The high surface area (ca. 120–130 m² g⁻¹) and pore volume (ca. 0.2 cm³ g⁻¹) characteristic of the sample containing the bare oxide are essentially maintained in ternary composite samples, with a moderate decay (close to ca. 20 % in both observables) only detected for the sample having the higher sulfide loading, T-2S. The structural and morphological properties are thus dominated by the anatase major component of the ternary samples, with limited influence of the contact of such phase with the minor components, the noble metal and/or the sulfide.

Further analysis of the noble metal and sulfide phases at ternary composite phases was performed using microscopy (SEM/TEM) and spectroscopic (XPS) tools. The SEM micrographs and XEDS analysis for all samples under study are presented in Fig. S5. In the SEM micrographs we can observe the micro-sized secondary particles typical of the anatase oxide prepared using the same synthesis procedure [65]. The XEDS maps showed the good dispersion achieved for the noble metal and sulfide components. Such dispersion is better described in the

STEM study presented in Fig. 3. The dark field images allow to observe easily the metallic particles. Round shaped particles corresponding to spherical (or nearly spherical) entities can be observed throughout the whole surface of the oxide. The size of the noble metal particles was analyzed from these micrographs and results present in Fig. S6 of the Supporting information section. The histograms showed a relatively narrow particle size distribution, with strong similarity among the ternary composite samples and also with the Pt/TiO₂ reference. The average primary particle size of the particles goes from 3.9 to 4.3 nm in all cases. On the other hand, the contact of the metal and the sulfide is evident from the XEDS maps of Fig. 3. The zones of Pt nanoparticles accumulation correspond to zones where Sn is also present, although the sulfide spread more homogeneously over the material(s) surface. Note that the ternary contact is clearly observed in the dark field TEM-XEDS detail views presented in Fig. 4 but is observed for all ternary composite materials as demonstrated by the micro-sized maps presented in Fig. S5 using SEM-XEDS.

The interaction between the semiconductor components is analyzed in more detail in Fig. 4. First to mention is the development of the characteristic (sulfide) nanoplatelets with hexagonal geometry in the S reference sample. Fig. 4A provides visual evidence of the characteristic nanometric dimension of the nanoplatelets, with restricted growth along the [001] direction, showing the stacking of few layers (typically 10–15; with a characteristic length of ca. 10 nm) held together through van de Waals interactions [66]. On second place, Fig. 4 (panel B) analyzes the structural details of the contact between semiconductors. We can see the 0.59 nm fringe of the SnS₂ (001) plane in close contact with the 0.35 nm fringe interval of the (101) anatase plane in the TiO₂ component. This proves that flat-lying sulfide nanoplatelets were interfaced through the (001) plane with the (101) plane of the oxide, reaching an efficient contact in the composite materials. The overall microscopy (SEM/TEM/XEDS) study would thus suggest the generation of a strong interfacial interaction between the semiconductor components as well as the presence of Pt nanoparticles near the sulfide entities. The physical proximity of the three components is thus a distinctive characteristic of the ternary system, which is expected to influence positively the functional properties. This is a property driven by the preparation procedure. In Fig. S7 we compare STEM-XEDS results for the (T-P)-S and (T-S)-P procedures. It is shown that the first

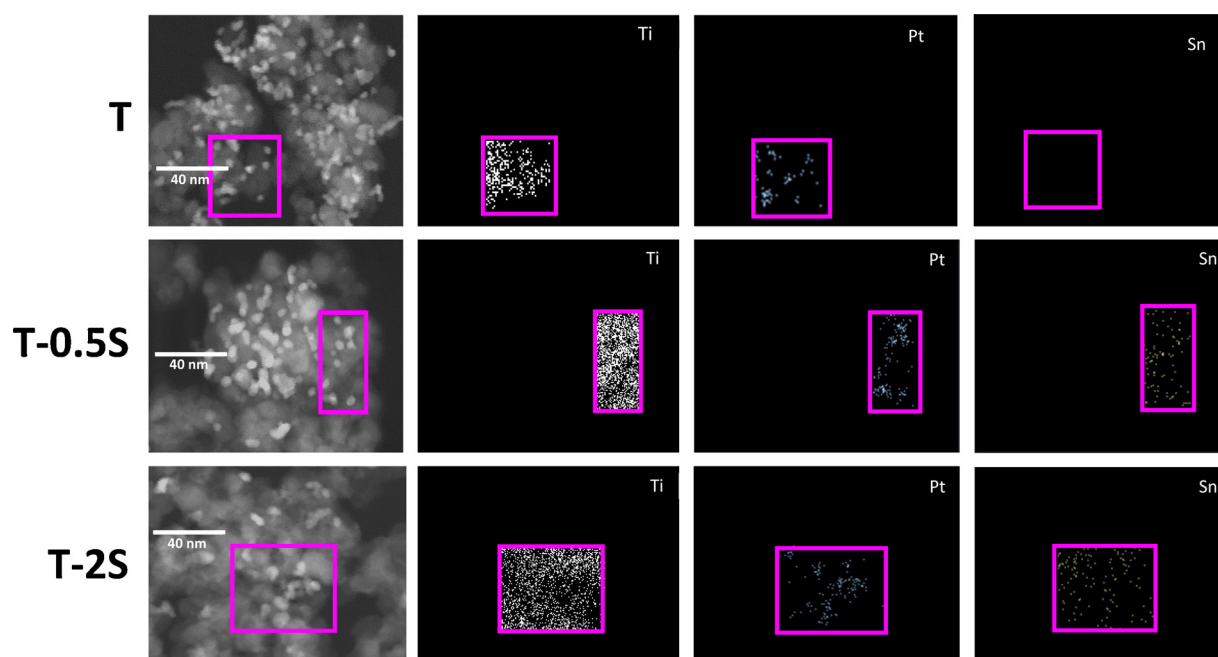


Fig. 3. STEM micrographs and XEDS maps of selected samples.

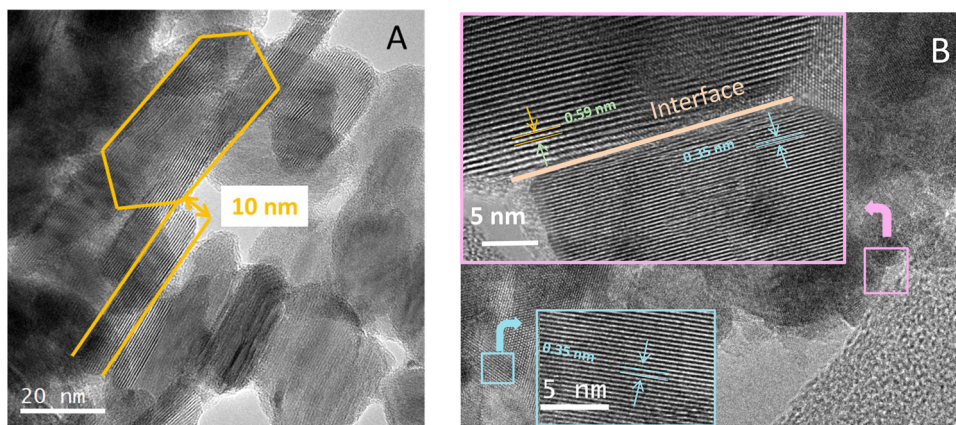


Fig. 4. (A) HR-TEM micrograph of the S reference sample. (B) HR-TEM micrograph of the T-0.5S sample illustrating the interface contact between semiconductor components of the solid.

promotes significantly the contact between the three phases present in the composite powders.

The analysis of the minor (and major) phases present in ternary composite samples was completed with the help of XPS. As expected, the analysis of the Ti 2p signal (Fig. S8) in all samples provides the evidence of a Ti(IV) chemical state (Ti $2p_{3/2}$ binding energy peaking at 458.0 eV for all samples) characteristic of titania oxides [67]. No changes can be noted throughout the samples of the series. The Pt 4f contribution is presented in Fig. 5 and displays a maximum ($4f_{7/2}$ peak) at ca. 70.8 ± 0.1 eV for all samples. As bulk metallic Pt has a 4f characteristic binding energy at 70.8 eV [22,67,68], a metallic state appears characteristic for all samples. The zero valent chemical state of the noble metal is in line with previous reports studying platinum deposition on titania where an inert atmosphere was utilized [22,24,69].

The XPS study also reveals information concerning the chemical state of Sn. The Sn 3d signal (the $3d_{5/2}$ contribution peaking at 484.8 ± 0.1 eV in all cases; see Fig. 6) lacks differences between the S reference sample and the ternary composites, indicating that the characteristic Sn(IV) oxidation state of the sulfide is shared by all samples. This agrees with the corresponding study of the S 2p doublet, presented in Fig. S9 of the Supporting information section. Within the ternary composite series, this S 2p contribution is only observed with enough signal to noise ratio for the T-2S sample. However, the spectrum does not show any significant difference with the S reference sample. So, the joint microscopy and XPS study clearly demonstrates the presence of metallic noble metal particles as well as SnS₂ nanosheets with a chemical state indistinguishable from the bulk material.

Further details of the minor phases can be obtained from the

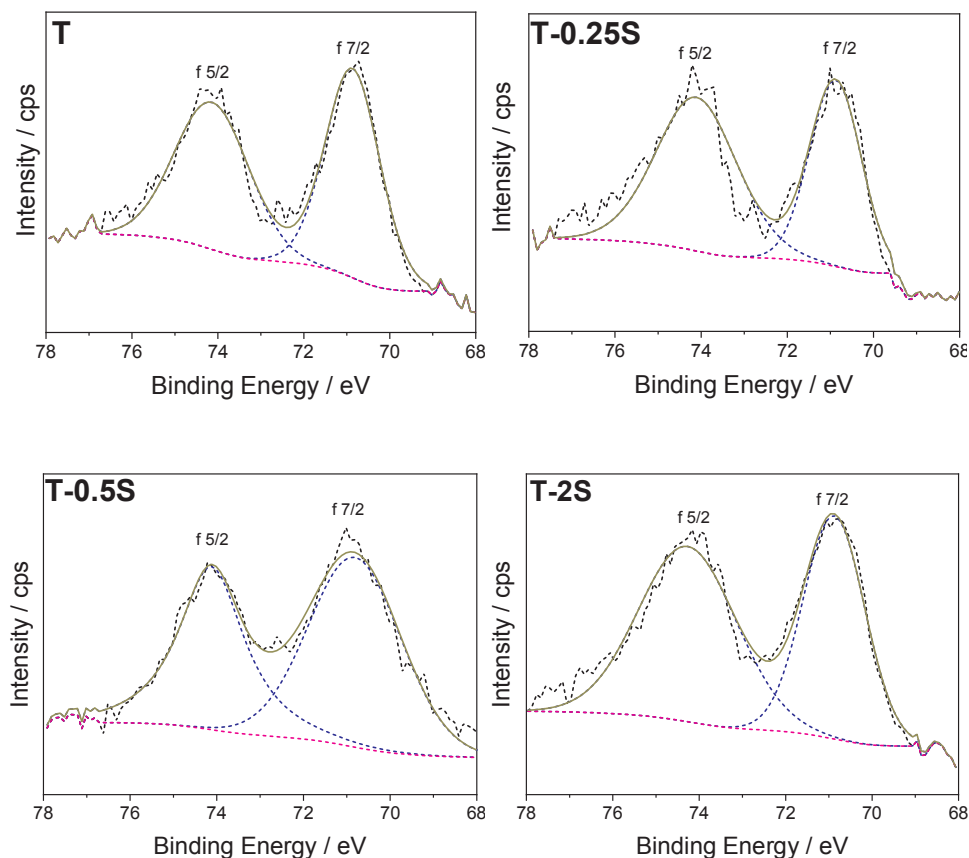


Fig. 5. Pt 4f XPS spectra of selected samples. Experimental (dashed lines) and fitting results (full lines) are included.

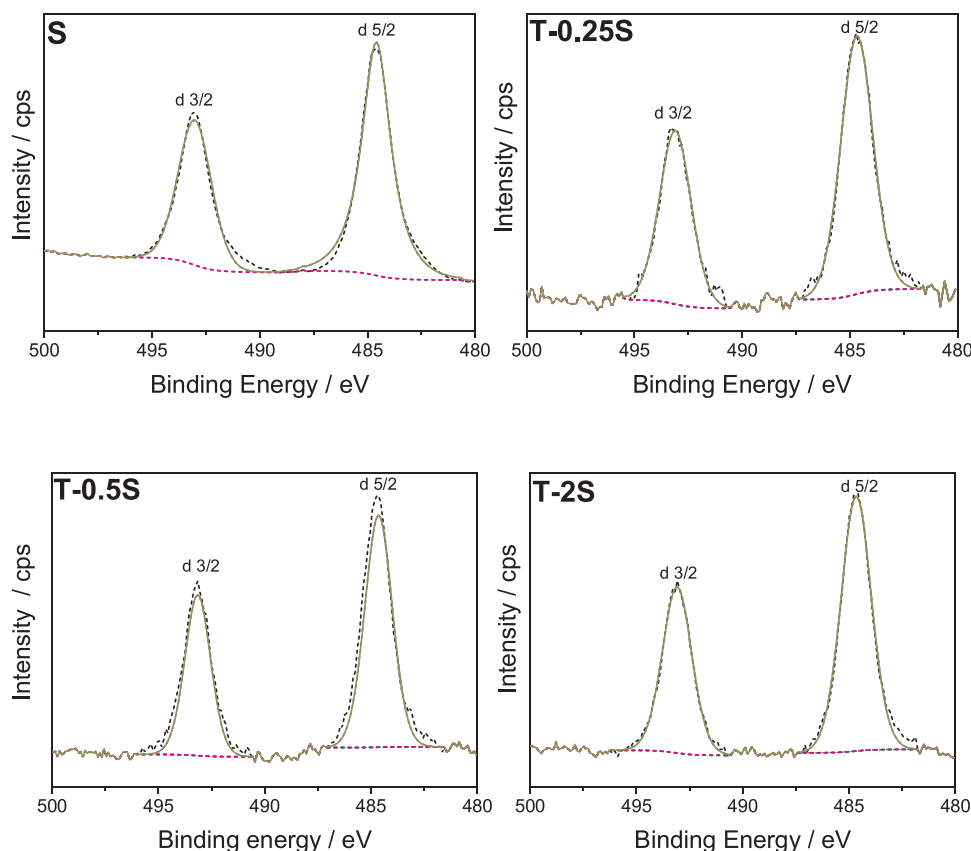


Fig. 6. Sn 3d XPS spectra of selected samples. Experimental (dashed lines) and fitting results (full lines) are included.

analysis of the XPS ratio between the chemical elements present in the samples. Moreover, in Fig. 7 we confronted XPS ratios from those obtained using chemical analysis (ICP-AES). Considering first the Pt/T (the Pt/TiO₂ ratio, obtained from Pt and Ti data, which can be directly confronted with target values of the synthesis) ratio, we observed relatively similar XPS or ICP-AES ratios for all the samples. The molar ratios measured using ICP-AES corresponding to a loading of 0.80 to 0.96 wt. % of the noble metal, differing only modestly from the original target of 1 wt. %. The correlation plot with the same observable measured with XPS shows relative agreement. Essentially, the two Pt/Ti ratios are equal within experimental error, although the XPS observable values spread over a moderate range of values. The Sn/Ti molar ratio was also studied and included in Fig. 7. In this case, the chemical analysis ratio values are rather close to target (synthesis values) ones. The correlation between XPS and chemical analysis observables render a behavior with a linear trend (as a first approximation). The linear trend indicates that the agglomeration of sulfide entities occurs without significant differences along the samples of the series, and that the fraction of the anatase surface covered by the sulfide is essentially proportional to the real content of the semiconductor in the ternary composite material(s).

To end the physico-chemical characterization, Fig. 8 displays the UV–vis spectra of the samples. They show relatively similar UV spectra dominated by the major anatase component for all ternary composite samples. Thus considering that the anatase phase is an indirect gap semiconductor [70], we calculated the band gap values presented in Table 1. The values are rather similar between the catalysts, presenting an average value of 2.9₅ eV, characteristic of the main oxide (see Fig. S10). Note that the slightly lower value of the anatase-based powders (typical values are in the 3.0–3.2 eV range) can be associated with the presence of defects [6].

The noble metal component is not detected by any signal or contribution to the UV–vis spectra as the surface plasmon resonances in Pt

cases do not usually render discrete peaks in the UV–vis spectrum due to the damping effect caused by d-d intraband transitions [4,6]. Contrarily to the noble metal case, the UV–vis spectra do have also a broad feature in the visible region directly ascribable to the sulfide component. Only very small differences are observed between the T-xS samples. Finally, we can mention that (according to the band gap values and the measurement of the valence band using XPS) the valence and conduction band positions of the ternary materials do not show differences (within experimental error) with respect to the single oxide reference system. This agrees with the rather similar structural, morphological and chemical properties displayed by the ternary samples and the mentioned T reference system.

3.2. Photoactivity: measurement and interpretation

A first point to discuss concerning the functional properties of the solids would be the effect of the relative distribution of the components in the catalysts. More concretely, we first analyzed the influence of the noble metal initial deposition on the oxide, sulfide or in both. Fig. 9A provides the information that demonstrates that initial contact of Pt with the oxide render the best results, independently of the sulfide component concentration. The characterization results showed that this configuration favors the close contact of the noble metal with both the oxide and the sulfide semiconductors. It appears that the presence of Pt when the sulfide is introduced in the catalyst formulation helps to nucleate sulfide in zones where Pt is already deposited. This fact clearly indicates a beneficial effect coming from the close contact between all three phases in the ternary system. Fig. S11 also shows that the use of thioacetamide facilitates the nanoplatelet morphology of the sulfide and improves significantly activity. Loss of ca. 40 % of activity is detected in absence of the component facilitating the morphological structuration of the sulfide and contact with the rest of components. Also, the resulting material does not improve the activity of the T

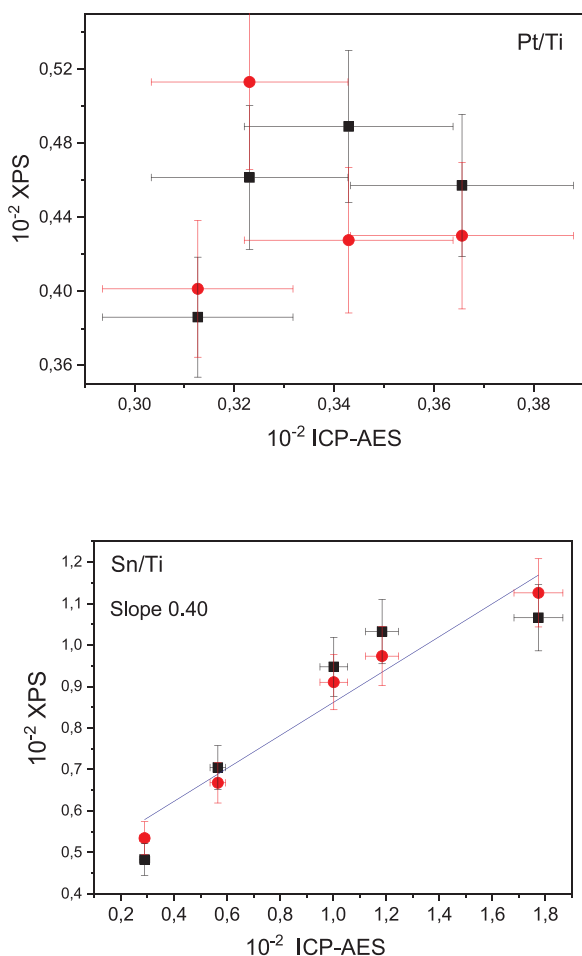


Fig. 7. Correlation plot between XPS and chemical (ICP-AES) analyses of the samples. Pt/Ti and Sn/Ti molar ratios are presented. Black squares; initial samples; red circles; post-reaction samples. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

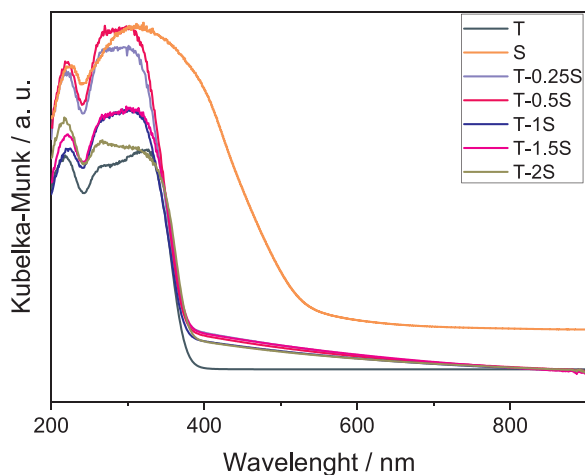


Fig. 8. UV-vis spectra.

reference sample (single oxide sample). This proves again the mentioned efficient contact with the other components achieved in our catalyst(s), a fact crucial to promote activity.

Using thus the most active configuration of the ternary system, Fig. 9B plots the reaction rate behavior through the series of ternary composite samples under UV and visible illumination conditions. In

both cases the activity of the ternary phases increases the one of the single oxide reference (T) for sulfide contents about 1 (visible) and 1.5 (UV) mol. % content. High activity is observed in the 0.25–1 mol. % range, with the T-0.5S sample increasing the activity of the T reference by 1.4/1.9 factor for UV/visible illumination. The S reference is not included in Fig. 9B as it has a reaction rate inferior by more than one order of magnitude. Fig. 9C illustrates the catalytic behavior as a function of the methanol to water ratio for the T and T-0.5S powders. The stability of the photoactivity of both samples versus the liquid phase composition is noteworthy in both cases, as usually Pt/TiO₂ samples display low activity either at low or high methanol:water ratios [22,29,71,72]. Maximum rates are here obtained for methanol:water ratios equal or above 30:70. We also tested the stability of the T-0.5S sample under long time on stream periods. Fig. S12 plots results from 4 consecutive cycles for a total of ca. 85 h under reaction conditions. As evidenced, the stability of the most active system is remarkable. The concomitant gas-phase CO₂ production follows the generation of hydrogen while O₂ is essentially not produced under reaction conditions (Fig. S13). This indicates that the reaction mechanism takes place through the reforming of the sacrificial molecule (methanol) with little addition from water splitting. The mechanism is further analyzed below.

To provide a more quantitative comparison among the samples of our series, we calculated the true quantum efficiency of the photo-production of hydrogen. Fig. 9D collects the quantum efficiency values calculated under all illumination conditions tested in this work. Values of 6.2/4.1 % are obtained for the T-0.5S sample under UV/visible illumination. These values increase the ones of the T reference sample by 2.1 (UV) and 2.8 (visible) times. The relatively higher enhancement factor obtained under visible light is likely related to the relative (with respect to UV illumination) low efficiency of the T reference as well as the changes observed in the optical properties triggered by the SnS₂ presence in the ternary system (see Fig. S3). Also, the T-0.5S sample showed a calculated quantum efficiency value under a AM1.5 solar standard of 4.3 %. This value exceeds by far the ones previously reported for Pt (and other noble metal like Pd and Rh) promoted titania and carbon nitride based materials, which were in the 1.1–3.5 % interval [24,29,65,73,74]. The comparison with literature reports would thus prove the suitability of the ternary system for the effective profit of solar light.

Aiming to interpreting the photoactivity of the samples, we combined the analysis of the charge carrier species fate using photoluminescence with an in-situ (under illumination) analysis of the reaction using infrared spectroscopy. Photoluminescence response of the powders was subjected to analysis under UV (330 nm) and visible (425 nm) excitation. Fig. 10 displays the results for both illumination conditions. The figure includes the bare anatase response as it dominates the spectral profile of all samples. Under UV, bare anatase shows rather broad peaks coming mostly from the annihilation of free electron/holes with localized (defect-related states) holes/electrons [75]. The presence of Pt significantly decreases the signal. The noble metal–semiconductor interaction is known to facilitate separation of charge and resulting in the acute photoluminescence intensity decay here detected [76]. It can be noted that the additional presence of the sulfide in the ternary composite catalysts further decreased the intensity. The photoluminescence spectra under visible (425 nm) illumination are also displayed in Fig. 10 and show the typical relatively weak signals associated to defect state(s) de-excitation over a decay curve corresponding to the excitation line [77]. These defects states are also dominated by the major component, titania, and the presence of Pt and/or the sulfide decrease the corresponding photoluminescence intensity. So, both components would be beneficial for charge handling and de-excitation, and this can be connected with the result of the characterization indicating the close presence of the noble metal to both semiconductors. As illustrated in Scheme 1, in this configuration, Pt can collect electrons coming from both semiconductors and thus

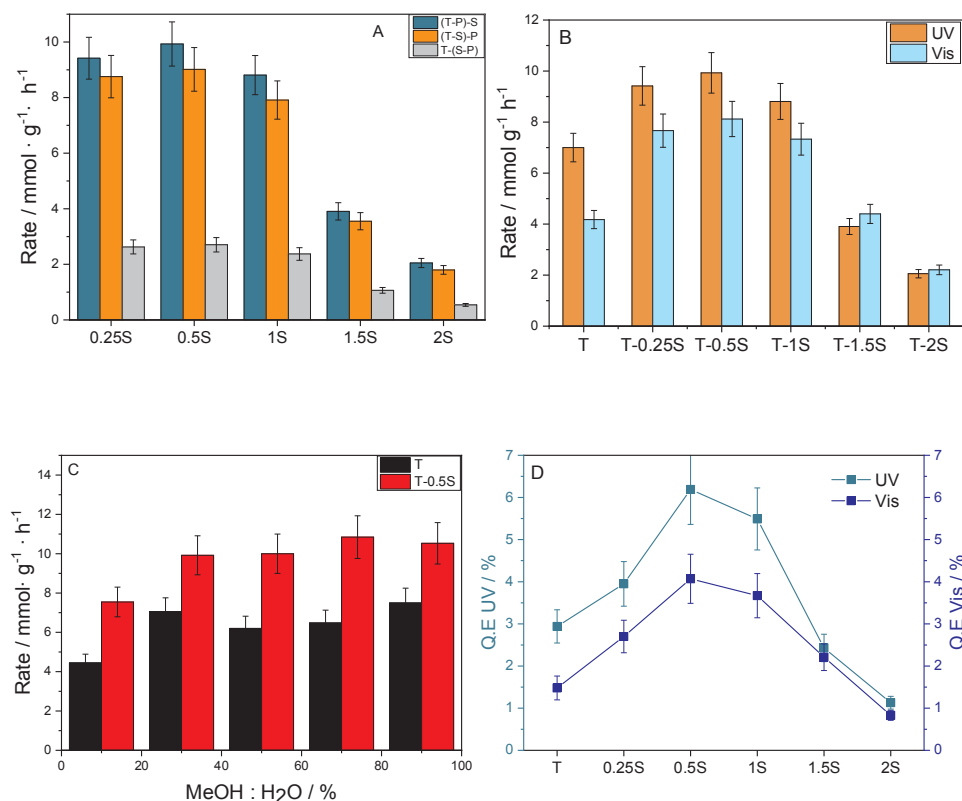


Fig. 9. H₂ photo-production: (A) Samples obtained by deposition Pt on the oxide (series (T-P)-S), on the sulfide (series T-(S-P)) or on both (T-S)-P). UV illumination; (B) reaction rate of the T-xS samples and T reference. UV and Visible illumination conditions; (C) reaction rate as a function of methanol : water ratio for selected samples. Results under UV illumination conditions; (D) quantum efficiency value of the T-xS samples and T reference. UV and Visible illumination conditions are presented.

facilitate charge separation irrespective of the UV or visible illumination condition, providing a firm ground for the good functional properties of the materials for sunlight illumination.

To further progress in the interpretation of the photoactivity, Figs. 11 and 12 depict infrared spectra for the T reference and the most active T-0.5S material, respectively. Results for the T-2S catalysts are presented in Fig. S14 of the Supporting information section. These figures display results under UV illumination conditions and contain plots concerning difference spectra taking as background the first spectrum recorded at initial dark conditions or under reaction and consisting in a sequential: *i*) adsorption of methanol in presence of water vapor, *ii*) reaction mixture (methanol:water) under illumination conditions, and *iii*) subsequent stay at dark conditions under the same reactive mixture used in previous steps of the experiment. Samples were pre-treated only with a nitrogen flow (10 min) prior to IR measurements. Rather similar results to Figs. 11 and 12 were obtained under visible light illumination (results not shown).

Adsorption of methanol at dark conditions generates surface methanol and methoxy species (spectra presented in the upper chart of Figs. 11–12). In all cases studied, methanol (C–H contributions at 2952/2842 cm⁻¹) seems to have larger intensity than methoxy (2922/2828 cm⁻¹) species [22,78,79]. This is concomitantly observed with a weak decrease of isolated hydroxyl of titania at ca. 3700–3650 cm⁻¹ as well as a more strong decreasing of the water (and interacting hydroxyl radicals) signals at ca. 3650–3200 and 1636 cm⁻¹ (see Fig. S14 for the water region). C–O stretching bands for the two (methanol/methoxy) adsorbate species appear around 1033 cm⁻¹ but the bands are so broad and weak that cannot be easily resolved (Fig. S15). The methanol/methoxy peaks suffer an important decrease for the T-0.5S sample under reaction conditions with no changes (or small increase of intensity) for the rest of the samples. The different behavior of the methanol/methoxy species can be directly correlated with activity (Fig. 9). In fact, all samples (T, Fig. 11, T-0.5S, Fig. 12, and T-2S, Fig. S14) generate CO₂ as the main product detected by infrared. The gas-phase branches of the molecule at 2350/2341 cm⁻¹ are visible in all

samples, with intensity roughly proportional to the activity. Thus methanol/methoxy species evolve in the surface of the materials and finally render CO₂. The most efficient surface chemistry of the T-0.5S for activating the initial (methanol-related) species is thus directly linked with activity. This demonstrates that surface chemical differences among samples makes a critical impact on photoactivity.

To further understand the evolution of the methanol-related species we note that additional broad peaks in the ca. 1500–1000 cm⁻¹ region are indicative of the formation of other species coming from the oxidation of the carbon containing sacrificial molecule (Fig. S15). In particular, for the T sample the 1521/1414 cm⁻¹ contributions can be ascribed to bridged bonded carboxylates (mostly formate species). Carboxylates and/or carbonates appear as the dominant species contributing to the infrared signal(s) in this region [22,77,78]. For the T-0.5S sample we observed a different adsorbed species, likely hydrogen carbonates, with contributions at 1623/1450 cm⁻¹ [22,77,78,80]. These differences between the two samples occur concomitantly with difference towards water (region around 1650 cm⁻¹). The presence of the sulfide component seems to create a more hydrophobic surface facilitating the oxidation of the methanol derived fragments. In addition and exclusively for the T sample, we detected the presence of carbonyl species over metallic Pt. This species is associated with bands at 2057 and 2031 cm⁻¹ [22,24,81]. It is important to note that the characteristic carbonyl species over titania (ca. 2175–2120 cm⁻¹; see Ref. [82] are not observed in Figs. 11, 12 and S14, nor for the support alone under reaction (result not shown). The characteristic frequencies observed indicate that CO sticks on the noble metal particle (see results after reaction in Fig. 11) and this may poison a fraction of the Pt surface.

In summary, the study can be rationalized with a step-way transformation of methanol dominated by the chemistry of the titania surface (CH₃OH + 2 h⁺ → CH₂O + 2 H⁺; CH₂O + H₂O + 2 h⁺ → HCOOH + 2 H⁺; HCOOH + 2 h⁺ → CO₂ + 2 H⁺), with the protons produced in each step generating hydrogen with a primary role of the noble metal surface (2 H⁺ + 2 e⁻ → H₂). This mechanism has been shown previously

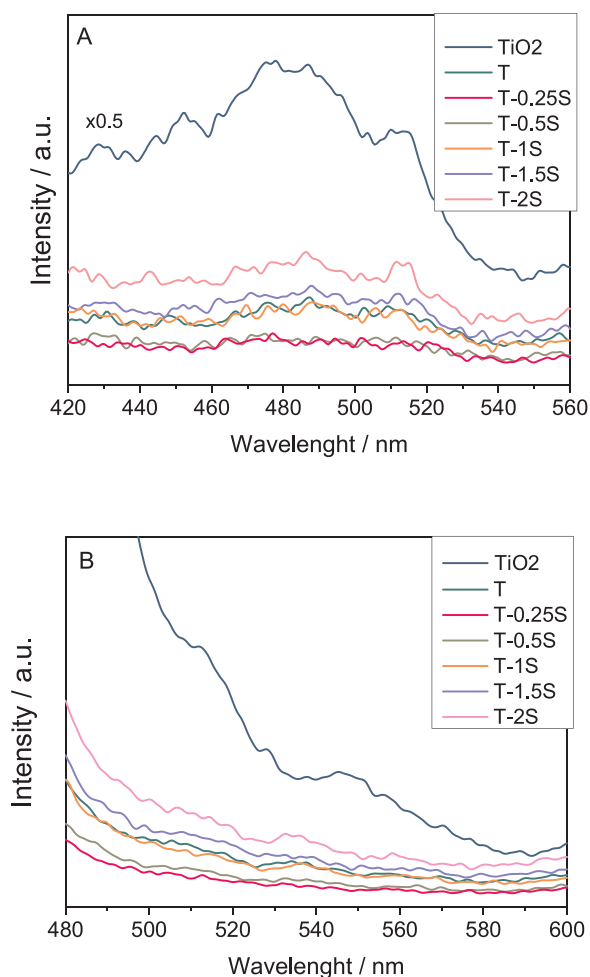
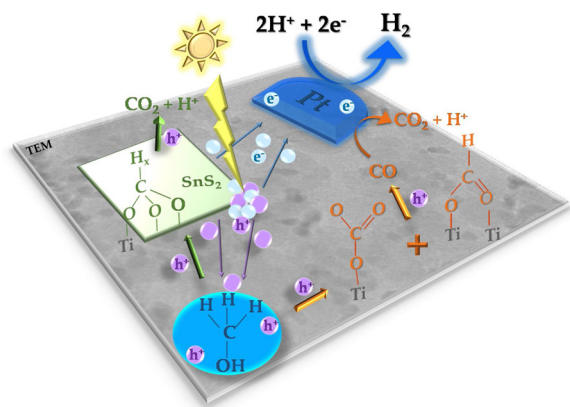


Fig. 10. Photoluminescence spectra of T-xS samples and reference systems. (A) excitation wavelength 330 nm; (B) 425 nm.



Scheme 1. Schematic representation of the photo-chemical processes taking place in the Pt-TiO₂-SnS₂ ternary system. Note routes carried out in presence (green) or absence (orange) of the sulfide component. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

to occur in many Pt promoted titania-based materials [10,11,22,26,83]. In the absence of the sulfide component, it appears that carboxylate species evolve forming carbon monoxide, $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO} + \text{OH}^- + \text{H}^+$ (2 Ti-OH). This reaction occurs in thermal catalysis and is likely promoted under light in specific systems [84]. This reaction would be followed by the water gas shift type reaction, generating hydrogen (CO

+ H₂O \rightleftharpoons CO₂ + H₂) as carbon monoxide is not detected at the outlet of the reactor for the T catalyst nor for any sample. Noteworthy, the presence of the sulfide modifies drastically the nature of the carboxylates/carbonates at the catalyst surface (Fig. S15) and completely eliminates the generation of CO. It thus appears that the presence of the second semiconductor opens a way which transforms rather efficiently the oxidized carbon species to CO₂ ($\text{H}_y\text{CO}_x + y \text{h}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + y \text{H}^+$; with $x = 2$; for $x > 2$ participation of support defects is envisaged $\text{H}_y\text{CO}_x + \text{Ti}-\square + y \text{h}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Ti-O} + y \text{H}^+$) via the preferential formation of hydrogen carbonates and direct transformation to carbon dioxide (see Scheme 1). There is no hint of other carbon-containing species working at reaction conditions in the corresponding infrared spectra of any T-xS sample. Thus, it can be concluded that activity differences in the presence of the sulphide species can be connected with the efficient chemistry to transform the initial methanol/methoxyl species in highly reactive surface intermediates in the way to carbon dioxide.

Summarizing, as illustrated in Scheme 1, the unique properties of the SnS₂ nanosheet-type component lead to a significant improvement of photoactivity in the Pt-TiO₂-SnS₂ ternary system, a fact not observed when the sulfide losses its laminar type morphology. As can be seen in the scheme, the noble metal and sulfide components act as real co-catalysts, with specific reaction steps taking place selectively in each one. The combination of semiconductors with adequate band gap energies (Table 1) is rather effective to use both UV and visible photons and to efficiently separate charge carriers due to the close presence of the noble metal to both semiconductors. So, simultaneous optimization of optoelectronic (charge recombination as measured by photoluminescence) and chemical (different carbon-containing species formed from sacrificial methanol, according to infrared) leads to the development of outstanding functional properties under UV and visible illumination components as rigorously measured using the (true) quantum efficiency parameter. It can be thus concluded that the Pt-TiO₂-SnS₂ ternary system shows the most fruitful (4.3 % quantum efficiency) use of the solar light to hydrogen conversion reported to date.

4. Conclusions

In this work we prepared a Pt-SnS₂-TiO₂ ternary system, active in the hydrogen photoproduction through alcohol reforming. The analysis of the contact between the major anatase component and the minor noble metal zerovalent nanoparticles and the berndtite SnS₂ nanoplatforms indicates than an intimate (or close) contact between the noble metal and the two semiconductors provides the basis for an optimum profit under both UV and visible light illumination conditions. Nanosized Pt particles and SnS₂ platelets decorating the anatase surface have rather homogeneous physico-chemical (structural, morphological, electronic) properties along the T-xS samples.

The measurement of the quantum efficiency demonstrates that an optimized ternary system (T-0.5S) overperforms the parent T reference by 2.1 (UV) and 2.8 (visible) times, rendering a catalysts presenting a 4.3 % quantum efficiency under sunlight illumination. This is the highest value reported so far for this reaction. To interpret the excellent performance of this material, we analyzed the charge carrier fate as well as the surface chemistry under reaction conditions. The close contact of the noble metal to both semiconductors allows to efficiently handle charge carriers under both UV and visible illumination, providing electrons to the noble metal from the two semiconductors and facilitating charge separation irrespective of the wavelength of the illumination in the UV-vis range. The study also uncovers that the ternary system has a singular chemistry under reaction conditions which plays a critical role controlling photoactivity. The activation of the carbon-containing methanol molecule is more efficiently carried out than in the single oxide (Pt/TiO₂) T reference material, and is directly connected with the way the carboxylate/carbonate type species are

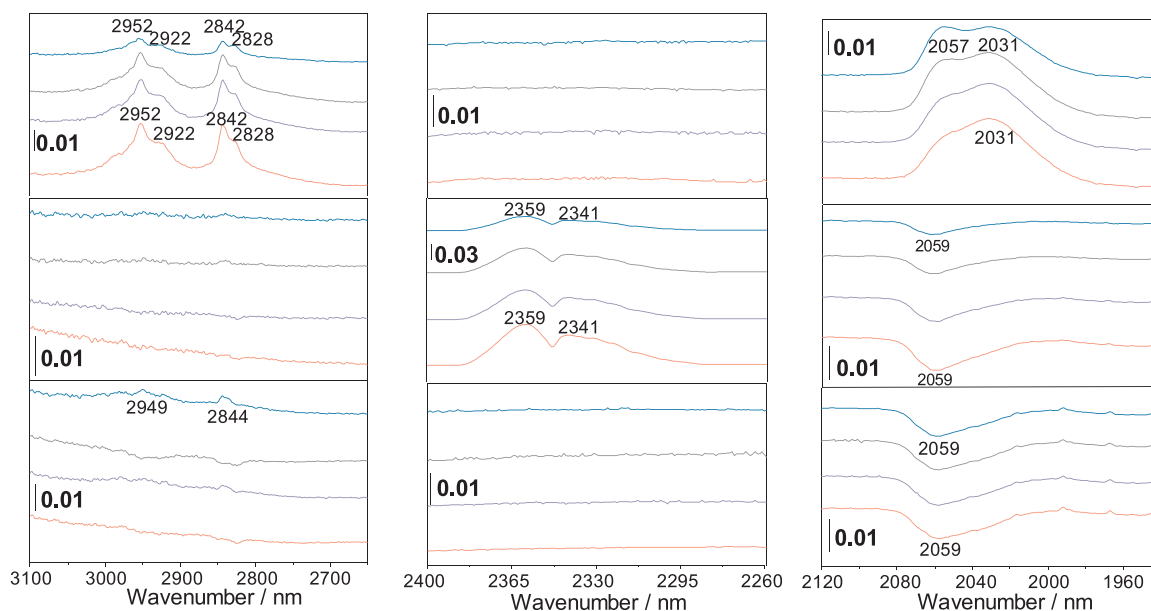


Fig. 11. DRIFT difference spectra of the T sample. Three panels are presented for experiments at: dark conditions under the gas mixture (upper), under reaction conditions (middle), at dark after reaction (lower). Color code: blue (10 s), brown (600 s), purple (1200s), and red (1800s). See text for details. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

handled by the surface interaction among the components of the ternary material. The infrared study demonstrates a step-like reforming transformation of methanol ending with carbon dioxide production and with the concomitant formation of hydrogen. Therefore, the fruitful combination of the electronic and chemical properties of the unique ternary system leads to promoting photoactivity performance to an outstanding level under sunlight illumination conditions.

CRediT authorship contribution statement

Irene Barba-Nieto: Data curation, Formal analysis, Investigation, Writing - review & editing. **Konstantinos C. Christoforidis:** Formal analysis, Investigation, Writing - review & editing. **Marcos Fernández-**

García: Funding acquisition, Project administration, Conceptualization, Investigation, Software, Supervision, Writing - review & editing. **Anna Kubacka:** Funding acquisition, Project administration, Conceptualization, Investigation, Supervision, Writing - review & editing.

Declaration of Competing Interest

None.

Acknowledgements

We are thankful to AEI (Spain) for supporting the work carried out

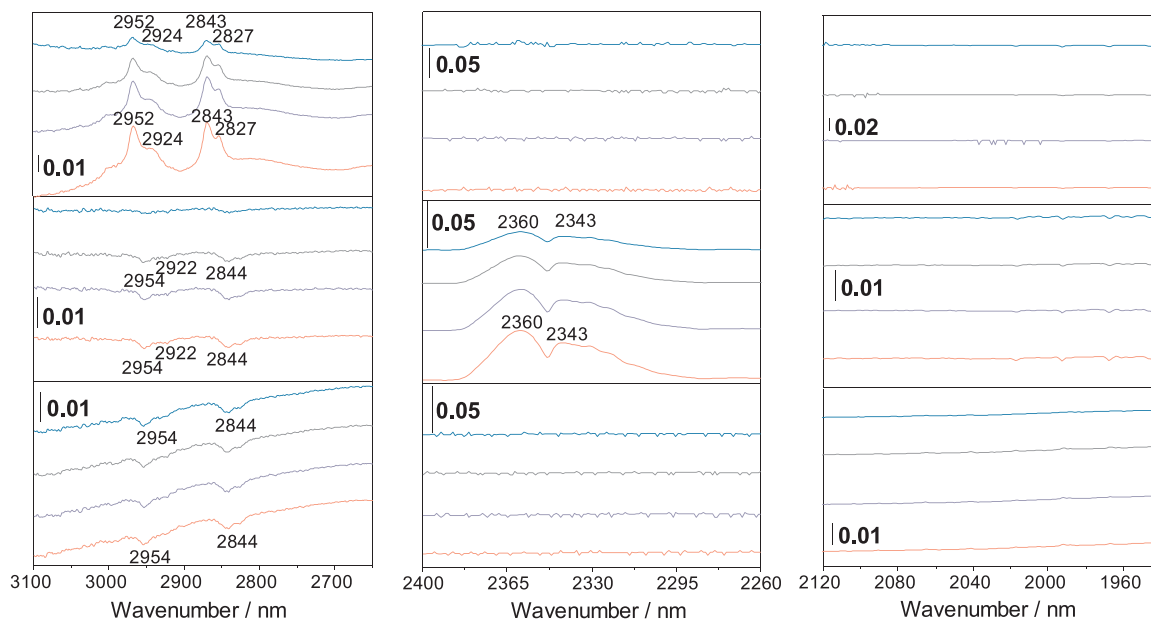


Fig. 12. DRIFT difference spectra of the T-0.5S sample. Three panels are presented for experiments at: dark conditions under the gas mixture (upper), under reaction conditions (middle), at dark after reaction (lower). Color code: blue (10 s), brown (600 s), purple (1200s), and red (1800s). See text for details. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

through the ENE2016-77798-C4-1-R and PID2019-105490RB-C31 grants. I. B.-N. thanks MINECO for a FPI doctoral fellowship (BES-2017-080069). M.F.-G. acknowledges the fruitful general discussion carried out with Prof. F. Fernández Martín.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary material related to this article can be found, in the online version, at doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119246>.

References

- [1] P. Lanzafame, S. Perathoner, G. Centi, S. Gross, E.J.M. Hensen, EU science and technology roadmap in Europe, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 5182–5194.
- [2] S.A. Chattanathan, S. Adhikari, N. Abdoulmoumine, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 2366.
- [3] L. Guo, Y. Chen, J. Su, M. Liu, Y. Liu, *Energy* 172 (2019) 1079–1086.
- [4] X. Chen, S. Shen, L. Guo, S.S. Mao, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6503–6570.
- [5] K. Maeda, K. Domen, J. Phys. Chem. Lett. 1 (2010) 2655–2661.
- [6] A. Kubacka, M. Fernández-García, G. Colón, *Chem. Rev.* 112 (2012) 1555–1614.
- [7] Y. Ma, X. Wang, Y. Jia, X. Chen, H. Han, C. Li, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9987–10043.
- [8] J.C. Colmenares, R. Luque, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 765–778.
- [9] X. Li, J. Yu, J. Low, Y. Fang, J. Xiao, X. Chen, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 2485–2534.
- [10] V. Kumaravel, S. Mathew, J. Barlett, S.C. Pillai, *Appl. Catal. B* 244 (2019) 1021–1064.
- [11] M.J. Muñoz-Batista, M.M. Ballari, A. Kubacka, O.M. Alfano, M. Fernández-García, *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019) 637–682.
- [12] G. Colón, *Appl. Catal. A-Gen.* 518 (2016) 48–59.
- [13] Y. Li, Y. Xie, S. Peng, G. Lu, S. Li, *Chemosphere* 63 (2006) 1312–1318.
- [14] A. Patsoura, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Catal. Today* 124 (2007) 94–102.
- [15] X. Fu, J. Long, X. Wang, D.Y. Leung, Z. Ding, L. Wu, Z. Zhang, Z. Li, X. Fu, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 6484–6491.
- [16] W. Sun, S. Zhang, Z. Liu, C. Wang, Z. Mao, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 1112–1117.
- [17] Y. Ma, Q. Xu, X. Zong, D. Wang, G. Wu, X. Wang, C. Li, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 6345–6351.
- [18] E. Pulido Melián, C.R. López, A.O. Méndez, O.G. Díaz, M.N. Suárez, J.D. Rodríguez, J. Navío, D.F. Hevia, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 11737–11748.
- [19] D. Tristantini, M. Ibadurrohman, *Int. J. Energy Res.* 37 (2013) 1372–1381.
- [20] G.N. Nomikos, P. Panagiotopoulos, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Appl. Catal. B-Environ.* 146 (2014) 249–257.
- [21] A. Kubacka, M.J. Muñoz-Batista, M. Fernández-García, S. Obregón, G. Colón, *Appl. Catal. B-Environ.* 163 (2015) 214–222.
- [22] O. Fontelles-Carceller, M.J. Muñoz-Batista, E. Rodríguez-Castellón, J.C. Conesa, M. Fernández-García, A. Kubacka, *J. Catal.* 347 (2017) 157–169.
- [23] Y.-J. Yuan, J.-R. Tu, Z.-J. Ye, D.-Q. Chen, B. Hu, Y.-W. Huang, T.-T. Chen, D.-P. Cao, Z.-T. Yu, Z.-G. Zou, *Appl. Catal. B-Environ.* 188 (2016) 13–22.
- [24] U. Caudillo-Flores, M. Muñoz-Batista, M. Fernández-García, A. Kubacka, *Appl. Catal. B* 238 (2018) 533–545.
- [25] J. Highfield, M. Chen, P. Nguyen, Z. Chen, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 991–1002.
- [26] G.L. Chiarello, M.H. Aguirre, E. Selli, *J. Catal.* 273 (2010) 182–190.
- [27] T.A. Kandiel, I. Ivanova, D.W. Bahnemann, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 1420–1425.
- [28] A. Naldoni, M. D'Arienzo, M. Altomare, M. Marelli, R. Scotti, F. Morazzoni, E. Selli, V. Dal Santo, *Appl. Catal. B-Environ.* 130 (2013) 239–248.
- [29] O. Fontelles-Carceller, M.J. Muñoz-Batista, J.C. Conesa, M. Fernández-García, A. Kubacka, *Appl. Catal. B* 216 (2017) 133–145.
- [30] C. Zhang, Y. Zhou, Y. Zhang, S. Zhao, J. Fang, X. Seng, *New J. Chem.* 41 (2017) 11089–11096.
- [31] W.J. Ong, L.L. Tan, S.P. Chai, S.T. Yong, A.R. Mohamed, *ChemSusChem* 7 (2014) 690–719.
- [32] D. Wang, T. Hisatomi, T. Takata, C. Pan, M. Katayama, J. Kubota, K. Domen, *Angew. Chem.-Int. Ed.* 52 (2013) 11252–11256.
- [33] Y.S. Fu, J. Li, J. Li, *Nanomaterials* 9 (2019) 359.
- [34] Y. Li, G. Lu, S. Li, *Appl. Catal. A-Gen.* 214 (2001) 179–185.
- [35] S. Yin, T. Sato, *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* 169 (2005) 89–94.
- [36] W.Y. Teoh, L. Mädler, R. Amal, *J. Catal.* 251 (2007) 271–280.
- [37] C.-H. Lin, J.-H. Chao, C.-H. Liu, J.-C. Chang, F.-C. Wang, *Langmuir* 24 (2008) 9907–9915.
- [38] J.S. Jang, S.H. Choi, H.G. Kim, J.S. Lee, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 17200–17205.
- [39] M.A. Khan, M.S. Akhtar, S.I. Woo, O.-B. Yang, *Catal. Commun.* 10 (2008) 1–5.
- [40] H. Wang, Z. Wu, Y. Liu, Y. Wang, *Chemosphere* 74 (2009) 773–778.
- [41] T. Sreethawong, C. Junbua, S. Chavadej, *J. Power Sources* 190 (2009) 513–524.
- [42] J. Liu, G. Liu, M. Li, W. Shen, Z. Liu, J. Wang, J. Zhao, L. Jiang, Y. Song, *Energy Environ. Sci.* 3 (2010) 1503–1506.
- [43] S. Obregón, G. Colón, *Appl. Catal. B-Environ.* 144 (2014) 775–782.
- [44] Z.H. Al-Azri, W.-T. Chen, A. Chan, V. Jovic, T. Ina, H. Idriss, G.I. Waterhouse, *J. Catal.* 329 (2015) 355–367.
- [45] Y.H. Li, C. Peng, S. Yang, H.F. Wang, H.G. Yang, *J. Catal.* 330 (2015) 120–128.
- [46] Z. Jiang, Z. Zhang, W. Shangguan, M.A. Isaacs, L.J. Durndell, C.M. Parlett, A.F. Lee, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 81–88.
- [47] Z. Jian, S. Pang, T. Dittich, Y. Gao, W. Nie, J. Cui, R. Chen, H. An, F. Fan, C. Li, *Nano Lett.* 17 (2017) 6735–6741.
- [48] S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.* 39 (1972) 163–184.
- [49] A. Meng, L. Zhang, B. Chen, J. Yu, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1807660.
- [50] L. Xu, E.M.P. Steinmiller, S.E. Krabalak, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 875–877.
- [51] X. Yang, K. Ye, T. Zhang, C. Xue, D. Zhang, C. Ma, G. J.Wei, N. Yang, *J. Chem. 41* (2017) 8282–8289.
- [52] T.H. Huy, B.P. Bui, F. Kang, Y.-T. Wang, S.-H. Liu, C.M. Thi, S.-J. You, G.-M. Chang, V.V. Pham, *Chemosphere* 215 (2019) 323–332.
- [53] M.F. Abdel-Messih, M.A. Ahmed, A.S. El-Sayed, *J. Photochem. Photobiol. A* 260 (2013) 1–8.
- [54] N. Karthikeyan, V. Narayanan, A. Stephen, *Int. J. ChemTech Res.* 8 (2015) 443–449.
- [55] M. Kovacic, N. Kupcia, H. Kusic, U.L. Stangar, D.D. Dionysiou, A.L. Bozic, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25 (2018) 2538–2551.
- [56] W. Fu, J. Wang, S. Zhou, R. Li, T. Peng, *ACS Appl. Nano Mater.* 1 (2018) 162923.
- [57] K.C. Christoforidis, A. Sengele, V. Keller, N. Keller, *ACS Appl. Mater. Interface* 7 (2015) 19324–19334.
- [58] S.E. Braslavsky, A.M. Braun, A.E. Cassano, A.V. Emeline, M.I. Litter, L. Palmisano, V.N. Parmon, N. Serpone, *Pure Appl. Chem.* 83 (2011) 931–1014.
- [59] G.K. Williamson, W.H. Hall, *Acta Metall.* 1 (1953) 22–31.
- [60] P. Kubelka, *J. Opt. Soc. Am.* 38 (1948) 448–457.
- [61] D.A. Shirley, *Phys. Rev. B* 5 (1972) 4709–4714.
- [62] R.L. Romero, O.M. Alfano, A.E. Cassano, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 3094–3109.
- [63] M.L. Satuf, R.J. Brandi, A.E. Cassano, O.M. Alfano, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 6643–6649.
- [64] A. Kubacka, G. Colón, M. Fernández-García, *Catal. Today* 143 (2009) 286–292.
- [65] W. Ouyang, M. Muñoz-Batista, A. Kubacka, R. Luque, M. Fernández-García, *Appl. Catal. B* 238 (2018) 434–443.
- [66] Y.C. Zhang, L. Yao, G. Zhang, D.D. Dionysiou, J. Li, X. Du, *Appl. Catal. B* 144 (2014) 730–738.
- [67] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenber (Ed.), *Handbook of X-Ray Photoemission Spectra*, Perkin-Elmer, Minnesota, 1976.
- [68] A.A.S. Karakoti, J.E.S. King, A. Vincet, S. Seal, *Appl. Catal. A* 388 (2010) 262–271.
- [69] Z. Wei, E. Kowalska, K. Wang, C. Colbeau-Justin, B. Ohtani, *Catal. Today* 280 (2017) 29–36.
- [70] M. Fernandez-García, A. Martinez-Arias, J. Hanson, J. Rodriguez, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4063–4104.
- [71] E. Pulido Melián, J.A. Ortega Méndez, D.E. Santiago, J.M. Doña Rodríguez, O. González Díaz, *J. Photochem. Photobiol. A* 312 (2015) 45–54.
- [72] G. Wua, T. Chen, W. Su, G. Zhou, X. Zong, Z. Lei, C. Li, G. Wu, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 3841–3848.
- [73] J. Liu, Y. Liu, N. Liu, Y. Han, X. Zhang, H. Huang, Y. Lifshitz, S.-T. Lee, J. Zhong, Z. Kang, *Science* 347 (2015) 970–974.
- [74] U. Caudillo-Flores, I. Barba-Nieto, N.M. Gómez-Cerezo, M. Fernández-García, A. Kubacka, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 7 (2019) 15671–15683.
- [75] C.C. Mercado, Z. Seeley, A. Bandyopadhyay, Z. Bose, J.L. McHale, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3 (2011) 2281–2288.
- [76] G.V. Hartland, L.V. Besteiro, P. Johns, A.O. Hovorov, *ACS Energy Lett.* 2 (2017) 1641–1653.
- [77] M.J. Muñoz-Batista, A. Kubacka, M. Fernández-García, *Catal. Sci. Technol.* (2014) 06–2015.
- [78] A. Yamakata, T.-A. Ishibashi, H. Onishi, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 9122–9125.
- [79] P.A. Panatoyov, S.T. Burrows, J.P. Morris, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 6623–6635.
- [80] L. Mino, G. Spoto, A.M. Ferrari, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 25016–25026.
- [81] G. Halasi, G. Schubert, F. Solymosi, *J. Catal.* 294 (2012) 199–206.
- [82] L. Mino, G. Spoto, S. Bordiga, A. Zecchina, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 1118611196.
- [83] Z.H.N. Al-Azri, W.-T. Chen, A. Chan, T. Ina, H. Idriss, G.N. Watterhose, *J. Catal.* 329 (2015) 355–367.
- [84] U. Caudillo-Flores, G. Agostini, C. Marini, A. Kubacka, M. Fernández-García, *Appl. Catal. B* 256 (2019) 117790.

Applied Catalysis B: Environmental

Supporting Information

Promoting H₂ Photoproduction of TiO₂-based Materials by Surface Decoration with Pt Nanoparticles and SnS₂ Nanoplatelets

Irene Barba-Nieto,¹ Konstantinos C. Christoforidis,^{1,2} Marcos Fernández-García^{1,}
Anna Kubacka^{1,*}*

¹ Instituto de Catálisis y Petroleoquímica. CSIC. C/ Marie Curie, 2. 28049 Madrid,
Spain.

Nomenclature

\underline{x} : position vector (cm)

x : x coordinate (cm)

y : y coordinate (cm)

z : z coordinate (cm)

r : radial coordinate (cm)

$e^{a,v}$: local volumetric rate of photon absorption (Einstein $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$)

I : specific radiation intensity (Einstein $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1} \text{sr}^{-1}$)

P : emission power (W)

V : Volume (cm^3)

W : weight (dimensionless)

g : asymmetry factor of the Henyey–Greentein's phase function (dimensionless)

p : phase function (dimensionless)

Greek Letters

λ : wavelength (nm)

β^* : specific extinction coefficient ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$)

κ^* : specific absorption coefficient (cm^{-1})

σ^* : specific scattering coefficient (cm^{-1})

μ : direction cosine (dimensionless)

η : direction cosine (dimensionless)

Ω : Solid angle (sr)

$\underline{\Omega}$: unit vector in the direction of radiation propagation

Θ : spherical coordinate (rad)

φ : spherical coordinate (rad)

β : volumetric extinction coefficient (cm^{-1})

κ : volumetric absorption coefficient (cm^{-1})

σ : volumetric scattering coefficient (cm^{-1})

ν : effective area for angular fluxes (cm^2)

Subscripts

λ : denotes wavelength dependence

m : demotes m position in a mesh

Special Symbols

$\underline{*}$: denotes vector

$\langle * \rangle$: average value over a defined space

Reactor Set-up and Quantum Efficiency calculation

Local volumetric rate of photon absorption calculation

The average volumetric rate of photon absorption was obtained by solving the Radiative Transfer Equation (RTE) in our reaction system (see Figure S1 for a schematic representation of our system). The RTE can be expressed as Equation S1 assuming; (i) the emission radiation is negligible and (ii) steady state condition during the photocatalytic processes (1).

$$\frac{dI_{\lambda,\underline{\Omega}}(\underline{x})}{ds} = -\kappa_{\lambda}I_{\lambda,\underline{\Omega}}(\underline{x}) - \sigma_{\lambda}I_{\lambda,\underline{\Omega}}(\underline{x}) + \frac{\sigma_{\lambda}}{4\pi} \int_{\Omega'=4\pi} p(\underline{\Omega}' \rightarrow \underline{\Omega}) I_{\lambda,\underline{\Omega}'} \quad \text{S1}$$

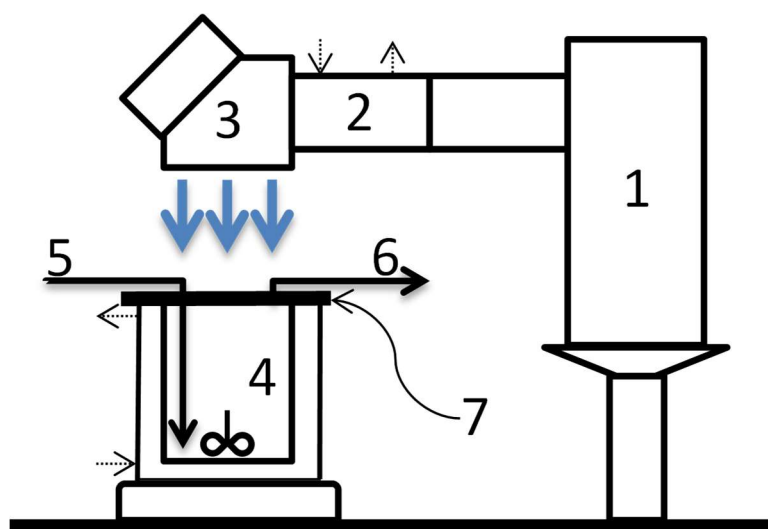


Figure S1. Schematic representation of the experimental photoreactor setup. (1) Hg lamp, (2) Water filter, (3) dichroic filter (280-400 nm), (4) Methanol-Water/catalyst suspension, (5) Argon carrier inlet, (6) Argon carrier and gas products outlet, and (7) neutral filter. Dotted arrows indicate inlet and outlet cooling water.

To solve equation S1, it is necessary to determine, first, the optical properties of the photocatalysts suspensions. This is; (i) the spectral absorption coefficient (κ_{λ}), the spectral scattering coefficient (σ_{λ}), and the scattering phase ($p(\underline{\Omega}' \rightarrow \underline{\Omega})$). Here, and according with previous studies in similar TiO_2 -based catalysts (1), the Henyey and Greenstein phase function (Equation S2) was adopted to calculate the scattering phase function (2).

$$p(\underline{\Omega}' \rightarrow \underline{\Omega}) = \frac{1-g_{\lambda}^2}{(1+g_{\lambda}^2-2g_{\lambda}u_0)^{3/2}} \quad \text{S2}$$

Where g_λ is the so-called asymmetry factor and u_0 is the director cosine between incoming and outgoing light.

The optical properties were obtained by solving the RTE (which consider radiation absorption and scattering effect by the catalyst) using the discrete ordinate method (DOM) in a rectangular spectrophotometer cell in combination with a nonlinear, multiparameter regression procedure (lsqnonlin, Algorithm: Trust-Region-Reflective Optimization). Before that, the extinction coefficients (β^*) were obtained by applying a standard linear regression to the plots of β_λ versus catalyst concentration C . Besides, considering that the cell can be represented as an infinite plane parallel medium with azimuthal symmetry, a one-dimensional, one-directional radiation transport model can be used to solve the RTE (Figure S2A).

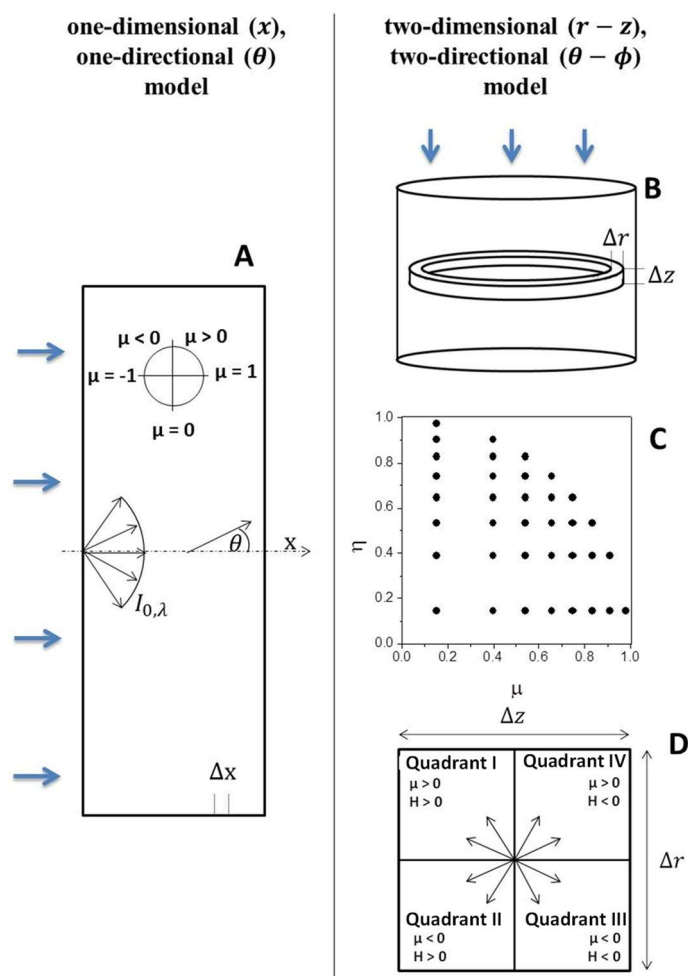


Figure S2. Schematic representation for the one-dimensional, one-directional radiation Model used for the spectrophotometer cell (A) and two-dimensional, two-directional radiation Model used for the photoreactor (B-D). (B) Representation of the r and z

spatial mesh discretization of the photoreactor, (C) Directional mesh for the Quadrant I and (D) representation of quadrants of directions as a function of the direction cosines (μ , η) respect to r and z axis in a cross section of the spatial cell.

Figure S2A thus shows a schematic representation of the spectrophotometer cell and the corresponding RTE solution scheme where the net light intensity is presented by one angular-related variable ($\mu = \cos(\theta)$) at each point of the cell one-dimensional (x variable) representation. The fitting procedure renders the values of ω_λ (the so-called albedo defined in equation S3) and g_λ (equation S2) parameters that minimize the differences between model predictions and experimental data of diffuse transmittance and reflectance measurements at the spectrophotometric cell for a set of catalyst concentrations, C, and in the wavelength range of the light source (3). Then, the volumetric scattering and absorption coefficients can be obtained as following:

$$\sigma_\lambda = \beta_\lambda * \omega_\lambda \quad \text{S3}$$

$$\kappa_\lambda = \beta_\lambda - \omega_\lambda \quad \text{S4}$$

The extinction β_λ , scattering σ_λ and absorption κ_λ coefficients, as well as the asymmetry factor g for selected samples of the study are presented in Figure S3.

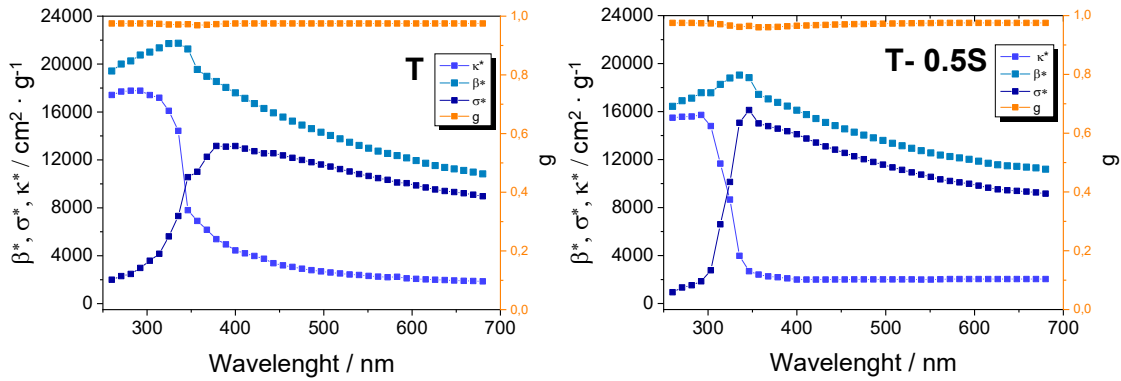


Figure S3. Optical properties of the catalyst suspension at the (H₂O/CH₃OH) medium for the selected samples.

Note that samples of the series present differences in optical properties, particularly in the magnitude of the extinction and scattering coefficients in the whole range of wavelengths analyzed but particularly in the visible region.

Once the optical properties of the catalyst(s) have been established, the evaluation of the radiation field inside the photoreactor can be carried out. The DOM tool was used to transform the integro-differential equation S1 into a system of algebraic equations that can be solved numerically. Our reactor configuration requires the use of a cylindrical two-dimensional ($r - z$ variables), two-directional ($\theta - \phi$ variables) model of the photoreactor radiation field (Figure S2B-C). The net radiation intensity at each $r - z$ point of the reactor is now represented using a discretized spatial mesh having two angular-related coordinates $\mu = \cos(\theta)$; $\eta = \cos(\phi)$. Fig. S2C displays μ ; η unitary, basal projection(s) in a quadrant of the space around a $r - z$ point calculated using the so-called S_{16} method (4). The calculation of the intensity at each point of the reactor require to divide the space in 4 quadrants as depicted in Figure S2D and the measurement of the incident light intensity at the boundary (liquid surface) using actinometry (4). According to the Duderstadt and Martin recommendation (5), and following the numerical procedure scheme detailed by previous authors (4), the finite difference (DOM) was derived directly from the radiation balance for each mesh cell (Figure S2D).

Using the DOM approach the central intensity at each cell ($I_m^{i,j}$) can be calculated from the previous ones starting from the appropriate boundary values ($I_m^{1\pm 1/2,j}$; $I_m^{i,j\pm 1/2}$) as well as one “auxiliary” one coming from the directional mesh ($I_{m-1/2}^{i,j}$) as:

$$I_m^{i,j} = |\mu_m|(A_{i+1/2,j} - A_{i-1/2,j})D^{-1}I_m^{1\pm 1/2,j} + 2|\eta_m|B_{i,j}D^{-1}I_m^{i,j\pm 1/2} + (A_{i+1/2,j} - A_{i-1/2,j}) \cdot (v_{m+1/2} + v_{m-1/2})D^{-1}W_m^{-1}I_{m-1/2}^{i,j} + \frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \sum_{n=1}^M I_n^{i,j} P_{nm} W_n V_{i,j} D^{-1} \quad S5$$

Where

$$D = |\mu_m|(A_{i+1/2,j} - A_{i-1/2,j}) + 2|\eta_m|B_{i,j} + (A_{i+1/2,j} - A_{i-1/2,j}) \cdot (v_{m+1/2} + v_{m-1/2})W_m^{-1} + \kappa_\lambda V_{i,j} + \sigma_\lambda V_{i,j} \quad S6$$

$$A_{i+1/2,j} = 2\pi r_{i+1/2} \Delta z_j \quad S7$$

$$B_{i,j+1/2} = 2\pi \left(\frac{r_{i+1/2} + r_{i-1/2}}{2} \right) \Delta r_i \quad S8$$

$$V_{i,j} = 2\pi \left(\frac{r_{i+1/2} + r_{i-1/2}}{2} \right) \Delta z_j \Delta r_i \quad S9$$

The computational calculation at each quadrant begins from the corner of the spatial mesh in which two of the four boundary conditions can be applied. In our case the four boundary conditions are: i) known inlet radiation for quadrants I and II at $z=0$; ii) null reflection in the inner reactor wall surfaces (see Figure S1 and S2). The directional mesh at each spatial cell is always calculated in ascending m values, selecting as $m=1$ the angular direction more parallel to the r - z plane in which $I_m^{i,j-1/2}$ is approximated to zero (6). With this extra condition and equation S10 the recursive equation S5 can be applied to the cell closer to the boundary conditions and so forth.

$$v_{m+1/2} - v_{m-1/2} = -\mu_m W_m \quad \text{S10}$$

For each quadrant, the complete set of 6 intensities required for each spatial mesh cell is obtained by applying equations S11-S13.

For the spatial mesh:

$$I_m^{i,j} = \frac{(I_m^{i-1/2,j} + I_m^{i+1/2,j})}{2} \quad \text{S11}$$

$$I_m^{i,j} = \frac{(I_m^{i,j-1/2} + I_m^{i,j+1/2})}{2} \quad \text{S12}$$

And for the directional mesh:

$$I_m^{i,j} = \frac{(I_{m-1/2}^{i,j} + I_{m+1/2}^{i,j})}{2} \quad \text{S13}$$

These equations consider linear intensity profiles inside each spatial mesh cell (an approximation which has increasing accuracy as the finite, delta r and z elements go to zero).

Finally, once the intensities were obtained, the local volumetric rate of photon absorption ($e^{a,v}$) was calculated at each $r - z$ point of the reactor according to:

$$e^{a,v} = \int_{\lambda} \kappa_{\lambda}(\underline{x}) \cdot \int_{\Omega=4\pi} I_{\lambda,\underline{\Omega}}(\underline{x}) d\Omega d\lambda \quad \text{S14}$$

Characterization results

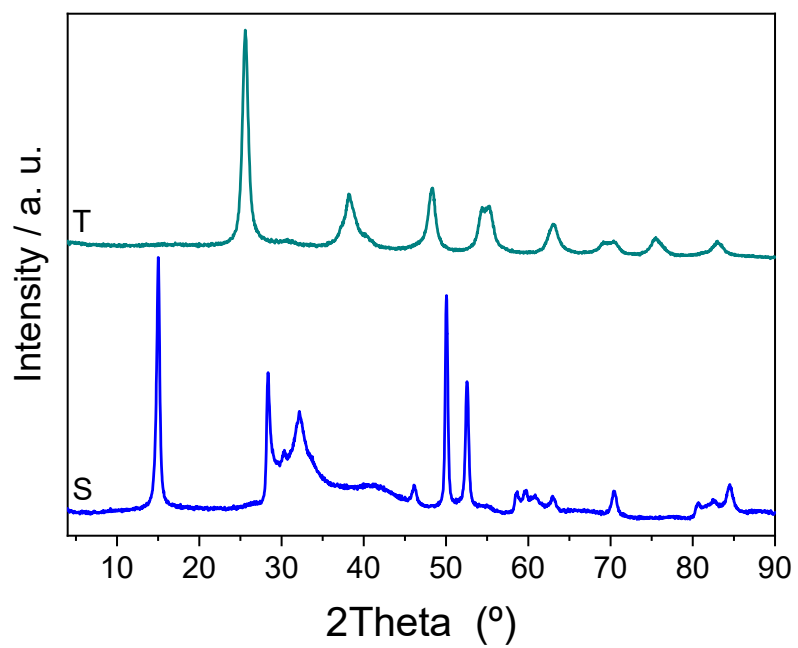


Figure S4. XRD patterns of T and S reference samples.

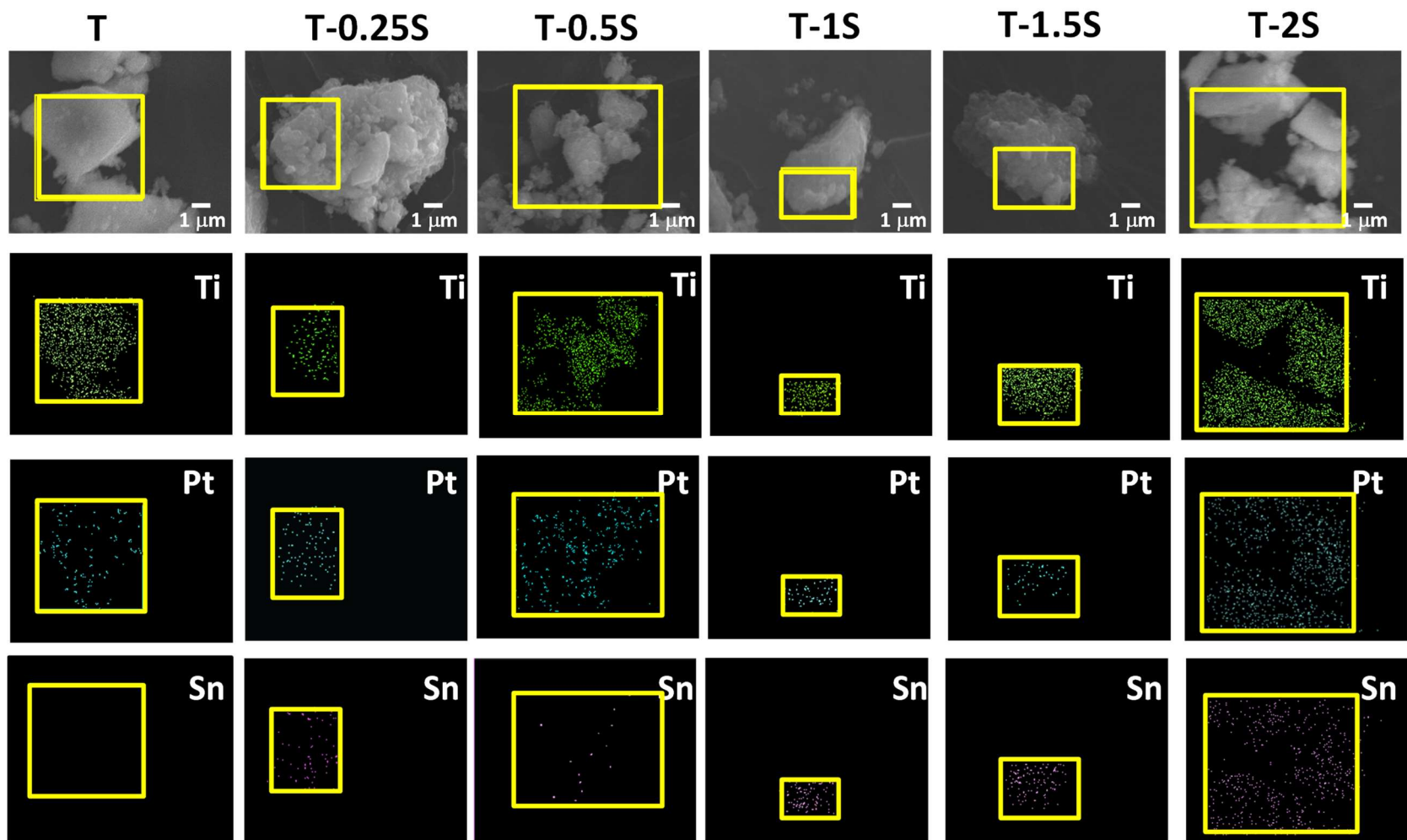


Figure S5. SEM micrographs and XEDS maps of the T-xS samples and T reference.

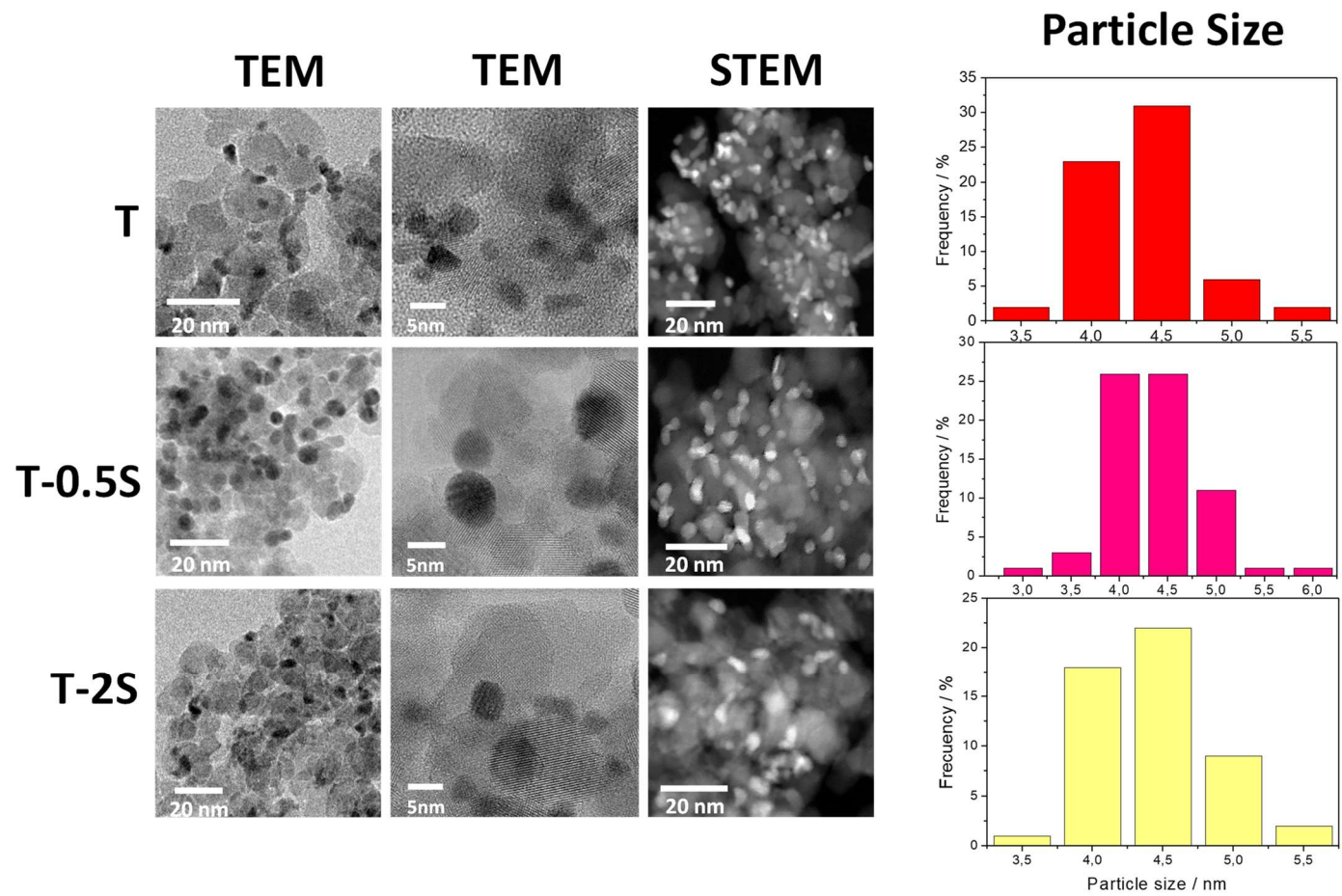


Figure S6. TEM/STEM micrographs and corresponding primary particle size distributions of selected samples.

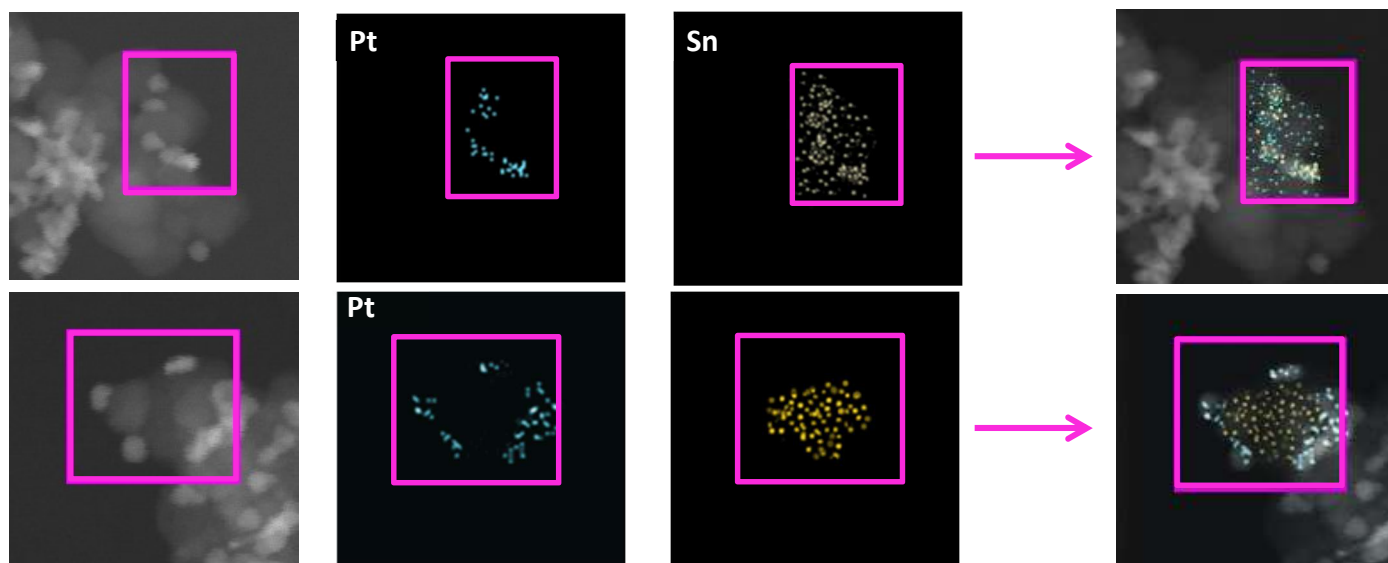


Figure S7. STEM micrographs and XEDS mapping results comparing samples having a 1S loading for (T-P)-S (primary procedure used in the main text; upper row) and T-(S-P) synthesis procedures (lower row).

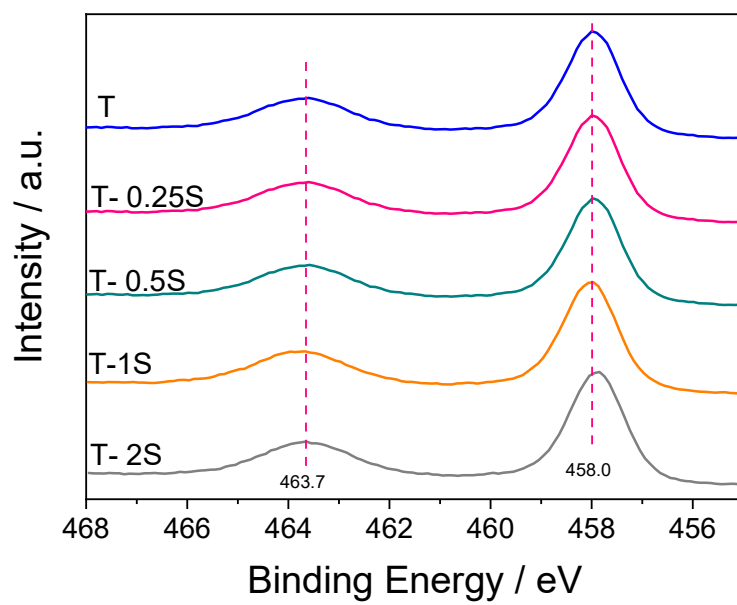


Figure S8. Ti 2p XPS spectra of selected samples.

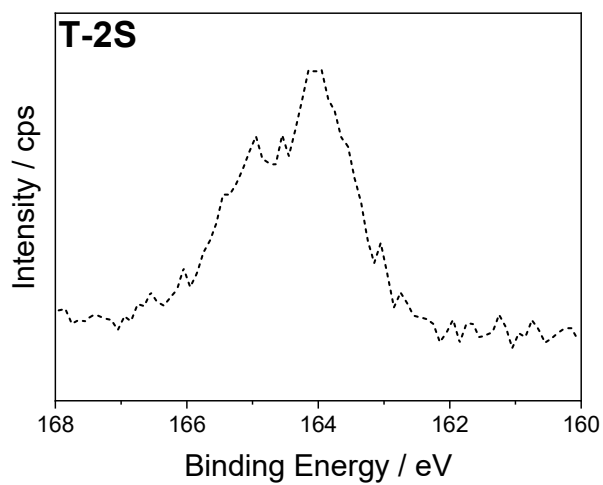
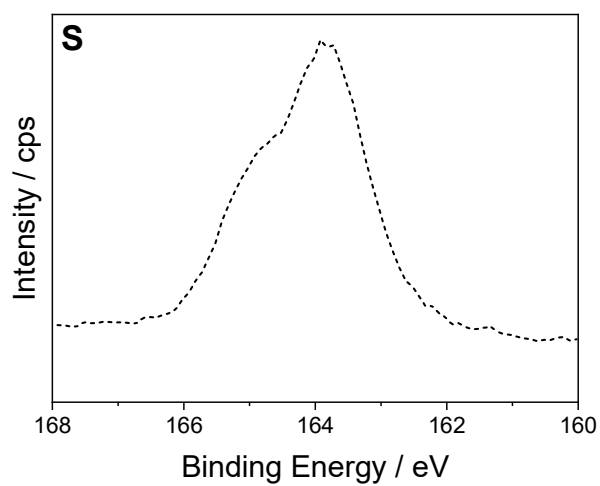


Figure S9. S 2p XPS spectra of selected samples.

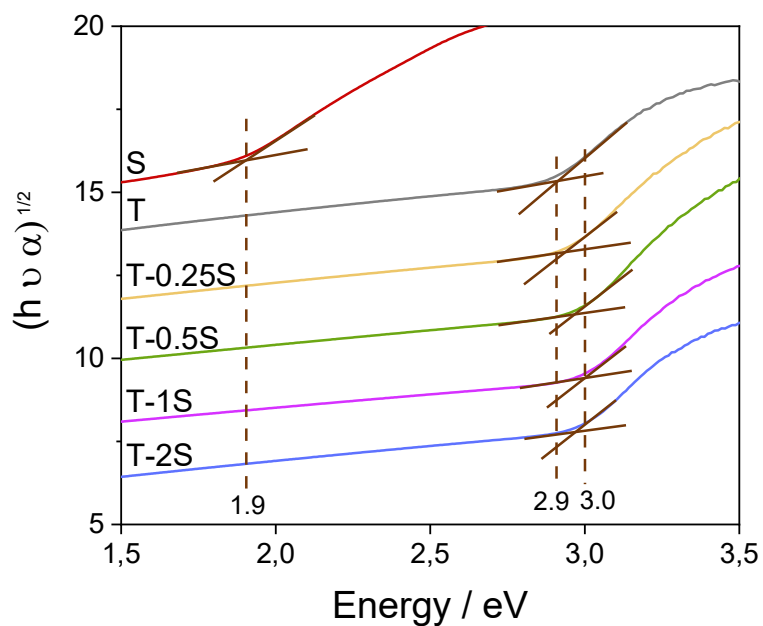


Figure S10. Tau plot presenting the measurement of the band gap energy values for T-xS samples and T/S references. Samples are shifted along the OY scale.

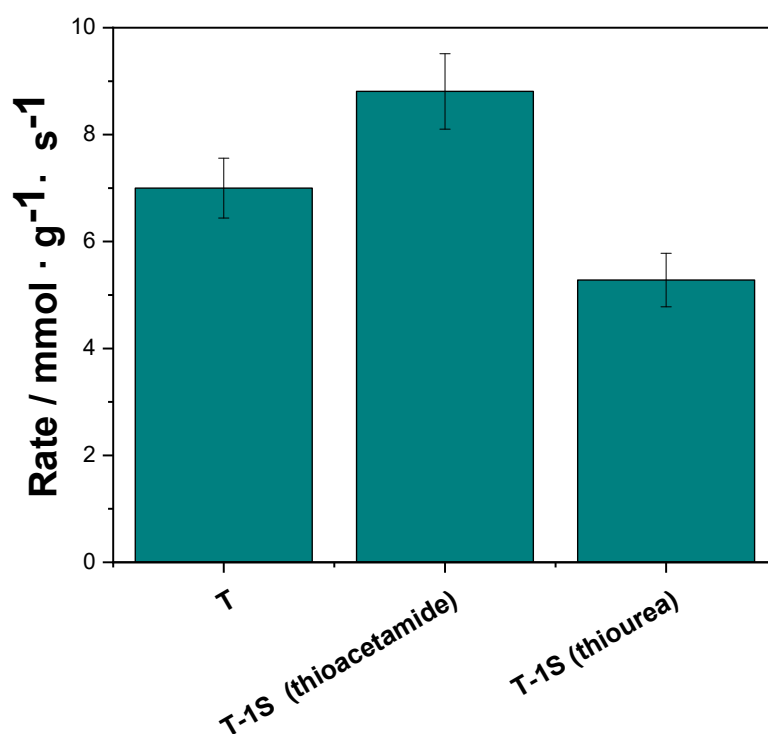


Figure S11. Hydrogen photo-production reaction rates under UV illumination. Comparison of the T reference and “T-1S” samples synthesized using thioacetamide (this work) and thiourea.

To produce the sulfide with nanosheet morphology we used the procedure described in the main text while a parallel hydrothermal method rendering mostly sulfide nanoparticles was carried out following the recipe presented in ref. 7.

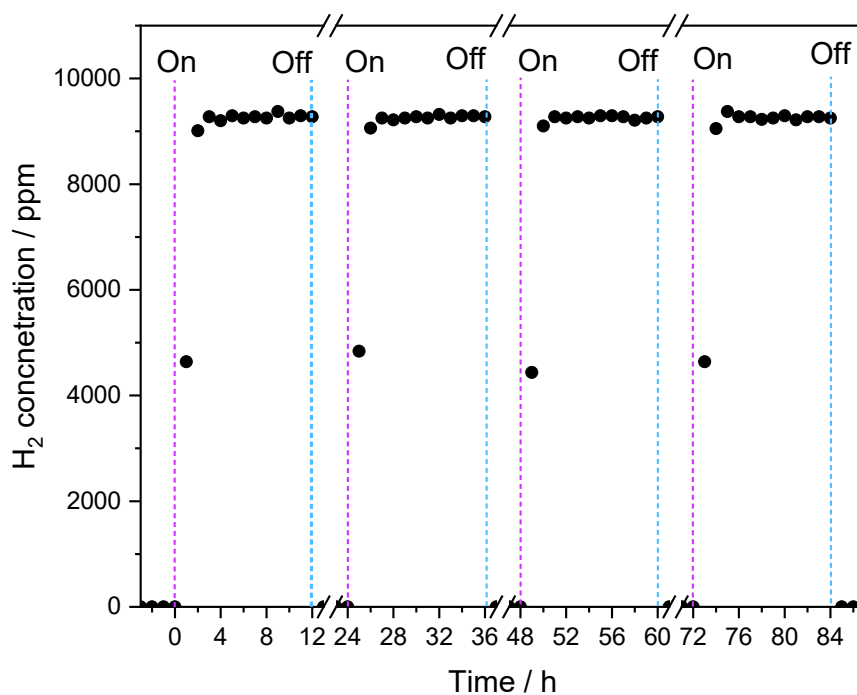


Figure S12. Hydrogen photo-production obtained during a long time on stream run considering four consecutive cycles. T-0.5S sample.

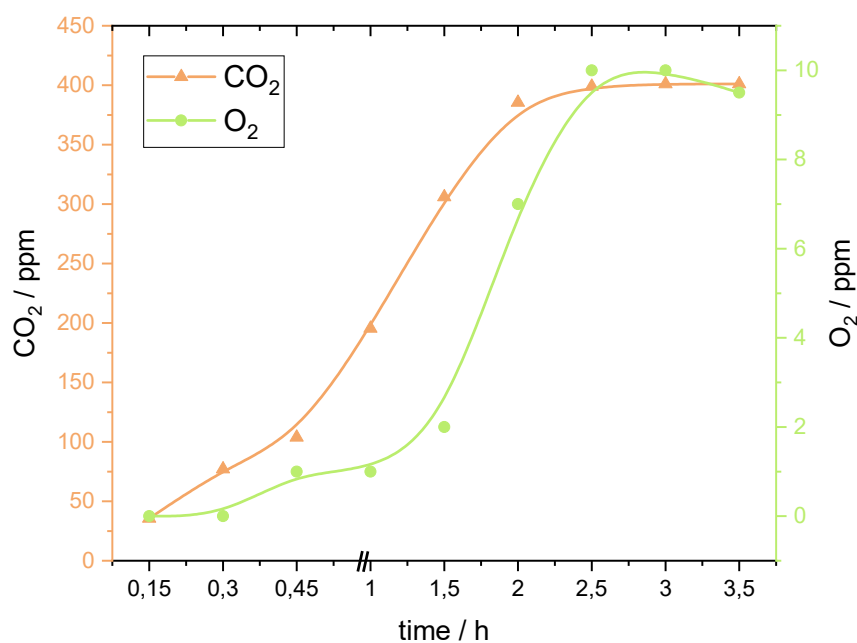


Figure S13. CO₂/O₂ generation along a single run using the T-0.5S sample.

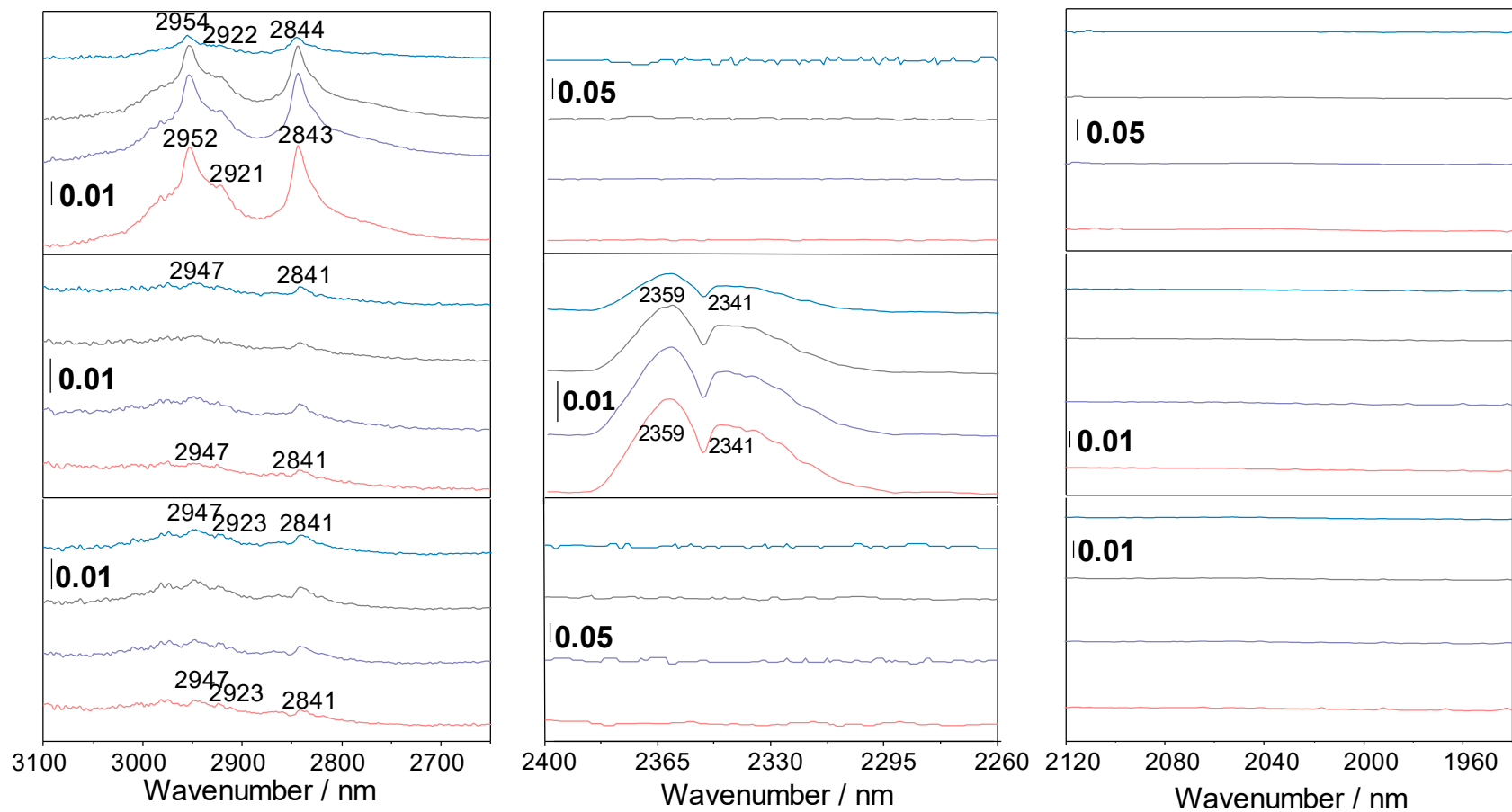


Figure S14. DRIFT difference spectra of the T-2S sample. Three panels are presented for experiments at: dark conditions under the gas mixture (upper), under reaction conditions (middle), at dark after reaction (lower). Color code: blue (10 s), brown (600 s), purple (1200 s), and red (1800 s). See text for details.

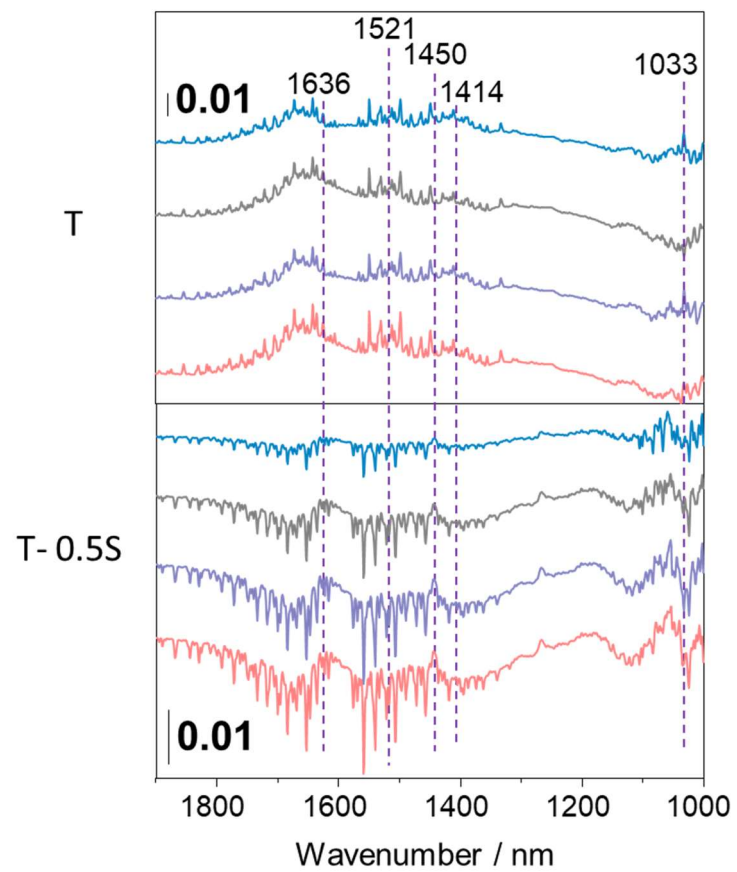


Figure S15. DRIFT difference spectra of the T (upper panel) and T-0.5S (lower panel) samples under reaction conditions. Color code: blue (10 s), brown (600 s), purple (1200 s), and red (1800 s).

References

- 1 Satuf, M.L.; Brandi, R.J.; Cassano, A.E.; Alfano, O.M.; Experimental method to evaluate the optical properties of aqueous titanium dioxide suspensions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 6643–6649.
- 2 Siegel, R.; Howell, J.R.; *Thermal Radiation Heat Transfer*, fourth ed., Hemisphere Publishing Corp., Bristol, PA, 2002.
- 3 Cabrera, M.I.; Alfano, O.M.; Cassano, A.E.; Absorption and scattering coefficients of titanium dioxide particulate suspensions in water, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 20043–20050.
- 4 Romero, R. L.; Alfano, O. M.; Cassano, A. E.; Radiation Absorption and Scattering Effects Produced by Suspended Fine Particles in an Annular Space, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (1997) 3095–3109.
- 5 Duderstadt, J.J.; Martin, W.R.; *Transport Theory*, Wiley, New York, 1979.
- 6 Marugán, J.; van Grieken, R.; Cassano, A. E.; Alfano, O. M.; Intrinsic kinetic modeling with explicit radiation absorption effects of the photocatalytic oxidation of cyanide with TiO₂ and silica-supported TiO₂ suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental* 85 (2008) 48–60.
- 7 Lucena, R., Fresno, F., Conesa, J.C.; Hydrothermally synthesized nanocrystalline tin disulfide as visible light-active photocatalyst: Spectral response and stability. *Applied Catalysis A: General* 415-416 (2012) 111-117.

4.2 Boosting Pt/TiO₂ hydrogen photoproduction through Zr doping of the anatase structure: A spectroscopic and mechanistic study

To continue with the objective of developing highly active catalysts in the photo-reforming of methanol, new materials based on TiO₂ with Pt as co-catalyst were synthesized, but using, in this case, the cation-doped semiconductor. This process allows the modification of the electronic structure of TiO₂ that can lead to an increase of light absorption to other (than UV) regions of the solar spectrum.

In this work, Zr was used as a doping agent. Its introduction at low concentrations leads to the partial substitution of the cation present in the structure, in this case Ti. Due to the fact that Zr has the same oxidation state as Ti (4+), the isoelectronic substitutions are obtained with relatively small structural distortion effects. In parallel, the modifications that occur in the surface properties during doping process would promote the activity of the catalysts.

In order to maximize hydrogen production, different materials were synthesized varying the amount of Zr from 0.5 to 5 at. %. As in the previous work, the influence of different methanol/water concentrations on the catalytic activity was studied. Finally, an exhaustive study of the morphology, surface, texture and optical properties of the catalysts as well as the radicals formed in the reaction was carried out.



Boosting Pt/TiO₂ hydrogen photoproduction through Zr doping of the anatase structure: A spectroscopic and mechanistic study

Irene Barba-Nieto, Uriel Caudillo-Flores, María N. Gómez-Cerezo, Anna Kubacka*, Marcos Fernández-García*

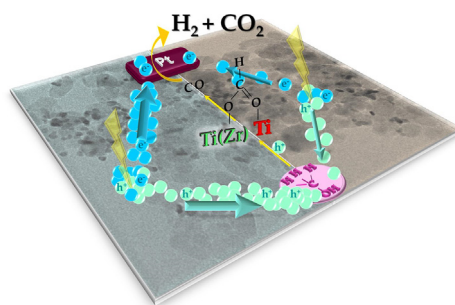
Instituto de Catálisis y Petroquímica, CSIC, C/Marie Curie, 2, 28049 Madrid, Spain



HIGHLIGHTS

- Pt/Zr:TiO₂ tested under UV and Visible light hydrogen photo-production.
- A 2.5 mol. % of Zr optimizes activity under all illumination conditions tested.
- Zr does not affect the mechanism of the reaction.
- Zr alters charge carrier recombination and hole-related generation of OH radicals.
- Zr doping renders the up-to-date maximum quantum efficiency value.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:
Zr doping
Quantum efficiency and yield
In-situ FTIR and EPR
Sunlight

ABSTRACT

The production of hydrogen from the photoreforming of methanol was essayed using an anatase-based system, having Pt nanoparticles and a Zr-doped anatase high surface area support. The production of hydrogen was quantitatively analyzed using the quantum efficiency parameter under UV and visible illumination conditions. The study showed that a 2.5 mol. % of Zr renders an outstanding material (4.6% quantum efficiency) for the fruitful use of sunlight as a green source of energy of the process. The outstanding promotion of activity originated by Zr doping of the anatase structure was studied using in-situ infrared, photoluminescence and electron paramagnetic resonance spectroscopies. The multitechnique spectroscopic investigation of the reaction mechanism demonstrates that this occurs through a complex reforming plus water gas shift path. The study also unveils that optoelectronic properties of the solids derived from Zr incorporation drive activity of the system by controlling light absorption and, mainly, charge carrier recombination and interaction with the reactant molecules.

1. Introduction

Triggered by the global problem of energy production, increasing attention has been paid to the creation of new ways to generate energy vectors of industrial interest efficiently as well as respectfully with the environment [1]. In this context, photocatalysis may play a significant

role in generating fuels. This is particularly the case of hydrogen photoproduction as a clean fuel for the future [2–7]. Nowadays, hydrogen is broadly used in the industry, but its green generation and usage as a clean fuel in chemical reactions, fuel cells and transportation cars would be foreseen as a key technological field to allow a sustainable future [8,9].

* Corresponding authors.

E-mail addresses: ak@icp.csic.es (A. Kubacka), mfg@icp.csic.es (M. Fernández-García).

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125665>

Received 21 February 2020; Received in revised form 21 April 2020; Accepted 26 May 2020

Available online 30 May 2020

1385-8947/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

All photocatalytic processes use light to generate charge carrier species. However, the usage of such carrier species in chemical reactions needs to avoid the recombination taking place between electron and hole related species. Overall, a photocatalyst needs to harvest light efficiently, the charge carrier species generated need to be separated and transported to the surface. Finally, it produces redox (both oxidation and reduction steps) reactions at the surface of the photocatalyst. The efficiency of the photochemical process is a combination of thermodynamics and relevant kinetic parameters [4,10,11]. Titania (TiO_2) is the photocatalytic material by excellence due to its low cost, low toxicity and high biocompatibility, high availability, and versatility in all oxidation and reduction reaction process, particularly in hydrogen production [2–7,12]. Doping of titania by cations such as Nb or Sb has been shown to produce highly active systems in this reaction [13–16]. On the other hand, alcohols from bio-sources are interesting reactant molecules for hydrogen production in the quest to set up a carbon neutral and thus environmentally benign process. Alcohols having at least one hydrogen atom bonded to the (carbon) alpha position have been shown to provide high reaction rates [17–26]. Among such bio-derived alcohols, methanol is the most frequent alcohol tested in the literature [27–32].

In the field of photocatalytic hydrogen production, the Pt/ TiO_2 system has become the main reference material [2,5,10,33–35]. Platinum is the most studied noble metal co-catalysts of titania-based powders due to its high effectiveness. The outstanding functional properties obtained in the presence of the noble metal are based in a significant number of physicochemical aspects, but those usually considered most critical would be; i) the high work function (the higher among noble metals) favoring the electron transfer from semiconductors; ii) the facility for multielectron capture and redox processes, and iii) and efficient capture of protons and subsequent formation of the hydrogen molecule due to the low energy for proton reduction [22,24,28–30,36–50]. Despite the important activity shown by the Pt/ TiO_2 system in the photoproduction of hydrogen using aqueous solutions of bio-alcohols, the literature actively seeks for better catalysts.

The combination of titania promoting by Zr-doping and Pt surface deposition is, to our knowledge, unexplored in the context of hydrogen photoproduction. Nevertheless, Zr promotes photoactivity of titania-based catalysts in other reactions related to the degradation of several (dyes, volatile organic compounds, emergent contaminants, etc.) organic compounds [51–57]. In these contributions the isoelectronic substitution of Ti by Zr in titania oxides appears to occur with relatively minor structural distorting effects at the structure but with modification of the surface properties. These properties seem to promote significantly the activity of the titania based photocatalysts.

Thus we will test here the Zr-doped Pt/ TiO_2 photocatalytic performance in hydrogen production through the aqueous phase reforming of methanol. As mentioned, the doping of titania showed effective for hydrogen photoproduction using other cations [13–16,32]. To confirm, the improvement of photocatalytic performance associated with the doping process of titania, activity is quantitatively assessed here following the IUPAC guidelines. This leads to the calculation of the quantum efficiency, a typical two steps procedure considering; i) the measurement of the optical properties of the catalyst suspension at the liquid reaction medium, and ii) the modeling of the light-matter interaction at the reactor where catalytic measurements are carried out [58]. Moreover, here we measured the activity of the materials in a broad range of experimental conditions considering the most critical variables. These variables are, according to the literature, i.e. the water:methanol ratio, the catalyst concentration and light intensity [6,10–12,14,28]. In addition, we use UV and visible illumination conditions in order to check the suitability of the materials for using sunlight. The combination of a bio-derived reactant (methanol) and the use of sunlight as the energy source of the process will lead to a genuinely green, environmentally benign process. The study is completed with a

multitechnique analysis of the physico-chemical properties of the solids. Moreover, we carried out an in-situ analysis of the catalyst response to the reactant mixture using infrared and combined the result with an analysis of the charge carrier fate using photoluminescence and electron paramagnetic resonance. The joint result from the classical and in-situ characterization indicates that Zr doping is among the most effective ways to promote Pt- TiO_2 activity for hydrogen photoproduction using sunlight as the energy source of the reaction. Thus this system would be a step forward to pave the way to obtain technologically relevant catalysts for hydrogen photo-production.

2. Material and methods

2.1. Preparation and chemical composition of catalysts

Catalysts preparation was carried out using a water in oil microemulsion method. Titanium tetra-isopropoxide was added in an inverse emulsion containing an aqueous solution of hydrated zirconium (IV) oxynitrate (Sigma Aldrich) or just water (for the reference material) dispersed in n-heptane as organic media, using Triton X-100 (Aldrich) as surfactant and hexanol as cosurfactant. Water/M ($M = \text{Ti}$ or $\text{Ti} + \text{Zr}$) and water/surfactant molar ratios were, respectively, 110 and 18 for all samples. The mixture was stirred for 24 h, centrifuged, decanted and rinsed with methanol. Then, the solid was dried at 110 °C for 12 h. After drying, the solid were calcined using a heating ramp (1 °C min^{-1}) up to 450 °C, maintaining this temperature for 2 h.

The co-catalysts were introduced by a deposition method using a H_2PtCl_6 (Aldrich) in solution. First, the powder material was suspended by stirring in a deionized water solution for 30 min. After that, the proper quantity of H_2PtCl_6 was added to the solution and kept on stirring along 5 min more. Based on previous studies, Pt loading was adjusted to get throughout the series a constant 0.4 mol. % -1 wt% of Pt on metal basis [13,15]. The reduction was carried out using a NaBH_4 (Aldrich) aqueous solution (M/ NaBH_4 molar ratio 1/5). The final solid was profusely rinsed with deionized water, collected by centrifugation and dried at 80 °C. Samples were named T for the Pt/ TiO_2 reference and T-xZ for the doped samples. The x letter corresponds to the Zr molar percent.

2.2. Characterization of catalysts

Chemical analysis of the solids was performed using atomic emission with inductively coupled plasma (ICP-AES) with an Optima 3300DV Perkin Elmer spectrometer. XRD profiles of the samples were obtained using a Polycristal X'Pert Pro PANalytical diffractometer using Ni-filtered $\text{Cu K}\alpha$ radiation with a 0.02° step. The particle sizes and strain were estimated using XRD using the Williamson–Hall formalism [59]. The BET surface areas were measured by nitrogen physisorption (Micromeritics ASAP 2010). UV–vis diffuse-reflectance spectroscopy experiments were performed on a Shimadzu UV2100 apparatus using Teflon as a reference, and the results presented as Kubelka-Munk transform [60]. Photoluminescence spectra were measured at room temperature on a Fluorescence Spectrophotometer (Perkin Elmer LS50B). Scanning transmission microscopy (SEM) studies were carried out in a JSM 6335F microscope. Transmission electron microscopy (HTEM) and X-ray energy dispersive spectra (XEDS) were recorded on a JEOL 2100F TEM/STEM microscope. Particle size distributions of the noble metal were obtained, counting more than 150 particles in all cases.

XPS data were recorded on $4 \times 4 \text{ mm}^2$ pellets, 0.5 mm thick, prepared by slightly pressing the powdered materials which were outgassed in the prechamber of the instrument at room temperature up to a pressure $< 2 \times 10^{-8}$ Torr remove chemisorbed water from their surfaces. The SPECS spectrometer main chamber, working at a pressure $< 10^{-9}$ Torr, was equipped with a PHOIBOS 150 multichannel hemispherical electron analyzer with a dual X-ray source working with

Ag K α ($h\nu = 1486.2$ eV) at 120 W, 20 mA using C 1s as energy reference for adventitious carbon (284.6 eV). Surface chemical compositions were estimated from XP-spectra, by calculating the integral of each peak after subtraction of the “S-shaped” Shirley-type background [61] using the appropriate experimental sensitivity factors and the CASA-XPS (version 2.3.15) software.

Electron paramagnetic resonance (EPR) measurements were performed with a Bruker ER200D spectrometer operating in the X-band. The sample suspensions (0.5 mg mL^{-1}) were prepared in redistilled water (Milli Q) or methanol (HPLC grade, Scharlab) and sonicated for 4 min before the experiment. The 5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide (DMPO, Sigma-Aldrich) was used as spin trapping agent. The solutions of DMPO (0.01 M) were prepared in specific solvents (water or methanol) and kept on ice during the whole set of experiments. 100 μL of the solid suspension and 100 μL of the corresponding DMPO solution (in water or methanol) were mixed into an EPR flat quartz cell under atmospheric air. Then the cell containing the experimental mixture (sample/DMPO/water or sample/DMPO/methanol) was irradiated at different times (from 0.5 to 10 min.) with the identical light excitation source to that employed for the photoreactor, being then immediately transferred to the spectrometer cavity for EPR analysis [62]. In some cases, small radical concentration decay (below 3% on average) was observed in the dark during the course of spectrum recording. Typical EPR spectrometer settings in a standard experiment were: ca. 9.75 GHz microwave frequency, 19.5 mW microwave power, 100 kHz modulation frequency, 1 G modulation amplitude and 2×10^5 spectrometer gain. All spectra were obtained at room temperature. No significant signal saturation was observed in those conditions. Blank experiments (without sample) were also performed to check the absence of radical formation in DMPO solutions (water or methanol) under irradiation and in the absence of solid. The g-values (± 0.0001) were determined using the 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH, Sigma-Aldrich) as the internal standard. The EPR spectra were recorded and analyzed using the Bruker software WinEPR.

Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectra (DRIFTS) were taken in a Bruker Vertex 80 FTIR spectrometer using a MCT detector and running under OPUS/IR software. The set-up consists of a praying mantis DRIFTS accessory (Harrick Scientific) and a reaction cell (HVC, Harrick Scientific). The reaction mixture was prepared by injecting 3000 ppm of methanol ($\geq 99\%$; Aldrich) into a wet (3:7 methanol, MeOH, to water ratio) N_2 flow before entering the DRIFTS cell. Higher quantities of methanol provide a strong gas-phase IR signal, which does not allow to obtain any information of the surface species. The DRIFTS spectra were collected in the range of $4000\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$ with a resolution of 2 cm^{-1} , by averaging 10 scans over a total of 1.2 s. In DRIFTS experiments, in-situ light excitation was carried out using 365 nm (20 nm half-width) radiation. Each sample, without any previous treatment, was subjected in a continuous mode (without modifying gas mixture) to a single, multi-step experiment which aims to test: *i*) the adsorption of the reactive mixture under dark conditions, *ii*) the reaction mixture evolution under illumination conditions, and *iii*) the subsequent stay at dark conditions. Spectra were taken after different exposure times to verify any evolution behavior.

2.3. Description of the catalytic measurements and observables

Photocatalytic measurements at the liquid medium were carried out using a batch pyrex (cutting absorption edge at ca. 300 nm) reactor as depicted in Fig. S1 of the supporting information section. The reactor contains a x:y (x:y going from 3:7 to 7:3 v/v) $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ mixture medium maintained at a constant temperature (20 ± 1 °C). The catalyst suspension (full details at the Supporting information section) was first degassed with an Ar stream for around 15 min. Subsequently, the Ar flow was settled down to 10 mL min^{-1} and stabilized before reaction. Ar is used as a carrier to displace reaction gases from the reactor to the detection system. The solution inside of the reactor was irradiated

using a Hg-Xe lamp (500 W) and dichroic filters (LOT Quantum Design), allowing exposure of the catalysis to the UV (280–400 nm) or Visible (420–680 nm) wavelength range. The kinetic analysis of the catalytic response to experimental variables was carried out through a Box-Benken factorial design [63]. As justified in the introduction section, three factors (water:methanol ratio, catalyst content at the reaction medium and illumination level) at three levels were used, as detailed in the Supporting information (Table S1). The reaction rates for hydrogen production were evaluated at 3 h from the start of the irradiation, where a pseudo-stationary situation is reached. The hydrogen rate was analyzed using an on-line Mass spectrometry (Omni-start 300). Pareto Charts were used to assess statistically significant effects of the three factors mentioned on hydrogen photoproduction [64]. Pareto charts of standardized effects and main effects are powerful visualization tools that summarize the results of the factorial design carried out. They indicate the statistically significant parameters as those that are above the established threshold. To model the catalytic response of the solids, we utilized linear, quadratic and crossed terms between the three factors studied. For a parameter to be statistically significant, the null hypothesis of the parameter's coefficient, being equal to zero is tested by comparing the calculated ANOVA p-value with a significance test level here set at $\alpha = 0.05$ (95% of probability). If the p-value is less than α , the hypothesis that the coefficient is equal to zero is rejected and deemed to be statistically significant. The length of the plotted bar indicates the weight of the parameters.

Quantum efficiency is defined, according to the IUPAC recommendation [58], as the ratio of the number of molecules reacting by the number of photon interacting with the sample (Equation (1)).

$$\eta_q (\%) = 100 \times \frac{2 \times r (\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1})}{\langle e^a \rangle (\text{Einstein m}^{-3} \text{s}^{-1})} \quad (1)$$

This equation takes into account that the transfer of two electrons are required to reduce two protons and thus to produce one H_2 molecule. The reaction rate of hydrogen production (r in equation (1)) is measured in the liquid phase reactors, as detailed in the previous subsection. To determine the denominator, we obtain the solution of the radiative transfer equation (RTE) in the heterogeneous reactor [65]. As detailed in the Supporting information section, this renders the so-called local volumetric rate of photon absorption; e^a . In equation (1) we used the volume average values of the e^a observable parameter. The RTE (equation (2)) measures the variation of intensity (associated to a beam of x-rays at wavelength λ in the direction of a solid angle vector Ω) through a direction of the space (s).

$$\frac{dI_{\lambda,\Omega}(x)}{ds} = -\kappa_{\lambda} I_{\lambda,\Omega}(x) - \sigma_{\lambda} I_{\lambda,\Omega}(x) + \frac{\sigma_{\lambda}}{4\pi} \int_{\Omega=4\pi} p(\Omega' \rightarrow \Omega) I_{\lambda,\Omega'} d\Omega' \quad (2)$$

where κ_{λ} is the absorption coefficient; σ_{λ} is the dispersion coefficient; and $p(\Omega' \rightarrow \Omega)$ is the scattering phase measured with the Henyey and Greenstein phase function, as usually carried out for titania samples [66]. The optical properties of the materials under study are presented in Fig. S3 of the Supporting information section. These equations assume; (i) the emission radiation is negligible (at room temperature), and (ii) steady state condition during the photocatalytic processes. A summary of the mathematical procedure to calculate the denominator of equation (1) is presented in the Supporting information section.

In order to study photo-activity, this work combines the measurement of the optical properties of the solids already mentioned with the production of radical species (measured using EPR). The combination provides a formalism to obtain an intrinsic (free of light dependence) analysis of the kinetically-relevant radical formation rates and their role in controlling the reaction rate. The procedure is presented in the Supporting information section.

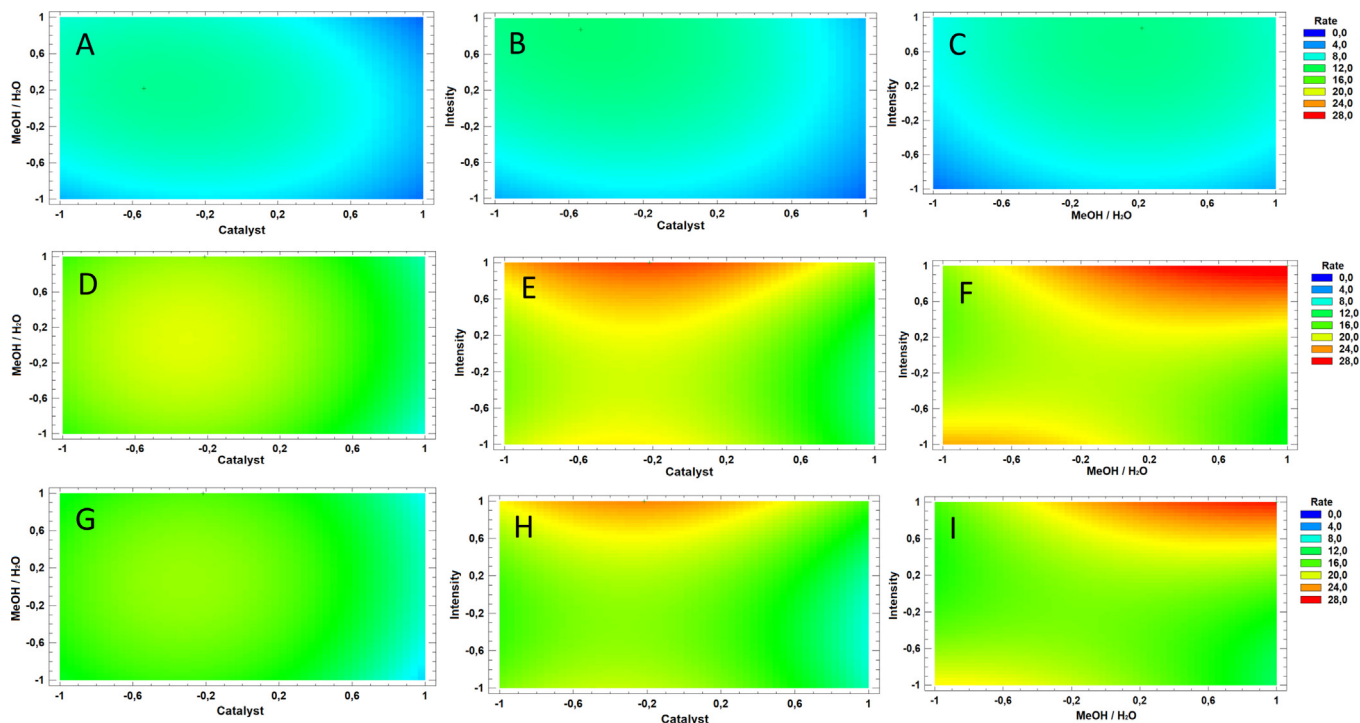


Fig. 1. Contour plots of the reaction rate (mmol g⁻¹ h⁻¹) as a function of (A,D,G) CH₃OH:H₂O molar ratio and catalyst concentration, (B,E,H) radiation intensity and catalyst concentration; and (C,F,I) radiation intensity and CH₃OH:H₂O molar ratio. Top line; T reference; middle line; T-2.5Z sample; and bottom line; T-5Z sample.

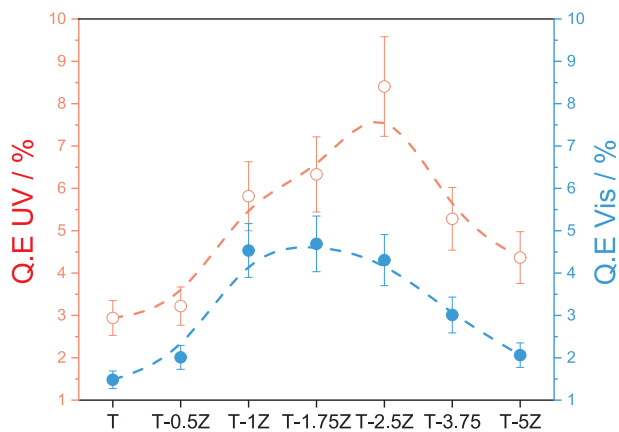


Fig. 2. H₂ photoproduction quantum efficiency of the T-xZ samples and T reference. Results under UV and Visible illumination conditions. Dashed lines are only guide for the aids.

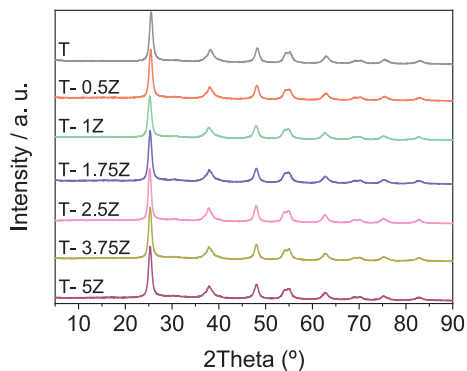


Fig. 3. XRD patterns of T-xZ samples and T reference.

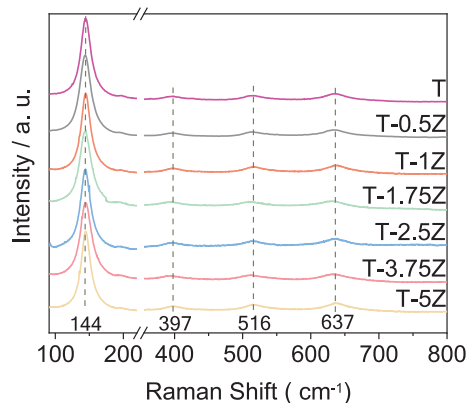


Fig. 4. Raman spectra of T-xZ samples and T reference systems.

Table 1

Main physico-chemical parameters of the samples. Data for initial (first datum) and postreaction (second datum) samples are presented. See text for details.

Sample	Size (nm) ^b	BET Area (m ² ·g ⁻¹)	Pore volume (cm ³ ·g ⁻¹)	Band gap (eV)
T	11.3/11.5	129.9/127.9	0.22	3.2/3.2
T-0.5Z	12.0/11.8	126.2/126.5	0.19	3.3/3.2
T-01Z	11.6/11.5	123.9/122.4	0.19	3.2/3.3
T-1.75Z	11.3/11.0	118.8/119.0	0.18	3.2/3.2
T-2.5Z	12.1/12.0	113.1/111.6	0.19	3.3/3.2
T-3.75Z	11.8/11.7	107.7/106.5	0.14	3.2/3.3
T-5Z	11.2/11.4	106.0/104.6	0.13	3.2/3.2

a). Average Standard error: size 7.6%, BET area 1.8%; Band gap; 1.9%.

b). Anatase phase.

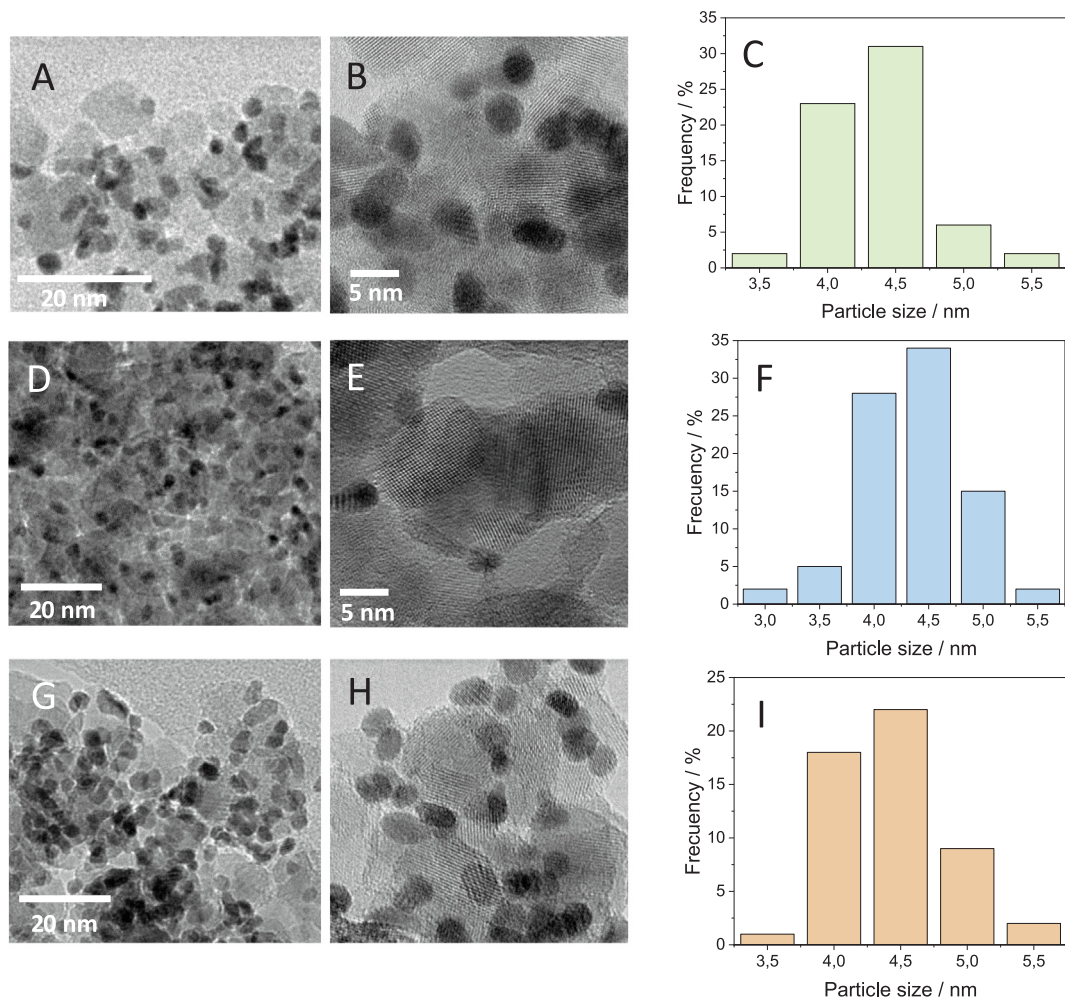


Fig. 5. TEM micrographs and noble metal primary particle size distributions of selected samples. (A-C) T sample; (D-F) T-02.5Zr sample; (G-H) T-5Zr sample.

3. Results and discussion

The catalytic response of three selected solids to the 15 experiments corresponding to the Box-Benken factorial design is presented in Fig. 1. A simple plot presenting the response of all materials to the central point of the factorial design is presented in Fig. S5 of the Supporting information section. At the experimental conditions of the central point, we observed that the T-2.5Zr sample displays an improved activity regarding the parent T reference, presenting rates 2.7 and 2.5 times under UV and visible illumination conditions, respectively. The catalysts included in Fig. 1 are selected to illustrate the Zr effect on activity and are: the T (Pt/TiO₂) reference, the doped sample presenting maximum activity (T-2.5Zr), and the one having the maximum Zr content and displaying a relatively low activity (T-5Zr). The surface response of the T reference sample differs qualitatively from the T-xZr samples. In spite of it, maximum rates for all samples are here obtained for methanol:water ratios around 50:50, as previously observed for many titania-based samples [13,14,67,68], and catalyst concentration roughly around 0.35–0.45 g L⁻¹. We also note the sharp decrease of the activity observed for the low and high water content of the reaction mixture (Fig. 1). For the T-2.5Zr sample, the activity in pure water and methanol is ca. 26/12 times lower than the maxima above mentioned.

To analyze in more detail the sensitivity of the functional response of the materials to the experimental variables (methanol:water ratio, catalyst concentration and light illumination), we used the Pareto plots displayed in Fig. S6. For the T reference, we can note that the three experimental variables notably affect activity, although the methanol to

water ratio scores the lower value. For the Zr-containing references, the activity is not sensible to the methanol:water ratio as a more flat response is observed in the range studied (3:7 to 7:3). This does not mean that a flat behavior is detected outside this range. For a 1:9 ratio (result not included in the statistical analysis that concentrates in the region of maximum activity) we observed a decay of 30–40% from the corresponding 3:7 result. This is in line with previous reports [13,14,32]. The Pareto plots also provide evidence that crossing terms and, more importantly, quadratic terms of the relevant variables are significant for the T sample indicating complex kinetics. However, Zr presence appears to simplify the dependence as only one crossed and quadratic term(s) are statistically significant. The discussion highlights that Zr affects photoactivity in a general way, i.e. similarly for all doped samples, changing the reaction rate dependence of the experimental design variables to a significant degree with respect to the T sample. It additionally affects the maximum activity value(s) under all illumination conditions tested, as illustrated in Fig. 1. On the other hand, we can note that Zr-doping allows obtaining a rather stable catalyst under reaction conditions. Fig. S7 shows that the T-2.5Zr system has an essentially constant behavior over four consecutive cycles for a total of ca. 85 h of operation.

A better, quantitative estimation of photoactivity is achieved here following the IUPAC rules [58] and using the quantum efficiency parameter. Fig. 2 presents quantum efficiency values for all samples under UV and visible illumination conditions. A marked maximum is observed for the T-2.5Zr sample under UV illumination while a broader maximum, located in the region in the 1–2.5 mol. % of Zr, is detected

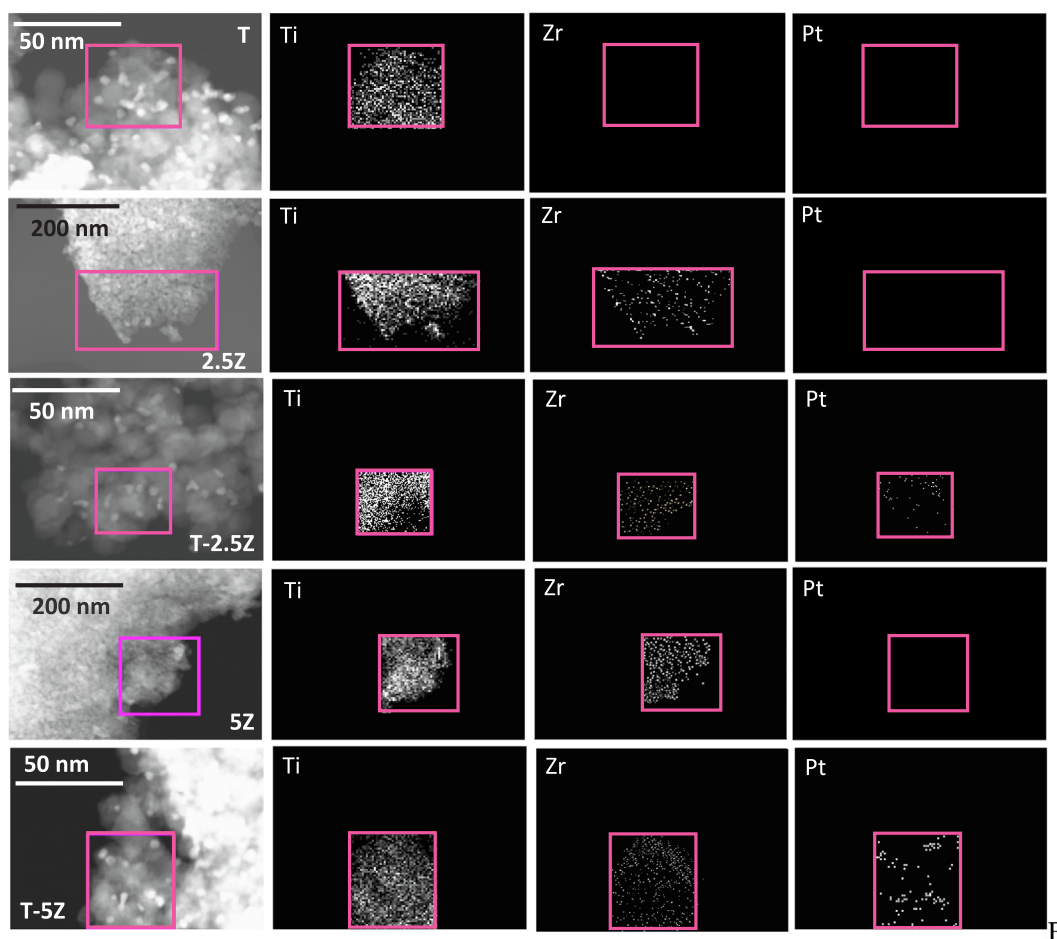


Fig. 6. STEM micrographs and XEDS maps of selected xZ supports and T-xZ and T reference samples.

under visible illumination. The optimum performance under all illumination conditions is therefore achieved with the T-2.5Z sample, displaying quantum efficiency values of ca. 8.5 and 4.2% for, respectively, UV and visible illumination conditions. Considering an AM 1.5 solar standard, the use of the (so-called true) quantum efficiency allows us to calculate the profit of sunlight achievable with our optimum sample, T-2.5Z. This is not possible using conversion, reaction rates or even apparent quantum efficiency. The mentioned sample (T-2.5Z) reaches a value of 4.6%. This value exceeds by far the ones previously reported for Pt (and other noble metal like Pd and Ru) promoted (doped or not) titania and carbon nitride based materials, which were in the 1.1–3.5% interval [13–15,32,69–71]. From Fig. 2 we can also note that the optimum Zr quantity increases the quantum efficiency value(s) of the T reference by ca. 2.9 times both under UV and visible light illumination. This 2.9 times increase, the stability at long time on stream conditions as well as the outstanding activity under sunlight indicates the significant effect exerted by the Zr incorporation into the Pt/TiO₂ reference catalyst formulation. This doping process ends up in a material presenting the best performance reported in the literature to date, able to provide maximum profit from solar light and transform such energy in a fuel of industrial interest.

To interpret the activity, we carried out a complete physico-chemical analysis of the catalysts. Structural characterization was initially performed using XRD and Raman spectroscopy. As can be seen in Fig. 3, XRD patterns are dominated by the anatase polymorph of titania (PDF 21-1272; space group I4₁/amd). Similarly, the Raman spectrum is dominated by the anatase phase [72], displaying peaks at ca. 143, 395, 515 and 636 cm⁻¹ (Fig. 4). Both techniques do not show any signal attributable to the presence of Zr (single or mixed such as ZrTiO₄)

oxides and/or isolated surface species [51,53,73]. The inclusion of Zr into the anatase structure takes place with relatively minimum disturbance of the anatase network, as previously observed by others for Zr doping levels up to ca. 5 mol. % [53,74]. This is further confirmed below using XPS. From XRD patterns, the primary particle size of the samples was estimated. As summarized in Table 1, the T reference presented a primary particle size of 11.3 nm. Doped samples display similar primary particle size values in the 11.2 to 12.1 nm range. The similitude in primary particle size is somewhat general considering morphological parameters. All materials are high surface BET area powders. However, Table 1 shows a trend in the surface area and pore volume observables. As higher the Zr content as lower the value of these two physico-chemical parameters. Due to the essentially constant primary particle size of the anatase polymorph, this can be understood as a moderate effect of Zr on the pores of the catalysts, leading to partial occlusion.

The catalysts were subjected to microscopy examination. On the first place, SEM micrographs were obtained and presented in Fig. S8 together with XEDS maps. SEM micrographs show the microsized secondary particles typical of the anatase oxide prepared using the same synthesis procedure [70]. In all cases, the solids present the mentioned secondary particles with size in the micron range, and a homogeneous dispersion of Zr and the noble metal. The noble metal component was analyzed in more detail using TEM. For selected samples, Fig. 5 includes low and high magnification TEM micrographs as well as platinum primary particle size distributions. The platinum component is present as nanorods, with aspect ratio going from ca. 1 to 2 for all samples. The primary particle size is similar in all cases, rendering an average particle size in the 4.2 to 4.3 nm range. According to the TEM images, the

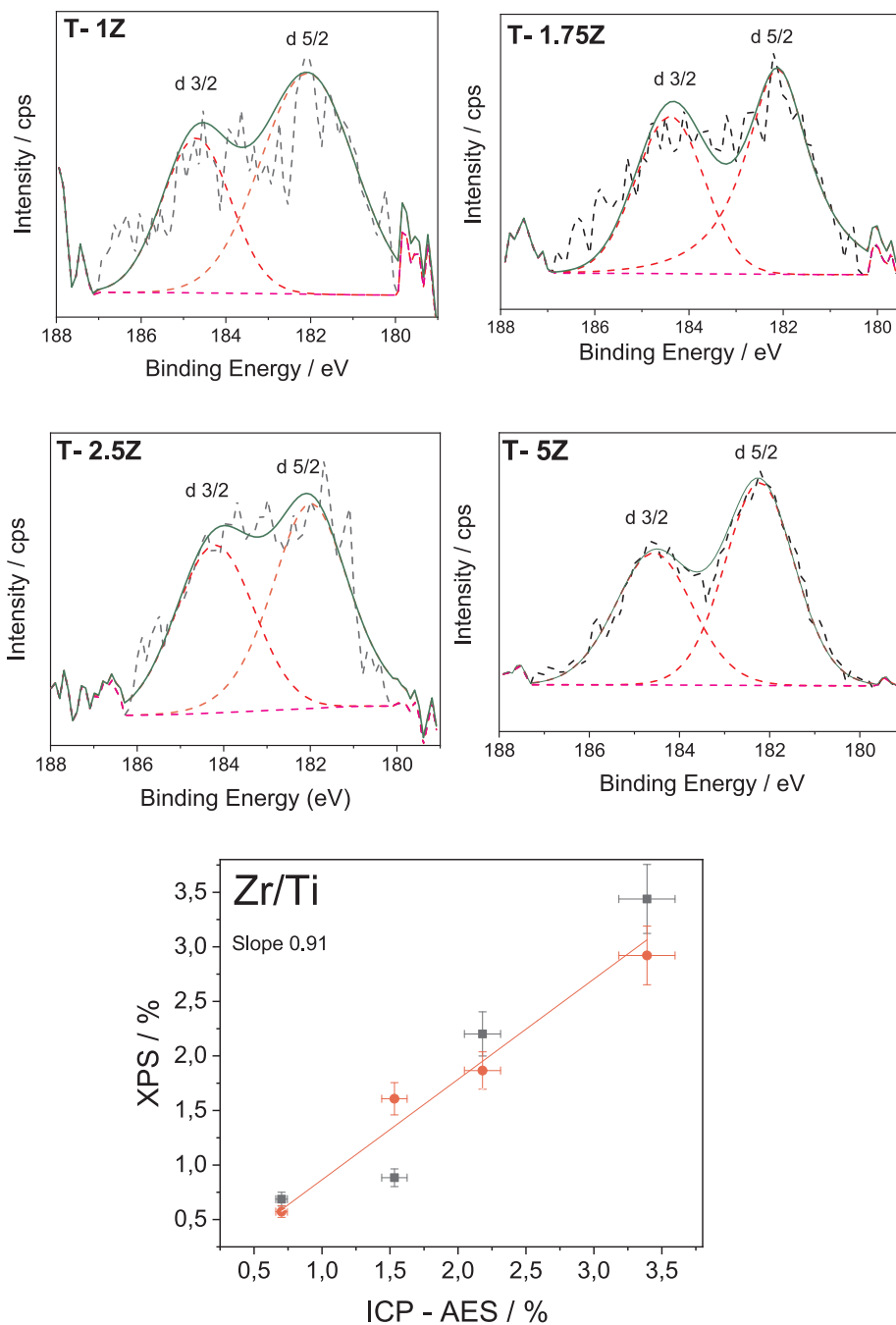


Fig. 7. Zr 3d XPS spectra of selected (initial) samples. Experimental (dashed lines) and fitting results (full lines) are included. Bottom panel: correlation plot between XPS and chemical (ICP-AES) Zr/Ti molar ratios (expressed as percentage). Black squares; initial samples; red circles; post-reaction samples. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

noble metal phase morphology is similar in all samples, this including the primary particle size, shape and distribution over the supports. The contact between the noble metal and anatase is better examined using the dark STEM images presented in Fig. 6. The Pt seems located preferentially at specific locations of the support, likely connected with the edges of the anatase nanoparticles (see also Fig. 5). In Fig. 6 we can also observe the significantly more homogeneous (with respect to the noble metal) distribution of the Zr in the materials. The SEM-TEM-STEM combined analysis provides conclusive evidence of the strong similarity of the samples in terms of the noble metal entities morphological/structural properties, their contact with the support as well as the Zr dispersion at the anatase phase.

The analysis of the minor (and major) components present in the

samples was completed with the help of XPS. As expected, the analysis of the Ti 2p signal (Fig. S9) in all samples provides the evidence of a Ti (IV) chemical state (Ti $2p_{3/2}$ binding energy peaking at 458.0 eV for all samples) characteristic of titanium oxides [75]. The analysis of the cation species of the oxide component is completed with the study of the Zr 3d region. This XPS region is presented in Fig. 7. The Zr $3d_{5/2}$ binding energy has a value of 181.1 ± 0.1 eV for all samples, indicating a constant Zr(IV) chemical states in all powders [75]. Fig. 7 also includes a correlation plot of the Zr/Ti atomic ratio measured using XPS and chemical analysis. A near linear trend between these two observables is evident from the plot. The slope of the correlation is 0.91, indicating that Zr has a rather modest tendency to be at the bulk of the anatase component for all samples. In addition, the data confirm the

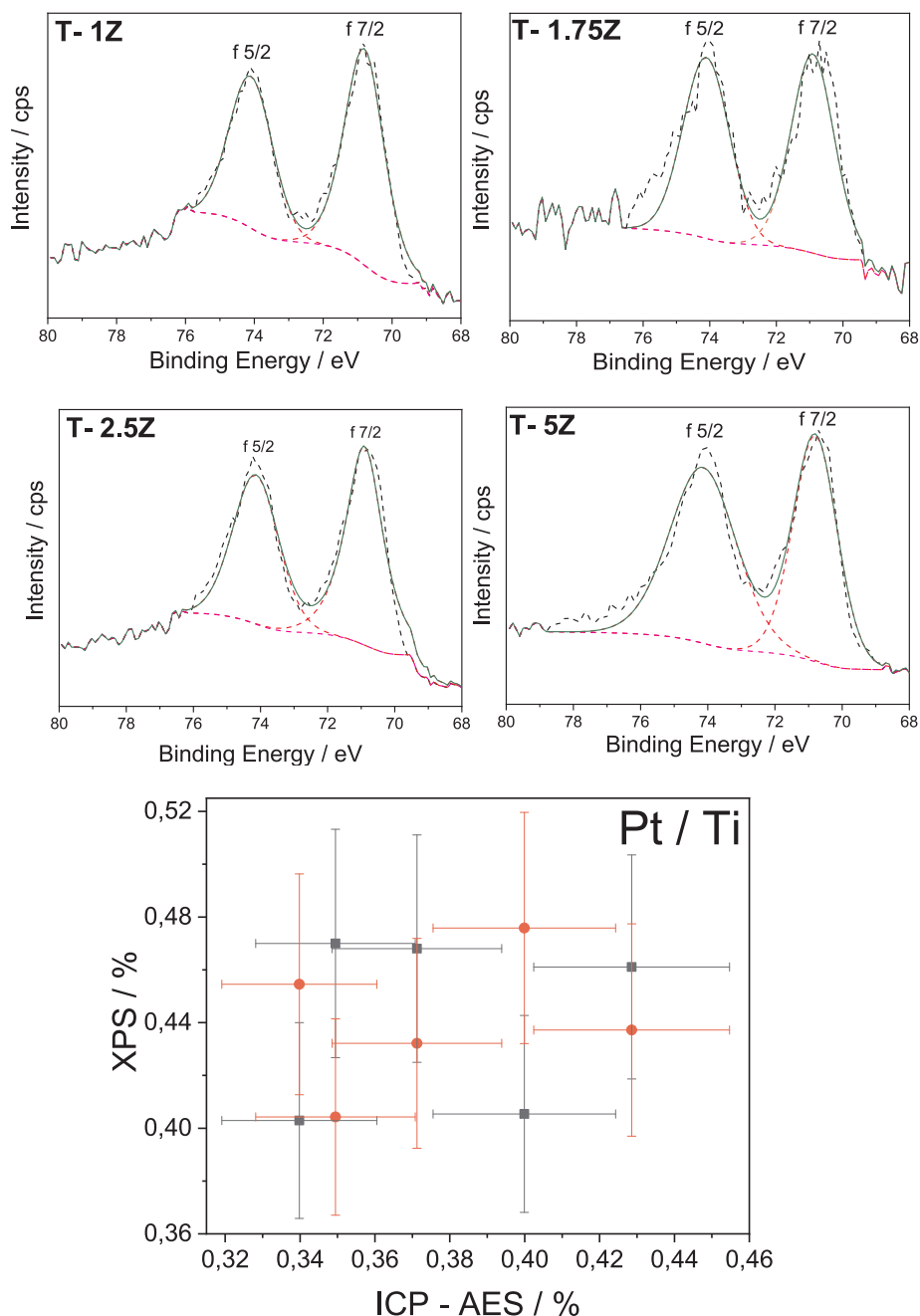


Fig. 8. Pt $4f$ XPS spectra of selected samples. Experimental (dashed lines) and fitting results (full lines) are included. Bottom panel: correlation plot between XPS and chemical (ICP-AES) Pt/Ti molar ratios (expressed as percentage). Black squares; initial samples; red circles; post-reaction samples. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

homogeneous dispersion within the anatase nanoparticle. This confirms our previous conclusion based in microscopy and other physico-chemical analyses. For the platinum component, the $4f_{7/2}$ peak (see Fig. 8 for T-xZ samples and Fig. S10 for the T reference) displays a constant binding energy of 70.95 ± 0.05 eV for all samples. This binding energy corresponds to a metallic state [71,75]. The zero valent chemical state of the noble metal is in line with previous reports studying platinum deposition on titania, where an inert atmosphere was utilized [13,15,76]. Further details of the noble metal phases can be obtained from the analysis of the Pt/Ti ratio. In Fig. 8 we first note that chemical analysis rendered a noble metal content equivalent to 0.85 to 0.94 wt%. This is rather close to the target value of 1 wt% and the differences between samples are rather small. The XPS result is essentially equal to the chemical analysis counterpart. This fact is in agreement with the

nearly equal platinum particle size values rendered by the analysis of microscopy results (Fig. 6).

The UV-visible spectra of the samples are collected in Fig. 9. The spectra of all samples recall the one of the bare support except for a broad absorption feature extending into the visible region. In the UV region, the spectra are dominated by anatase as expected by their chemical composition. Considering that the anatase phase is an indirect gap semiconductor [77], we calculated (see Fig. S11) the band gap values presented in Table 1. The similar band gap value displayed in this table for all samples is accompanied by the absence of noticeable changes in valence and conduction band position according to the analysis of the XPS valence band onset (results not shown) and bandgap constancy. The noble metal component is not detected by any signal or contribution to the UV-visible spectra as the surface plasmon

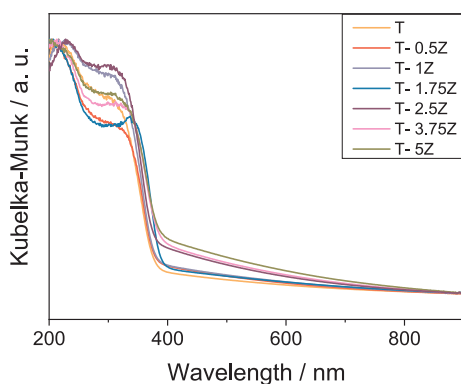


Fig. 9. UV-visible spectra of T-xZ samples and T reference.

resonances in Pt cases do not usually render discrete peaks in the UV-visible spectrum due to the damping effect caused by d-d intraband transitions [53,61]. Thus, the broad signal at the visible region is attributable to localized electronic states related to the Zr presence at the anatase component. Thus Zr presence at the anatase structure (up to the level here analyzed, 5 mol. %) does not alter the band gap of the semiconductor but generates localized states located in the gap [53]. These localized states can be directly connected with the Zr-associated anion defects, according to theoretical studies of Zr-doping of the anatase structure [78].

Summarizing the structural and electronic characterization of the materials, the study shows the rather small differences among samples apart from the different Zr content of the materials and the presence of localized electronic states at the bandgap, leading to absorption in the visible range. We also note that according to the observables presented in Table 1 and Figs. 7 and 8, post-reaction specimens do not evolve under reaction conditions. This includes the similar values obtained in the primary particle size, anatase band gap, and valence and conduction bands positions, as well as Zr (surface/bulk) distribution in the anatase network and, finally, the morphological properties in all the samples.

The physico-chemical stability of the materials justifies the rather stable activity presented for the catalysts under repeated cycling catalytic tests, as illustrated in Fig. S7 for the most active sample, T-2.5Z.

The in-situ analysis of the catalyst(s) response under reaction conditions was followed using infrared. Figs. 10 and 11 summarize results for sample T and T-2.5Z, respectively. Infrared results for sample T-5Z are presented in Fig. S12. These figures display results under UV illumination conditions and contain plots concerning difference spectra, taking as background the first spectrum recorded during each step of the treatment of the samples consisting in a sequential: *i*) adsorption of

methanol in the presence of water vapor, and *ii*) reaction mixture (methanol:water) under illumination conditions. Samples were pre-treated only with a nitrogen flow (10 min) prior to IR measurements. Rather similar results to Figs. 10 and 11 were obtained under visible light illumination (results not shown). Following previous experience in the hydrogen photo-production reaction, the infrared study is utilized to uncover the reaction mechanism [13–15].

Adsorption of methanol prior to illumination generates surface methanol and methoxy species (spectra presented in the top charts of Figs. 10 and 11). In all cases studied, methanol (C–H contributions at 2952/2842 cm^{-1}) seems to have larger intensity than methoxy (2922/2828 cm^{-1}) species [13,79,80]. This is concomitantly observed with a slight decrease of isolated hydroxyl of titania at ca. 3700–3650 cm^{-1} as well as a strong decreasing of the water (and interacting hydroxyl radicals) signals at ca. 3650–3200 and 1636 cm^{-1} (see the last panel in Figs. 10 and 11 for the water region). C–O stretching bands for the two (methanol/methoxy) adsorbate species appear around 1033 cm^{-1} but the bands are so broad that cannot be easily resolved (Figs. 10 and 11). All samples (T, Fig. 10, T-2.5Z, Fig. 11, and T-5Z, Fig. S12) generate CO_2 as the main product detected by infrared. The gas-phase branches of the molecule at 2350/2341 cm^{-1} are visible in all samples, with intensity roughly proportional to the activity. Thus methanol/methoxy species evolve in the surface of the materials and finally render CO_2 . The most efficient surface chemistry of the T-2.5Z is demonstrated by the higher amount of carbon dioxide.

To understand the evolution of the methanol-related species, we analyzed the peaks in the ca. 1500–1100 cm^{-1} region. These peaks are indicative of the formation of species coming from the oxidation of the carbon containing sacrificial molecule (Figs. 10, 11 and S12). In particular, the 1563/1414 cm^{-1} contributions can be ascribed to bridged carboxylates (likely formate species) in the T reference sample [13,79,80]. The samples containing zirconium show a slightly different carboxylate species, with contributions at 1573 and 1414 (weak)/1358 (strong) cm^{-1} . This may indicate the presence of Zr near a part of the adsorbed carboxylate/carbonate species. Under reaction conditions we only detected a slight increase of the common carboxylate species (to T and T-xZ samples). In addition, we detected the presence of atop carbonyl species over metallic Pt in all samples. This species is associated with bands at 2057–2064 and 2029–2033 cm^{-1} [13,15,81]. The two frequency ranges likely represent adsorption in closed planes (highly coordinated Pt atoms; low wavenumber contribution) and in more unsaturated Pt coordination environments, corresponding to edges or kinks (high wavenumber contribution). Only the higher wavenumber counterpart reacts under illumination. It is important to note that the characteristic carbonyl species over titania (ca. 2175–2120 cm^{-1} ; see ref. [82]) are not observed in Figs. 10, 11 and S12, nor for the support alone under reaction (result not shown).

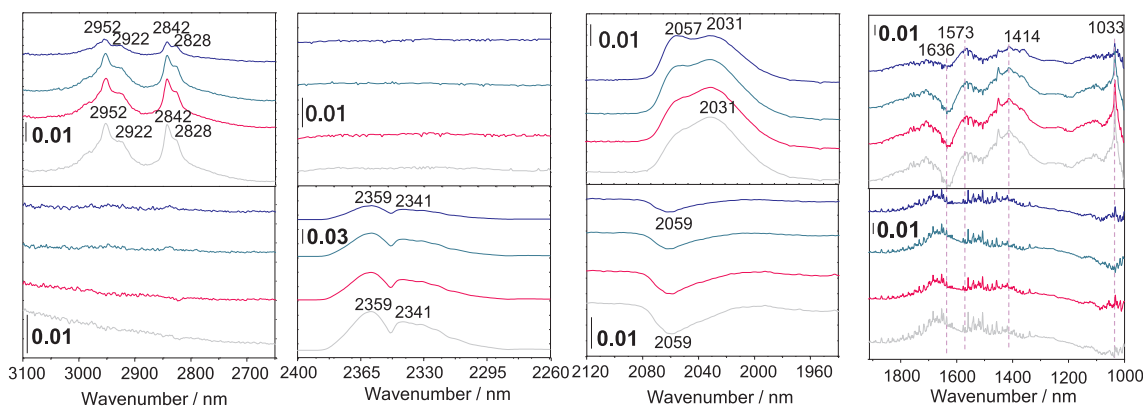


Fig. 10. DRIFT difference spectra of the T sample. Three panels are presented for experiments at: dark conditions under the gas mixture (upper), under reaction conditions (middle), at dark after reaction (lower). Color code: blue (10 s), brown (600 s), purple (1200 s), and red (1800 s). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

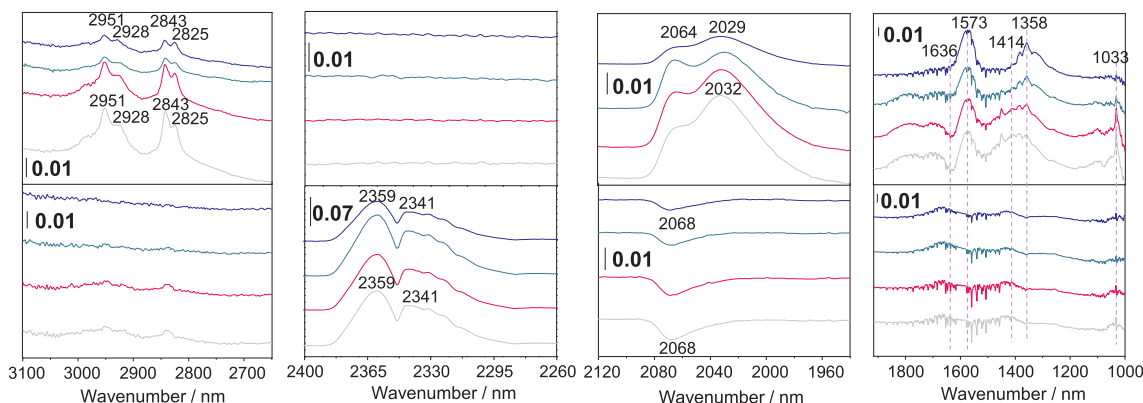


Fig. 11. DRIFT difference spectra of the T-2.5Z sample. Three panels are presented for experiments at: dark conditions under the gas mixture (upper), under reaction conditions (middle), at dark after reaction (lower). Color code: blue (10 s), brown (600 s), purple (1200 s), and red (1800 s). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

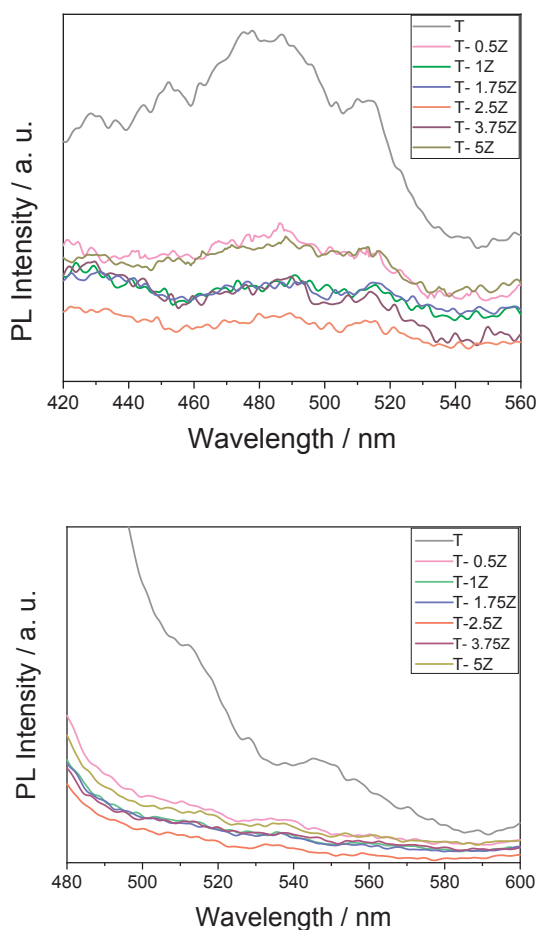


Fig. 12. Photoluminescence spectra for T-xZ samples and reference systems. (A) excitation wavelength 330 nm; (B) 425 nm.

The infrared study can be rationalized with a step-way transformation of methanol dominated by the chemistry of the titania surface up to the production of formic acid precursors ($\text{CH}_3\text{OH} + 2 \text{h}^+ \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + 2\text{H}^+$; $\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{h}^+ \rightarrow \text{HCOOH} + 2\text{H}^+$). Protons are (concomitantly) produced in each step of the organic compound(s) oxidation process, generating hydrogen with a primary role of the noble metal surface ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$). This step-like alcohol reforming-type mechanism has been shown dominant when methanol is present in the reaction media (from ca. 1 to 90 vol%) for many Pt promoted titania-based materials [10,11,13,28,46]. Once at the surface, carboxylates,

mainly formate species according to infrared results, evolve forming carbon monoxide, $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO} + \text{OH}^- + \text{H}^+$ (2 Ti-OH). This reaction occurs in thermal catalysis and is likely promoted under the light in specific systems [83]. The CO formation step would be followed by the water gas shift reaction, generating hydrogen ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) as carbon monoxide is not detected at the outlet of the reactor for any sample. Note that carboxylates can evolve directly to CO_2 but the infrared study demonstrates that it is not a dominant pathway in the conversion of carboxylate type surface species. All samples display rather similar surface chemistry (with the exception of a minor effect of Zr in carboxylate/carbonate species as detected by small shifts in the frequency values of infrared active modes) and thus the influence of Zr on photoactivity should have other grounds.

To further analyze the Zr catalytic effect we performed a thorough analysis of charge handling and fate in the catalysts. We use photoluminescence to analyze charge recombination and combine it with a study of the formation of the different radical species using electron paramagnetic resonance. Under UV (upper row in Fig. 12), bare anatase shows rather broad photoluminescence peaks coming mostly from the annihilation of free electron/holes with localized (defect-related states) holes/electrons [84]. The presence of Pt significantly decreases the signal. The noble metal – semiconductor interaction is known to facilitate the decay of hot electrons in electron – hole pair species, favoring separation of charge and resulting in the acute photoluminescence intensity decay here detected [85]. The photoluminescence spectra under visible (425 nm) illumination are also displayed in Fig. 12 and show the typical relatively weak signals associated to defect state(s) de-excitation over a decay curve corresponding to the excitation line [86]. Under both illumination conditions the presence of Pt decreases significantly the photoluminescence intensity indicating the lower recombination of charge. The co-presence of Zr and the noble metal makes a stronger, positive effect, limiting the recombination of charge.

Using EPR we followed the transformation of the charge carrier species avoiding recombination and reaching the surface of the materials. Specifically, we measured the hydroxyl-type radical species formed using DMPO as probe molecule. Fig. 13 (upper panels) show the typical 1:2:2:1 signal with spin Hamiltonian parameters: $a_{\text{NO}} = 14.9 \text{ G}$, $a_{\text{H}} = 14.9 \text{ G}$; $g = 2.0056$, attributed to the formation of a DMPO-OH adduct [14,87,88]. The intensity of the DMPO-OH signal increases with UV irradiation time. The accumulation of DMPO-OH radical adducts grows continuously for all samples but such radicals have a limited stability and a maximum concentration as a function of time is always detected. The latter is an effect of multiple additions, within consecutive reactions, of OH radicals to DMPO molecules to yield diamagnetic species. The initial rate of radical formation normalized to take into account the optical properties of the solids is a measure of the radical rate of the hydroxyl-type species reaching the surface of the

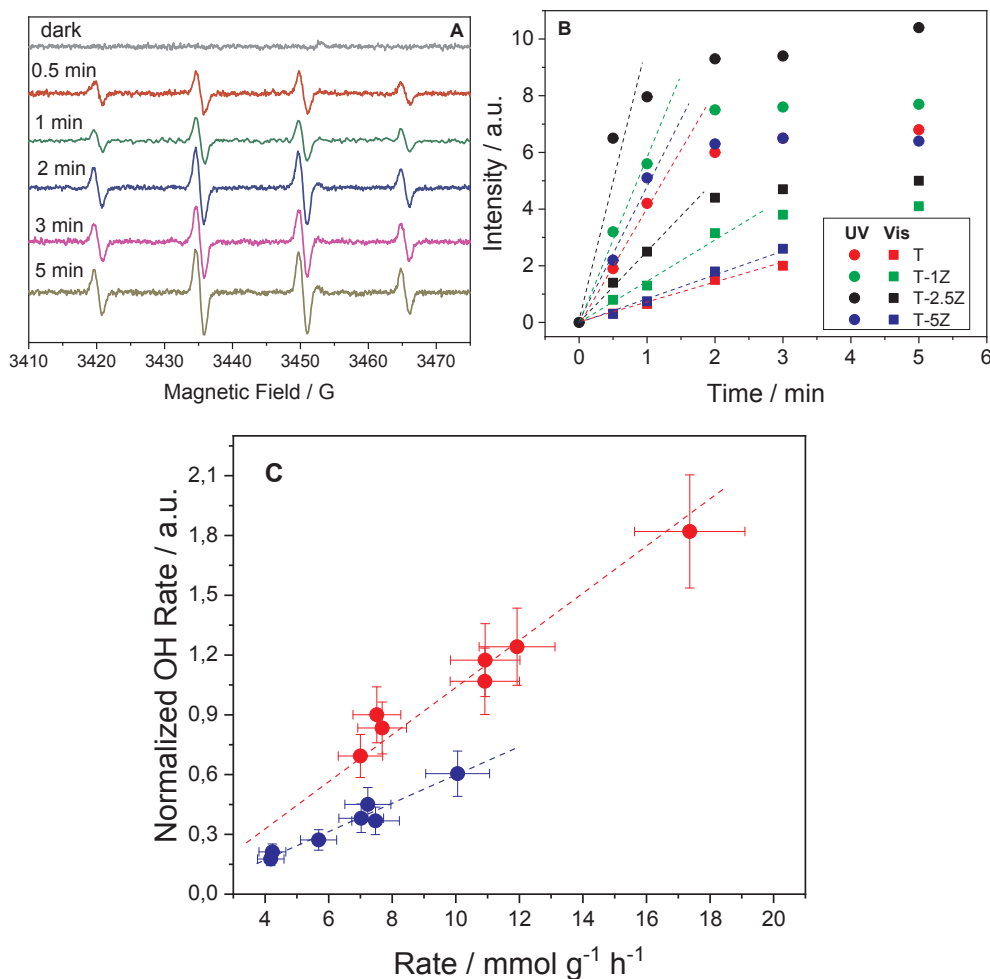
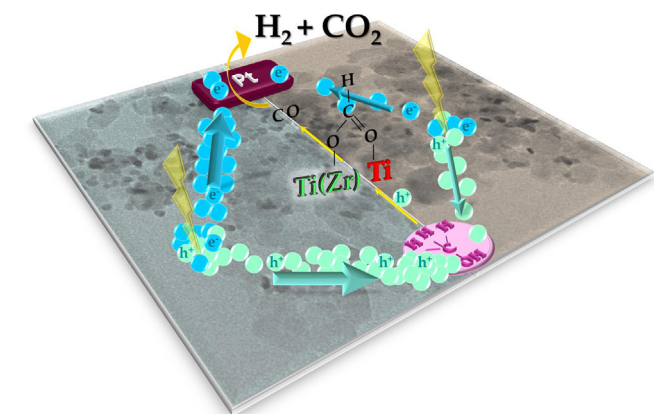


Fig. 13. (A) EPR spectra under UV illumination of the DMPO–OH Signal obtained after different time contact in presence of the T-2-5Z material. (B) Evolution of the DMPO–OH signal intensity for selected samples under UV (circles) and visible (squares) illumination conditions. Lines are linear fitting of initial rates of OH-related species formation. (C) correlation plot between the normalized rate of OH production (equation S23) and hydrogen photo-production rate. Data under UV (red color) and visible (blue color) illumination conditions. Lines are guides for the eyes. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)



Scheme 1. Schematic representation of the photo-chemical processes taking place in presence (right part) or absence (left part) of Zr.

materials (for the quantitative measurement of this rate see equation S23 at the Supporting information section). The bottom panel of Fig. 13 confronted the availability of this radical at the surface of the material with the hydrogen photoproduction reaction rate. A linear trend is observed as expected if this species controls activity [11,89]. Thus, optimum activity is linked to optimum generation of charge carrier reaching the surface. This is optimized for a 2.5 mol. % of Zr. Further increase of the Zr content increases recombination of charge according to photoluminescence (Fig. 12), a fact likely connecting with the presence of recombination centres generated by the close proximity of

doped species.

Thus the joint usage of photoluminescence and EPR demonstrates that the decrease of charge recombination related to the Zr presence at the anatase network is directly linked with the higher availability of hydroxyl-radical species at the surface of the material(s) and in turn this favors the production of hydrogen. This is illustrated in Scheme 1 which also provides a graphical view of the simultaneous higher production of electrons (in turn used in generating hydrogen at the metal surface) as well as the essentially null effect of Zr in surface properties driving the transformation of the sacrificial molecule. So, Fig. 13 provides a conclusive proof that the optoelectronic (rather than morphological, structural and/or surface) effects exerted by Zr in charge recombination and (charge carrier) availability at the surface are at the core of the outstanding catalytic properties of the Zr-doped Pt-TiO₂ system. Note that this occurs under both UV and visible illumination conditions, rendering highly active materials for the use of sunlight as a green energy source of the hydrogen photoproduction process.

4. Conclusions

In this work we carried out the synthesis of Zr-doped pure nanosized anatase nanoparticles using a microemulsion method. Anatase-based materials with a Zr content up to 5 mol. % were obtained. After platinumization, the solids are high surface area materials with a Zr distribution roughly homogeneous through the anatase nanoparticles. Pt forms rather similar metallic nanorods in all samples, with a particle size ca. 4 nm.

Zr introduction in the anatase phase showed a strong positive effect in hydrogen photo-production. As measured by the (true) quantum

efficiency, Zr (T-2.5Z sample) is able to create a material with a 4.6% value under sunlight illumination, the top of those currently available. This comes from significant enhancement of the Pt-TiO₂ performance under both UV and visible illumination conditions. The study of the reaction mechanism showed that the sacrificial methanol molecule evolve through consecutive oxidation steps up to formate species which further evolves rendering CO. This molecule is transformed at the Pt surface through the water gas shift reaction. Zr does not modify the surface chemistry of the Pt-TiO₂ materials substantially, but accelerates the reaction as judged by the detection of carbon dioxide. The joint use of photoluminescence and EPR showed the enhancement of activity is grounded in a decrease of charge recombination under all illumination (UV, visible) conditions and the efficient transformation of charge (avoiding recombination) in hydroxyl-type radicals involved in the controlling kinetic steps of the reaction. Thus Zr doping has a critical role in optoelectronic properties, which drive the formation of charge carrier species at the surface of the material involved in hydrogen photoproduction. In short, Zr incorporation to the well known Pt-TiO₂ system renders an outstanding material for the fruitful use of sunlight as the energy source of the reaction.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

We are thankful to MINECO (Spain) for supporting the work carried out through the ENE2016-77798-C4-1-R grant. I. B.-N. thanks MINECO for a FPI doctoral fellowship (BES-2017-080069). U. C.-F. thanks the support by Secretaria de Ciencia Tecnología e Innovación of CDMX (SECTEI, México). M.F.-G. acknowledges the fruitful general discussion carried out with Prof. F. Fernández Martín.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125665>.

References

- [1] P. Lanzafame, S. Perathoner, G. Centi, S. Gross, E.J.M. Hensen, Grand challenges for catalysis in the Science and Technology Roadmap on Catalysis for Europe: moving ahead for a sustainable future, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 5182–5194.
- [2] X. Chen, S. Shen, L. Guo, S.S. Mao, Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6503–6570.
- [3] K. Maeda, K. Domen, Photocatalytic water splitting: recent progress and future challenges, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 2655–2661.
- [4] A. Kubacka, M. Fernández-García, G. Colón, Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications, *Chem. Rev.* 112 (2012) 1555–1614, <https://doi.org/10.1021/cr100454n>.
- [5] Y. Ma, X. Wang, Y. Jia, X. Chen, H. Han, C. Li, Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9987–10043.
- [6] J.C. Colmenares, R. Luque, Heterogeneous photocatalytic nanomaterials: prospects and challenges in selective transformations of biomass-derived compounds, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 765–778.
- [7] X. Li, J. Yu, J. Low, Y. Fang, J. Xiao, X. Chen, Engineering heterogeneous semiconductors for solar water splitting, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 2485–2534.
- [8] S.A. Chattanathan, S. Adhikari, N. Abdoulmoumine, A review on current status of hydrogen production from bio-oil, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 2366–2372.
- [9] L. Guo, Y. Chen, J. Su, M. Liu, Y. Liu, Obstacles of solar-powered photocatalytic water splitting for hydrogen production: a perspective from energy flow and mass flow, *Energy* 172 (2019) 1079–1086.
- [10] V. Kumaravel, S. Mathew, J. Bartlett, S.C. Pillai, Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO₂: a review of recent advances, *Appl. Catal. B Environ.* 244 (2019) 1021–1064.
- [11] M.J. Muñoz-Batista, M.M. Ballari, A. Kubacka, O.M. Alfano, M. Fernández-García, Braiding kinetics and spectroscopy in photo-catalysis: the spectro-kinetic approach, *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019) 637–682, <https://doi.org/10.1039/C8CS00108A>.
- [12] G. Colón, Towards the hydrogen production by photocatalysis, *Appl. Catal. A Gen.* 518 (2016) 48–59.
- [13] O. Fontelles-Carceller, M.J. Muñoz-Batista, E. Rodríguez-Castellón, J.C. Conesa, M. Fernández-García, A. Kubacka, Measuring and interpreting quantum efficiency for hydrogen photo-production using Pt-titania catalysts, *J. Catal.* 347 (2017) 157–169.
- [14] O. Fontelles-Carceller, M.J. Muñoz-Batista, J.C. Conesa, M. Fernández-García, A. Kubacka, UV and visible hydrogen photo-production using Pt promoted Nb-doped TiO₂ photo-catalysts: Interpreting quantum efficiency, *Appl. Catal. B Environ.* 216 (2017) 133–145.
- [15] U. Caudillo-Flores, M.J. Muñoz-Batista, M. Fernández-García, A. Kubacka, Bimetallic Pt-Pd co-catalyst Nb-doped TiO₂ materials for H₂ photo-production under UV and Visible light illumination, *Appl. Catal. B Environ.* 238 (2018) 533–545, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.07.047>.
- [16] Z. Lv, X. Cheng, B. Liu, Z. Guo, M. Jin, C. Zhang, Enhanced photoredox water splitting of Sb–N donor–acceptor pairs in TiO₂, *Inorg. Chem. Front.* 6 (2019) 2404–2411.
- [17] Y. Li, Y. Xie, S. Peng, G. Lu, S. Li, Photocatalytic hydrogen generation in the presence of chloroacetic acids over Pt/TiO₂, *Chemosphere* 63 (2006) 1312–1318.
- [18] A. Patsoura, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Photocatalytic degradation of organic pollutants with simultaneous production of hydrogen, *Catal. Today* 124 (2007) 94–102.
- [19] X. Fu, J. Long, X. Wang, D.Y.C. Leung, Z. Ding, L. Wu, Z. Zhang, Z. Li, X. Fu, Photocatalytic reforming of biomass: a systematic study of hydrogen evolution from glucose solution, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 6484–6491.
- [20] W. Sun, S. Zhang, Z. Liu, C. Wang, Z. Mao, Studies on the enhanced photocatalytic hydrogen evolution over Pt/PEG-modified TiO₂ photocatalysts, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 1112–1117.
- [21] Y. Ma, Q. Xu, X. Zong, D. Wang, G. Wu, X. Wang, C. Li, Photocatalytic H₂ production on Pt/TiO₂-SO₄²⁻ with tuned surface-phase structures: enhancing activity and reducing CO formation, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 6345–6351.
- [22] E.P. Melián, C.R. López, A.O. Méndez, O.G. Díaz, M.N. Suárez, J.M.D. Rodríguez, J.A. Navío, D.F. Hevia, Hydrogen production using Pt-loaded TiO₂ photocatalysts, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 11737–11748.
- [23] D. Tristantini, M. Ibadurrohman, Photocatalytic hydrogen production from glycerol–water mixture over Pt-N-TiO₂ nanotube photocatalyst, *Int. J. Energy Res.* 37 (2013) 1372–1381.
- [24] G.N. Nomikos, P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Kinetic and mechanistic study of the photocatalytic reforming of methanol over Pt/TiO₂ catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 146 (2014) 249–257.
- [25] A. Kubacka, M.J. Muñoz-Batista, M. Fernández-García, S. Obregón, G. Colón, Evolution of H₂ photoproduction with Cu content on CuOx-TiO₂ composite catalysts prepared by a microemulsion method, *Appl. Catal. B Environ.* 163 (2015) 214–222.
- [26] Y.-J. Yuan, J.-R. Tu, Z.-J. Ye, D.-Q. Chen, B. Hu, Y.-W. Huang, T.-T. Chen, D.-P. Cao, Z.-T. Yu, Z.-G. Zou, MoS₂-graphene/ZnIn₂S₄ hierarchical microarchitectures with an electron transport bridge between light-harvesting semiconductor and cocatalyst: a highly efficient photocatalyst for solar hydrogen generation, *Appl. Catal. B Environ.* 188 (2016) 13–22.
- [27] J.G. Highfield, M.H. Chen, P.T. Nguyen, Z. Chen, Mechanistic investigations of photo-driven processes over TiO₂ by in-situ DRIFTS-MS: part 1. Platinization and methanol reforming, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 991–1002.
- [28] G.L. Chiarello, M.H. Aguirre, E. Selli, Hydrogen production by photocatalytic steam reforming of methanol on noble metal-modified TiO₂, *J. Catal.* 273 (2010) 182–190.
- [29] T.A. Kandiel, I. Ivanova, D.W. Bahnemann, Long-term investigation of the photocatalytic hydrogen production on platinized TiO₂: an isotopic study, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 1420–1425.
- [30] A. Naldoni, M. D'Arienzo, M. Altomare, M. Marelli, R. Scotti, F. Morazzoni, E. Selli, V. Dal Santo, Pt and Au/TiO₂ photocatalysts for methanol reforming: Role of metal nanoparticles in tuning charge trapping properties and photoefficiency, *Appl. Catal. B Environ.* 130 (2013) 239–248.
- [31] C. Zhang, Y. Zhou, Y. Zhang, S. Zhao, J. Fang, X. Sheng, In situ doping of Pt active sites via Sn in double-shelled TiO₂ hollow nanospheres with enhanced photocatalytic H₂ production efficiency, *New J. Chem.* 41 (2017) 11089–11096.
- [32] U. Caudillo-Flores, M.J. Muñoz-Batista, J.A. Cortés, M. Fernández-García, A. Kubacka, UV and visible light driven H₂ photo-production using Nb-doped TiO₂: Comparing Pt and Pd co-catalysts, *Mol. Catal.* 437 (2017) 1–10.
- [33] W. Ong, L. Tan, S. Chai, S. Yong, A.R. Mohamed, Facet-dependent photocatalytic properties of TiO₂-based composites for oxygen conversion and environmental remediation, *ChemSusChem* 7 (2014) 690–719.
- [34] D. Wang, T. Hisatomi, T. Takata, C. Pan, M. Katayama, J. Kubota, K. Domen, Core/Shell photocatalyst with spatially separated co-catalysts for efficient reduction and oxidation of water, *Angew. Chemie Int. Ed.* 52 (2013) 11252–11256.
- [35] Y. Fu, J. Li, J. Li, Metal/semiconductor nanocomposites for photocatalysis: Fundamentals, structures, applications and properties, *Nanomaterials* 9 (2019) 359.
- [36] M.A. Khan, M.S. Akhtar, S.I. Woo, O.-B. Yang, Enhanced photoresponse under visible light in Pt ionized TiO₂ nanotube for the photocatalytic splitting of water, *Catal. Commun.* 10 (2008) 1–5.
- [37] H. Wang, Z. Wu, Y. Liu, Y. Wang, Influences of various Pt dopants over surface platinized TiO₂ on the photocatalytic oxidation of nitric oxide, *Chemosphere* 74 (2009) 773–778.
- [38] T. Sreethawong, C. Junbua, S. Chavadej, Photocatalytic H₂ production from water splitting under visible light irradiation using Eosin Y-sensitized mesoporous-assembled Pt/TiO₂ nanocrystal photocatalyst, *J. Power Sources* 190 (2009) 513–524.
- [39] J. Liu, G. Liu, M. Li, W. Shen, Z. Liu, J. Wang, J. Zhao, L. Jiang, Y. Song,

- Enhancement of photochemical hydrogen evolution over Pt-loaded hierarchical titania photonic crystal, *Energy Environ. Sci.* 3 (2010) 1503–1506.
- [40] S. Obregón, G. Colón, Improved H₂ production of Pt-TiO₂/g-C₃N₄-MnOx composites by an efficient handling of photogenerated charge pairs, *Appl. Catal. B Environ.* 144 (2014) 775–782. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.07.034>.
- [41] Z.H.N. Al-Azri, W.-T. Chen, A. Chan, V. Jovic, T. Ina, H. Idriss, G.I.N. Waterhouse, The roles of metal co-catalysts and reaction media in photocatalytic hydrogen production: performance evaluation of M/TiO₂ photocatalysts (M = Pd, Pt, Au) in different alcohol–water mixtures, *J. Catal.* 329 (2015) 355–367.
- [42] Y.H. Li, C. Peng, S. Yang, H.F. Wang, H.G. Yang, Critical roles of co-catalysts for molecular hydrogen formation in photocatalysis, *J. Catal.* 330 (2015) 120–128.
- [43] Z. Jiang, Z. Zhang, W. Shangguan, M.A. Isaacs, L.J. Durndell, C.M.A. Parlett, A.F. Lee, Photodeposition as a facile route to tunable Pt photocatalysts for hydrogen production: on the role of methanol, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 81–88.
- [44] J. Zhu, S. Pang, T. Dittrich, Y. Gao, W. Nie, J. Cui, R. Chen, H. An, F. Fan, C. Li, Visualizing the nano cocatalyst aligned electric fields on single photocatalyst particles, *Nano Lett.* 17 (2017) 6735–6741.
- [45] S. Trasatti, Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals: III. Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 39 (1972) 163–184.
- [46] Y. Li, G. Lu, S. Li, Photocatalytic hydrogen generation and decomposition of oxalic acid over platinumized TiO₂, *Appl. Catal. A Gen.* 214 (2001) 179–185.
- [47] S. Yin, T. Sato, Photocatalytic activity of platinum loaded fibrous titania prepared by solvothermal process, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 169 (2005) 89–94.
- [48] W.Y. Teoh, L. Mädler, R. Amal, Inter-relationship between Pt oxidation states on TiO₂ and the photocatalytic mineralisation of organic matters, *J. Catal.* 251 (2007) 271–280.
- [49] C.-H. Lin, J.-H. Chao, C.-H. Liu, J.-C. Chang, F.-C. Wang, Effect of calcination temperature on the structure of a Pt/TiO₂ (B) nanofiber and its photocatalytic activity in generating H₂, *Langmuir* 24 (2008) 9907–9915.
- [50] J.S. Jang, S.H. Choi, H.G. Kim, J.S. Lee, Location and state of Pt in platinumized CdS/TiO₂ photocatalysts for hydrogen production from water under visible light, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 17200–17205.
- [51] A. Fuerte, M.D. Hernández-Alonso, A.J. Maira, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, J.C. Conesa, J. Soria, Visible light-activated nanosized doped-TiO₂ photocatalysts, *Chem. Commun.* (2001) 2718–2719.
- [52] J.C. Colmenares, M.A. Aramendia, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano, Synthesis, characterization and photocatalytic activity of different metal-doped titania systems, *Appl. Catal. A Gen.* 306 (2006) 120–127.
- [53] M.D. Hernández-Alonso, J.M. Coronado, B. Bachiller-Baeza, M. Fernández-García, J. Soria, Influence of structural and surface characteristics of Ti_{1-x}Zr_xO₂ nanoparticles on the photocatalytic degradation of methylcyclohexane in the gas phase, *Chem. Mater.* 19 (2007) 4283–4291.
- [54] J. Ragai, N. Yacoub, Synergistic effect between TiO₂, zirconium and carbon in the photodegradation of methyl orange and methylene blue, *Adsorpt. Sci. Technol.* 31 (2013) 213–221.
- [55] R. Fiorenza, M. Bellardita, S. Scirè, L. Palmisano, Effect of the addition of different doping agents on visible light activity of porous TiO₂ photocatalysts, *Mol. Catal.* 455 (2018) 108–120.
- [56] M. Dosa, M. Piumetti, S. Bensaïd, T. Andana, C. Galletti, D. Fino, N. Russo, Photocatalytic abatement of volatile organic compounds by TiO₂ nanoparticles doped with either phosphorous or zirconium, *Materials (Basel)* 12 (2019) 2121.
- [57] I. Singh, R. Kumar, B.I. Birajdar, Zirconium doped TiO₂ nano-powder via halide free non-aqueous solvent controlled sol-gel route, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 2955–2963.
- [58] S.E. Braslavsky, A.M. Braun, A.E. Cassano, A.V. Emeline, M.I. Litter, L. Palmisano, V.N. Parmon, N. Serpone, Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011), *Pure Appl. Chem.* 83 (2011) (2011) 931–1014.
- [59] G.K. Williamson, W.H. Hall, X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram, *Acta Metall.* 1 (1953) 22–31. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6).
- [60] G.K. Williamson, W.H. Hall, X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram, *Acta Metall.* 1 (1953) 22–31. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6).
- [61] D.A. Shirley, High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold, *Phys. Rev. B* 5 (1972) 4709–4714. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709>.
- [62] A. Kubacka, M.J. Muñoz-Batista, M. Ferrer, M. Fernández-García, UV and visible light optimization of anatase TiO₂ antimicrobial properties: surface deposition of metal and oxide (Cu, Zn, Ag) species, *Appl. Catal. B Environ.* 140 (2013) 680–690.
- [63] G.E.P. Box, D.W. Behnken, Some new three level designs for the study of quantitative variables, *Technometrics* 2 (1960) 455–475. <https://doi.org/10.1080/00401706.1960.10489912>.
- [64] D.C. Montgomery, Response surface methods and designs., *Des. Anal. Exp.* (1991).
- [65] R.L. Romero, O.M. Alfano, A.E. Cassano, Cylindrical photocatalytic reactors. Radiation absorption and scattering effects produced by suspended fine particles in an annular space, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 3094–3109.
- [66] M.L. Satuf, R.J. Brandi, A.E. Cassano, O.M. Alfano, Experimental method to evaluate the optical properties of aqueous titanium dioxide suspensions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 6643–6649.
- [67] C.R. López, E.P. Melián, J.A.O. Méndez, D.E. Santiago, J.M.D. Rodríguez, O.G. Díaz, Comparative study of alcohols as sacrificial agents in H₂ production by heterogeneous photocatalysis using Pt/TiO₂ catalysts, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 312 (2015) 45–54.
- [68] G. Wu, T. Chen, W. Su, G. Zhou, X. Zong, Z. Lei, C. Li, H₂ production with ultra-low CO selectivity via photocatalytic reforming of methanol on Au/TiO₂ catalyst, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 1243–1251.
- [69] J. Liu, Y. Liu, N. Liu, Y. Han, X. Zhang, H. Huang, Y. Lifshitz, S.-T. Lee, J. Zhong, Z. Kang, Metal-free efficient photocatalyst for stable visible water splitting via a two-electron pathway, *Science (80-.)*. 347 (2015) 970–974.
- [70] W. Ouyang, M.J. Muñoz-Batista, A. Kubacka, R. Luque, M. Fernández-García, Enhancing photocatalytic performance of TiO₂ in H₂ evolution via Ru co-catalyst deposition, *Appl. Catal. B Environ.* 238 (2018) 434–443.
- [71] U. Caudillo-Flores, I. Barba-Nieto, M.N. Gómez-Cerezo, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, A. Kubacka, Towards the green production of H₂: binary Pt-Ru promoted Nb-TiO₂ based photo-catalysts, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 7 (2019) 15671–15683.
- [72] G. Kubacka, COLÓN, M. FERNÁNDEZ-GARCÍA. Cationic (V, Mo, Nb, W) doping of TiO₂-anatase: a real alternative for visible, *Catal. Today* 143 (2009) 286–292.
- [73] J. Wang, Y. Yu, S. Li, L. Guo, E. Wang, Y. Cao, Doping behavior of Zr⁴⁺ ions in Zr⁴⁺-doped TiO₂ nanoparticles, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 27120–27126.
- [74] B. Gao, T.M. Lim, D.P. Subagio, T.-T. Lim, Zr-doped TiO₂ for enhanced photocatalytic degradation of bisphenol A, *Appl. Catal. A Gen.* 375 (2010) 107–115.
- [75] C.D. Wagner, G.E. Muilenberg, Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard data for use in X-ray, Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer (1979).
- [76] Z. Wei, E. Kowalska, K. Wang, C. Colbeau-Justin, B. Ohtani, Enhanced photocatalytic activity of octahedral anatase particles prepared by hydrothermal reaction, *Catal. Today* 280 (2017) 29–36.
- [77] M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, J.C. Hanson, J.A. Rodriguez, Nanostructured oxides in chemistry: characterization and properties, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4063–4104. <https://doi.org/10.1021/cr030032f>.
- [78] A. Iwazuk, M. Nolan, Electronic structure and reactivity of Ce- and Zr-doped TiO₂: assessing the reliability of density functional theory approaches, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 12995–13007.
- [79] A. Yamakata, T. Ishibashi, H. Onishi, Electron- and hole-capture reactions on Pt/TiO₂ photocatalyst exposed to methanol vapor studied with time-resolved infrared absorption spectroscopy, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 9122–9125.
- [80] D.A. Panayotov, S.P. Burrows, J.R. Morris, Photooxidation mechanism of methanol on rutile TiO₂ nanoparticles, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 6623–6635.
- [81] G. Halasi, G. Schubert, F. Solymosi, Comparative study on the photocatalytic decomposition of methanol on TiO₂ modified by N and promoted by metals, *J. Catal.* 294 (2012) 199–206.
- [82] L. Mino, G. Spoto, S. Bordiga, A. Zecchina, Rutile surface properties beyond the single crystal approach: new insights from the experimental investigation of different polycrystalline samples and periodic DFT calculations, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 11186–11196.
- [83] U. Caudillo-Flores, G. Agostini, C. Marini, A. Kubacka, M. Fernández-García, Hydrogen thermo-photo production using Ru/TiO₂: heat and light synergistic effects, *Appl. Catal. B Environ.* 256 (2019) 117790.
- [84] C.C. Mercado, Z. Seeley, A. Bandyopadhyay, Z. Bose, J.L. McHale, Photoluminescence of dense nanocrystalline titanium dioxide thin films: effect of doping and thickness and relation to gas sensing, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3 (2011) 2281–2288. <https://doi.org/10.1021/am2006433>.
- [85] G.V. Hartland, L.V. Besteiro, P. Johns, A.O. Govorov, What's so hot about electrons in metal nanoparticles? *ACS Energy Lett.* 2 (2017) 1641–1653.
- [86] M.J. Muñoz-Batista, A. Kubacka, M. Fernández-García, Effect of g-C₃N₄ loading on TiO₂-based photocatalysts: UV and visible degradation of toluene, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 2006–2015.
- [87] M.A. Grela, M.E.J. Coronel, A.J. Colussi, Quantitative spin-trapping studies of weakly illuminated titanium dioxide sols. Implications for the mechanism of photocatalysis, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 16940–16946.
- [88] E.G. Janzen, N. Sankuratri, Y. Kotake, Chiral spin traps. The spin trapping chemistry of 5-methyl-5-phenylpyrroline-N-oxide (MPPPO), *J. Magn. Reson. Ser. B* 111 (1996) 254–261.
- [89] M.J. Muñoz-Batista, M.N. Gómez-Cerezo, A. Kubacka, D. Tudela, M. Fernández-García, Role of interface contact in CeO₂-TiO₂ photocatalytic composite materials, *ACS Catal.* 4 (2014) 63–72. <https://doi.org/10.1021/cs400878b>.

Chemical Engineering Journal

Supporting Information

Boosting Pt/TiO₂ Hydrogen Photoproduction through Zr Doping of the Anatase Structure: a Spectroscopic and Mechanistic Study

Irene Barba-Nieto,¹ Uriel Caudillo-Flores,¹ María N. Gómez-Cerezo,¹ Anna Kubacka,^{1,} Marcos Fernández-García^{1,*}*

¹ Instituto de Catálisis y Petroleoquímica. CSIC. C/ Marie Curie, 2. 28049 Madrid, Spain.

Nomenclature

\underline{x} : position vector (cm)

x : x coordinate (cm)

y : y coordinate (cm)

z : z coordinate (cm)

r : radial coordinate (cm)

$e^{a,v}$: local volumetric rate of photon absorption (Einstein $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$)

I : specific radiation intensity (Einstein $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1} \text{sr}^{-1}$)

P : emission power (W)

V : Volume (cm^3)

W : weight (dimensionless)

g : asymmetry factor of the Henyey–Greentein's phase function (dimensionless)

p : phase function (dimensionless)

Greek Letters

λ : wavelength (nm)

β^* : specific extinction coefficient ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$)

κ^* : specific absorption coefficient (cm^{-1})

σ^* : specific scattering coefficient (cm^{-1})

μ : direction cosine (dimensionless)

η : direction cosine (dimensionless)

Ω : Solid angle (sr)

$\underline{\Omega}$: unit vector in the direction of radiation propagation

Θ : spherical coordinate (rad)

φ : spherical coordinate (rad)

β : volumetric extinction coefficient (cm^{-1})

κ : volumetric absorption coefficient (cm^{-1})

σ : volumetric scattering coefficient (cm^{-1})

ν : effective area for angular fluxes (cm^2)

Subscripts

λ : denotes wavelength dependence

m : demotes m position in a mesh

Special Symbols

*: denotes vector

$\langle * \rangle$: average value over a defined space

Reactor Set-up and Quantum Efficiency calculation

The catalytic reactor is presented in Figure S1. The schematic view provides details of the illumination set-up, gas handling system up and reactor vessel. The catalyst (0.5 g L^{-1}) is suspended in the reaction media. Catalysts tests demonstrated that a sieved fraction with size in the 80-160 microns was utilized to minimize internal mass transfer effects. In parallel, a magnetic stirring at 1000 rpm was utilized to minimize mass transfer effects [1].

Local volumetric rate of photon absorption calculation

The average volumetric rate of photon absorption was obtained by solving the Radiative Transfer Equation (RTE) in our reaction system (see Figure S1 for a schematic representation of our system). The RTE can be expressed as Equation S1 assuming; (i) the emission radiation is negligible and (ii) steady state condition during the photocatalytic processes [2].

$$\frac{dI_{\lambda,\underline{\Omega}}(x)}{ds} = -\kappa_{\lambda}I_{\lambda,\underline{\Omega}}(x) - \sigma_{\lambda}I_{\lambda,\underline{\Omega}}(x) + \frac{\sigma_{\lambda}}{4\pi} \int_{\Omega'=4\pi} p(\underline{\Omega}' \rightarrow \underline{\Omega}) I_{\lambda,\underline{\Omega}'}$$
 S1

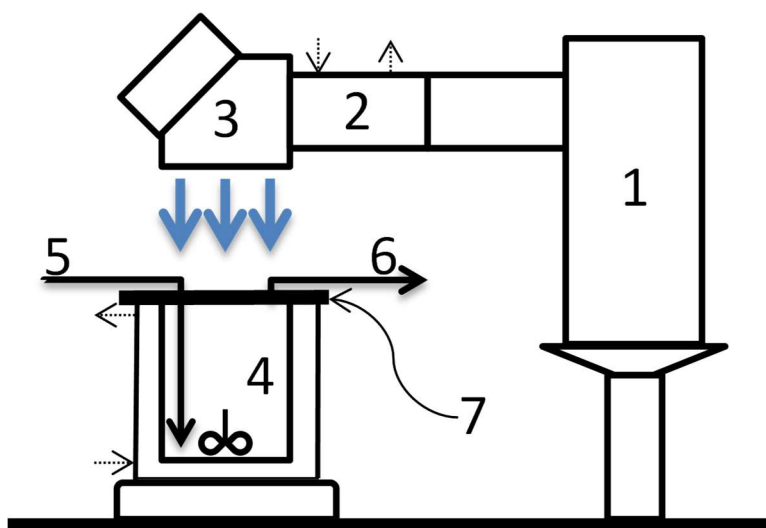


Figure S1. Schematic representation of the experimental photoreactor setup. (1) Hg lamp, (2) Water filter, (3) dichroic filter (280-400 nm), (4) Methanol-Water/catalyst suspension, (5) Argon carrier inlet, (6) Argon carrier and gas products outlet, and (7) neutral filter. Dotted arrows indicate inlet and outlet cooling water.

To solve equation S1, it is necessary to determine, first, the optical properties of the photocatalysts suspensions. This is; (i) the spectral absorption coefficient (κ_{λ}), the

spectral scattering coefficient (σ_λ), and the scattering phase ($p(\underline{\Omega}' \rightarrow \underline{\Omega})$). Here, and according with previous studies in similar TiO₂-based catalysts (**iError! Marcador no definido.**), the Henyey and Greenstein phase function (Equation S2) was adopted to calculate the scattering phase function [3].

$$p(\underline{\Omega}' \rightarrow \underline{\Omega}) = \frac{1-g_\lambda^2}{(1+g_\lambda^2-2g_\lambda u_0)^{3/2}} \quad \text{S2}$$

Where g_λ is the so-called asymmetry factor and u_0 is the director cosine between incoming and outgoing light.

The optical properties were obtained by solving the RTE (which consider radiation absorption and scattering effect by the catalyst) using the discrete ordinate method (DOM) in a rectangular spectrophotometer cell in combination with a nonlinear, multiparameter regression procedure (lsqnonlin, Algorithm: Trust-Region-Reflective Optimization). Before that, the extinction coefficients (β^*) were obtained by applying a standard linear regression to the plots of β_λ versus catalyst concentration C . Besides, considering that the cell can be represented as an infinite plane parallel medium with azimuthal symmetry, a one-dimensional, one-directional radiation transport model can be used to solve the RTE (Figure S2A).

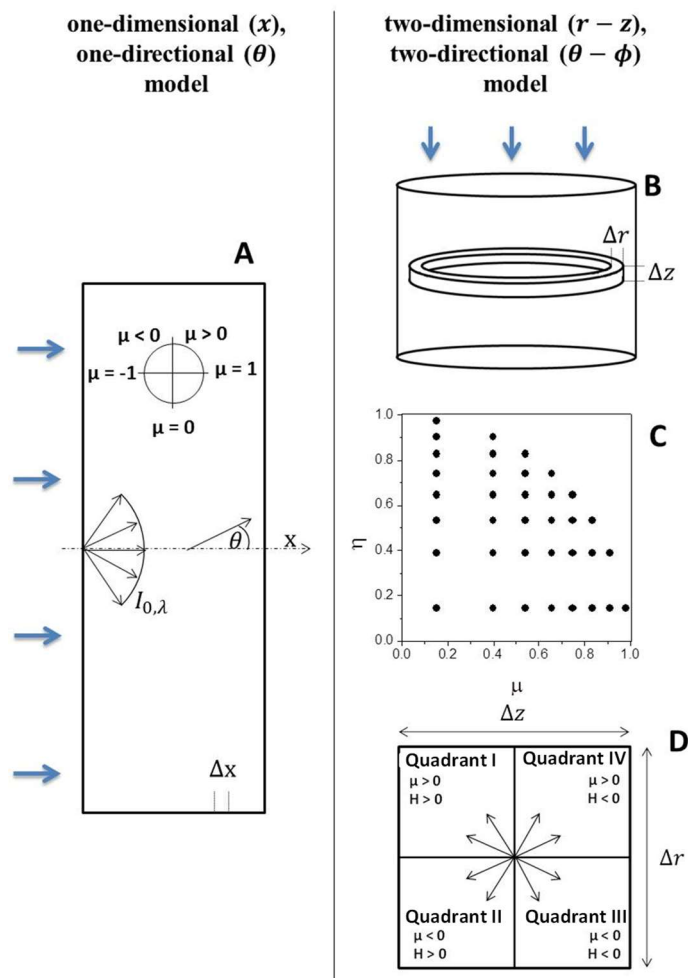


Figure S2. Schematic representation for the one-dimensional, one-directional radiation Model used for the spectrophotometer cell (A) and two-dimensional, two-directional radiation Model used for the photoreactor (B-D). (B) Representation of the r and z spatial mesh discretization of the photoreactor, (C) Directional mesh for the Quadrant I and (D) representation of quadrants of directions as a function of the direction cosines (μ, η) respect to r and z axis in a cross section of the spatial cell.

Figure S2A thus shows a schematic representation of the spectrophotometer cell and the corresponding RTE solution scheme where the net light intensity is presented by one angular-related variable ($\mu = \cos(\theta)$) at each point of the cell one-dimensional (x variable) representation. The fitting procedure renders the values of ω_λ (the so-called albedo defined in equation S3) and g_λ (equation S2) parameters that minimize the differences between model predictions and experimental data of diffuse transmittance and reflectance measurements at the spectrophotometric cell for a set of catalyst

concentrations, C , and in the wavelength range of the light source [4]. Then, the volumetric scattering and absorption coefficients can be obtained as following:

$$\sigma_{\lambda} = \beta_{\lambda} * \omega_{\lambda} \quad \text{S3}$$

$$\kappa_{\lambda} = \beta_{\lambda} - \omega_{\lambda} \quad \text{S4}$$

The extinction β_{λ} , scattering σ_{λ} and absorption κ_{λ} coefficients, as well as the asymmetry factor g for selected samples of the study are presented in Figure S3.

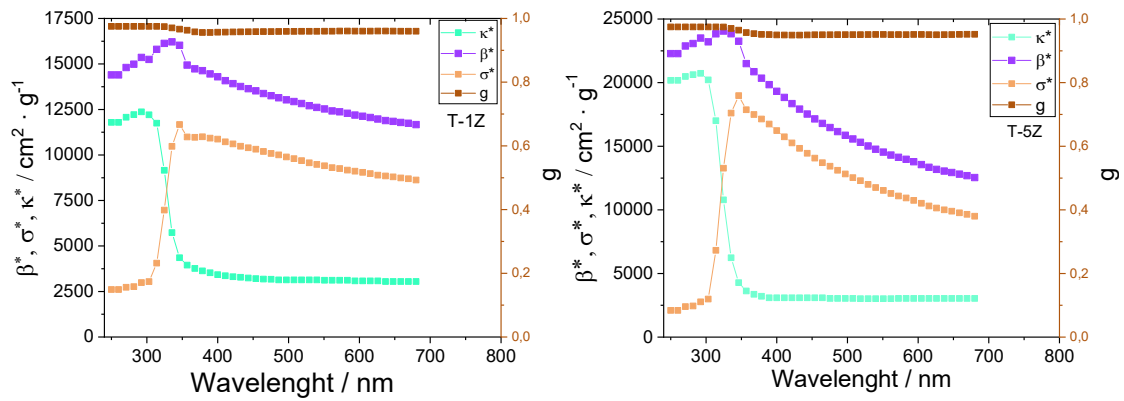


Figure S3. Optical properties of the catalyst suspension at the (H₂O/CH₃OH) medium for the selected samples.

Once the optical properties of the catalyst(s) have been established, the evaluation of the radiation field inside the photoreactor can be carried out. The DOM tool was used to transform the integro-differential equation S1 into a system of algebraic equations that can be solved numerically. Our reactor configuration requires the use of a cylindrical two-dimensional ($r - z$ variables), two-directional ($\theta - \phi$ variables) model of the photoreactor radiation field (Figure S2B-C). The net radiation intensity at each $r - z$ point of the reactor is now represented using a discretized spatial mesh having two angular-related coordinates $\mu = \cos(\theta)$; $\eta = \cos(\phi)$. Fig. S2C displays μ ; η unitary, basal projection(s) in a quadrant of the space around a $r - z$ point calculated using the so-called S₁₆ method [5]. The obtention of the intensity at each point of the reactor require to divide the space in 4 quadrants as depicted in Figure S2D and the measurement of the incident light intensity at the boundary (liquid surface) using actinometry [5]. According to the Duderstadt and Martin recommendation [6], and following the numerical procedure scheme detailed by previous authors [5], the finite

difference (DOM) was derived directly from the radiation balance for each mesh cell (Figure S2D).

Using the DOM approach the central intensity at each cell ($I_m^{i,j}$) can be calculated from the previous ones starting from the appropriate boundary values ($I_m^{1\pm 1/2,j}$; $I_m^{i,j\pm 1/2}$) as well as one “auxiliary” one coming from the directional mesh ($I_{m-1/2}^{i,j}$) as:

$$I_m^{i,j} = |\mu_m|(A_{i+1/2,j} - A_{i-1/2,j})D^{-1}I_m^{1\pm 1/2,j} + 2|\eta_m|B_{i,j}D^{-1}I_m^{i,j\pm 1/2} + (A_{i+1/2,j} - A_{i-1/2,j}) \cdot (v_{m+1/2} + v_{m-1/2})D^{-1}W_m^{-1}I_{m-1/2}^{i,j} + \frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \sum_{n=1}^M I_n^{i,j} P_{nm} W_n V_{i,j} D^{-1} \quad S5$$

Where

$$D = |\mu_m|(A_{i+1/2,j} - A_{i-1/2,j}) + 2|\eta_m|B_{i,j} + (A_{i+1/2,j} - A_{i-1/2,j}) \cdot (v_{m+1/2} + v_{m-1/2})W_m^{-1} + \kappa_\lambda V_{i,j} + \sigma_\lambda V_{i,j} \quad S6$$

$$A_{i+1/2,j} = 2\pi r_{i+1/2} \Delta z_j \quad S7$$

$$B_{i,j+1/2} = 2\pi \left(\frac{r_{i+1/2} + r_{i-1/2}}{2} \right) \Delta r_i \quad S8$$

$$V_{i,j} = 2\pi \left(\frac{r_{i+1/2} + r_{i-1/2}}{2} \right) \Delta z_j \Delta r_i \quad S9$$

The computational calculation at each quadrant begins from the corner of the spatial mesh in which two of the four boundary conditions can be applied. In our case the four boundary conditions are: i) known inlet radiation for quadrants I and II at $z=0$; ii) null reflection in the inner reactor wall surfaces (see Figure S1 and S2). The directional mesh at each spatial cell is always calculated in ascending m values, selecting as $m=1$ the angular direction more parallel to the r - z plane in which $I_m^{i,j-1/2}$ is approximated to zero [7]. With this extra condition and equation S10 the recursive equation S5 can be applied to the cell closer to the boundary conditions and so forth.

$$v_{m+1/2} - v_{m-1/2} = -\mu_m W_m \quad S10$$

For each quadrant, the complete set of 6 intensities required for each spatial mesh cell is obtained by applying equations S11-S13.

For the spatial mesh:

$$I_m^{i,j} = \frac{(I_m^{i-1/2,j} + I_m^{i+1/2,j})}{2} \quad \text{S11}$$

$$I_m^{i,j} = \frac{(I_m^{i,j-1/2} + I_m^{i,j+1/2})}{2} \quad \text{S12}$$

And for the directional mesh:

$$I_m^{i,j} = \frac{(I_m^{i,j} + I_m^{i,j})}{2} \quad \text{S13}$$

These equations consider linear intensity profiles inside each spatial mesh cell (an approximation which has increasing accuracy as the finite, delta r and z elements go to zero).

Finally, once the intensities were obtained, the local volumetric rate of photon absorption ($e^{a,v}$) was calculated at each $r - z$ point of the reactor according to:

$$e^{a,v} = \int_{\lambda} \kappa_{\lambda}(\underline{x}) \cdot \int_{\Omega=4\pi} I_{\lambda,\underline{\Omega}}(\underline{x}) d\Omega d\lambda \quad \text{S14}$$

Experimental Design

Table S1 enumerates the experiment conducted under the Box-Benkhken experimental design [8]. Note that point 13 is run in triplicate.

Table S1. Operating conditions of catalytic tests carried out in the study.

No.	MeOH/H ₂ O ratio (%. v/v)	Irradiation Level ^a (%)	Catalyst concentration (g L ⁻¹)
1	50/50	1	0.25
2	50/50	3	0.25
3	50/50	1	0.75
4	50/50	3	0.75
5	30/70	2	0.25
6	70/30	2	0.25
7	30/70	2	0.75
8	70/30	2	0.75
9	30/70	1	0.5
10	70/30	1	0.5
11	30/70	3	0.5
12	70/30	3	0.25
13	50/50	2	0.5

a) Lamp intensity. Level 1: 35 %; level 2: 50 %; level 3: 100 %. Full illumination conditions: 1.1×10^{-8} and 7.2×10^{-9} Einstein cm⁻³ s⁻¹ for, respectively, UV and visible illumination.

Radical formation rate measurement using EPR and optical properties

Considering that the scattering contribution can be neglected (due to the limited cross section of the cell with respect to the secondary –aggregate- particle size of the catalysts; see dimension details of the EPR cell in the Figure S4) the Local Volumetric Rate of Photon Absorption at the EPR cell can be obtained using Eq. S15 (Equations for φ and θ integration limits are presented in Eqs. S16-S21).

$$e^{a,v}(x, y, z, C) = \sum_{L=1}^{L=2} \int_{\varphi_{min}}^{\varphi_{max}} \int_{\Theta_{min}}^{\Theta_{max}} \frac{P_{\lambda,L}}{2\pi^2 R_L Z_L} \frac{A_c}{V_c} T_{EPR-gl,\lambda} a_{s,\lambda}(C, y) \sin^2 \varphi \sin \Theta d\varphi d\Theta \quad (S15)$$

$$\varphi_{min} = \tan^{-1} \left(\frac{X_L - X_{susp}}{Y_L - Y_{susp}} \right) - \sin^{-1} \left(\frac{R_L}{(X_L - X_{susp})^2 + (Y_L - Y_{susp})^2} \right) \quad (S16)$$

$$\varphi_{max} = \tan^{-1} \left(\frac{X_L - X_{susp}}{Y_L - Y_{susp}} \right) + \sin^{-1} \left(\frac{R_L}{(X_L - X_{susp})^2 + (Y_L - Y_{susp})^2} \right) \quad (S17)$$

$$\Theta_{min}(\varphi) = \cos^{-1} \frac{-Z_{susp}}{(X_{Ls}(\varphi) - X_{susp})^2 + (Y_{Ls}(\varphi) - Y_{susp})^2 + Z_s^2} \quad (S18)$$

$$\Theta_{max}(\varphi) = \cos^{-1} \frac{Z_L - Z_{susp}}{(X_{Ls}(\varphi) - X_{susp})^2 + (Y_{Ls}(\varphi) - Y_{susp})^2 + Z_s^2} \quad (S19)$$

Where:

$$X_{Ls}(\varphi) = X_L + (X_{susp} - Y_L) \cos \varphi^2 + (Y_L - Y_{susp})(\cos \varphi \sen \varphi) - \sen \varphi \sqrt{(R_L^2 - (X_{susp} - X_L) \cos \varphi + (Y_L - Y_{susp}) \sen \varphi)^2} \quad (S20)$$

$$Y_{Ls}(\varphi) = Y_{si} + (Y_L - Y_{susp}) \cos \varphi^2 + (X_{susp} - X_L)(\cos \varphi \sen \varphi) - \cos \varphi \sqrt{(R_L^2 - (X_{susp} - X_L) \cos \varphi + (Y_L - Y_{susp}) \sen \varphi)^2} \quad (S21)$$

Where A_c , V_c and C are the superficial area of the cell (x,z-Plane), the cell volume and the suspension concentration in the cell, respectively. The optical properties of the EPR glass cell ($T_{EPR-gl,\lambda}$) and the catalyst suspension $a_{s,\lambda}(C, y)$ were determined from spectral transmittance measurements (Figure S3). X_L , Y_L and Z_L , are the coordinates of the points located on the surface of the lamp. X_{susp} , Y_{susp} and Z_{susp} are the coordinates of the points evaluated in the suspension volume.

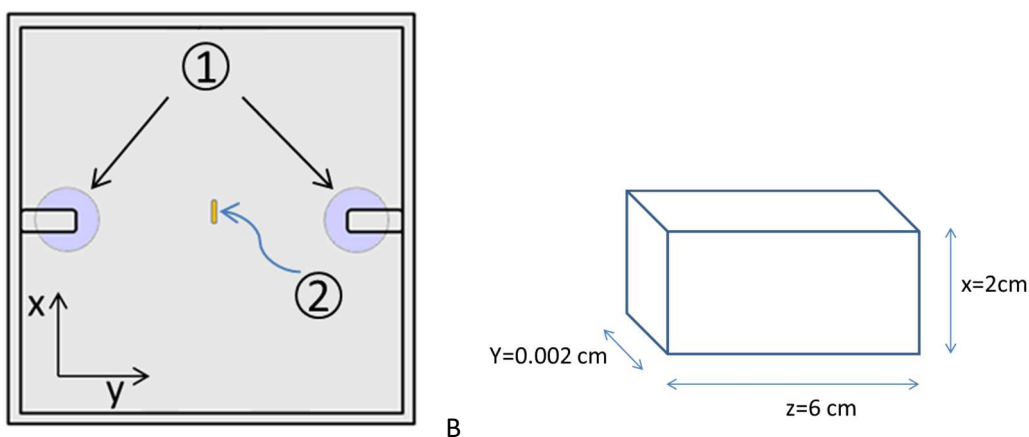


Figure S4. (A) Side section view of the EPR reaction system. (1) Lamps, (2). EPR cell.
(B) Scheme and dimension of the EPR cell.

To obtain the kinetic expression for OH radical formation we use the kinetic formalisms summarized in Table S2. The OH measurements at the EPR cell are modelled by the initial light absorption (step 0), formation of hydroxyl radicals (step 1), concomitant formation of superoxide radical (step 2, not relevant for OH formation) and recombination of charge carriers (step 3).

Table S2. Kinetic formalism describing OH radical formation.

No.	Reaction step	Reaction rate
0	$Cat + hv \rightarrow Cat + h^+ + e^-$	rg
1	$h^+ + H_2O_{ads} \rightarrow OH^\bullet + H^+$ $h^+ + OH_{ads}^- \rightarrow OH^\bullet$	$k_1[H_2O]_{ads}[h^+]$
2	$e^- + O_{2 ads} \rightarrow O_2^{\bullet -}$	$k_2[O_2]_{ads}[e^-]$
3	$h^+ + e^- \rightarrow heat$	$k_3[h^+][e^-]$
4	$n OH^\bullet \rightarrow Non\ radical\ species$	-

According to Table S2, more precisely, to the reaction step representing the generation of hydroxyl radicals (step 1), the rate for OH^\bullet formation in an EPR experiment is given by:

$$r_{OH\cdot} = k_1[H_2O]_{ads}[h^+] \quad (S22)$$

Where the hole concentration can be approximated considering that charge recombination in semiconductors (step 2) is expected to be much faster than any chemically related to charge decay (step 4, which does not need to be considered explicitly in Table S2). Thus applying the steady-state approximation to the generation of holes, $k_3[h^+][e^-] = 0$, to Eq. S22:

$$\frac{r_{OH\cdot}}{\sqrt{e^{a,v}}} = \sqrt{\frac{\bar{\phi}}{k_3}} k_1[H_2O]_{ads} \quad (S23)$$

Using $r_g = \bar{\phi} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^{a,v}$

So, measuring the rate of hydroxyl formation using EPR and using the optical properties (Figure S3) of the solids we can provide an estimation of the ratio between hole generation (k_1) and recombination (k_3) and, therefore, a measure of the radical species rate available at the surface of the solid and thus able to interact with the sacrificial methanol species.

Catalytic results

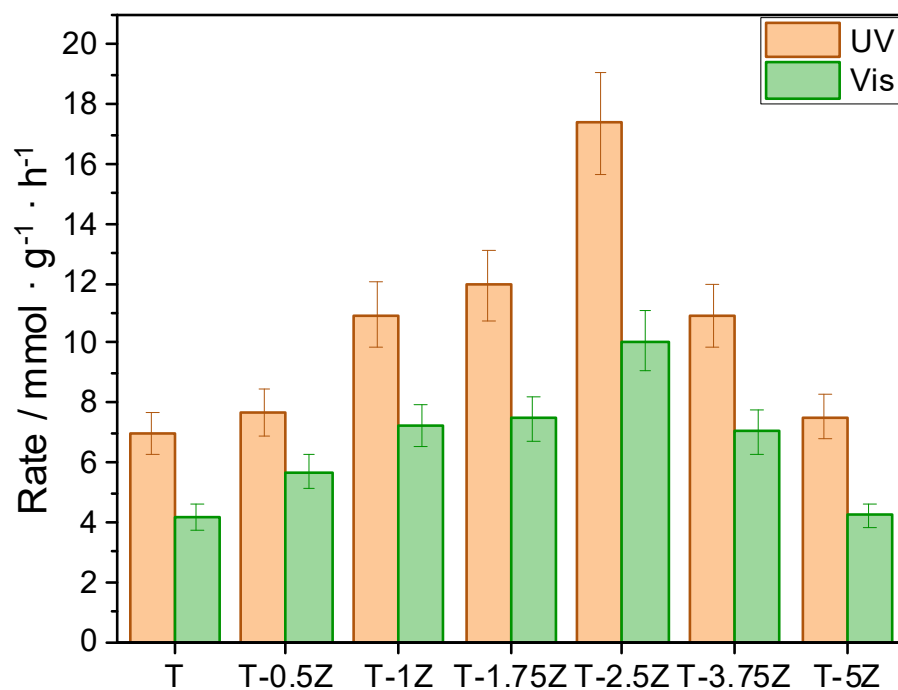


Figure S5. Hydrogen photo-production reaction rate of the T-xZ samples and T reference. Experimental conditions corresponding to the central point of the factorial design presented in Table S1.

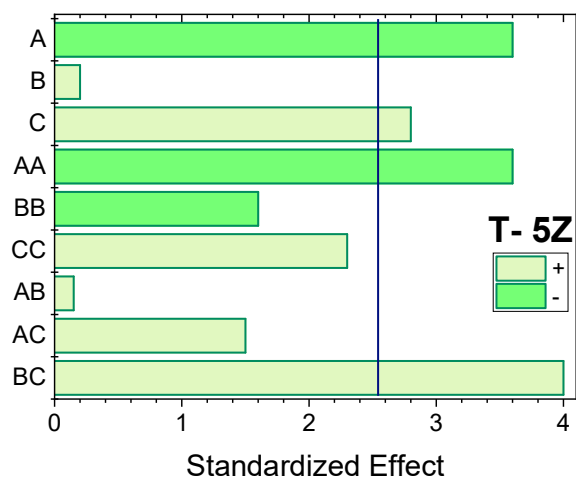
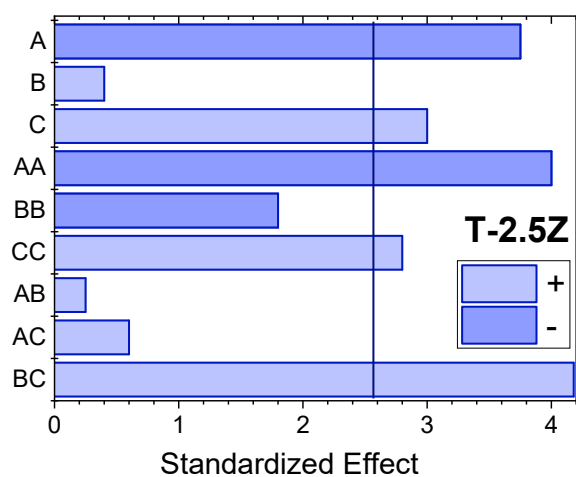
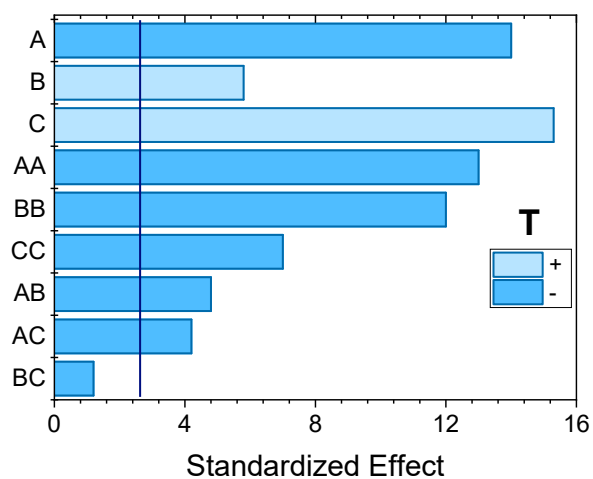


Figure S6. Pareto plots for experimental design variables (A, catalyst concentration, g L^{-1} ; B, $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ (v/v) molar ratio; C, Light intensity, $\text{Einstein cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) on hydrogen photoproduction tests presented in Figure 1. Response is hydrogen production rate ($\text{mmol g}^{-1} \text{h}^{-1}$), $\alpha: 0.05$.

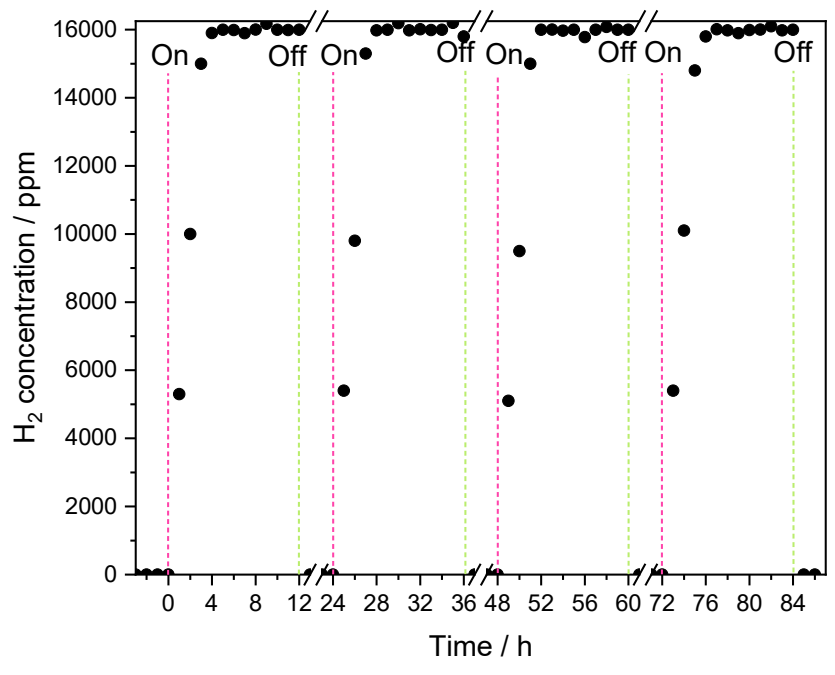


Figure S7. Hydrogen photoproduction obtained during a long time on stream run considering four consecutive cycles. T-2.5Z sample.

Characterization Results

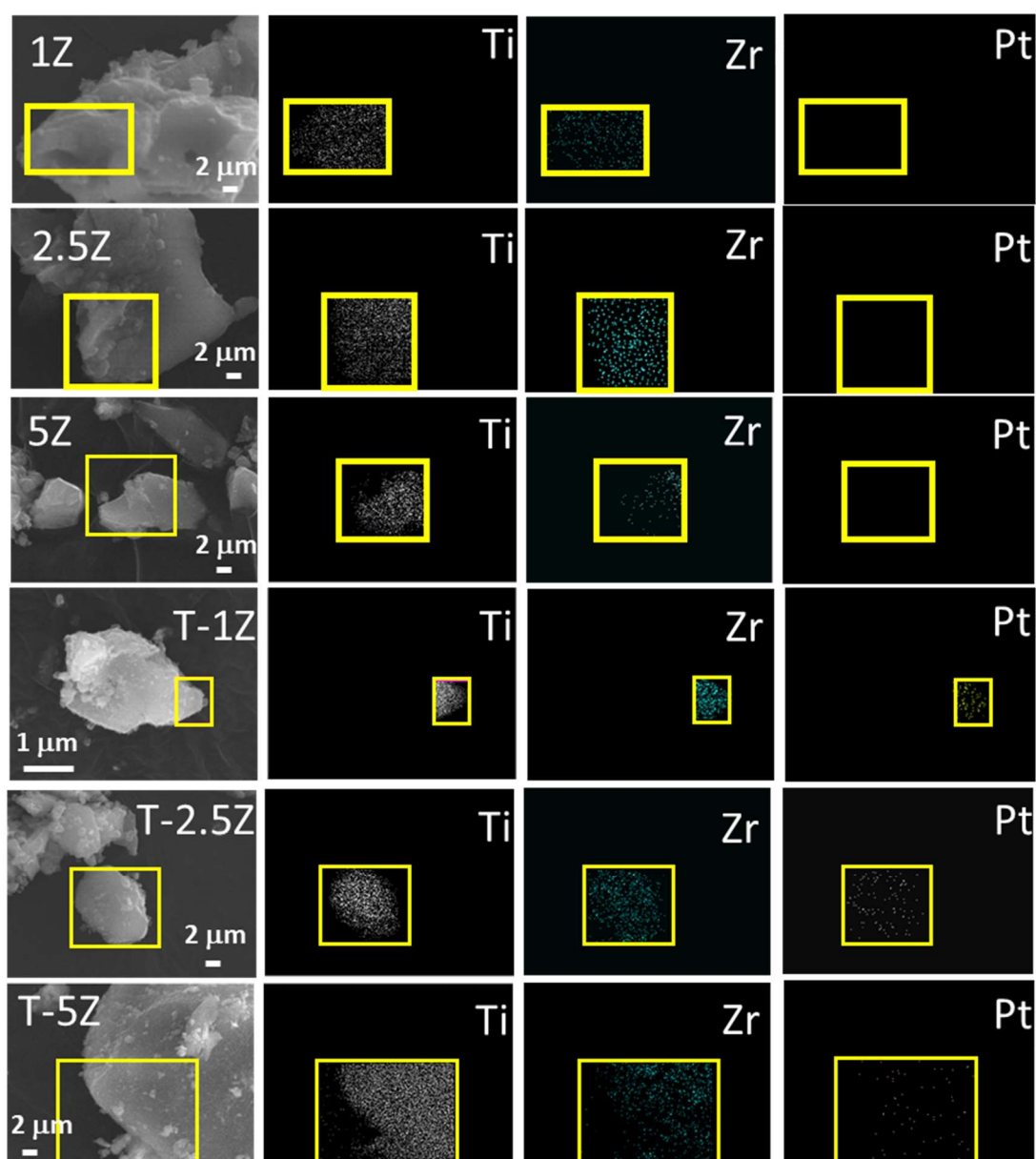


Figure S8. SEM micrographs and XEDS maps of T-xZ samples and xZ supports.

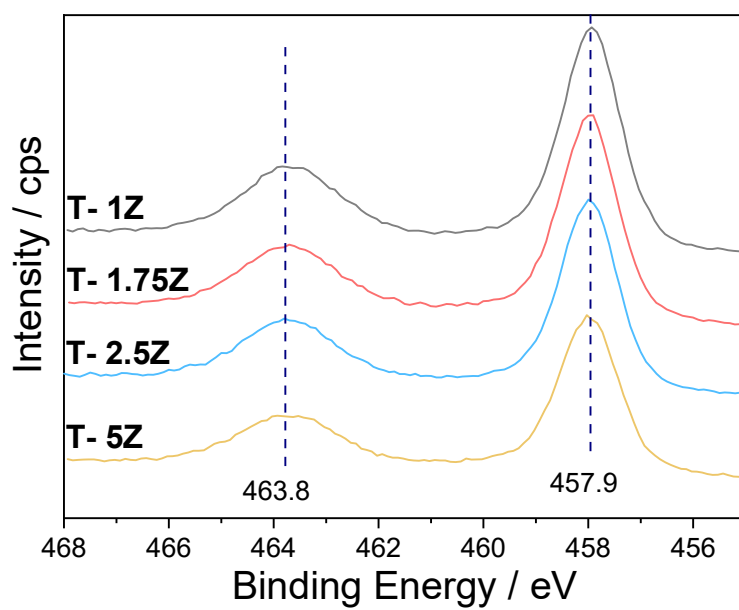


Figure S9. Ti $2p$ XPS spectra of the T-xZ samples.

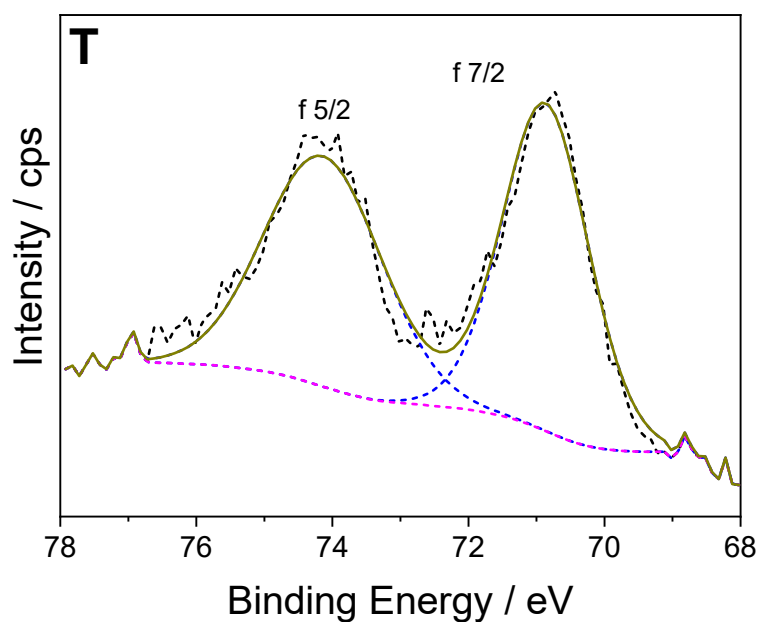


Figure S10. Pt $4f$ XPS spectra of T sample. Experimental (dashed lines) and fitting results (full lines) are included.

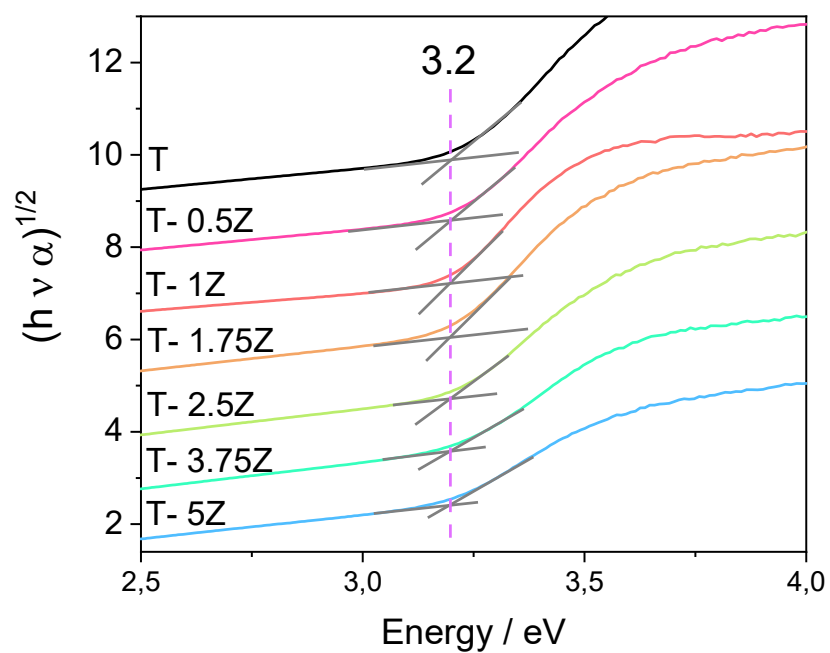


Figure S11. Plot presenting band gap determination from UV-visible data. The spectra are shifted for easy visualization.

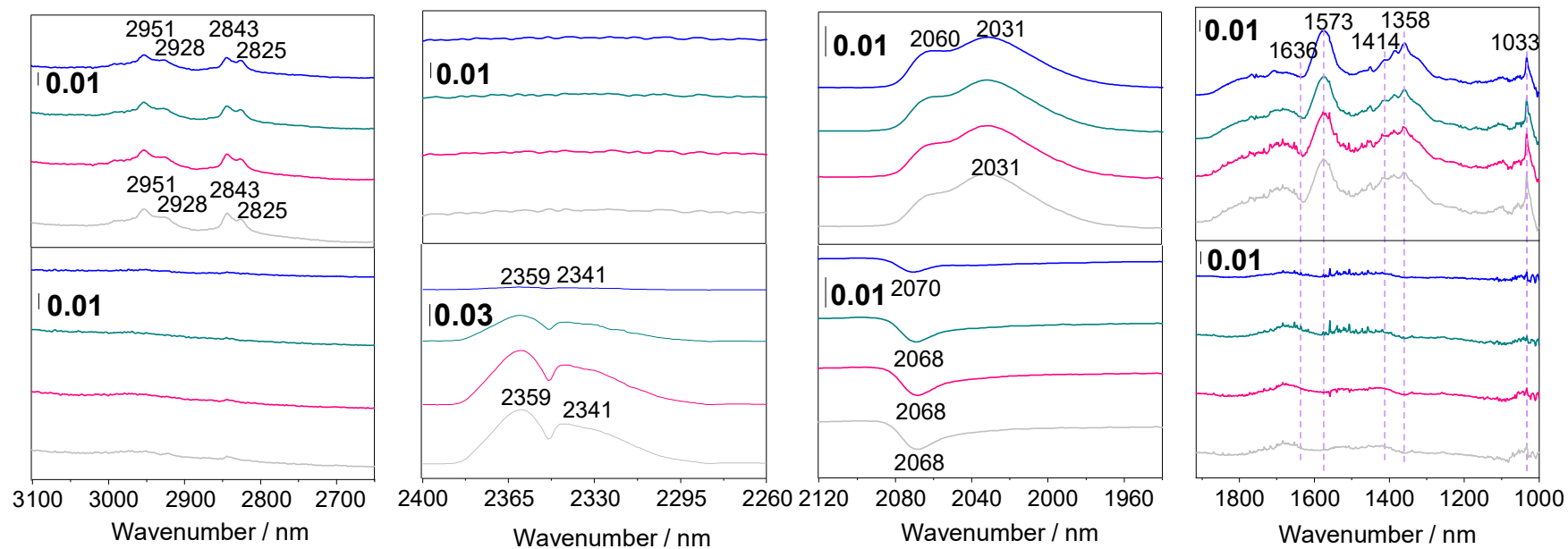


Figure S12. DRIFT difference spectra of the T-5Z sample. Two panels are presented for experiments at: dark conditions under the gas mixture (upper), and under reaction conditions (lower). Color code: blue (10 s), brown (600 s), purple (1200 s), and red (1800 s).

References

- [1] O. Fontelles-Carceller, M.J. Muñoz-Batista, E. Rodríguez-Castellón, J.C. Conesa, M. Fernández-García, A. Kubacka, Measuring and interpreting quantum efficiency for hydrogen photo-production using Pt-titania catalysts, *J. Catal.* 347 (2017) 157–169.
- [2] M.L. Satuf, R.J. Brandi, A.E. Cassano, O.M. Alfano, Experimental method to evaluate the optical properties of aqueous titanium dioxide suspensions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 6643–6649.
- [3] J.R. Howell, M.P. Menguc, R. Siegel, *Thermal radiation heat transfer*, CRC press, 2015.
- [4] M.I. Cabrera, O.M. Alfano, A.E. Cassano, Absorption and scattering coefficients of titanium dioxide particulate suspensions in water, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 20043–20050.
- [5] R.L. Romero, O.M. Alfano, A.E. Cassano, Cylindrical photocatalytic reactors. Radiation absorption and scattering effects produced by suspended fine particles in an annular space, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 3094–3109.
- [6] J.J. Duderstadt, W.R. Martin, *Transport theory*, John Wiley & Sons, 1979.
- [7] J. Marugán, R. Van Grieken, A.E. Cassano, O.M. Alfano, Intrinsic kinetic modeling with explicit radiation absorption effects of the photocatalytic oxidation of cyanide with TiO₂ and silica-supported TiO₂ suspensions, *Appl. Catal. B Environ.* 85 (2008) 48–60.
- [8] G.E.P. Box, D.W. Behnken, Some New Three Level Designs for the Study of Quantitative Variables, *Technometrics.* 2 (1960) 455–475.
<https://doi.org/10.1080/00401706.1960.10489912>.

4.3 Shepherd reaction intermediates to optimize H₂ yield using composite-doped TiO₂-based photocatalysts

Due to the significant increase in catalytic activity observed in the previous studies, both in the case of composite (TiO₂-Pt-SnS₂) and doped (ZrTiO₂-Pt) systems, a third study has been carried out to analyze how the combination of both strategies would affect the hydrogen photoproduction.

For this purpose, the systems formed by ZrTiO₂-Pt-SnS₂ have been synthesized and their composition was optimized to maximize the photocatalytic activity. In addition, the influence of the methanol/water concentration, the intensity of the radiation as well as the amount of catalyst on the hydrogen photoproduction process has been studied for the above described system and compared with the systems analyzed in previous works (TiO₂-Pt, TiO₂-Pt-SnS₂ and ZrTiO₂-Pt). Additionally, the characterization of the ZrTiO₂-Pt-SnS₂ catalysts was also carried out using the same characterization techniques as those used for previous systems.

The reaction mechanism has been studied under reaction conditions using *in situ* infrared measurements. Using these tools, it is possible to study the key radical-derived intermediate species to elucidate how the presence of certain components generate different radicals from the sacrificial molecule and how these affect the catalytic activity.





Shepherding reaction intermediates to optimize H₂ yield using composite-doped TiO₂-based photocatalysts

Irene Barba-Nieto^{a,b}, Gerardo Colón^c, Marcos Fernández-García^{a,*}, Anna Kubacka^{a,*}

^a Instituto de Catálisis y Petroleoquímica. CSIC. C/ Marie Curie, 2. 28049 Madrid, Spain

^b Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Madrid 28040, Spain

^c Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto CSIC-Universidad de Sevilla, C/ Américo Vespucio, 49. 41092 Sevilla, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

H₂ yield
Multicomponent catalyst
In-situ IR
Mechanism
Carbon radicals and intermediates

ABSTRACT

Optimization of Pt-promoted TiO₂-based is key to promote the photocatalytic production of hydrogen using sacrificial alcohol molecules. Combination of doping and surface decoration of the mentioned base photoactive material is here exploited to maximize hydrogen yield. Using the quantum efficiency parameter, it is shown that the resulting composite system can boost activity up to 7.3 times within the whole methanol:water mixture ratio, yielding quantum efficiencies in the ca. 13–16 % range. The key role of the different components in generating charge carrier species and their use to trigger the sacrificial molecule evolution and control reaction kinetics are examined through an *in-situ* spectroscopic study. The study unveils the complex reaction mechanism, with generation of C1 to C3 molecules from different carbon-containing radicals, and interprets the physical origin of the huge H₂ production enhancement occurring in doped-composite titania-based catalysts.

1. Introduction

Nowadays, hydrogen economy is quickly expanding. Numerous hydrogen production processes are subjected to intense research and innovation, particularly those being environmental benign and carbon neutral and aiming to substitute fossil fuels based technologies. The benefits of using environmental friendly hydrogen as an energy source in mobility, household and industrially environments would come mainly from; i) a potentially unlimited supply due to its highest mass abundance at Earth along the period table, ii) the significant energy (volumetric) storage capacity, near three times higher than methane, iii) the easy control of carbon-related emission and pollution, which can take place at the initial step of the generation of the fuel and not when it is utilized to release energy (zero-emissivity), and, in sum, iv) the potential rationalization and optimization of natural resources use to generate a fuel (like hydrogen) with broad applicability. In almost all chemical processes to generate hydrogen, catalysis plays a critical role [1,2]. Within this field, photocatalysis is an attractive technology subjected to intense research [3]. Photocatalysis works at room temperature and pressure and is able to use bio-resources such as methanol or alcohols in water as primary target(s) of the process [4–8].

Among the most active catalytic formulations for hydrogen photo-

production, we can point out the Pt-promoted TiO₂-based material [6,9–16]. As sketched in Fig. 1, electron and holes generated after light excitation are involved in numerous chemical steps [17–19]. According to the literature, hole-related species correspond to the primary radical attacking the carbon-based sacrificial molecule. For titania-based systems, the literature presents numerous reports analyzing the hole attack to the hydroxyl moiety of the alcohol, generating the alkoxy-type radical species. In general this chemical-type species progresses through a step-wise hole-triggered oxidation of the methanol-derived species, generating formaldehyde, formic acid and carbon dioxide [6,17,20,21]. It is also frequent to obtain methyl formate by interaction of the alkoxy radical with formic acid type adsorbed species, and also to observe secondary reaction derived from decarbonylation type reactions of aldehyde and acid-related adsorbed species [10,12]. A less frequent case is connected with the hole attack to the carbon atom of methanol. Although there are reports of other specialized materials (using sulfide-based semiconductors) able to explore successfully this route [22,23], the analysis of its importance is completely absent in the case of TiO₂-based catalyst. This comes from the fact that, as currently reported, bare Pt-TiO₂ system does not utilize such (or is a rather minor) route in hydrogen photo-production [23]. In any case, for non-titania based materials, such radical intermediate generates primarily ethylene glycol

Abbreviations: IR, Infrared.

* Corresponding authors.

E-mail addresses: mfg@icp.csic.es (M. Fernández-García), ak@icp.csic.es (A. Kubacka).

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136333>

Received 12 February 2022; Received in revised form 28 March 2022; Accepted 8 April 2022

Available online 13 April 2022

1385-8947/© 2022 The Author(s). Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

type absorbed species and from this entity (and further attach to OH moieties of the sacrificial molecule by hole species) acetaldehyde, acetic acid and other molecules [24,25]. The carbon-centered route is therefore a main path for C–C coupling but concomitant production of hydrogen takes place. In parallel to the hole-related consuming steps, electrons are involved in a number of important steps. Their use in the generation of the hydrogen molecule from protons (or hydrated protons) extracted mainly (although not exclusively) from the sacrificial molecule would compete with formation of hydrocarbon products [6].

The significance of alkoxy and carbon centered type radical species for hole consumption appears a crucial point towards the production of hydrogen from methanol as really different carbon species and concomitant hydrogen extraction take place for each pathway. Moreover, as far as we know, analysis of carbon sacrificial-molecule evolution for the whole range of methanol:water mixtures has only considered alkoxy-type radicals and corresponding reaction products, dismissing a critical point towards the understanding of the hydrogen photo-production and its optimization [6,9,12,17]. This appears a direct consequence that almost in all previous reports, products from carbon-centered radicals are detected in the titania-based systems but their mechanistic significance and influence in hydrogen generation and optimization omitted due to the rather complex reaction mechanism and numerous intermediates (see Fig. 1) [4,6]. At the same time, titania appears an optimum choice for such a study as the use of electrons can be achieved with full or nearly full selectivity towards the production of hydrogen from methanol:water mixtures [5,10,17].

To provide a rather general overview of the process, the promotion of the titania-based catalytic activity should be considered aside of the presence of the platinum (or generally speaking metal) co-catalyst [6,7]. In photocatalysis, two main paths are followed to enhance the activity of the base oxide and, particularly, of the pure anatase phase. They correspond to the doping of the anatase with cations and anions [12,18,26–28] as well as the use of composite system with other surface semiconductors [6,29–35]. Although the combination of the two paths have been explored with success in photocatalysis [36–38], its usage in hydrogen photo-production is less common, likely due to the demanding preparation conditions to render highly active catalysts for the hydrogen photo-production reaction [5,6]. Here we combined the two promotion paths of a titania-based photocatalysts and put effort in a complete

spectroscopic-rooted elucidation of the origin of the activity and the optimization of the hydrogen production process. The study analyzed both methanol rich and lean mixtures. This opens a new avenue for interpreting and optimizing hydrogen generation in Pt-promoted TiO₂-based photocatalysts and thus a powerful way to progress in the understanding of the high activity of the titania based catalysts.

2. Material and methods

2.1. Preparation and chemical composition of catalysts

The multicomponent titania-based oxide preparation was carried out following a step-way procedure. The first step generates pure (or doped) anatase nanopowders with fine control of morphology using a water in oil microemulsion method. Titanium tetra-isopropoxide was drop-wise included in an emulsion containing an aqueous solution of hydrated zirconium (IV) oxynitrate (Sigma-Aldrich) or just water (for the reference materials) dispersed in n-heptane as organic media, using Triton X-100 (Sigma-Aldrich) as surfactant and hexanol as cosurfactant. Water/M (M = Ti or Ti + Zr) and water/surfactant molar ratios were, respectively, 110 and 18 for all samples. Zr doping was essayed in the 0.1–5 mol.% with respect to Ti. The mixture was stirred for 24 h, centrifuged, decanted and rinsed with methanol. Then, the solid was dried at 110 °C for 12 h. After drying, the solid were calcined using a heating ramp (1 °C min⁻¹) up to 450 °C, maintaining this temperature for 2 h. In subsequent steps, we include SnS_x as the second semiconductor and Pt as co-catalyst, using a way that optimize activity [31]. So, the co-catalyst was introduced by a deposition method over titania-based powders using a H₂PtCl₆ (Sigma-Aldrich) in solution. First, the titania component was suspended in a deionized water solution for 30 min. After that, the proper quantity of H₂PtCl₆ was added to the solution and kept on stirring. Pt loading was adjusted to get throughout the series a constant 0.4 mol.% of Pt on metal basis [31]. The second semiconductor was finally deposited on the powder using SnCl₄ (Sigma-Aldrich, 99%) and thioacetamide (TTA, Sigma-Aldrich, 99%), through an hydrothermal method using a Teflon-lined stainless-steel autoclave at 160 °C for 16 h. The SnCl₄/TTA molar ratio was constant and equal to 0.5 in all samples, but the amounts of SnCl₄ and TTA were adjusted in order to have different percentages (in the 0.25–5 % mol. range) of SnS_x. After idle

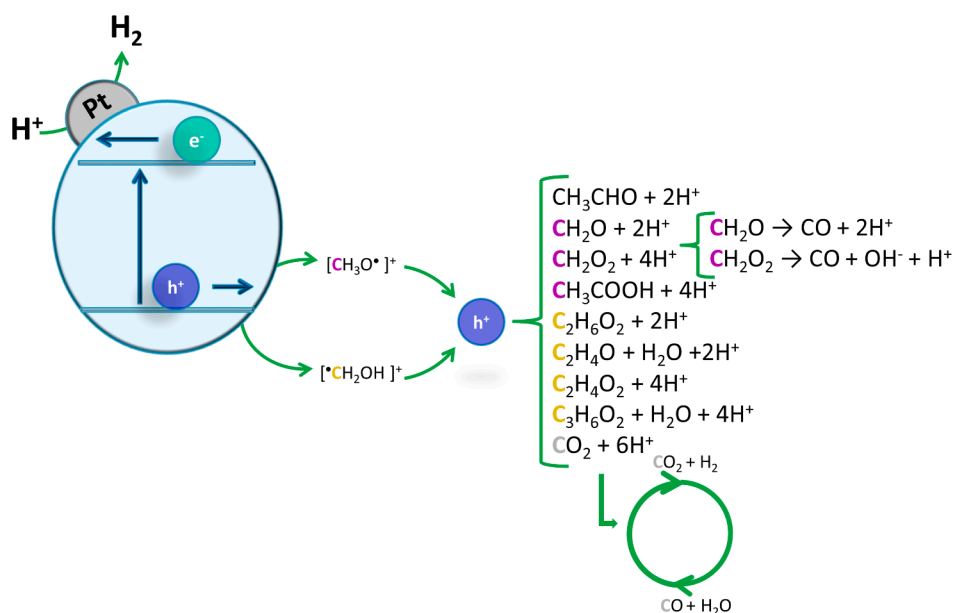


Fig. 1. Schematic representation of alcohol evolution and hydrogen formation on a photo-catalyst under illumination. The scheme displays the chemical species evolving from electron and hole-related species. The different hole-related radical species produced from the initial attack of hole-containing species to methanol are also presented.

cooling of the autoclave to room temperature, the solid was washed with distilled water and dried at 100 °C. Simultaneous Zr and SnS_x loading optimization of the materials was carried out as detailed below. Sample with optimum loading of Zr and SnS_x components is labeled as Z-S. Reference materials without Zr and SnS_x are named T-S and Z, respectively. The reference sample having (Pt-promoted) pure titania is labelled T. Pure tin oxide is named S at figure labels.

2.2. Characterization of catalysts

Chemical composition of the solids was tested using atomic emission with inductive coupled plasma (ICP-AES) and an Optima 3300DV Perkin Elmer spectrometer. XRD profiles of the samples were obtained using a Polycrystal X'Pert Pro PANalytical diffractometer using Ni-filtered Cu K α radiation with a 0.02° step. The particle sizes and strain were estimated using XRD using the Williamson–Hall method [39]. The BET surface areas were measured by nitrogen physisorption (Micromeritics ASAP 2010). UV – vis diffuse-reflectance spectroscopy experiments were performed on a Shimadzu UV2100 apparatus using Teflon as a reference and the results presented as Kubelka-Munk transform [40]. Band gap analysis for an indirect/direct semiconductor was carried out following standard procedures; e.g. plotting $(h\nu)^n$ ($n = 1/2$ or 2 for indirect or direct semiconductor; $h\nu$ = excitation energy, a = absorption coefficient, proportional to the Kubelka-Munk transform in the relevant wavelength range) vs. energy and obtaining the corresponding intersection of the linear fit with the baseline. Transmission electron microscopy (TEM) and X-ray energy dispersive spectra (XEDS) were recorded on a JEOL 2100F TEM/STEM microscope. XPS data were recorded on 4 × 4 mm² pellets, 0.5 mm thick, prepared by slightly pressing the powdered materials which were outgassed in the prechamber of the instrument at room temperature up to a pressure < 2 × 10⁻⁸ Torr to remove chemisorbed water from their surfaces. The SPECS spectrometer main chamber, working at a pressure < 10⁻⁹ Torr, was equipped with a PHOIBOS 150 multichannel hemispherical electron analyzer with a dual X-ray source working with Ag K α ($h\nu = 1486.2$ eV) at 120 W, 20 mA using C 1 s as energy reference for adventitious carbon (284.6 eV). Surface chemical compositions were estimated from XP-spectra, by calculating the integral of each peak after subtraction of the “S-shaped” Shirley-type background [41], using the appropriate experimental sensitivity factors and the CASA-XPS (version 2.3.15) software.

Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectra (DRIFTS) were taken in a Bruker Vertex 80 FTIR spectrometer using a MCT detector and running under the OPUS/IR software. The set-up consists of a praying mantis DRIFTS accessory (Harrick Scientific) and a reaction cell (HVC, Harrick Scientific). The reaction mixture was prepared by injecting the appropriate methanol:water mixture in a N₂ flow before entering the DRIFTS cell. Inlet and outlet lines are heated at 130 °C. The DRIFTS spectra were collected in the range of 4000–600 cm⁻¹ with a resolution of 1 cm⁻¹, by averaging 10 scans over a total of ca. 25 s. In DRIFTS experiments *in-situ* light excitation was carried out using the same illumination source utilized in catalytic experiments. Each sample, without any previous treatment, was subjected in a continuous mode (without modifying gas mixture) to a single, multi-step experiment which aims to test the: *i*) adsorption of the reactive mixture under dark conditions, and *ii*) reaction mixture evolution under illumination conditions. The initial spectrum taken at dark conditions is used as background for the whole experiment. Each step of the treatment is carried out up to the absence of spectral evolution.

2.3. Catalytic measurements

Photocatalytic production of hydrogen was measured using a liquid-phase semi-continuous reactor depicted in Figs. S1–S2. The system allows a continuous-mode production of the energy vector through the use of a carrier gas stream. The system uses a 500 W Xe arc lamp (Lot Oriol) and a set of UV–Vis–IR filters to select light and modulate intensity in the

280–400 nm range. Catalyst suspensions were tested from a complete series of methanol:water mixtures using the adequate factorial design experiment. Three factors, methanol:water mixture, light intensity (using neutral filters) and catalyst concentration, at three levels, described at the Supporting Information section, were tested accordingly to a Box-Box-Behnken factorial design [42] with a total of 15 experiments per sample. The Z-S catalyst formulation was optimized in preliminary experiments described in Fig. S3. Reaction rates (r) and quantum efficiency (QE) values were measured according to the IUPAC rules [43]. Full details are disclosed at the Supporting Information section. The analysis of liquid-phase intermediates during reaction was performed by means of GC–MS analysis (Agilent 7000D GC–MS Triple Quad) using a CP-Wax52 column.

3. Results

3.1. Characterization results

Chemical composition of the materials was studied with chemical analysis. In all cases, they are equal to the nominal ones, utilized in the preparation step, within an experimental error of ca. 4 %. The powders are high surface area catalysts. The Z-S sample has a BET area of 112 m² g⁻¹ and pore volume of 0.2 cm³ g⁻¹.

As demonstrated by the XRD and Raman data included in Fig. 2, the titania component shows dominantly the presence of an anatase polymorph, with space group I4₁/amd; PDF 21-1272. The highest diffraction peak at 25.1°, indexed as the (1 0 1) reflection, as well as the Raman peak at ca. 145 cm⁻¹ are distinctive of the presence of the mentioned anatase phase [12,44]. As measured using diffraction, differences in the crystallite size of anatase among the sample and reference catalysts are relatively small, with average sizes in the 11–12 nm interval in all cases. UV–visible spectroscopy spectra are also dominated by the decay at wavelengths ascribable at an UV-absorbing semiconductor such as anatase [44]. Although doping may modify the band gap energy, a calculation considering that anatase is an indirect gap semiconductor, renders a nearly constant value of 3.21 ± 0.03 eV for all samples. This can be ascribed to the limited range of Zr here utilized, a fact in turn related to the optimization of activity. To note, the UV–visible spectrum of the Z reference (and all samples containing Zr) displays a broad tail extending into the visible range. The feature can be ascribed to localized gap states in turn related to the presence of anion vacancies originated from the incorporation of Zr to the anatase structure [44,45].

The diffraction patterns and Raman spectra do not provide any clue of additional crystalline or size-limited nanocrystalline phases. The absence of information concerns phases which may contain (exclusively) Zr, Sn or Pt. To solve this issue, Fig. 2 encloses results from a XPS study of the Z-S sample. The hereafter presented XPS results can be compared with those of the reference systems [27,31]. The Pt 4f_{7/2} peak appeared at ca. 70.8 ± 0.1 eV, a binding energy characteristic of nanometric metallic platinum [46]. The zero-valent chemical state is characteristic of the preparation method and its presence favored as the deposition of the metal takes place under inert atmosphere [47]. The Zr 3d_{5/2} peak shows a binding energy of 181.1 ± 0.1 eV, indicative of a full oxidation Zr⁴⁺ chemical state [46]. Finally, the Sn 3d XPS doublet peaked at 484.8 ± 0.1 eV (3d_{5/2} contribution), indicating a Sn⁴⁺ oxidation state [46]. In all three cases, binding energy differences with the T and Z, T-S samples are within error for the three components studied, e.g. Pt, Zr, Sn [27,31]. Interestingly, the Pt/Ti as well as Zr/Ti XPS atomic ratios take values of 0.37 and 2.34, respectively. These values are rather close (considering experimental error) to the ones expected from the composition of the materials and measured by chemical analysis (0.40, 2.5), denoting a good dispersion on the surface. On the other hand, the mentioned XPS ratios do not show significant variations with the reference materials prepared with the same nominal contents [27,31]. Note that the essentially equal values obtained by chemical analysis and XPS for the Zr/Ti ratio indicates the absence of

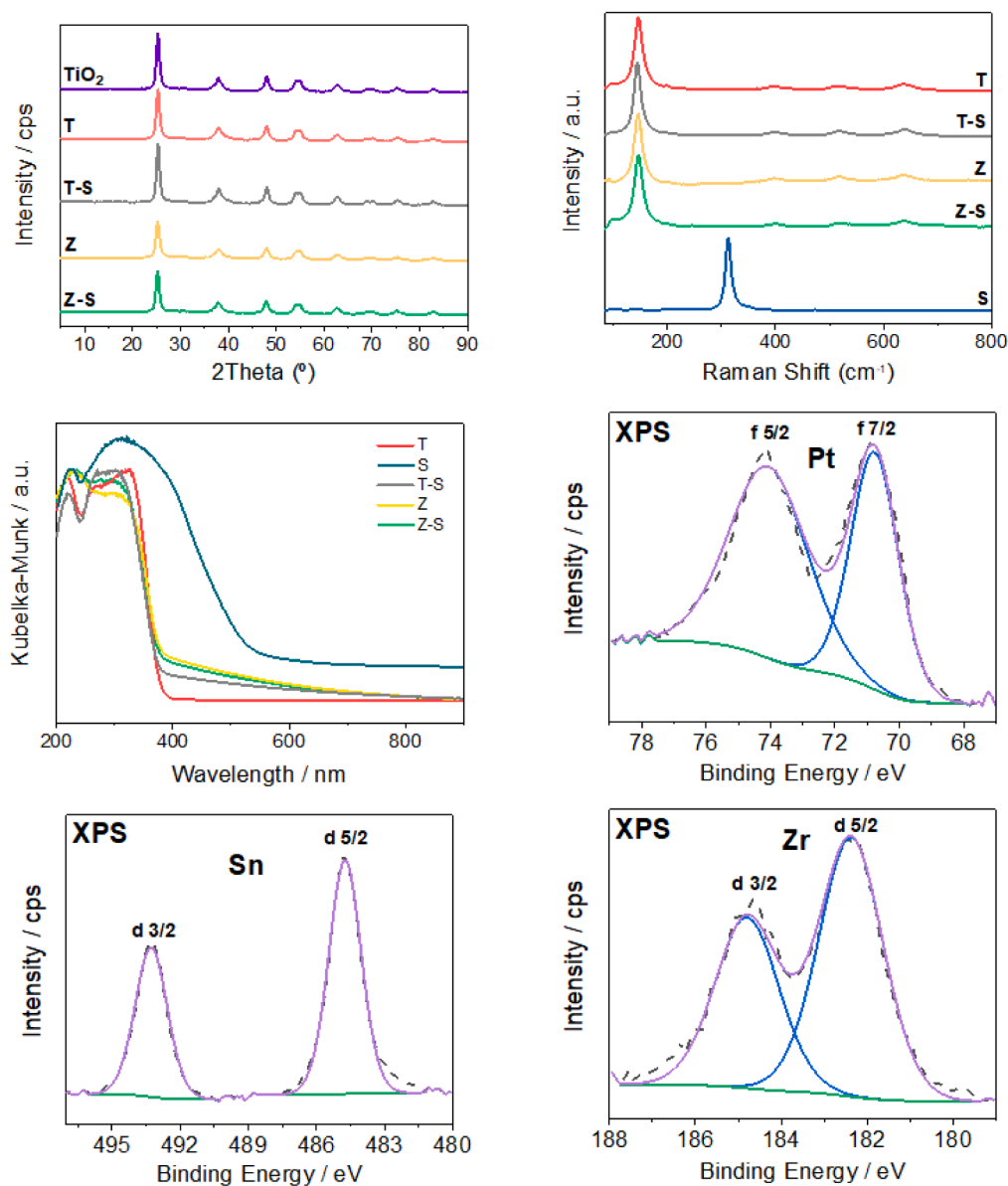


Fig. 2. XRD patterns, Raman and UV-visible spectra of the samples. XPS plots: Pt 4f, Sn 3d, and Zr 4d experimental signal and fitting results for the Z-S sample.

preferential (at surface or bulk) location of Zr at the anatase structure. This provides a definite proof for the occurrence of a doping process of the anatase oxide structure. Zr occupies substitutional cationic positions at the anatase structure, generating specific electronic effects as a function of the doping concentration. This was described above using UV-visible spectroscopy.

The characterization of the Z-S catalyst was completed with the help of microscopy tools. HR-TEM micrograph views are presented in the upper row of Fig. 3. Fig. 3A corresponds to the pure SnS₂ reference material prepared in the same way than the one used to introduce such semiconductor in the catalysts. The remaining panels belong to the Z-S composite material (Fig. 3B, C). The first plot evidences the presence of characteristic sulfide nanoplatelets with hexagonal geometry and having a few layers thickness (restricted growth along the [001] direction, see inset) [48,49]. The laminar structure of the sulfide is a consequence of the morphology-directing agent included in the preparation procedure, which limits the growth along the mentioned spatial direction to ca. 10–12 sheets. The platinum particle size distribution of the Z-S catalyst is displayed as an inset at the central micrograph of the upper row of Fig. 3 (panel B). Examples of the corresponding metallic particles are

clearly visible in the mentioned micrograph as the darker entities. A relatively good dispersion of the size distribution and an average primary particle size of ca 4.3 nm were observed. The microscopy study also renders interesting information about the interaction between the major anatase component and the sulfide phase. The sulfide (001) plane, displaying a characteristic 0.59 nm fringe pattern, appeared in contact with the 0.35 nm fringe interval of the (101) anatase plane (Fig. 3C). This proves that flat-lying sulfide nanoplatelets were interfaced through the (001) plane with the (101) plane of the anatase oxide. From this close contact between semiconductor components, we can infer the potential efficient light handling capability owned by the composite materials. Finally, the components distribution at the catalyst surface was further analyzed using STEM-EDS. The lower row of Fig. 3 displays the elemental analysis results for Ti, Sn, Pt and Zr. A general homogeneous distribution is observed for all components. Note that this concerns the doping of the Zr at the anatase phase as well as the presence at the surface of anatase of the sulfide and metal components. Overall, the TEM/STEM/EDS analysis provides evidence of the close contact between components at the surface of anatase as well as good spatial dispersion of Zr through all the anatase counterpart, the latter in

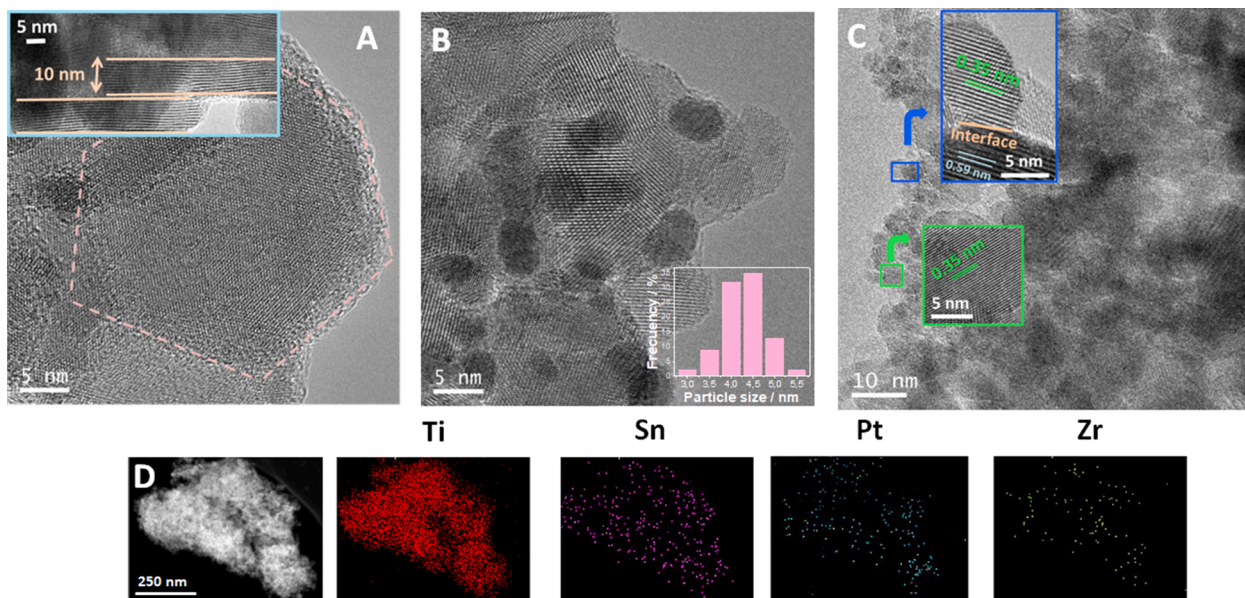


Fig. 3. (A) HR-TEM of the S reference sample. (B,C) HR-TEM micrographs of the Z-S sample. The Pt particle size distribution is presented as inset. (D) STEM micrograph and EDX data for the Z-S sample.

agreement with XPS. It is interesting to stress the fact that metal particles appeared to be located at the zones with larger presence of the sulfide, such close interaction between these two phases (and the anatase support) would help to promote the photocatalytic activity under reaction.

3.2. Catalytic results

Reaction rates for hydrogen photo-production as a function of the methanol:water mixture are here reported for optimum catalyst concentration and illumination conditions. They are presented at Fig. 4 for

the Z-S catalyst and reference samples under study. A complete report summarizing the catalytic study using the three factors – three levels experimental design described in the experimental section is displayed in Fig. S4. As can be deduced from Fig. S4 and the 3D plot projection(s) at the different two-factor planes, catalyst(s) optimum concentration is always (for all samples) in the 0.4–0.5 mg mL⁻¹ concentration range. Also the rate behavior with light intensity displays the known square root dependence, typical of high intensity illumination conditions [50]. In Fig. 4A, we can see that doping with Zr as well as surface presence of SnSx trigger an activity enhancement, irrespectively if used separately

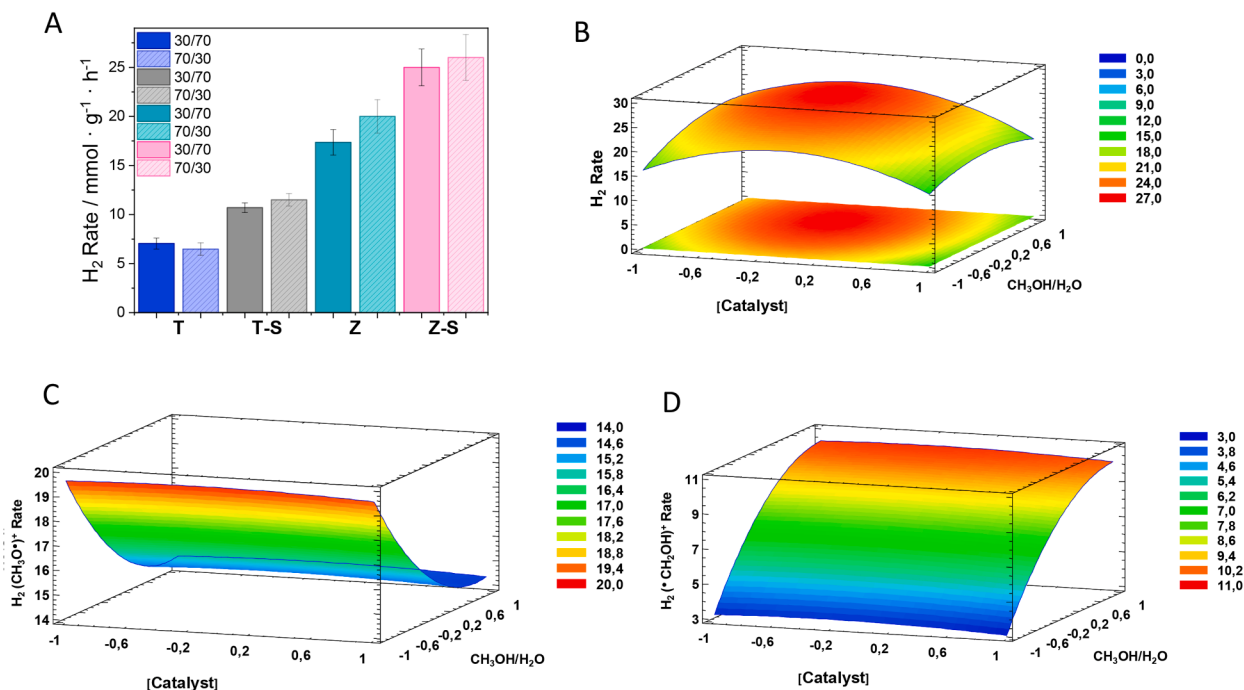


Fig. 4. Hydrogen photo-production reaction rate over different catalysts under lean and methanol rich mixtures (panel A). For the Z-S sample, contour plots of hydrogen production rate for optimum illumination conditions as a function of catalyst concentration and methanol:water ratio. Data showing total production (H_2 rate; panel B), production from alkoxy-type radical derived reaction products ($H_2(CH_3O)^*$ rate, panel C) and from carbon-centered radical derived products ($H_2(^*CH_2OH)$ rate, panel D). Units of observables: rate $mmol H_2 g^{-1} h^{-1}$; catalyst concentration and methanol:water units and tested range are presented in Table S1.

or jointly. Optimum activity is achieved with a 2.5 mol.% of Zr and in the 0.5–1.0 mol.% range, depending on the sample, for SnS_x (concretely, 0.5 mol.% for the T-S sample and 1.0 mol.% for the Z-S sample). Thus, the loading concentration of SnS_x leading to optimum activity increases from the T-S sample to the Z-S sample, an effect ascribable to the presence of Zr in the multicomponent Z-S sample. Considering the reaction rates, enhancement factors with respect to the T reference take values of 1.5/1.8, 2.5/3.1 and 3.5/4.0 for methanol rich/lean mixtures and, respectively, SnS_x-decoration, Zr-doping, and the combination of the two.

To interpret activity and further quantify differences among samples in quantitative basis, a series of additional results are presented in Figs. 4 and 5. We first concentrate in the study of the differences observed among samples using the quantum efficiency observable. For the latter, the optical properties of the catalyst(s) suspension(s) at the different methanol:water mixtures and the corresponding rates of photon

absorption should be obtained. Representative examples using the Z-S sample of the two set of parameters/observables are presented in the first and second row plots of Fig. 5. A full discussion of the procedure to obtain these observables is presented at the Supporting Information section. The reaction rate expressed in methanol disappearance units is also presented in Fig. 5 as measured by the rates of the carbon-containing intermediates and carbon balance. For the latter, Fig. 1 provides the appropriate stoichiometric relationship for each carbon-containing intermediate, calculated considering that two protons form a hydrogen molecule using two electrons. The rates presented in Fig. 5 account from the 95.8 to 97.1 % of the rates of hydrogen presented in Fig. 4A.

According to the IUPAC, the quantum efficiency parameter allows to measure on quantitative basis differences among samples, independently of differences in their optical properties [43]. Catalytic results herein reported come from a complete experimental design to select

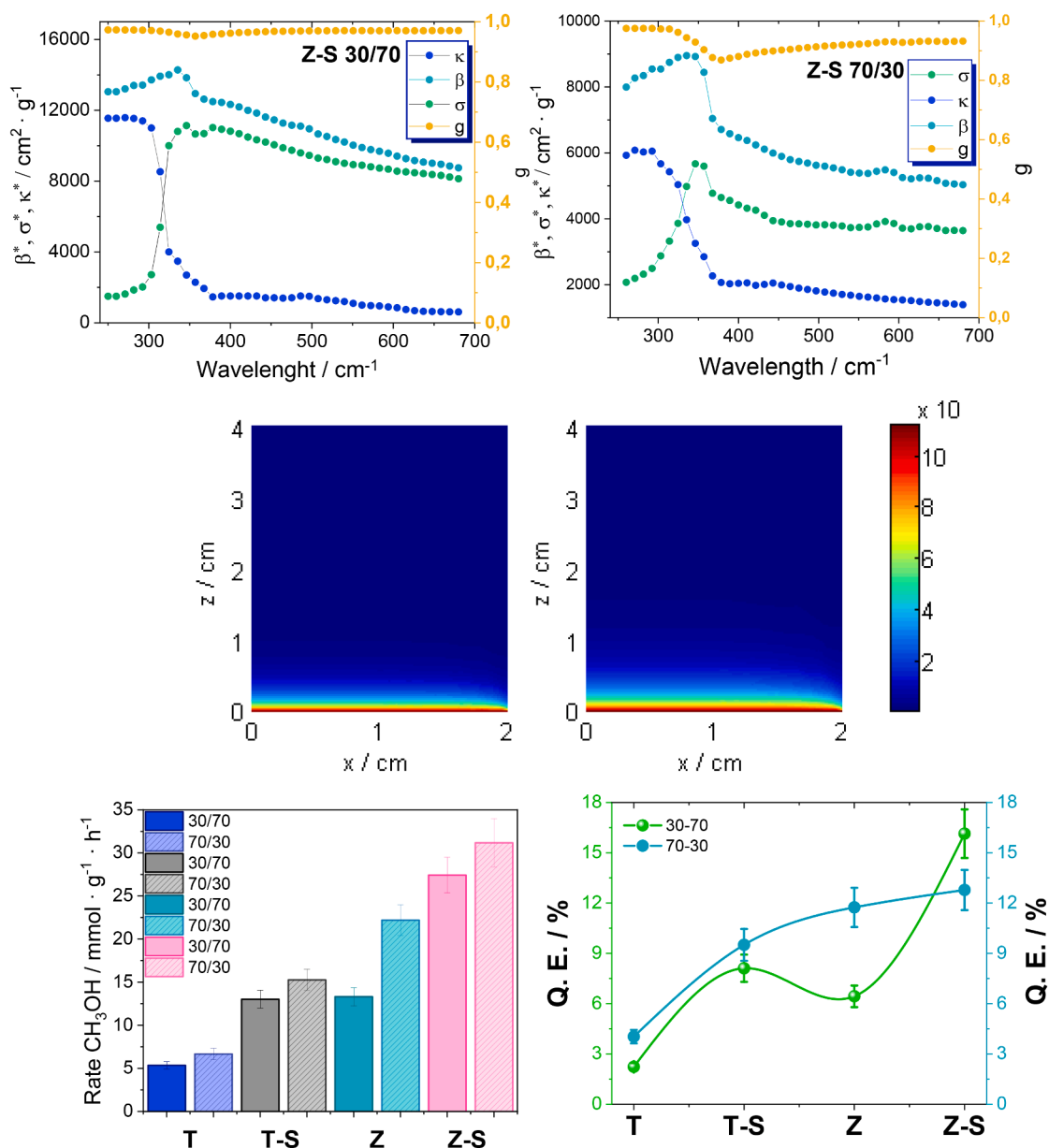


Fig. 5. Upper row: optical properties of the Z-S sample for lean and methanol rich mixtures (see Supporting Information for definition of the different coefficients). Middle row: rate of photon absorption (Einstein $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) at a reactor section for lean and rich methanol mixtures. The 0,0 point correspond to the top, central point of the cylindrical reactor (see Figs. S1 and S2). Bottom row: reaction rate of methanol disappearance and quantum efficiency for lean and rich methanol mixtures. The Z-S and reference (T, T-S, Z) samples are shown. Data obtained at optimum light intensity and catalyst concentration conditions.

reaction conditions as a function of the main experimental variables affecting activity [51,52]. The beneficial effects exerted by the doping and surface decoration processes can be thus investigated exhaustively using the observables included in Fig. 5. The two bottom panels of the figure show that important differences are encountered as a function of the methanol:water mixture. For methanol lean conditions, surface decoration (T-S catalyst) displays a superior effect in the quantum efficiency observable with respect to doping (Z catalyst), with enhancement factors with respect to Pt-TiO₂ above 2 in both cases. The doping-surface decoration combination (Z-S catalyst) provides a significantly higher QE value, being slightly higher than the sum of the two. Contrastingly, for methanol rich mixtures, doping renders a slight superior effect than surface decoration and their combination shows only a slightly higher value than the single doping/decoration catalytic effect. In brief, a complete analysis using the quantum efficiency parameter of the effect that doping and surface deposition make on activity shows a strong effect of the methanol:water mixture. Upon these results, we have evidenced that limiting the study to a single mixture, as presented in many previous publications [5,6], would thus restrict the generality of the analysis. Hereafter, we will provide a mechanistic interpretation of the activity effects of doping and surface decoration, pointing out the key steps that control activity. On the other hand, we would like to stress that the Z-S catalyst displays quantum efficiency values of 12.8/16.1% for methanol rich/lean mixtures, respectively. These values are, to our knowledge, among the maximum ones previously presented in the literature. Therefore, the complex Z-S system truly promotes the activity of the bare Pt-TiO₂ based material in the whole methanol:water mixture range [3–6,10,12]. So, the mentioned mechanistic analysis to be presented in next subsection will be carried out using highly active systems.

As detailed below, data summarized in Fig. 4B–D could be considered critically important for interpreting the mechanism sustaining hydrogen photo-production. Such figure displays, for the highly active Z-S sample, the behavior of hydrogen production in terms of the contribution of the initial hole-related species resulting from the attack to the sacrificial molecule. As depicted in Fig. 1, the two main hole-related carbon-containing radical species are alkoxy (CH₃O•) and carbon-centered (•CH₂OH) ones, corresponding to alkoxy- and carbon-centered radical species. Details about the procedure to ascribe hydrogen production rates to the different hole-related radical species for molecules, such as CO₂, a priori not ascribable to a single pathway of formation are presented in the Supporting Information (see Fig. S5). For the mentioned Z-S sample, Fig. 4B displays the surface response of the hydrogen production as a function of the methanol:water and catalyst concentration for optimum illumination conditions. The plot shows an optimum catalyst concentration near 0.45 g L⁻¹ and growing activity with the alcohol content of the methanol:water mixture, with some leveling off for methanol rich mixtures. In contrast, the analysis of the contribution coming from alkoxy- and carbon-centered radical species (plots at the lower row of the figure) demonstrates that, for all, or in other words, independently of, catalyst concentration(s), the optimum of activity appears as a trade-off between the hydrogen production derived from these two initial carbon-containing radical species. Alkoxy-related species shows maximum contributions for methanol lean mixtures, the region typically explored in the literature from a mechanistic point of view [5–7,51], while for methanol rich mixtures the contribution of carbon-centered radicals becomes significantly more important. Such contribution was previously omitted for titania based materials, see, for example, references [10,17,18]. The opposite behavior and the different relative magnitude between the two methanol-derived radical species (see OY scale for Fig. 4C–D bottom row plots) contributions to the hydrogen photo-production should be highlighted. In the quest of interpreting the significance of the global reaction mechanism of the production of hydrogen, Fig. 4 demonstrates, for highly active systems, that the contribution of the two hole-derived carbon-based radicals as well as their ratio are strongly dependent of the alcohol content of the methanol:water mixture. This critical point has not previously analyzed

in the literature [3–7,17,18,52] and is here interpreted with the help of an in-situ study of the materials under reaction conditions.

3.3. Interpretation of hydrogen production optimization

To unveil details of the mechanism controlling the generation of hydrogen, we carried out an *in-situ* IR study and analyzed concomitantly the evolution of reactions products generated from the different radical species originated from methanol. This provides direct access to relevant information to define the reaction mechanism and catalytic consequences in terms of hydrogen production [50,53].

The infrared spectra taken under dark and illuminated conditions for the Z-S sample are presented at the lower and upper panels of Figs. 6 and 7, respectively. Fig. 6 displayed data for a 30/70 and 70/30 methanol:water mixture in the ca. 1000–1900 cm⁻¹ range while Fig. 7 shows the same for the region above 1900 cm⁻¹. The analysis of IR results in connection with the reaction mechanism is carried out with the help of Figs. 8 and 9.

In Fig. 6, features related to water (mainly the negative band at 1630 cm⁻¹ describing the progressive disappearance from the initial surface due to the alcohol absorption and the positive, adjacent shoulders) are marked with characteristic wavenumber(s) in white while those related to carbon-containing species are present in black. The spectra under dark conditions show evidence of the reactive adsorption of methanol. The formation of methoxy species is pointed out by the C–O stretch frequency observed, in all cases at 1033 cm⁻¹. A side, less intense, band at ca. 1070–1090 cm⁻¹ may indicate the presence of bridged methoxy species and/or a contribution from gas-phase methanol [20,54,55]. For a 30/70 mixture, the intensity of the band(s) associated with methoxy species slowly evolves under illuminated conditions while appears to growth more clearly for a 70/30 mixture. As expected, a higher concentration of methanol in the reactive mixture favors the adsorptive process of the alcohol. Already under dark conditions we observed other bands. Specifically, bands at ca. 1400, 1450 and 1555–1560 cm⁻¹ appeared and can be ascribed to bidentate and other, likely monodentate, indicated by the 1450 cm⁻¹ band, carboxylates. Such carboxylates would be mainly, although not exclusively, see below, formates [55–58]. Carboxylate species are most visible intermediate detected at the surface of titania-based materials in presence of methanol and methanol:water mixtures [18,20,21,27,57]. An additional band at 1261 cm⁻¹ can be observed in Fig. 6 for both reactive mixtures tested. This signal can be assigned to presence of ethylene glycol at the surface of anatase [24]. To provide conclusive evidence of it, in Fig. S5 we tested the evolution of the ethylene glycol:water mixture under dark and illuminated conditions. Apart of the mentioned infrared band, weak bands at 1096 and 1400 cm⁻¹ (frequencies also observed in presence of methanol, which therefore cannot be unequivocally assigned to intermediates “directly” coming from methanol) appeared together with a water-related band at ca. 1667 cm⁻¹. The time evolution of the latter denotes that water is more strongly adsorbed on the surface of the catalyst than ethylene glycol, contrarily to the case of methanol. In any case, the presence of ethylene glycol at the surface of the catalyst pointed out the existence and importance of the carbon-centered radical in the case of the highly active Z-S sample. As summarized in Fig. 1, this pathway involves the coupling of two methanol molecules and the subsequent formation of C2/C3 molecules. This contrasts with the alkoxy-type radical. As discussed in the previous section, the alkoxy route is the one exclusive to form C1 molecules, including the major part of carbon dioxide, from methanol. In this context, we note the absence of carbon monoxide signals, a precursor of carbon dioxide, for ethylene glycol:water mixtures (Fig. S5). This is discussed in detail below.

The evolution of the Z-S infrared signals just discussed, as well as the corresponding reference (T, T-S, Z) systems [27,31], is here thoroughly analyzed. Fig. 8 compiles information related to the temporal evolution of selected IR signals together with the ratio of adequate reaction rates for product(s) formation using alkoxy and carbon-centered type

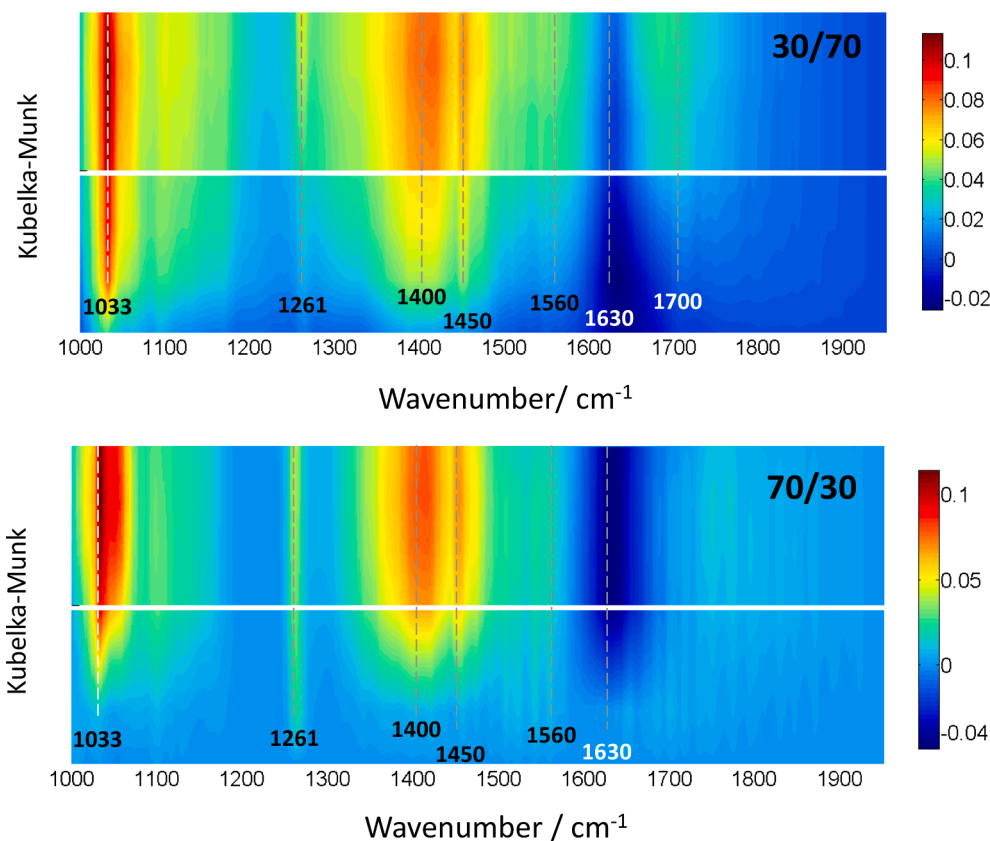


Fig. 6. Infrared spectra obtained for the Z-S sample under methanol lean / rich reaction mixtures. For each experiment, data under dark (*bottom panel*) and illumination (*upper panel*) conditions are presented. Spectral range: 1000–1900 cm^{-1} .

radicals. Concretely, using infrared we follow the evolution of the IR intensity of adsorbed formate ($1555\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$; Fig. 8A) and ethylene glycol (1261 cm^{-1} ; Fig. 8B) species. For formate, we selected the intense band at $1555\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$, corresponding to the bridged-bonded species, as the 1400 cm^{-1} is also observed in presence of ethylene glycol. The 1450 cm^{-1} band shows the same trend than the one selected. The evolution of these two chemical species is thus representative of the most populated surface species coming from alkoxy-type (formate) and carbon-centered (ethylene glycol) paths. Such evolution is compared with the ratio of formation rates corresponding to carbon species produced under reaction from each (alkoxy and carbon-centered) pathway, see Fig. 8C. The methanol-derived species detected in our experiments and contributing to the alkoxy and carbon-centered pathways are presented in Fig. 1. A similar ratio of rates but expressed as hydrogen production from each pathway is also enclosed in Fig. 8 (panel D). A good correlation can be observed with the detection and evolution under reaction (illuminated conditions) of adsorbed ethylene glycol species (Fig. 7D) and, thus, with the importance of the carbon-centered radical path for hydrogen photo-production. It can be noted that the significance of this path, compared with the more conventional alkoxy-type related path, grows for methanol rich mixtures, a fact expected as the first requires the coupling of two methanol molecules as initial step. More interestingly, the bare Pt-TiO₂ sample shows a rather minor contribution of the carbon-centered path for a 30/70 mixture, which moderately grows due to the Zr doping of the anatase phase. Zr-related effects, in turn connected with the presence of defects and concomitant generation of localized gap levels, would favor the localization of charge. The evolution of methanol is directly favored, possibly through small differences in methanol adsorption enthalpy and, more importantly, the increase of its coverage at the catalyst surface [6,27]. Contrastingly and in agreement with literature [22,23], the presence of a sulfide phase promotes the carbon-centered radical path for all samples

having this component. Here we stress that the multicomponent Z-S sample, with a true quantum efficiency above 12 % (12.8–16.1 %), produces hydrogen through the carbon-centered route for a total of 35–45 %, corresponding to 0.55–0.78 ratios in Fig. 8D. So, the change of a dominant hydrogen-production alkoxy-route, characteristic of Pt-TiO₂, to a regime where the carbon-centered route can contribute significantly, takes place with concomitant high activity. In fact, the synergistic effect of doping and surface decoration is responsible of an enhancement of the quantum efficiency up to 7.3 times with respect to the bare Pt-TiO₂ for the whole range of methanol:water mixtures. This occurs in spite of the lower number of hydrogen moles than can be produced per methanol mole using the carbon-centered route, see the corresponding stoichiometric relationships in Fig. 1. As a side point, we highlight that the generation of C₂/C₃ products can add significant value to the production of hydrogen if selectively produced. This has been previously achieved using specific (rather costly) reactor configuration and using non-titania materials. The sulfide-based materials utilized in such works yet rendered limited hydrogen evolution [22,23].

Fig. S6 summarizes results using the Z-S sample to further investigate the importance of the carbon-centered route. Using spectroscopic data, we extended the correlation of the ethylene glycol species present at the catalyst surface with the production of hydrogen from such route for methanol:water mixtures going from 1:9 to 9:1 ratios. The importance of the carbon-centered routes grows quickly up to the 3:7 ratio, presenting a weaker dependence on methanol content for the methanol-rich region (Fig. S6D).

To end the discussion of the surface species detected by infrared, the infrared bands observed in the ca. $1950\text{--}2150\text{ cm}^{-1}$ range are presented in Fig. 7. A main band $2030\text{--}2040\text{ cm}^{-1}$ with shoulders at higher wavenumbers (ca. $2060\text{--}2070\text{ cm}^{-1}$) can be detected for both reaction mixtures. This is better observed in the selected spectra presented in Fig. 9A, B. The shoulder(s) is (are) clearly observed for methanol lean

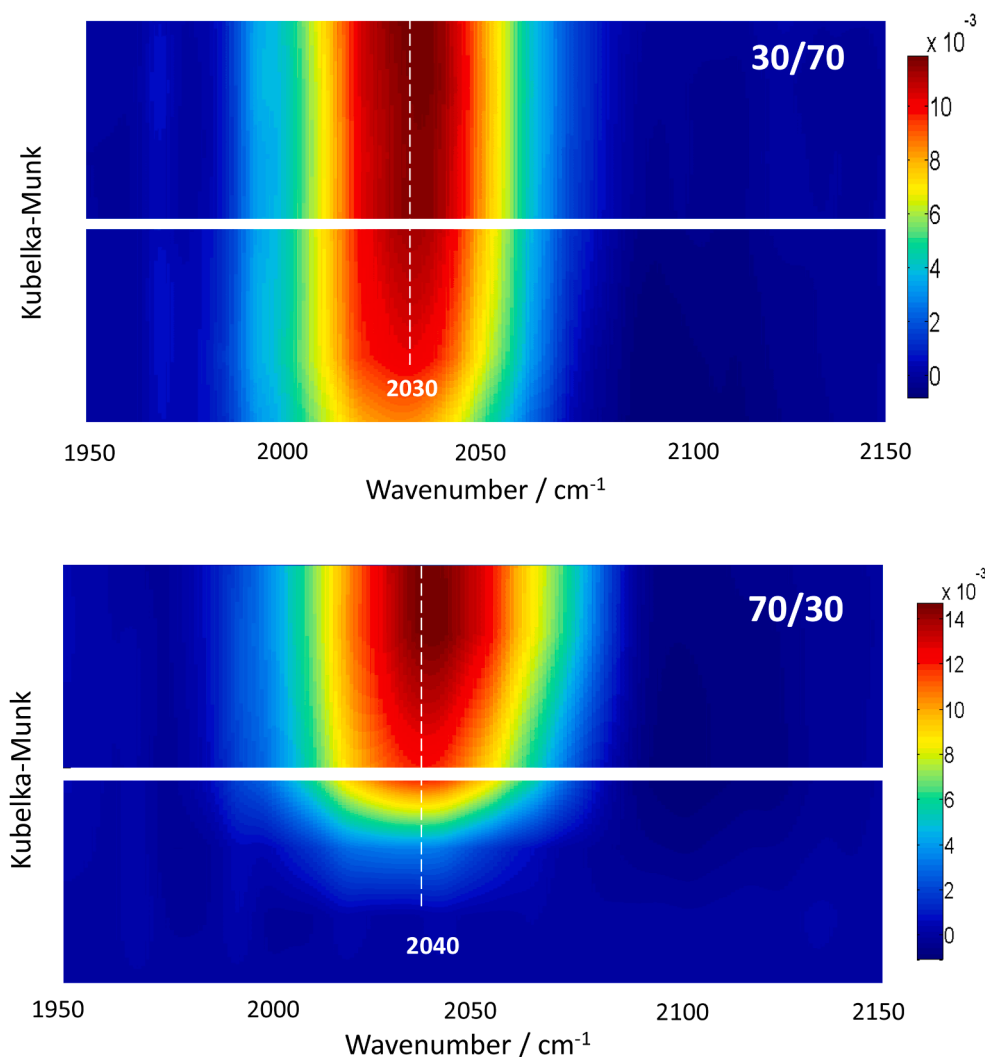


Fig. 7. Infrared spectra obtained for the Z-S sample under methanol lean / rich reaction mixtures. For each experiment, data are obtained under dark (*bottom panel*) and illumination (*upper panel*) conditions are presented. Spectral range: 1950–2150 cm^{-1} .

mixtures and only the asymmetry of the broad envelope of the carbonyl region points out its (their) presence for rich mixtures. All contributions detected in Figs. 7 and 9 can be ascribed to ontop CO absorption over Pt surfaces [12,17,55]. The different balance between sigma/pi interaction (s) with the metal could be responsible of the frequency differences and this be turn can be ascribed to differences in the local environment of the Pt atoms. The lower the wavenumber the lower the (Pt-Pt) coordination number of the Pt atom bonded to the CO molecule [59,60]. Due to the absence of carbon monoxide signals from ethylene glycol:water mixtures (Fig. S5), CO comes out from the disproportion reactions of C1 aldehydes and acid species as presented in Fig. 1. As CO is not detected as a liquid or gas phase product of the reaction for any sample or reaction condition, the analysis of the CO production and evolution at the catalyst surface under reaction conditions is relevant to interpret the production of carbon dioxide through a water gas shift reaction and, as mentioned, the corresponding contribution to the overall performance of the alkoxy-related species in hydrogen production.

Carbon monoxide can act as a poison of noble metal reactive sites or can be eliminated through the water gas shift reaction. More precisely, the infrared study (Fig. 9A–C) shows that the overall carbonyl intensity correlates qualitatively with the rate of carbon dioxide formation (Fig. 9D). Moreover, under illumination it can be shown that the elimination of CO from the Pt surface takes place specifically for the higher wavenumber contribution ascribable to the more unsaturated surface Pt

sites [59,60]. This may be a consequence of a strong location of charge at specific sites of the Pt particles under illumination. The combined presence of the oxide and sulfide semiconductors near Pt nanoparticles favors the electron transfer phenomenon taking place under illumination and appears directly translated into a boost of carbon dioxide production through an enhanced CO activation. Note, on the other hand, that the water gas shift only takes place for methanol lean mixtures and in absence of surface decoration by the sulfide, being essentially blocked in all cases when using methanol rich mixtures. The significance of such boost can be derived for a comparison of the results of the fraction of hydrogen produced from alkoxy/carbon-centered routes (Fig. 8D) and CO_2 formation rate (Fig. 9D) for lean and rich mixtures of the sulfide-free samples (T and Z). The comparison provides evidence that, for the sample displaying a huge production of carbon dioxide, the Z reference sample, the water gas shift reaction contributes significantly to the production of hydrogen from the alkoxy route. This is apparently slightly less significant for the T reference and, to a higher degree, for the sulfide-containing samples under both methanol lean and rich mixtures.

In sum, as sketched in Fig. 10, the study was able to show that an efficient way to promote hydrogen photo-production is the exploitation of the carbon-centered route with concomitant formation of C2/C3 products. This route displays essentially a limited contribution for the bare Pt-TiO₂ system. Yet it grows, as expected, with the methanol content of the reaction mixture. Zr doping promotes the alkoxy route,

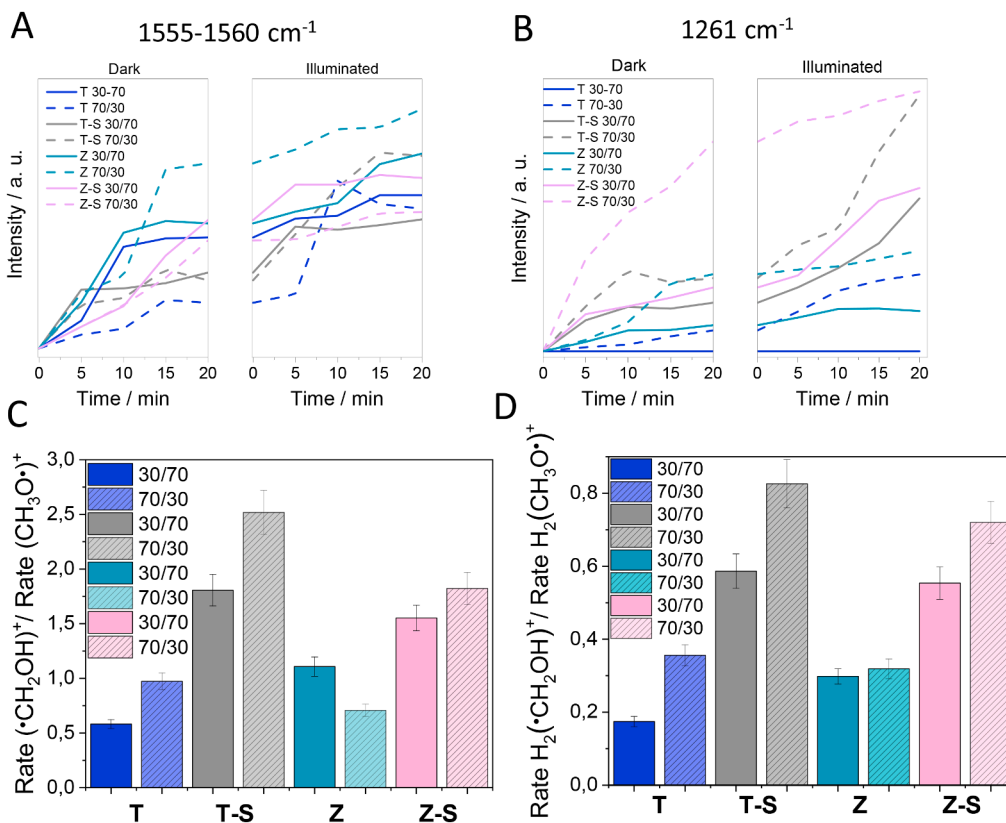


Fig. 8. (A) Intensity of formate IR signal vs. time under dark and illuminated conditions. (B) Intensity of ethylene glycol IR signal vs. time under dark and illuminated conditions. (C) Ratio of rates corresponding to products formed from carbon-centered vs. alkoxy type radicals. Expressed in carbon molar basis. (D) Ratio of rates corresponding to products formed from carbon-centered vs. alkoxy type radicals. Expressed in hydrogen (H₂) molar basis.

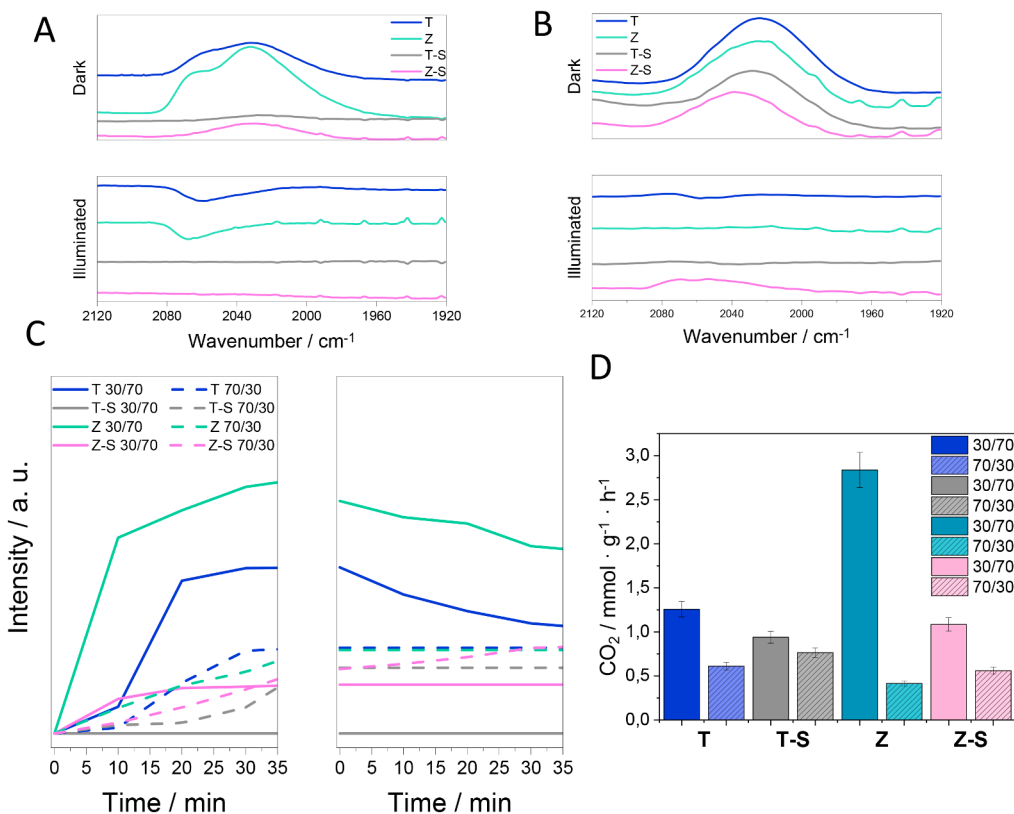


Fig. 9. (A) Infrared spectra for the samples in the carbonyl region under a 30/70 methanol lean reaction mixture. The plots include the last spectra obtained under dark and illuminated conditions. Spectra under illumination conditions correspond to difference spectra taken the one shown at dark conditions as background. (B) Infrared spectra for the samples in the carbonyl region under a 70/30 methanol rich reaction mixture. The plots include the last spectra obtained under dark and illuminated conditions. Spectra under illumination conditions correspond to difference spectra taken the one shown at dark conditions as background. (C) Intensity of the overall carbonyl region as a function of time under dark and illuminated conditions. (D) Carbon dioxide production rate for the different samples under lean and methanol rich mixtures.

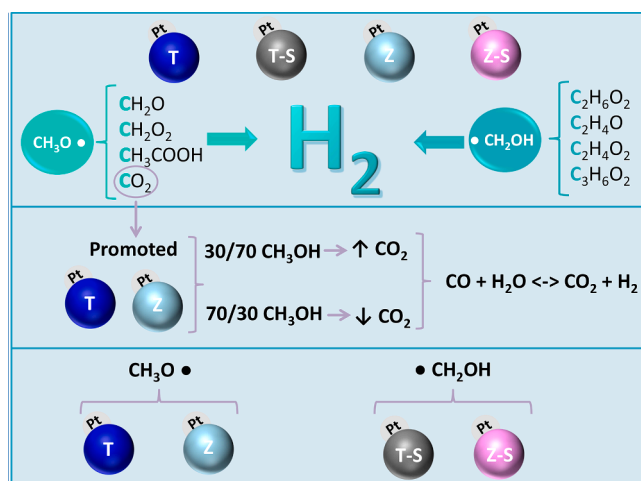


Fig. 10. Schematic representation of the hydrogen photoproduction key steps and products promoted by Zr doping and surface decoration by tin sulfide under lean and methanol rich mixtures.

dominant for the bare Pt-TiO₂ system, with strong influence in the water gas shift reaction under lean conditions. The tin sulfide presence promotes significantly the carbon-centered route and alters the alkoxy-route mainly by blocking the water gas shift reaction (Figs. 8 and 9). The co-existence of Zr doping and surface decoration by tin sulfide species triggers positive effects, particularly important for methanol lean mixtures. Although the co-presence limits the effects of Zr on the alkoxy route through the water gas shift reaction, an overall enhancement appears based on the beneficial effect than the joint doping/surface decoration makes on the both routes in the whole methanol:water mixture range. Such effects do not alter significantly the relative balance between alkoxy and carbon-centered routes achieved in the T-S reference sample (Fig. 9D). This is likely due a direct effect of the strong diminishing of the charge recombination, as demonstrated by the PL study presented in Fig. S7. The figure shows that presence of Pt decreases significantly the intensity of the signal, a (well-known) fact indicating the beneficial effect of doing/surface decoration on charge recombination taking place on the excited charge at the semiconductor [61]. This occurs via the formation of a Schottky barrier between the metal and the semiconductor and leads to the decrease of charge recombination, affecting the lifetime of the charge carrier species [18,62]. The doping with Zr, the surface decoration by thin sulfide and, particularly, the combination of these two actions further decrease photoluminescence intensity, demonstrating the rather efficient effect than the two actions (doping/surface decoration) exerted in charge recombination and, thus, the increasing quantity of charge carrier species reaching the surface of the material and participating in the chemical reaction.

4. Conclusions

Hydrogen photo-production over the Pt-TiO₂ system is shown here significantly promoted by the joint effect of anatase doping by zirconium and surface decoration by a tin sulfide phase (Z-S sample). The Z-S sample and corresponding reference systems (T, Z, T-S) display strong similarities in physico-chemical parameters, allowing a facile comparison to interpret their catalytic properties. Notably, they show essentially similar BET surface area, band gap energy, metal particle size distribution, anatase and tin sulfide structural and morphological properties and the same substitutional doping process by Zr when such cation is present. As measured quantitatively using the quantum efficiency observable, the activity is boosted 7.3/3.2 times, reaching values of 16.1/12.8 %, for methanol lean/rich mixtures. To interpret such huge quantum efficiency values and promoting effect, sited among the highest reported

in the literature to date, this contribution analyzed carefully the reaction mechanism and the key implication(s) in the generation of hydrogen.

For titania-based catalysts, for first time, an *in-situ* and quantitative infrared study of the system allowed to demonstrate the (co-)existence and significance of the alkoxy and the carbon-centered pathway(s) for methanol evolution under reaction conditions. The study shows that Zr doping (Z reference sample) alters the alkoxy route of the titania-based catalyst (T) with particular positive effect on the water gas shift step under methanol lean mixtures. The surface decoration with tin - sulfide (T-S sample) affects negatively the water gas shift but promoted the carbon-centered route, with notable consequences in the quantum efficiency of the process. The co-existence of doping and surface decoration (Z-S sample) makes no harm to any route, although alters the alkoxy route in a way already observed for the T-S sample and promotes moderately the carbon-centered radical route with respect to the T-S samples and, to a higher degree, with respect to the T and Z samples. Important to stress is that these positive effects take place both for methanol lean and rich mixtures and thus appear as a general result. Note also that mechanistic modifications are observed together with an important increase of the activity as measured by the true quantum efficiency. Therefore, the study was able to demonstrate that a combination of charge handling (lowering recombination) and mechanistic effects provides a route to effectively combine doping and surface decoration, reaching materials with a rather high quantum efficiency for the whole range of methanol lean/rich mixtures.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

Authors acknowledge the financial support through grant PID2019-105490RB-C31 funded by MCIN/AEI/ 10.13039/501100011033 and, as appropriate, by “ERDF A way of making Europe”, by the “European Union” G.C. acknowledges the financial support from the EU FEDER and Junta de Andalucía under I + D + i Project P20-00156. I.B.-N. would like to thank for the grant BES-2017-080069 funded by MCIN/AEI/ 10.13039/501100011033 and, as appropriate, by “ESF Investing in your future”. M.F.G. is fully indebted to Prof. F. Fernández-Martín for general discussions.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136333>.

References

- [1] E.C. Okonkwo, M. Al-Breiki, Y. Bicer, T. Al-Ansari, Sustainable hydrogen roadmap: A holistic review and decision-making methodology for production, utilisation and exportation using Qatar as a case study, *Int. J. Hydrogen Energy* 46 (2021) 35525–35549, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.08.111>.
- [2] T. Vezirolu, F. Barbir, Hydrogen: the wonder fuel, *Int. J. Hydrogen Energy* 17 (1992) 391–404, [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(92\)90183-W](https://doi.org/10.1016/0360-3199(92)90183-W).
- [3] Y. Zhao, Y. Li, L. Sun, Recent advances in photocatalytic decomposition of water and pollutants for sustainable application, *Chemosphere* 276 (2021), 130201, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130201>.
- [4] X. Chen, S. Shen, L. Guo, S.S. Mao, Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6503–6570, <https://doi.org/10.1021/cr1001645>.
- [5] H.H. Do, D.L.T. Nguyen, X.C. Nguyen, T.-H. Le, T.P. Nguyen, Q.T. Trinh, S.H. Ahn, D.-V.-N. Vo, S.Y. Kim, Q. Van Le, Recent progress in TiO₂-based photocatalysts for hydrogen evolution reaction: A review, *Arab. J. Chem.* 13 (2020) 3653–3671, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2019.12.012>.
- [6] V. Kumaravel, S. Mathew, J. Bartlett, S.C. Pillai, Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO₂: A review of recent advances, *Appl. Catal. B Environ.* 244 (2019) 1021–1064, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.080>.

- [7] N. Fajrina, M. Tahir, A critical review in strategies to improve photocatalytic water splitting towards hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2019) 540–577, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.200>.
- [8] D. Rodríguez-Padrón, A.M. Balu, A.A. Romero, R. Luque, Biomass valorization: Catalytic approaches using benign-by-design nanomaterials, in: 2021: pp. 27–58. <https://doi.org/10.1016/bs.adioch.2020.12.003>.
- [9] J.F. Guayaquil-Sosa, B. Serrano-Rosales, P.J. Valadés-Pelayo, H. de Lasa, Photocatalytic hydrogen production using mesoporous TiO₂ doped with Pt, *Appl. Catal. B Environ.* 211 (2017) 337–348, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.04.029>.
- [10] O. Fontelles-Carceller, M.J. Muñoz-Batista, E. Rodríguez-Castellón, J.C. Conesa, M. Fernández-García, A. Kubacka, Measuring and interpreting quantum efficiency for hydrogen photo-production using Pt-titania catalysts, *J. Catal.* 347 (2017) 157–169, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.01.012>.
- [11] M. Imizcoz, A.V. Puga, Assessment of Photocatalytic Hydrogen Production from Biomass or Wastewaters Depending on the Metal Co-Catalyst and Its Deposition Method on TiO₂, *Catalysts* 9 (2019) 584, <https://doi.org/10.3390/catal9070584>.
- [12] U. Caudillo-Flores, M.J. Muñoz-Batista, M. Fernández-García, A. Kubacka, Bimetallic Pt-Pd co-catalyst Nb-doped TiO₂ materials for H₂ photo-production under UV and Visible light illumination, *Appl. Catal. B Environ.* 238 (2018) 533–545, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.07.047>.
- [13] A. Kumar, P. Choudhary, A. Kumar, P.H.C. Camargo, V. Krishnan, Recent Advances in Plasmonic Photocatalysis Based on TiO₂ and Noble Metal Nanoparticles for Energy Conversion, Environmental Remediation, and Organic Synthesis, *Small* 18 (1) (2022) 2101638.
- [14] H. Huang, Z.M. Sheng, R.L. Niu, C.M. Li, S. Han, Light-induced synthesis of platinum/titania nanocapsules as an efficient, photosensitive and stable electrocatalyst, *Catal. Sci. Technol.* 11 (2021) 1323–1329, <https://doi.org/10.1039/D0CY02016H>.
- [15] N. Xiao, S. Li, X. Li, L. Ge, Y. Gao, N. Li, The roles and mechanism of cocatalysts in photocatalytic water splitting to produce hydrogen, *Chinese J. Catal.* 41 (2020) 642–671, [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63469-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63469-8).
- [16] L. Ji, D. Spanu, N. Denisov, S. Recchia, P. Schmuki, M. Altomare, A Dewetted-Dealloyed Nanoporous Pt Co-Catalyst Formed on TiO₂ Nanotube Arrays Leads to Strongly Enhanced Photocatalytic H₂ Production, *Chem. – An Asian J.* 15 (2020) 301–309, <https://doi.org/10.1002/asia.201901545>.
- [17] G.L. Chiarello, D. Ferri, E. Selli, Effect of the CH₃OH/H₂O ratio on the mechanism of the gas-phase photocatalytic reforming of methanol on noble metal-modified TiO₂, *J. Catal.* 280 (2011) 168–177, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.03.013>.
- [18] O. Fontelles-Carceller, M.J. Muñoz-Batista, J.C. Conesa, M. Fernández-García, A. Kubacka, UV and visible hydrogen photo-production using Pt promoted Nb-doped TiO₂ photo-catalysts: Interpreting quantum efficiency, *Appl. Catal. B Environ.* 216 (2017), <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.022>.
- [19] W.-T. Chen, Y. Dong, P. Yadav, R.D. Aughterson, D. Sun-Waterhouse, G.L. N. Waterhouse, Effect of alcohol sacrificial agent on the performance of Cu/TiO₂ photocatalysts for UV-driven hydrogen production, *Appl. Catal. A Gen.* 602 (2020), 117703, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117703>.
- [20] W. Ouyang, M.J. Muñoz-Batista, A. Kubacka, R. Luque, M. Fernández-García, Enhancing photocatalytic performance of TiO₂ in H₂ evolution via Ru co-catalyst deposition, *Appl. Catal. B Environ.* 238 (2018) 434–443, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.07.046>.
- [21] F. Platero, A. López-Martín, A. Caballero, G. Colón, Mechanistic Considerations on the H₂ Production by Methanol Thermal-assisted Photocatalytic Reforming over Cu/TiO₂ Catalyst, *ChemCatChem* 13 (2021) 3878–3888, <https://doi.org/10.1002/cctc.202100680>.
- [22] H. Zhang, S. Xie, J. Hu, X. Wu, Q. Zhang, J. Cheng, Y. Wang, C-H activations of methanol and ethanol and C–C couplings into diols by zinc-indium-sulfide under visible light, *Chem. Commun.* 56 (2020) 1776–1779, <https://doi.org/10.1039/C9CC09205F>.
- [23] S. Xie, Z. Shen, J. Deng, P. Guo, Q. Zhang, H. Zhang, C. Ma, Z. Jiang, J. Cheng, D. Deng, Y. Wang, Visible light-driven C–H activation and C–C coupling of methanol into ethylene glycol, *Nat. Commun.* 9 (2018) 1181, <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03543-y>.
- [24] T.F. Berto, K.E. Sanwald, W. Eisenreich, O.Y. Gutiérrez, J.A. Lercher, Photoreforming of ethylene glycol over Rh/TiO₂ and Rh/GaN:ZnO, *J. Catal.* 338 (2016) 68–81, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.02.021>.
- [25] V. Kumaravel, M. Imam, A. Badreldin, R. Chava, J. Do, M. Kang, A. Abdel-Wahab, Photocatalytic Hydrogen Production: Role of Sacrificial Reagents on the Activity of Oxide, Carbon, and Sulfide Catalysts, *Catalysts* 9 (2019) 276, <https://doi.org/10.3390/catal9030276>.
- [26] Z. Lv, X. Cheng, B. Liu, Z. Guo, M. Jin, C. Zhang, Enhanced photoredox water splitting of Sb–N donor–acceptor pairs in TiO₂, *Inorg. Chem. Front.* 6 (2019) 2404–2411, <https://doi.org/10.1039/C9QI00511K>.
- [27] I. Barba-Nieto, U. Caudillo-Flores, M.N. Gómez-Cerezo, A. Kubacka, M. Fernández-García, Boosting Pt/TiO₂ hydrogen photoproduction through Zr doping of the anatase structure: A spectroscopic and mechanistic study, *Chem. Eng. J.* 398 (2020), 125665, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125665>.
- [28] A.C. Sola, M. Broch Gösser, P. Ramírez de la Piscina, N. Homs, Promoter effect of Ga in Pt/Ga-TiO₂ catalysts for the photo-production of H₂ from aqueous solutions of ethanol, *Catal. Today* 287 (2017) 85–90, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.043>.
- [29] D. Spanu, S. Recchia, S. Mohajernia, P. Schmuki, M. Altomare, Site-selective Pt dewetting on WO₃-coated TiO₂ nanotube arrays: An electron transfer cascade-based H₂ evolution photocatalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 237 (2018) 198–205, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.061>.
- [30] A. Meng, L. Zhang, B. Cheng, J. Yu, Dual Cocatalysts in TiO₂ Photocatalysis, *Adv. Mater.* (2019) 1807660, <https://doi.org/10.1002/adma.201807660>.
- [31] I. Barba-Nieto, K.C. Christoforidis, M. Fernández-García, A. Kubacka, Promoting H₂ photoproduction of TiO₂-based materials by surface decoration with Pt nanoparticles and SnS₂ nanoplatelets, *Appl. Catal. B Environ.* 277 (2020), 119246, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119246>.
- [32] M. Antoniadou, V.M. Daskalaki, N. Balis, D.I. Kondarides, C. Kordulis, P. Lianos, Photocatalysis and photoelectrocatalysis using (CdS-ZnS)/TiO₂ combined photocatalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 107 (2011) 188–196, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.07.013>.
- [33] C. Zhang, Y. Zhou, Y. Zhang, S. Zhao, J. Fang, X. Sheng, In situ doping of Pt active sites via Sn in double-shelled TiO₂ hollow nanospheres with enhanced photocatalytic H₂ production efficiency, *New J. Chem.* 41 (2017) 11089–11096, <https://doi.org/10.1039/C7NJ02435E>.
- [34] B. Li, B. Zhang, Y. Zhang, M. Zhang, W. Huang, C. Yu, J. Sun, J. Feng, S. Dong, J. Sun, Porous g-C₃N₄/TiO₂ S-scheme heterojunction photocatalyst for visible-light driven H₂-production and simultaneous wastewater purification, *Int. J. Hydrogen Energy* 46 (2021) 32413–32424, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.090>.
- [35] S. Shanmugaratnam, B. Selvaratnam, A. Baride, R. Koodali, P. Ravirajan, D. Veluthapillai, Y. Shivatharsiny, SnS₂/TiO₂ Nanocomposites for Hydrogen Production and Photodegradation under Extended Solar Irradiation, *Catalysts* 11 (2021) 589, <https://doi.org/10.3390/catal11050589>.
- [36] A. Kubacka, U. Caudillo-Flores, I. Barba-Nieto, M. Fernández-García, Towards full-spectrum photocatalysis: Successful approaches and materials, *Appl. Catal. A Gen.* 610 (2021), 117966, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117966>.
- [37] M. Tasbihi, M. Schwarze, M. Edelmännová, C. Spöri, P. Strasser, R. Schomäcker, Photocatalytic reduction of CO₂ to hydrocarbons by using photodeposited Pt nanoparticles on carbon-doped titania, *Catal. Today* 328 (2019) 8–14, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.011>.
- [38] K.K. Mandari, N. Son, M. Kang, Synergistic effects of Tin sulfide Nitrogen-doped titania Nanobelt-Modified graphitic carbon nitride nanosheets with outstanding photocatalytic activity, *J. Colloid Interface Sci.* 606 (2022) 1767–1778, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.08.120>.
- [39] G.K. Williamson, W.H. Hall, X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram, *Acta Metall.* 1 (1953) 22–31, [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6).
- [40] P. Kubelka, New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. Part I, *J. Opt. Soc. Am.* 38 (1948) 448–457, <https://doi.org/10.1364/JOSA.38.000448>.
- [41] D.A. Shirley, High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold, *Phys. Rev. B* 5 (1972) 4709–4714, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709>.
- [42] G.E.P. Box, D.W. Behnken, Some New Three Level Designs for the Study of Quantitative Variables, *Technometrics* 2 (1960) 455–475, <https://doi.org/10.1080/00401706.1960.10489912>.
- [43] S.E. Braslavsky, A.M. Braun, A.E. Cassano, A.V. Emeline, M.I. Litter, L. Palmisano, V.N. Parmon, N. Serpone, Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC recommendations 2011), *Pure Appl. Chem.* 83 (2011) (2011) 931–1014, <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-09-09-36>.
- [44] A. Kubacka, G. Colón, M. Fernández-García, Cationic (V, Mo, Nb, W) doping of TiO₂-anatase: A real alternative for visible light-driven photocatalysts, *Catal. Today* 143 (2009) 286–292, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.09.028>.
- [45] A. Iwaszuk, M. Nolan, Electronic Structure and Reactivity of Ce- and Zr-Doped TiO₂: Assessing the Reliability of Density Functional Theory Approaches, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 12995–13007, <https://doi.org/10.1021/jp203112p>.
- [46] C.D. Wagner, G.E. Muilenberg, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Data for Use in X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer (1979).
- [47] A.S. Karakoti, J.E.S. King, A. Vincent, S. Seal, Synthesis dependent core level binding energy shift in the oxidation state of platinum coated on ceria–titania and its effect on catalytic decomposition of methanol, *Appl. Catal. A Gen.* 388 (2010) 262–271, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.08.060>.
- [48] Y.C. Zhang, L. Yao, G. Zhang, D.D. Dionysiou, J. Li, X. Du, One-step hydrothermal synthesis of high-performance visible-light-driven SnS₂/SnO₂ nanoheterojunction photocatalyst for the reduction of aqueous Cr(VI), *Appl. Catal. B Environ.* 144 (2014) 730–738, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.08.006>.
- [49] K.C. Christoforidis, A. Sengle, V. Keller, N. Keller, Single-Step Synthesis of SnS₂ Nanosheet-Decorated TiO₂ Anatase Nanofibers as Efficient Photocatalysts for the Degradation of Gas-Phase Diethylsulfide, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 19324–19334, <https://doi.org/10.1021/acsmi.5b05370>.
- [50] M.J. Muñoz-Batista, M.M. Ballari, A. Kubacka, O.M. Alfano, M. Fernández-García, Braiding kinetics and spectroscopy in photo-catalysis: the spectro-kinetic approach, *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019) 637–682, <https://doi.org/10.1039/C8CS00108A>.
- [51] M. Ismael, Latest progress on the key operating parameters affecting the photocatalytic activity of TiO₂-based photocatalysts for hydrogen fuel production: A comprehensive review, *Fuel* 303 (2021), 121207, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121207>.
- [52] M.R. Karimi Estahbanati, A. Babin, M. Feilzadeh, Z. Nayernia, N. Mahinpey, M. C. Iliuta, Photocatalytic conversion of alcohols to hydrogen and carbon-containing products: A cleaner alcohol valorization approach, *J. Clean. Prod.* 318 (2021), 128546, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128546>.
- [53] S. Najafshirvani, K. Friedel Ortega, M. Douthwaite, S. Pattison, G.J. Hutchings, C. J. Bondue, K. Tschulik, D. Waffel, B. Peng, M. Deitermann, G.W. Busser, M. Muhler, M. Behrens, A Perspective on Heterogeneous Catalysts for the Selective Oxidation of Alcohols, *Chem. – A Eur. J.* 27 (68) (2021) 16809–16833.

- [54] A. Yamakata, T. Ishibashi, H. Onishi, Electron- and Hole-Capture Reactions on Pt/TiO₂ Photocatalyst Exposed to Methanol Vapor Studied with Time-Resolved Infrared Absorption Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 9122–9125, <https://doi.org/10.1021/jp025993x>.
- [55] G. Halasi, G. Schubert, F. Solymosi, Comparative study on the photocatalytic decomposition of methanol on TiO₂ modified by N and promoted by metals, *J. Catal.* 294 (2012) 199–206, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.07.020>.
- [56] M.J. Muñoz-Batista, U. Caudillo-Flores, F. Ung-Medina, M.a. del Carmen Chávez-Parga, J.A. Cortés, A. Kubacka, M. Fernández-García, Gas phase 2-propanol degradation using titania photocatalysts: Study of the quantum efficiency, *Appl. Catal. B Environ.* 201 (2017) 400–410.
- [57] X. Liu, C. Bao, Z. Zhu, H. Zheng, C. Song, Q. Xu, Thermo-photo synergic effect on methanol steam reforming over mesoporous Cu/TiO₂-CeO₂ catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy* 46 (2021) 26741–26756, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.157>.
- [58] C.A. Walenta, C. Courtois, S.L. Kollmannsberger, M. Eder, M. Tschurl, U. Heiz, Surface Species in Photocatalytic Methanol Reforming on Pt/TiO₂ (110): Learning from Surface Science Experiments for Catalytically Relevant Conditions, *ACS Catal.* 10 (2020) 4080–4091, <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00260>.
- [59] C. Lentz, S.P. Jand, J. Melke, C. Roth, P. Kaghazchi, DRIFTS study of CO adsorption on Pt nanoparticles supported by DFT calculations, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 426 (2017) 1–9, <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.10.002>.
- [60] F. Calle-Vallejo, J.I. Martínez, J.M. García-Lastra, P. Sautet, D. Loffreda, Fast Prediction of Adsorption Properties for Platinum Nanocatalysts with Generalized Coordination Numbers, *Angew. Chemie Int. Ed.* 53 (2014) 8316–8319, <https://doi.org/10.1002/anie.201402958>.
- [61] C.C. Mercado, Z. Seeley, A. Bandyopadhyay, Z. Bose, J.L. McHale, Photoluminescence of Dense Nanocrystalline Titanium Dioxide Thin Films: Effect of Doping and Thickness and Relation to Gas Sensing, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3 (2011) 2281–2288, <https://doi.org/10.1021/am2006433>.
- [62] A. Kubacka, M. Fernández-García, G. Colón, Advanced Nanoarchitectures for Solar Photocatalytic Applications, *Chem. Rev.* 112 (2012) 1555–1614, <https://doi.org/10.1021/cr100454n>.

Chemical Engineering Journal

Supporting Information

Shepherding Reaction Intermediates to Optimize H₂ Yield using Composite-Doped TiO₂-based Photocatalysts

Irene Barba-Nieto,^{1,2} Gerardo Colón,³ Marcos Fernández-García,^{1,} Anna Kubacka,^{1,*}*

¹ Instituto de Catálisis y Petroleoquímica. CSIC. C/ Marie Curie, 2. 28049 Madrid, Spain.

² Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 28040, Spain.

³ Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. Centro Mixto CSIC-Universidad de Sevilla. C/ Américo Vespucio, 49. 41092 Sevilla, Spain.

Nomenclature

\underline{x} : position vector (cm)

x : x coordinate (cm)

y : y coordinate (cm)

z : z coordinate (cm)

r : radial coordinate (cm)

$e^{a,v}$: local volumetric rate of photon absorption (Einstein $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$)

I : specific radiation intensity (Einstein $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1} \text{sr}^{-1}$)

P : emission power (W)

V : Volume (cm^3)

W : weight (dimensionless)

g : asymmetry factor of the Henyey–Greentien's phase function (dimensionless)

p : phase function (dimensionless)

Greek Letters

λ : wavelength (nm)

β^* : specific extinction coefficient ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$)

κ^* : specific absorption coefficient (cm^{-1})

σ^* : specific scattering coefficient (cm^{-1})

μ : direction cosine (dimensionless)

η : direction cosine (dimensionless)

Ω : Solid angle (sr)

$\underline{\Omega}$: unit vector in the direction of radiation propagation

Θ : spherical coordinate (rad)

φ : spherical coordinate (rad)

β : volumetric extinction coefficient (cm^{-1})

κ : volumetric absorption coefficient (cm^{-1})

σ : volumetric scattering coefficient (cm^{-1})

ν : effective area for angular fluxes (cm^2)

Subscripts

λ : denotes wavelength dependence

m : demotes m position in a mesh

Special Symbols

*: denotes vector

$\langle * \rangle$: average value over a defined space

Reactor Set-up and Quantum Efficiency calculation

Catalytic observables

The average volumetric rate of photon absorption was obtained by solving the Radiative Transfer Equation (RTE) in our reaction system (see Figure S1 for a schematic representation of our system). The RTE can be expressed as Equation S1 assuming; (i) the emission radiation is negligible and (ii) steady state condition during the photocatalytic processes (1).

$$\frac{dI_{\lambda,\underline{\Omega}}(\underline{x})}{ds} = -\kappa_{\lambda}I_{\lambda,\underline{\Omega}}(\underline{x}) - \sigma_{\lambda}I_{\lambda,\underline{\Omega}}(\underline{x}) + \frac{\sigma_{\lambda}}{4\pi} \int_{\Omega'=4\pi} p(\underline{\Omega}' \rightarrow \underline{\Omega}) I_{\lambda,\underline{\Omega}'} d\underline{\Omega}' \quad S1$$

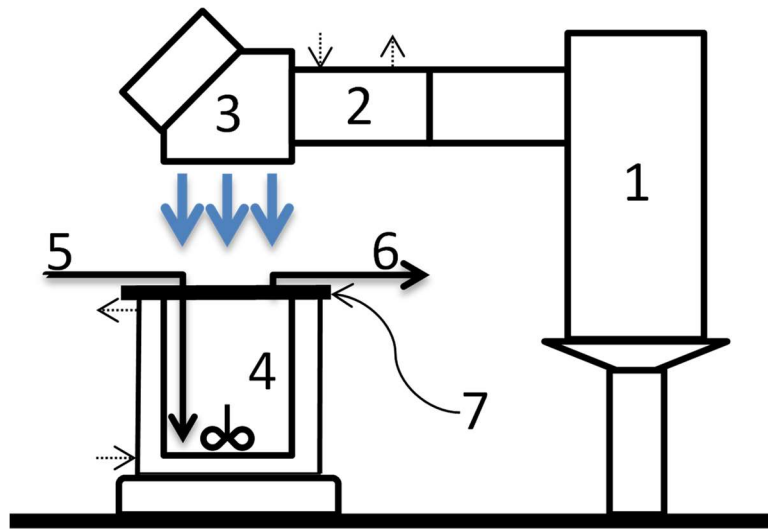


Figure S1. Schematic representation of the experimental photoreactor setup. (1) Hg lamp, (2) Water filter, (3) dichroic filter (280-400 nm), (4) Methanol-Water/catalyst suspension, (5) Argon carrier inlet, (6) Argon carrier and gas products outlet, and (7) neutral filter. Dotted arrows indicate inlet and outlet cooling water.

To solve equation S1, it is necessary to determine, first, the optical properties of the photocatalysts suspensions. This is; (i) the spectral absorption coefficient (κ_{λ}), the spectral scattering coefficient (σ_{λ}), and the scattering phase ($p(\underline{\Omega}' \rightarrow \underline{\Omega})$). Here, and according with previous studies in similar TiO₂-based catalysts (1), the Henyey and Greenstein phase function (Equation S2) was adopted to calculate the scattering phase function (2).

$$p(\underline{\Omega}' \rightarrow \underline{\Omega}) = \frac{1-g_{\lambda}^2}{(1+g_{\lambda}^2-2g_{\lambda}u_0)^{3/2}} \quad S2$$

Where g_λ is the so-called asymmetry factor and u_0 is the director cosine between incoming and outgoing light.

The optical properties were obtained by solving the RTE (which consider radiation absorption and scattering effect by the catalyst) using the discrete ordinate method (DOM) in a rectangular spectrophotometer cell in combination with a nonlinear, multiparameter regression procedure (lsqnonlin, Algorithm: Trust-Region-Reflective Optimization). Before that, the extinction coefficients (β^*) were obtained by applying a standard linear regression to the plots of β_λ versus catalyst concentration C . Besides, considering that the cell can be represented as an infinite plane parallel medium with azimuthal symmetry, a one-dimensional, one-directional radiation transport model can be used to solve the RTE (Figure S2A).

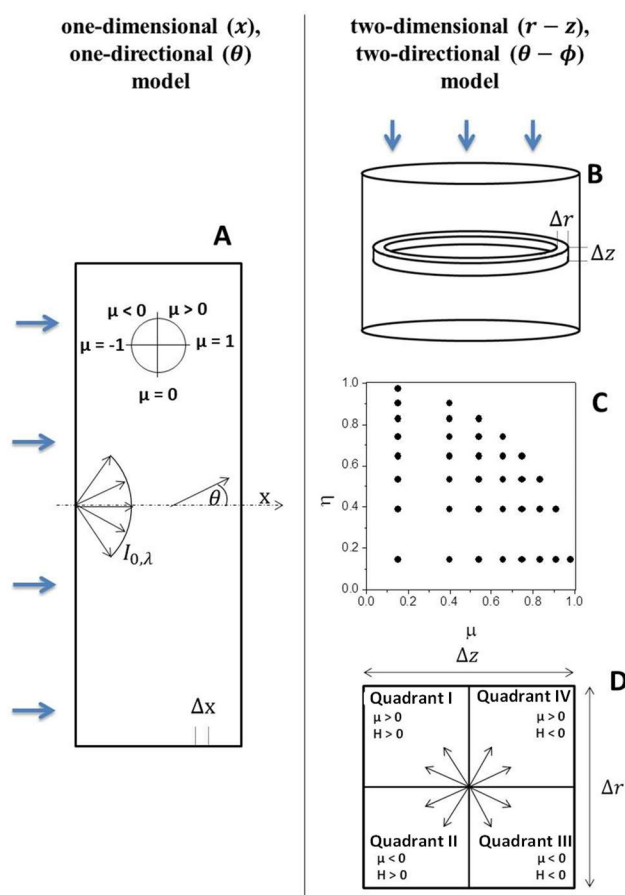


Figure S2. Schematic representation for the one-dimensional, one-directional radiation Model used for the spectrophotometer cell (A) and two-dimensional, two-directional radiation Model used for the photoreactor (B-D). (B) Representation of the r and z spatial mesh discretization of the photoreactor, (C) Directional mesh for the Quadrant I

and (D) representation of quadrants of directions as a function of the direction cosines (μ, η) respect to r and z axis in a cross section of the spatial cell.

Figure S2A thus shows a schematic representation of the spectrophotometer cell and the corresponding RTE solution scheme where the light intensity is calculated at each point of the cell one-dimensional (x variable) as a function of an angular-related variable ($\mu = \cos(\theta)$). The fitting procedure renders the values of ω_λ (the so-called albedo defined in equation S3) and g_λ (equation S2) parameters that minimize the differences between model predictions and experimental data of diffuse transmittance and reflectance measurements at the spectrophotometric cell for a set of catalyst concentrations, C , and in the wavelength range of the light source (3). Then, the volumetric scattering and absorption coefficients can be obtained as following:

$$\sigma_\lambda = \beta_\lambda * \omega_\lambda \quad \text{S3}$$

$$\kappa_\lambda = \beta_\lambda - \omega_\lambda \quad \text{S4}$$

Once the optical properties of the catalyst(s) have been established, the evaluation of the radiation field inside the photoreactor can be carried out. The DOM tool was used to transform the integro-differential equation S1 into a system of algebraic equations that can be solved numerically. Our reactor configuration requires the use of a cylindrical two-dimensional ($r - z$ variables), two-directional ($\theta - \phi$ variables) model of the photoreactor radiation field (Figure S2B-C). The net radiation intensity at each $r - z$ point of the reactor is now represented using a discretized spatial mesh having two angular-related coordinates $\mu = \cos(\theta)$; $\eta = \cos(\phi)$. Fig. S2C displays μ ; η unitary, basal projection(s) in a quadrant of the space around a $r - z$ point calculated using the so-called S_{16} method (4). The calculation of the intensity at each point of the reactor require to divide the space in 4 quadrants as depicted in Figure S2D and the measurement of the incident light intensity at the boundary (liquid surface) using actinometry (4). According to the Duderstadt and Martin recommendation (5), and following the numerical procedure scheme detailed by previous authors (4), the finite difference (DOM) was derived directly from the radiation balance for each mesh cell (Figure S2D).

Using the DOM approach the central intensity at each cell ($I_m^{i,j}$) can be calculated from the previous ones starting from the appropriate boundary values ($I_m^{1\pm 1/2,j}$; $I_m^{i,j\pm 1/2}$) as well as one “auxiliary” one coming from the directional mesh ($I_{m-1/2}^{i,j}$) as:

$$I_m^{i,j} = |\mu_m|(A_{i+1/2,j} - A_{i-1/2,j})D^{-1}I_m^{1\pm 1/2,j} + 2|\eta_m|B_{i,j}D^{-1}I_m^{i,j\pm 1/2} + (A_{i+1/2,j} - A_{i-1/2,j}) \cdot (v_{m+1/2} + v_{m-1/2})D^{-1}W_m^{-1}I_{m-1/2}^{i,j} + \frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \sum_{n=1}^M I_n^{i,j} P_{nm} W_n V_{i,j} D^{-1} \quad S5$$

Where

$$D = |\mu_m|(A_{i+1/2,j} - A_{i-1/2,j}) + 2|\eta_m|B_{i,j} + (A_{i+1/2,j} - A_{i-1/2,j}) \cdot (v_{m+1/2} + v_{m-1/2})W_m^{-1} + \kappa_\lambda V_{i,j} + \sigma_\lambda V_{i,j} \quad S6$$

$$A_{i+1/2,j} = 2\pi r_{i+1/2} \Delta z_j \quad S7$$

$$B_{i,j+1/2} = 2\pi \left(\frac{r_{i+1/2} + r_{i-1/2}}{2} \right) \Delta r_i \quad S8$$

$$V_{i,j} = 2\pi \left(\frac{r_{i+1/2} + r_{i-1/2}}{2} \right) \Delta z_j \Delta r_i \quad S9$$

The computational calculation at each quadrant begins from the corner of the spatial mesh in which two of the four boundary conditions can be applied. In our case the four boundary conditions are: i) known inlet radiation for quadrants I and II at $z=0$; ii) null reflection in the inner reactor wall surfaces (see Figure S1 and S2). The directional mesh at each spatial cell is always calculated in ascending m values, selecting as $m=1$ the angular direction more parallel to the r - z plane in which $I_m^{i,j-1/2}$ is approximated to zero (6). With this extra condition and equation S10 the recursive equation S5 can be applied to the cell closer to the boundary conditions and so forth.

$$v_{m+1/2} - v_{m-1/2} = -\mu_m W_m \quad S10$$

For each quadrant, the complete set of 6 intensities required for each spatial mesh cell is obtained by applying equations S11-S13.

For the spatial mesh:

$$I_m^{i,j} = \frac{(I_m^{i-1/2,j} + I_m^{i+1/2,j})}{2} \quad S11$$

$$I_m^{i,j} = \frac{(I_m^{i,j-1/2} + I_m^{i,j+1/2})}{2} \quad \text{S12}$$

And for the directional mesh:

$$I_m^{i,j} = \frac{(I_{m-1/2}^{i,j} + I_{m+1/2}^{i,j})}{2} \quad \text{S13}$$

These equations consider linear intensity profiles inside each spatial mesh cell (an approximation which has increasing accuracy as the finite, delta r and z elements go to zero).

Finally, once the intensities were obtained, the local volumetric rate of photon absorption ($e^{a,v}$) was calculated at each $r - z$ point of the reactor according to:

$$e^{a,v} = \int_{\lambda} \kappa_{\lambda}(\underline{x}) \cdot \int_{\Omega=4\pi} I_{\lambda,\underline{\Omega}}(\underline{x}) d\Omega d\lambda \quad \text{S14}$$

From this and the reaction rate measured according to IUPAC rules, we can calculate the quantum efficiency as:

$$QE(\%) = 100 \times \frac{r \text{ (mol m}^{-3}\text{s}^{-1}\text{)}}{\langle e^a \rangle \text{ (Einstein m}^{-3}\text{s}^{-1}\text{)}} \quad \text{S15}$$

Experimental design. Table S1 enumerates the experiments conducted under the Box-Benhken experimental design scheme (7). Three levels (described as -1, 0, 1) are utilized for each experimental variable. Note that point 13 is run in triplicate.

Table S1. Operating conditions of catalytic tests carried out in the study.

No.	MeOH/H ₂ O ratio (%. v/v)	Irradiation Level ^a (%)	Catalyst concentration (g L ⁻¹)
1	50/50	0	0.25
2	50/50	1	0.25
3	50/50	-1	0.75
4	50/50	1	0.75
5	30/70	0	0.25
6	70/30	0	0.25
7	30/70	0	0.75
8	70/30	0	0.75
9	30/70	-1	0.5
10	70/30	-1	0.5
11	30/70	1	0.5
12	70/30	1	0.25
13	50/50	1	0.5

a) Lamp intensity. Level -1: 35 %; level 0: 50 %; level 1: 100 %. Full illumination conditions: 1.1×10^{-8} Einstein cm⁻³ s⁻¹.

Results

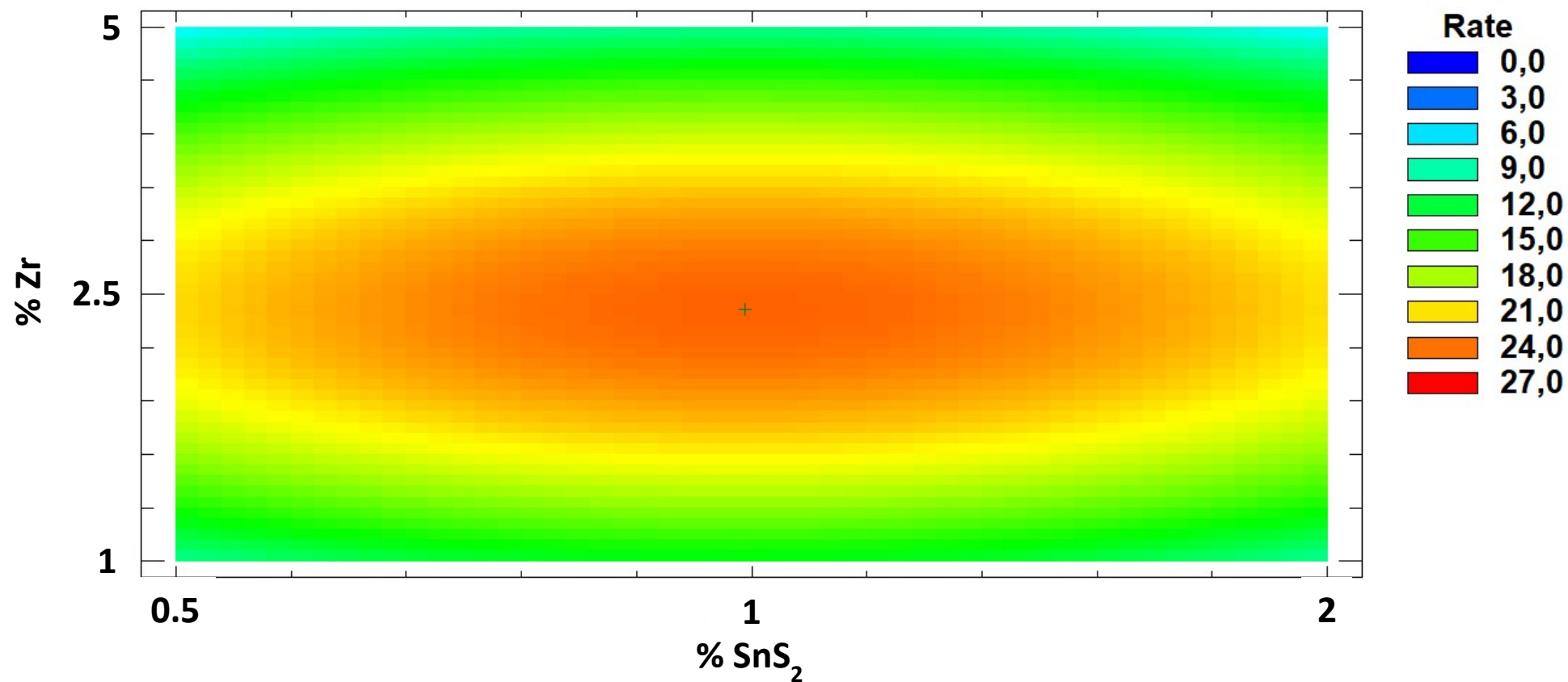


Figure S3. Hydrogen production reaction rate (mmol g⁻¹ h⁻¹) of the “Z-S” type catalysts as a function of Zr doping and SnS_x surface concentration. Both concentrations are expressed as molar percentage with respect to TiO₂.

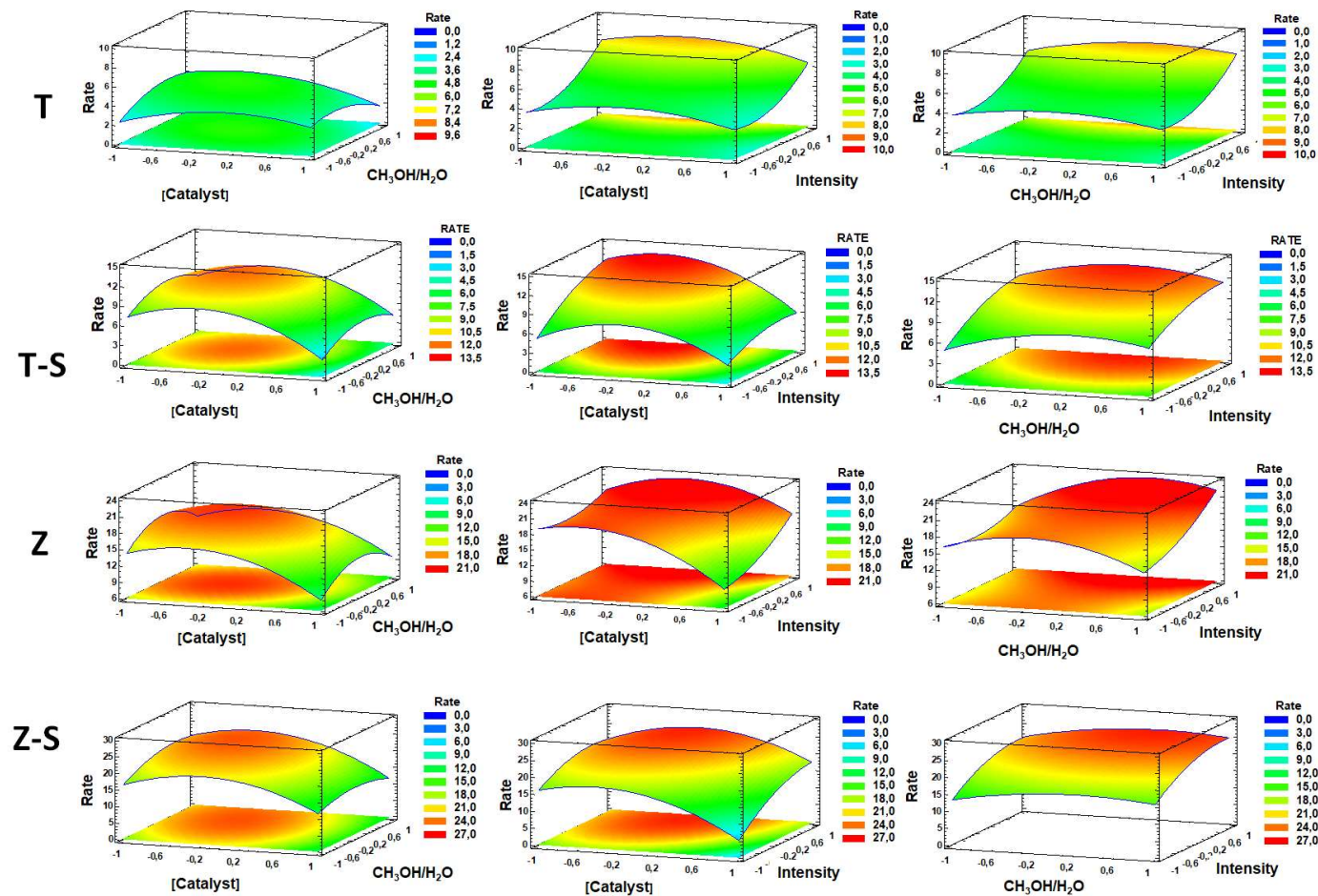


Figure S4. Contour plots and projections of the reaction rate (mmol g⁻¹ h⁻¹) as a function of (A,D,G) CH₃OH:H₂O molar ratio and catalyst concentration, (B,E,H) radiation intensity and catalyst concentration; and (C,F,I) radiation intensity and CH₃OH:H₂O molar ratio. Sample name is presented at the beginning of each row.

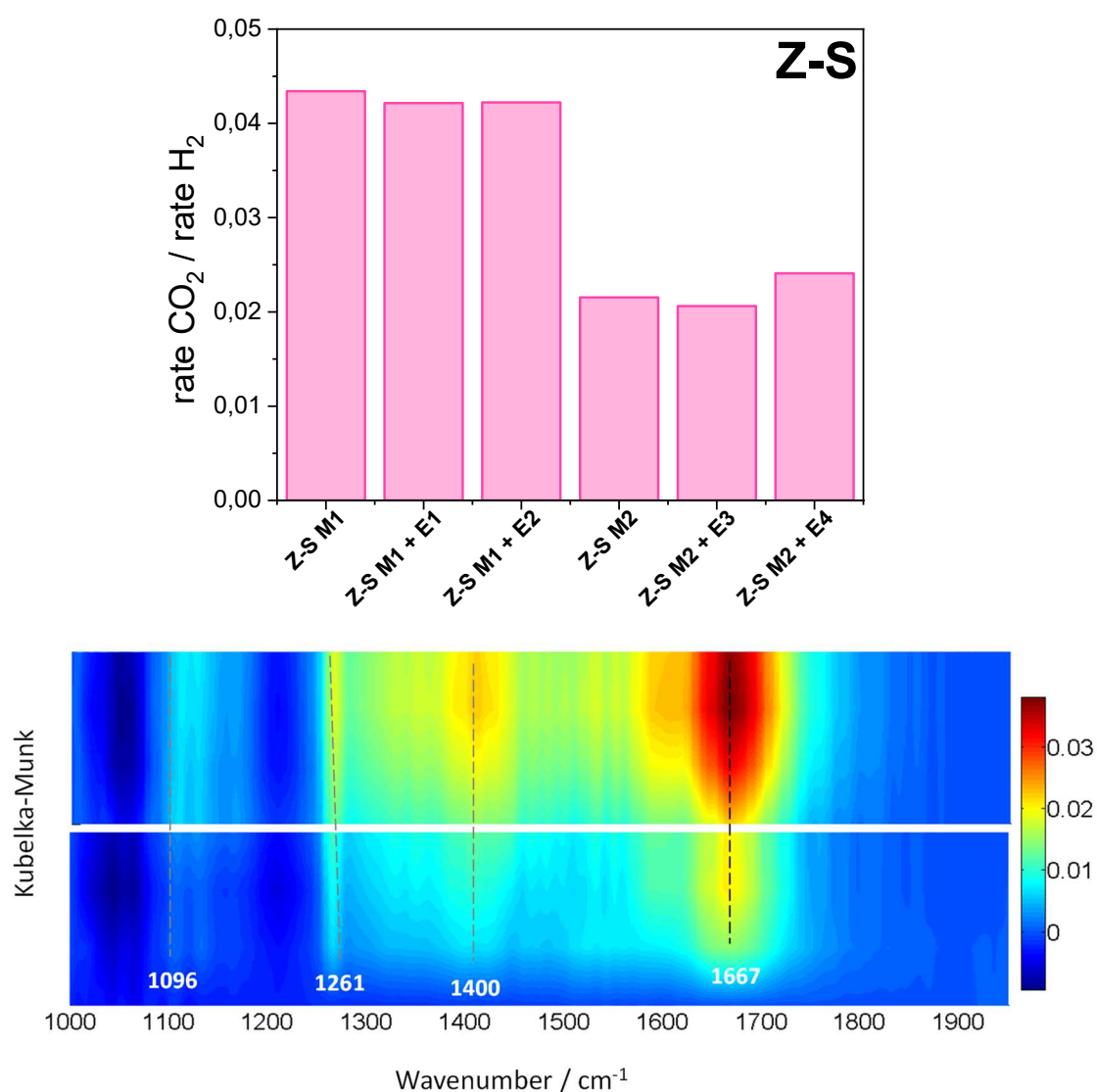


Figure S5. **Upper panel:** Ratio of CO₂/H₂ reaction rates obtained for the Z-S sample using 30/70 (marked as M1 conditions) and 70/30 (M2) mixtures. Growing quantities of ethylene glycol (experiment E1/E3 contains 0.1 % of ethylene glycol, added to a M1/M2 mixture; E2/E4; 1%) were added to the reactive mixtures. **Lower panel:** Infrared spectra of the Z-S sample using an ethylene glycol:water mixture under dark (**bottom part**) and illumination (**upper part**) conditions.

Analysis of the main path for carbon oxides formation (the carbon-containing chemical species which would come from several sources according to Figure 1) is tackle using catalytic measurements and infrared spectroscopy. Carbon monoxide is not detected as product of the reaction, although it is present at the surface of the catalysts. It indicates that it is transformed through the water gas shift reaction, as sketched in Figure 1 of

main manuscript. Carbon dioxide origin is initially analyzed by adding ethylene glycol (initial concentration present at the reaction mixture in the first hour of reaction and 10 times higher) to the corresponding methanol:water mixtures. For the Z-S samples, inspection of Figure S5 (upper panel) indicates that the production of CO₂ is formed mainly through the alkoxy-type radical mechanism. Presence of ethylene glycol always provides a lower presence of carbon dioxide as a product of the reaction, irrespective of the methanol:water mixture utilized. Also, the infrared spectra of ethylene glycol interaction with titania does not show any significant difference with the corresponding bands (see band at ca. 1261 cm⁻¹ in the bottom panel of Figure S5) of the corresponding methanol:water mixture. Analysis of existing gases from the IR cell did not detect carbon dioxide presence. The results indicate that ethylene glycol interaction with the surface is not modified by presence of methanol and that this molecule would render a rather limited contribution to carbon dioxide production in methanol:water mixtures.

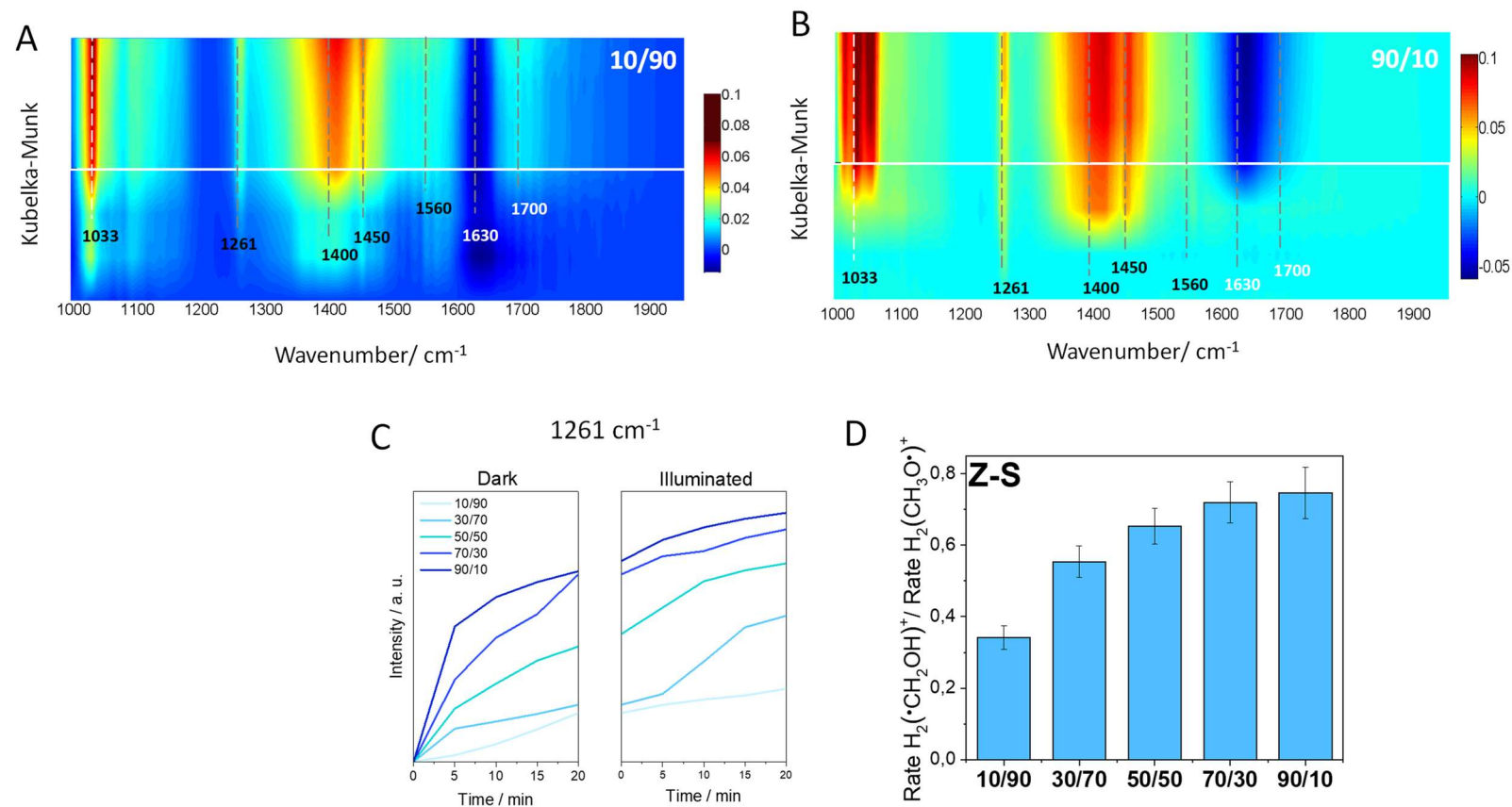


Figure S6. (A,B) Infrared spectra of the Z-S sample using methanol:water mixtures under dark (*bottom part*) and illuminated (*upper part*) conditions. (C) Intensity of ethylene glycol IR signal vs. time under dark and illuminated conditions. (D) Ratio of rates corresponding to products formed from carbon-centered vs. alkoxy type radical routes. Rates for the Z-S sample expressed in hydrogen (H₂) molar basis.

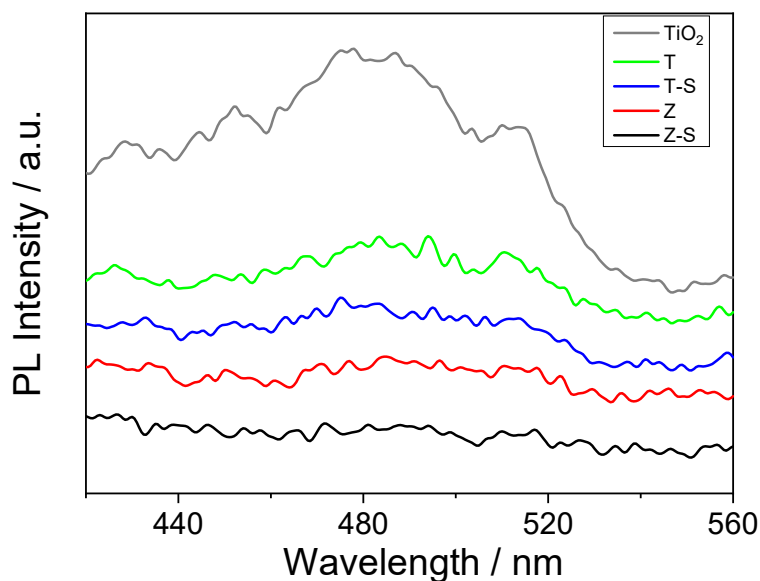
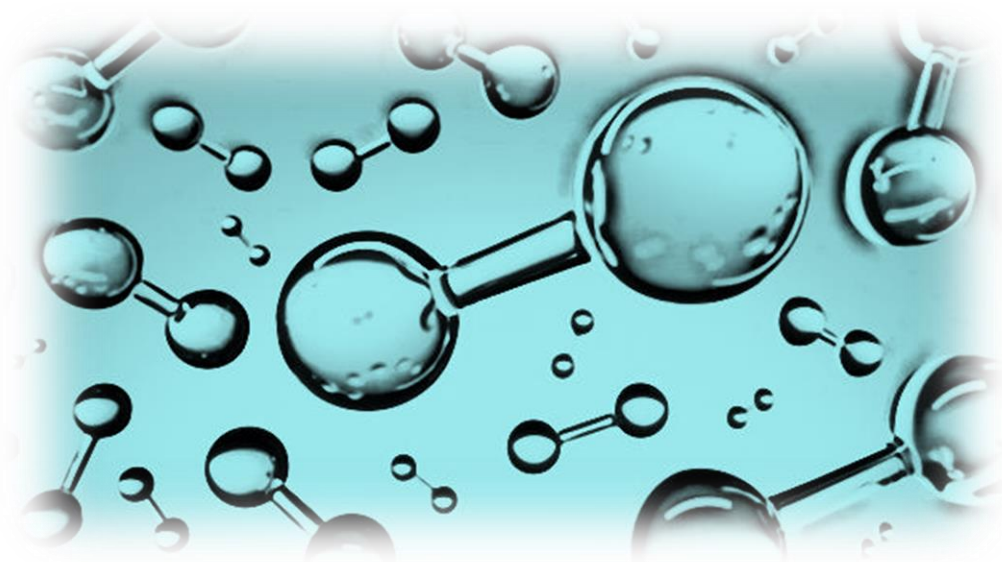


Figure S7 Photoluminescence spectra of the sample excited under UV (365 nm) illumination. A vertical offset is utilized to facilitate the view of the spectra.

References

- [1] Satuf, M.L.; Brandi, R.J.; Cassano, A.E.; Alfano, O.M.; Experimental method to evaluate the optical properties of aqueous titanium dioxide suspensions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 6643–6649.
- [2] Siegel, R.; Howell, J.R.; *Thermal Radiation Heat Transfer*, fourth ed., Hemisphere Publishing Corp., Bristol, PA, 2002.
- [3] Cabrera, M.I.; Alfano, O.M.; Cassano, A.E.; Absorption and scattering coefficients of titanium dioxide particulate suspensions in water, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 20043–20050.
- [4] Romero, R. L.; Alfano, O. M.; Cassano, A. E.; Radiation Absorption and Scattering Effects Produced by Suspended Fine Particles in an Annular Space, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (1997) 3095–3109.
- [5] Duderstadt, J.J.; Martin, W.R.; *Transport Theory*, Wiley, New York, 1979.
- [6] Marugán, J.; van Grieken, R.; Cassano, A. E.; Alfano, O. M.; Intrinsic kinetic modeling with explicit radiation absorption effects of the photocatalytic oxidation of cyanide with TiO₂ and silica-supported TiO₂ suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental* 85 (2008) 48–60.
- [7] G.E.P. Box, D.W. Behnken, Some New Three Level Designs for the Study of Quantitative Variables, *Technometrics.* 2 (1960) 455–475.

Capítulo 5



Discusión integradora

5. Discusión integradora

Los estudios llevados a cabo durante la presente Tesis Doctoral han tratado de desarrollar sistemas fotocatalíticos con alta actividad en la producción de hidrógeno, así como de comprender las bases y mecanismos que dan lugar a dicha producción.

Con ese objetivo, se han analizado tres grandes tipos de catalizadores, los formados por dos semiconductores (óxido – sulfuro), los dopados con Zr y por último, los compuestos formados por SnS₂ y TiO₂ dopado con Zr. En los dos primeros casos, ambos tipos de sistemas se han estudiado independientemente empleando como referencia el TiO₂-Pt. Sin embargo, en el tercer estudio los fotocatalizadores compuestos tipo óxido dopado-sulfuro se comparan también con los estudiados anteriormente.

Como se demuestra en los artículos incluidos en el capítulo anterior, dichos materiales muestran actividades catalíticas superiores a los sistemas de referencia en la fotoproducción de hidrógeno. En este capítulo se va a llevar a cabo un análisis comparativo de las muestras más activas de cada sistema con el fin de determinar las diferencias en sus propiedades e interpretar su diferente actividad catalítica. Dichos catalizadores son, en el caso del sistema compuesto óxido – sulfuro, el que contiene un 0.5 % de SnS₂, en los sistemas dopados el catalizador con 2.5 % de Zr y finalmente en el compuesto – dopado, el material formado por un 2.5 % de Zr así como un 1% de SnS₂.

Para ello, en primer lugar, se procede al análisis estructural de las muestras mediante DRX y Raman. En la Figura 5. 1, se muestra el difractograma de rayos X de las tres muestras citadas anteriormente, así como de la referencia (TiO₂-Pt) denominada T, y el óxido de titanio puro (TiO₂). Como se puede observar, el principal pico de difracción presente en todas las muestras, se encuentra a 25.1 °, el cual corresponde al plano de reflexión (101) de la fase anatasa [1,2].

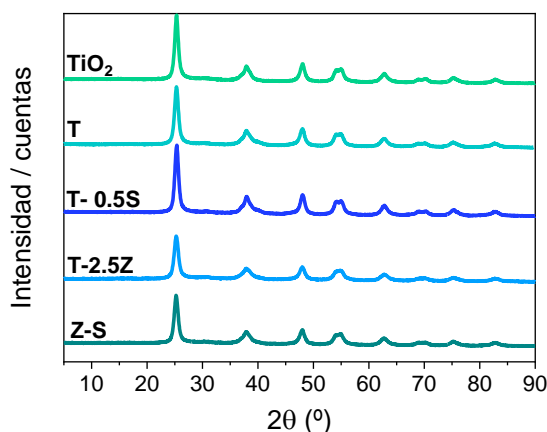


Figura 5. 1 Difractogramas de rayos X.

Por tanto, todas las muestras están dominadas por la presencia de dicho polimorfo, sin encontrarse otras fases presentes en las mismas. Empleando el formalismo de Williamson-Hall, es posible determinar el tamaño de partícula, siendo éste, relativamente pequeño, entre los 11 - 12 nm en todos los materiales.

Asimismo, a partir de los espectros Raman, la información obtenida está de acuerdo con la extraída a través de DRX. En la Figura 5. 2 se muestran los espectros de los tres sistemas más activos, la muestra de referencia T, así como el SnS₂ puro (S) empleado también como referencia.

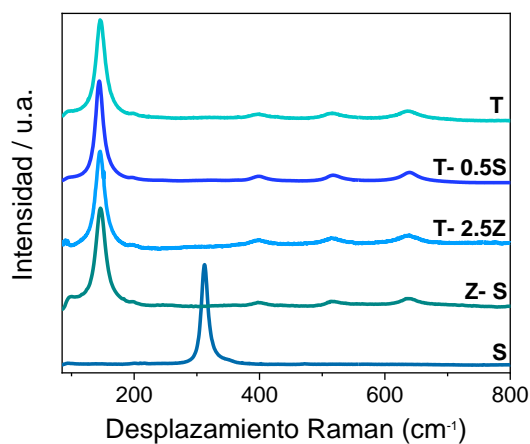


Figura 5. 2. Espectros Raman

Dichos espectros revelan que, en los tres sistemas estudiados, los picos obtenidos coinciden con los de la muestra de referencia T. Éstos aparecen en torno a 145, 395, 516 y 636 cm⁻¹, y todos ellos se asocian a la fase anatasa [3]. Además, mediante la medida de la muestra de sulfuro puro (S), es posible determinar la presencia o ausencia del mismo en los sistemas compuestos. Como se puede observar, el pico más

intenso para dicha muestra, aparece a 310 cm^{-1} , el cual corresponde a la fase berndita [4]. Dicha contribución no se observa en los sistemas compuestos por la fase sulfuro, lo que sugiere una alta dispersión del SnS_2 en dichos sistemas y la formación de una interfase específica óxido – sulfuro que no altera la estructura de la anatasa. Asimismo, en las muestras dopadas con Zr tampoco se observa ninguna contribución adicional relacionada con éste, lo que es indicativo de que todo el Zr se encuentra altamente disperso dentro de la estructura anatasa sustituyendo al Ti^{4+} , sin formar otros enlaces entre el Zr y oxígeno detectables por Raman. Este hecho, fue confirmado mediante microscopía TEM/SEM. A partir de los mapas EDX realizados, se demostró la alta dispersión de las partículas metálicas de Pt, que presentan un tamaño medio de partícula primaria de en torno a 4 nm en todas las muestras. Así mismo, en los sistemas que contienen sulfuro, se observó la disposición preferencial del mismo en contacto con las partículas de Pt. Del mismo modo, también se confirma la alta dispersión del Zr en la estructura del TiO_2 en los sistemas que lo contienen.

Con el objetivo de estudiar los elementos presentes en la superficie de los catalizadores, se llevó a cabo su análisis mediante XPS. Tanto en la muestra de referencia T, como en los sistemas T-S, T-2.5Z y Z-S, aparece una señal a 458.0 eV, característica del dióxido de titanio y correspondiente a la contribución $\text{Ti } 2p_{3/2}$ (Figura 5. 3 A) [5,6]. Como se muestra en la Figura 5. 3, la comparación entre las cuatro muestras no presenta variaciones en dicha señal, por tanto, se determina que el estado de oxidación de este elemento es Ti^{4+} en todos los casos. Otro componente presente en todos los catalizadores es el Pt. La señal de dicho elemento corresponde con la obtenida a 70.8 eV, asociada a la contribución del $\text{Pt } 4f_{7/2}$ [7]. En la Figura 5. 3 B se representa ésta para la muestra Z-S, sin presentar diferencias significativas con respecto al sistema de referencia, al T-0.5S ni T-2.5Z. La energía de enlace mencionada es característica del Pt metálico [8], por tanto, a partir de estos resultados se puede afirmar la presencia de dicho metal con estado de oxidación cero en todas las muestras. Este hecho está en concordancia con lo esperado, ya que durante la reducción química se emplea una atmósfera de gas inerte para facilitar la reducción del Pt^{4+} a Pt metálico.

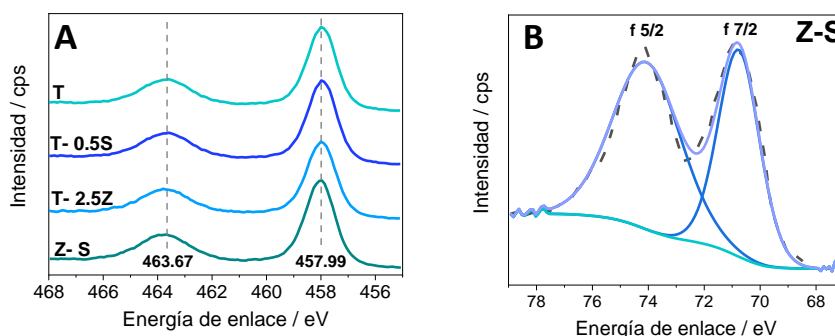


Figura 5. 3. Espectro XPS A) Ti 2p. B) Pt 4f del sistema Z-S.

Del mismo modo, en el caso de los sistemas compuestos se estudia el pico de Sn. Esta señal aparece como un doblete cuyo pico máximo se encuentra a una energía de enlace de 484.8 eV, asociada a la contribución $3d_{5/2}$ [8]. La comparación de esta señal con la del SnS₂ puro no presenta diferencias entre ambas y a partir de ella se determina que el estado de oxidación de este elemento en la superficie del catalizador es Sn⁴⁺. Finalmente, se analiza la presencia de Zr en los sistemas dopados. En este caso, los resultados muestran la presencia de un pico a 181.1 eV. Dicha señal corresponde a la contribución del Zr $3d_{5/2}$, la cual indica que el estado de oxidación de este elemento es Zr⁴⁺ [8].

Para finalizar con la caracterización físico-química, se analizan los espectros UV-vis de los nuevos sistemas desarrollados junto con sus respectivas referencias. Como se puede observar en la Figura 5. 4, en la zona ultravioleta, el sistema óxido – sulfuro, el dopado y el compuesto dopado, muestran una tendencia dominada por el componente mayoritario, es decir, por la fase anatasa [9]. Sin embargo, en la región visible, se observa un aumento de la absorción en dichos sistemas con respecto a T. Con el objetivo de determinar si la presencia de sulfuro, Zr y la combinación de ambos modifica la estructura de bandas del semiconductor, se calcula el *band gap* de las muestras, teniendo en cuenta que la banda prohibida de la anatasa tiene naturaleza indirecta [10]. Los resultados mostraron que tanto el T como el sistema compuesto (T-0.5S) presentan un *band gap* de 2.9 eV, mientras que en los sistemas dopados (T-2.5Z y Z-S) y el sulfuro puro dicho valor es de 3.2 y 1.8 eV, respectivamente. A la vista de los resultados y teniendo en cuenta que el valor típico para la anatasa es de 3.0 – 3.2 eV [11], tanto el T como T-0.5S presentan un *band gap* ligeramente inferior, lo cual puede estar relacionado con defectos en la estructura de ambos. En los sistemas

T-2.5Z y Z-S, no se observa ninguna variación con respecto a los datos reportados para la fase anatasa.

En el caso del sistema compuesto (T-S), el aumento de absorción en la región visible se puede atribuir a la presencia de sulfuro, ya que como se observa en los espectros UV-vis, el SnS₂ puro muestra una mayor absorción. En el sistema dopado, el aumento en dicha región puede estar relacionado con la presencia de estados electrónicos localizados debido a la presencia Zr [12]. De esta manera, la incorporación de éste en la estructura anatasa no altera significativamente el *band gap* del semiconductor, en cambio sí es capaz de generar dichos estados dentro del mismo, los cuales están relacionados con defectos aniónicos.

Asimismo, no se detecta ninguna señal relacionada con el metal noble en ninguno de los espectros UV-vis. Esto se debe a que, la resonancia de plasmón superficial en el caso del Pt no suele dar lugar a picos discretos en el espectro ya que se produce un efecto de ensanchamiento relacionado con las transiciones d-d intrabanda [11,13].

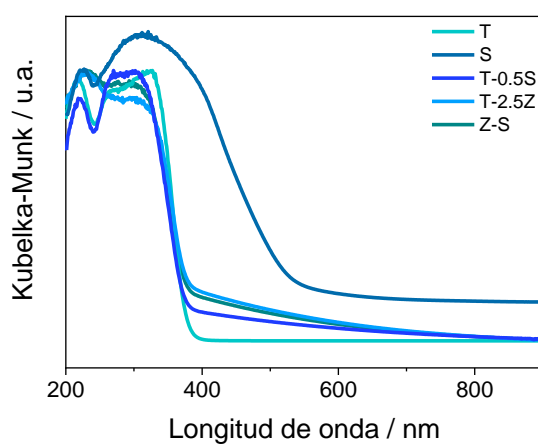


Figura 5. 4. Espectros UV-visible.

En definitiva, todos los sistemas muestran un aumento de la absorción en la región visible del espectro solar respecto a la referencia T, mostrando, por otra parte, diferencias moderadas en sus *band gap*.

Con el fin de determinar la actividad catalítica en la reacción de fotoproducción de hidrógeno de los sistemas en comparación con la referencia T, se llevaron a cabo dichas reacciones en presencia del agente de sacrificio (metanol). En la Figura 5. 5 se muestra la actividad de los catalizadores más activos de cada sistema en función de la

relación del metanol/agua. Para ambas relaciones metanol/agua estudiadas, los resultados muestran que la concentración del agente de sacrificio no afecta significativamente a la velocidad de la reacción en ninguno de los sistemas. La comparación entre los mismos pone de manifiesto un claro aumento en la velocidad de producción de hidrógeno para la muestra T-0.5S con respecto a la referencia T.

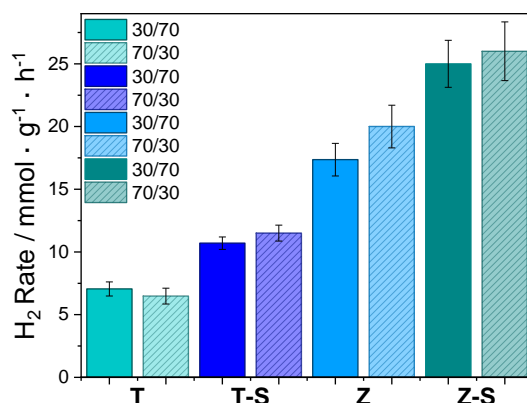


Figura 5.5. Actividad catalítica de la muestra T, T-0.5S y T-2.5Z empleando como agente de sacrificio mezclas de metanol/agua con relaciones 30/70 y 70/30.

Asimismo, un mayor incremento de la actividad se obtiene en el caso del catalizador dopado con respecto a los dos sistemas anteriormente citados. Sin embargo, la combinación del dopado junto con la formación de interfases $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$, ha dado lugar al sistema Z-S, que destaca sobre los anteriores por ser más activo. Concretamente dicho aumento en la actividad catalítica (con respecto a la referencia T) para los sistemas T-0.5S, T-2.5Z y Z-S supone un 1.5/1.8, 2.5/3.1 y 3.5/4.0 veces para las mezclas pobres/ricas en metanol, respectivamente.

Con el objetivo de interpretar y cuantificar las diferencias existentes entre las muestras, se ha llevado a cabo el cálculo de la eficiencia cuántica (E.Q) [14]. En la Figura 5.6 se muestran los resultados de ésta. En el caso de T, T-0.5S y T-2.5Z, dichos resultados presentan la misma tendencia que la obtenida en las correspondientes velocidades de reacción. No se observan diferencias significativas al variar la relación metanol/agua, pero sí se detecta un aumento de la eficiencia cuántica de dichos catalizadores en comparación con la muestra de referencia.

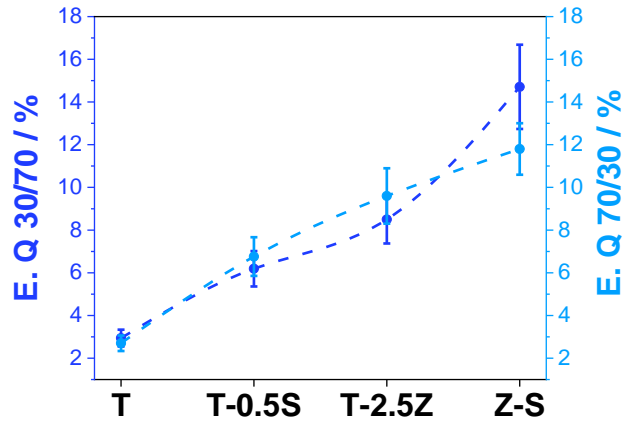


Figura 5. 6. Eficiencia cuántica de las muestra T, T-0.5S, T-2.5Z y Z-S empleando mezclas de metanol/ agua con relaciones 30/70 y 70/30.

En el sistema Z-S, a pesar de presentar velocidades de reacción similares independientemente de la concentración de metanol (Figura 5. 5), la eficiencia cuántica del sistema rico en el agente de sacrificio es menor que a bajas concentraciones. Este hecho es debido a que la eficiencia cuántica (Ecuación 3. 11) tiene en cuenta la velocidad de absorción de fotones por parte del catalizador ($\epsilon^{a,s}$) [15]. Por tanto, los resultados sugieren que el aumento de la concentración de metanol en el medio de reacción limita la capacidad de absorber fotones por parte de dicho catalizador.

Para interpretar estos resultados y tratar de determinar cuál es el mecanismo de reacción, se han llevado a cabo experimentos IR *in situ*. A partir de ellos se ha analizado la formación de intermedios superficiales derivados de radicales tipo alcoxi ($\text{CH}_3\text{O}^\bullet$) [16–18] y centrados en el carbono ($^\bullet\text{CH}_2\text{OH}$) [19,20]. En la Figura 5. 7 se muestra una representación de intermedios y productos posibles así como de radicales iniciales de reacción.

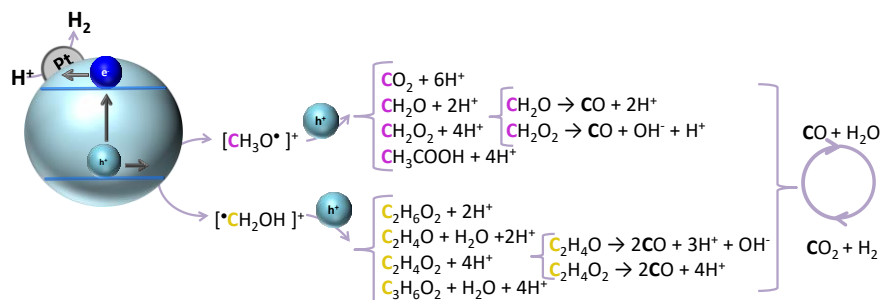


Figura 5. 7. Representación esquemática de la evolución del alcohol hacia los diferentes productos de reacción.

Concretamente, se determinó la evolución de la intensidad de las señales IR de las especies formiato ($1555 - 1560 \text{ cm}^{-1}$) [21,22] y etilenglicol (1261 cm^{-1}) [23] adsorbidas en el catalizador. Las bandas características de la especie formiato aparecen a $1555 - 1560 \text{ cm}^{-1}$ y 1400 cm^{-1} , sin embargo, esta última también se observa en presencia de etilenglicol. Por ello, la evolución del formiato se estudió a partir de la intensidad de la banda $1555 - 1560 \text{ cm}^{-1}$ característica de especies formiato puente.

La relación de las velocidades de formación de hidrógeno producido durante la reacción mediante cada ruta (alcoxi y centrada en el carbono) se presenta en la Figura 5. 8. Los resultados obtenidos muestran una alta correlación de los intermedios y productos generados desde etilenglicol mediante la ruta del radical centrado en el carbono. Esta ruta toma una mayor relevancia a altas concentraciones de metanol, lo que era de presuponer debido a la necesidad del acoplamiento de dos moléculas de metanol para generar una de etilenglicol.

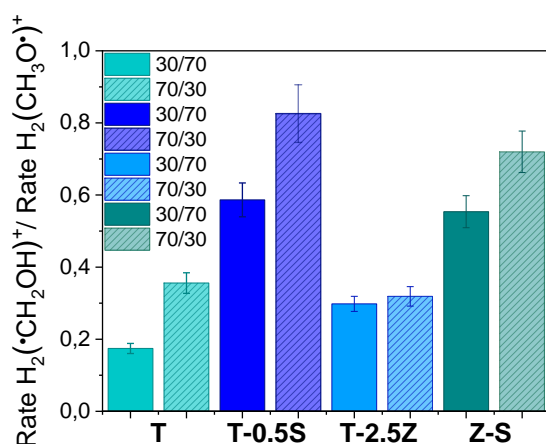


Figura 5. 8. Relación de las tasas correspondientes a los productos formados a partir de radicales de tipo carbono frente a los de tipo alcoxi. Expresado en base molar de hidrógeno.

Cabe destacar que la muestra de referencia T presenta una menor contribución de la ruta centrada en el carbono para la mezcla 30/70 que crece moderadamente con la presencia de Zr en la estructura del TiO₂-Pt. Asimismo, la presencia de la fase sulfuro promueve significativamente la ruta del radical centrado en el carbono. Por tanto, dependiendo de la presencia o no de dicha fase en el catalizador, la ruta de producción de hidrógeno varía y como consecuencia de ello la actividad catalítica.

Además, se han analizado las bandas del espectro infrarrojo existentes en el rango 1920 - 2120 cm^{-1} . Dichas contribuciones pueden atribuirse a la presencia de CO en la superficie del componente metálico [21,24], formado como subproducto de reacción debido a la descarbonilación de aldehídos y ácidos. Para determinar cómo evoluciona el CO adsorbido durante la reacción, se analiza la cantidad del mismo en el transcurso de ésta (Figura 5. 9).

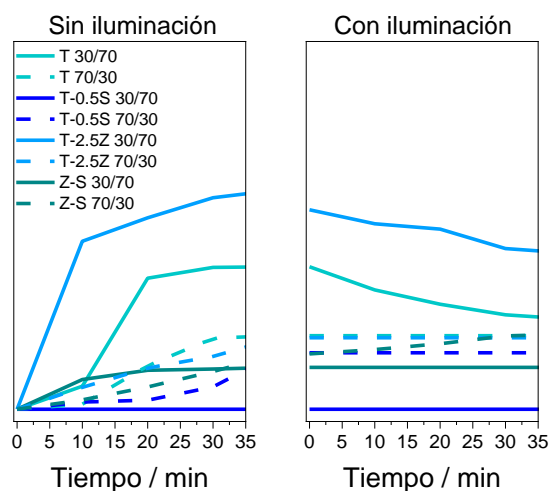


Figura 5. 9. Intensidad de la región carbonílica en función del tiempo en condiciones de oscuridad e iluminación.

En la primera etapa (sin iluminación), se observa como a medida que avanza la reacción hay un incremento de la cantidad de CO en el catalizador, exceptuando el caso de la muestra formada por sulfuro a bajas concentraciones de metanol. En la etapa de irradiación los resultados manifiestan que, a bajas concentraciones de metanol, en la muestra dopada, así como en la referencia T, el CO comienza a desaparecer, mientras que en el resto de muestras y/o condiciones se mantiene constante. Debido a que el monóxido de carbono no se detecta como tal en fase líquida ni en gaseosa, este hecho sugiere que el mismo evoluciona hasta dióxido de carbono a través de la reacción de desplazamiento del agua ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$), lo que contribuye a una mayor producción de hidrógeno.

Con el objetivo de comprobar si la desaparición de la especie CO se debe a la evolución de la misma a CO_2 , se estudia la velocidad de formación de dióxido de carbono (Figura 5. 10). Los resultados muestran una alta correlación entre la

eliminación del CO de la superficie del catalizador bajo iluminación y la formación de CO₂.

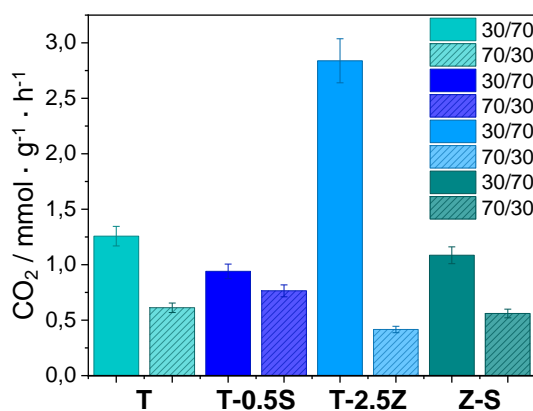


Figura 5. 10. Tasa de producción de dióxido de carbono para las diferentes muestras empleando mezclas 30/70 y 70/30 de metanol/agua.

En condiciones pobres en metanol se observa un aumento de la producción de dióxido de carbono, lo que en el caso de la muestra dopada con Zr incrementa la producción de hidrógeno. Sin embargo, a altas concentraciones de metanol y en presencia de la fase sulfuro, parece que el CO se queda bloqueado en la superficie del material impidiendo su evolución.

Por tanto, como se muestra en el esquema de la Figura 5. 11 el incremento de la foto-producción de hidrógeno en el sistema T-0.5S, se debe a la presencia de la fase sulfuro, la cual promueve la ruta del radical centrado en el carbono. Sin embargo, la promoción de dicha ruta, altera la vía alcoxi bloqueando la reacción de desplazamiento del agua, siendo esta última la responsable mayoritariamente de generar el CO₂ detectado. Por otro lado, el sistema de referencia, así como el dopado con Zr promociona la ruta alcoxi, favoreciendo de este modo la reacción *water gas shift* (reacción de desplazamiento del agua) y aumentando la fotoproducción de hidrógeno. Finalmente, la coexistencia de Zr y SnS₂ aportan un efecto positivo. A pesar de que la ruta alcoxi se ve limitada (respecto a T-2.5Z) en relación con la reacción de desplazamiento de agua, estos sistemas muestran un incremento de la actividad catalítica basada en el efecto beneficioso que tiene la combinación de ambos componentes sobre las dos rutas en todo el rango metanol/agua. Según los resultados

de fotoluminiscencia, este hecho tiene una relación directa con el efecto de los componentes en la recombinación de carga.

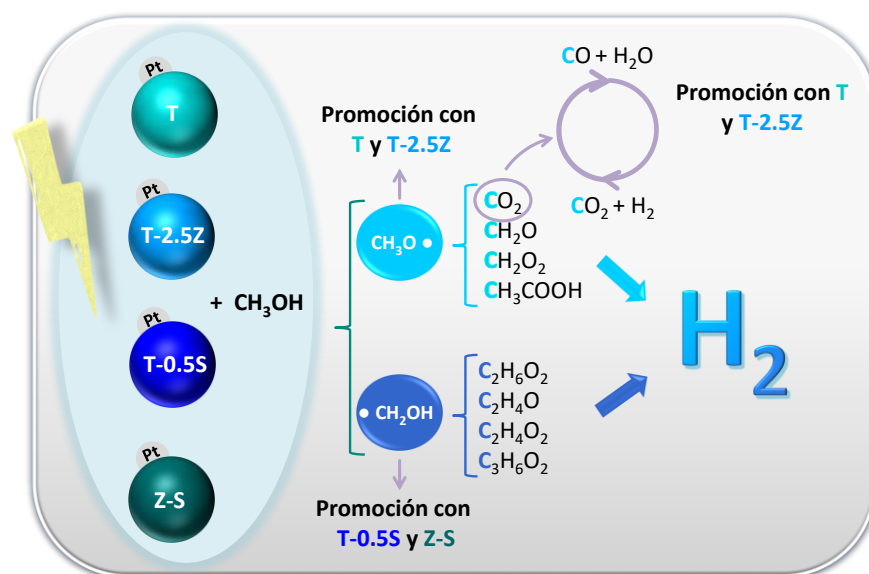


Figura 5. 11. Representación esquemática de las vías de fotoproducción de hidrógeno y los productos promovidos por el dopado con Zr; la formación de sistemas óxido – sulfuro y la combinación de ambos.

5.1 Bibliografía

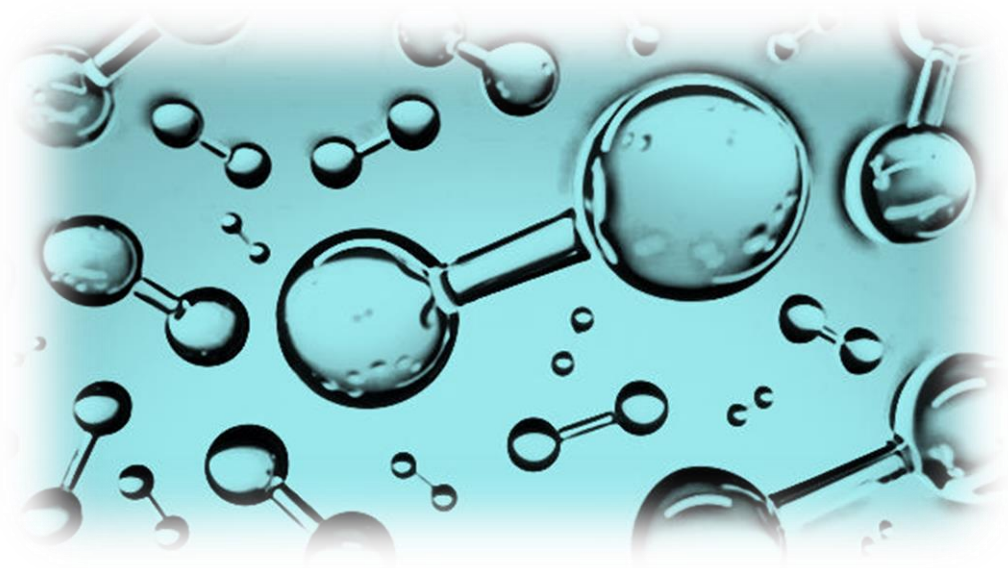
- [1] O. Fontelles-Carceller, M.J. Muñoz-Batista, E. Rodríguez-Castellón, J.C. Conesa, M. Fernández-García, A. Kubacka, Measuring and interpreting quantum efficiency for hydrogen photo-production using Pt-titania catalysts, *J. Catal.* 347 (2017) 157–169. doi:10.1016/j.jcat.2017.01.012.
- [2] U. Caudillo-Flores, M.J. Muñoz-Batista, M. Fernández-García, A. Kubacka, Bimetallic Pt-Pd co-catalyst Nb-doped TiO₂ materials for H₂ photo-production under UV and Visible light illumination, *Appl. Catal. B Environ.* 238 (2018) 533–545. doi:10.1016/j.apcatb.2018.07.047.
- [3] W.F. Zhang, Y.L. He, M.S. Zhang, Z. Yin, Q. Chen, Raman scattering study on anatase TiO₂ nanocrystals, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 33 (2000) 912–916. doi:10.1088/0022-3727/33/8/305.
- [4] T. Sriv, K. Kim, H. Cheong, Low-Frequency Raman Spectroscopy of Few-Layer 2H-SnS₂, *Sci. Rep.* 8 (2018) 2–8. doi:10.1038/s41598-018-28569-6.
- [5] I. Barba-Nieto, U. Caudillo-Flores, M.N. Gómez-Cerezo, A. Kubacka, M. Fernández-García, Boosting Pt/TiO₂ hydrogen photoproduction through Zr doping of the

- anatase structure: A spectroscopic and mechanistic study, *Chem. Eng. J.* 398 (2020) 125665. doi:10.1016/j.cej.2020.125665.
- [6] D. Spanu, S. Recchia, S. Mohajernia, P. Schmuki, M. Altomare, Site-selective Pt dewetting on WO₃-coated TiO₂ nanotube arrays: An electron transfer cascade-based H₂ evolution photocatalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 237 (2018) 198–205. doi:10.1016/j.apcatb.2018.05.061.
- [7] A.S. Karakoti, J.E.S. King, A. Vincent, S. Seal, Synthesis dependent core level binding energy shift in the oxidation state of platinum coated on ceria-titania and its effect on catalytic decomposition of methanol, *Appl. Catal. A Gen.* 388 (2010) 262–271. doi:10.1016/j.apcata.2010.08.060.
- [8] C.D. Wagner, G.E. Muilenberg, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Data for Use in X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer, 1979.
- [9] A. Kubacka, G. Colón, M. Fernández-García, Cationic (V, Mo, Nb, W) doping of TiO₂-anatase: A real alternative for visible light-driven photocatalysts, *Catal. Today.* 143 (2009) 286–292. doi:10.1016/j.cattod.2008.09.028.
- [10] N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO₂ particles: Size quantization or direct transitions in this indirect semiconductor?, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16646–16654. doi:10.1021/j100045a026.
- [11] A. Kubacka, M. Fernández-García, G. Colón, Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications, *Chem. Rev.* 112 (2012) 1555–1614. doi:10.1021/cr100454n.
- [12] A. Iwaszuk, M. Nolan, Electronic structure and reactivity of Ce- and Zr-doped TiO₂: Assessing the reliability of density functional theory approaches, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 12995–13007. doi:10.1021/jp203112p.
- [13] X. Chen, S. Shen, L. Guo, S.S. Mao, Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6503–6570. doi:10.1021/cr1001645.
- [14] S.E. Braslavsky, A.M. Braun, A.E. Cassano, A. V. Emeline, M.I. Litter, L. Palmisano, V.N. Parmon, N. Serpone, Glossary of terms used in photocatalysis and radiation

- catalysis (IUPAC recommendations 2011), *Pure Appl. Chem.* 83 (2011) 931–1014. doi:10.1351/PAC-REC-09-09-36.
- [15] I. Barba-Nieto, G. Colón, A. Kubacka, M. Fernández-García, H₂ Photoproduction Efficiency: Implications of the Reaction Mechanism as a Function of the Methanol/Water Mixture, *Catalysts*. 12 (2022) 402. doi:10.3390/catal12040402.
- [16] H.H. Do, D.L.T. Nguyen, X.C. Nguyen, T.H. Le, T.P. Nguyen, Q.T. Trinh, S.H. Ahn, D.V.N. Vo, S.Y. Kim, Q. Van Le, Recent progress in TiO₂-based photocatalysts for hydrogen evolution reaction: A review, *Arab. J. Chem.* 13 (2020) 3653–3671. doi:10.1016/j.arabjc.2019.12.012.
- [17] N. Fajrina, M. Tahir, A critical review in strategies to improve photocatalytic water splitting towards hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 540–577. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.10.200.
- [18] M. Ismael, Latest progress on the key operating parameters affecting the photocatalytic activity of TiO₂-based photocatalysts for hydrogen fuel production: A comprehensive review, *Fuel*. 303 (2021) 121207. doi:10.1016/j.fuel.2021.121207.
- [19] L. Ji, D. Spanu, N. Denisov, S. Recchia, P. Schmuki, M. Altomare, A Dewetted-Dealloyed Nanoporous Pt Co-Catalyst Formed on TiO₂ Nanotube Arrays Leads to Strongly Enhanced Photocatalytic H₂ Production, *Chem. - An Asian J.* 15 (2020) 301–309. doi:10.1002/asia.201901545.
- [20] O. Fontelles-Carceller, M.J. Muñoz-Batista, J.C. Conesa, M. Fernández-García, A. Kubacka, UV and visible hydrogen photo-production using Pt promoted Nb-doped TiO₂ photo-catalysts: Interpreting quantum efficiency, *Appl. Catal. B Environ.* 216 (2017) 133–145. doi:10.1016/j.apcatb.2017.05.022.
- [21] G. Halasi, G. Schubert, F. Solymosi, Comparative study on the photocatalytic decomposition of methanol on TiO₂ modified by N and promoted by metals, *J. Catal.* 294 (2012) 199–206. doi:10.1016/j.jcat.2012.07.020.
- [22] M.J. Muñoz-Batista, U. Caudillo-Flores, F. Ung-Medina, M. del Carmen Chávez-Parga, J.A. Cortés, A. Kubacka, M. Fernández-García, Gas phase 2-propanol degradation using titania photocatalysts: Study of the quantum efficiency, *Appl. Catal. B Environ.* 201 (2017) 400–410. doi:10.1016/j.apcatb.2016.08.014.

- [23] T.F. Berto, K.E. Sanwald, W. Eisenreich, O.Y. Gutiérrez, J.A. Lercher, Photoreforming of ethylene glycol over Rh/TiO₂ and Rh/GaN:ZnO, *J. Catal.* 338 (2016) 68–81. doi:10.1016/j.jcat.2016.02.021.
- [24] G.L. Chiarello, D. Ferri, E. Selli, Effect of the CH₃OH/H₂O ratio on the mechanism of the gas-phase photocatalytic reforming of methanol on noble metal-modified TiO₂, *J. Catal.* 280 (2011) 168–177. doi:10.1016/j.jcat.2011.03.013.

Chapter 6



Conclusions

6. Conclusions

The main objective of the present Thesis was the design of new catalysts with high activity in the photoproduction of hydrogen, using the cation-doping strategy, the formation of composite systems as well as the combination of both. According to the experimental results obtained, the following conclusions can be drawn:

Promoting H₂ photoproduction of TiO₂-based materials by surface decoration with Pt nanoparticles and SnS₂ nanoplatelets.

- 1- The hydrothermal method employed for the synthesis of Pt-SnS₂-TiO₂ systems has been shown to be effective to obtain composites with high contact between the anatase phase, the noble metal and the SnS₂ nanoplatelets.
- 2- The nanosized Pt particles and SnS₂ platelets decorating the anatase surface have rather homogeneous structural, morphological and electronic properties in all T-xS samples.
- 3- The close contact of the noble metal with both semiconductors allows the charge carriers to be handled efficiently, providing electrons to the noble metal from both semiconductors and facilitating charge separation.
- 4- The infrared study demonstrates a reforming transformation of methanol that results in the production of carbon dioxide and the concomitant formation of hydrogen.
- 5- The highly active, optimized ternary system (T-0.5S) presents a quantum efficiency of ca. 6.2/4.1 % under UV/vis illumination.

Boosting Pt/TiO₂ hydrogen photoproduction through Zr doping of the anatase structure: A spectroscopic and mechanistic study.

- 1- The microemulsion synthesis method has been demonstrated to be effective to obtain Zr-doped anatase nanoparticles.

- 2- The solids obtained after platinization show a high surface area as well as a homogeneous distribution of Pt and Zr in the anatase nanoparticles.
- 3- The introduction of Zr (2.5 at. %) in the anatase phase showed a strong positive effect on hydrogen photoproduction, presenting in the optimized sample (T-2.5Z) a quantum efficiency of ca. 8.5/4.2 % under UV/vis illumination.
- 4- The improvement of the catalytic activity is based on a decrease in charge recombination and on the efficient transformation of the charge into hydroxyl radicals involved in subsequent steps of the reaction.
- 5- Using in situ infrared measurements it was shown that methanol progresses to CO, which on the Pt surface is transformed to CO₂ through the water-gas shift reaction increasing hydrogen production.

Shepherding reaction intermediates to optimize H₂ yield using composite-doped TiO₂-based photocatalysts

- 1- The combination of doping in conjunction with the formation of SnS₂ phases has been shown to be a useful strategy for enhancing the catalytic activity of TiO₂-Pt, T-0.5S and T-2.5Z.
- 2- Through in situ IR measurements, the existence and importance of two methanol activation pathways (alkoxy and carbon-centered) under reaction conditions has been demonstrated.
- 3- It has been confirmed that Zr doping favors the alkoxy route of the titanium-based catalyst (T) under poor methanol mixtures while surface decoration with tin sulfide (T-S) promotes the carbon-centered route.
- 4- The coexistence of doping and surface decoration (Z-S) does not negatively affect any of the two pathways, maximizing hydrogen photoproduction and reaching quantum efficiencies of 14.7% and 11.8% for the methanol poor and rich mixtures.

Therefore, the **general conclusions** of this thesis are:

- 1- The doping of titania with Zr and the formation of composite systems of SnS₂ with anatase nanoparticles are very efficient strategies to effectively promote hydrogen photoproduction.
- 2- The combination of both strategies (doping and composites systems) significantly increases hydrogen photoproduction compared to the reference sample, T-0.5S and T-2.5Z.
- 3- The T-0.5S, T-2.5Z and Z-S systems do not show any or show relatively modest differences in BET surface area, band gap energy, metal particle size distribution, structural and morphological properties with respect to the reference system.
- 4- The influence of two possible activation pathways of the methanol molecule, originating from alkoxy and carbon-centered radical species, defines the reaction mechanism and therefore the catalytic activity.
- 5- The alkoxy route in samples without sulfur (T and T-2.5Z) and the carbon-centered pathway in samples containing sulfur (T-0.5Z and Z-S) have been shown to be very important for the evolution of methanol under reaction conditions.