



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE FOTOCATALIZADORES  
NANOESTRUCTURADOS  $\text{TiO}_2$  Y  $\text{TiO}_2\text{-C}$  PARA SU APLICACIÓN EN LA  
OXIDACIÓN DE COVs

Laura Cano Casanova



Tesis **Doctorales**

[www.eltallerdigital.com](http://www.eltallerdigital.com)

UNIVERSIDAD de ALICANTE



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

*Grupo de Materiales Carbonosos y Medio Ambiente*  
*Departamento de Química Inorgánica (Facultad de Ciencias)*  
*Instituto Universitario de Materiales*

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE FOTOCATALIZADORES  
NANOESTRUCTURADOS TiO<sub>2</sub> Y TiO<sub>2</sub>-C PARA SU APLICACIÓN EN LA  
OXIDACIÓN DE COV<sub>s</sub>**

*Laura Cano Casanova*

Tesis presentada para aspirar al grado de  
DOCTOR POR LA UNIVERSIDAD DE ALICANTE

MENCIÓN DE DOCTOR INTERNACIONAL

Doctorado en Ciencia de Materiales

Dirigida por:

**María Ángeles Lillo Ródenas**  
Catedrática de Química Inorgánica

**María del Carmen Román Martínez**  
Catedrática de Química Inorgánica

ALICANTE, ENERO DE 2018



*No esperes tenerlo todo para disfrutar de la vida, ya  
tienes la vida para disfrutar de todo*



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



# Agradecimientos

Durante estos últimos años no sólo me he formado profesionalmente, sino que también he tenido la oportunidad de coincidir con personas que me han aportado muchas cosas positivas, a las cuales me gustaría dedicarles unas líneas.

En primer lugar, agradecer a mis directoras de Tesis María Ángeles Lillo Ródenas y Mari Carmen Román Martínez. Todo este trabajo no hubiera sido posible sin ellas, por su ayuda, por sus buenos consejos y por estar siempre disponibles sacando un hueco de sus apretadas agendas siempre que hacía falta.

Por su puesto agradecer a las secretarias por facilitarnos los temas burocráticos y a los técnicos por su ayuda en el laboratorio.

Muy importantes también han sido mis compañeros durante este largo camino: muchas gracias a los ex MCMA, a los MCMA L@st Generation, los no tan last y también a las nuevas incorporaciones. Todos habéis contribuido de alguna manera en este trabajo, por vuestras enseñanzas, por vuestra ayuda, por las terapias de grupo, por vuestro apoyo sobre todo en la última etapa de la tesis que es muy necesario, por #estamoscontigolaura y por un montón de momentos más... Si me gustaría hacer especial mención, creo que los demás lo entenderán, a MBEP, mi diseñadora gráfica personal y mi correctora de textos, mi compañera de risas, miradas, algún susto y momentos surrealistas.

Al equipo bodymix de la universidad por el baile de la langosta, por las risas y porque me ha ayudado a llevar el estrés durante toda esta etapa.

En cuanto a lo más personal me gustaría también escribir unas líneas a mis amigas, porque de vez en cuando hay que despejarse, por esos “café” 2 horas después y esos segundos desayunos.

Especialmente quiero dar las gracias a mi familia por siempre estar a mi lado en los buenos y no tan buenos momentos de este camino, sobre todo por su cariño y apoyo incondicional, sin olvidarme de nombrar (aunque no sepas leer aún) a la última incorporación alias “el peza” por ser la alegría de todos.

Por último, pero no menos importante, al que más ha sufrido sobre todo la última etapa. Por entenderme, por apoyarme, por aguantar mis agobios y nervios, por ayudarme con el formato... y hacer que todo sea más fácil. Gracias.



# Resumen

La legislación y actuaciones medioambientales ponen cada vez más énfasis en la eliminación de contaminantes orgánicos no deseados del aire. La fotocatalisis es una técnica interesante para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) ya que, por un lado, generalmente se produce la completa mineralización del contaminante y, por otro, presenta la ventaja de que se puede aplicar a contaminantes presentes en bajas concentraciones, a diferencia de la mayor parte de técnicas aplicables a la eliminación de COVs. De entre los distintos fotocatalizadores disponibles, el  $\text{TiO}_2$  es uno de los más estudiados, ya que posee numerosas ventajas, tales como su estabilidad química, con elevada resistencia a la corrosión foto-inducida, y, además, es un material abundante, barato, no tóxico y biocompatible. A lo largo de los últimos años se han llevado a cabo muchos esfuerzos para mejorar la eficiencia de este fotocatalizador prestando atención a algunos de sus inconvenientes (escasa fotoactividad bajo radiación solar, elevada velocidad de recombinación de los pares  $e^-/h^+$ ...). Con el fin de superar estos inconvenientes, se está investigando en su proceso de síntesis, así como en la adición de otros elementos, para obtener materiales con mejores propiedades.

Por todo lo anteriormente comentado, el principal objetivo de este trabajo de Tesis Doctoral es la síntesis y caracterización de fotocatalizadores nanoestructurados basados en  $\text{TiO}_2$  para su aplicación a la oxidación de COVs en fase gas, en concreto para la oxidación fotocatalítica de propeno y propano. Más específicamente se ha analizado la influencia de las condiciones de preparación de los fotocatalizadores en las propiedades más importantes de los mismos que pudieran tener influencia en su actividad fotocatalítica como son: porosidad, cristalinidad, química superficial, composición química y propiedades electrónicas. Para ello, se ha realizado una caracterización muy detallada de los materiales obtenidos para tratar de encontrar una relación clara entre las propiedades de los fotocatalizadores y su actividad catalítica.

Así, primeramente, se han preparado fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2$  por los métodos sol-gel e hidrotermal, con el fin de determinar cuál de ellos resulta más adecuado. En ambos casos se ha empleado ácido clorhídrico como medio de hidrólisis y se ha analizado el efecto de la concentración del mismo (0,8, 1, 5 y 12 M). Se ha evaluado el efecto de la estrategia de síntesis en las propiedades de los fotocatalizadores preparados y en la actividad fotocatalítica de los mismos respecto a la oxidación de propeno a baja concentración, 100 ppmv. Los resultados han indicado que el método hidrotermal empleado (proceso en una etapa, a baja temperatura y a tiempo corto) resulta ser el más adecuado.

Tras seleccionar el método hidrotermal, se han preparado una serie de catalizadores mediante este proceso de síntesis en los cuales la variable investigada ha sido también la



concentración de la disolución de HCl, ampliando el rango de concentraciones utilizado en el estudio comparativo anterior. Se ha prestado especial atención a la caracterización de los materiales preparados, en particular porque en muchos estudios no se consideran propiedades como el grado de cristalinidad y la química superficial y, en muchos casos, se presentan conclusiones contradictorias en lo que respecta al efecto de la distribución de las fases cristalinas en la actividad. Estos catalizadores también se han probado en la oxidación fotocatalítica de propeno y se ha tratado de determinar el papel de las propiedades del TiO<sub>2</sub> en su rendimiento catalítico.

También se ha llevado a cabo la preparación de materiales híbridos TiO<sub>2</sub>-Carbón para la oxidación fotocatalítica de propeno. Estos fotocatalizadores se han sintetizado introduciendo un precursor de carbón económico (sacarosa) en el medio en el que se lleva a cabo la preparación por el método hidrotermal, y se ha analizado la importancia de varios parámetros experimentales. Se ha evaluado el efecto de la presencia de carbón durante la síntesis de las muestras de TiO<sub>2</sub>, comparando éstas con las muestras análogas de TiO<sub>2</sub> preparadas sin carbón y caracterizadas previamente.

Para finalizar, la serie de catalizadores de TiO<sub>2</sub> preparados se ha empleado en la oxidación de propano. Se ha estudiado el efecto de sus propiedades en su comportamiento fotocatalítico y, además, se ha realizado un estudio de la interacción del propano con la superficie de los fotocatalizadores bajo iluminación UV mediante espectroscopia infrarroja por reflectancia difusa (*in situ* DRIFT). Se han realizado medidas a diferentes tiempos de iluminación, determinando la presencia de intermedios de reacción en la superficie del fotocatalizador TiO<sub>2</sub>, con el fin de esclarecer, si es posible, algunos aspectos del mecanismo de esta reacción.

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## Summary

The environmental legislation and related actions show an increasing concern about the elimination of undesired organic pollutants from the air. Photocatalysis is an interesting technique for the elimination of volatile organic compounds (VOCs) since, on one hand, complete mineralization of the contaminant generally occurs and, on the other hand, it has the advantage that it can be applied to contaminants present in low concentrations, unlike most techniques applicable to the treatment of VOCs. Among the different photocatalysts available,  $\text{TiO}_2$  is one of the most studied ones, since it has several advantages, such as its chemical stability, with high resistance to photo-induced corrosion, and, in addition, it is an abundant, cheap, not toxic and biocompatible material. Over the last few years, many efforts have been made to improve the efficiency of this photocatalyst by paying attention to some of its drawbacks (low photoactivity under solar radiation, high rate of  $e^-/h^+$  pairs recombination...). In order to overcome these drawbacks, the synthesis process is being investigated, including the addition of other elements, to obtain materials with better properties.

Considering the ideas mentioned above, the main objective of this PhD Thesis is the synthesis and characterization of nanostructured photocatalysts based on  $\text{TiO}_2$  for their application to the oxidation of VOCs in gas phase, specifically for the photocatalytic oxidation of propene and propane. Particularly, the influence of the preparation conditions of the photocatalysts on their most important properties, which could have an influence on their photocatalytic activity have been analyzed, paying attention to porosity, crystallinity, surface chemistry, chemical composition and electronic properties. For this purpose, a very detailed characterization of the obtained materials has been carried out to try to find a clear relationship between the properties of the photocatalysts and their catalytic activity.

Firstly,  $\text{TiO}_2$  photocatalysts have been prepared by the sol-gel and hydrothermal methods, in order to determine which is the most suitable one. In both cases hydrochloric acid has been used as a hydrolysis medium and the effect of the concentration has been analyzed (0.8, 1, 5 and 12 M). Both the effect of the synthesis strategy on the properties of the prepared photocatalysts and on the photocatalytic activity in the oxidation of propene at low concentration, 100 ppmv, have been evaluated. The results have indicated that the hydrothermal method used (one step, low temperature and short process time) is the most suitable one.

After selecting the hydrothermal method, a series of catalysts have been prepared by this synthesis process in which the variable investigated has also been the concentration of

the HCl solution, extending the range of concentrations used in the previous comparative study. Special attention has been paid to the characterization of the prepared materials, in particular because many studies do not consider properties such as the degree of crystallinity and surface chemistry. Also, in many cases, contradictory conclusions are presented regarding the effect of the distribution of the crystalline phases in the activity. These catalysts have also been tested in the photocatalytic oxidation of propene and it has been tried to determine the role of TiO<sub>2</sub> properties on their catalytic performance.

The preparation of TiO<sub>2</sub>-Carbon hybrid materials for the photocatalytic oxidation of propene has also been carried out. These photocatalysts have been synthesized by introducing an economic carbon precursor (saccharose) in the reaction medium in which the preparation is carried out, and the importance of several experimental parameters has been analyzed. The effect of the presence of carbon during the synthesis of the TiO<sub>2</sub> samples has been evaluated, comparing these materials with the analogous TiO<sub>2</sub> samples prepared without carbon previously characterized.

Finally, the series of prepared TiO<sub>2</sub> catalysts has been used in the oxidation of propane. The effect of their properties on the photocatalytic behavior has been studied and, in addition, the interaction of propane with the surface of the photocatalysts under UV illumination by Diffuse Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy (*in situ* DRIFT) has been analyzed. Measurements at different illumination times have been done, identifying the presence of reaction intermediates on the surface of the TiO<sub>2</sub> photocatalysts, in order to clarify, if possible, some aspects of the reaction mechanism.

# Índice general

<b>Agradecimientos</b> .....	<b>V</b>
<b>Resumen</b> .....	<b>VII</b>
<b>Summary</b> .....	<b>IX</b>
<b>Índice de figuras</b> .....	<b>XV</b>
<b>Índice de tablas</b> .....	<b>XIX</b>
<b>Índice de esquemas</b> .....	<b>XXI</b>
<b>Capítulo 1: Introducción y objetivos</b> .....	<b>1</b>
1.1 Contaminación atmosférica por COVs.....	1
1.2 Métodos de eliminación de COVs .....	5
1.3 Fotocatálisis heterogénea .....	8
1.3.1 Principios básicos de la fotocatalisis heterogénea .....	10
1.3.2 Parámetros que influyen en el proceso fotocatalítico.....	12
1.4 El dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> ) .....	14
1.4.1 Métodos de preparación del TiO <sub>2</sub> .....	17
1.4.2 Método sol-gel .....	17
1.4.3 Método hidrotermal (solvotermal) .....	18
1.4.4 Fotocatalizadores híbridos TiO <sub>2</sub> -C.....	19
1.5 Oxidación fotocatalítica de propeno y propano en fase gas .....	20
1.6 Objetivos y estructura de la Tesis.....	23
1.6.1 Objetivos de la Tesis Doctoral .....	23
1.6.2 Estructura de la Tesis .....	23
1.7 Bibliografía .....	26
<b>Capítulo 2: Materiales y técnicas experimentales</b> .....	<b>39</b>
2.1 Materiales y métodos de preparación .....	39

2.1.1	Materiales .....	39
2.1.2	Métodos de preparación.....	40
2.2	Técnicas de caracterización y análisis.....	42
2.2.1	Adsorción física de gases.....	42
2.2.2	Difracción de Rayos X.....	45
2.2.3	Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X.....	46
2.2.4	Espectroscopia ultravioleta-visible .....	47
2.2.5	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier .....	49
2.2.6	Microscopía electrónica de barrido.....	51
2.2.7	Termogravimetría.....	51
2.2.8	Espectrometría de masas.....	53
2.2.9	Cromatografía de gases .....	54
2.3	Ensayos de oxidación fotocatalítica. ....	55
2.3.1	Oxidación fotocatalítica de propeno, C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> .....	55
2.3.2	Oxidación fotocatalítica de propano, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> .....	57
ANEXO: Caracterización de la cristalinidad y de las fases cristalinas.....		61
2.4	Bibliografía .....	66
Capítulo 3: Preparación de TiO <sub>2</sub> por síntesis sol-gel e hidrotérmal. Efecto del método de preparación en las propiedades y en la actividad para la fotooxidación de propeno.....		
3.1	Introducción .....	69
3.2	Experimental .....	70
3.2.1	Preparación de los materiales TiO <sub>2</sub> .....	70
3.2.2	Caracterización .....	71
3.2.3	Actividad fotocatalítica.....	71
3.3	Resultados .....	71
3.3.1	Propiedades texturales.....	71
3.3.2	Estudio mediante difracción de Rayos X (DRX) .....	74
3.3.3	Determinación de la energía de la banda prohibida (E <sub>g</sub> ) .....	78
3.3.4	Oxidación fotocatalítica de propeno.....	79
3.4	Conclusiones .....	83
3.5	Bibliografía .....	84
Chapter 4: TiO <sub>2</sub> prepared by one step HT synthesis with variable [HCl]. Activity in propene foto-oxidation.....		
4.1	Introduction.....	87

---

4.2	Experimental .....	88
4.2.1	Preparation of TiO <sub>2</sub> photocatalysts .....	88
4.2.2	Characterization .....	88
4.2.3	Photocatalytic activity .....	89
4.3	Results .....	89
4.3.1	Textural properties .....	89
4.3.2	XRD analysis .....	90
4.3.3	Scanning electron microscopy characterization .....	94
4.3.4	Surface chemistry characterization .....	94
4.3.5	UV-vis analysis of TiO <sub>2</sub> .....	97
4.3.6	Photocatalytic activity .....	98
4.4	Conclusions .....	101
4.5	References .....	102
Chapter 5: TiO <sub>2</sub> -C photocatalysts prepared by HT synthesis using saccharose as precursor. Activity in propene oxidation. ....		107
5.1	Introduction .....	107
5.2	Experimental .....	108
5.2.1	Preparation of TiO <sub>2</sub> -C photocatalysts .....	108
5.2.2	Characterization .....	109
5.2.3	Photocatalytic activity .....	109
5.3	Results .....	109
5.3.1	Determination of carbon content .....	109
5.3.2	Textural properties .....	111
5.3.3	XRD analysis .....	112
5.3.4	Scanning electron microscopy .....	115
5.3.5	Surface chemistry .....	115
5.3.6	UV-vis of TiO <sub>2</sub> .....	119
5.3.7	Photocatalytic activity .....	120
5.4	Conclusions .....	123
5.5	References .....	124
Chapter 6: Photocatalytic oxidation of propane using TiO <sub>2</sub> photocatalysts prepared by HT synthesis .....		127
6.1	Introduction .....	127
6.2	Experimental .....	128

6.2.1	Photocatalysts .....	128
6.2.2	Photocatalytic reactor system for propane oxidation.....	129
6.3	Results and discussion.....	131
6.3.1	Summary of the photocatalysts' properties.....	131
6.3.2	Propane oxidation .....	132
6.4	Conclusions .....	142
6.5	References.....	143
Chapter 7: DRIFTS study of the propane-TiO <sub>2</sub> interaction .....		145
7.1	Introduction.....	145
7.2	Experimental .....	147
7.2.1	Photocatalysts .....	147
7.2.2	<i>In situ</i> DRIFTS study .....	147
7.3	Results and discussion.....	148
7.4	Conclusions .....	160
7.5	References.....	161
Capítulo 8: Conclusiones .....		165
	Conclusions.....	169

# Índice de figuras

Figura 1.1. Origen de los COVs y mecanismos de contaminación atmosférica. ....	3
Figura 1.2. Representación esquemática de las moléculas de propeno y de propano. ....	5
Figura 1.3. Tecnologías de tratamiento de los efluentes gaseosos en función del flujo y la concentración de las corrientes con contaminantes.....	6
Figura 1.4. Energías de la banda prohibida y posición de las bandas de conducción y de valencia de diferentes semiconductores, junto con algunos potenciales redox. ....	10
Figura 1.5. Representación del proceso de la fotocatalisis sobre una partícula de semiconductor. ....	10
Figura 1.6. Estructura de las diferentes fases cristalinas del TiO <sub>2</sub> : (a) anatasa, (b) rutilo y (c) brookita.....	14
Figura 1.7. Métodos de preparación del TiO <sub>2</sub> .....	17
Figura 1.8. Reacciones que tienen lugar en la síntesis de titania por el método sol-gel.....	18
Figura 1.9. Representación del dispositivo experimental utilizado en la síntesis hidrotermal (autoclave).....	18
Figura 2.1. Autoclave empleado en la síntesis hidrotermal. ....	42
Figura 2.2. Representación esquemática de los seis tipos de isotermas de adsorción, según la clasificación de la IUPAC.....	43
Figura 2.3. Equipo de adsorción física de gases AUTOSORB-6 y AUTOSORB-6B .....	45
Figura 2.4. Equipo de difracción de Rayos X Miniflex II Rigaku. ....	46
Figura 2.5. Equipo de espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X .....	47
Figura 2.6. Ejemplo del cálculo de la energía banda prohibida por el método de absorbancia. ....	48
Figura 2.7. Equipo ultravioleta-visible UV/Vis/NIR (JASCO V-670). ....	49
Figura 2.8. Espectrómetro FTIR JASCO 4100. ....	50
Figura 2.9. a) Celda de tres ventanas b) vista general del equipo y c) detalle de la cámara de análisis.....	50
Figura 2.10. Microscopio electrónico de barrido.....	51
Figura 2.11. Termobalanza TG-DSC de TA Instruments 2960.....	52
Figura 2.12. Espectrómetro de masas Thermostar GSD 301 01.....	54
Figura 2.13. Cromatógrafo de gases Agilent 7820A. ....	55



Figura 2.14. Imagen y esquema del sistema experimental utilizado en la oxidación fotocatalítica de propeno.....	55
Figura 2.15. Espectros de emisión de la lámpara TL8W/05 FAM de Philips. ....	56
Figura 2.16. Variación de la concentración de propeno con el tiempo en los experimentos de oxidación fotocatalítica con flujos de 30 y 60 ml/min. ....	57
Figura 2.17. Reactor utilizado en la oxidación fotocatalítica de propano.....	57
Figura 2.18. Sistema experimental donde se muestra la disposición del reactor acoplado al cromatógrafo. ....	59
Figura 2.19. Evaluación de la concentración de CO <sub>2</sub> en los gases de salida tras diferentes tiempos de iluminación en la oxidación fotocatalítica de propano.....	60
Figura 3.1. Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> a -196 °C de las muestras: A) TiO <sub>2</sub> -XM-SG y B) TiO <sub>2</sub> -XM-HT (nótese la diferente escala en ambas figuras).....	72
Figura 3.2. Difractogramas de las muestras preparadas: A) por el método Sol-gel ((a) TiO <sub>2</sub> -0.8M-SG, (b) TiO <sub>2</sub> -1M-SG, (c) TiO <sub>2</sub> -5M-SG y (d) TiO <sub>2</sub> -12M-SG) y B) mediante síntesis hidrotérmal ((e) TiO <sub>2</sub> -0.8M- HT, (f) TiO <sub>2</sub> -1M-HT, (g) TiO <sub>2</sub> -5M-HT y (h) TiO <sub>2</sub> -12M-HT). ..	75
Figura 3.3. Comparación de la distribución de fases cristalinas en los materiales TiO <sub>2</sub> -SG y TiO <sub>2</sub> -HT.....	76
Figura 3.4. Conversión de propeno (%) a 30 y 60 ml/min para los fotocatalizadores de las series SG y HT y para la titania de referencia P25. ....	80
Figura 3.5. Conversión de propeno (30 ml/min), área superficial y composición de fases cristalinas para los materiales TiO <sub>2</sub> -SG. ....	81
Figura 3.6. Conversión de propeno (30 ml/min), área superficial y composición de fases cristalinas de los materiales TiO <sub>2</sub> -HT. ....	82
Figure 4.1. N <sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms at -196 °C of the prepared TiO <sub>2</sub> samples. 89	
Figure 4.2. A) XRD patterns of TiO <sub>2</sub> samples prepared using HCl solutions of different concentration: (a) TiO <sub>2</sub> -0.5M, (b) TiO <sub>2</sub> -0.8M, (c) TiO <sub>2</sub> -1M, (d) TiO <sub>2</sub> -3M, (e) TiO <sub>2</sub> -5M, (f) TiO <sub>2</sub> -7M and (g) TiO <sub>2</sub> -12M. B) Amplified 22-34° 2θ range of Figure 4.2A. ....	91
Figure 4.3. Weight percentage of crystalline (anatase, brookite and rutile) and amorphous phases in the TiO <sub>2</sub> samples as a function of HCl concentration used in the synthesis.....	93
Figure 4.4. SEM images (with scale of 10 μm) of samples: a) TiO <sub>2</sub> -0.5M, b) TiO <sub>2</sub> -0.8M, c) TiO <sub>2</sub> -1M, d) TiO <sub>2</sub> -3M, e) TiO <sub>2</sub> -5M, f) TiO <sub>2</sub> -7M and g) TiO <sub>2</sub> -12M.....	94
Figure 4.5. FTIR spectra of TiO <sub>2</sub> samples prepared with HCl solutions of different concentration and of P25 reference material. ....	95
Figure 4.6. a) Propene conversion (at 30 and 60 ml/min) and b) relationship between BET surface area, total pore volume and propene conversion (at 30 ml/min) for the investigated photocatalysts. ....	99
Figure 5.1. Thermogravimetric analysis (TGA) of samples TiO <sub>2</sub> -C-12M and TiO <sub>2</sub> -12M (Air: 50 ml/min, 10 °C/min up to 900 °C). ....	109

Figure 5.2. Derivative thermogravimetric curves for TiO <sub>2</sub> -C-12M and TiO <sub>2</sub> -12M samples. ....	110
Figure 5.3. N <sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms at -196 °C for the TiO <sub>2</sub> -C samples.....	111
Figure 5.4. XRD patterns of TiO <sub>2</sub> -C-XM samples: (a) TiO <sub>2</sub> -C-0.5M, (b) TiO <sub>2</sub> -C-0.8M, (c) TiO <sub>2</sub> -C-1M, (d) TiO <sub>2</sub> -C-5M and (e) TiO <sub>2</sub> -C-12M.....	113
Figure 5.5. SEM images of TiO <sub>2</sub> -C-XM samples: a) TiO <sub>2</sub> -C-0.5M, b) TiO <sub>2</sub> -C-0.8M, c) TiO <sub>2</sub> -C-1M, d) TiO <sub>2</sub> -C-5M and e) TiO <sub>2</sub> -C-12M (general scale is 10 μm, while scale in the inset images is 200 nm scale). ....	115
Figure 5.6. FTIR spectra of TiO <sub>2</sub> -C-XM samples obtained with different HCl concentration. ....	116
Figure 5.7. FTIR spectra of TiO <sub>2</sub> -0.5M and TiO <sub>2</sub> -C-0.5M with amplification of the band due to COO <sup>-</sup> species.....	117
Figure 5.8. Thermogravimetric analysis (TGA) of sample TiO <sub>2</sub> -C-1M (N <sub>2</sub> : 50 ml/min, 10 °C/min up to 120 °C, 15 minutes and 10 °C/min up to 770 °C).....	117
Figure 5.9. Total amount of OH groups vs surface area of all TiO <sub>2</sub> -C-XM photocatalysts. ....	118
Figure 5.10. Band gap energy values vs anatase content of TiO <sub>2</sub> -C and TiO <sub>2</sub> samples. ....	120
Figure 5.11. a) Propene conversion (at 30 ml/min) comparing TiO <sub>2</sub> -C-XM and P25 samples and b) relationship between BET surface area, total pore volume and propene conversion (30 ml/min) for TiO <sub>2</sub> -C-XM photocatalysts.....	121
Figure 5.12. Propene conversion (at 30 ml/min) in TiO <sub>2</sub> -C, TiO <sub>2</sub> and P25 samples. ....	122
Figure 6.1. Picture of the experimental system used in the photocatalytic oxidation of propane [16]. ....	129
Figure 6.2. Adsorbed propane in dark vs anatase percentage for all the photocatalysts. ....	133
Figure 6.3. Crystalline TiO <sub>2</sub> distribution and adsorbed propane in dark per unit of surface area for each sample.....	134
Figure 6.4 CO <sub>2</sub> concentration and propane conversion vs reaction time for propane oxidation for the different TiO <sub>2</sub> samples.....	135
Figure 6.5. CO <sub>2</sub> produced versus converted propane (calculated by equation 6.4) at different illumination times for each sample.....	136
Figure 6.6. Adsorbed propane in ppm at different irradiation times for all TiO <sub>2</sub> samples. ....	137
Figure 6.7. Carbon mass balance (CMB) versus irradiation time for the TiO <sub>2</sub> sample.....	138
Figure 6.8. Propane conversion vs adsorbed propane in dark. ....	138
Figure 6.9. Propane conversion at 60 min vs adsorbed propane at 60 min. ....	139
Figure 6.10. Propane and propene conversion for all TiO <sub>2</sub> materials. ....	140
Figure 6.11. Converted propane for all TiO <sub>2</sub> samples vs total OH groups. ....	141

Figure 7.1. Images of the FTIR device used: a) Three-window cell, b) *In situ* DRIFT setup and c) detail of the analysis chamber..... 148

Figure 7.2. DRIFTS spectra of the TiO<sub>2</sub>-12M sample measured every 5 minutes under irradiation, for a total irradiation time of 40 minutes: a) without propane and b) with propane. The spectrum at t=0 was recorded in dark..... 150

Figure 7.3. DRIFTS spectra of sample TiO<sub>2</sub>-0.5M, recorded every 5 minutes under light and propene atmosphere, for a total irradiation time of 1h. The spectrum at t=0 was recorded in dark..... 151

Figure 7.4. DRIFTS spectra of sample P25. Spectra were recorded every 5 minutes under irradiation in a propene atmosphere, for a total irradiation time of 1 h. The spectrum at t=0 was recorded in dark. .... 152

Figure 7.5. DRIFTS spectra of the series of TiO<sub>2</sub>-XM samples. Spectra were recorded every 5 minutes under irradiation in a propene atmosphere, for a total irradiation time of 1h. The spectrum at t=0 was recorded in dark. .... 153

Figure 7.6. DRIFTS spectra of P25, TiO<sub>2</sub>-3M and TiO<sub>2</sub>-0.8M samples at 60 minutes irradiation time ..... 154

Figure 7.7. Peak height ratio of **form/ac** (height of peak at 1556 cm<sup>-1</sup>/ height of peak at 1690 cm<sup>-1</sup>) and **bic/ac** (height of peak at 1438 cm<sup>-1</sup>/ height of peak at 1690 cm<sup>-1</sup>) bands for samples P25, TiO<sub>2</sub>-3M, and TiO<sub>2</sub>-0.8M together with the propane conversion at 60 minutes..... 155

Figure 7.8. Peak height ratio of **form/ac** (height of peak at 1556 cm<sup>-1</sup>/ height of peak at 1690 cm<sup>-1</sup>) and **bic/ac** (height of peak at 1438 cm<sup>-1</sup>/ height of peak at 1690 cm<sup>-1</sup>) bands for P25 and all TiO<sub>2</sub> samples, together with the propane conversion at 60 minutes. .... 156

Figure 7.9. Peak height at 1690 cm<sup>-1</sup> (due to acetone species) versus illumination time. .. 157

Figure 7.10. Converted propane and height of acetone peak for all TiO<sub>2</sub> samples. .... 158

Figure 7.11. Relation of OH total groups (%) with peak height of acetone and bicarbonate. .... 159

# Índice de tablas

Tabla 1.1. Relación de contaminantes presentes en la atmósfera. ....	1
Tabla 1.2. Algunos de los COVs más frecuentes en la atmósfera. ....	2
Tabla 1.3. Origen de los COVs atmosféricos. ....	2
Tabla 1.4. Algunos de los COVs presentes en ambientes interiores. ....	3
Tabla 1.5. Relación de sustancias volátiles precursoras de ozono, según la Directiva 2002/3/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de la Unión Europea, de 12 de febrero de 2002, relativa al ozono .....	3
Tabla 1.6. Propiedades físicas del propeno y del propano .....	5
Tabla 1.7. Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzados .....	8
Tabla 1.8. Propiedades físicas y termodinámicas de las distintas fases cristalinas del TiO <sub>2</sub> .....	15
Tabla 2.1. Reactivos químicos utilizados. ....	39
Tabla 2.2. Gases utilizados. ....	39
Tabla 2.3. Propiedades de la titania P25 de acuerdo con las especificaciones comerciales de la compañía Evonik.....	40
Tabla 3.1. Propiedades texturales de los materiales TiO <sub>2</sub> -XM-SG y TiO <sub>2</sub> -XM-HT.....	73
Tabla 3.2. Picos característicos de las fases cristalinas anatasa, rutilo y brookita .....	74
Tabla 3.3. Propiedades estructurales determinadas a partir de DRX. ....	76
Tabla 3.4. Longitud de onda del borde de absorción, energía de la banda prohibida y distribución de fases cristalinas de los fotocatalizadores sintetizados y de la titania comercial P25. ....	79
Table 4.1. Textural properties for the TiO <sub>2</sub> materials synthesized using HCl solutions of different concentration and for the P25 reference material.....	90
Table 4.2. Weight fractions of anatase, brookite and rutile in the crystalline phase of TiO <sub>2</sub> samples and average crystallite sizes. ....	91
Table 4.3. Crystalline and amorphous contributions in the TiO <sub>2</sub> samples determined from XRD patterns by the method explained in the appendix of Chapter 2. ....	92
Table 4.4. Humidity, OH type-groups content (in weight percentages) determined from TG measurements, and density of hydroxyl groups (OH <sub>T</sub> /S <sub>BET</sub> ).....	96

Table 4.5. Energy band gap ( $E_g$ ) values obtained from different methods for the prepared $TiO_2$ samples and for P25 and crystalline phase composition for these samples.....	98
Table 5.1. Weight loss (%) in TG experiments in three temperature intervals: i) [25-180 °C], humidity and remaining TTIP precursor, ii) [180-380 °C], decomposition of other organic compounds, and iii) [550-700 °C], carbon combustion. ....	111
Table 5.2. Textural properties of $TiO_2$ -C-XM and $TiO_2$ -XM photocatalysts and of P25 used as reference. ....	112
Table 5.3. Crystalline and amorphous titania contents and crystal sizes for $TiO_2$ -C and $TiO_2$ samples. ....	114
Table 5.4. Humidity, OH type-groups content (in weight percentages), and density of hydroxyl groups ( $OH_T/S_{BET}$ ). TG conditions: ( $N_2$ 50 ml/min, 10 °C/min to 120 °C, 15 min at 120 °C, and 10 °C/min from 120 to 750 °C). ....	118
Table 5.5. Absorption edge wavelength ( $\lambda$ ) and energy gap ( $E_g$ ) values for some of the prepared samples and for P25 used as reference material. ....	119
Table 6.1. Gas chromatography method. ....	130
Table 6.2. Characterization of the $TiO_2$ samples and P25 reference material.....	131
Table 6.3. “Propane dark” and propane adsorbed in dark conditions (see the text).....	132
Table 6.4. Propane concentration (in ppm) in the gas swept from the reactor in blank experiments. ....	133
Table 7.1. Characterization data and propane conversion for the $TiO_2$ -XM samples and titania P25. ....	148

# Índice de esquemas

Esquema 2.1. Proceso de síntesis de TiO <sub>2</sub> por el método sol-gel.....	41
Esquema 2.2. Proceso de síntesis de TiO <sub>2</sub> por el método hidrotermal.....	41
Esquema 2.3. Transiciones electrónicas entre bandas: (a) permitidas y (b) prohibidas para el <i>band gap</i> directo; (c) transición para el <i>band gap</i> indirecto .....	48
Esquema 2.4. Resumen de los pasos involucrados en el sistema del reactor fotocatalítico.....	58
Esquema 3.1. Etapas de los procesos de síntesis de TiO <sub>2</sub> por los métodos sol-gel e hidrotermal.....	71
Scheme 4.1. Synthesis and nomenclature for TiO <sub>2</sub> photocatalysts prepared with HCl solutions of different concentrations by hydrothermal method.....	88
Scheme 5.1. Synthesis procedure of the TiO <sub>2</sub> -C photocatalysts and nomenclature of the obtained samples.....	108
Scheme 6.1. Synthesis and nomenclature for TiO <sub>2</sub> photocatalysts prepared with HCl solutions of different concentration by hydrothermal method. ....	129
Scheme 6.2. Steps involved in each photocatalytic reaction experiment. ....	130
Scheme 7.1. Mechanism of propane photocatalytic oxidation proposed in the literature.....	146
Scheme 7.2. Schematic picture showing the reported surface species formed in the course of the photocatalytic oxidation of acetone on TiO <sub>2</sub> nanoparticles, deduced from FTIR measurements.....	146
Scheme 7.3. Synthesis steps and nomenclature of the TiO <sub>2</sub> photocatalysts prepared by hydrothermal synthesis with HCl of different concentration.....	147



# Capítulo 1

## Introducción y objetivos

### 1.1 Contaminación atmosférica por COVs

La reducción de la contaminación atmosférica es un factor primordial en la protección del ecosistema y de la salud pública. La contaminación atmosférica se define como la presencia en la atmósfera de materias, sustancias o formas de energía que implican una molestia grave, riesgo o daño para la seguridad o la salud de las personas, el medio ambiente y demás bienes de cualquier naturaleza (Artículo I de la ley 34/2007 del 15 de noviembre de Calidad del Aire y Protección de la Atmósfera). La naturaleza de la contaminación atmosférica puede ser física (contaminación acústica, radiación electromagnética o radiactiva) o química. En cuanto a la contaminación de naturaleza química, se pueden diferenciar dos grandes grupos: los contaminantes primarios, aquellos que se emiten de forma directa a la atmósfera, y los secundarios, que comprenden aquellas especies que no se emiten como tales directamente a la atmósfera, sino que se forman por interacción con otras especies. En la Tabla 1.1 se presenta una amplia relación de contaminantes presentes en la atmósfera, entre los cuales se encuentran los compuestos orgánicos volátiles (COVs).

Tabla 1.1. Relación de contaminantes presentes en la atmósfera.

<ul style="list-style-type: none"><li>• Óxidos de azufre (otros compuestos de azufre)</li><li>• Óxidos de nitrógeno (NOx) (otros compuestos de nitrógeno)</li><li>• Óxidos de carbono</li><li>• Ozono</li><li>• <b><u>Compuestos orgánicos volátiles</u></b></li><li>• Hidrocarburos aromáticos policíclicos y compuestos orgánicos persistentes</li><li>• Metales y sus compuestos</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Material particulado</li><li>• Amianto (partículas en suspensión, fibras)</li><li>• Halógenos y sus compuestos</li><li>• Cianuros</li><li>• Dioxinas</li><li>• Sustancias que atacan a la capa de ozono</li></ul>
---	---

La legislación y actuaciones medioambientales ponen cada vez más énfasis en la eliminación de contaminantes orgánicos no deseados en el aire. Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) pueden actuar como contaminantes químicos y representar un riesgo ambiental para la salud pública. Los compuestos orgánicos volátiles se definen como



sustancias químicas que contienen un número de átomos de carbono inferior a doce, en los que además del carbono es posible hallar hidrógeno, flúor, oxígeno, cloro, bromo, nitrógeno y azufre en su composición. Según la “United States Environmental Protection Agency”, los compuestos orgánicos se consideran volátiles si su presión de vapor es superior a 0.01 KPa a una temperatura de 20.15 °C [1].

En la atmósfera frecuentemente se pueden encontrar los COVs que se muestran en la Tabla 1.2. [2,3].

Tabla 1.2. Algunos de los COVs más frecuentes en la atmósfera.

Acetona	Benceno
Clorobenceno	Butano
Cloroformo	Clorofluorcarbonos (CFC's)
Diclorometano	Cloruro de metileno
Etilmetilcetona	Estireno
Etileno	Hexano
Tolueno	<b><u>Propano</u></b>
Tricloroetileno	Xileno

Los COVs presentes en la atmósfera pueden proceder tanto de fuentes naturales como de fuentes de origen antropogénico. Estas últimas se pueden dividir, a su vez, en fuentes fijas y móviles. La Tabla 1.3 resume el origen de los COVs atmosféricos.

Tabla 1.3. Origen de los COVs atmosféricos.

Fuentes naturales	Fuentes antropogénicas	
	Fijas	Móviles
Emisiones volcánicas	Procesos de combustión	Emisiones de inquemados
Emisiones de pantanos	Uso de disolventes	Evaporación (depósitos)
Emisiones vegetales	Procesos de desengrasado	Emisiones de los vehículos
Emanaciones animales	Industria petroquímica	Accidentes
Incendios	Industria de los plásticos	
	Industria química de síntesis	
	Industria farmacéutica	
	Industria alimentaria	
	Industria textil	
	Industria siderometalúrgica	
	Tratamiento de aguas residuales	

Puesto que estos compuestos aparecen en la mayoría de los procesos industriales y constituyen uno de los grupos de contaminantes traza más importantes de la atmósfera [4], la mayoría de las investigaciones se centran en los COVs emitidos por actividades industriales. Aunque desde el año 2000 también se han llevado a cabo varios estudios para la identificación de compuestos orgánicos volátiles en ambientes interiores (viviendas, oficinas, guarderías, etc.) [4]. Debido a que la calidad del aire afecta a la salud y al bienestar, es una prioridad limpiar el aire que se respira en el trabajo, en el coche, en el transporte público, en las escuelas o en los centros comerciales [4]. Se estima que entre 50 y 100 compuestos orgánicos volátiles están presentes en ambientes interiores [4]. El humo del

tabaco se considera una de las fuentes importantes de los COVs en estos ambientes. A modo de ejemplo, los compuestos más frecuentes en ambientes interiores se presentan en la Tabla 1.4.

Tabla 1.4. Algunos de los COVs presentes en ambientes interiores.

Acetaldehído	Etileno	<b>Propeno</b>
Benceno	Formaldehído	Tolueno
Butano	Heptano	Tricloroetileno
Etilbenceno	Metilfurano	Xileno

Además, existen una serie de COVs precursores de ozono que se encuentran frecuentemente en la atmósfera. Entre ellos se pueden citar los que se muestran en la Tabla 1.5 [5].

Tabla 1.5. Relación de sustancias volátiles precursoras de ozono, según la Directiva 2002/3/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de la Unión Europea, de 12 de febrero de 2002, relativa al ozono [5].

Etano	Cis-2-buteno	n-Heptano	1,2,4-Trimetilbenceno
Etileno	1,3-Butadieno	n-Octano	1,3,5-Trimetilbenceno
Acetileno	n-Pentano	i-Octano	Formaldehído
<b>Propano</b>	i-Pentano	Benceno	
<b>Propeno</b>	1-Penteno	Tolueno	
n-Butano	2-Penteno	Etilbenceno	
i-Buteno	Isopropeno	m,p-Xileno	
1-Buteno	n-Hexano	o-Xileno	
Trans-2-Buteno	i-Hexeno	1,2,4-Trimetilbenceno	

La Figura 1.1 resume el origen de los COVs y los mecanismos de contaminación atmosférica.

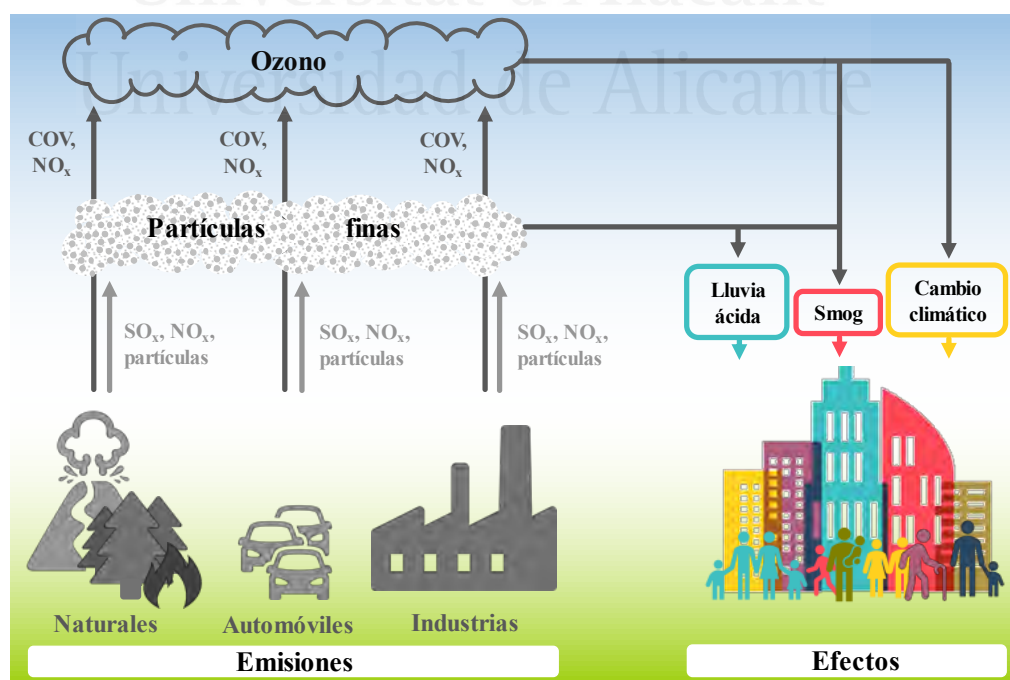


Figura 1.1. Origen de los COVs y mecanismos de contaminación atmosférica.

La problemática de los COVs se debe a su elevada volatilidad y persistencia en el ambiente, así como a la posibilidad de ser transportados a grandes distancias desde el foco emisor y a su capacidad de sufrir procesos de transformación en la atmósfera, generando compuestos de mayor toxicidad. Así, las emisiones con COVs tienen varios efectos perjudiciales para el medioambiente y para la salud humana. A nivel medioambiental se pueden observar muchos fenómenos relacionados con la presencia de los COVs en la atmósfera, tales como:

- **Lluvia ácida:** los compuestos orgánicos volátiles tienen un importante papel en la lluvia ácida debido a su influencia sobre el ozono, agente que oxida al  $\text{SO}_2$  o al  $\text{NO}_2$ , dando lugar a ácido sulfúrico o ácido nítrico, que vuelven a la tierra con las precipitaciones de lluvia y nieve [6]. La lluvia ácida es la causante de la acidificación del suelo y aguas, así como de la destrucción de la vegetación debido a los ácidos.
- **Niebla fotoquímica (Smog fotoquímico):** los compuestos orgánicos volátiles reaccionan con los óxidos de nitrógeno (procedentes de los procesos de combustión) por acción de los rayos ultravioleta, obteniéndose como productos de reacción los oxidantes fotoquímicos. Estos radicales libres pueden reaccionar con el oxígeno atmosférico produciendo ozono, que puede ocasionar daños graves en la vegetación o irritación ocular para los humanos.
- **Cambio climático:** hace referencia a un calentamiento de la tierra provocado por el aumento de las emisiones gaseosas en la atmósfera. Estos gases atrapan las radiaciones ultravioleta terrestres y producen un aumento de la temperatura de la tierra de  $1.5\text{ °C}$  [7]. Entre los gases que producen este efecto, habitualmente denominados gases de efecto invernadero, se encuentran el dióxido de carbono, los compuestos orgánicos volátiles y el ozono [7].

En cuanto a los efectos nocivos para la salud humana, a continuación, se enumeran algunos de ellos [8–10]:

- Irritación de las mucosas externas
- Afecciones sobre el sistema cardiovascular
- Dermatitis y alteraciones del manto dérmico
- Sensibilidad a los olores químicos
- Efectos cancerígenos y teratogénicos

Además, hay que añadir que los efectos nocivos de estos compuestos, presentes tanto en emisiones gaseosas como en corrientes líquidas, comienzan a mostrarse a muy bajas concentraciones [11,12]. Para el caso de las emisiones gaseosas, los compuestos orgánicos volátiles comienzan a ser nocivos a concentraciones de partes por millón en volumen (ppmv) o incluso inferiores [13].

De entre los distintos COVs, en el presente trabajo de Tesis Doctoral se estudia la oxidación de propeno y de propano. El propeno es un hidrocarburo gaseoso, incoloro e

inodoro, no saturado, de la serie de los alquenos. Tiene efectos perjudiciales sobre la salud humana (contaminante cancerígeno) y es uno de los principales componentes del humo del tabaco. El propano también es un hidrocarburo gaseoso, incoloro e inodoro. Es uno de los hidrocarburos más abundantes en la atmósfera y es un combustible ampliamente utilizado, derivado del procesamiento del petróleo y gas natural.

La Figura 1.2 muestra una representación de las moléculas de propeno y propano.

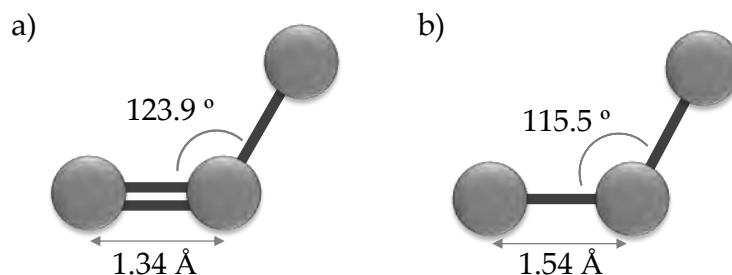


Figura 1.2. Representación esquemática de las moléculas de propeno y de propano.

En la Tabla 1.6 se presenta un resumen de las propiedades físicas más características de estos dos compuestos.

Tabla 1.6. Propiedades físicas del propeno y del propano

	Propeno	Propano
Fórmula	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
Peso molecular (g/mol)	42.10	44.10
Densidad a 20 °C (g/cm <sup>3</sup> )	0.52	2.01
Punto de fusión (°C)	-185.30	-188
Punto de ebullición (°C)	-48	-42
Temperatura de ignición (°C)	460	540
Presión de vapor (mmHg)	7.65 (20 °C)	5.52 (15 °C)
Diámetro cinético (Å)	4.5	4.3

En general, los hidrocarburos de pequeño tamaño molecular como metano, etano, propano, etc. son muy poco reactivos, lo que es debido a su elevada energía de enlace (C-H) y a su baja polaridad, y, por ello, la oxidación de estos compuestos es un proceso altamente energético [14]. El propano es el más abundante de los hidrocarburos ligeros emitidos en la combustión del gas licuado de petróleo, que se usa en la combustión interna de los motores de los vehículos y en aplicaciones estacionarias. El gas de petróleo es un combustible muy común debido a que su combustión es limpia (sin carbonilla), se producen pocas emisiones de sulfuro y es fácil de almacenar. Sin embargo, el gas de escape de la combustión del gas de petróleo contiene una cantidad importante de hidrocarburos no quemados que son perjudiciales para el medioambiente [14].

## 1.2 Métodos de eliminación de COVs

Debido a los efectos nocivos antes comentados, es necesario seleccionar el tratamiento más adecuado para cada corriente de gas contaminado. Los parámetros a tener en cuenta

en esta selección son el flujo, naturaleza y concentración del contaminante, los límites de emisión exigidos y la presencia o no de sólidos en las corrientes gaseosas [15,16].

La modificación de equipos y procesos debe ser la primera alternativa a tener en cuenta para evitar la emisión de COVs a la atmósfera [15]. Sin embargo, la mayoría de las veces no es posible, o no se consiguen eliminar totalmente estos compuestos, siendo necesario algún tipo de procesamiento adicional de los efluentes en el punto de emisión para alcanzar los niveles exigidos [17]. Cuando esto ocurre, existen dos conjuntos de técnicas para reducir las emisiones de COVs: destructivas y no destructivas [18]. Las primeras conllevan una transformación química de los COVs, bien a compuestos inertes, o, al menos, a compuestos con menor peligrosidad [15]. Las segundas se caracterizan porque retienen o eliminan de las corrientes gaseosas dichos compuestos, pero sin transformarlos [15]. En este último caso, la depuración ocurre por un cambio de fase del compuesto contaminante [15].

Las diferentes técnicas que se suelen emplear, de acuerdo con el flujo de aire a tratar y la concentración de contaminantes, se muestran en la Figura 1.3.

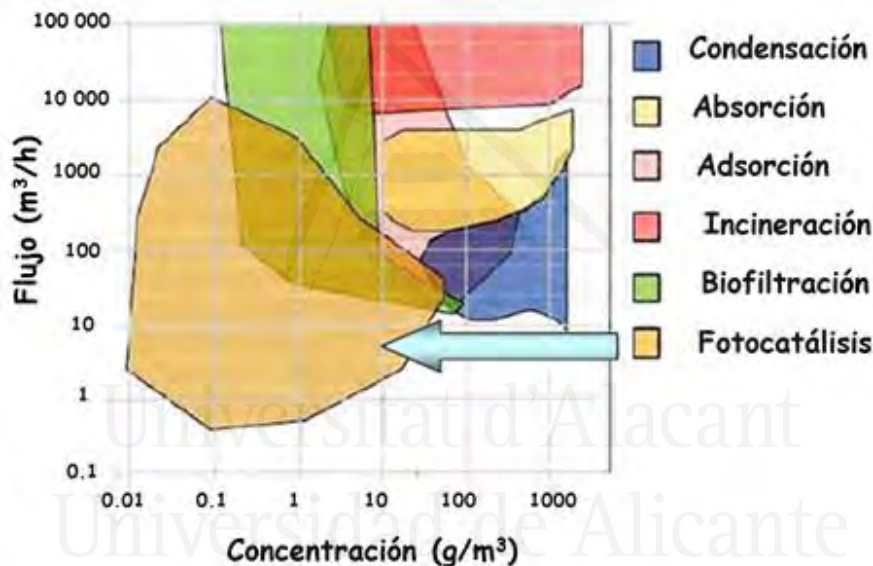


Figura 1.3. Tecnologías de tratamiento de los efluentes gaseosos en función del flujo y la concentración de las corrientes con contaminantes.

A continuación, se presenta una breve descripción de varias de las técnicas que pueden emplearse para la eliminación de COVs.

- **Condensación:** es un proceso por el cual, a una temperatura baja, una corriente de gas pasa a fase líquida [19,20]. Es recomendable emplearlo junto con otro método, como la adsorción, para controlar mejor la eliminación de los COVs [21]. En general, este proceso es aplicable a elevadas concentraciones y flujos altos [21].
- **Absorción:** el método de absorción consiste en la separación de uno o más componentes de una mezcla gaseosa con la ayuda de un disolvente con el cual forma una solución no volátil [22,23]. La absorción de un componente gaseoso

por un líquido sólo ocurrirá si el líquido contiene una concentración del compuesto gaseoso a extraer menor que la concentración de saturación. Dependiendo de la solubilidad del COV, se selecciona el disolvente más adecuado a emplear (agua, aceites minerales y otros aceites de petróleo no volátiles) [24]. También es necesario seleccionar un disolvente con una capacidad de absorción alta, una buena estabilidad térmica y posibilidad de reutilización. Este método se suele emplear para concentraciones altas de COVs, entre 500 y 5000 ppmv, con una eficiencia del 95-98 % [23]

- **Adsorción:** es un método usado en las aplicaciones industriales para tratar los COVs emitidos, incluso a concentraciones bajas [25,26], y consiste en retener en un adsorbente poroso las moléculas de COV [27,28]. Cuando el tratamiento de este contaminante se produce mediante adsorción, ésta es sólo la primera etapa del proceso, ya que suele ser necesaria una segunda etapa para regenerar el adsorbente, que permite su reutilización [27]. Existen distintos adsorbentes, como carbón activado o zeolitas [29,30], que se emplean debido a propiedades tales como su estructura y textura porosa o química superficial [29].
- **Biofiltración:** es un método de tratamiento de COVs a concentraciones bajas y se basa en la biodegradación de los contaminantes en presencia de microorganismos [31,32]. Aplicando esta técnica, los productos finales que se obtienen son agua (H<sub>2</sub>O), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y ácidos minerales [33]. La eficiencia de la biofiltración está relacionada con la selección del biofiltro adecuado [32]. Los microorganismos se cultivan en un soporte inerte que permite un buen contacto con los COVs. Así, los biofiltros suelen estar compuestos por varios materiales, tales como abono, turba, madera, astillas, carbón activado, etc. En las aplicaciones industriales suele haber variaciones en la concentración y en el flujo de corriente de los COVs, lo que provoca que la biofiltración sea difícilmente aplicable como técnica de eliminación de los mismos [34–36].
- **Oxidación térmica:** la oxidación térmica permite convertir los COVs en dióxido de carbono y agua [37], aunque en ocasiones se pueden producir monóxido de carbono y algunos COVs nocivos [38]. El proceso consiste en calentar la corriente de gas hasta la temperatura necesaria, generalmente entre 700 °C y 1000 °C, para la oxidación de los contaminantes. Se requiere mantener esta temperatura durante un intervalo de tiempo de entre 0.5 y 1 s [39]. Este proceso tiene una eficiencia de eliminación alta, entre 95 % y 99 % [39] y está recomendado para contaminantes a concentraciones en el intervalo de 100-2000 ppmv [39]. Los sistemas de oxidación térmica tienen una buena rentabilidad y una vida útil prolongada. Sin embargo, esta técnica muestra algunas desventajas, tales como la necesidad de emplear temperaturas elevadas (hasta 1000 °C), un consumo de combustible considerable, los costes operacionales altos y la posible generación de subproductos nocivos [40].

- **Oxidación catalítica:** la oxidación catalítica de los COVs tiene lugar a temperaturas mucho más bajas que la oxidación térmica (entre 300 °C y 500 °C), y en presencia de un catalizador [41]. En este proceso se emplean, sobre todo, dos tipos de catalizadores: metales nobles soportados y óxidos de metales de transición. En general, los metales nobles muestran una actividad más alta que los óxidos metálicos, aunque estos últimos tienen menor precio y una vida más larga [41]. La selección del tipo de catalizador depende de algunos factores tales como el flujo de gas y el tipo de contaminante a tratar [42]. La oxidación catalítica se puede emplear para eliminar los subproductos de la oxidación térmica, conduciendo a un elevado porcentaje de CO<sub>2</sub> [27,28].
- **Procesos de Oxidación Avanzados (POAs):** Se trata de un conjunto de técnicas en las cuales el ataque a enlaces estructurales de los COVs se lleva a cabo con especies transitorias de alto poder oxidante, como el radical hidroxilo (OH<sup>•</sup>). Estos radicales son altamente inestables debido a su elevada reactividad, por lo que se generan de manera *in situ* en distintos procesos. Cabe destacar su capacidad potencial para llevar a cabo la mineralización total de los contaminantes orgánicos e inorgánicos a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Los POAs se clasifican en procesos fotoquímicos (inducidos por la luz) y no fotoquímicos (a través de reacciones químicas de oxidación/reducción, asistidas externamente mediante otra fuente de energía) como se indica en la Tabla 1.7.

Tabla 1.7. Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzados [43–45].

Procesos fotoquímicos	Procesos no fotoquímicos
Fotólisis UV del agua en vacío	Ozonización en medio alcalino (O <sub>3</sub> /OH)
UV/peróxido de hidrógeno	Ozonización con peróxido de hidrógeno (O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
UV/O <sub>3</sub>	Procesos Fenton (Fe <sup>2+</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
Foto-Fenton y relacionadas	Oxidación electroquímica
Oxidación en agua sub y supercrítica	Radiólisis $\gamma$ y tratamiento con haces de electrones
<b>Fotocatálisis heterogénea (TiO<sub>2</sub>/UV...)</b>	Plasma no térmico
	Descarga electrohidráulica-Ultrasonido

En la siguiente sección se describe con mayor detalle la eliminación de compuestos orgánicos mediante fotocatalisis heterogénea, por ser el objeto del presente trabajo. Se trata de un proceso que se está desarrollando rápidamente en ingeniería ambiental, sobre todo a nivel de laboratorio, y que ya está siendo aplicado en varios sectores industriales, incluyendo sistemas de purificación del aire [16,46–48], lo que permite realizar un tratamiento limpio y adecuado del aire incluso a bajas concentraciones.

### 1.3 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es uno de los procesos más investigados para eliminar contaminantes presentes tanto en agua como en aire, incluso cuando dichos contaminantes se encuentran en concentraciones bajas [49,50] y, se aplica, cuando los compuestos problema son difíciles de eliminar por métodos convencionales [51]. Lo deseable es lograr la mineralización completa del contaminante, es decir transformarlo en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O [52,53].

Sin embargo, en ocasiones pueden aparecer subproductos de la oxidación, tales como ácidos minerales y compuestos intermedios, que pueden ser tóxicos (como por ejemplo el ácido clorhídrico, subproducto de la oxidación fotocatalítica del tricloroetileno) [54–56].

La IUPAC define el término fotocatalisis como la reacción catalítica que implica la absorción de luz por parte de un fotocatalizador o sustrato [57]. Esta definición incluye dos posibles tipos de reacciones: a) la excitación directa del semiconductor, de manera que éste adsorbe fotones; o b) la excitación de moléculas contaminantes adsorbidas sobre la superficie del catalizador, que a su vez podrían ceder electrones al catalizador [58]. El primer caso es el más habitual y al que generalmente se hace referencia cuando se utiliza el término fotocatalisis heterogénea.

Para comprender mejor el mecanismo de la fotocatalisis heterogénea, hay que tener en cuenta la estructura de bandas de los semiconductores. Desde un punto de vista cuántico, éstos poseen diferentes niveles de energía en los cuales se encuentran alojados los electrones del sólido. Al combinarse los orbitales atómicos discretos de energía similar de los diferentes átomos, se obtienen orbitales localizados en todo el sólido, los cuales se agrupan en continuidades energéticas llamadas “bandas” [59,60]. Las bandas involucradas en los procesos de transferencia de electrones son la banda de valencia (BV), formada por los orbitales ocupados por los electrones de valencia, y la banda de conducción (BC), formada por los orbitales asociados al primer estado excitado, vacíos de electrones. En los materiales conductores, la BV y BC se solapan. En los materiales semiconductores y aislantes existe un intervalo de valores de energía en el que no existen orbitales y que recibe el nombre de banda prohibida o *band gap* (en inglés) y que se representa como  $E_g$ .

Muchos de los semiconductores que se emplean como fotocatalizadores son óxidos metálicos (ej.  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$ ) o calcogenuros (ej.  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{ZnSe}$  y  $\text{CdTe}$ ). La selección de estos materiales para su uso en fotocatalisis depende en gran medida tanto del potencial de la banda de conducción, que ha de ser suficientemente positivo para oxidar grupos hidroxilo o las moléculas contaminantes; como del de la banda de valencia, que ha de ser suficientemente negativo para reducir al oxígeno o las especies que se deban reducir.

La Figura 1.4 muestra las energías de la banda prohibida ( $E_g$ ) de distintos semiconductores, expresadas en eV y en voltios, respecto al potencial del electrodo normal de hidrógeno, ENH [61].



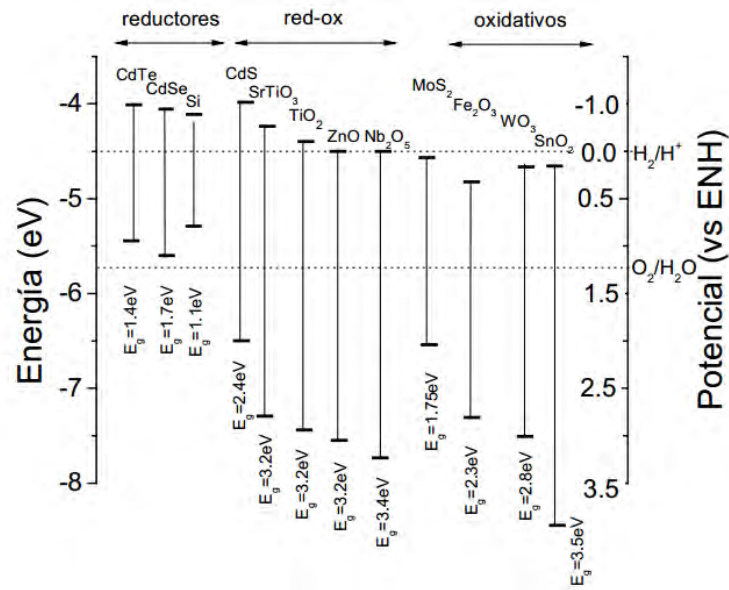


Figura 1.4. Energías de la banda prohibida y posición de las bandas de conducción y de valencia de diferentes semiconductores, junto con algunos potenciales redox.

Entre los óxidos semiconductores empleados como fotocatalizadores el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) ha sido el más investigado hasta el momento [62,63].

### 1.3.1 Principios básicos de la fotocatalisis heterogénea

El proceso fotocatalítico heterogéneo se basa en la excitación de un sólido, normalmente un semiconductor de banda ancha (aquellos con  $E_g=2-4$  eV), como el TiO<sub>2</sub>, mediante la absorción de luz de longitud de onda adecuada. Esto permite la formación de pares electrón-hueco ( $e^-/h^+$ ) con extraordinario potencial oxidante y reductor, capaces de producir cambios en la estructura química de los compuestos orgánicos [64].

La Figura 1.5 muestra un esquema de los procesos fotoquímicos que se producen en la superficie de un semiconductor excitado por una radiación de energía  $h\nu$ .

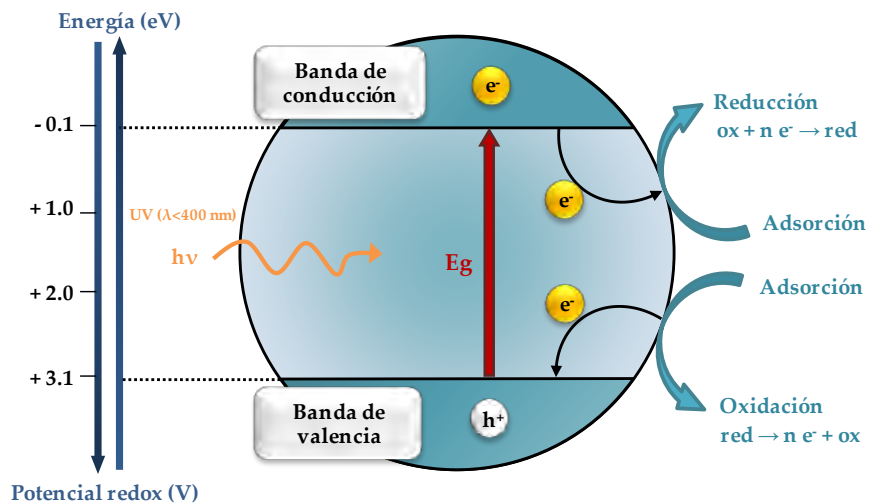


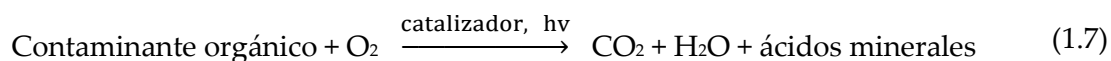
Figura 1.5. Representación del proceso de la fotocatalisis sobre una partícula de semiconductor.

El primer paso en una reacción fotocatalítica es la absorción por parte del catalizador de fotones de energía igual o superior al valor de  $E_g$  del semiconductor. Dicha absorción provoca un desplazamiento de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, dejando en ésta huecos con carga positiva. De esta manera se generan los pares  $e^-/h^+$  [65]. Los huecos generados en la banda de valencia pueden inducir procesos de oxidación mientras que los electrones de la banda de conducción procesos de reducción, que interaccionan con los reactivos cuando éstos se adsorben en la superficie del catalizador. El proceso transcurre normalmente mediante la formación de radicales. Por ejemplo, el  $e^-$  de la banda de conducción interacciona con el  $O_2$  adsorbido y da lugar al anión superóxido, ecuación (1.1). Por otro lado, el  $h^+$  de la banda de valencia y los OH de la superficie del fotocatalizador dan lugar a radicales hidroxilo, ecuación (1.2). Esta no es la única fuente posible de radicales hidroxilo, ya que también pueden formarse por la interacción de un hueco  $h^+$  con una molécula de agua (ecuación (1.3)) y por la combinación del anión superóxido con un electrón y dos protones (ecuación (1.4)).

El compuesto orgánico puede oxidarse por contacto directo con los radicales hidroxilo ( $OH^\bullet$ ) (ecuación (1.5)) los cuáles pueden formarse por las reacciones (1.2), (1.3) y (1.4) o por contacto indirecto con la superficie del catalizador. En este sentido, el reactivo adsorbido transformado en radical puede actuar también directamente como un aceptor de huecos, véase ecuación (1.6).



La reacción global de fotocatalisis heterogénea en la superficie de un catalizador se resume a continuación [66]:



Sin embargo, en muchos casos, como en el  $TiO_2$  la velocidad de recombinación de los electrones y los huecos suele ser elevada y, por ello, las reacciones fotocatalíticas suelen tener eficiencias energéticas bajas [65]. Nótese que la recombinación, que puede ocurrir tanto en el interior de la partícula del semiconductor como en la superficie, es un proceso que va acompañado de liberación de calor. Un área de investigación muy importante en fotocatalisis heterogénea y en otras aplicaciones de los semiconductores se centra en evitar/minimizar este proceso.

La fotocatalisis heterogénea con  $TiO_2$  presenta numerosas ventajas. Por ejemplo, puede operar a temperatura ambiente y a presión atmosférica, y la activación fotónica podría realizarse con radiación solar o lámparas artificiales (UV). También presenta ciertos

inconvenientes, mayormente la alta probabilidad de recombinación de los pares electrón-hueco ya citada, que da lugar a un bajo rendimiento fotónico, la baja eficiencia bajo luz visible, y la posibilidad de formación de productos de oxidación parcial, entre otros.

### 1.3.2 Parámetros que influyen en el proceso fotocatalítico

Hay un gran número de parámetros, además de las características del semiconductor, que influyen en el mecanismo y la cinética de la reacción de oxidación-reducción fotocatalítica, tanto a nivel cualitativo como cuantitativo. Dichos parámetros, algunos de los cuales se comentan a continuación, resultan ser determinantes para la eficiencia global del proceso:

- **Longitud de onda e intensidad de la luz**

Ambos parámetros tienen un gran efecto sobre la velocidad de la reacción de oxidación fotocatalítica [67]. Por ejemplo, el TiO<sub>2</sub> sólo es activo en la región ultravioleta cercana (UV) debido a que la anchura de su banda prohibida ( $E_g$ ) se encuentra entre 3.2-3.0 eV, dependiendo de su estructura cristalina. Por ello, con TiO<sub>2</sub> sólo se puede aprovechar alrededor de un 5 % de la radiación solar, que es la parte que corresponde a la región ultravioleta ( $\lambda < 400$  nm) [68].

Puesto que es la irradiación de la superficie del TiO<sub>2</sub> la que determina que ocurra la reacción, la velocidad de ésta aumenta si aumenta la intensidad de la luz [69,70]. La dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de la luz se puede dividir en dos regímenes, uno de primer orden, donde los pares electrón-hueco se consumen más rápidamente por las reacciones químicas que por la recombinación, y un régimen de orden 0.5 en el que la velocidad de recombinación domina [71].

- **Cantidad de catalizador**

En general, la velocidad inicial de reacción es directamente proporcional a la masa de catalizador, lo que indica un verdadero régimen catalítico heterogéneo. Sin embargo, por encima de una cierta masa de catalizador, la velocidad de reacción se nivela y es independiente de este parámetro. Este límite depende de la geometría y de las condiciones de funcionamiento del fotorreactor, pero está relacionado con la cantidad máxima de catalizador en la que la superficie expuesta está completamente iluminada. La masa óptima de catalizador debe elegirse de manera que: i) se evite usar un exceso de catalizador e ii) se asegure la absorción total de los fotones eficientes [68].

- **Propiedades del catalizador**

El grado de cristalinidad, las fases cristalinas presentes y la proporción de cada una de ellas, y el tamaño de los cristales [72] influyen en gran medida en la producción de los pares  $e^-/h^+$  y en su disponibilidad para las reacciones redox superficiales. Además, la presencia de defectos en la estructura del cristal puede favorecer los procesos de recombinación [73]. Por otro lado, las propiedades texturales (área superficial y porosidad) y la morfología afectan a la eficiencia del contacto entre el catalizador y las especies reaccionantes. En general,

interesan fotocatalizadores con un área superficial elevada y una distribución de tamaño de partícula uniforme.

- **Concentración inicial del contaminante**

En general, las reacciones de fotocatálisis heterogénea siguen un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, de manera que la velocidad de reacción varía proporcionalmente con la fracción de superficie cubierta por el sustrato [74,75].

$$R = \frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1 + \sum K_i C_i} \quad (1.8)$$

Donde  $i$  hace referencia a cada una de las especies adsorbidas en la superficie del catalizador,  $k$  y  $K$  son las constantes cinéticas del proceso de fotocatálisis y adsorción, respectivamente, y  $C$  es la concentración del sustrato.

Como se observa en la ecuación (1.8), la velocidad de degradación del sustrato está relacionada con la concentración del mismo. Hay estudios que determinan que la velocidad de la reacción aumenta con el aumento de la concentración del compuesto hasta cierto valor, a partir del cual empieza a disminuir [76]. Sin embargo, en otros casos se ha observado que al aumentar la concentración del sustrato tiene lugar una disminución de la velocidad de reacción [51,77], lo que se explica por la desactivación (o bloqueo) de los sitios activos [78] y/o por la generación de una menor cantidad de radicales OH [76].

- **Temperatura**

Puesto que la activación es fotónica, no es necesario calentar los sistemas fotocatalíticos, y estos funcionan a temperatura ambiente. Sin embargo, la temperatura afecta a la cinética de la reacción de oxidación fotocatalítica y a la adsorción del sustrato en la superficie del fotocatalizador [68]. La dependencia de la velocidad de la mayoría de las reacciones con la temperatura se puede describir con la ecuación de Arrhenius [68].

$$K = Ae^{-E_a/RT} \quad (1.9)$$

Donde  $K$  es la constante de velocidad,  $A$  es el factor de frecuencia,  $E_a$  es la energía de activación y  $T$  es la temperatura.

- **Otros parámetros que influyen en el proceso fotocatalítico**

El tipo de reactor fotocatalítico puede afectar a la efectividad del proceso. El diseño del reactor debe asegurar el perfecto contacto entre dos fases diferentes y permitir la iluminación uniforme de todas las partículas del catalizador [68]. En la industria química se utilizan reactores químicos de flujo estructurado en la micro y miliescala [79,80], que permiten llevar a cabo la intensificación de procesos químicos, transformándolos de discontinuos a continuos y optimizando la transferencia de materia y energía.

Por otro lado, en el caso de reacciones de fotooxidación, normalmente la eficiencia de descomposición de contaminantes aumenta con el aumento de la concentración de oxígeno.

## 1.4 El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ )

Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento han sido los óxidos semiconductores y, dentro de ellos, como ya se ha comentado, el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ).

El  $\text{TiO}_2$  es un material abundante y barato, químicamente estable, con elevada resistencia a la corrosión foto-inducida, y, además, es no tóxico y biocompatible. Su estequiometría es  $\text{TiO}_{2-x}y$ , por tanto, se considera un semiconductor tipo n. A pesar de que su valor promedio de energía de banda prohibida ( $E_g=3.2-3.0$  eV) no es el óptimo para el aprovechamiento de la luz solar, las propiedades mencionadas hacen que este material sea muy interesante para su aplicación en los procesos de oxidación fotocatalítica.

El  $\text{TiO}_2$  se presenta en la naturaleza en tres fases cristalinas [66]: anatasa (estructura tetragonal centrada en el cuerpo), brookita (estructura ortorrómbica) y rutilo (estructura tetragonal) (Figura 1.6). La fase más estable termodinámicamente es el rutilo, mientras que la anatasa y la brookita son metaestables. La estabilidad termodinámica de las fases presenta el siguiente orden, rutilo > brookita > anatasa [81]; por tanto, la anatasa puede, por un lado, transformarse directamente en rutilo, o primero a brookita y luego a rutilo. La secuencia de transformación entre las tres fases se ha visto que depende del tamaño de la partícula.

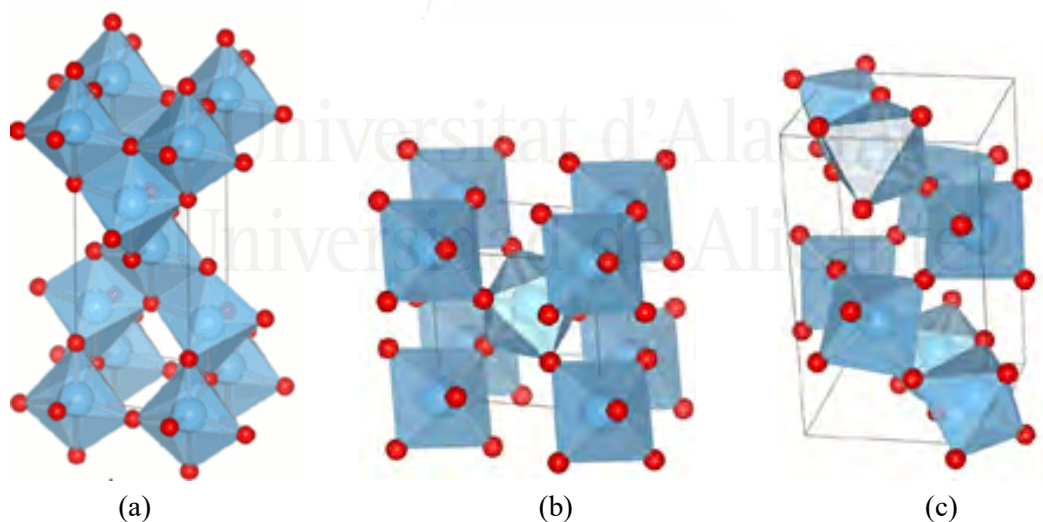


Figura 1.6. Estructura de las diferentes fases cristalinas del  $\text{TiO}_2$ : (a) anatasa, (b) rutilo y (c) brookita.

La generación de las fases de  $\text{TiO}_2$  depende significativamente de los parámetros de síntesis. La fase brookita suele aparecer, por ejemplo, cuando se lleva a cabo la síntesis en medio ácido y en presencia de aniones cloruro [82]. Por otro lado, la cinética de los procesos de transformación de una fase en otra generalmente se considera en términos de temperatura y tiempo. En términos de temperatura, la anatasa comienza a transformarse

irreversiblemente en rutilo a  $\sim 600$  °C en aire. Sin embargo, esta temperatura de transición puede variar, y en la bibliografía se recogen valores en el rango de 400-1200 °C [83].

La anatasa se considera la fase cristalina más fotoactiva [84–86]. Sin embargo, otros trabajos concluyen que los materiales de  $\text{TiO}_2$  que contienen fases cristalinas mixtas (principalmente anatasa y rutilo) son más activos en los procesos de oxidación [87–90]. Este efecto positivo sinérgico de las fases mixtas se atribuye a que en ellas la velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco es menor [91,92], y/o a defectos particulares en la interfase anatasa/rutilo donde la transferencia de carga sería más favorable [93]. Aunque la brookita se encuentra con frecuencia como un subproducto en la preparación de fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2$ , es la fase menos estudiada [94]. En general, hay pocos datos sobre brookita pura, lo que es debido principalmente a la dificultad de sintetizar esta fase metaestable con una alta pureza, siendo la brookita el fotocatalizador de  $\text{TiO}_2$  menos conocido [95]. Recientemente, varios estudios tratan sobre el comportamiento de la brookita en aplicaciones de oxidación fotocatalítica [95,96], aunque su papel aún no ha sido claramente establecido.

Las diferencias entre las tres fases cristalinas dan lugar a distintas propiedades, como son, por ejemplo, la densidad y la estructura de bandas electrónicas, de manera que cada una de ellas tiene una energía de banda prohibida diferente: 3.20 eV para la anatasa, 3.15 para la brookita y 3.0 para el rutilo [95,97], lo que corresponde a radiaciones de longitud de onda de 384, 393 y 410 nm, respectivamente [95,98].

En la Tabla 1.8 se recogen parámetros y propiedades características de cada una de las fases cristalinas del  $\text{TiO}_2$ .

Tabla 1.8. Propiedades físicas y termodinámicas de las distintas fases cristalinas del  $\text{TiO}_2$  [98].

Fase	Anatasa	Brookita	Rutilo
Estructura cristalina	Tetragonal centrada en el cuerpo	Ortorrómica	Tetragonal simple
Energía de banda prohibida ( $E_g$ ) (eV)	3.20	3.15	3.00
Parámetros reticulares (Å)	a= 3.785 c=9.514	a=5.445 b=9.184 c=5.145	a=4.594 c=2.958
Radios iónicos (Å)	r ( $\text{Ti}^{4+}$ ) = 0.605	r ( $\text{Ti}^{4+}$ ) = 0.605	r ( $\text{Ti}^{4+}$ ) = 0.605
r( $\text{O}^{2-}$ ) (Å)	1.36	1.36	1.36
d( $\text{Ti}^{4+}$ - $\text{O}^{2-}$ ) (Å)	1.93-1.98	1.86-2.04	1.95-1.99
Número de coordinación	[ $\text{Ti}^{4+}$ ] = 6 [ $\text{O}^{2-}$ ] = 3	[ $\text{Ti}^{4+}$ ] = 6 [ $\text{O}^{2-}$ ] = 3	[ $\text{Ti}^{4+}$ ] = 6 [ $\text{O}^{2-}$ ] = 3
Densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	4.06	4.13	4.21
Dureza (Mohs)	5.5-6.0	5.5-6.0	6.0-6.5
Índice de refracción	2.48-2.56	2.58-2.70	2.61-2.89
Entalpía de formación $\Delta_f H^0$ (25 °) ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	-939.27	-941.00	-44.50

A continuación, se recogen algunas características relevantes del  $\text{TiO}_2$  [62,99]:

- Elevada estabilidad química. Sólo se disuelve en ácido sulfúrico o fluorhídrico concentrados. A elevadas temperaturas los cationes  $Ti^{4+}$  pueden ser reducidos a  $Ti^{+3}$  por especies reductoras ( $CO$ ,  $H_2$  y  $NH_3$ ), proceso asociado a un cambio de color desde el blanco característico a violeta.
- Elevada resistencia a la fotocorrosión. Sólo se ha detectado degradabilidad bajo irradiación en medios fuertemente ácidos con iones sulfato.
- Es un material anfótero, con carácter ácido y básico débil, mostrando un punto isoeléctrico en torno a  $pH = 6.5$ . Este valor depende del método de preparación.
- Su superficie es polar, por tanto, hidrofílica. Esto es ventajoso ya que puede quimisorber y disociar agua, y producirse la hidroxilación superficial. Además, presenta una notable capacidad de adsorción de numerosos compuestos, tanto de naturaleza orgánica como inorgánica.
- Es un material inocuo. Por tanto, su manejo no supone riesgo para la salud humana ni para el medio ambiente.

Hay diferentes proveedores en el mercado que distribuyen dióxido de titanio en polvo. El  $TiO_2$  denominado P25 de Evonik (previamente Degussa), es la forma comercial de  $TiO_2$  más usada en estudios de fotocatalisis de oxidación de compuestos orgánicos. Este dióxido de titanio se produce por hidrólisis del tetracloruro de titanio ( $TiCl_4$ ) en presencia de hidrógeno y oxígeno a una temperatura superior a  $1200\text{ }^\circ C$  [100]. Esta reacción es la siguiente:



Con este proceso se obtiene dióxido de titanio de alta pureza, 99.5 % [100], con una mezcla de anatasa (70 %) y rutilo (30 %) [101,102]. Muchos grupos de investigación usan P25 en sus estudios como material de referencia para comparar sus resultados [103,104]. El material tiene un tamaño medio de partícula entre 20 y 50 nm y una superficie específica de unos  $50\text{ m}^2/g$  [100,105].

Aunque el uso de la titania P25 da lugar a buenas conversiones en la degradación de contaminantes, se sigue investigando en la mejora de las propiedades del  $TiO_2$  mediante el desarrollo de nuevos métodos de síntesis. Las propiedades que se desea mejorar son:

- **Área superficial:** Para mejorar el contacto sólido-fluido y el grado de hidroxilación superficial.
- **Tamaño de partícula:** Si se reduce el tamaño de partícula se aumenta la proporción de átomos en posiciones superficiales, donde se hallan los sitios activos.
- **Tamaño de cristal:** Si se reduce el tamaño de cristal se modifica la estructura electrónica y puede aumentar la concentración de defectos asociados al tamaño de los cristales.

- **Absorción de luz visible:** Una opción es dopar el semiconductor con impurezas que introducen niveles energéticos permitidos entre las bandas de valencia y de conducción del material, reduciendo el valor de  $E_g$ . Además, las impurezas pueden actuar como trampas de electrones, alargando el tiempo de vida de los huecos [106–109]. Otra opción es modificar el sólido con compuestos capaces de absorber luz a  $\lambda > 400$  nm, por ejemplo, el CdS cuyo valor de energía de *band gap* es 2.5 eV.
- **Recuperabilidad:** Una manera de lograr la recuperación del TiO<sub>2</sub> es soportarlo. Entre los soportes más utilizados se encuentran aquellos basados en materiales carbonosos [110–113] o sílice y otros materiales nanoestructurados [114,115].

### 1.4.1 Métodos de preparación del TiO<sub>2</sub>

En la bibliografía se recogen distintas técnicas disponibles para la preparación del dióxido de titanio, las cuales tienen diferentes grados de complejidad y coste. Estas técnicas se pueden clasificar en dos grandes grupos: métodos en fase líquida y métodos en fase gas (Figura 1.7).

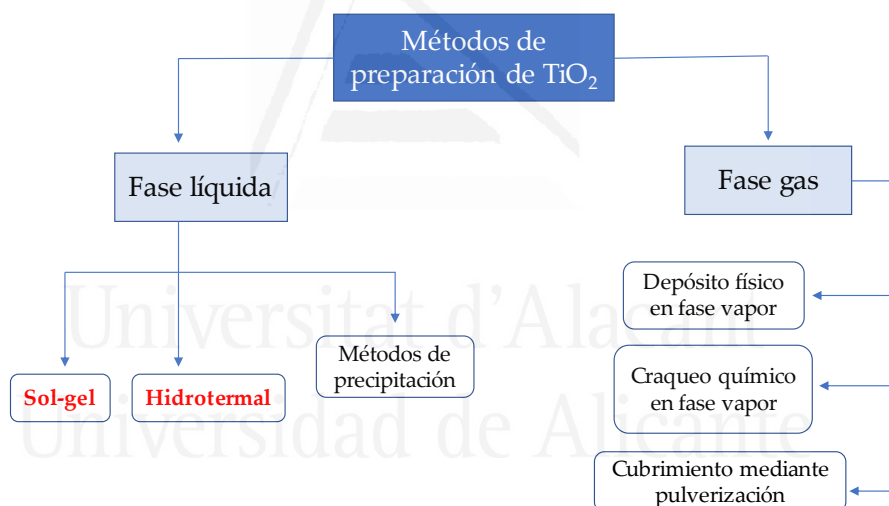


Figura 1.7. Métodos de preparación del TiO<sub>2</sub>.

En la presente Tesis Doctoral se ha decidido llevar a cabo la preparación del TiO<sub>2</sub> mediante los métodos sol-gel e hidrotermal, los cuales se describen, brevemente, a continuación.

### 1.4.2 Método sol-gel

El método sol-gel ha sido ampliamente empleado debido a que el equipamiento requerido es de bajo coste, a las bajas temperaturas utilizadas y a la elevada homogeneidad y pureza de los productos obtenidos [116–121]. El proceso sol-gel involucra la creación de una red sólida a través de sucesivas reacciones de policondensación en un medio líquido. Generalmente los precursores de la red sólida suelen ser alcóxidos del tipo  $M(OR)_n$  donde



M puede ser Si, Ti, Zr, Al, etc. y R un grupo alquilo ( $C_xH_{2x+1}$ ). Una vez iniciada la reacción de hidrólisis del alcóxido, ocurren simultáneamente sucesivas etapas de hidrólisis y condensación. De esta forma, la viscosidad de la disolución se va incrementando, desde un sol (suspensión coloidal de partículas muy pequeñas, de 1 a 100 nm) hasta formar una red rígida de gel [122,123].

En la Figura 1.8 se muestra un resumen de las reacciones que ocurren en la síntesis sol-gel de la titania.

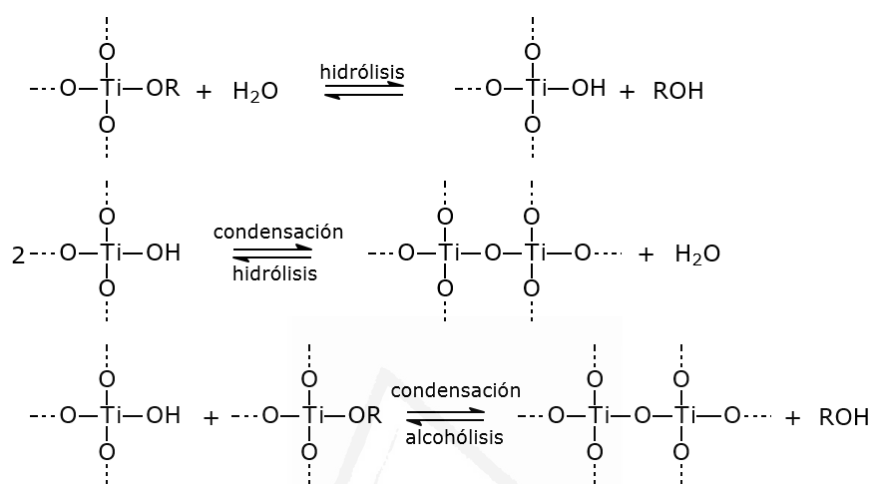


Figura 1.8. Reacciones que tienen lugar en la síntesis de titania por el método sol-gel [122].

### 1.4.3 Método hidrotérmal (solvotérmal)

El método hidrotérmal, que ha sido mucho menos utilizado, se está convirtiendo recientemente en una interesante herramienta avanzada para la síntesis de nanomateriales y la preparación de  $\text{TiO}_2$  altamente cristalino [124–126]. Sin embargo, se trata de un método más complejo debido a que normalmente se lleva a cabo en dos pasos y se usan surfactantes y co-surfactantes [127–129] o solventes orgánicos, como n-hexano o ciclohexano [128–130].

En este método, que se utiliza para preparar materiales semiconductores, cerámicos, polímeros y metales, el disolvente (si el disolvente es agua se le llama síntesis hidrotérmal) y el precursor se calientan en un sistema cerrado (autoclave de acero inoxidable, Figura 1.9) a temperaturas por encima del punto de ebullición del disolvente, lo que hace que aumente la presión, facilitando la interacción entre el solvente y el precursor durante la síntesis [131].

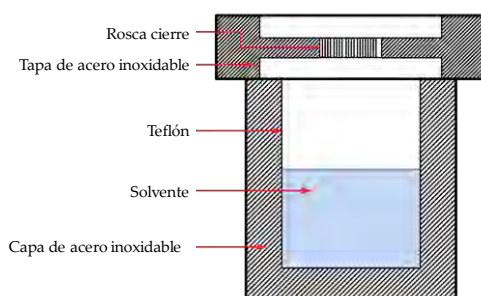


Figura 1.9. Representación del dispositivo experimental utilizado en la síntesis hidrotérmal (autoclave).

Una característica distintiva de la síntesis hidrotérmal es que los reactivos, que difícilmente se disuelven en agua en otras condiciones experimentales, pasan a la disolución por acción del propio disolvente y de la temperatura y presión aplicadas. El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes del sistema y, así, se logra disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales (p. ej., la sílice, aluminosilicatos, titanatos, sulfuros) [132]. En este sentido cabe señalar que el agua, calentada a alta temperatura (lo que obviamente requiere presión que evite su paso al estado de vapor) experimenta una disociación ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ) mucho mayor que la habitual a presión ordinaria. Esto quiere decir que, en estas condiciones, el agua, como anfótero que es, se comportará a la vez como un ácido y una base bastante fuertes, capaz por tanto de ataques ácido-base mucho más agresivos. Por otra parte, pueden añadirse distintas especies conocidas como “mineralizadores”, tanto básicas (carbonatos, hidróxidos) como ácidas (nitrato, clorhídrico, sales amónicas) oxidantes o reductoras, complejantes, etc., que regulan la capacidad de la disociación del agua. Además, el agua en estas condiciones suele actuar como agente reductor (liberando oxígeno), por lo que pueden producirse variaciones en el estado de oxidación de los elementos implicados en la síntesis. No menos importante es la adición de especies “plantilla” con el fin de nuclear el producto en su entorno, y generar así cavidades o porosidad “a la medida”. En este sentido, se están utilizando con gran éxito cationes orgánicos con geometría definida, como el tetrametilamonio (TMA), en la síntesis de nuevas especies nanométricas [132].

En ambos métodos, la naturaleza y la concentración del medio ácido de hidrólisis utilizado parecen tener un papel sustancial en las propiedades del  $\text{TiO}_2$  sintetizado [87,127–130,133–142]. Los ácidos nítrico, sulfúrico, acético o clorhídrico han sido empleados en diversos estudios [130,141,142], y se ha encontrado que no solo la concentración del ácido, sino que también la naturaleza del anión afectan al proceso de nucleación, al crecimiento del cristal y a la morfología del  $\text{TiO}_2$  formado. Al parecer, los aniones  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  retardan la formación de rutilo [130,141], mientras que esta fase se forma más fácilmente en un medio con  $\text{HNO}_3$  o  $\text{HCl}$  [130,141]. Además, la presencia de aniones  $\text{Cl}^-$  parece derivar en  $\text{TiO}_2$  con cristales más pequeños [141]. Por otro lado, el uso del ácido clorhídrico tiene la ventaja de su bajo precio.

#### 1.4.4 Fotocatalizadores híbridos $\text{TiO}_2$ -C

Como se ha mostrado en la bibliografía, la incorporación de carbón en la composición del fotocatalizador podría dar lugar a una mejora de sus propiedades físico-químicas. Se ha publicado que puede proporcionar ventajas tales como la extensión del rango de absorción del material resultante hacia longitudes de onda correspondientes al espectro visible [143], la modificación de la conductividad eléctrica del  $\text{TiO}_2$  [143], el incremento de la temperatura de transición de las fases de anatasa a rutilo [144], el incremento de la cristalinidad de la fase anatasa [144], el incremento de la adsorción de compuestos orgánicos [145] o la disminución de la velocidad de recombinación de los pares  $e^-/h^+$  [146], entre otras.

Se han empleado varios métodos para la síntesis de materiales de  $\text{TiO}_2$  con carbón ( $\text{TiO}_2$ -C). Entre ellos se encuentran:

- La oxidación térmica [147,148], es la forma más simple de obtener materiales híbridos por oxidación directa del Ti metal en la llama de un quemador.
- Mezcla simple del material de carbón y del TiO<sub>2</sub> [148,149], es la ruta más sencilla para la preparación de estos materiales. Generalmente se realiza mediante la impregnación de la titania con una suspensión del material de carbón en disolución. Puede llevarse a cabo la funcionalización de las superficies para mejorar la dispersión en agua de los sólidos. Este método presenta la ventaja de su simplicidad, pero no se produce un contacto íntimo o enlace químico entre los componentes del catalizador [148].
- Mezcla física de sólidos, es decir mezcla de ambos sólidos (TiO<sub>2</sub> y material de carbón) normalmente con ayuda de un mortero en la proporción deseada.
- Las técnicas de depósito [148,150] incluyen el depósito físico de vapor (PVD), depósito de vapor químico (CVD) y depósito electroforético (EPD). En PVD, los precursores primero se evaporan, y luego se condensan para formar el material sólido. Si se produce una reacción química, el proceso se conoce como CVD. La EPD implica la migración de partículas cargadas dispersas en un medio líquido bajo un campo eléctrico, seguido por la coagulación de partículas en un electrodo [148].
- Técnicas de sol-gel y tratamiento hidrotermal [148,151]. Estas técnicas permiten preparar materiales híbridos TiO<sub>2</sub> mediante dos procedimientos: i) síntesis de la titania en presencia de un material de carbón, como por ejemplo carbones activados, nanotubos de carbono, etc. y ii) síntesis simultánea de TiO<sub>2</sub> y carbón, éste a partir de precursores hidrocarbonados. El precursor de carbón se añade durante la síntesis sol-gel o hidrotermal del TiO<sub>2</sub>, y ambos procesos, la hidrólisis del precursor de titanio y la carbonización de la fuente de carbón ocurren simultáneamente. Siendo este último procedimiento el que se va a emplear en el presente trabajo de Tesis Doctoral.

## 1.5 Oxidación fotocatalítica de propeno y propano en fase gas

Como se ha comentado en el apartado 1.1., abordar el tratamiento de propeno y propano en fase gas en las condiciones en las que éstos suelen aparecer (ambientes interiores, emisiones de vehículos, etc.), resulta importante desde el punto de vista medioambiental y de salubridad.

La oxidación fotocatalítica de propeno en fase gas ha sido, en general poco estudiada y, por tanto, pocos son los trabajos previos que se pueden citar [152–160]. En estos estudios se ha mostrado la importancia de varios factores. Así, por ejemplo, Brigden y col. han usado TiO<sub>2</sub> “Hombifine N”, un fotocatalizador que contiene solo anatasa, con un tamaño medio de cristal de 6.8 nm y una área superficial de 357 m<sup>2</sup>/g [154]. En este trabajo se estudió la influencia de varios parámetros experimentales tales como la temperatura, la masa del fotocatalizador, el flujo de corriente, el porcentaje de O<sub>2</sub> y la concentración del contaminante

[154]. Los autores no observaron diferencias de actividad al variar la masa del fotocatalizador entre 0.165 g y 1.215 g (conversión de ~95 %) [154]. En cambio, al llevar a cabo la reacción a 45 y a 150 °C observaron que la conversión aumentaba (desde un 68 a un 92 %). También encontraron que el flujo de la corriente de propeno juega un papel importante en el proceso, ya que observaron que al aumentar el flujo, de 200 a 500 ml/min, disminuye la actividad del material TiO<sub>2</sub> "Hombifine N" en la oxidación de propeno (92 al 56 %) debido a la limitación cinética [154], siendo en ambos caso el material que prepararon más activo que el comercial de referencia P25. También analizaron el efecto de la concentración de propeno y observaron que la conversión aumenta al aumentar la concentración hasta un cierto valor (en torno a 600 ppmv), a partir del cual disminuye. Sugieren que esto ocurre debido al bloqueo de los sitios de adsorción de O<sub>2</sub>, limitando con ello la formación de O<sub>2</sub><sup>•</sup> en la superficie del fotocatalizador y, por lo tanto, la reacción fotocatalítica [154].

Zorn y col [155] estudiaron la oxidación fotocatalítica de una mezcla de cinco compuestos orgánicos ligeros, incluyendo el propeno, usando TiO<sub>2</sub> preparado mediante el método sol-gel. En este estudio mostraron que a concentraciones de 100 ppmv, la oxidación fotocatalítica de los compuestos disminuye en el orden: 1-propanol > propanal > propanona > propeno > propano [155]. Los autores explicaron estos resultados tomando como base las diferencias en la fuerza de atracción intermolecular entre las moléculas sustrato y el agua adsorbida o quimisorbida en la superficie de la titania [155]. Además, mostraron que en las mezclas, los compuestos que se enlazan fuertemente a la superficie del fotocatalizador pueden desplazar a los compuestos más débilmente enlazados e inhibir su reacción hasta que las especies con unión más fuerte hayan sido suficientemente oxidadas [155]. Finalmente, demostraron que los subproductos de la oxidación pueden interferir en la oxidación fotocatalítica de otras moléculas [155].

La mayoría de los trabajos publicados sobre la oxidación fotocatalítica de propeno se han llevado a cabo en el grupo de investigación en el que se ha realizado el presente trabajo [156–160]. A continuación, se comentan algunos de ellos:

Bouazza y col [158] estudiaron la oxidación de propeno (100 ppmv) usando materiales conformados basados en dióxido de titanio P25. Se estudió el efecto de la humedad en la actividad fotocatalítica de los materiales citados anteriormente y se concluyó que la conversión de propeno disminuye en presencia de humedad, debido a una posible competencia entre la adsorción de propeno y el vapor de agua. Ouzzine y col. [160] investigaron la oxidación fotocatalítica de propeno en fase gas a baja concentración con nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. Se prepararon nanopartículas de TiO<sub>2</sub> mediante el método sol-gel usando dos agentes de hidrólisis diferentes, ácido acético e isopropanol, y variando la temperatura del tratamiento térmico. Encontraron que el fotocatalizador más activo, con actividad superior a la de la titania comercial P25, era el obtenido con ácido acético y sin ningún tratamiento térmico adicional. Este resultado se atribuyó a las siguientes propiedades del fotocatalizador sintetizado: elevada superficie específica, alta cristalinidad, prevalencia de la fase anatasa, elevado volumen de poro y alto contenido en grupos oxígenos superficiales. Estos mismos autores estudiaron la oxidación fotocatalítica de

propeno en xerogeles de  $\text{TiO}_2$  preparados por el método sol-gel [159], usando un surfactante (P123) y realizando tratamientos de extracción-cristalización con mezclas de ácido (HCl y HI) y etanol. Observaron que los fotocatalizadores más activos eran los preparados usando la mezcla HCl-etanol para la extracción-cristalización, lo que se atribuyó a una elevada cristalinidad y pequeño tamaño de cristal de la fase anatasa. Por último, Lillo-Ródenas y col. [156] estudiaron la introducción de materiales carbonosos en la composición de fotocatalizadores basados en P25 Degussa con una proporción de 70 % de dióxido de titanio y 30 % de material de carbón, con el fin de compararlos con un fotocatalizador comercial en forma de esferas que tiene la misma proporción de  $\text{TiO}_2$  y carbón y analizar el efecto de las propiedades de los carbones en esta aplicación. Estos materiales fueron usados en la oxidación fotocatalítica de propeno a bajas concentraciones (100 ppmv) [156]. Los resultados obtenidos mostraron un efecto del tipo de material carbonoso empleado, de manera que la actividad aumenta con el aumento de la porosidad y la conductividad eléctrica del material [156].

En cuanto a la oxidación de propano cabe mencionar que a pesar de la importancia de controlar las emisiones de propano en fase gas, no son demasiados los estudios que se dedican al tratamiento fotocatalítico de las corrientes de este hidrocarburo [14,154,161–163]. C.T. Bridgen y col. [154] estudiaron la oxidación fotocatalítica de propano inducida por luz ultravioleta sobre fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2$  a una temperatura de 150 °C y las conclusiones que obtuvieron son similares a las comentadas anteriormente para el caso del propeno. Por otro lado, T. van Meulen y col. [162] estudiaron la oxidación fotocatalítica de propano en nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  con anatasa, rutilo y con mezcla de fases anatasa-rutilo. Estos autores observaron que la oxidación de propano es sensible a la estructura del  $\text{TiO}_2$  y da lugar a diferentes intermedios limitantes de la reacción sobre anatasa y rutilo. Además, concluyeron que la velocidad de conversión de propano a  $\text{CO}_2$  se puede relacionar con la acumulación de especies intermedias superficiales.

Considerando ambos sustratos, Finger y col. [161] hicieron una primera revisión de estudios previos y discutieron la cinética y los mecanismos de la reacción de oxidación fotocatalítica total de hidrocarburos (alcanos y alquenos) con  $\text{TiO}_2$ . Estos autores propusieron un ciclo catalítico para la oxidación total de alcanos y alquenos, en el que las vacantes de oxígeno en los fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2$  son los sitios activos en los cuales puede ocurrir fácilmente la redistribución de electrones. Como consecuencia de este concepto, los autores concluyeron que el suministro de electrones no es suficiente para obtener fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2$  más activos, sino que es más importante la localización apropiada de los electrones (en vacantes de oxígeno).

## 1.6 Objetivos y estructura de la Tesis

### 1.6.1 Objetivos de la Tesis Doctoral

Esta investigación tiene como objetivo principal la síntesis y caracterización de fotocatalizadores nanoestructurados basados en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-C}$ , para su aplicación en la oxidación de COVs en fase gas, particularmente propeno y propano.

Los objetivos específicos se enumeran a continuación:

- ✓ Estudiar el efecto del método de preparación (sol-gel e hidrotérmal). En concreto, analizar la influencia de las condiciones de preparación de los fotocatalizadores en las propiedades más importantes de los mismos que pudieran tener influencia en su actividad fotocatalítica como son: porosidad, cristalinidad, química superficial, composición química y propiedades electrónicas.
- ✓ Realizar una caracterización detallada de los materiales obtenidos (propiedades texturales, fases cristalinas y cristalinidad, química superficial y propiedades electrónicas).
- ✓ Aplicar los catalizadores a dos reacciones de oxidación de compuestos orgánicos volátiles (propeno y propano).
- ✓ Tratar de encontrar una relación clara entre las propiedades de los fotocatalizadores y su actividad catalítica para cada una de las dos aplicaciones analizadas.
- ✓ Estudiar intermedios de reacción y posible mecanismo de la oxidación fotocatalítica de propano en los catalizadores preparados.

### 1.6.2 Estructura de la Tesis

Esta Tesis Doctoral se estructura en ocho capítulos. En el presente capítulo, **Capítulo 1**, se realiza una introducción general, se plantean los objetivos del trabajo y se describe la estructura de la tesis.

En el **Capítulo 2** se incluye una descripción breve de las características y propiedades de los materiales y reactivos empleados para llevar a cabo la síntesis de los fotocatalizadores, los experimentos de caracterización y las medidas de actividad catalítica (reactivos, gases...). Se describen los procedimientos y dispositivos utilizados para la preparación de los fotocatalizadores. Por último, se describe brevemente el fundamento de las técnicas experimentales de caracterización empleadas y el procedimiento utilizado para los ensayos de oxidación fotocatalítica. Además, se incluye un anexo donde se explica detalladamente como se han cuantificado las fases cristalinas de las titanias preparadas, caracterizando la cristalinidad y el contenido en fase amorfa.

En el **Capítulo 3** se realiza un estudio de la preparación de los fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2$  tanto por el método sol-gel como por el método hidrotermal, con el fin de determinar cuál de ellos resulta más adecuado. En ambos casos se emplea ácido clorhídrico como medio de hidrólisis y se analiza el efecto de la concentración del mismo (0,8, 1, 5 y 12 M). Así pues, este capítulo trata de evaluar la estrategia de síntesis y analizar cómo afecta ésta a la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados.

En el **Capítulo 4** se describe la síntesis de fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2$  por el método hidrotermal (proceso en una etapa, a baja temperatura y a tiempo corto), utilizando disoluciones acuosas de HCl como medio de hidrólisis. La variable investigada es la concentración de la solución de HCl, ampliando el rango de concentraciones utilizado en el capítulo anterior. Se presta especial atención a la caracterización de los materiales preparados. En este sentido, se debe destacar que en muchos trabajos consultados no se consideran propiedades como el grado de cristalinidad y la química superficial. Además, en muchos casos los efectos atribuidos a la distribución de las fases cristalinas en fotocatalisis son contradictorios. Los catalizadores se aplican en la oxidación fotocatalítica de propeno a baja concentración, 100 ppmv, tratando no sólo de desarrollar fotocatalizadores eficaces para esta reacción, sino también de determinar el papel de las propiedades del  $\text{TiO}_2$  en su rendimiento catalítico.

Los resultados de este capítulo han sido objeto de un artículo publicado en la revista *Applied Catalysis B: Environmental*:

L. Cano-Casanova, A. Amorós-Pérez, M. Ouzzine, M.A. Lillo-Ródenas, M.C. Román-Martínez. *One step hydrothermal synthesis of  $\text{TiO}_2$  with variable HCl concentration: Detailed characterization and photocatalytic activity in propene oxidation*. *Applied Catalysis B: Environmental* 220 (2018) 645-653.

En el **Capítulo 5** se describe la preparación de materiales  $\text{TiO}_2\text{-C}$  para la oxidación fotocatalítica de propeno. Los materiales híbridos  $\text{TiO}_2\text{-C}$  se sintetizan usando un precursor de carbón económico (sacarosa) por un método hidrotermal y se analiza la importancia de varios parámetros experimentales. El efecto del carbón sobre las propiedades de las muestras  $\text{TiO}_2\text{-C}$  se analiza comparando estas muestras con las muestras  $\text{TiO}_2$  análogas preparadas sin carbón y caracterizadas en el capítulo previo (Capítulo 4). Así, los catalizadores se aplican nuevamente a la oxidación fotocatalítica de propeno a baja concentración, 100 ppmv, tratando de determinar el papel de las propiedades del fotocatalizador en su rendimiento catalítico.

El **Capítulo 6** se centra en la aplicación de las muestras estudiadas en el capítulo 4 en la oxidación de propano. Se trata de experimentos de actividad catalítica realizados durante la estancia en el grupo Photocatalytic Synthesis de la Universidad de Twente en Holanda. En este caso, los catalizadores se prueban en la oxidación fotocatalítica de propano a una mayor concentración, 5000 ppmv. En esta reacción también se trata de relacionar las propiedades de los catalizadores con su actividad, y además se compara con el comportamiento de los fotocatalizadores en la oxidación de propeno.

En el **Capítulo 7** se presentan los resultados obtenidos en el estudio de la oxidación de propano mediante espectroscopia infrarroja por reflectancia difusa (*in situ* DRIFTS), también durante la estancia en el grupo Photocatalytic Synthesis de la Universidad de Twente en Holanda. El objetivo es analizar la interacción del propano con las distintas muestras de TiO<sub>2</sub> a diferentes tiempos de iluminación, y así determinar la presencia de intermedios de reacción superficial en el fotocatalizador TiO<sub>2</sub>, con el fin de esclarecer algunos aspectos del mecanismo de esta reacción e intentar poner de relieve la influencia de la química superficial del fotocatalizador.

Por último, en el **Capítulo 8** se presentan las conclusiones más importantes derivadas del presente trabajo de Tesis Doctoral.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



## 1.7 Bibliografía

- [1] X. Canet, F. Gilles, B. Su, G. De Weireld, M. Fre, P. De Mons, D. Mons, N.D. De, S. Al, Adsorption of alkanes and aromatic compounds on various Faujasites in the Henry domain. 1 . Compensating cation effect on Zeolites Y, *J. Chem. Eng. Data* 2007, 52 (2007) 2117–2126.
- [2] P. Wolkoff, G.D. Nielsen, Organic compounds in indoor air-their relevance for perceived indoor air quality?, *Atmos. Environ.* 35 (2001) 4407–4417.
- [3] P.M. Lemieux, C.C. Lutes, D.A. Santoianni, Emissions of organic air toxics from open burning: a comprehensive review, *Prog. Energy Combust. Sci.* 30 (2004) 1–32.
- [4] M. Ouzzine, Materiales basados en nanopartículas de TiO<sub>2</sub> para la oxidación fotocatalítica de propeno en fase gas a baja concentración, Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, 2014.
- [5] J.M. Sánchez-Montero, A.R. Alcántara-León, Monografía XII. Contaminación y salud. Capítulo IX: Compuestos orgánicos volátiles en el medio ambiente. Monografías de la Real Academia de Farmacia, 375–401.
- [6] National Research Council, Rethinking the ozone problem in urban and regional air pollution, National Academy Press, Washington, DC, 1991.
- [7] N. Bouzza, Oxidación fotocatalítica en fase gas de propeno y benceno a baja concentración, Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, 2009.
- [8] B.D. Goldstein, Toxic substances in the atmospheric environment. A critical review, *J. Air Pollut. Control Assoc.* 33 (1983) 454–467.
- [9] J.J. Shah, H.B. Sing, Distribution of volatile organic chemicals in outdoor and indoor air, *Environ. Sci. Technol.* 22 (1988) 1381–1388.
- [10] L. Bello, R. Rosal, H. Satre, F.V. Díez, Compuestos orgánicos volátiles y el medio ambiente, *Ing. Química.* 5 (1995) 183–187.
- [11] K.L. Foster, R.G. Fuerman, J. Economy, S.M. Larson, M.J. Rood, Adsorption characteristics of trace volatile organic compounds in gas streams onto activated carbon fibers, *Chem. Mater.* 4 (1992) 1068–1073.
- [12] M. Tancrede, R. Wilson, L. Zeise, E.A. Crouch, The carcinogenic risk of some organic vapors indoors: A theoretical survey., *Atmos. Environ.* 21 (1967) 2187–2205.
- [13] M.J. Ruhl, Recover VOCs via Adsorption onto Activated Carbon, *Chem. Eng. Prog.* 89 (1993) 37–41.
- [14] Z. Jiang, L. Kong, Z. Chu, L.J. France, T. Xiao, P.P. Edwards, Catalytic combustion of propane over mixed oxides derived from Cu<sub>x</sub>Mg<sub>3-x</sub>Al hydrotalcites, *Fuel.* 96 (2012) 257–263.
- [15] J.B. García-Matamoros, Catalizadores Carbonosos obtenidos mediante Activación Química de Residuos Lignocelulósicos, Tesis Doctoral, Universidad de Málaga, 2008.

- [16] A.H. Mamaghani, F. Haghghat, C.S. Lee, Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state-of-the-art, *Appl. Catal. B Environ.* 203 (2017) 247–269.
- [17] M.P. Pina, S. Irusta, M. Menéndez, J. Santamaría, Control de VOCs mediante combustión catalítica, *Ing. Química.* 333 (1997) 123–130.
- [18] P. Hunter, S.T. Oyama, *Control of volatile compound emissions: Conventional and emerging technologies*, New York, 2000.
- [19] P. Dwivedi, V. Gaur, A. Sharma, N. Verna, Comparative study of removal of volatile organic compounds by cryogenic condensation and adsorption by activated carbon fiber, *Sep. Purif. Technol.* 21 (2002) 111–115.
- [20] R.J. Davis, R.F. Zeiss, Cryogenic condensation: A cost-effective technology for controlling VOC emissions, *Environ. Prog.* 21 (2002) 111–115.
- [21] J. Bonjour, M. Clause, Psychrometric-like charts for the energy analysis of VOC recovery processes, *Int. J. Therm. Sci.* 45 (2006) 520–527.
- [22] F. Heymes, P.M. Demoustier, F. Charbit, J.L. Fanlo, P. Moulin, Treatment of gas containing hydrophobic VOCs by a hybrid absorption-pervaporation process: The case of toluene, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 2576–2589.
- [23] B. Ozturk, D. Yilmaz, Absorptive removal of volatile organic compounds from flue gas streams, *Process Saf. Environ. Prot.* 84 (2006) 391–398.
- [24] F. Heymes, P. Manno-Demoustier, F. Charbit, J.L. Fanlo, P. Moulin, A new efficient absorption liquid to treat exhaust air loaded with toluene, *Chem. Eng. J.* 115 (2006) 225–231.
- [25] X. Canet, F. Gilles, B.L. Su, G. De Weireld, M. Fre, P. Mougin, Adsorption of alkanes and aromatic compounds on various faujasites in the henry domain. 2. Composition effect in X and y zeolites, *J. Chem. Eng. Data.* 52 (2007) 2127–2137.
- [26] K.J. Kim, Y.H. Kim, W.J. Jeong, N.C. Park, S.W. Jeong, H.G. Ahn, Adsorption-desorption characteristics of volatile organic compounds over various zeolites and their regeneration by microwave irradiation, in: *Amsterdam: Elsevier, 2007: pp. 223–226.*
- [27] E.N. Ruddy, L.A. Carroll, Select the Best VOC Control strategy, *Chem. Eng. Prog.* 89 (1993) 28–35.
- [28] E.C. Moretti, N. Mukhopadhyay, VOC Control: Current practices and future trends, *Chem. Eng. Prog.* 89 (1993) 20–26.
- [29] C.T. Hung, H. Bai, Adsorption behaviors of organic vapors using mesoporous silica particles made by evaporation induced self-assembly method, *Chem. Eng. Sci.* 63 (2008) 1997–2005.
- [30] P.N. Cheremisinoff, F. Ellerbusch, *Carbon Adsorption Handbook*, Ann Arbor Science, 1980.

- [31] A. Martínez, S. Rathibandla, K. Jones, J. Cabezas, Biofiltration of Wastewater lift station emissions: Evaluation of VOC removal in the presence of H<sub>2</sub>S, *Clean Technol. Environ. Policy*. 10 (2008) 81–87.
- [32] F.J. Álvarez-Hornos, C. Gabaldón, V. Martínez-Soria, M. Martín, P. Marzal, J.M. Peña-Roja, Biofiltration of ethylbenzene vapours: Influence of the packing material, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 269–276.
- [33] E. Pagans, X. Font, A. Sánchez, Coupling composting and biofiltration for ammonia and volatile organic compound removal, *Biosyst. Eng.* 97 (2007) 491–500.
- [34] D. Kim, Z. Cai, G.A. Sorial, H. Shin, K. Knaebel, Integrated treatment scheme of a biofilter preceded by a two-bed cyclic adsorption unit treating dynamic toluene loading, *Chem. Eng. J.* 130 (2007) 45–52.
- [35] Z. Cai, G.A. Sorial, K. Zhang, P. Saikaly, M.M. Zein, D.B. Oerther, Effect of changing VOC influent composition on the microbial community structure of TBABs, *Water, Air, Soil Pollut. Focus*. 8 (2008) 311–321.
- [36] A. Aly Hassan, G.A. Sorial, N-hexane biodegradation in trickle bed air biofilters, *Water, Air, Soil Pollut. Focus*. 8 (2008) 287–296.
- [37] S. Salvador, J.M. Commandré, Y. Kara, Thermal recuperative incineration of VOCs: CFD modelling and experimental validation, *Appl. Therm. Eng.* 26 (2006) 2355–2366.
- [38] V. Decottignies, L. Gasnot, J.F. Pauwels, A comprehensive chemical mechanism for the oxidation of methylethylketone in flame conditions, *Combust. Flame*. 130 (2002) 225–240.
- [39] B. Choi, J. Yi, Simulation and optimization on the regenerative thermal oxidation of volatile organic compounds, *Chem. Eng. J.* 76 (2000) 103–114.
- [40] L.C.A. Oliveira, R.M. Lago, J.D. Fabris, K. Sapag, Catalytic oxidation of aromatic VOCs with Cr or Pd-impregnated Al-pillared bentonite: Byproduct formation and deactivation studies, *Appl. Clay Sci.* 39 (2008) 218–222..
- [41] F. Wyrwalski, J.F. Lamonier, S. Siffert, A. Aboukaïs, Additional effects of cobalt precursor and zirconia support modifications for the design of efficient VOC oxidation catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 70 (2007) 393–399.
- [42] C.T. Wong, A.Z. Abdullah, S. Bhatia, Catalytic oxidation of butyl acetate over silver-loaded zeolites, *J. Hazard. Mater.* 157 (2008) 480–489.
- [43] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.* 93 (1993) 671–698.
- [44] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catal. Today*. 53 (1999) 51–59.
- [45] S. Parsons, *Advanced Oxidation processes for water and wastewater treatment*, IWA Publishing, London, 2004.
- [46] T. Ibusuki, K. Takeuchi, Toluene oxidation on UV-irradiated titanium dioxide with

- and without O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O at ambient temperature, *Atmos. Environ.* 20 (1986) 1711–1715.
- [47] L. Zhong, F. Haghghat, Photocatalytic air cleaners and materials technologies - Abilities and limitations, *Build. Environ.* 91 (2015) 191–203.
- [48] Y. Boyjoo, H. Sun, J. Liu, V.K. Pareek, S. Wang, A review on photocatalysis for air treatment: From catalyst development to reactor design, *Chem. Eng. J.* 310 (2017) 537–559.
- [49] R.B. Sun, Z.G. Xi, F.H. Chao, W. Zhang, H.S. Zhang, D.F. Yang, Decomposition of low-concentration gas-phase toluene using plasma-driven photocatalyst reactor, *Atmos. Environ.* 41 (2007) 6853–6859.
- [50] S. Chavadej, P. Phuaphromyod, E. Gulari, P. Rangsunvigit, T. Sreethawong, Photocatalytic degradation of 2-propanol by using Pt/TiO<sub>2</sub> prepared by microemulsion technique, *Chem. Eng. J.* 137 (2008) 489–495.
- [51] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 9 (2008) 1–12.
- [52] Y. Tao, S. Schwartz, C.Y. Wu, D.W. Mazyck, Development of a TiO<sub>2</sub>/AC composite photocatalyst by dry impregnation for the treatment of methanol in humid airstreams, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 7366–7372.
- [53] A.G.S. Prado, L.B. Bolzon, C.P. Pedroso, A.O. Moura, L.L. Costa, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation, *Appl. Catal. B Environ.* 82 (2008) 219–224.
- [54] S. Zhang, Z. Zheng, J. Wang, J. Chen, Heterogeneous photocatalytic decomposition of benzene on lanthanum-doped TiO<sub>2</sub> film at ambient temperature, *Chemosphere.* 65 (2006) 2282–2288.
- [55] S. Yamazaki, S. Matsunaga, K. Hori, Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO<sub>2</sub> pellets, *Wat. Res.* 35 (2001) 1022–1028.
- [56] R.M. Alberici, W.F. Jardim, Photocatalytic destruction of VOCS in the gas-phase using titanium dioxide, *Appl. Catal. B Environ.* 14 (1997) 55–68.
- [57] S.E. Braslavsky, K.N. Houk, Organic and biomolecular chemistry division commission on photochemistry, *Pure Appl. Chem.* 60 (1988) 1055–1106.
- [58] M.A. Blesa, B. Sánchez, Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterógena, Editorial CIEMAT, Madrid, 2004.
- [59] G.R. Vasquez, Síntesis, caracterización y propiedades fisicoquímicas de óxidos mixtos TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, eventualmente dopados con Fe(III), Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 1999.
- [60] R.W. Matthews, Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide, *J. Catal.* 111 (1988) 264–272.

- [61] J. Rodriguez, R.J. Candal, W. Estrada, M.A. Blesa, El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones, *Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua*, Solar Safe Water, 2005, 135–152.
- [62] A.L. Linsebigler, G.Q. Lu, J.T. Yates, Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: Principles, mechanisms, and selected results, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735–758.
- [63] A. Fujhisima, X. Zhang, D. Tryk, TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena, *Surf. Sci. Rep.* 63 (2008) 515–582.
- [64] P.A. Cox, *The electronic Structure and Chemistry of Solids*, Oxford University Press, Oxford, 1987.
- [65] B.D. Fraters, TiO<sub>2</sub> based photocatalytic gas purification, PhD Thesis, University of Twente, 2015.
- [66] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Prog. Solid State Chem.* 32 (2004) 33–177.
- [67] J. Mo, Y. Zhang, Q. Xu, J.J. Lamson, R. Zhao, Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review, *Atmos. Environ.* 43 (2009) 2229–2246.
- [68] J.M. Herrmann, Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions, *Appl. Catal. B Environ.* 99 (2010) 461–468.
- [69] K. Wang, Y.-H. Hsieh, C.-H. Lin, C.-Y. Chang, The study of the photocatalytic degradation kinetics for dichloroethylene in vapor phase, *Chemosphere.* 39 (1999) 1371–1384.
- [70] T.A. Egerton, C.J. King, The influence of light intensity on photoactivity on TiO<sub>2</sub> pigmented systems, *J. Oil Colour Chem. Assoc.* 62 (1979) 386–391.
- [71] T.N. Obee, Photooxidation of sub-parts-per-million toluene and formaldehyde levels on titania using a glass-plate reactor, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 3578–3584..
- [72] K. Tanaka, M.F.V. Capule, T. Hisanaga, Effect of crystallinity of TiO<sub>2</sub> on its photocatalytic action, *Chem. Phys. Lett.* 187 (1991) 73–76.
- [73] P.T. Landsberg, *Recombination in semiconductors*, Cambridge, Cambridge, 1991.
- [74] J. Peral, D.F. Ollis, Heterogeneous photocatalytic oxidation of gas-phase organics for air purification: Acetone, 1-Butanol, Butyraldehyde, Formaldehyde, and m-Xylene Oxidation, *J. Catal.* 136 (1992) 554–565.
- [75] R. Yang, Y. Zhang, R. Zhao, R. Yang, Y. Zhang, R. Zhao, An improved model for analyzing the performance of photocatalytic oxidation reactors in removing volatile organic compounds and its application, *J. Air Waste Manag. Assoc.* 54 (2012) 1516–1524.
- [76] M. Mahalakshmi, S. Vishnu Priya, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, Photocatalytic degradation of aqueous propoxur solution using TiO<sub>2</sub> and H $\beta$  zeolite-supported TiO<sub>2</sub>, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 336–343.

- [77] C.H. Chiou, C.Y. Wu, R.S. Juang, Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO<sub>2</sub> process, *Chem. Eng. J.* 139 (2008) 322–329.
- [78] J. Grzechulska, A.W. Morawski, Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black in water over modified titanium dioxide, *Appl. Catal. B Environ.* 36 (2002) 45–51.
- [79] F. Trachsel, A. Keller, R. Proplesch, Process intensification by the change from batch to continuous distillation: process development and scale-up, *Chem. Today.* 33 (2015) 70–73.
- [80] V. Hessel, Process windows-gate to maximizing process intensification via flow chemistry, *Chem. Eng. Technol.* 32 (2009) 1655–1681.
- [81] H. Zhang, J.F. Banfield, Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 3481–3487.
- [82] A. Pottier, C. Chanéac, E. Tronc, L. Mazerolles, J.-P. Jolivet, Synthesis of brookite TiO<sub>2</sub> nanoparticles by thermolysis of TiCl<sub>4</sub> in strongly acidic aqueous media, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 1116–1121.
- [83] A. H. Hanaor, C.C. Sorrell, Review of the anatase to rutile phase transformation, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 855–874.
- [84] C. Häggglund, B. Kasemo, L. Österlund, In situ reactivity and FTIR study of the wet and dry photooxidation of propane on anatase TiO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 10886–10895.
- [85] G.M. Zuo, Z.X. Cheng, H. Chen, G.W. Li, T. Miao, Study on photocatalytic degradation of several volatile organic compounds, *J. Hazard. Mater.* 128 (2006) 158–163.
- [86] X. Wei, G. Zhu, J. Fang, J. Chen, Synthesis, characterization and photocatalysis of well-dispersible phase-pure anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Int. J. Photoenergy.* 2013 (2013) 1–6.
- [87] B.K. Mutuma, G.N. Shao, W.D. Kim, H.T. Kim, Sol-gel synthesis of mesoporous anatase-brookite and anatase-brookite-rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic properties, *J. Colloid Interface Sci.* 442 (2015) 1–7.
- [88] C.A. Emilio, M.I. Litter, M. Kunst, M. Bouchard, C. Colbeau-Justin, Phenol photodegradation on platinumized-TiO<sub>2</sub> photocatalysts related to charge-carrier dynamics, *Langmuir.* 22 (2006) 3606–3613.
- [89] J.T. Carneiro, T.J. Savenije, J.A. Moulijn, G. Mul, How phase composition influences optoelectronic and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. C.* (2010) 2211–2217.
- [90] G. Li, K.A. Gray, The solid-solid interface: Explaining the high and unique photocatalytic reactivity of TiO<sub>2</sub>-based nanocomposite materials, *Chem. Phys.* 339 (2007) 173–187.
- [91] R.R. Bacsa, J. Kiwi, Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of

- nanocrystalline titania during the degradation of p-coumaric acid, *Appl. Catal. B Environ.* 16 (1998) 19–29.
- [92] J.M. Warson, A.T. Cooper, J.R.V. Flora, Nanoglued Titanium Dioxide Aerogels for Photocatalysis, *Environ. Eng. Sci.* 22 (2005) 666–675.
- [93] D.C. Hurum, A.G. Agrios, S.E. Crist, K.A. Gray, T. Rajh, M.C. Thurnauer, Probing reaction mechanisms in mixed phase TiO<sub>2</sub> by EPR, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 150 (2006) 155–163.
- [94] J.G. Li, T. Ishigaki, X. Sun, Anatase, brookite, and rutile nanocrystals via redox reactions under mild hydrothermal conditions: Phase-selective synthesis and physicochemical properties, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 4969–4976.
- [95] A. Di Paola, M. Bellardita, L. Palmisano, Brookite, the least known TiO<sub>2</sub> photocatalyst, *Catalysts*, 3 (2013) 36-73.
- [96] T.A. Kandiel, A. Feldhoff, L. Robben, R. Dillert, D.W. Bahnemann, Tailored titanium dioxide nanomaterials: anatase nanoparticles and brookite nanorods as highly active photocatalysts, *Chem. Mater.* 22 (2010) 2050–2060.
- [97] A. Sclafani, J.M. Herrmann, Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various anatase and rutile forms of titania in pure liquid organic phases and in aqueous solutions, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 13655–13661.
- [98] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, TiO<sub>2</sub> photocatalysis: fundamentals and applications, Editorial BKC Inc, 1999.
- [99] T. Kellersohn, Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH (CD-ROM), 1998.
- [100] A. Mills, S. Le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 108 (1997) 1–35.
- [101] E. Stathatos, Y. Chen, D.D. Dionysiou, Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells employing nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films made at low temperature, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 92 (2008) 1358–1365.
- [102] J.H. Xu, J. Li, W.L. Dai, Y. Cao, H. Li, K. Fan, Simple fabrication of twist-like helix N,S-codoped titania photocatalyst with visible-light response, *Appl. Catal. B Environ.* 79 (2008) 72–80.
- [103] L. Wu, J.C. Yu, X. Wang, L. Zhang, J. Yu, Characterization of mesoporous nanocrystalline TiO<sub>2</sub> photocatalysts synthesized via a sol-solvothermal process at a low temperature, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 321–328.
- [104] Y. Ohko, D.A. Tryk, K. Hashimoto, A. Fujishima, Autoxidation of acetaldehyde initiated by TiO<sub>2</sub> photocatalysis under weak UV illumination, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 2699–2704.
- [105] R. Trejo-Tzab, J.J. Alvarado-Gil, P. Quintana, T. López, Study of the photoactivation of titania Degussa P25 in ethanol-methanol suspensions using a piezoelectric sensor, *J. Mol. Catal. A Chem.* 281 (2008) 113–118.

- [106] H. Kisch, S. Sakthivel, M. Janczarek, D. Mitoraj, A Low-band gap, nitrogen-modified titania visible-light photocatalyst, *J. Phys. Chem. C*. 111 (2007) 11445–11449.
- [107] G. Barolo, S. Livraghi, M. Chiesa, M.C. Paganini, E. Giamello, D. Chimica, U. Torino, V.P. Giuria, I. Torino, Mechanism of the photoactivity under visible light of N- doped titanium dioxide. Charge carriers migration in irradiated N-TiO<sub>2</sub> investigated by electron paramagnetic resonance, *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012)
- [108] B. Choudhury, A. Choudhury, Dopant induced changes in structural and optical properties of Cr<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Mater. Chem. Phys.* 132 (2012) 1112–1118.
- [109] M. Xing, Y. Wu, J. Zhang, F. Chen, Effect of synergy on the visible light activity of B, N and Fe co-doped TiO<sub>2</sub> for the degradation of MO, *Nanoscale*. 2 (2010) 1233–1239.
- [110] Y. Li, S. Zhang, Q. Yu, W. Yin, The effects of activated carbon supports on the structure and properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by a sol-gel method, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 9254–9258.
- [111] A.K. Subramani, K. Byrappa, S. Ananda, K.M.L. Rai, C. Ranganathaiah, M. Yoshimura, Photocatalytic degradation of indigo carmine dye using TiO<sub>2</sub> impregnated activated carbon, *Bull. Mater. Sci.* 30 (2007) 37–41.
- [112] B. Herbig, P. Löbmann, TiO<sub>2</sub> photocatalysts deposited on fiber substrates by liquid phase deposition, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 163 (2004) 359–365.
- [113] H. Yoneyama, T. Torimoto, Titanium dioxide/adsorbent hybrid photocatalysts for photodestruction of organic substances of dilute concentrations, *Catal. Today*. 58 (2000) 133–140.
- [114] W.Y. Jung, B.H. Noh, S.H. Baek, G.-D. Lee, S.S. Park, S.-S. Hong, Photocatalytic decomposition of orange II over TiO<sub>2</sub>-loaded on SBA-15 prepared using a microwave process, *React. Kinet. Catal. Lett.* 91 (2007) 223–231.
- [115] H. Nishikawa, Y. Takahara, Adsorption and photocatalytic decomposition of odor compounds containing sulfur using TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> bead, *J. Mol. Catal. A Chem.* 172 (2001) 247–251.
- [116] H. Liu, W. Yang, Y. Ma, Y. Cao, J. Yao, Promoted phase transition of titania nanoparticles prepared by a photo-assisted sol-gel method, *New J. Chem.* 26 (2002) 975–977.
- [117] N. Arconada, Y. Castro, A. Durán, Photocatalytic properties in aqueous solution of porous TiO<sub>2</sub>-anatase films prepared by sol-gel process, *Applied Catal. A, Gen.* 385 (2010) 101–107.
- [118] J.G. Yu, J.C. Yu, Low temperature solvent evaporation-induced crystallization synthesis of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> photocatalyst, *Chinese J. Chem.* 21 (2003) 994–997.
- [119] J.G. Yu, J.C. Yu, W.K. Ho, Z.T. Jiang, Effects of calcination temperature on the photocatalytic activity and photo-induced super-hydrophilicity of mesoporous TiO<sub>2</sub> thin films, *New J. Chem.* 26 (2002) 607–613.



- [120] S. Li, G. Ye, G. Chen, Low-temperature preparation and characterization of nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009) 4031–4037.
- [121] A.R. Liu, S.M. Wang, Y.R. Zhao, Z. Zheng, Low-temperature preparation of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> photocatalyst with a very large specific surface area, *Mater. Chem. Phys.* 99 (2006) 131–134.
- [122] A. Fernández-González, L. Guardia, Reconocimiento molecular mediante materiales biomiméticos: impresión molecular, *An. Quím.* 103 (2007) 14–22.
- [123] A.C. Pierre, *Introduction to sol-gel processing*, Kluwer Academic Publishers, Boston, 1998.
- [124] X. Chuan, Preparation and photocatalytic performance of anatase-mounted natural porous silica, pumice, by hydrolysis under hydrothermal conditions, *Appl. Catal. B Environ.* 51 (2004) 255–260.
- [125] Y.V. Kolen'ko, B.R. Churagulov, M. Kunst, L. Mazerolles, C. Colbeau-Justin, Photocatalytic properties of titania powders prepared by hydrothermal method, *Appl. Catal. B Environ.* 54 (2004) 51–58.
- [126] E. Pulido-Melián, O. González-Díaz, J.M. Doña-Rodríguez, G. Colón, J.A. Navío, J. Pérez-Peña, Effect of hydrothermal treatment on structural and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> synthesized by sol-gel method, *Appl. Catal. A Gen.* 411–412 (2012) 153–159.
- [127] S. Dai, Y. Wu, T. Sakai, Z. Du, H. Sakai, M. Abe, Preparation of highly crystalline TiO<sub>2</sub> nanostructures by acid-assisted hydrothermal treatment of hexagonal-structured nanocrystalline titania/cetyltrimethylammonium bromide nanoskeleton, *Nanoscale Res. Lett.* 5 (2010) 1829–1835.
- [128] M. Andersson, L. Osterlund, S. Ljungstrom, A. Palmqvist, Preparation of nanosize anatase and rutile TiO<sub>2</sub> by hydrothermal treatment of microemulsions and their activity for photocatalytic wet oxidation of phenol, *J. Phys. Chem. B*. 106 (2002) 10674–10679.
- [129] M. Wu, J. Long, A. Huang, Y. Luo, S. Feng, R. Xu, Microemulsion-mediated hydrothermal synthesis and characterization of nanosize rutile and anatase particles, *Langmuir*. 15 (1999) 8822–8825.
- [130] J. Zhou, B. Song, G. Zhao, G. Han, Effects of acid on the microstructures and properties of three-dimensional TiO<sub>2</sub> hierarchical structures by solvothermal method., *Nanoscale Res. Lett.* 7 (2012) 217.
- [131] B. Gersten, Solvothermal Synthesis of Nanoparticles, *Chemfiles*. 5 (2005) 11–13.
- [132] R. C. Xie, J.K. Shang, Morphological control in solvothermal synthesis of titanium oxide, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 6583–6589.
- [133] S.Y. Chae, M.K. Park, S.K. Lee, T.Y. Kim, S.K. Kim, W.I. Lee, Preparation of size-controlled TiO<sub>2</sub> nanoparticles and derivation of optically transparent photocatalytic films, *Chem. Mater.* 15 (2003) 3326–3331.

- [134] Y. Ao, J. Xu, D. Fu, Study on the effect of different acids on the structure and photocatalytic activity of mesoporous titania, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2009) 239–245.
- [135] D.P. Serrano, G. Calleja, R. Sanz, P. Pizarro, Preparation of bimodal micro-mesoporous TiO<sub>2</sub> with tailored crystalline properties, *Chem. Commun.* 10 (2004) 1000–1001.
- [136] S. Wang, L. Ji, B. Wu, Q. Gong, Y. Zhu, J. Liang, Influence of surface treatment on preparing nanosized TiO<sub>2</sub> supported on carbon nanotubes, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 3263–3266.
- [137] Z. Wang, D. Xia, G. Chen, T. Yang, Y. Chen, The effects of different acids on the preparation of TiO<sub>2</sub> nanostructure in liquid media at low temperature, *Mater. Chem. Phys.* 111 (2008) 313–316.
- [138] S. J. Kim, S. Park, Effects of negative ions in aqueous Ti solution on formation of ultrafine TiO<sub>2</sub> powder low temperature homogeneous precipitation, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) 6797–6802.
- [139] I. Romero-Ocaña, A. Beltram, J.J. Delgado-Jaén, G. Adami, T. Montini, P. Fornasiero, Photocatalytic H<sub>2</sub> production by ethanol photodehydrogenation: Effect of anatase/brookite nanocomposites composition, *Inorganica Chim. Acta.* 431 (2014) 197–205.
- [140] R. Kaplan, B. Stjan E. Erjavec, G. Dražić, J. Grdadolnik, A. Pintar, Simple synthesis of anatase/rutile/brookite TiO<sub>2</sub> nanocomposite with superior mineralization potential for photocatalytic degradation of water pollutants, *Appl. Catal. B Environ.* 181 (2016) 465–474.
- [141] M. Wu, G. Lin, D. Chen, G. Wang, D. He, S. Feng, R. Xu, Sol-hydrothermal synthesis and hydrothermally structural evolution of nanocrystal titanium dioxide, *Chem. Mater.* (2002) 1974–1980.
- [142] H. Yin, Y. Wada, T. Kitamura, S. Kambe, S. Murasawa, H. Mori, T. Sakata, S. Yanagida, Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO<sub>2</sub> using amorphous phase TiO<sub>2</sub>, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 1694–1703.
- [143] L.G. Devi, R. Kavitha, A review on non metal ion doped titania for the photocatalytic degradation of organic pollutants under UV/solar light: Role of photogenerated charge carrier dynamics in enhancing the activity, *Appl. Catal. B Environ.* 140–141 (2013) 559–587.
- [144] B. Tryba, A.W. Morawski, T. Tsumura, M. Toyoda, M. Inagaki, Hybridization of adsorptivity with photocatalytic activity—carbon-coated anatase, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 167 (2004) 127–135.
- [145] M. Janus, M. Inagaki, B. Tryba, M. Toyoda, A.W. Morawski, Carbon-modified TiO<sub>2</sub> photocatalyst by ethanol carbonisation, *Appl. Catal. B Environ.* 63 (2006) 272–276.
- [146] R. Marschall, L. Wang, Non-metal doping of transition metal oxides for visible-light photocatalysis, *Catal. Today.* 225 (2014) 111–135.

- [147] K. Noworyta, J. Augustynski, Spectral Photoresponses of carbon-doped TiO<sub>2</sub> film electrodes, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (2004) 31-33.
- [148] R. Leary, A. Westwood, Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO<sub>2</sub> photocatalysis, *Carbon.* 49 (2011) 741-772.
- [149] W. Feng, Y. Feng, Z. Wu, A. Fujii, M. Ozaki, K. Yoshino, Optical and electrical characterizations of nanocomposite film of titania adsorbed onto oxidized multiwalled carbon nanotubes, *J. Phys. Condens. Matter.* 17 (2005) 4361-4368.
- [150] S. Franssila, *Introduction to microfabrication*, John Wiley and Sons, 2004.
- [151] L. Mai, C. Huang, D. Wang, Z. Zhang, Y. Wang, Effect of C doping on the structural and optical properties of sol-gel TiO<sub>2</sub> thin films, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 9285-9289.
- [152] P. Pichat, J.M. Hermann, J. Disdler, M.N. Mozzanega, Photocatalytic oxidation of propene over various oxides at 320 K. selectivity, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 3122-3126.
- [153] P.D. Kaviratna, C.H.F. Peden, *Proceedings of the Symposium on Heterogeneous Hydrocarbon Oxidation*, in: 21th Nac. Meet. Am. Chem. Soc., New Orleáns, 1996
- [154] C.T. Brigden, S. Poulston, M. V Twigg, A.P. Walker, A.J. Wilkins, Photo-oxidation of short-chain hydrocarbons over titania, *Appl. Catal. B Environ.* 32 (2001) 63-71.
- [155] M.E. Zorn, S.O. Hay, M.A. Anderson, Effect of molecular functionality on the photocatalytic oxidation of gas-phase mixtures, *Appl. Catal. B Environ.* 99 (2010) 420-427.
- [156] M.A. Lillo-Ródenas, N. Bouazza, A. Berenguer-Murcia, J. Linares-Salinas, P. Soto, A. Linares-Solano, Photocatalytic oxidation of propene at low concentration, *Appl. Catal. B Environ.* 71 (2007) 298-309.
- [157] N. Bouazza, M.A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano, Enhancement of the photocatalytic activity of pelletized TiO<sub>2</sub> for the oxidation of propene at low concentration, *Appl. Catal. B Environ.* 77 (2008) 284-293.
- [158] N. Bouazza, M.A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano, Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-based materials for the oxidation of propene and benzene at low concentration in presence of humidity, *Appl. Catal. B Environ.* 84 (2008) 691-698.
- [159] M. Ouzzine, J.A. Maciá-Agulló, M.A. Lillo-Ródenas, C. Quijada, A. Linares-Solano, Synthesis of high surface area TiO<sub>2</sub> nanoparticles by mild acid treatment with HCl or HI for photocatalytic propene oxidation, *Appl. Catal. B Environ.* 154-155 (2014) 285-293.
- [160] M. Ouzzine, M.A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano, Photocatalytic oxidation of propene in gas phase at low concentration by optimized TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Appl. Catal. B Environ.* 134-135 (2013) 333-343.
- [161] M. Finger, A. Haeger, D. Hesse, Kinetics and mechanisms of photocatalyzed total oxidation reaction of hydrocarbon species with titanium dioxide in the gas phase, *Chem. Eng. Technol.* 28 (2005) 783-789.

- [162] T. van der Meulen, A. Mattson, L. Österlund, A comparative study of the photocatalytic oxidation of propane on anatase, rutile, and mixed-phase anatase-rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Role of surface intermediates, *J. Catal.* 251 (2007) 131–144.
- [163] A. Mattsson, L. Österlund, Adsorption and photoinduced decomposition of acetone and acetic acid on anatase, brookite, and rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 14121–14132.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



## Capítulo 2

# Materiales y técnicas experimentales

Este capítulo incluye la presentación y descripción de los materiales y métodos experimentales que han sido utilizados a lo largo de este trabajo de Tesis. Primeramente, se presentan tanto los reactivos utilizados en la preparación de los materiales, como los métodos de preparación. A continuación, se describen las técnicas y los dispositivos y procedimientos experimentales empleados para la caracterización de los fotocatalizadores preparados y para la evaluación de la actividad catalítica de éstos en las reacciones de oxidación fotocatalítica de propeno a concentración baja, 100 ppmv, y de oxidación de propano a concentración moderada, 5000 ppmv.

## 2.1 Materiales y métodos de preparación

### 2.1.1 Materiales

En la Tabla 2.1 y Tabla 2.2 se presentan los reactivos químicos empleados en el desarrollo del presente trabajo de Tesis Doctoral, indicando su fórmula química, grado de pureza o concentración y procedencia.

Tabla 2.1. Reactivos químicos utilizados.

Producto	Fórmula química	Pureza (%)	Procedencia
Tetraisopropóxido de titanio	$C_{12}H_{28}O_4Ti$	$\geq 97$	Sigma Aldrich
Etanol absoluto	$C_2H_6O$	$\geq 99.8$	Sigma Aldrich
Ácido clorhídrico	HCl	37	Fisher Chemical
Sacarosa	$C_{12}H_{22}O_{11}$	$\geq 99.5$	Sigma Aldrich

Tabla 2.2. Gases utilizados.

Gas	Fórmula química	Concentración (ppmv)	Pureza (%)
Helio	He		$\geq 99.999$
Propeno (en aire)	$C_3H_6$	100	--
CO <sub>2</sub> (en He)	CO <sub>2</sub>	300	--
Propano (en aire)	$C_3H_8$	5000	--

Como catalizador comercial de referencia se ha empleado dióxido de titanio P25 de la compañía Evonik. Las propiedades de este material según las especificaciones comerciales proporcionadas por el fabricante se presentan en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Propiedades de la titania P25 de acuerdo con las especificaciones comerciales de la compañía Evonik [1].

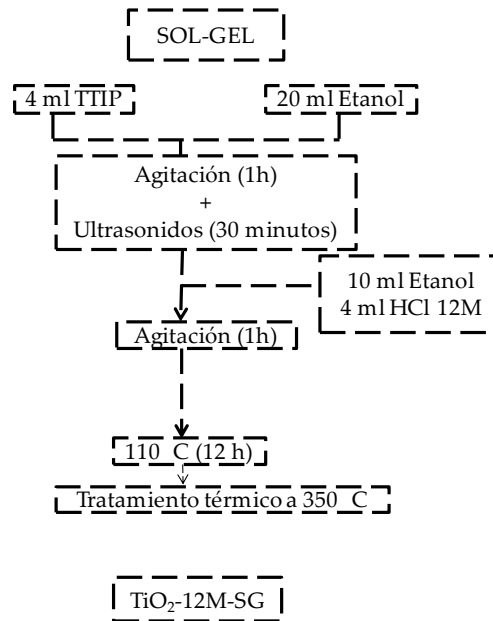
Propiedades	Unidades	Valores típicos
Área superficial (BET)	m <sup>2</sup> /g	50 ± 15
Tamaño de partícula	nm	21
Densidad aproximada	g/l	130
Humedad (2 horas 105°C)	%	<1.5
pH (dispersión 4 %)	--	3.5-4.5
TiO <sub>2</sub>	% (en peso)	>99.5
Contenido en Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% (en peso)	<0.010
Contenido en HCl	% (en peso)	<0.300
Contenido en SiO <sub>2</sub>	% (en peso)	<0.200
Contenido en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% (en peso)	<0.300

### 2.1.2 Métodos de preparación

Para llevar a cabo la síntesis de los materiales de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-C se utilizaron los siguientes reactivos (Tabla 2.1), todos ellos de grado analítico: tetraisopropóxido de titanio (TTIP), etanol absoluto (EtOH) y ácido clorhídrico (HCl). Para los fotocatalizadores TiO<sub>2</sub>-C, además de los reactivos mencionados, se utilizó sacarosa como precursor de carbón. Para la preparación de los fotocatalizadores basados en TiO<sub>2</sub> se han empleado los métodos de síntesis sol-gel e hidrotérmal.

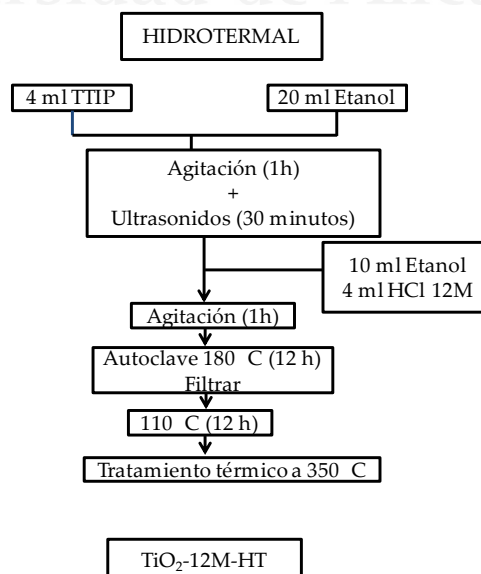
#### Preparación de TiO<sub>2</sub> mediante el método sol-gel

La síntesis de los materiales se realizó adaptando el procedimiento publicado por Wang y col. [2]. En una síntesis típica, 4 ml de tetraisopropóxido de titanio y 20 ml de etanol se mezclan a temperatura ambiente durante 1 hora y, a continuación, en un baño de ultrasonidos durante 30 minutos. Después se prepara una mezcla de HCl (4 ml, de concentración 0.5, 0.8, 1, 3, 5, 7 o 12 M) y etanol (10 ml), la cual se añade gota a gota, y se deja la disolución agitando continuamente durante una 1 hora. Trascorrida esta hora, se forma un gel en las muestras preparadas con HCl 0.5, 0.8 y 1 M, mientras que cuando se usa HCl 3, 5, 7 y 12 M aún no se ha formado por completo el gel y será durante la siguiente etapa (el secado de las muestras) cuando se termine de formar el material. A continuación, se realiza un secado del material a 100 °C durante 12 horas. Finalmente, los sólidos obtenidos se tratan en aire en una mufla a 350 °C (5 °C/min, 2 horas). El Esquema 2.1. resume las etapas de este proceso de síntesis para el caso particular de emplear una disolución de HCl de concentración 12 M. Las muestras se denominan TiO<sub>2</sub>-XM-SG dónde X se refiere a la concentración de ácido clorhídrico utilizada.

Esquema 2.1. Proceso de síntesis de  $\text{TiO}_2$  por el método sol-gel.

### Preparación de $\text{TiO}_2$ y $\text{TiO}_2\text{-C}$ mediante el método hidrotérmal

En este caso se prepara la mezcla de reactivos siguiendo el mismo procedimiento experimental que en el método sol-gel pero, tras la adición de la mezcla EtOH-HCl y la agitación durante 1 hora a temperatura ambiente, la mezcla obtenida se transfiere a un autoclave de acero inoxidable recubierto de teflón (Figura 2.1). El tratamiento hidrotérmal se lleva a cabo a  $180\text{ °C}$  durante 12 horas. Posteriormente, el sólido se recoge por filtrado y se seca a  $100\text{ °C}$  durante 12 horas. Finalmente, el material obtenido se trata en aire en una mufla a  $350\text{ °C}$  ( $5\text{ °C/min}$ , 2 horas). El Esquema 2.2 resume las etapas para este proceso de síntesis para el caso particular de emplear una disolución de HCl de concentración 12 M. Como en el caso anterior, las muestras de  $\text{TiO}_2$  se nombran  $\text{TiO}_2\text{-XM}$  (y se añade la terminación HT cuando es necesario distinguirlas de las preparadas por el método sol-gel).

Esquema 2.2. Proceso de síntesis de  $\text{TiO}_2$  por el método hidrotérmal.



Los materiales  $\text{TiO}_2\text{-C}$  se prepararon siguiendo el procedimiento descrito anteriormente, añadiendo el precursor de carbón (1.25 g de sacarosa) a la mezcla TTIP/EtOH. En este caso las muestras se denominan  $\text{TiO}_2\text{-C-XM}$ , donde C hace referencia a la presencia de carbón para las muestras  $\text{TiO}_2\text{-C}$ .



Figura 2.1. Autoclave empleado en la síntesis hidrotermal.

## 2.2 Técnicas de caracterización y análisis

Las técnicas y equipos empleados en este trabajo se encuentran o bien en la Universidad de Alicante: en los laboratorios del grupo de investigación Materiales Carbonosos y Medio Ambiente del departamento de Química Inorgánica y el Instituto de Materiales (MCM-UA) y en los servicios técnicos de investigación (SSTTI-UA); o bien en los laboratorios del grupo PhotoCatalytic Synthesis de la Universidad de Twente en Holanda (PCS-UT). Se hará uso de las siglas indicadas aquí para especificar la localización de los equipos que se describen a continuación.

### 2.2.1 Adsorción física de gases

Las técnicas de adsorción de gases son las más utilizadas en la caracterización de sólidos porosos [3,4]. Éstas se basan en que cuando un gas entra en contacto con la superficie de un sólido, parte de las moléculas del gas se asocian a la superficie del sólido. Este fenómeno es conocido como adsorción, siendo el sólido el adsorbente y el gas el adsorbato. Se puede diferenciar entre adsorción física o fisisorción y adsorción química o quimisorción [5,6].

La representación de la cantidad de gas adsorbida por un sólido frente a la presión relativa del gas a temperatura constante se denomina isoterma de adsorción [7–9]. La existencia de características comunes entre las isotermas de algunos sólidos con propiedades superficiales similares ha originado la clasificación de las isotermas, propuesta por la IUPAC, en seis tipos distintos [7–10] (Figura 2.2).

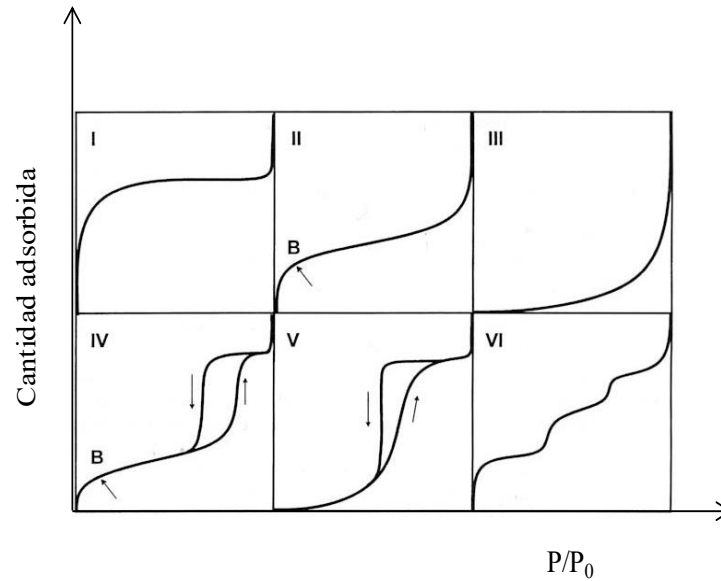


Figura 2.2. Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción, según la clasificación de la IUPAC [10].

El análisis de estas curvas mediante distintas teorías permite calcular varios parámetros que definen las propiedades texturales de los sólidos [11–14]. Cabe destacar que, aunque pueden usarse distintos adsorbatos y condiciones de adsorción, habitualmente se emplea la adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C [14,15]. Sin embargo, ésta presenta algunos inconvenientes para la caracterización de la porosidad más estrecha, debido a que se dan problemas difusionales [13,16]. Como alternativa complementaria a la anterior se emplea la adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C ya que, al llevarse a cabo la adsorción a mayor temperatura, se evitan dichos problemas [12,13].

A continuación, se describen los parámetros más característicos obtenidos a partir de las isothermas de adsorción, así como las ecuaciones necesarias para llevar a cabo el cálculo:

El área específica (S<sub>BET</sub>) de los materiales estudiados se ha obtenido mediante la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET) [15]. Se aplica la ecuación BET en forma lineal a los datos de adsorción de la isoterma de N<sub>2</sub> a -196 °C, ecuación (2.1), la cual se cumple en el rango de presiones relativas (P/P<sub>0</sub>) de 0.05-0.30 [3]. La representación de la parte izquierda de la ecuación frente a la presión relativa permite determinar la cantidad adsorbida en la monocapa, nm (mol/g), y C, un parámetro relacionado con el calor de adsorción.

$$\frac{P/P_0}{n(1 - P/P_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} (P/P_0) \quad (2.1)$$

donde:

P es la presión del gas

P<sub>0</sub> es la presión de saturación del adsorbato a esa temperatura

$n$  es el número de moléculas de gas adsorbidas a una presión relativa  $P/P_0$   
 $n_m$  es el número de moléculas necesarias para la formación de una monocapa  
 $C$  es un parámetro relacionado con el calor de adsorción

Una vez obtenido el parámetro  $n_m$  podremos calcular el área específica empleando la ecuación (2.2):

$$S = n_m \cdot A_m \cdot N_A \cdot 10^{-18} \text{ (m}^2/\text{g)} \quad (2.2)$$

donde  $A_m$  es el área ocupada por una molécula de nitrógeno (0.162 nm) y  $N_A$  es el número de Avogadro.

Volumen de microporos total (poros con diámetro menor que 2 nm). Se calcula aplicando la ecuación de Dubinin-Radushkevich (2.3) a los datos de la isoterma de adsorción de  $N_2$  a  $-196$  °C. La ecuación de Dubinin-Radushkevich [17] se utiliza ampliamente en la caracterización de sólidos microporosos. Esta ecuación está basada en la teoría del potencial de Polanyi, en la que se supone que la condensación del gas en los microporos ocurre en forma de capas equipotenciales.

$$\frac{V}{V_0} = \exp \left[ \left( \frac{-1}{(E_0\beta)^2} \right) \times (RT \ln(P_0/P))^2 \right] \quad (2.3)$$

Siendo  $V$  el volumen adsorbido a una presión  $P$ ,  $V_0$  el volumen de microporos del sólido,  $E_0$  es la energía característica (dependiente de la estructura del poro),  $\beta$  es el coeficiente de afinidad (característico del adsorbivo) y  $P_0$  es la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de trabajo.

Volumen de mesoporos (poros cuyo diámetro se encuentra comprendido entre 2 y 50 nm). Se puede estimar como la diferencia entre el volumen de  $N_2$  adsorbido a  $P/P_0=0.9$  y a  $P/P_0=0.2$  [18]. Mediante esta técnica existe una limitación práctica, sólo se determinan los mesoporos con tamaño de hasta 20 nm. Para tamaños mayores se recomienda usar la porosimetría de mercurio [9,18].

Volumen total de poros cuando la isoterma es tipo IV y, por tanto tiene un límite de adsorción, se puede tomar como el correspondiente al volumen total de poros o, en general, se puede determinar a partir de la cantidad de  $N_2$  adsorbida a una presión relativa de 0.99 [19], y se expresa como volumen de líquido.

La caracterización textural de los materiales del presente trabajo se ha realizado mediante isotermas de adsorción/desorción de  $N_2$  a  $-196$  °C y de adsorción de  $CO_2$  a  $0$  °C. Se emplearon dos equipos automáticos de adsorción física de gases de tipo volumétrico, AUTOSORB-6 y AUTOSORB-6B, que se encuentran en los laboratorios de MCMA-UA. Para obtener las isotermas de adsorción se emplean aproximadamente 0.1 g de muestra, que se desgasifica previamente durante 4 h a  $250$  °C. El análisis de las isotermas mediante los modelos BET y Dubinin-Radushkevich se ha realizado mediante el software Autosorb 1 para Windows, proporcionado por Quantachrome Corporation.



Figura 2.3. Equipo de adsorción física de gases AUTOSORB-6 y AUTOSORB-6B

### 2.2.2 Difracción de Rayos X

La difracción de Rayos X (DRX) está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación [20]. Los Rayos X tienen longitudes de onda en la escala de Angstroms, del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas. Cuando inciden sobre la muestra a analizar, los Rayos X se difractan con ángulos que dependen de las distancias interatómicas. El método analítico del Polvo al Azar o de Debye-Scherrer consiste en irradiar con Rayos X una muestra formada por multitud de cristales colocados al azar en todas las direcciones posibles. En este caso es aplicable la Ley de Bragg [21]:

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

en la que  $d_{hkl}$  es la distancia entre los planos interatómicos que producen la difracción,  $\lambda$  la longitud de onda y  $\theta$  el ángulo de difracción.

En condiciones ideales, la ley de Bragg predice que la difracción de un haz de Rayos X paralelo y estrictamente monocromático en un cristal se produce para valores discretos del ángulo de difracción. En la práctica, sin embargo, esto no se cumple y la desviación de estas condiciones origina que la difracción tenga lugar en un intervalo angular más o menos amplio, produciendo un ensanchamiento de las líneas alrededor del valor teórico del ángulo de difracción. Esta anchura adicional es debida tanto a factores instrumentales como al grado de imperfección cristalina de la muestra, debido al tamaño finito de los cristales. Scherrer propuso una ecuación (ecuación (2.4)) que relaciona el tamaño medio de los microcristales,  $B$ , y la anchura a mitad de altura del pico de intensidad principal,  $\beta$  [22]:

$$B = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.5)$$

Siendo  $\beta$  la anchura del pico a altura media expresada en radianes y  $K$  una constante cuyo valor es de 0.93 para las condiciones de operación utilizadas [23].

Para el análisis de difracción de Rayos X, la muestra cristalina se muela hasta obtener un polvo fino homogéneo. Las muestras se colocan en tubos capilares de paredes finas de

vidrio o de celofán y éstos se introducen en el haz. Alternativamente, se puede mezclar la muestra con un soporte adecuado no cristalino y moldearla dándole una forma adecuada.

Esta técnica se ha empleado para identificar las diferentes fases cristalinas presentes en las muestras, para cuantificar los porcentajes de las fases tanto cristalinas como amorfa y calcular el tamaño de cristal.

Los difractogramas se han registrado en un difractómetro Miniflex II Rigaku, 30 kV/15 mA, en el intervalo  $2\theta = 6-80^\circ$ , con una velocidad de barrido de  $2^\circ/\text{min}$  y utilizando la radiación  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ . El equipo se encuentra en los laboratorios de MCMA-UA.



Figura 2.4. Equipo de difracción de Rayos X Miniflex II Rigaku.

### 2.2.3 Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X.

El principio fundamental de la espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (más conocida como XPS, por sus siglas en inglés) es el siguiente: cuando se hace incidir radiación X sobre una muestra, parte de la energía inicial se invierte en liberar electrones y darles la suficiente energía cinética para expulsarlos de los átomos, que quedan parcialmente ionizados. Este proceso se conoce como efecto fotoeléctrico [24]. El átomo así excitado recupera su estado fundamental cuando los electrones de las capas superiores pasan a ocupar los huecos dejados en las capas más internas.

Al irradiar la muestra con un haz de Rayos X, ésta liberará fotoelectrones con una energía cinética determinada y característica de los elementos que la componen. Al medir esta energía cinética podremos determinar la composición elemental de la muestra y la concentración de cada elemento en ella [25]. Para ello, mediremos la velocidad de los electrones emitidos mediante un espectrómetro. En un espectro típico de XPS se representa el número de electrones detectados frente a la energía de enlace que poseen dichos electrones. Hay que tener en cuenta que esta técnica sólo detecta los fotoelectrones que proceden de la superficie del material (2-3 nm de penetración), por tanto, solo permite la caracterización de la superficie de los materiales.

El dispositivo empleado es un espectrómetro V-G Microtech Mutilab 3000 equipado con un analizador de electrones semiesférico y una fuente de radiación de Rayos X  $\text{Mg-K}\alpha$  300W y se encuentra en STTII-UA. Antes de la adquisición del espectro, las muestras se han

mantenido en la cámara de análisis hasta alcanzar una presión residual de  $5 \cdot 10^{-7} \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$ . Los espectros se tomaron con una energía de paso constante de 50 eV.



Figura 2.5. Equipo de espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X

### 2.2.4 Espectroscopia ultravioleta-visible

La espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis) es una técnica que permite obtener información acerca de la estructura electrónica de los materiales y sus propiedades ópticas. Se basa en la absorción electrónica de la radiación electromagnética cuando ésta interacciona con la materia en el intervalo de longitudes de onda del ultravioleta visible (200-800 nm). En el caso de catalizadores sólidos la técnica más empleada es la reflectancia difusa, que permite observar la transición de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción y, por lo tanto, permite el cálculo de la energía de la banda prohibida.

La medida de la reflectancia difusa se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas las direcciones por la muestra, como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión. La reflexión tiene dos componentes, especular y difusa, siendo esta última la que aporta información útil acerca de la muestra.

El cálculo del valor de la energía de la banda prohibida (*band gap*, en inglés) se ha realizado usando diferentes métodos:

Método de la absorbancia: La longitud de onda del borde de absorción se estima de la intersección con mayor pendiente a absorbancia cero para cada espectro individualmente en el intervalo de 200 a 800 nm (ver Figura 2.6). El *band gap* se obtiene a partir de la siguiente ecuación [26]:

$$E_g = \frac{1239.8}{\lambda} \quad (2.6)$$

Donde  $E_g$  es el *band gap* o energía de la banda prohibida (eV) y  $\lambda$  es la longitud de onda del borde de absorción (nm), obtenida de la intersección con mayor pendiente de absorbancia para cada espectro.

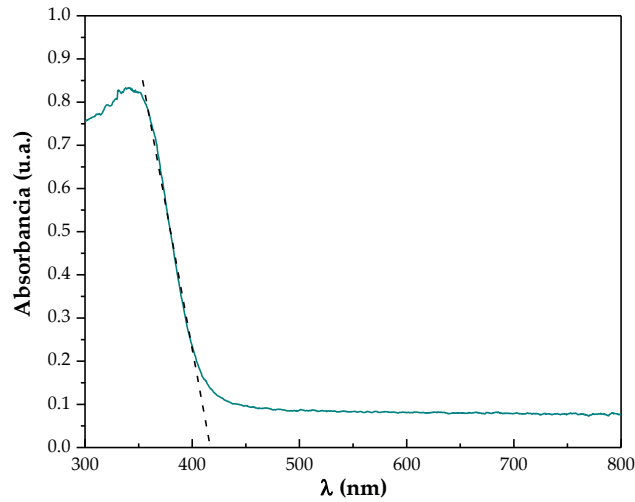
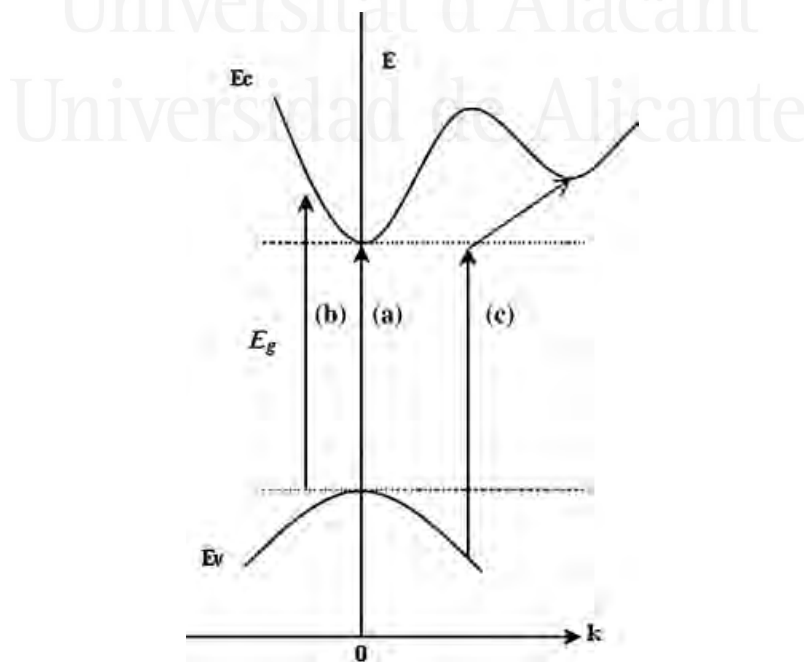


Figura 2.6. Ejemplo del cálculo de la energía banda prohibida por el método de absorbancia.

Método indirecto: El valor del *band gap* se puede obtener de la extrapolación de la parte lineal de la función  $(F(R)hv)^{1/2}$  vs  $hv$ , que corresponde a una transición electrónica indirecta [27].

Método directo: En este caso, el valor del *band gap* se puede obtener de la extrapolación de la parte lineal de la función  $(F(R)hv)^2$  vs  $hv$ , que corresponde a una transición electrónica directa [27].

El Esquema 2.3 representa la transición entre bandas simplificada, las transiciones directas pueden ser permitidas y prohibidas, donde la absorción de un fotón con energía  $E_g$  puede ocurrir sin asistencia de un fonón (*band gap* directo). En las transiciones indirectas se requiere la asistencia de un fonón (*band gap* indirecto).



Esquema 2.3. Transiciones electrónicas entre bandas: (a) permitidas y (b) prohibidas para el *band gap* directo; (c) transición para el *band gap* indirecto [27].

Los espectros de absorción UV-vis de los diferentes materiales se han obtenido utilizando un espectrofotómetro Jasco V-670, que se encuentra disponible en los laboratorios de MCMA-UA. Este equipo dispone de un accesorio llamado esfera integradora, consistente en una esfera hueca recubierta en su interior de un material altamente reflectante que envía la luz reflejada por la muestra al detector. Como patrón de referencia se ha utilizado sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ). Los espectros de absorción han sido registrados en el intervalo de longitudes de onda de 200-800 nm.



Figura 2.7. Equipo ultravioleta-visible UV/Vis/NIR (JASCO V-670).

### 2.2.5 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

La espectroscopia infrarroja se basa en la interacción de un haz de luz infrarroja con una muestra, usualmente en el intervalo de energía que corresponde al infrarrojo medio,  $670\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ , y la medida de la intensidad del haz tras la interacción.

La incidencia de la radiación infrarroja sobre un material es capaz de provocar cambios en los estados vibracionales de las especies que lo componen. La absorción de radiación por parte de la muestra es indicativa del tipo de enlaces y grupos funcionales presentes en la misma.

La técnica de transformada de Fourier (FTIR, de sus siglas en inglés) es una técnica que permite obtener espectros de forma rápida, precisa y con relaciones señal/ruido elevadas. Los espectrómetros de transformada de Fourier permiten medir todos los números de onda al mismo tiempo, frente a los espectrómetros de dispersión, los cuales miden intensidades en un estrecho rango de números de onda.

En este trabajo de Tesis Doctoral se emplea reflectancia difusa para obtener los espectros de infrarrojo, puesto que ésta es la técnica más recomendable cuando se trabaja en polvo [28]. Se fundamenta en que el haz, al incidir sobre un sólido o superficie de un polvo, se dispersa en todas las direcciones. Esta luz dispersada se dirige al detector con un dispositivo óptico. Para obtener el espectro se realiza un análisis matemático adecuado desarrollado por Kubelka-Munk [29].

Se han empleado dos equipos diferentes:



- El espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) modelo JASCO 4100 que se encuentra en las instalaciones del grupo MCMA-UA. Los espectros se han adquirido con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ , realizando barridos y se han empleado para determinar grupos funcionales en la superficie del catalizador.



Figura 2.8. Espectrómetro FTIR JASCO 4100.

- El espectrómetro Bruker Vertex 70 equipado con detector de  $\text{N}_2$  líquido y un accesorio de reflectancia difusa Harrick Praying Mantis. Este equipo se encuentra en los laboratorios de PCS-UT. El aparato contiene una celda con tres ventanas, una de ellas es de cuarzo y permite la iluminación del material con luz UV/Visible, mientras que las otras dos ventanas de ZnSe proporcionan el paso óptico para el análisis de infrarrojo. Este equipo se ha utilizado para obtener información acerca de los intermedios y las especies formadas en la superficie del fotocatalizador durante la reacción de oxidación de propano. En los experimentos llevados a cabo, antes de la iluminación se introducen unos 30 mg del fotocatalizador en el portamuestras del accesorio. Tras cerrar la cámara, se introduce una corriente de propano en aire (2 % vol., 20 ml/min), que se mantiene durante 30 minutos, y luego se cierran las líneas de acceso a la celda. Una vez transcurridos 10 minutos en este estado, se determina un espectro de la muestra, de manera que se estudia la interacción del propano con el catalizador en la oscuridad, y se dispone del espectro base para comparar con los que se obtienen en medidas con iluminación. Se han recogido espectros en condiciones de iluminación, cada 10 minutos, durante 1 hora. Como fuente de iluminación se ha utilizado una lámpara LED de 200 mW de 375 nm con una intensidad máxima de luz en la superficie del catalizador de  $10\text{ mW/cm}^2$ .



Figura 2.9. a) Celda de tres ventanas b) vista general del equipo y c) detalle de la cámara de análisis.

### 2.2.6 Microscopía electrónica de barrido.

La microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) proporciona información acerca de la morfología de la superficie externa de un determinado material. La imagen se forma al iluminar la muestra con un haz de electrones de alta energía que origina señales provenientes de electrones retrodispersados y/o electrones secundarios (electrones que escapan de la muestra con energías inferiores a 50 eV) [31].

La emisión de electrones retrodispersados depende fuertemente del número atómico de la muestra. Esto implica que dos partes de la muestra que tengan distinta composición se revelan con distinta intensidad, aunque no exista ninguna diferencia de topografía entre ellas. Estos electrones, en general, se encuentran a una distancia pequeña de la superficie y han recibido una transferencia de energía mediante algún proceso de dispersión inelástica [31]. Esta dispersión puede generar Rayos X como consecuencia de la relajación de un átomo que ha sido excitado, característico de cada átomo (fluorescencia de Rayos X).

Para el análisis de todas las muestras estudiadas en el presente trabajo de investigación se ha empleado el equipo de microscopía electrónica de barrido JEOL JSM-840 que se encuentra en STII-UA.



Figura 2.10. Microscopio electrónico de barrido.

### 2.2.7 Termogravimetría

La termogravimetría (TG) es una técnica que se basa en la determinación de las variaciones de masa de una muestra cuando ésta se somete a un determinado programa de temperaturas, en una atmósfera seleccionada. Es una de las técnicas de análisis térmico más utilizadas ya que permite, entre otras cosas, determinar la estabilidad y/o descomposición térmica de sustancias orgánicas e inorgánicas, polímeros, etc. [32,33].

Un equipo de análisis térmico se compone, de forma general, de un sistema de control de gases que permite seleccionar la naturaleza y el flujo de gas, una balanza, un horno, un controlador de temperatura y un sistema de adquisición de datos. Las medidas pueden realizarse tanto a temperatura constante (experimento isoterma), como en calentamiento o enfriamiento a velocidad constante, o en cualquier combinación de ellos. La atmósfera en

la que se realiza el experimento puede ser estática o dinámica (en flujo de gas) y, por tanto, es posible descomponer especies en gas inerte (He, N<sub>2</sub>) o llevar a cabo reacciones químicas utilizando una mezcla de gases reactiva (aire, O<sub>2</sub>). La velocidad de calentamiento, el tamaño de partícula de la muestra, la cantidad y grado de empaquetamiento de la muestra y la atmósfera y caudal de gas empleados son factores que influyen en los resultados obtenidos y en la forma de las curvas de TG.

Esta técnica permite detectar procesos que llevan asociados una variación de masa tales como descomposición, sublimación, reducción, desorción, adsorción o absorción, pero no permite el estudio de procesos como fusiones o transiciones de fase. Las aplicaciones de esta técnica son innumerables, habiéndose utilizado tanto para análisis cualitativos como cuantitativos [34].

En este trabajo la termogravimetría se ha empleado para estudiar la química superficial de algunos de los materiales y también con el fin de determinar la presencia de posibles residuos derivados de la síntesis y la cantidad de carbón presente en las muestras TiO<sub>2</sub>-C. El procedimiento empleado en ambos casos se describe a continuación:

### Estudio de la química superficial:

El experimento se ha llevado a cabo calentando la muestra (≈10 mg) a una velocidad de 10 °C/min en atmósfera de N<sub>2</sub> (50 ml/min) hasta 120 °C, que se mantiene durante 15 min, tras lo que se lleva a cabo una segunda etapa de calentamiento a 10 °C/min hasta 750 °C. Las pérdidas de masa se atribuyen a la descomposición de distintos tipos de grupos OH. El equipo utilizado ha sido una termobalanza TG SDT Q600 (TA Instruments), la cual se encuentra en los laboratorios de MCMA-UA.

### Determinación de residuos orgánicos y de carbón:

El experimento se ha llevado a cabo calentando la muestra (≈10 mg) a una velocidad de 10 °C/min en aire (50 ml/min) desde temperatura ambiente hasta 900 °C. El equipo utilizado ha sido una termobalanza TG SDT 2960 (TA Instruments), que se encuentra en los laboratorios de MCMA-UA.



Figura 2.11. Termobalanza TG-DSC de TA Instruments 2960.

### 2.2.8 Espectrometría de masas

La espectrometría de masas es una técnica analítica que permite identificar los distintos componentes de una mezcla gaseosa a través de la conversión de los mismos en iones, que se mueven rápidamente y se separan de acuerdo a su relación masa/carga ( $m/z$ ).

Esta técnica permite el análisis de diferentes iones, los cuales dan información sobre la composición cualitativa y cuantitativa tanto de analitos orgánicos como inorgánicos, la estructura de una amplia gama de especies moleculares complejas y las relaciones isotópicas entre los átomos de las muestras [35].

Los componentes principales de un espectrómetro de masas son: un sistema de entrada, una cámara de ionización, un analizador de masas, un detector, un procesador de señal y un dispositivo de lectura. Además, se requiere de un complejo sistema de vacío para mantener una presión baja (condiciones de alto vacío ( $10^{-8}$  a  $10^{-4}$  torr)), lo que asegura colisiones no frecuentes en el espectrómetro de masas para producir y conservar iones y electrones libres [35].

El objetivo del sistema de entrada es introducir una pequeña cantidad de muestra en el espectrómetro de masas, donde sus componentes se convierten en iones gaseosos. La fuente de iones convierte los analitos en iones radicales por bombardeo electrónico. En moléculas grandes, en este proceso se produce la fragmentación de parte de los iones moleculares, que dan lugar a iones de menor masa. La ionización se lleva a cabo por energía térmica o eléctrica. Lo que se obtiene es un haz de iones positivos o negativos (frecuentemente positivos), que es acelerado en el analizador de masas [35].

Existen diversos tipos de espectrómetros de masas. De entre ellos, los basados en cuadrupolos son los más utilizados, debido a que presentan diversas ventajas: son más compactos, más económicos y más robustos que otros tipos de espectrómetro de masas [24].

El modo de trabajo consiste en realizar barridos de potencial mediante la variación con el tiempo del campo eléctrico creado por el cuadrupolo [35]. De esta manera, durante cada barrido de potencial se van registrando los diferentes iones que tengan una relación  $m/z$  determinada, y la intensidad de la señal registrada es proporcional al número de iones. La detección puede realizarse de dos formas, mediante una caja de Faraday o mediante un multiplicador de electrones [35]. En el detector se registra la corriente de iones en función del tiempo para cada valor de  $m/z$ . De esta forma, es posible controlar la evolución de las distintas especies con el tiempo.

En este trabajo se ha utilizado el equipo Thermostar GSD 301 01, de Pfeiffer Vacuum, equipado con un analizador de cuadrupolo, que se encuentra en los laboratorios del grupo MCMA-UA. Esta técnica se ha empleado para analizar la composición de los gases de salida del reactor durante la oxidación fotocatalítica de propeno.



Figura 2.12. Espectrómetro de masas Thermostar GSD 301 01.

### 2.2.9 Cromatografía de gases

La cromatografía de gases es una técnica mediante la cual es posible separar, identificar y cuantificar componentes en mezclas complejas [34–37]. Por ello, esta técnica se utiliza para el análisis de un gran número de compuestos con un amplio intervalo de pesos moleculares.

En cromatografía de gases se emplean dos tipos de columnas: columnas capilares y columnas empaquetadas. Las columnas empaquetadas tienen capacidad para muestras de mayor tamaño y son más versátiles que las capilares. Sin embargo, éstas poseen una mayor resolución.

En cuanto a los detectores, los más comunes son los de conductividad térmica (TCD de sus siglas en inglés) y los de ionización de llama (FID de sus siglas en inglés). El detector TCD responde a la diferencia de conductividad térmica existente entre una corriente de gas del gas portador puro y el gas portador mezclado con alguna otra sustancia. En el detector FID la respuesta se produce como resultado de la combustión de los compuestos orgánicos en una pequeña llama de aire-hidrógeno, con desprendimiento de iones y electrones. Si aplicamos una diferencia de potencial entre el extremo del quemador y el cátodo colector se genera una corriente eléctrica, que, amplificada, constituye a la señal analítica. Este detector es sencillo de usar y resistente, y, además, es muy sensible, poco ruidoso y de respuesta lineal [34–37].

La muestra se inyecta en el cromatógrafo a través del inyector, donde se vaporiza y se transfiere a la columna de separación, en la que es arrastrada por la fase móvil (He), que es inerte y no interactúa con las especies de la muestra. El tiempo que tarda una muestra en atravesar la columna y alcanzar el detector se conoce como tiempo de retención y se utiliza para identificar el compuesto.

En este trabajo se ha utilizado un cromatógrafo Agilent 7820A con una columna Varian CP7584 y detector FID, el cual se encuentra en los laboratorios de PCS-UT.

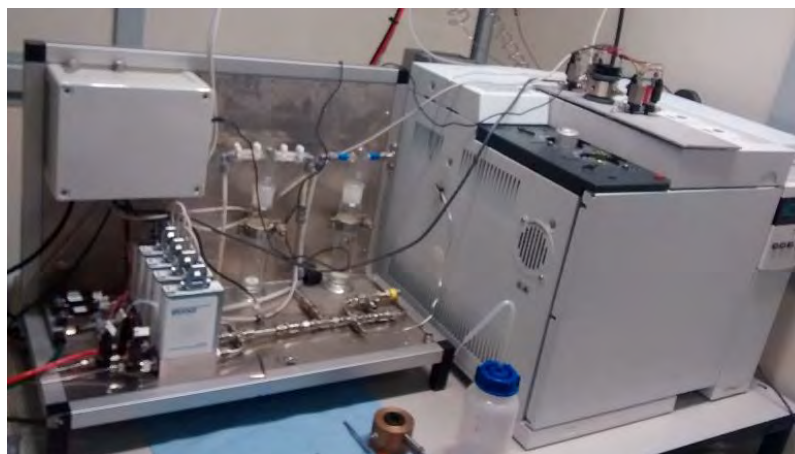


Figura 2.13. Cromatógrafo de gases Agilent 7820A.

## 2.3 Ensayos de oxidación fotocatalítica.

Los materiales sintetizados en el presente trabajo de Tesis Doctoral se han empleado como fotocatalizadores en la oxidación de propeno en el grupo de Materiales Carbonosos y Medio Ambiente de la Universidad de Alicante, y en la oxidación de propano en el grupo PhotoCatalytic Synthesis de la Universidad de Twente en Holanda.

### 2.3.1 Oxidación fotocatalítica de propeno, $C_3H_6$

El sistema experimental empleado para llevar a cabo esta reacción fue diseñado en nuestro laboratorio (MCMA-UA) [38]. Este dispositivo básicamente consiste en un reactor vertical de cuarzo, en el que el lecho de fotocatalizador se sitúa sobre lana de cuarzo, y una lámpara de UV situada paralelamente al reactor de cuarzo, a una distancia aproximada de 1 cm. El reactor de cuarzo y la lámpara se sitúan en el interior de un cilindro de metacrilato cubierto por papel de aluminio (Figura 2.14).

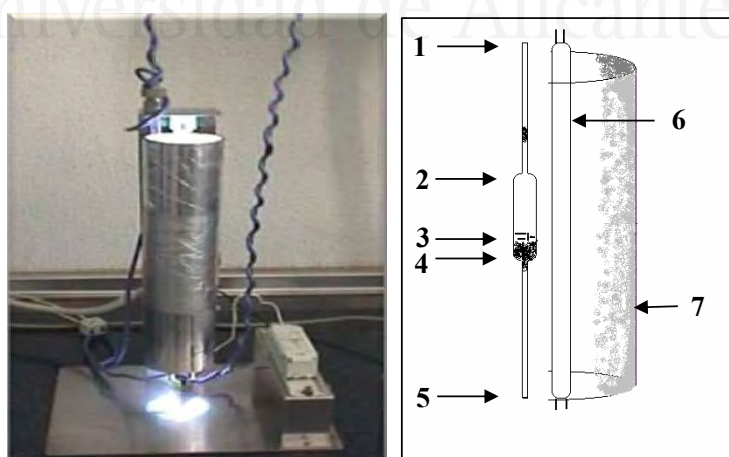


Figura 2.14. Imagen y esquema del sistema experimental utilizado en la oxidación fotocatalítica de propeno. 1- Entrada de gas, 2- Reactor de cuarzo, 3- Lecho del fotocatalizador, 4- Soporte de lana de cuarzo, 5- Salida de gas al espectrómetro de masas, 6- Lámpara UV y 7- Esquema de la mitad del cilindro recubierto de papel aluminio [38].

La referencia comercial de la lámpara utilizada es TL8W/05 FAM de Philips, la cual consume 8W y emite 1W, con un pico de radiación a 365 nm. Los espectros de emisión de la lámpara se muestran en la Figura 2.15.

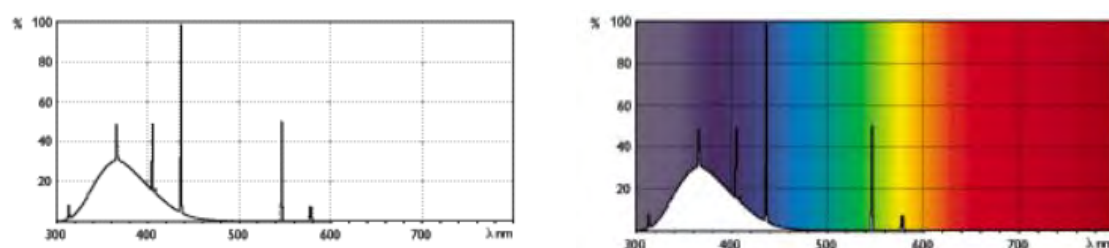


Figura 2.15. Espectros de emisión de la lámpara TL8W/05 FAM de Philips.

El flujo de gas circula en dirección descendente a través del lecho del fotocatalizador y, a la salida del reactor, se dirige a un espectrómetro de masas (Balzers, Thermostar GSD 301 01) para el análisis de la concentración de propeno y de los productos formados.

En un experimento típico se introducen en el reactor 0.11 g de fotocatalizador y, tras purgar el sistema con He, se hace pasar una corriente de propeno de 100 ppmv en aire (30 o 60 ml/min (TPE)), ajustados mediante controladores de flujo másico automáticos. Una vez se alcanza una concentración de propeno estable (tras unas tres horas), se enciende la lámpara UV y la iluminación se mantiene durante unas tres horas más hasta que la señal de propeno alcanza un valor estacionario. Los experimentos se repiten al menos dos veces para comprobar la reproducibilidad.

La conversión de propeno se calcula como se indica en la ecuación (2.7).

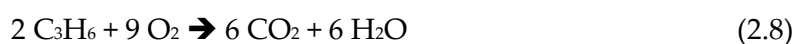
$$\text{Conversion de Propeno (\%)} = \frac{C_{\text{Propeno inicial}} - C_{\text{Propeno estacionario}}}{C_{\text{Propeno inicial}}} \times 100 \quad (2.7)$$

donde  $C_{\text{Propeno inicial}}$ , es la concentración inicial de propeno (100 ppmv), y  $C_{\text{Propeno estacionario}}$  la concentración final estacionaria

La Figura 2.16 presenta un ejemplo de la medida de la concentración de propeno en los experimentos de actividad fotocatalítica.

También se ha cuantificado la producción de CO<sub>2</sub> usando una bala de calibrado con una concentración de 300 ppmv de CO<sub>2</sub> en He.

Cabe destacar que el barrido de masas realizado para determinar los compuestos de oxidación en la corriente de salida revela que CO<sub>2</sub> es el único producto de oxidación. Además, la cuantificación de CO<sub>2</sub> producido ha permitido realizar un balance de carbono que confirma que tiene lugar la mineralización total del propeno, de acuerdo con la siguiente reacción y con la bibliografía [38,39].



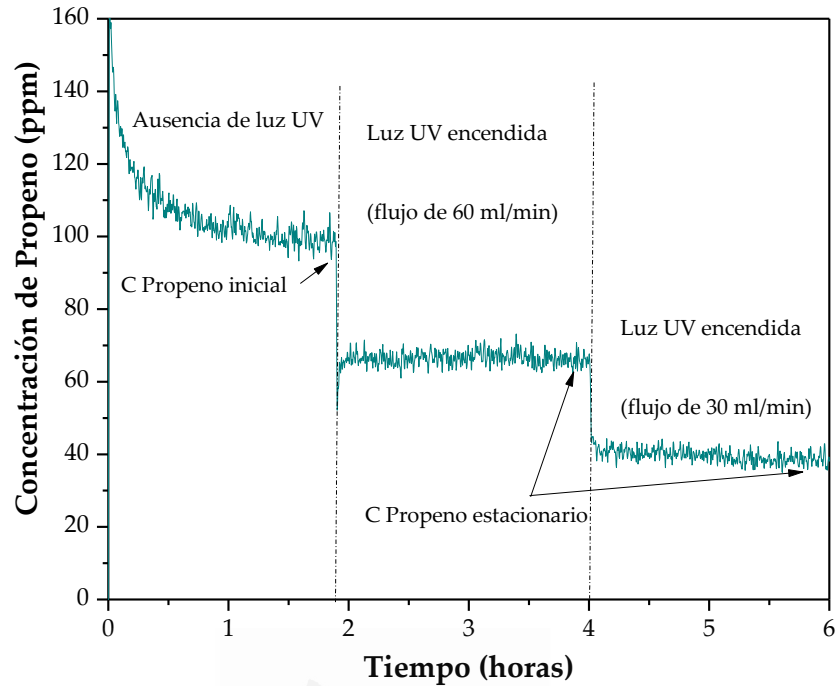


Figura 2.16. Variación de la concentración de propeno con el tiempo en los experimentos de oxidación fotocatalítica con flujos de 30 y 60 ml/min.

### 2.3.2 Oxidación fotocatalítica de propano, $C_3H_8$

El sistema experimental empleado para llevar a cabo la oxidación de propano fue diseñado en el PCS-UT y consta de tres partes. La primera es un sistema de distribución de gases capaz de realizar mezclas de gases a medida, la segunda es un reactor discontinuo, que se ilumina desde arriba, y la tercera es un cromatógrafo de gases para analizar los productos presentes en la fase gas [40].

En la Figura 2.17 se muestra un esquema del reactor. Tiene un volumen de 2 ml y está equipado con una ventana de cuarzo que permite la iluminación desde la parte de arriba. El catalizador debe colocarse en un soporte de cristal, como se indica más adelante. La fuente de luz es una lámpara UV-LED con un pico de radiación a 365 nm (referencia comercial APGC1-365-E) de 135 mW.

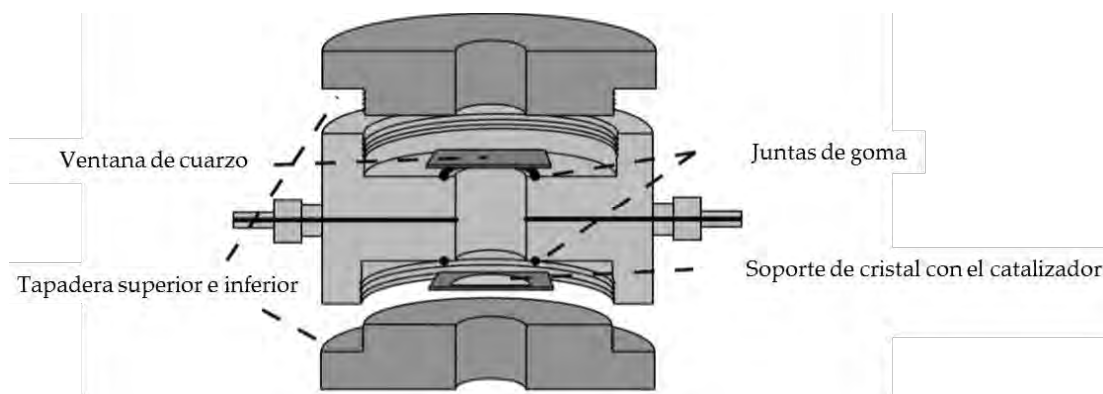


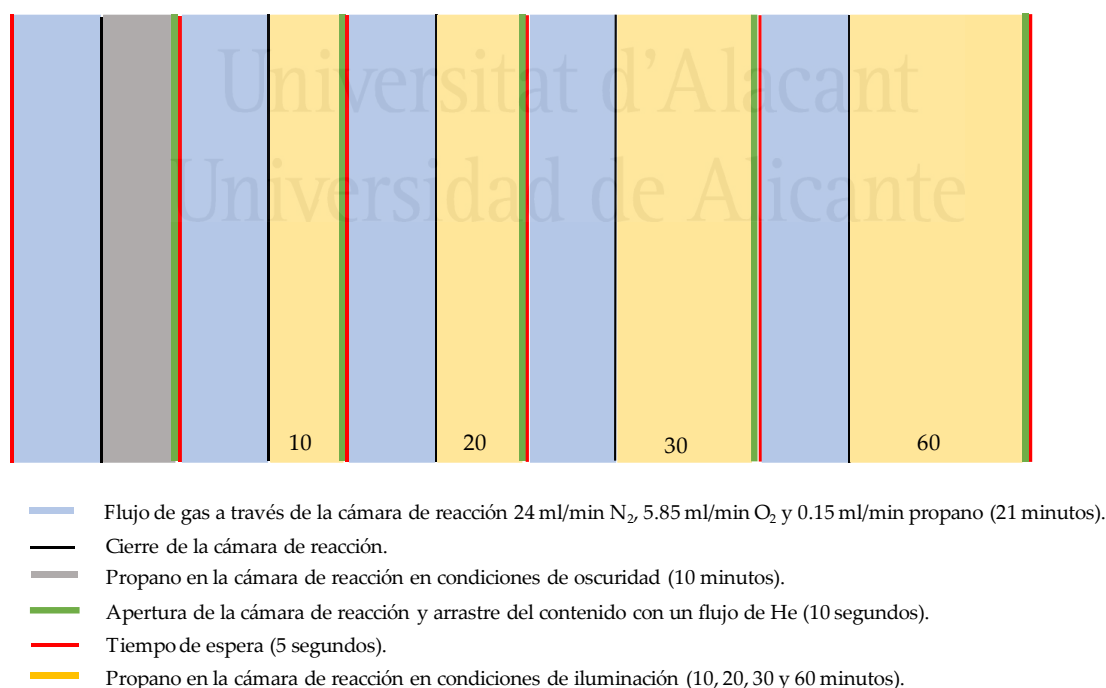
Figura 2.17. Reactor utilizado en la oxidación fotocatalítica de propano [39].



Para colocar el catalizador en el soporte de vidrio, éste debe prepararse previamente. En primer lugar, se corta con un tamaño de 26 mm x 26 mm, luego se limpia mediante ultrasonidos en etanol durante 15 minutos y, finalmente, se seca en un desecador. Para soportar el catalizador en el cristal, se prepara una suspensión con 10 mg del fotocatalizador en 5 ml de agua y se trata en baño de ultrasonidos durante 30 min. Tras esto, 750  $\mu$ L de esta suspensión se depositan gota a gota sobre el soporte y, finalmente, el agua se elimina colocando las muestras en un desecador a vacío.

El procedimiento empleado en cada experimento de test fotocatalítico es el siguiente:

Una vez colocado el catalizador soportado en el vidrio dentro del reactor, éste se purga durante 21 minutos con la mezcla de gases de reacción, 30 ml/min, que contiene 80 %  $N_2$ , 19.5 %  $O_2$  y 0.5 % de propano (5000 ppmv), lo que corresponde a 24 ml/min de  $N_2$ , 5.85 ml/min de  $O_2$  y 0.15 ml/min de propano. Después, las válvulas del reactor se cierran y, el sistema se mantiene 10 minutos en condiciones de oscuridad. A continuación, el gas presente en el reactor se arrastra con un flujo de He durante 10 segundos, y se dirige al cromatógrafo de gases (Agilent 7820 GC). Seguidamente, se vuelve a hacer fluir el gas por el reactor y tras 21 minutos se cierran las válvulas y se inicia la iluminación de la superficie del catalizador con el LED durante un intervalo de tiempo variable (10, 20, 30 y 60 min). Tras el tiempo de iluminación, de nuevo se arrastra el gas que se encuentra presente en el reactor (flujo de He, 10 segundos) al cromatógrafo de gases. El mismo proceso se repite para cada medida (diferentes tiempos de iluminación) con un tiempo de espera entre una y otra de 5 segundos. Para un mejor seguimiento de las secuencias que se llevan en el reactor se presenta el Esquema 2.4.



Esquema 2.4. Resumen de los pasos involucrados en el sistema del reactor fotocatalítico.

Los parámetros del programa de calentamiento de la columna del cromatógrafo de gases son:

- Isotermo a 40 °C durante 4 minutos.
- Rampa de calentamiento a 20 °C/min hasta 80 °C y mantenimiento durante 2 minutos.
- Rampa de calentamiento a 20 °C/min hasta 130 °C y mantenimiento durante 10.5 minutos.

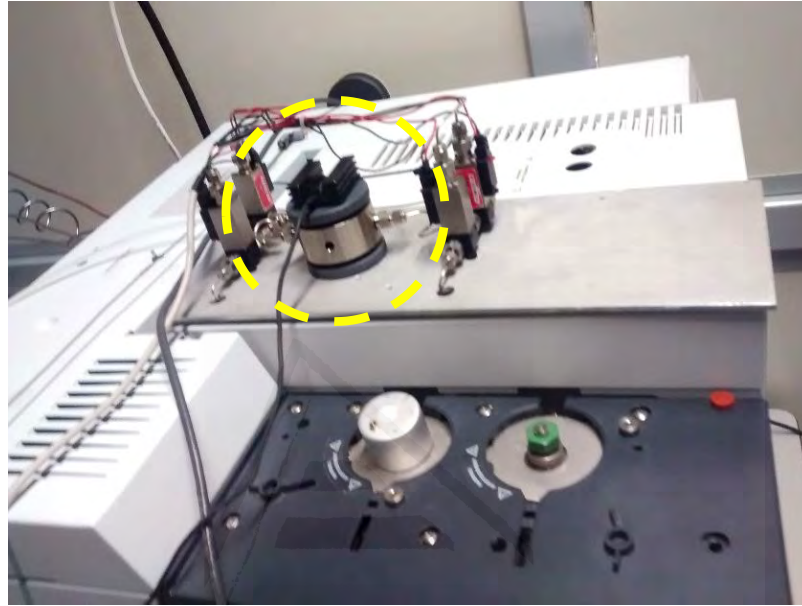


Figura 2.18. Sistema experimental donde se muestra la disposición del reactor acoplado al cromatógrafo.

La oxidación total de propano se lleva a cabo de acuerdo con la siguiente reacción:



Así, la conversión de propano se calcula como se indica en la ecuación (2.10).

$$\text{Conversión de propano (\%)} = \frac{[\text{CO}_2]_t}{3} \cdot \frac{1}{[\text{C}_3\text{H}_8]_0} \times 100 \quad (2.10)$$

donde  $\frac{[\text{CO}_2]_t}{3}$  es la concentración de propano convertido a  $\text{CO}_2$  a un tiempo de iluminación  $t$  (ecuación (2.9)), y  $[\text{C}_3\text{H}_8]_0$  la concentración inicial de propano.

En la Figura 2.19 se presenta un ejemplo de la concentración de  $\text{CO}_2$  obtenida en la oxidación fotocatalítica de propano determinada tras distintos tiempos de iluminación.

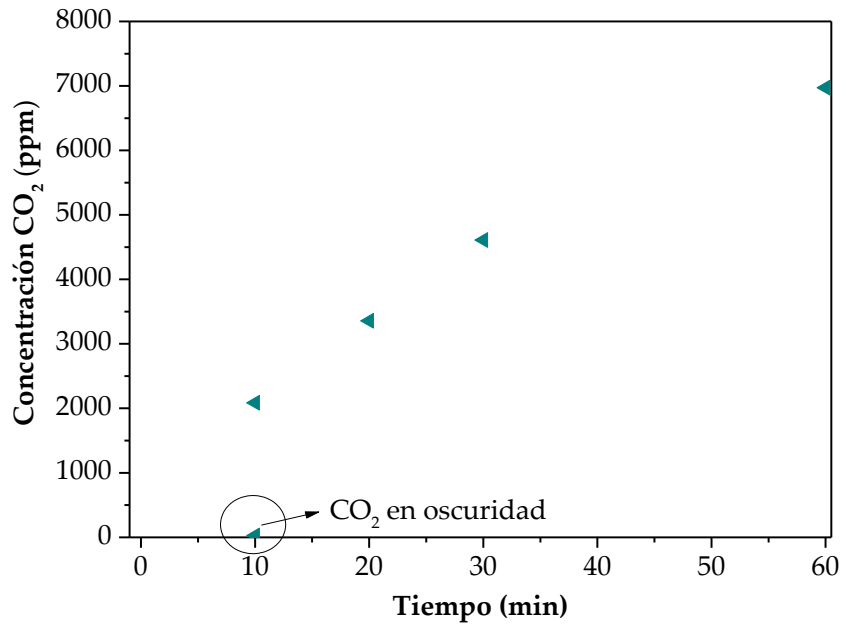


Figura 2.19. Evaluación de la concentración de CO<sub>2</sub> en los gases de salida tras diferentes tiempos de iluminación en la oxidación fotocatalítica de propano.

## ANEXO: Caracterización de la cristalinidad y de las fases cristalinas

La caracterización del grado de cristalinidad y de las fases cristalinas presentes en una muestra de  $\text{TiO}_2$  requiere de un análisis detallado de los espectros de difracción de Rayos X. Con este fin, es conveniente tener presente el esquema que se presenta a continuación (Figura A.1) para identificar claramente los parámetros que se determinan en la mencionada caracterización. En el diagrama de la izquierda (a) se indica que la titania puede tener una porción amorfa ( $W_{Am}$ ), y una porción cristalina, la cual puede estar compuesta por una o varias de las fases: rutilo, brookita y anatasa ( $R_{Cryst}$ ,  $B_{Cryst}$  y  $A_{Cryst}$ ), en distintas proporciones. La Figura A.1 (b) refleja, de forma independiente, la distribución de fases en la porción cristalina.

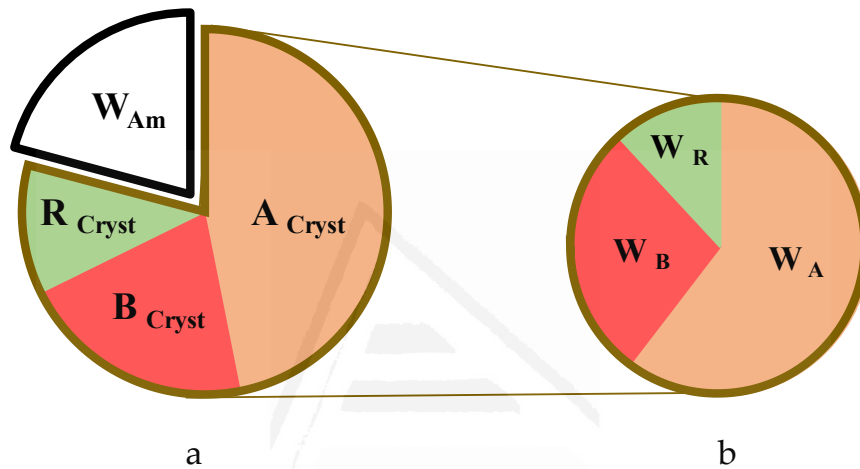


Figura A.1. a) Fracción cristalina y amorfa y composición de la fracción cristalina (línea marrón:  $\text{TiO}_2$  cristalino, línea negra:  $\text{TiO}_2$  amorfo). b) Distribución de fases en la fracción cristalina.

La bibliografía recoge un método ampliamente usado para la determinación de la composición porcentual de fases en la fracción cristalina de  $\text{TiO}_2$ , es decir  $W_R$ ,  $W_B$  y  $W_A$  [23] (véase diagrama de la derecha (A.1 b)).

Estos parámetros pueden calcularse a partir de las áreas de los picos principales de anatasa (101), brookita (121) y rutilo (110) [23] en los difractogramas de Rayos X, mediante las siguientes expresiones:

$$W_A \% = \frac{K_A I_A}{K_A I_A + I_R + K_B I_B} \cdot 100 \quad (2.11)$$

$$W_B \% = \frac{K_B I_B}{K_A I_A + I_R + K_B I_B} \cdot 100 \quad (2.12)$$

$$W_R \% = \frac{I_R}{K_A I_A + I_R + K_B I_B} \cdot 100 \quad (2.13)$$

Donde  $W_A$ ,  $W_B$  y  $W_R$  son las fracciones másicas de anatasa, brookita y rutilo de la titania cristalina, respectivamente, e  $I_A$  (101),  $I_B$  (121) e  $I_R$  (110) son las intensidades integradas de los picos (101) de anatasa, (121) de brookita y (110) de rutilo en el difractograma de Rayos X,

respectivamente.  $K_A$  y  $K_B$  son coeficientes de corrección optimizados por Gribb y Banfield [41] y Zhang y Banfield [23] con los siguientes valores:  $K_A=0.886$  y  $K_B=2.721$ .

Si la muestra solo contiene anatasa y rutilo, como es el caso de P25, la fracción másica de rutilo ( $W_R$ ) se puede calcular a partir de la siguiente ecuación [23]:

$$W_R \% = \frac{I_R}{0.884I_A + I_R} \cdot 100 \quad (2.14)$$

Y, por tanto, la fracción de anatasa será  $W_A \% = 100 - W_R \%$ .

En el difractograma de una muestra que contenga anatasa y brookita, se observa un pico a  $25^\circ$  que es resultado del solapamiento del pico principal de anatasa (101) con los picos (120) y (111) de la brookita, lo cual confiere algo más de complejidad al análisis (ver Figura A.2). Para determinar las áreas de los picos de brookita (120) y (111) hay que realizar una deconvolución numérica del pico a  $25^\circ$ . El procedimiento para dicha deconvolución se describe brevemente a continuación.

El difractograma de Rayos X en el rango de  $2\theta$  de  $22-34^\circ$  comprende los picos correspondientes a los siguientes planos cristalinos: anatasa (101) (a  $25.3^\circ$ , 100 % de intensidad, ref. JCPDS No.21-172), rutilo (110) (a  $27.5^\circ$ , 100 % de intensidad, ref. JCPDS No. 21-176) y brookita (120), (111) y (121) (a  $25.3^\circ$ ,  $25.7^\circ$  y  $30.8^\circ$ , 100 %, 80 % y 90 % de intensidad, respectivamente, ref. JCPDS No. 29-1360) [23]. Después de restar la línea base al difractograma, y teniendo en cuenta las posiciones de los picos y sus intensidades, este fragmento del espectro de DRX se puede ajustar empleando curvas 50 % Lorentzianas y 50 % Gaussianas. La Figura A.2 muestra un ejemplo de dicha deconvolución para uno de los fotocatalizadores preparados. En este ajuste se asume que la anchura de los picos de brookita (120), (111) y (120) es la misma y que los exponentes de las curvas Lorentziana-Gaussiana para los picos de brookita también son iguales.

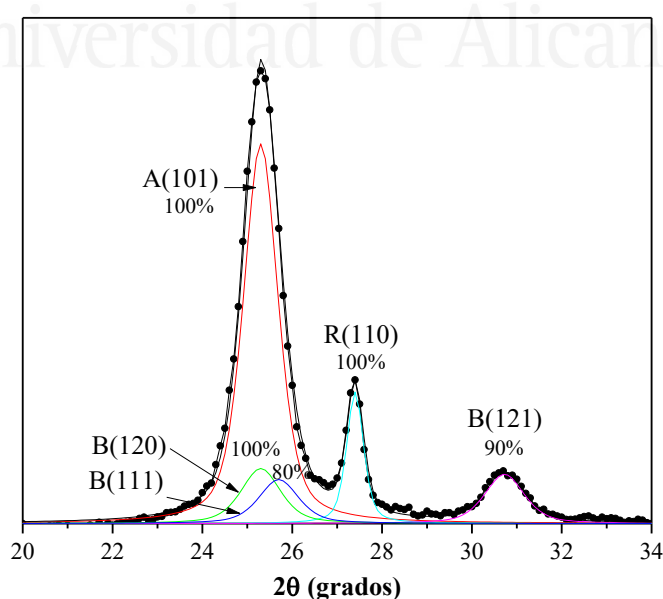


Figura A.2. Deconvolución del espectro de difracción de Rayos X para una muestra de TiO<sub>2</sub> sintetizada en este trabajo (muestra TiO<sub>2</sub>-3M). Puntos: datos experimentales.

Así, el valor de  $I_{A(101)}$  se puede calcular restando las áreas de los picos B(111) y B(120) del pico experimental centrado a  $25.3^\circ$  (Figura A.2). Las fracciones másicas de anatasa, brookita y rutilo se calculan de acuerdo con las ecuaciones (2.11), (2.12) y (2.13) y el tamaño de cristal se calcula a partir de las anchuras a mitad de altura de los picos previamente deconvolucionados, de acuerdo con la ecuación (2.5).

La determinación de los valores  $I_A$ ,  $I_B$  e  $I_R$  permite obtener la distribución porcentual de las tres fases cristalinas en la porción cristalina del  $\text{TiO}_2$ . Sin embargo, queda pendiente calcular la cantidad de cada una de las fases en el fotocatalizador, de manera que, por diferencia, se pueda determinar la porción amorfa de la titania (Figura A.1a). La cristalinidad total, y por tanto la fracción de fase amorfa, son parámetros relevantes que no se consideran en muchos estudios. En el procedimiento reportado por Jensen y col. [42], la cristalinidad se determina con respecto a un material de referencia 100 % cristalino,  $\text{CaF}_2$ . Para ello se determinan los espectros de DRX para muestras preparadas como mezcla 50 % en peso de  $\text{CaF}_2$  y del  $\text{TiO}_2$  a estudiar. Esos autores indican que la cantidad de anatasa cristalina ( $A_{Cryst}$ ) y rutilo ( $R_{Cryst}$ ) se pueden calcular a partir de las siguientes ecuaciones [42]:

$$A_{Cryst} = \frac{\frac{A_{Anatasa,101}}{A_{CaF2,220}} \times 100}{1.25} \quad (2.15)$$

$$R_{Cryst} = \frac{\frac{A_{Rutilo,110}}{A_{CaF2,220}} \times 100}{0.90} \quad (2.16)$$

donde  $A_{Anatasa,101}$ ,  $A_{Rutilo,110}$  y  $A_{CaF2,220}$  son las áreas determinadas de los difractogramas de DRX de las mezclas  $\text{TiO}_2/\text{CaF}_2$ , y los parámetros 1.25 (en la ecuación (2.15)) y 0.9 (en la ecuación (2.16)) son, respectivamente, la relación entre las áreas de los mismos picos cuando se usan muestras de anatasa o rutilo puros 100 % cristalinos [42].

Sin embargo, en el trabajo de Jensen y col. [42] no se presenta un cálculo similar para la brookita, y en la bibliografía tampoco se ha encontrado el parámetro correspondiente a la relación de áreas de los picos (121) de la brookita pura 100 % cristalina y del pico (220) del  $\text{CaF}_2$  100 % cristalino. Por tanto, si la muestra a analizar contiene brookita, no es posible calcular la cantidad de esta fase, de manera que no se puede cuantificar la porción cristalina de la titania. Cabe mencionar que Bellardita y col. [43] han realizado un estudio con  $\text{TiO}_2$  que solo contiene brookita y proponen la siguiente relación:

$$\frac{FWHM_{CaF2,111}}{FWHM_{Brookita,121}} = 1.04 \quad (2.17)$$

Es decir, se dispone de un parámetro que permite relacionar los difractogramas del  $\text{CaF}_2$  de referencia y de la brookita mediante la anchura a mitad de altura (FWHM de sus siglas en inglés) de los picos correspondientes, en lugar de mediante las áreas. Sin embargo, en las muestras preparadas en este trabajo de Tesis, el cálculo de los contenidos en brookita empleando la ecuación (2.17) no proporciona datos coherentes con los difractogramas de

Rayos X experimentales y con las fracciones másicas cristalinas obtenidas mediante la ecuación (2.12).

A causa de esto, en el presente trabajo se propone un nuevo método para completar la cuantificación de la titania cristalina cuando las muestras contienen anatasa, brookita y rutilo. Dicho método se describe a continuación.

Como se ha indicado anteriormente, las fracciones másicas de anatasa ( $W_A$ ), brookita ( $W_B$ ) y rutilo ( $W_R$ ) se calculan con las ecuaciones (2.11), (2.12) y (2.13), respectivamente, y la cantidad de anatasa cristalina ( $A_{Cryst}$ ) y de rutilo cristalino ( $R_{Cryst}$ ), con las ecuaciones (2.15) y (2.16), respectivamente. Cuando se dispone de todos estos datos se aplica la siguiente idea: la relación entre la cantidad de dos fases cristalinas debe ser igual a la relación entre las fracciones másicas de dichas fases. Así, para determinar  $B_{Cryst}$  se asume que  $B_{Cryst}/A_{Cryst}=W_B/W_A$  y  $B_{Cryst}/R_{Cryst}=W_B/W_R$ , suposición cuya validez ha sido comprobada experimentalmente. De esta forma se obtienen dos valores de la cantidad de brookita cristalina ( $B_{Cryst}$ ):

$$B_{Cryst\ 1} = \frac{W_B}{W_A} \times A_{Cryst} \quad (2.18)$$

$$B_{Cryst\ 2} = \frac{W_B}{W_R} \times R_{Cryst} \quad (2.19)$$

Así, el valor de  $B_{Cryst}$  se ha obtenido de la media aritmética de los valores  $B_{Cryst\ 1}$  y  $B_{Cryst\ 2}$ . Nótese que desde el punto de vista teórico ambos valores deben coincidir, y las pequeñas divergencias se deberían a los pequeños errores de cuantificación de los parámetros de los que dependen estas ecuaciones (ejemplo  $W_B$ ,  $W_A$  y  $A_{Cryst}$ ).

El valor de  $B_{Cryst}$  obtenido usando este procedimiento nos ha permitido determinar un valor para la relación de áreas entre la brookita 100 % cristalina y el  $CaF_2$ , como se hizo para la anatasa y el rutilo en el trabajo de Jensen y col. [42]. Así, la ecuación (2.20) es análoga a las ecuaciones (2.15) y (2.16) correspondientes a anatasa y rutilo, respectivamente:

$$B_{Cryst} = \frac{\frac{A_{Brookita,121}}{A_{CaF2,220}} \times 100}{X} \quad (2.20)$$

donde  $B_{Cryst}$  es la media aritmética de los valores calculados de las ecuaciones (2.18) y (2.19),  $A_{Brookita, 121}$  y  $A_{CaF2, 220}$  son las áreas determinadas de los patrones de DRX de las mezclas  $TiO_2/CaF_2$  (50/50, (w/w)) y, en consecuencia, X es la relación de áreas entre la brookita 100 % cristalina y el  $CaF_2$ . Los resultados del presente estudio han permitido determinar un valor de  $X=0.37$ .

Por último, los porcentajes de fase cristalina ( $W_{Cryst}$ ) y de fase amorfa ( $W_{Am}$ ) presentes en las muestras de  $TiO_2$  se han determinado de la siguiente forma:

$$W_{Cryst} = A_{Cryst} + R_{Cryst} + B_{Cryst} \quad (2.21)$$

$$W_{Am} = 100 - W_{Cryst} \quad (2.22)$$

De acuerdo con las ecuaciones de Jensen y col. [42] y los resultados de este estudio, las cantidades de las fases cristalinas se calculan mediante estas ecuaciones:

$$A_{Cryst} = \frac{\frac{A_{Anatasa,101}}{A_{CaF2,220}} \times 100}{1.25}$$

$$R_{Cryst} = \frac{\frac{A_{Rutilo,110}}{A_{CaF2,220}} \times 100}{0.90}$$

$$B_{Cryst} = \frac{\frac{A_{Brookita,121}}{A_{CaF2,220}} \times 100}{0.37}$$



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



## 2.4 Bibliografía

- [1] M. Ettliger, Highly dispersed metallic oxides produced by the AEROSIL® process, *Tech. Bull. Pigment.* 53 (1993).
- [2] S. Wang, L. Ji, B. Wu, Q. Gong, Y. Zhu, J. Liang, Influence of surface treatment on preparing nanosized TiO<sub>2</sub> supported on carbon nanotubes, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 3263–3266.
- [3] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and application*, Academic Press, 1999.
- [4] J.B. Condon, *Surface area and porosity determinations by physisorption, measurements and theory*, Elsevier, Amsterdam, 2006.
- [5] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, surface area and porosity*, Academic Press, New York, 1967.
- [6] J.O. Ross, *Adsorption*, Ed. John Wiley & Sons, New York, 1982.
- [7] D.M. Ruthven, *Principles of adsorption and adsorption processes*, Wiley, 1984.
- [8] J. Keller, R. Staudt, *Gas adsorption equilibria. Experimental methods and adsorption isotherms*, Springer Editorial, Germany, 2005.
- [9] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface area, Pore size and Density*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004.
- [10] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 2201–2218.
- [11] M.J. Bleda-Martínez, D. Lozano-Castelló, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, Chemical and electrochemical characterization of porous carbon materials, *Carbon.* 44 (2006) 2642–2651.
- [12] D. Cazorla-Amorós, J. Alcañiz-Monge, A. Linares-Solano, Characterization of activated carbon fibers by CO<sub>2</sub> adsorption, *Langmuir.* 12 (1996) 2820–2824.
- [13] D. Cazorla-Amorós, J. Alcañiz-Monge, M.A. De la Casa-Lillo, A. Linares-Solano, CO<sub>2</sub> as an adsorptive to characterize carbon molecular sieves and activated carbons, *Langmuir.* 14 (1998) 4589–4596.
- [14] F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, Textural and chemical characterization of microporous carbons, *Adv. Colloid Interface Sci.* 76–77 (1998) 271–294.
- [15] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319.
- [16] M.C. Román-Martínez, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez de Lecea, Carbon dioxide hydrogenation catalyzed by alkaline earth and platinum-

- based catalysts supported on carbon., *Appl. Catal. A Gen.* 116 (1994) 187–204.
- [17] M.M. Dubinin, The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces, *Chem. Rev.* (1960) 235–241.
- [18] F. Rodríguez-Reinoso, A. Linares-Solano, Microporous structure of activated carbons as revealed by adsorption methods, in: M.D. Inc (Ed.), *Chem. Phys. Carbon*, New York, 1989: pp. 1–146.
- [19] K. Zhu, K. Egeblad, C.H. Christensen, Tailoring the porosity of hierarchical zeolites by carbon-templating, in: *Zeolites Relat. Mater. Trends Targets Challenges (SET) 4th Int. FEZA Conf.*, Paris, 2008: pp. 285–288.
- [20] M.R. Gallego, *La difracción de Rayos X*, Alhambra, Madrid, 1982.
- [21] W.H. Bragg, *X Rays and Crystal Structure*, Bell & Son, London, 1918.
- [22] P. Debye, P. Sherrer, Interference of irregularly oriented particles in X ray, *Phys. Z.* 17 (1916) 277–282.
- [23] H. Zhang, J.F. Banfield, Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 3481–3487.
- [24] E.P. Bertin, *Introduction to X Ray Spectrometric Analysis*, Plenum Press, New York, 1978.
- [25] B.V. Crist, *Annotated Handbooks of Monochromatic XPS Spectra*, XPS International, LLC, California, 2005.
- [26] B. Oregan, M. Gratzel, A low cost, high-efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films, *Nature.* 353 (1991) 737–740.
- [27] R. López, R. Gómez, Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO<sub>2</sub>: A comparative study, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 61 (2012) 1–7.
- [28] G. Kortum, *Reflectance Spectroscopy*, Springer Editorial, New York, 1969.
- [29] P. Kubelka, New Contributions to the optics of intensely light-scattering materials. Part I, *J. Opt. Soc. Am.* 38 (1948) 448–457.
- [30] K.E. Sickafus, *Encyclopedia of Materials Characterization-Surfaces, Interfaces, Thin Films, TEM-Transmission Electron Microscopy*, Manning Publications, Greenwich, 1992.
- [31] R. Marassi, F. Nobili, Measurement methods, structural and chemical properties: Scanning electron microscopy, in: *Encycl. Electrochem. Power Sources*, 2009: pp. 758–768.
- [32] M. E. Brown, *Introduction to thermal analysis. Techniques and Applications*, Kluwer Academic Publishers, London, 1988.
- [33] M. Faraldos, C. Goberna, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, CSIC,

- Madrid, 2003.
- [34] D.A. Skoog, J. Leary, *Análisis Instrumental*, McGraw-Hill, 1993.
- [35] D.A. Skoog, F. Holler, T. Nieman, *Principios de análisis instrumental*, 5ª ed, McGraw-Hill, 2001.
- [36] E. Prichard, B. Stuart, *Practical Laboratory Skills Training Guides Gas Chromatography*, *Pract. Lab. Ski. Train. Guid. Gas Chromatogr.* 44 (2003) 2–3.
- [37] C. Pool, *Gas Chromatography*, Elsevier, 2012.
- [38] M.A. Lillo-Ródenas, N. Bouazza, A. Berenguer-Murcia, J. Linares-Salinas, P. Soto, A. Linares-Solano, Photocatalytic oxidation of propene at low concentration, *Appl. Catal. B Environ.* 71 (2007) 298–309.
- [39] M. Ouzzine, M.A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano, Photocatalytic oxidation of propene in gas phase at low concentration by optimized TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Appl. Catal. B Environ.* 134–135 (2013) 333–343.
- [40] B.D. Fraters, *TiO<sub>2</sub> Based Photocatalytic Gas Purification*, PhD Thesis, University of Twente, 2015.
- [41] A.A. Gribb, J.F. Banfield, Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO<sub>2</sub>, *Am. Mineral.* 82 (1997) 717–728.
- [42] H. Jensen, K.D. Joensen, J.E. Jørgensen, J.S. Pedersen, E.G. Søgaard, Characterization of nanosized partly crystalline photocatalysts, *J. Nanoparticle Res.* 6 (2004) 519–526.
- [43] M. Bellardita, A. Di Paola, B. Megna, L. Palmisano, Absolute crystallinity and photocatalytic activity of brookite TiO<sub>2</sub> samples, *Appl. Catal. B Environ.* 201 (2017) 150–158.

## Capítulo 3

# Preparación de TiO<sub>2</sub> por síntesis sol-gel e hidrotermal. Efecto del método de preparación en las propiedades y en la actividad para la fotooxidación de propeno

### 3.1 Introducción

El método de preparación determina en gran medida las propiedades físicas y químicas de los materiales de TiO<sub>2</sub> que se usan como fotocatalizadores. A la hora de elegir un determinado procedimiento, hay que considerar que los métodos de síntesis disponibles presentan diferente grado de complejidad y coste. Así, el método sol-gel (SG) ha sido ampliamente usado debido a que el equipamiento requerido es de bajo coste, a las bajas temperaturas que se emplean y a la alta homogeneidad y pureza de los productos obtenidos [1–6]. Por otro lado, el método hidrotermal (HT), que ha sido mucho menos utilizado, se está convirtiendo en una herramienta interesante para la síntesis avanzada de nanomateriales y en un método potencialmente adecuado para la preparación de TiO<sub>2</sub> altamente cristalino [7–9]. Sin embargo, este método es más complejo porque normalmente consta de dos etapas y se usan surfactantes y co-surfactantes [10–12] o disolventes orgánicos, como n-hexano o ciclohexano [11–13]. En ambos métodos, la naturaleza y la concentración del medio ácido que se emplea para llevar a cabo la hidrólisis de los precursores de titania parece desempeñar un papel importante en el control de la morfología y estructura cristalina del TiO<sub>2</sub> sintetizado [10–24].

Puesto que los dos métodos más utilizados para la preparación de TiO<sub>2</sub> son la síntesis sol-gel y la hidrotermal, en este capítulo se trata de comparar muestras preparadas por ambos métodos con el fin de determinar cuál de ellos resulta más adecuado. En ambos casos se ha empleado ácido clorhídrico como medio de hidrólisis y se ha analizado el efecto de la

concentración del mismo (0.8, 1, 5 y 12 M). Así pues, básicamente se trata de analizar cómo afecta el método de síntesis a las propiedades de los catalizadores y a su actividad fotocatalítica. Todos los materiales preparados se han caracterizado detalladamente empleando gran parte de las técnicas descritas en el Capítulo 2 de esta memoria y se han evaluado en la reacción de oxidación de propeno.

## 3.2 Experimental

### 3.2.1 Preparación de los materiales $\text{TiO}_2$

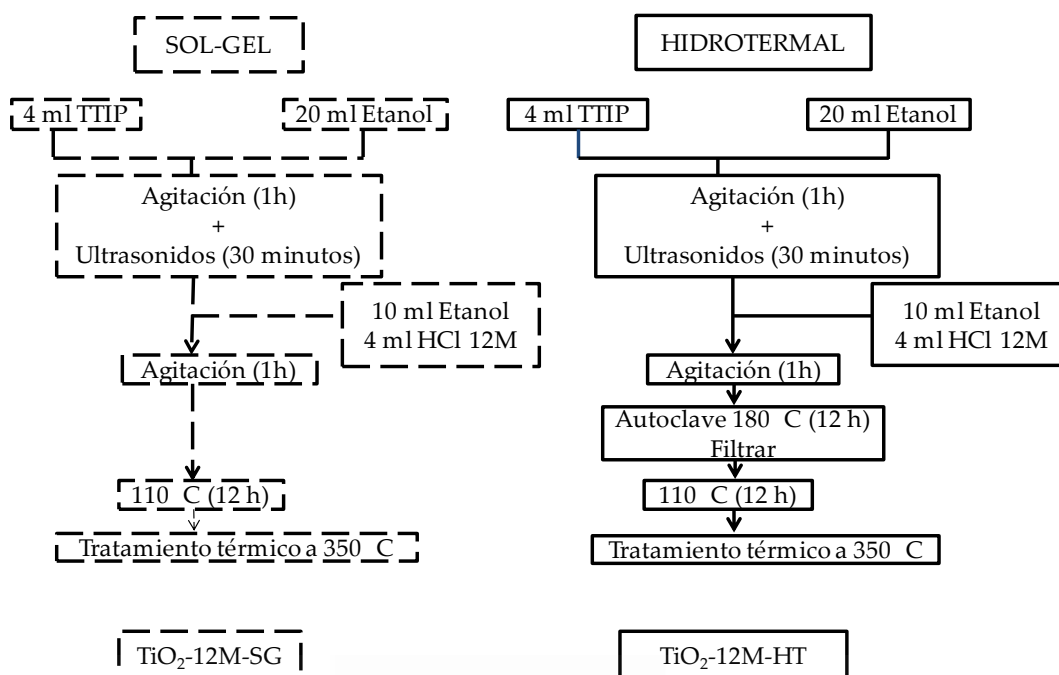
Se han preparado dos series de fotocatalizadores, con cuatro muestras en cada una de ellas, empleando los métodos de síntesis sol-gel (SG) e hidrotermal (HT), respectivamente. Los dos métodos de preparación fueron descritos en el Capítulo 2, pero a continuación se resume brevemente el procedimiento experimental correspondiente a cada uno de ellos.

En ambos casos se prepara una mezcla con 4 ml de tetraisopropóxido de titanio (TTIP) y 20 ml de etanol (EtOH), la cual se agita magnéticamente a temperatura ambiente durante 1 hora y, a continuación, en un baño de ultrasonidos durante 30 minutos. Después, a esta mezcla se añade, gota a gota, una disolución que contiene 4 ml de ácido clorhídrico (HCl, de concentración 0.5, 0.8, 1 ó 12 M) y 10 ml de EtOH, y se deja agitando continuamente durante una 1 hora.

En el caso del método sol-gel, transcurrido este tiempo el producto se seca a 100 °C durante 12 horas. En el caso de la síntesis hidrotermal la mezcla obtenida se transfiere a un autoclave y se mantiene a 180 °C durante 12 horas y luego el producto se seca a 100 °C durante 12 horas. Tanto las muestras SG como HT se someten a un post-tratamiento térmico en aire en una mufla a 350 °C (5 °C/min, 2 horas).

El Esquema 3.1 muestra las etapas de los dos procedimientos de síntesis para el caso particular de emplear una disolución de HCl de concentración 12 M.

Los materiales sintetizados se han nombrado  $\text{TiO}_2\text{-XM-SG}$  y  $\text{TiO}_2\text{-XM-HT}$  para distinguir las muestras preparadas por los métodos sol-gel e hidrotermal, respectivamente. En ambos casos, XM hace referencia a la concentración molar de la disolución de ácido clorhídrico utilizada en la síntesis. Hay que tener en cuenta que la concentración de HCl en el recipiente de síntesis es aproximadamente 10 veces menor (si, por ejemplo, se utilizan 4 ml de una disolución de ácido clorhídrico 12 M, considerando que el volumen total es de 38 ml, la concentración de HCl en el medio de síntesis es 1.27 M).



Esquema 3.1. Etapas de los procesos de síntesis de TiO<sub>2</sub> por los métodos sol-gel e hidrotérmal.

### 3.2.2 Caracterización

Todos los materiales han sido caracterizados por las siguientes técnicas: adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C, difracción de rayos X y ultravioleta visible. La descripción de las condiciones y procedimientos empleados con cada una de las técnicas, así como los datos que se pueden obtener a partir de ellas, han sido detallados en el Capítulo 2.

### 3.2.3 Actividad fotocatalítica

El dispositivo experimental empleado para la oxidación fotocatalítica de propeno consiste en un reactor vertical de cuarzo y una lámpara ultravioleta (UV) situada paralelamente al reactor (Capítulo 2).

Aunque el procedimiento experimental detallado se encuentra descrito en el Capítulo 2, a continuación se incluye un breve resume. En el reactor se introducen 0.11 g de fotocatalizador y, tras purgar con He, se hace pasar una corriente de propeno de 100 ppmv en aire (30 o 60 ml/min). Una vez alcanzada una concentración de propeno estable se enciende la lámpara UV y se mantiene hasta que la señal de propeno alcance un valor estacionario. El análisis de los gases de salida se realiza mediante espectrometría de masas.

## 3.3 Resultados

### 3.3.1 Propiedades texturales

Los parámetros texturales de las muestras de TiO<sub>2</sub> sintetizadas se han obtenido mediante el análisis de las isothermas de adsorción física de N<sub>2</sub> a -196 °C siguiendo la metodología explicada en el Capítulo 2.

La Figura 3.1 muestra las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C de todos los materiales sintetizados. En la figura se observa que todos los fotocatalizadores preparados presentan una isoterma tipo IV según la clasificación de la IUPAC [25], asociada a sólidos mesoporosos. La presencia del ciclo de histéresis indica que el mecanismo de llenado de los mesoporos implica una condensación capilar. Cuando la isoterma tipo IV tiene un límite de adsorción, dicho valor expresado como volumen de líquido se puede tomar como correspondiente al volumen de poro. Sin embargo, en este caso no se observa dicho límite, por lo que el volumen de poro se obtiene de la cantidad adsorbida a P/P<sub>0</sub>= 0.99, como se ha comentado en el Capítulo 2.

En lo que respecta al efecto de la concentración del HCl empleado, se observa que éste es distinto en las dos series de muestras. Los materiales TiO<sub>2</sub>-XM-SG que han sido sintetizados con HCl de mayor concentración (5 y 12 M) presentan una mayor capacidad de adsorción (volumen total de poro) que los preparados con concentraciones menores (0.8 y 1 M). En cambio, en el caso de los materiales TiO<sub>2</sub>-HT se observa que la capacidad de adsorción disminuye al aumentar la concentración de ácido hasta 5 M, pero al usar HCl 12 M la capacidad de adsorción de la titania es similar a la de la muestra TiO<sub>2</sub>-1M-HT.

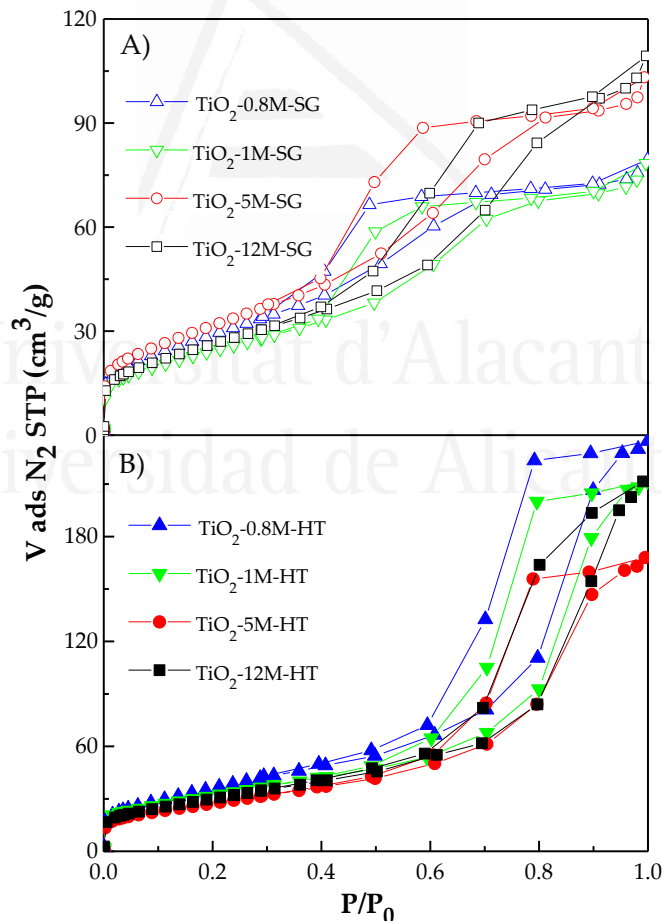


Figura 3.1. Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C de las muestras: A) TiO<sub>2</sub>-XM-SG y B) TiO<sub>2</sub>-XM-HT (nótese la diferente escala en ambas figuras).

La Tabla 3.1 presenta las propiedades texturales de los materiales TiO<sub>2</sub>-XM-SG y TiO<sub>2</sub>-XM-HT, calculadas a partir de las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C. El procedimiento

utilizado para el cálculo de los distintos parámetros ha sido descrito en el Capítulo 2 y se indica de forma resumida en el pie de tabla.

Los resultados de la Tabla 3.1 muestran que los fotocatalizadores TiO<sub>2</sub>-XM-SG presentan áreas superficiales que varían entre 90 y 120 m<sup>2</sup>/g, ligeramente inferiores a las de los materiales TiO<sub>2</sub>-HT, cuyos valores se encuentran entre 100 y 134 m<sup>2</sup>/g. Cabe destacar que el área superficial de todos los materiales preparados es mayor que la de la titania comercial P25.

En el caso de los fotocatalizadores SG no se observa una relación clara entre la superficie específica y la concentración del ácido utilizado en su síntesis. Además, los materiales TiO<sub>2</sub>-0.8M-SG y TiO<sub>2</sub>-1M-SG por un lado, y TiO<sub>2</sub>-5M-SG y TiO<sub>2</sub>-12M-SG por otro, presentan valores muy similares del volumen total de poros, mesoporos y microporos, pero tienen diferente área superficial.

En cambio, y de acuerdo con la capacidad de adsorción comentada anteriormente, el área superficial de los fotocatalizadores TiO<sub>2</sub>-0.8M-HT, TiO<sub>2</sub>-1M-HT y TiO<sub>2</sub>-5M-HT disminuye con el aumento de la concentración del ácido. Sin embargo, la muestra TiO<sub>2</sub>-12M-HT tiene un área superficial algo mayor que la de TiO<sub>2</sub>-5M-HT.

Para ambas series de muestras se obtienen valores similares de volumen de microporos ( $V_{DR N_2}$ ), entre 0.03-0.05 cm<sup>3</sup>/g, pero se observa una gran diferencia en los volúmenes de mesoporos. Como muestran los datos de la Tabla 3.1, el valor  $V_{mesoporo}$  de los materiales TiO<sub>2</sub>-XM-HT es más del doble que el de los materiales TiO<sub>2</sub>-XM-SG (0.20-0.29 cm<sup>3</sup>/g vs 0.07-0.10 cm<sup>3</sup>/g). Esta importante diferencia también se observa en el volumen total de poro, que varía entre 0.26 y 0.36 cm<sup>3</sup>/g para los materiales TiO<sub>2</sub>-XM-HT y entre 0.12 y 0.17 cm<sup>3</sup>/g para los materiales TiO<sub>2</sub>-XM-SG, de acuerdo con la diferente capacidad de adsorción de ambas series de muestras (Figura 3.1).

Tabla 3.1. Propiedades texturales de los materiales TiO<sub>2</sub>-XM-SG y TiO<sub>2</sub>-XM-HT.

Muestra	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{DR N_2}$ (cm <sup>3</sup> /g) <sup>a</sup>	$V_{mesoporo}$ (cm <sup>3</sup> /g) <sup>b</sup>	$V_T$ (cm <sup>3</sup> /g) <sup>c</sup>
TiO <sub>2</sub> -0.8M-SG	108	0.04	0.07	0.12
TiO <sub>2</sub> -1M-SG	89	0.03	0.08	0.11
TiO <sub>2</sub> -5M-SG	118	0.04	0.10	0.16
TiO <sub>2</sub> -12M-SG	98	0.04	0.10	0.17
TiO <sub>2</sub> -0.8M-HT	134	0.05	0.29	0.36
TiO <sub>2</sub> -1M-HT	116	0.04	0.25	0.33
TiO <sub>2</sub> -5M-HT	100	0.04	0.20	0.26
TiO <sub>2</sub> -12M-HT	110	0.04	0.26	0.32
P25	55	0.02	0.07	0.18

<sup>a</sup> Volumen de microporos calculado aplicando la ecuación de Dubinin-Radushkevich a la isoterma de N<sub>2</sub> a -196 °C.

<sup>b</sup> Volumen de mesoporos calculado por diferencia de la cantidad de nitrógeno adsorbida a  $P/P_0=0.9$  y a  $P/P_0=0.2$ .

<sup>c</sup> Volumen total de poros determinado a partir de la cantidad de nitrógeno adsorbido a  $P/P_0=0.99$  en la isoterma de N<sub>2</sub> a -196 °C.



Si comparamos las propiedades texturales de las muestras preparadas por cada uno de los dos métodos podemos observar que, en general, mediante el método hidrotermal se obtienen materiales con un mayor desarrollo de la porosidad: mayores áreas superficiales y volúmenes de poros. La excepción a esta observación general se encuentra al comparar el área superficial de las muestras TiO<sub>2</sub>-5M-SG y TiO<sub>2</sub>-5M-HT. Este caso se discutirá más detalladamente en el siguiente apartado.

### 3.3.2 Estudio mediante difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de Rayos X se ha empleado para identificar las diferentes fases cristalinas presentes en las muestras, para calcular el tamaño medio de cristal de cada una y también para cuantificar la proporción de titania cristalina y amorfa que hay en cada caso. Nótese que en la mayoría de publicaciones no se presenta el cálculo del contenido en fase amorfa, probablemente por la dificultad de algunos métodos de cálculo para determinar este parámetro, como el análisis de Rietveld. Además, a menudo no se considera la influencia de este parámetro.

En la Tabla 3.2 se muestran los valores de  $2\theta$ , en grados, para los que aparecen los picos característicos de cada fase cristalina de la titania, junto con los planos cristalográficos de reflexión a los que pertenecen [26,27]. Hay que tener en cuenta que el pico principal de anatasa (101) solapa con los picos de brookita (120) y (111) [28], como se puede observar en esta tabla.

Tabla 3.2. Picos característicos de las fases cristalinas anatasa, rutilo y brookita [26,27].

2θ ° (planos de reflexión)		
Anatasa	Rutilo	Brookita
25.3 (101)	27.5 (110)	25.3 (120)
37.8 (004)	36.1 (101)	25.7 (111)
48.0 (200)	54.4 (211)	30.8 (121)
54.5 (105 y 211)		
62.7 (204)		
70.4 (116)		
74.5 (220)		

La Figura 3.2 muestra los difractogramas de Rayos X obtenidos para los fotocatalizadores preparados. Teniendo en cuenta la información de la Tabla 3.2, en esta figura se observa que las muestras TiO<sub>2</sub>-0.8M, TiO<sub>2</sub>-1M y TiO<sub>2</sub>-5M, tanto SG como HT, contienen anatasa, brookita y rutilo. En cambio la muestra TiO<sub>2</sub>-12M-SG solamente contiene anatasa, mientras que la TiO<sub>2</sub>-12M-HT presenta anatasa y brookita.

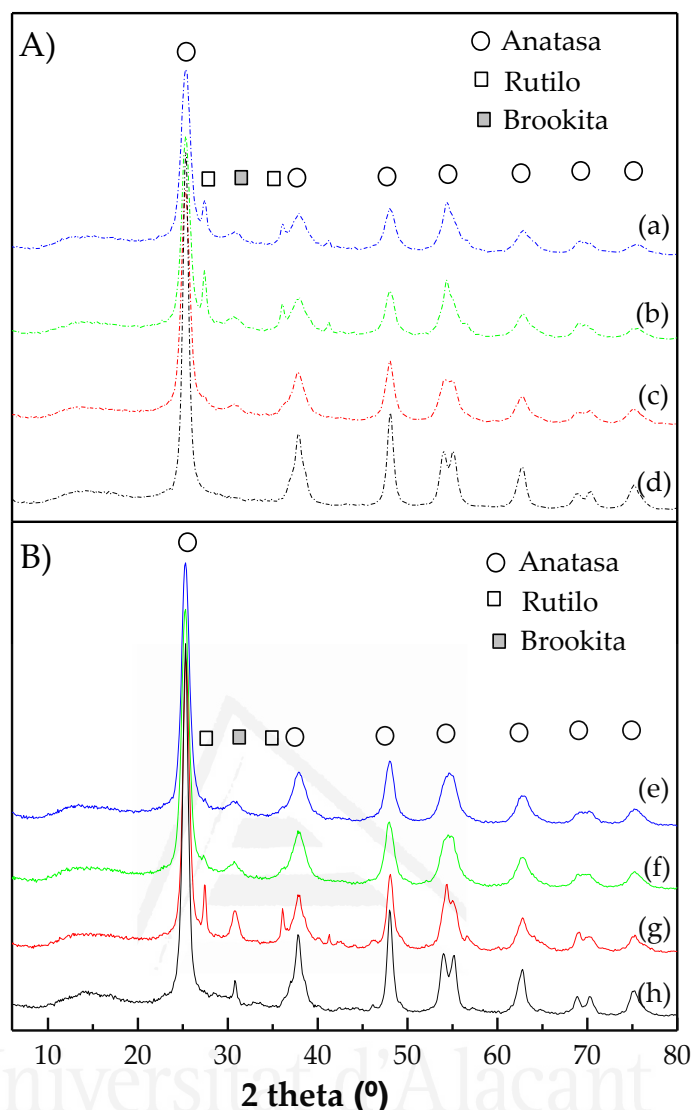


Figura 3.2. Difractogramas de las muestras preparadas: A) por el método sol-gel ((a) TiO<sub>2</sub>-0.8M-SG, (b) TiO<sub>2</sub>-1M-SG, (c) TiO<sub>2</sub>-5M-SG y (d) TiO<sub>2</sub>-12M-SG) y B) mediante síntesis hidrotérmica ((e) TiO<sub>2</sub>-0.8M-HT, (f) TiO<sub>2</sub>-1M-HT, (g) TiO<sub>2</sub>-5M-HT y (h) TiO<sub>2</sub>-12M-HT).

La Tabla 3.3 muestra los parámetros obtenidos a partir de los difractogramas de los fotocatalizadores sintetizados y de la titania de referencia P25 (la forma de calcular los distintos parámetros ha sido detallada en el Capítulo 2-Anexo). La proporción de fase amorfa determinada para la titania P25 es similar a la que se encuentra en la bibliografía [29–32]. Cabe destacar que en este trabajo se ha propuesto un método para determinar la cantidad de la titania cristalina cuando las muestras contienen anatasa, brookita y rutilo y que se ha podido determinar un valor para la relación de áreas entre la brookita 100 % cristalina y el CaF<sub>2</sub>, que permitirá determinar de una forma más sencilla el contenido de cada fase en muestras que presenten, además de las tres fases cristalinas, la fase amorfa.

Tabla 3.3. Propiedades estructurales determinadas a partir de DRX.

Muestra	Contribución cristalina			Contribución Amorfa (%)	Tamaño de cristal (nm)*		
	A (%)	B (%)	R (%)		A	B	R
TiO <sub>2</sub> -0.8M-SG	53	13	8	26	7	6	13
TiO <sub>2</sub> -1M-SG	51	18	11	20	8	5	15
TiO <sub>2</sub> -5M-SG	65	9	2	24	8	7	18
TiO <sub>2</sub> -12M-SG	76	--	--	24	10	-	--
TiO <sub>2</sub> -0.8M-HT	60	16	1	23	8	6	17
TiO <sub>2</sub> -1M-HT	62	17	2	19	9	6	17
TiO <sub>2</sub> -5M-HT	50	23	6	21	10	9	23
TiO <sub>2</sub> -12M-HT	66	9	--	25	11	17	--
P25	73	--	14	13	22	-	28

A=Anatasa, B=Brookita y R=Rutilo.

\*Calculados de los valores de  $2\theta$  25.3, 27.5 y 30.8° para la anatasa, rutilo y brookita, respectivamente.

En los datos de la Tabla 3.3 se observa que todas las muestras preparadas tienen un contenido de fase amorfa que varía entre el 19 y el 26 %, lo que indica que, en general, las condiciones de preparación empleadas no afectan de manera significativa al grado de cristalinidad alcanzado. Sin embargo, tanto el método de preparación como la concentración del ácido empleado en la síntesis sí parecen tener una marcada influencia en la distribución de las fases cristalinas desarrolladas.

Para apreciar mejor la proporción de las distintas fases cristalinas presentes en cada muestra, los datos de % anatasa, brookita y rutilo incluidos en la Tabla 3.3 se han representado en la Figura 3.3.

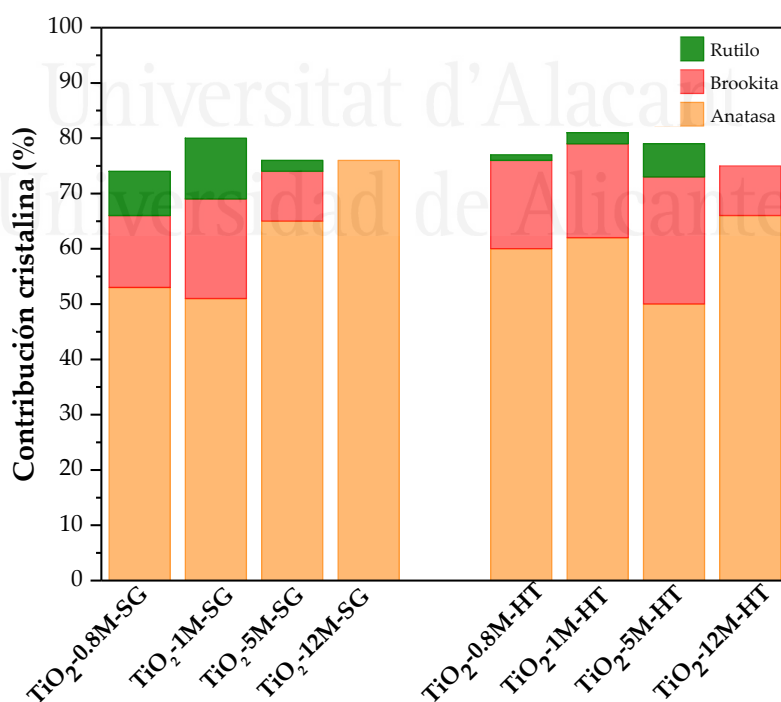


Figura 3.3. Comparación de la distribución de fases cristalinas en los materiales TiO<sub>2</sub>-SG y TiO<sub>2</sub>-HT.

En el caso de las muestras preparadas por el método sol-gel, la cantidad de anatasa tiende a aumentar al aumentar la concentración del HCl (siendo muy similar para las muestras TiO<sub>2</sub>-0.8M-SG y TiO<sub>2</sub>-1M-SG). Se observa un aumento en el contenido de brookita y rutilo hasta la concentración 1 M, para luego disminuir progresivamente el contenido de estas dos fases hasta su desaparición al utilizar la concentración de ácido 12 M.

En cambio, para las muestras HT no se observa la misma tendencia en la variación del contenido en anatasa con la concentración del ácido empleado. Cabe mencionar que parece haber una disminución de la fase anatasa con la concentración de ácido, tras lo cual hay un aumento, siendo la muestra TiO<sub>2</sub>-5M-HT la que contiene menos anatasa.

En lo que respecta al grado de cristalinidad y distribución de fases, la muestra TiO<sub>2</sub>-5M-HT tiene cierta similitud con la TiO<sub>2</sub>-1M-SG, siendo éstas las dos muestras sintetizadas con mayor proporción de brookita y rutilo. Como en el caso de la serie SG, la muestra preparada con HCl 12 M es la que tiene mayor proporción de anatasa, aunque en este caso también contiene una cierta cantidad de brookita.

En lo que respecta al tamaño medio de cristal, los datos (Tabla 3.3) muestran que para todas las fases éste aumenta ligeramente al aumentar la concentración del ácido utilizado durante la síntesis, y no hay diferencia significativa al comparar los dos métodos de preparación.

Los datos de la Tabla 3.3 (y de la Figura 3.3) muestran que la concentración del HCl utilizado en la síntesis influye en el desarrollo de las fases cristalinas de la titania y que este efecto es algo distinto en los dos métodos de preparación. En general, puede decirse que con el método HT es posible obtener una mayor cantidad de anatasa empleando una concentración de HCl baja. En cambio con el método sol-gel empleando HCl 12 M es posible obtener una muestra que solo contiene anatasa.

Los datos de composición de fases de las muestras pueden relacionarse con las áreas superficiales comentadas en el apartado anterior. Por ejemplo, las diferencias en la superficie específica de las muestras TiO<sub>2</sub>-0.8M-SG y TiO<sub>2</sub>-1M-SG (108 y 89 m<sup>2</sup>/g, respectivamente, Tabla 3.1) pueden ser debidas a que esta última presenta un mayor contenido en brookita y rutilo (13 %B y 8 %R frente a 18 %B y 11 %R), lo que resulta, de acuerdo con la bibliografía [33, 34], en una menor área superficial. Del mismo modo, la mayor superficie específica de la muestra TiO<sub>2</sub>-5M-SG (118 m<sup>2</sup>/g) estaría relacionada con el menor contenido en brookita y rutilo (9 %B y 2 %R). Para explicar la diferencia en área superficial de las muestras TiO<sub>2</sub>-5M-SG y TiO<sub>2</sub>-12M-SG se debe tener en cuenta que, aunque la muestra 12 M no presenta ni brookita ni rutilo, el tamaño de cristal de la fase anatasa es mayor que el de la muestra 5 M, lo que es consistente con una menor área superficial [35].

Las muestras TiO<sub>2</sub>-0.8M-HT y TiO<sub>2</sub>-1M-HT, que presentan una composición de fases similar, tienen diferente área superficial, 134 frente a 116 m<sup>2</sup>/g. La menor área superficial de la muestra TiO<sub>2</sub>-1M-HT puede ser debida a que esta muestra tiene mayor tamaño de cristal. La muestra TiO<sub>2</sub>-12M-HT tiene una superficie ligeramente inferior a la de TiO<sub>2</sub>-1M-HT, que debe ser consecuencia del mayor tamaño de cristal en TiO<sub>2</sub>-12M-HT. El fotocatalizador

TiO<sub>2</sub>-5M-HT tiene la superficie específica más baja, lo que se atribuye a la elevada proporción de brookita y rutilo que contiene.

Analizando de modo global las propiedades estructurales, se observa que en ambos métodos la concentración del ácido empleado tiene un efecto importante en el desarrollo de las fases presentes. A bajas concentraciones se obtienen materiales con fases mixtas, anatasa, brookita y rutilo, mientras que al utilizar ácido de concentración elevada (12 M), se obtienen materiales que no contienen rutilo (solo anatasa con el método SG y anatasa y brookita con el método HT). A priori tampoco se observan diferencias significativas en el grado de cristalinidad y tamaño de cristal al emplear un método u otro.

### 3.3.3 Determinación de la energía de la banda prohibida (E<sub>g</sub>)

Los materiales preparados se han estudiado mediante espectroscopía ultravioleta-visible para obtener información sobre el efecto del método de preparación en las propiedades ópticas de los mismos.

En la Tabla 3.4 se recogen los valores de la longitud de onda del borde de absorción ( $\lambda$ ) y de la energía de la banda prohibida (E<sub>g</sub>), determinadas para cada uno de los materiales. El procedimiento empleado para esta determinación ha sido el método de la absorbancia, el cual se encuentra explicado en el Capítulo 2 de esta memoria. Hay que mencionar que los valores de la energía de la banda prohibida para las tres fases cristalinas de la titania recogidos en la bibliografía son 3.20, 3.15 y 3.00 eV para anatasa, brookita y rutilo, respectivamente [34, 35].

Los datos de la Tabla 3.4 permiten realizar los siguientes comentarios: En primer lugar, hay que mencionar que el valor de E<sub>g</sub> obtenido para la P25 es ligeramente inferior a los citados en la bibliografía, 3-3.2 eV [37,38]. En cuanto a los materiales preparados, las muestras TiO<sub>2</sub>-0.8M-SG, TiO<sub>2</sub>-1M-SG y TiO<sub>2</sub>-5M-SG, que contienen anatasa, brookita y rutilo, presentan valores de E<sub>g</sub> del mismo orden, 2.92, 2.80 y 2.95 eV, respectivamente. Estos valores son menores que los indicados arriba para las fases puras. Para interpretar esto hay que considerar que, por un lado estamos comparando con valores de la bibliografía posiblemente calculados por otros métodos y por otro que, la diferencia se puede deber, al menos en parte, a que estas muestras contienen una mezcla de las tres fases, y la interacción de las fases podría dar lugar a la modificación de la estructura de bandas del fotocatalizador [10]. Por ejemplo, el valor más bajo de E<sub>g</sub> corresponde a la muestra TiO<sub>2</sub>-1M-SG, que tiene un mayor contenido en brookita y rutilo, y la muestra TiO<sub>2</sub>-12M-SG, que presenta el mayor valor de E<sub>g</sub>, 3.13 eV, sólo contiene anatasa. Aunque este valor es menor que el publicado para la anatasa pura [34], se asemeja bastante. Estos valores de E<sub>g</sub> también se pueden explicar considerando que las muestras contienen un cierto porcentaje de fase amorfa, en el rango de 19-26 % [39,40].

Del mismo modo, las muestras TiO<sub>2</sub>-0.8M-HT, TiO<sub>2</sub>-1M-HT y TiO<sub>2</sub>-5M-HT (materiales con A-B-R) también presentan una energía de banda prohibida del mismo orden, en este caso 2.95, 2.95 y 2.85 eV, respectivamente. De nuevo, las pequeñas diferencias entre ellas pueden ser debidas a la diferente proporción de las tres fases cristalinas. Así, las muestras

TiO<sub>2</sub>-0.8-HT y TiO<sub>2</sub>-1M-HT, que presentan el mismo valor de  $E_g$ , tienen una distribución de fases muy similar (Tabla 3.4). El menor valor de  $E_g$  encontrado para la muestra TiO<sub>2</sub>-5M-HT también se puede explicar considerando que presenta el mayor contenido en brookita y rutilo. Nuevamente, la muestra preparada con HCl 12 M es la que presenta el mayor valor de  $E_g$ , 3.15 eV, que, sin embargo, es menor que el de la anatasa pura. Esta muestra contiene anatasa y una pequeña proporción de brookita y, como se ha indicado anteriormente para el caso de TiO<sub>2</sub>-12M-SG, no es 100 % cristalina, lo que justificaría también la divergencia [39,40].

Tabla 3.4. Longitud de onda del borde de absorción, energía de la banda prohibida y distribución de fases cristalinas de los fotocatalizadores sintetizados y de la titania comercial P25.

Muestra	$\lambda$ (nm)	$E_g$ (eV)*	Anatasa (%)	Brookita (%)	Rutilo (%)
TiO <sub>2</sub> -0.8M SG	424	2.92	53	13	8
TiO <sub>2</sub> -1M SG	443	2.80	51	18	11
TiO <sub>2</sub> -5M SG	419	2.95	65	9	2
TiO <sub>2</sub> -12M SG	396	3.13	76	--	--
TiO <sub>2</sub> -0.8M HT	420	2.95	60	16	1
TiO <sub>2</sub> -1M HT	420	2.95	62	17	2
TiO <sub>2</sub> -5M HT	435	2.85	50	23	6
TiO <sub>2</sub> -12M HT	393	3.15	66	9	--
P25	419	2.95	73	--	14

\* Calculado por el método de la absorbancia (Capítulo 2).

Estos datos muestran que las propiedades ópticas de los materiales sintetizados son muy similares a los obtenidos para la titania de referencia P25. Comparando los métodos de preparación se puede concluir que no hay diferencias significativas en las propiedades ópticas de los materiales. Las diferencias encontradas en los valores de  $E_g$  y de  $\lambda$  para las diferentes muestras deben estar relacionadas con diferencias en la estructura de bandas del TiO<sub>2</sub>, la cual está determinada en gran medida por la estructura cristalina, grado de cristalinidad y distribución de fases [10]. Como se ha demostrado, estas propiedades dependen notablemente de la concentración del ácido clorhídrico utilizada y del método de síntesis.

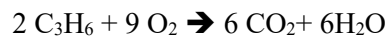
### 3.3.4 Oxidación fotocatalítica de propeno

Una vez caracterizados los materiales, éstos han sido evaluados en la oxidación fotocatalítica de propeno. Se trata tanto de comparar la actividad de los fotocatalizadores sintetizados con cada uno de los dos métodos, como de relacionar dicha actividad con las propiedades físico-químicas de los materiales. La conversión de propeno se ha calculado como se ha detallado en el Capítulo 2.

En la Figura 3.4 se presentan los resultados de conversión de propeno obtenidos con las dos series de catalizadores preparados y con la titania de referencia P25. Se presentan datos obtenidos con los dos flujos de gas empleados (30 y 60 ml/min) y, en general, en ambos casos se observa la misma tendencia en los valores de conversión, lo que se puede considerar una prueba de reproducibilidad en el comportamiento de estos

fotocatalizadores. Como era de esperar, la conversión de propeno es mayor cuando el flujo de gas es menor, dado que en este caso el tiempo de contacto entre el fotocatalizador y el propeno es mayor y/o hay una menor cantidad de moléculas de propeno que tiene que ser oxidada por unidad de tiempo.

El balance de carbono (propeno consumido y CO<sub>2</sub> formado) confirma que tiene lugar la mineralización total del propeno, de acuerdo con la siguiente reacción y de acuerdo con la literatura [41,42]:



Los datos de la Figura 3.4 muestran que los fotocatalizadores de la serie SG son menos activos que la titania P25. En cambio, la mayoría de los catalizadores de la serie HT son más activos que esta titania de referencia, y todos ellos presentan mayor conversión de propeno que los fotocatalizadores análogos preparados mediante síntesis sol-gel. A continuación, se analizan más detalladamente ambas series de muestras.

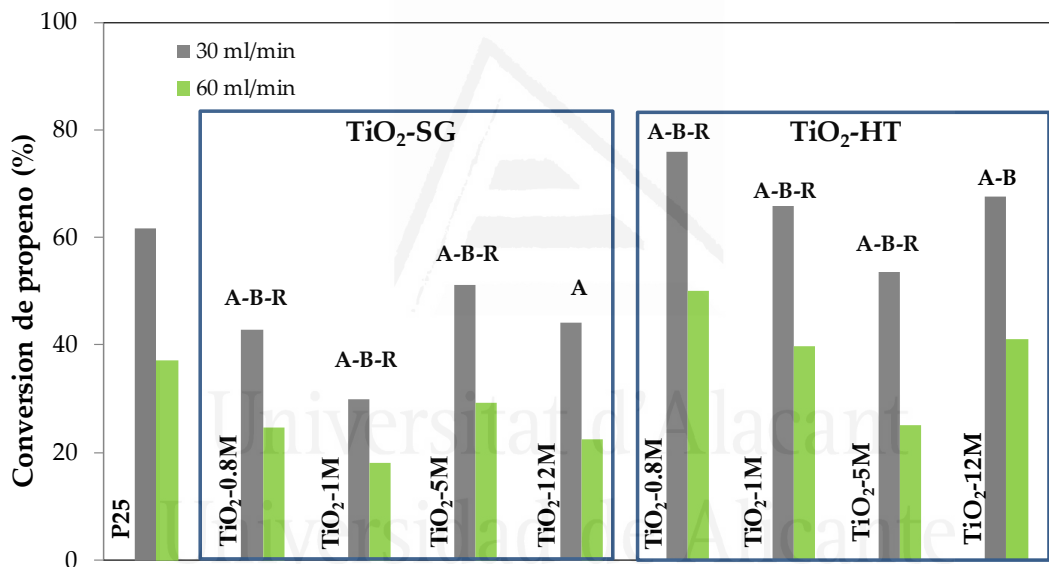


Figura 3.4. Conversión de propeno (%) a 30 y 60 ml/min para los fotocatalizadores de las series SG y HT y para la titania de referencia P25.

En la serie SG observamos el siguiente orden de actividad: TiO<sub>2</sub>-5M-SG > TiO<sub>2</sub>-12M-SG > TiO<sub>2</sub>-0.8M-SG > TiO<sub>2</sub>-1M-SG. En la Figura 3.5 se han representado gráficamente las distintas variables para cada una de las muestras de la serie SG.

La elevada actividad del fotocatalizador TiO<sub>2</sub>-5M-SG puede ser debida a que presenta la mayor área superficial y tiene un elevado contenido en anatasa y un pequeño contenido en brookita y rutilo. Si se compara la muestra anterior con las muestras que contienen las mismas fases cristalinas mixtas (TiO<sub>2</sub>-0.8-SG y TiO<sub>2</sub>-1M-SG) se puede decir que el orden obtenido en la actividad se correlaciona muy bien con el área superficial de estas muestras (ver Tabla 3.1), y también con el contenido de las diferentes fases cristalinas presentes: a mayor contenido en anatasa y menor contenido en brookita y rutilo, mayor es la actividad fotocatalítica obtenida. La muestra TiO<sub>2</sub>-12M-SG, aunque no contiene brookita ni rutilo y

tiene el mayor contenido en anatasa, presenta una actividad solo ligeramente superior a la de la muestra TiO<sub>2</sub>-0.8-SG. Esto podría ser debido a que su mayor contenido en anatasa no compensa el hecho de tener menor área superficial y mayor tamaño de cristal (de anatasa).

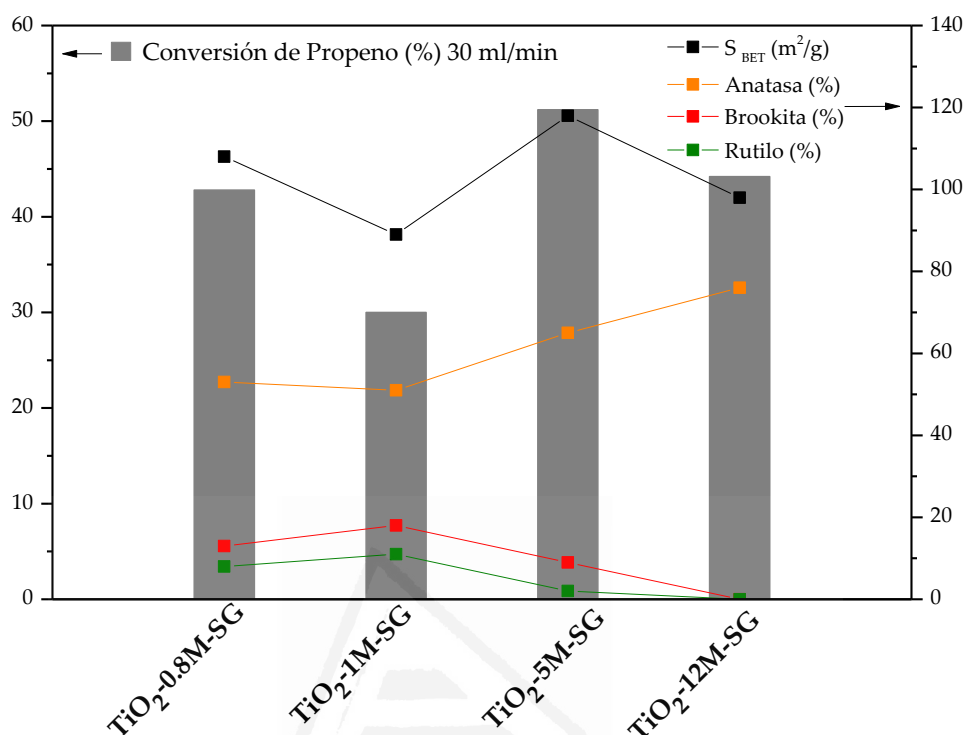


Figura 3.5. Conversión de propeno (30 ml/min), área superficial y composición de fases cristalinicas para los materiales TiO<sub>2</sub>-SG.

Todos los fotocatalizadores de la serie HT, excepto el TiO<sub>2</sub>-5M-HT, son más activos que la muestra P25. En este caso el orden de actividad es el siguiente: TiO<sub>2</sub>-0.8M-HT > TiO<sub>2</sub>-12M-HT > TiO<sub>2</sub>-1M-HT > TiO<sub>2</sub>-5M-HT. La muestra HT con la mayor actividad es TiO<sub>2</sub>-0.8M-HT, que es la que presenta la mayor área superficial. Al comparar esta muestra con las demás muestras que también contienen las tres fases cristalinicas (TiO<sub>2</sub>-1M-HT y TiO<sub>2</sub>-5M-HT) se observan las mismas tendencias que en el caso anterior respecto a la variación de la actividad con el área superficial y la proporción de fases cristalinicas. Es decir, la muestra más activa es la que tiene mayor superficie BET y menor contenido en brookita y rutilo. En la Figura 3.6 se muestran estas tendencias de forma gráfica. A pesar de que la muestra TiO<sub>2</sub>-12M-HT presenta el mayor contenido en anatasa y el menor contenido en otras fases, su actividad es similar a la muestra TiO<sub>2</sub>-1M-HT, lo que puede explicarse porque la primera tiene un área superficial inferior y mayor tamaño de cristal de las fases mayoritarias. Cabe destacar que la brookita es la fase menos estudiada y su papel no está claramente establecido aún.



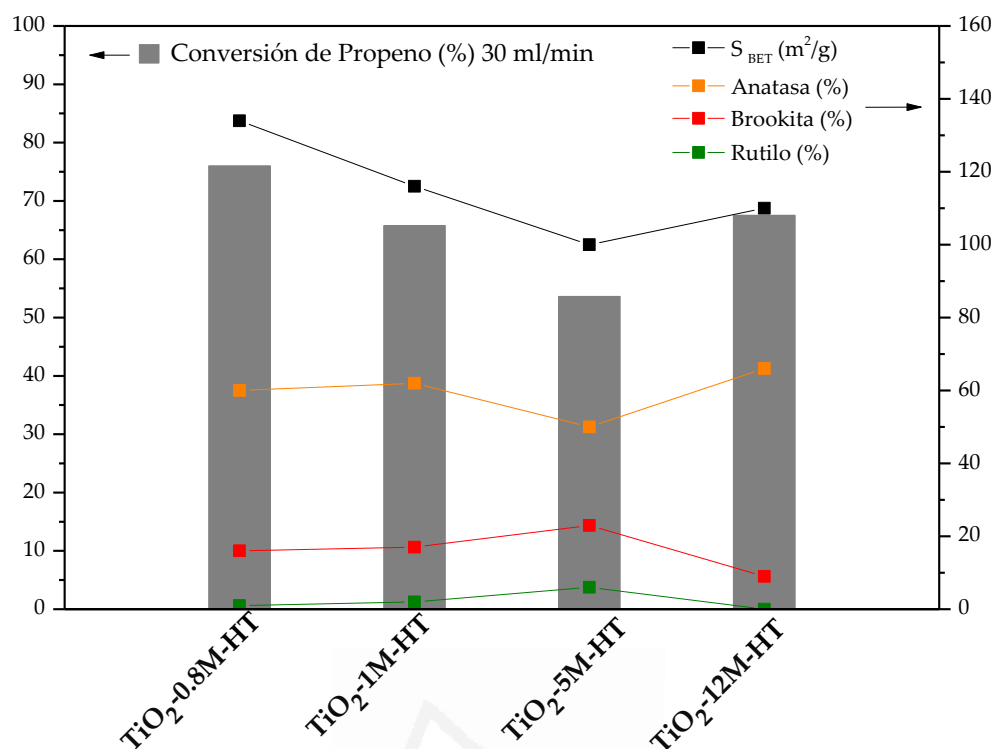


Figura 3.6. Conversión de propeno (30 ml/min), área superficial y composición de fases cristalinas de los materiales  $\text{TiO}_2\text{-HT}$ .

Como se ha comentado, cabe resaltar que con los materiales  $\text{TiO}_2\text{-HT}$  se obtienen mayores conversiones de propeno que con los catalizadores SG, lo que se justifica teniendo en cuenta que presentan, en general, mejores propiedades texturales ( $100\text{-}134 \text{ m}^2/\text{g}$  en la serie  $\text{TiO}_2\text{-HT}$  frente a  $90\text{-}120 \text{ m}^2/\text{g}$  en la serie  $\text{TiO}_2\text{-SG}$ ). Si comparamos fotocatalizadores de ambas series preparados empleando HCl de la misma concentración (ejemplo  $\text{TiO}_2\text{-0.8 SG}$  y  $\text{TiO}_2\text{-0.8 HT}$ ), exceptuando la pareja  $\text{TiO}_2\text{-5M SG}$  y  $\text{TiO}_2\text{-5M HT}$ , se observa claramente que la mayor actividad de las muestras  $\text{TiO}_2\text{-HT}$  se correlaciona con su mayor superficie específica. En el caso de las muestras preparadas con HCl 5 M por los dos métodos, SG e HT, la actividad es muy parecida.

### 3.4 Conclusiones

Tanto por el método sol-gel como por el método hidrotermal se han obtenido materiales de TiO<sub>2</sub> con áreas superficiales mayores que la de la titania de referencia, P25, y que presentan elevada cristalinidad, entre 75 y 80 %.

La concentración del ácido clorhídrico empleado en la síntesis tiene un efecto importante en el desarrollo de distintas fases cristalinas. Con concentraciones bajas de HCl se ha obtenido titania con fases mixtas (anatasa, brookita y rutilo), mientras que al utilizar HCl 12 M se han obtenido materiales solo con anatasa o con anatasa y brookita. La distribución de las fases varía dependiendo del método de síntesis utilizado.

Así mismo, al aumentar la concentración del ácido se produce un ligero aumento del tamaño medio de cristal de todas fases. Comparando las muestras obtenidas por el método sol-gel con la preparadas mediante síntesis hidrotermal, se encuentra que las segundas tienen mayor área superficial y volumen de poro.

Los catalizadores TiO<sub>2</sub>-HT son, en general, más activos que los materiales TiO<sub>2</sub>-SG y que el material de referencia P25 en la fotooxidación de propeno. El área superficial parece ser el parámetro que influye de forma más significativa en la actividad de los fotocatalizadores en esta aplicación. Este y otros parámetros se estudiarán con más detalle en capítulos siguientes. Debido a que los catalizadores preparados por el método hidrotermal son los que han dado mejores resultados de conversión de propeno, se ha elegido este método para la preparación de los fotocatalizadores que se estudian en los siguientes capítulos. Además, se considera necesario un análisis más exhaustivo del efecto de la concentración del ácido para tratar de explicar el efecto de esta variable en las propiedades de los catalizadores.

Finalmente, mencionar que el método de análisis propuesto en este trabajo ha permitido determinar, sin necesidad de emplear el complejo método Rietveld, la cantidad de la titania cristalina, así como las cantidades de anatasa, brookita y rutilo cuando las muestras contienen las tres fases cristalinas, lo que supone una aportación importante al campo de la caracterización de los fotocatalizadores basados en titania que contienen brookita.

### 3.5 Bibliografía

- [1] H. Liu, W. Yang, Y. Ma, Y. Cao, J. Yao, Promoted phase transition of titania nanoparticles prepared by a photo-assisted sol-gel method, *New J. Chem.* 26 (2002) 975–977.
- [2] N. Arconada, Y. Castro, A. Durán, Photocatalytic properties in aqueous solution of porous TiO<sub>2</sub>-anatase films prepared by sol-gel process, *Applied Catal. A, Gen.* 385 (2010) 101–107.
- [3] J.G. Yu, J.C. Yu, Low temperature solvent evaporation-induced crystallization synthesis of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> photocatalyst, *Chinese J. Chem.* 21 (2003) 994–997.
- [4] J.G. Yu, J.C. Yu, W.K. Ho, Z.T. Jiang, Effects of calcination temperature on the photocatalytic activity and photo-induced super-hydrophilicity of mesoporous TiO<sub>2</sub> thin films, *New J. Chem.* 26 (2002) 607–613.
- [5] S. Li, G. Ye, G. Chen, Low-temperature preparation and characterization of nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 4031–4037.
- [6] A.R. Liu, S.M. Wang, Y.R. Zhao, Z. Zheng, Low-temperature preparation of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> photocatalyst with a very large specific surface area, *Mater. Chem. Phys.* 99 (2006) 131–134.
- [7] X. Chuan, Preparation and photocatalytic performance of anatase-mounted natural porous silica, pumice, by hydrolysis under hydrothermal conditions, *Appl. Catal. B Environ.* 51 (2004) 255–260.
- [8] Y.V. Kolen'ko, B.R. Churagulov, M. Kunst, L. Mazerolles, C. Colbeau-Justin, Photocatalytic properties of titania powders prepared by hydrothermal method, *Appl. Catal. B Environ.* 54 (2004) 51–58.
- [9] E. Pulido-Melián, O. González-Díaz, J.M. Doña-Rodríguez, G. Colón, J.A. Navío, J. Pérez-Peña, Effect of hydrothermal treatment on structural and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> synthesized by sol-gel method, *Appl. Catal. A Gen.* 411–412 (2012) 153–159.
- [10] S. Dai, Y. Wu, T. Sakai, Z. Du, H. Sakai, M. Abe, Preparation of highly crystalline TiO<sub>2</sub> nanostructures by acid-assisted hydrothermal treatment of hexagonal-structured nanocrystalline titania/cetyltrimethylammonium bromide nanoskeleton, *Nanoscale Res. Lett.* 5 (2010) 1829–1835.
- [11] M. Andersson, L. Österlund, S. Ljungstrom, A. Palmqvist, Preparation of Nanosize Anatase and Rutile TiO<sub>2</sub> by Hydrothermal Treatment of Microemulsions and Their Activity for Photocatalytic Wet Oxidation of Phenol, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 10674–10679.
- [12] M. Wu, J. Long, A. Huang, Y. Luo, S. Feng, R. Xu, Microemulsion-mediated hydrothermal synthesis and characterization of nanosize rutile and anatase particles, *Langmuir.* 15 (1999) 8822–8825.
- [13] J. Zhou, B. Song, G. Zhao, G. Han, Effects of acid on the microstructures and properties of three-dimensional TiO<sub>2</sub> hierarchical structures by solvothermal method., *Nanoscale Res. Lett.* 7 (2012) 217.
- [14] S.Y. Chae, M.K. Park, S.K. Lee, T.Y. Kim, S.K. Kim, W.I. Lee, Preparation of size-controlled TiO<sub>2</sub> nanoparticles and derivation of optically transparent photocatalytic films, *Chem. Mater.* 15 (2003) 3326–3331.
- [15] Y. Ao, J. Xu, D. Fu, Study on the effect of different acids on the structure and

- photocatalytic activity of mesoporous titania, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2009) 239–245.
- [16] D.P. Serrano, G. Calleja, R. Sanz, P. Pizarro, Preparation of bimodal micro-mesoporous TiO<sub>2</sub> with tailored crystalline properties, *Chem. Commun.* 10 (2004) 1000–1001.
- [17] S. Wang, L. Ji, B. Wu, Q. Gong, Y. Zhu, J. Liang, Influence of surface treatment on preparing nanosized TiO<sub>2</sub> supported on carbon nanotubes, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 3263–3266.
- [18] Z. Wang, D. Xia, G. Chen, T. Yang, Y. Chen, The effects of different acids on the preparation of TiO<sub>2</sub> nanostructure in liquid media at low temperature, *Mater. Chem. Phys.* 111 (2008) 313–316.
- [19] S. J. Kim, S. Park, Effects of negative ions in aqueous Ti solution on formation of ultrafine TiO<sub>2</sub> powder low temperature homogeneous precipitation, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) 6797–6802.
- [20] B.K. Mutuma, G.N. Shao, W.D. Kim, H.T. Kim, Sol-gel synthesis of mesoporous anatase-brookite and anatase-brookite-rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic properties, *J. Colloid Interface Sci.* 442 (2015) 1–7.
- [21] I. Romero-Ocaña, A. Beltram, J.J. Delgado-Jaén, G. Adami, T. Montini, P. Fornasiero, Photocatalytic H<sub>2</sub> production by ethanol photodehydrogenation: Effect of anatase/brookite nanocomposites composition, *Inorganica Chim. Acta.* 431 (2014) 197–205.
- [22] R. Kaplan, B. Stjan E. Erjavec, G. Dražić, J. Grdadolnik, A. Pintar, Simple synthesis of anatase/rutile/brookite TiO<sub>2</sub> nanocomposite with superior mineralization potential for photocatalytic degradation of water pollutants, *Appl. Catal. B Environ.* 181 (2016) 465–474.
- [23] M. Wu, G. Lin, D. Chen, G. Wang, D. He, S. Feng, R. Xu, Sol-hydrothermal synthesis and hydrothermally structural evolution of nanocrystal titanium dioxide, *Chem. Mater.* (2002) 1974–1980.
- [24] H. Yin, Y. Wada, T. Kitamura, S. Kambe, S. Murasawa, H. Mori, T. Sakata, S. Yanagida, Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO<sub>2</sub> using amorphous phase TiO<sub>2</sub>, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 1694–1703.
- [25] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 2201–2218.
- [26] T. Aguilar, J. Navas, R. Alcántara, C. Fernández-Lorenzo, J.J. Gallardo, G. Blanco, J. Martín-Calleja, A route for the synthesis of Cu-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles with a very low band gap, *Chem. Phys. Lett.* 571 (2013) 49–53.
- [27] Y.M. Shul'ga, D. V. Matyushenko, E.N. Kabachkov, A.M. Kolesnikova, E.N. Kurkin, I.A. Domashnev, S.B. Brichkin, Correlation between the E<sub>g</sub>(1) oscillation frequency and half-width of the (101) peak in the X-ray diffraction pattern of TiO<sub>2</sub> anatase nanoparticles, *Tech. Phys.* 55 (2010) 141–143.
- [28] H. Zhang, J.F. Banfield, Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 3481–3487.
- [29] H. Jensen, A. Soloviev, Z. Li, E.G. Søgaard, XPS and FTIR investigation of the surface properties of different prepared titania nano-powders, *Appl. Surf. Sci.* 246 (2005) 239–249.

- [30] A. Di Paola, M. Bellardita, L. Palmisano, Z. Barbieriková, V. Brezová, Influence of crystallinity and OH surface density on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> powders, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 273 (2014) 59–67.
- [31] B. Ohtani, O.O. Prieto-Mahaney, D. Li, R. Abe, What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 216 (2010) 179–182.
- [32] G. Marci, E. García-López, M. Bellardita, F. Parisi, C. Colbeau-Justin, S. Sorgues, L.F. Liotta, L. Palmisano, Keggin heteropolyacid H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> supported on different oxides for catalytic and catalytic photo-assisted propene hydration, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 13329–42.
- [33] J. Coronado, R. Portela, F. Fresno, M.D. Hernández-Alonso, Design of advanced photocatalytic materials for energy and environmental, Springer, London, 2013, 85–102.
- [34] A. Di Paola, M. Bellardita, L. Palmisano, Brookite, the least known TiO<sub>2</sub> photocatalyst, *Catalysts*. 3 (2013) 36–73.
- [35] Z. Zhang, C.C. Wang, R. Zakaria, J.Y. Ying, Role of particle size in nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 10871–10878.
- [36] L. Shen, N. Bao, Y. Zheng, A. Gupta, T. An, K. Yanagisawa, Hydrothermal splitting of titanate fibers to single-crystalline TiO<sub>2</sub> nanostructures with controllable crystalline phase. Morphology, microstructure, and photocatalytic activity, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 8809–8818.
- [37] N. Bowering, G.S. Walker, P.G. Harrison, Photocatalytic decomposition and reduction reactions of nitric oxide over Degussa P25, *Appl. Catal. B Environ.* 62 (2006) 208–216.
- [38] M. Ouzzine, J.A. Maciá-Agulló, M.A. Lillo-Ródenas, C. Quijada, A. Linares-Solano, Synthesis of high surface area TiO<sub>2</sub> nanoparticles by mild acid treatment with HCl or HI for photocatalytic propene oxidation, *Appl. Catal. B Environ.* 154–155 (2014) 285–293.
- [39] V.M. Naik, Optical properties of anatase, rutile and amorphous phases of TiO<sub>2</sub> thin films grown at room temperature by RF magnetron sputtering, *Mater. Res.* 775 (2003) 1–9.
- [40] S. Valencia, J.M. Marín, G. Restrepo, Study of the bandgap of synthesized titanium dioxide nanoparticules using the sol-gel method and a hydrothermal treatment, *Open Mater. Sci. J.* 4 (2010) 9–14.
- [41] M.A. Lillo-Ródenas, N. Bouazza, A. Berenguer-Murcia, J. Linares-Salinas, P. Soto, A. Linares-Solano, Photocatalytic oxidation of propene at low concentration, *Appl. Catal. B Environ.* 71 (2007) 298–309.
- [42] M. Ouzzine, M.A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano, Photocatalytic oxidation of propene in gas phase at low concentration by optimized TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Appl. Catal. B Environ.* 134–135 (2013) 333–343.

## Chapter 4

# TiO<sub>2</sub> prepared by one step HT synthesis with variable [HCl]. Activity in propene foto-oxidation

### 4.1 Introduction

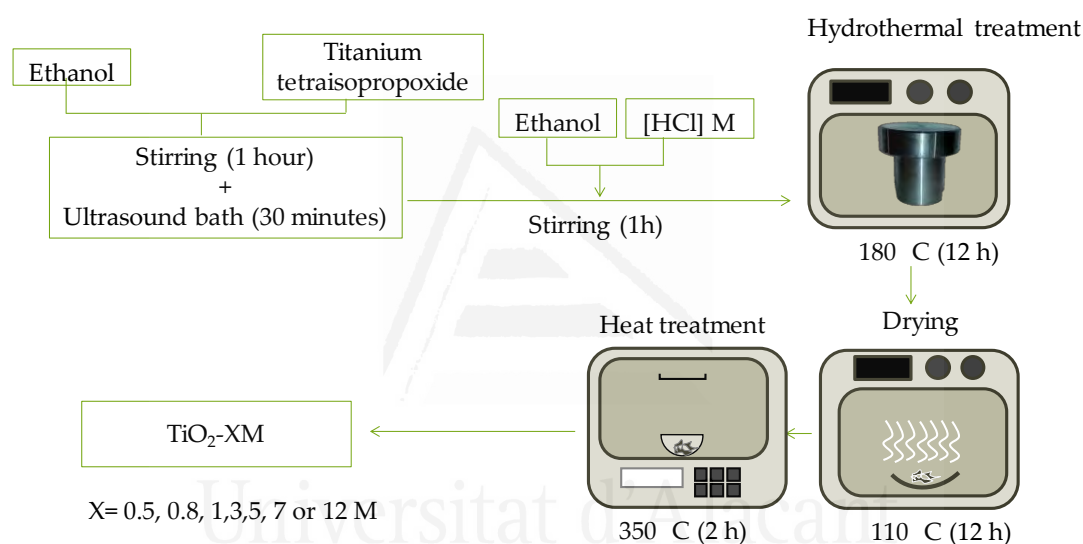
The present study focuses on the synthesis of TiO<sub>2</sub> photocatalysts by a one-step hydrothermal process, carried out at low temperature and short time and using an aqueous HCl solution as hydrolysis media. The investigated variable is the concentration of the HCl solution. Special attention has been paid to the characterization of the prepared materials, particularly because properties like the degree of crystallinity and the surface chemistry are not considered in many studies; and aspects like the detailed distribution of crystalline phases and their role in photocatalysis are sometimes controversial.

The prepared catalysts have been tested in the gas phase photocatalytic oxidation of propene at low concentration, 100 ppmv, trying not only to develop effective photocatalysts for this reaction, but also to determine the role of the TiO<sub>2</sub> properties on their catalytic performance. Propene, that has been selected as a substance representative of VOCs (Volatile Organic Compounds), is present in vehicle emissions, in many industrial effluents, such as those of petrochemical plants, foundry operations and others [1,2], and it is also an important component of tobacco smoke [3,4]. The test is carried out at low propene concentration because this is usually the case of VOCs in gas effluents and the implementation of efficient removal techniques is difficult and costly in these conditions [5].

## 4.2 Experimental

### 4.2.1 Preparation of TiO<sub>2</sub> photocatalysts

TiO<sub>2</sub> was prepared by hydrothermal synthesis using a procedure adapted from the sol-gel method described by Wang et al. [6]. In a typical synthesis, 4 ml TTIP and 20 ml ethanol were stirred magnetically at room temperature for 1 h and, in an ultrasound bath for 30 minutes. Then, a mixture of HCl solution (4 ml of 0.5, 0.8, 1, 3, 5, 7 or 12 M concentration) and ethanol (10 ml) was added dropwise. The mixture was continuously stirred for 1h, and then it was transferred to a 50 ml Teflon-lined stainless steel autoclave, which was heated in an oven at 180 °C for 12 h and then cooled down to room temperature. Afterwards, the solid was filtered, dried at 100 °C for 12 h and, finally, heat treated in air in a muffle at 5 °C/min up to 350 °C, for 2 h. Scheme 4.1 shows the steps of the process described above.



Scheme 4.1. Synthesis and nomenclature for TiO<sub>2</sub> photocatalysts prepared with HCl solutions of different concentrations by hydrothermal method.

The prepared photocatalysts have been named as TiO<sub>2</sub>-XM, where x refers to the molar concentration of the hydrochloric acid solution used ([HCl]). The code HT used in previous chapter was removed because in this study all samples were synthesized by the hydrothermal method.

### 4.2.2 Characterization

All materials have been characterized using the following techniques: adsorption-desorption of N<sub>2</sub> at -196 °C, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, Fourier transform infrared, thermogravimetry analysis and UV-visible spectroscopy. The description of the experimental conditions and procedures used in each case as well as the data that can be obtained from each technique have been detailed in Chapter 2.

### 4.2.3 Photocatalytic activity

The experimental device used for the photocatalytic oxidation of propene consists of a vertical quartz reactor and an ultraviolet (UV) lamp located parallel to the reactor (Chapter 2). Although the detailed experimental procedure can be found in Chapter 2, a brief summary is included below. In each experiment 0.11 g of photocatalyst were placed in the reactor, after purging with He, a propene stream of 100 ppmv in air (30 or 60 ml/min) was passed through the reactor. Once the propene concentration is stable, the UV lamp is switched on and kept working until a stationary propene signal is achieved. The outlet gases were analyzed by mass spectrometry.

## 4.3 Results

### 4.3.1 Textural properties

Figure 4.1 shows the N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of the seven TiO<sub>2</sub> samples synthesized using HCl solutions of different concentration. It can be observed that all samples are mesoporous, with type IV adsorption isotherms according to the IUPAC classification [7], but with some significant differences in their porosity.

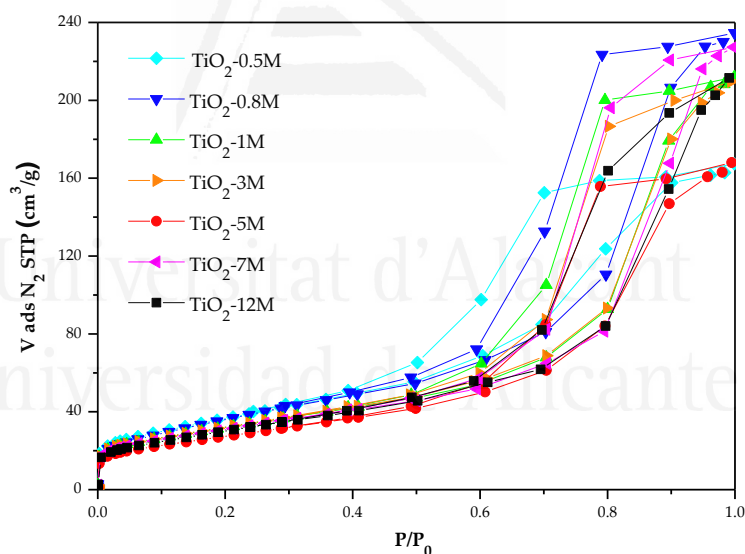


Figure 4.1. N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms at -196 °C of the prepared TiO<sub>2</sub> samples.

Table 4.1 summarizes the textural properties of the synthesized TiO<sub>2</sub> samples and of the P25 reference titania. It can be observed that the prepared TiO<sub>2</sub> samples have larger surface areas and pore volumes than P25, and also that the HCl concentration used in the synthesis has a noticeable effect on their textural properties. In general, the surface area decreases as the concentration of the HCl increases. There are clear differences in surface areas and total pore volumes between samples, but the variation of these two parameters is not linked in the same way in all cases. Thus, samples TiO<sub>2</sub>-0.5M and TiO<sub>2</sub>-0.8M have almost the same surface areas, but they differ in their total pore volumes (entries 1 and 2); samples TiO<sub>2</sub>-1M, and TiO<sub>2</sub>-3M (entries 3 and 4), and also samples TiO<sub>2</sub>-7M and TiO<sub>2</sub>-12M (entries 6 and 7),



have similar surface areas and similar pore volumes, while samples TiO<sub>2</sub>-0.8M and TiO<sub>2</sub>-7M (entries 2 and 6) have different surface areas and similar pore volumes.

The surface areas and pore volumes shown in Table 4.1 are three to four times larger than those of other reported TiO<sub>2</sub> materials also prepared by hydrothermal synthesis using HCl [8,9], with the added advantage of eluding the use of n-hexane as solvent [8], or by a two-step-procedure [9]. Other studies have reported similar [10,11] or even larger surface areas [12,13]. However, the methods used are more complex and they are based on: i) the use of two-step synthesis [11], ii) the use of surfactants, and iii) the need of additional steps after the synthesis procedure (i.e. addition of NH<sub>4</sub>OH during 48 h after hydrothermal synthesis [13]), iv) the use of long time hydrothermal treatment [10] or v) long treatments previous to the hydrothermal synthesis (aging for 2 days at room temperature) [12], as examples.

Table 4.1. Textural properties for the TiO<sub>2</sub> materials synthesized using HCl solutions of different concentration and for the P25 reference material.

Entry	Sample	[HCl] <sup>a</sup> (M)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g) <sup>b</sup>	V <sub>DR</sub> N <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> /g) <sup>c</sup>	V <sub>mesopore</sub> (cm <sup>3</sup> /g) <sup>d</sup>	V <sub>T</sub> (cm <sup>3</sup> /g) <sup>e</sup>
1	TiO <sub>2</sub> -0.5M	0.05	135	0.05	0.20	0.26
2	TiO <sub>2</sub> -0.8M	0.08	134	0.05	0.29	0.36
3	TiO <sub>2</sub> -1M	0.11	116	0.04	0.25	0.33
4	TiO <sub>2</sub> -3M	0.32	117	0.04	0.25	0.32
5	TiO <sub>2</sub> -5M	0.53	100	0.04	0.20	0.26
6	TiO <sub>2</sub> -7M	0.74	113	0.04	0.28	0.35
7	TiO <sub>2</sub> -12M	1.27	110	0.04	0.26	0.32
8	P25	--	55	0.02	0.07	0.18

<sup>a</sup> HCl concentration in the synthesis solution as a result of the mixture of 4 ml TTIP, 30 ml ethanol and 4 ml HCl of the concentration indicated in the samples' nomenclature.

<sup>b</sup> S<sub>BET</sub> is the BET surface area calculated from N<sub>2</sub> adsorption (-196 °C) data.

<sup>c</sup> V<sub>DR</sub> is the micropore volume calculated by applying the Dubinin-Radushkevich equation to the N<sub>2</sub> isotherm at -196 °C.

<sup>d</sup> V<sub>mesopore</sub> is the mesopore volume calculated by the difference of the amount of nitrogen adsorbed at P/P<sub>0</sub>= 0.9 and P/P<sub>0</sub>=0.2.

<sup>e</sup> V<sub>T</sub> is the total pore volume determined from the amount of nitrogen adsorbed at P/P<sub>0</sub> =0.99 in the N<sub>2</sub> isotherm at -196 °C.

In a number of works, porosity characterization of the synthesized TiO<sub>2</sub> is not presented. This is the case, for example, of the following three: i) the one authored by Dai et al., in which titania has been prepared by a two-step HCl-assisted hydrothermal process based on cetyl trimethylammonium bromide [14], ii) the work reported by Wu et al. using titanium n-butoxide as Ti precursor for the hydrothermal synthesis (a method similar to the one used in this study) [15] and, iii) the study in which TiO<sub>2</sub> was prepared by the microemulsion method also presented by Wu [16].

### 4.3.2 XRD analysis

Figure 4.2 shows the XRD patterns obtained for the synthesized TiO<sub>2</sub> samples. The characteristic peaks of anatase appear at 2θ values of 25.3° (101), 37.8° (004), 48.0° (200),

54.5° (105), 55° (211), 62.7° (204), 70.4° (116) and 74.5° (220), those of brookite appear at 2 $\theta$  values 25.3° (120), 25.7° (111) and 30.8° (121), whereas the peaks located at 27.5° (110), 36.1° (101) and 54.4° (211) correspond to rutile [17,18]. It must be mentioned that the main diffraction peak of anatase (101) overlaps with the (120) and (111) peaks of brookite [19].

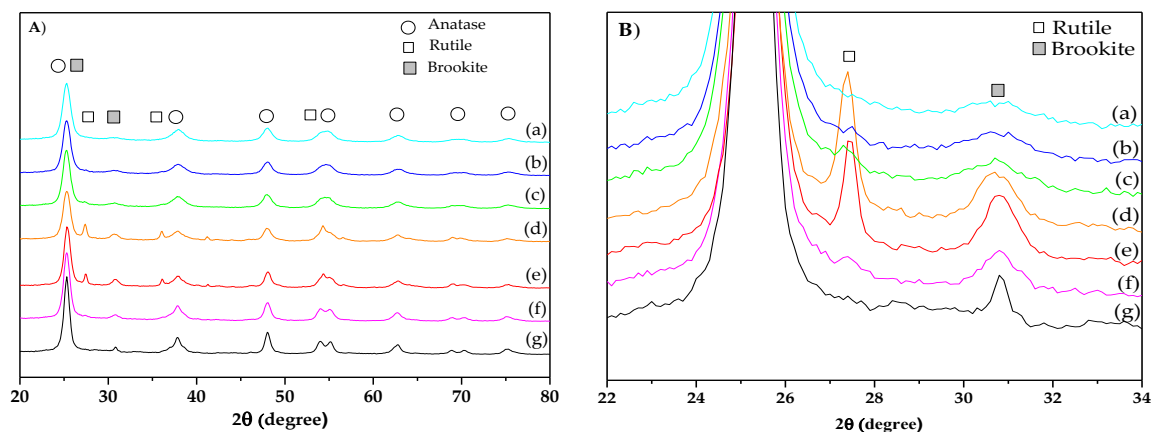


Figure 4.2. A) XRD patterns of TiO<sub>2</sub> samples prepared using HCl solutions of different concentration: (a) TiO<sub>2</sub>-0.5M, (b) TiO<sub>2</sub>-0.8M, (c) TiO<sub>2</sub>-1M, (d) TiO<sub>2</sub>-3M, (e) TiO<sub>2</sub>-5M, (f) TiO<sub>2</sub>-7M and (g) TiO<sub>2</sub>-12M. B) Amplified 22-34° 2 $\theta$  range of Figure 4.2A.

Taking into account this information, data of Figure 4.2 show that samples TiO<sub>2</sub>-0.5M and TiO<sub>2</sub>-12M contain anatase and brookite, whereas samples TiO<sub>2</sub>-0.8M, TiO<sub>2</sub>-1M, TiO<sub>2</sub>-3M, TiO<sub>2</sub>-5M and TiO<sub>2</sub>-7M contain anatase, brookite and rutile in different proportions. That is, the three TiO<sub>2</sub> crystalline phases are present in most samples, and rutile is only absent in those prepared with the lowest and highest HCl concentrations.

The phase composition (in wt.%) of crystalline TiO<sub>2</sub> was calculated as explained in the Appendix of Chapter 2. The weight fractions of anatase, brookite and rutile ( $W_A$ ,  $W_B$  and  $W_R$ ) in crystalline TiO<sub>2</sub> are presented in Table 4.2, where it can be observed that the concentration of the HCl used in the TiO<sub>2</sub> synthesis has an important influence on the phase composition of the prepared samples.

Table 4.2. Weight fractions of anatase, brookite and rutile in the crystalline phase of TiO<sub>2</sub> samples and average crystallite sizes.

Sample	Weight fraction			Average crystallite size (nm)		
	$W_A$ (%)	$W_B$ (%)	$W_R$ (%)	A	B	R
TiO <sub>2</sub> -0.5M	86	14	--	8	5	--
TiO <sub>2</sub> -0.8M	80	18	1	8	6	17
TiO <sub>2</sub> -1M	78	20	2	9	6	17
TiO <sub>2</sub> -3M	61	28	12	9	8	20
TiO <sub>2</sub> -5M	66	27	7	10	9	23
TiO <sub>2</sub> -7M	83	16	1	10	10	24
TiO <sub>2</sub> -12M	88	12	--	11	17	--
P25	84	--	16	22	--	28

A=Anatase, B=Brookite and R=Rutile.

Average crystal size, calculated from FWHM values of peaks at  $2\theta$  values of 25.3, 27.5 and 30.8 ° for anatase, rutile and brookite, respectively, applying the Scherrer equation (Chapter 2), has been also included in Table 4.2. It can be observed that the crystal size increases with the concentration of the HCl used in the synthesis.

The percentages of crystalline ( $W_{\text{Cryst}}$ ) and amorphous ( $W_{\text{Am}}$ ) titania were determined following the method proposed in this work and explained in the Appendix of Chapter 2. The calculated parameters are presented in Table 4.3, where the data obtained for the reference P25 titania have also been included. Note that the amorphous phase determined for P25 by this method is similar to the values reported in the literature [20–23].

Table 4.3. Crystalline and amorphous contributions in the TiO<sub>2</sub> samples determined from XRD patterns by the method explained in the appendix of Chapter 2.

Sample	Crystalline contribution			Amorphous Contribution (%)
	A cryst (%)	B cryst (%)	R cryst (%)	
TiO <sub>2</sub> -0.5M	69	11	--	20
TiO <sub>2</sub> -0.8M	60	16	1	23
TiO <sub>2</sub> -1M	62	17	2	19
TiO <sub>2</sub> -3M	45	23	11	21
TiO <sub>2</sub> -5M	50	23	6	21
TiO <sub>2</sub> -7M	64	14	1	21
TiO <sub>2</sub> -12M	66	9	--	25
P25	73	--	14	13

A=Anatase, B=Brookite and R=Rutile.

These samples show a wide distribution of phases: 60-69 % of anatase (A), 9-23 % brookite (B) and 1-11 % rutile (R). A broad variation in the phase composition of titania can be found in the literature. For example, Tian et al [13] reported materials containing anatase and brookite (74 (A)- 26 (B)), that were prepared under basic conditions, whereas Zhao et al. [10] achieved to control the phases distribution from 96(A)-4(B) to 37(A)-63(B) using urea in the synthesis. Regarding materials with three phases, Kaplan et al. [9] reported a phase distribution of 43(A)-33(B)-R(24).

According to data of Table 4.3, the prepared TiO<sub>2</sub> samples show a high crystallinity (~80 %). However, compared with P25, the prepared samples contain a higher percentage of amorphous titania, what is consistent with the higher surface area of these materials (100-135 vs 55 m<sup>2</sup>/g).

The variation of the phase composition with the concentration of the HCl used in the synthesis can be better appreciated in Figure 4.3. This figure shows that the percentage of anatase decreases with the HCl concentration increase up to 3 M, and then it increases for higher [HCl]. In comparison, the percentage of brookite and rutile vary in an opposite way, whereas crystallinity, and hence the amorphous phase content, is similar in all the samples. Thus, as the HCl concentration increases, the phase composition of the samples changes in the following way: A-B→A-B-R→A-B.

This variation in the composition of the crystalline phase with the concentration of the HCl used in the synthesis has some similarities with the results reported by Dai et al. [14]. These authors prepared TiO<sub>2</sub> by a two-step hydrothermal method in which a hexagonal structured nanocrystalline titania (cetyltrimethylammonium bromide) nanoskeleton was further treated with HCl of variable concentration, from 0.1 to 8 M. After treatment with HCl of the lowest and the highest concentration, the samples contained only anatase, while the treatment with HCl of intermediate concentration leads also to the formation of some rutile.

The development of different TiO<sub>2</sub> phases seems to be determined by the mechanisms of *in situ* transformation and dissolution and recrystallization that prevail at different HCl concentrations [14].

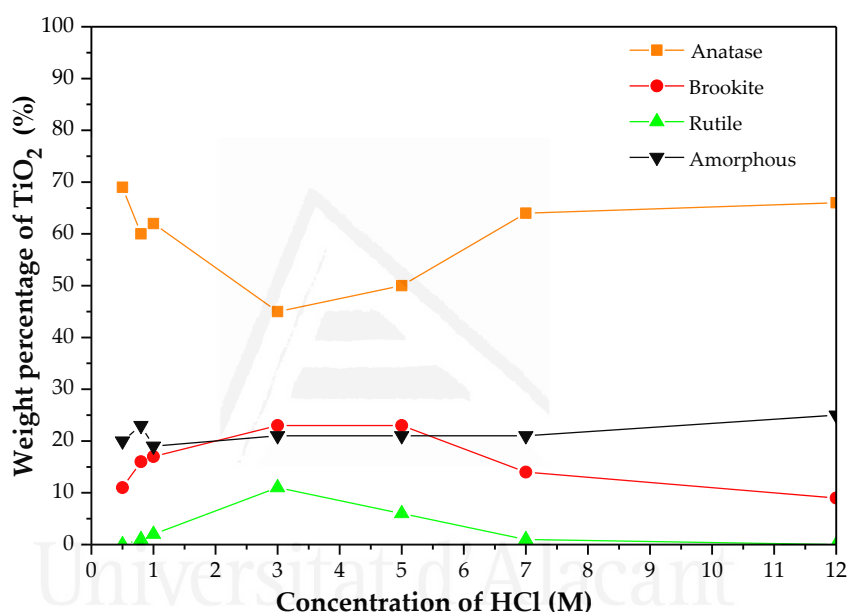


Figure 4.3. Weight percentage of crystalline (anatase, brookite and rutile) and amorphous phases in the TiO<sub>2</sub> samples as a function of HCl concentration used in the synthesis.

Brookite, not commonly present in TiO<sub>2</sub>, is likely formed by anatase transformation, a process with a relatively low activation energy (11.9 kJ/mol), what implies that it proceeds at low temperature [19]. Temperature conditions of the present work (180 °C for the hydrothermal synthesis, and 350 °C for the heat treatment) seem to favour the development of brookite and to hinder the extensive transformation of anatase and brookite to rutile. Furthermore, as reported in the literature, the interface B-A provides potential nucleation sites for the A→R transition [24]. Therefore, samples with higher brookite content are prone to suffer the A-R transition, in agreement with the results presented in Table 4.3.

The influence of the HCl concentration in the TiO<sub>2</sub> synthesis is reported in a limited number of references [9,14,16,25]. However, because of the important differences in the experimental conditions used, it is often difficult to compare results. In any case, it can be concluded that the concentration of the hydrochloric acid plays an important role in the development of the crystalline structure of TiO<sub>2</sub>, but the samples' properties noticeably differ depending on the synthesis method and the experimental conditions selected.

### 4.3.3 Scanning electron microscopy characterization

SEM images (Figure 4.4) show that all the samples, with the exception of TiO<sub>2</sub>-12M, present an irregular morphology. The grains of sample TiO<sub>2</sub>-12M have spherical shape, and this seems to indicate that a minimum HCl concentration is required for the development of such a morphology [8,26].

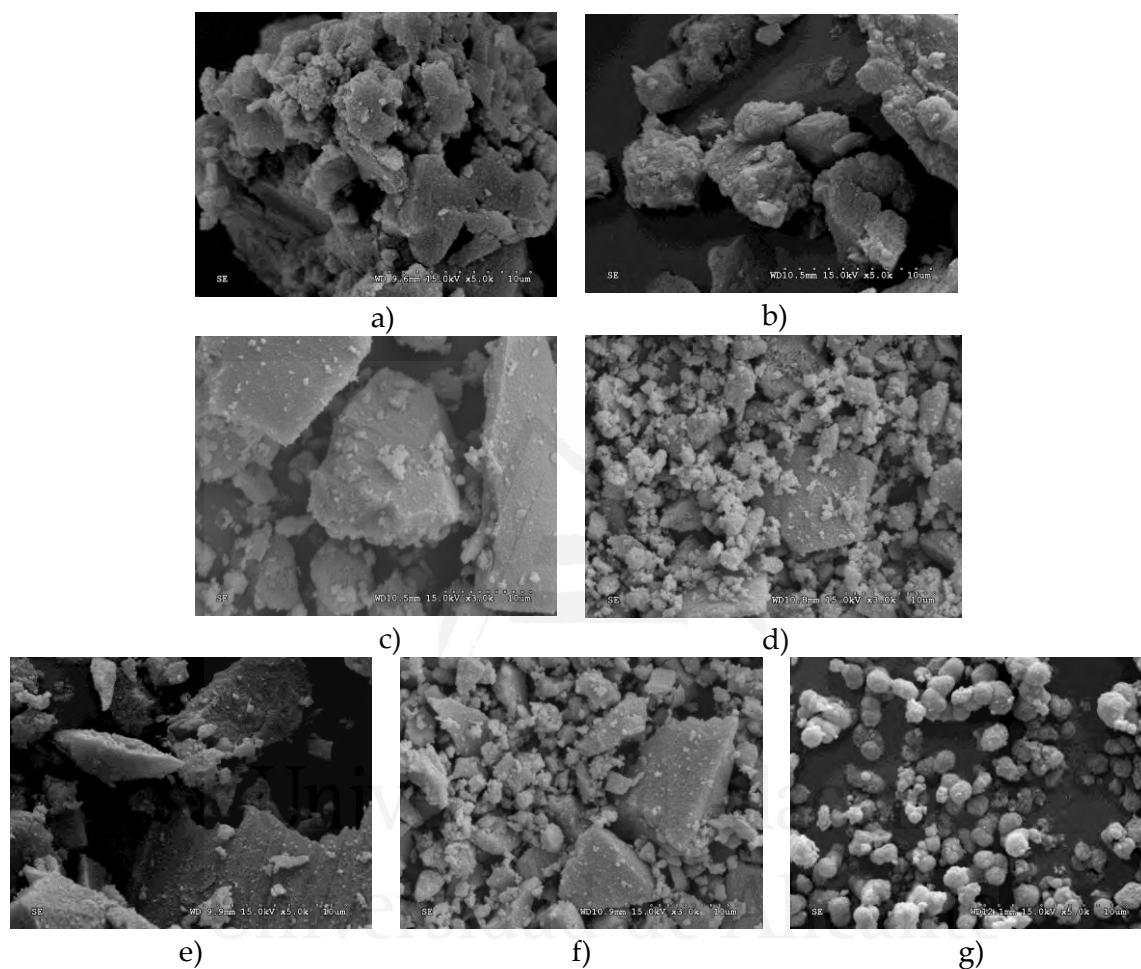


Figure 4.4. SEM images (with scale of 10  $\mu\text{m}$ ) of samples: a) TiO<sub>2</sub>-0.5M, b) TiO<sub>2</sub>-0.8M, c) TiO<sub>2</sub>-1M, d) TiO<sub>2</sub>-3M, e) TiO<sub>2</sub>-5M, f) TiO<sub>2</sub>-7M and g) TiO<sub>2</sub>-12M.

### 4.3.4 Surface chemistry characterization

The TiO<sub>2</sub> surface chemistry has been scarcely investigated, probably because of the difficulty in the characterization and quantification of surface species. In this work, we have approached such a study by FTIR and TG.

The obtained FTIR spectra (Figure 4.5) show the following main patterns:

- i) The broad band at about 3350-3450  $\text{cm}^{-1}$  is attributed to the O-H stretching of water physisorbed on the TiO<sub>2</sub> surfaces and hydrogen-bonded hydroxyl groups [27].
- ii) Bands at 3600-3700  $\text{cm}^{-1}$  are assigned to OH groups bound to single Ti atoms [28]; peaks at 3693 and 3632  $\text{cm}^{-1}$  correspond to the stretching modes of free -OH

groups on anatase Ti<sup>4+</sup>, while the band at 3665 cm<sup>-1</sup> can be assigned to bridging hydroxyls [28,29]. There is no evidence of bands due to Ti<sup>3+</sup>-OH bonds (that would have appeared at 3617 cm<sup>-1</sup>) [30].

- iii) The band near 2300 cm<sup>-1</sup> is due to bidentate carbonate and bicarbonate species [31].
- iv) The band at 1637 cm<sup>-1</sup> corresponds to the O-H bending modes of water molecules [27].
- v) The strong absorption observed below 850 cm<sup>-1</sup> is attributed to lattice vibrations of TiO<sub>2</sub> [27].

Comparison between FTIR data of the different samples shows that the band at 1637 cm<sup>-1</sup> (-OH bending modes of water) is similar for all of them, and no significant differences between samples are observed in the 3600-3700 cm<sup>-1</sup> region. However, the band at about 3350-3450 cm<sup>-1</sup> (physisorbed water molecules) is more intense in the TiO<sub>2</sub>-XM samples than in P25. We can postulate that this difference arises from the larger surface areas of the TiO<sub>2</sub> prepared samples, which leads to larger content of physisorbed water molecules.

The IR band due to the TiO<sub>2</sub> lattice vibrations (at 850 cm<sup>-1</sup>) is similar for TiO<sub>2</sub>-0.5M, TiO<sub>2</sub>-0.8M, TiO<sub>2</sub>-1M and TiO<sub>2</sub>-7M samples. It is less intense for TiO<sub>2</sub>-3M, likely due to its higher rutile content, and it is noticeably more intense for TiO<sub>2</sub>-12M, what could be related to its different morphology and larger crystal size.

The presence of COO<sup>-</sup> species (band near 2300 cm<sup>-1</sup>) has only been observed in sample TiO<sub>2</sub>-12M, and such a species could be the result of the reaction of HCl with unreacted organic fragments of the TTIP precursor or/and ethanol. The presence of such carbonate groups has been previously reported and attributed to the interaction of Ti-O bonds with organic molecules present in the reaction medium [32].

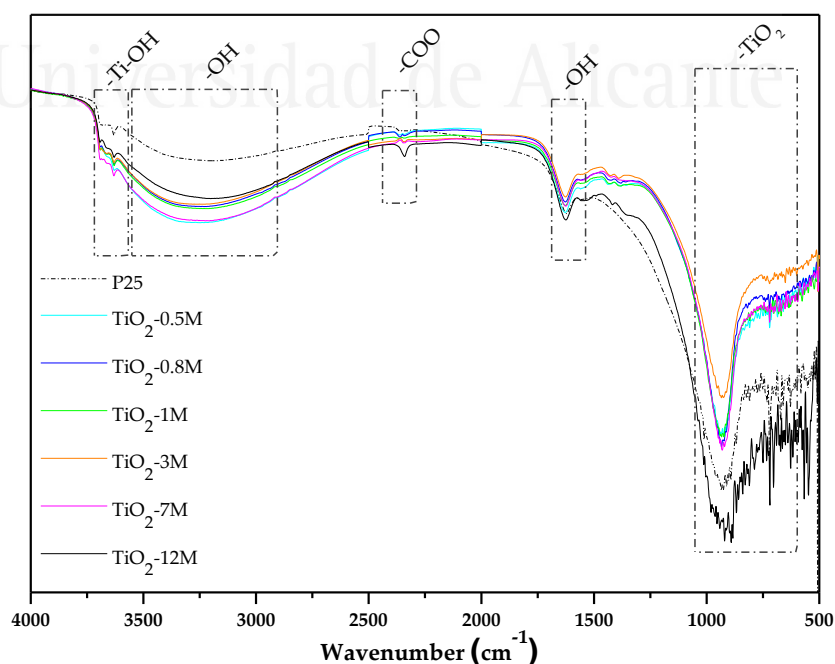


Figure 4.5. FTIR spectra of TiO<sub>2</sub> samples prepared with HCl solutions of different concentration and of P25 reference material.

Although FTIR spectroscopy gives useful information about the surface chemistry of these materials, a more quantitative approach is necessary to better compare the different samples. For this reason, we have also carried out a TG characterization based on the method reported by Di Paola et al. [21], by which the weight loss in several temperature intervals is assigned to the removal of different surface species: i) 30-120 °C → physically adsorbed water (humidity), ii) 120-300 °C → weakly bonded OH groups and iii) 300-600 °C → strongly bonded OH groups [21].

Table 4.4 compiles the obtained results. It can be observed that, in general, the samples prepared with the lower concentration HCl solutions show the higher humidity and amount of OH groups, in all cases higher than in P25.

Table 4.4. Humidity, OH type-groups content (in weight percentages) determined from TG measurements, and density of hydroxyl groups ( $\text{OH}_T/\text{S}_{\text{BET}}$ ).

Sample	Humidity <sup>a</sup> (%)	$\text{OH}_{\text{weak}}$ <sup>b</sup> (%)	$\text{OH}_{\text{strong}}$ <sup>c</sup> (%)	$\text{OH}_{\text{total}}$ <sup>d</sup> (%)	$\text{OH}_T$ density $\times 10^{-18}$ <sup>e</sup> (OH groups/m <sup>2</sup> )
TiO <sub>2</sub> -0.5M	1.40	1.48	0.88	2.36	6.19
TiO <sub>2</sub> -0.8M	1.26	1.40	0.97	2.37	6.27
TiO <sub>2</sub> -1M	1.27	1.34	0.72	2.06	6.29
TiO <sub>2</sub> -3M	1.27	1.23	0.69	1.92	5.81
TiO <sub>2</sub> -7M	0.94	1.10	0.67	1.77	5.55
TiO <sub>2</sub> -12M	1.03	1.12	0.76	1.88	6.05
P25	0.61	0.76	0.51	1.11	10.21

<sup>a</sup> Determined by the weight loss in the interval 30-120 °C.

<sup>b</sup> Determined by the weight loss in the interval 120-300 °C.

<sup>c</sup> Determined by the weight loss in the interval 300-600 °C.

<sup>d</sup> Sum of  $\text{OH}_{\text{weak}}$  and  $\text{OH}_{\text{strong}}$

<sup>e</sup> OH total as amount of OH groups divided by surface area.

Analysis of the relationship between  $\text{OH}_T$  and the specific surface area ( $\text{S}_{\text{BET}}$ ) shows a good linearity between both parameters (Figure 4.6); that is, the larger the surface area, the larger the total content of OH groups, in agreement with the literature [21,33]. In spite of this, there are some differences in the surface density of total surface hydroxyl groups (calculated as number of OH groups per gram divided by  $\text{S}_{\text{BET}}$  (Table 4.1) and included in Table 4.4). The samples with higher OH density are those prepared with less concentrated HCl.

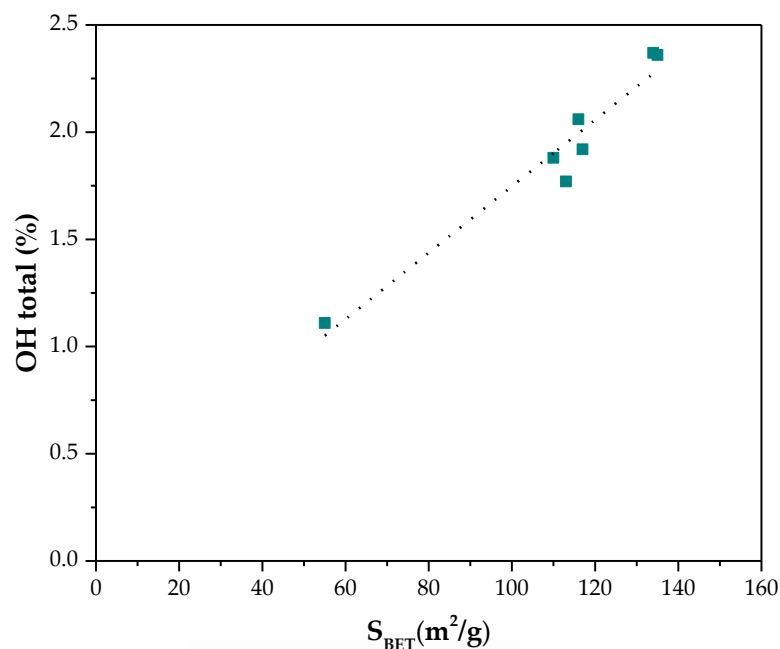


Figure 4.6. Total amount of OH groups versus surface area for all TiO<sub>2</sub>-XM photocatalysts.

#### 4.3.5 UV-vis analysis of TiO<sub>2</sub>

The main problem for the experimental calculation of  $E_g$  from optical spectroscopy is based on the adequate selection of the method used for it, considering the possible electronic transitions, which depend on the crystalline phases present in the semiconductor. As indicated in Chapter 2 some authors have reported that TiO<sub>2</sub> has a direct forbidden gap, which is also degenerated with an indirect allowed transition [87], whereas other authors have reported direct allowed transitions [72]. Taking this into account, in this work, the band gap energy,  $E_g$ , has been calculated by the absorbance method, but also by plotting  $(F(R)h\nu)^{1/2}$  vs  $h\nu$  (indirect method) and  $(F(R)h\nu)^2$  vs  $h\nu$  (direct method) [72].

The calculated  $E_g$  values are presented in Table 4.5, where weight fractions of anatase, brookite and rutile in the crystalline fraction of TiO<sub>2</sub> (Table 4.2) have also been included. These data show that the  $E_g$  values determined for the indirect method are in good agreement with those obtained from the absorbance method, while higher  $E_g$  values have been obtained when the direct method is used. Since the samples show a mixture of TiO<sub>2</sub> phases, it is difficult to establish the actual electron transition and hence, for simplicity, and considering the good agreement between the tendencies from the three methods, the  $E_g$  values obtained from the absorbance method have been used in the discussion.

Data of Table 4.5 show that there are significant differences in the  $E_g$  values of the prepared samples. As expected, the phase composition strongly affects the band gap, and the obtained data show that the  $E_g$  values seem to be directly related with the proportion of anatase in crystalline TiO<sub>2</sub>.



Table 4.5. Energy band gap ( $E_g$ ) values obtained from different methods for the prepared  $TiO_2$  samples and for P25 and crystalline phase composition for these samples.

Sample	$E_g$ (eV) <sup>1</sup>	$E_g$ (eV) <sup>2</sup>	$E_g$ (eV) <sup>3</sup>	A-B-R (%)
TiO <sub>2</sub> -0.5M	3.06	3.01	3.21	86-14-0
TiO <sub>2</sub> -0.8M	2.95	3.04	3.26	80-18-1
TiO <sub>2</sub> -1M	2.95	3.03	3.22	78-20-2
TiO <sub>2</sub> -3M	2.72	2.87	3.18	61-28-12
TiO <sub>2</sub> -5M	2.85	2.89	2.98	66-27-7
TiO <sub>2</sub> -7M	2.99	3.02	3.21	83-16-1
TiO <sub>2</sub> -12M	3.15	3.14	3.24	88-12-0
P25	2.95	2.96	3.20	84-0-16

<sup>1</sup>absorbance

<sup>2</sup>indirect allowed transitions  $(\alpha h\nu)^{1/2}$

<sup>3</sup>direct allowed transitions  $(\alpha h\nu)^2$

<sup>4</sup>Anatase-Brookite-Rutile (%) calculated in Table 4.2.

### 4.3.6 Photocatalytic activity

Figure 4.6a shows values of propene conversion obtained with the two flow-rates tested. These results indicate that all the prepared photocatalysts are active, being five of them even more active than the reference P25. Besides, the same tendency is found with the two gas flow-rates, what can be considered as proof of the reproducible behavior of these catalysts as it was commented in a previous chapter.

According to Figure 4.6a, the activity order of the investigated photocatalysts is the following:  $TiO_2$ -0.8M  $\approx$   $TiO_2$ -0.5M >  $TiO_2$ -12M >  $TiO_2$ -1M >  $TiO_2$ -7M > P25 >  $TiO_2$ -5M >  $TiO_2$ -3M

In order to study the relationship between the photocatalysts' properties and their catalytic activity, propene conversion, BET surface area, pore volume and anatase content of each sample have been plotted in Figure 4.6b. A relatively good correlation between the plotted parameters can be observed. However, it must be pointed out that it is extremely difficult to analyse the influence of a particular property of the  $TiO_2$  samples in the catalytic performance because some parameters are closely linked and some of them have opposite effects. For example, the OH content is directly related with the surface area and with the crystalline structure, as mentioned before and as reported in the literature [21,33,34]; but, on the other hand, surface area, total crystallinity and crystal size are related in a complex, almost inverse, way.

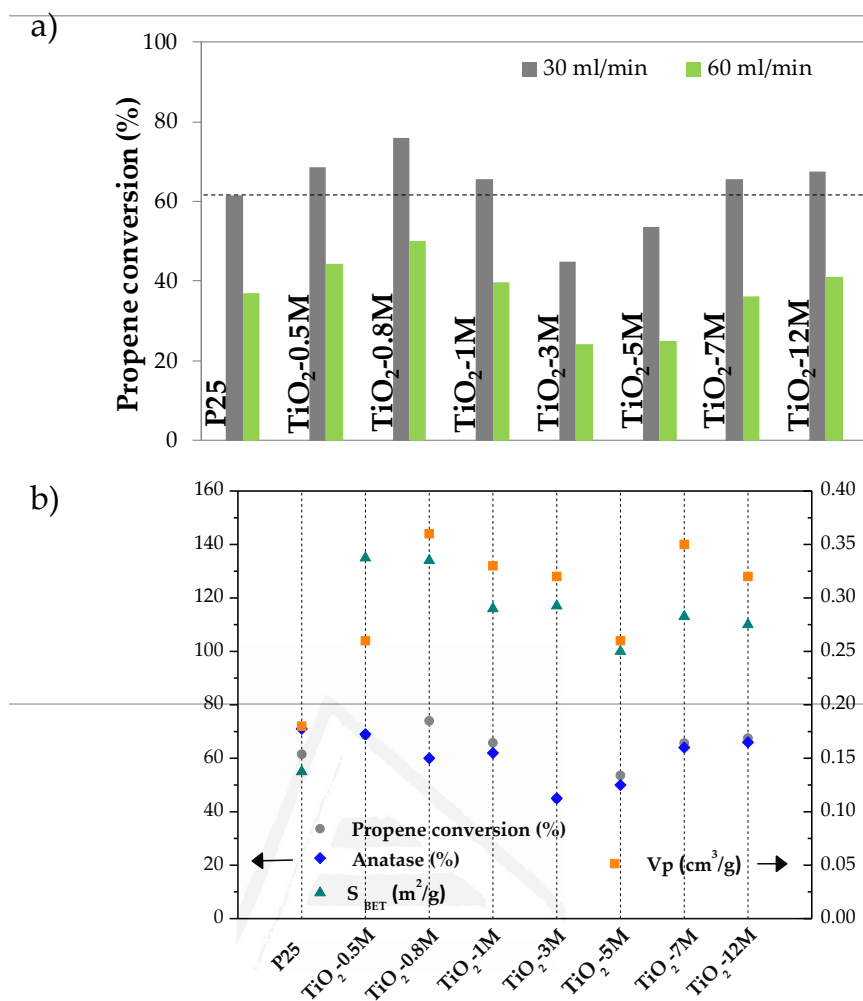


Figure 4.6. a) Propene conversion (at 30 and 60 ml/min) and b) relationship between BET surface area, total pore volume and propene conversion (at 30 ml/min) for the investigated photocatalysts.

A tentative interpretation of the tendencies observed in Figure 4.6b is presented next. Samples prepared with 0.8 and 0.5 M HCl show the highest activities, very similar for the two of them. Their superior performance in comparison to the other materials can be explained considering that they contain a large amount of anatase and the highest surface areas. The slightly higher activity of sample TiO<sub>2</sub>-0.8M, despite its lower anatase content, can be attributed to its higher pore volume (see Figure 4.6b).

Following the mentioned trend, sample TiO<sub>2</sub>-1M is less active than TiO<sub>2</sub>-0.8M, in agreement with its lower surface area (and less OH groups content) and pore volume. Although the textural parameters of sample TiO<sub>2</sub>-3M are similar to those of TiO<sub>2</sub>-1M, the first one is clearly less active and this is probably due to its lower anatase content.

As mentioned before, TiO<sub>2</sub>-3M and TiO<sub>2</sub>-5M show the lowest photocatalytic activity. In comparison with the rest of samples, they have the lowest anatase content and the highest amount of rutile and brookite.

Sample TiO<sub>2</sub>-5M is slightly more active than TiO<sub>2</sub>-3M and, thus, it can be assumed that its higher anatase content compensates its poorer textural properties. However, it is

noteworthy that although TiO<sub>2</sub>-3M and TiO<sub>2</sub>-5M present larger surface area than P25, they are less active than this reference photocatalyst. This can be due to other differences between samples. Note that preparation conditions of P25 are very different from those used in the present study. It is produced using TiCl<sub>4</sub>, which is oxidized in gaseous phase at high temperature (985-1200 °C) in a H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> flame (flame synthesis) [35–37]. This high temperature might be responsible of the large differences between P25 and the samples prepared in the present study.

In the case of samples TiO<sub>2</sub>-7M and TiO<sub>2</sub>-12M, the balance of properties (higher surface area and pore volume of TiO<sub>2</sub>-7M and higher anatase content in TiO<sub>2</sub>-12M) leads to a slightly higher activity for sample TiO<sub>2</sub>-12M. It can be mentioned that sample TiO<sub>2</sub>-12M has spherical morphology and contains COO<sup>-</sup> surface species, but we are not aware about the effect of these characteristics in photoactivity yet.

In summary, the obtained results show that the textural properties of TiO<sub>2</sub> play a relevant role in its catalytic activity. In particular, the specific surface area is a very important parameter because it determines the exposed semiconductor surface and the amount of OH surface groups. The amount of anatase is, as well, a key parameter in the activity of TiO<sub>2</sub> for propene oxidation. This result is in agreement with reported information that assures that the charge carrier recombination rate is lower in anatase than in other crystalline phases [38–40]. Anatase is regarded as an indirect semiconductor with phonon assisted electron-hole recombination, what leads to longer life charge carriers [40].

Finally, and taking into account all these results, it can be stated that the activity does not depend separately on any of these parameters, but it is maximized by a convenient combination of them.

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## 4.4 Conclusions

TiO<sub>2</sub> photocatalysts have been prepared by a one-step simple hydrothermal method. The synthesis is performed in mild conditions (low temperature and time), using HCl of variable concentration as hydrolysis media and avoiding surfactants. The prepared materials have noticeably higher porosity and surface area (100-135 m<sup>2</sup>/g) than similar materials prepared by solvothermal method, and also than the commercial P25. In general, the surface area of the samples decreases as the concentration of the used HCl increases. Most of the prepared photocatalysts contain anatase, brookite and rutile, in a proportion influenced, as well, by the HCl concentration. The detailed characterization of the crystalline phases has allowed to calculate the amount of each phase and, thus, the crystallinity degree (which is quite high, about 80 %) by a methodology proposed in this work.

The surface chemistry has been well characterized; FTIR has revealed some differences between the surface chemistry of the samples, and the amount of surface hydroxyl groups has been determined by TG. The samples with higher surface OH densities are those prepared with less concentrated HCl.

Most of the TiO<sub>2</sub> materials prepared are more active for propene oxidation than the well-known P25 commercial photocatalyst, underlying the interest of the prepared anatase-brookite and anatase-rutile-brookite photocatalysts. A relatively good correlation between propene conversion, BET surface area, pore volume and anatase content has been found. The samples prepared with the less concentrated HCl solutions (TiO<sub>2</sub>-0.5M and TiO<sub>2</sub>-0.8M) show the best photocatalytic performance in this particular application. This means that by selecting the appropriate HCl concentration for the TiO<sub>2</sub> synthesis in the hydrothermal method reported in this work, a suitable combination of properties can be achieved.

Universidad de Alicante

## 4.5 References

- [1] M. Ousmane, L.F. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, A.M. Venezia, G. Deganello, L. Retailleau, A. Boreave, A. Giroir-Fendler, Supported Au catalysts for low-temperature abatement of propene and toluene, as model VOCs: Support effect, *Appl. Catal. B Environ.* 101 (2011) 629–637.
- [2] N. Bouazza, M. Ouzzine, M.A. Lillo-Ródenas, D. Eder, A. Linares-Solano, TiO<sub>2</sub> nanotubes and CNT–TiO<sub>2</sub> hybrid materials for the photocatalytic oxidation of propene at low concentration, *Appl. Catal. B Environ.* 92 (2009) 377–383.
- [3] Z. Bacsik, J. McGregor, J. Mink, FTIR analysis of gaseous compounds in the mainstream smoke of regular and light cigarettes., *Food Chem. Toxicol.* 45 (2007) 266–71.
- [4] F. Mühlberger, T. Streibel, J. Wieser, A. Ulrich, R. Zimmermann, Single photon ionization time-of-flight mass spectrometry with a pulsed electron beam pumped excimer VUV lamp for on-line gas analysis: setup and first results on cigarette smoke and human breath., *Anal. Chem.* 77 (2005) 7408–7414.
- [5] A.K. Ghoshal, S.D. Manjare, Selection of appropriate adsorption technique for recovery of VOCs: an analysis, *J. Loss Prev. Process Ind.* 15 (2002) 413–421.
- [6] S. Wang, L. Ji, B. Wu, Q. Gong, Y. Zhu, J. Liang, Influence of surface treatment on preparing nanosized TiO<sub>2</sub> supported on carbon nanotubes, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 3263–3266.
- [7] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, L.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, Reporting physisorption data for gas/soils systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619.
- [8] J. Zhou, B. Song, G. Zhao, G. Han, Effects of acid on the microstructures and properties of three-dimensional TiO<sub>2</sub> hierarchical structures by solvothermal method., *Nanoscale Res. Lett.* 7 (2012) 217.
- [9] R. Kaplan, B. Stjan E. Erjavec, G. Dražić, J. Grdadolnik, A. Pintar, Simple synthesis of anatase/rutile/brookite TiO<sub>2</sub> nanocomposite with superior mineralization potential for photocatalytic degradation of water pollutants, *Appl. Catal. B Environ.* 181 (2016) 465–474.
- [10] H. Zhao, L. Liu, J. Andino, Y. Li, Bicrystalline TiO<sub>2</sub> with controllable anatase–brookite phase content for enhanced CO<sub>2</sub> photoreduction to fuels, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 8209–8216.
- [11] M. Krivec, R.A. Segundo, J.L. Faria, A.M.T. Silva, G. Dražić, Low-temperature synthesis and characterization of rutile nanoparticles with amorphous surface layer for photocatalytic degradation of caffeine, *Appl. Catal. B Environ.* 140–141 (2013) 9–15.
- [12] M.C. Hidalgo, M. Aguilar, M. Maicu, J.A. Navío, G. Colón, Hydrothermal

- preparation of highly photoactive TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Catal. Today*. 129 (2007) 50–58.
- [13] G. Tian, H. Fu, L. Jing, C. Tian, Synthesis and photocatalytic activity of stable nanocrystalline TiO<sub>2</sub> with high crystallinity and large surface area, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 1122–1130.
- [14] S. Dai, Y. Wu, T. Sakai, Z. Du, H. Sakai, M. Abe, Preparation of highly crystalline TiO<sub>2</sub> nanostructures by acid-assisted hydrothermal treatment of hexagonal-structured nanocrystalline titania/cetyltrimethylammonium bromide nanoskeleton, *Nanoscale Res. Lett.* 5 (2010) 1829–1835.
- [15] M. Wu, G. Lin, D. Chen, G. Wang, D. He, S. Feng, R. Xu, Sol-hydrothermal synthesis and hydrothermally structural evolution of nanocrystal titanium dioxide, *Chem. Mater.* (2002) 1974–1980.
- [16] M. Wu, J. Long, A. Huang, Y. Luo, S. Feng, R. Xu, Microemulsion-mediated hydrothermal synthesis and characterization of nanosize rutile and anatase particles, *Langmuir*. 15 (1999) 8822–8825.
- [17] T. Aguilar, J. Navas, R. Alcántara, C. Fernández-Lorenzo, J.J. Gallardo, G. Blanco, J. Martín-Calleja, A route for the synthesis of Cu-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles with a very low band gap, *Chem. Phys. Lett.* 571 (2013) 49–53.
- [18] Y.M. Shul'ga, D. V. Matyushenko, E.N. Kabachkov, A.M. Kolesnikova, E.N. Kurkin, I.A. Domashnev, S.B. Brichkin, Correlation between the Eg(1) oscillation frequency and half-width of the (101) peak in the X-ray diffraction pattern of TiO<sub>2</sub> anatase nanoparticles, *Tech. Phys.* 55 (2010) 141–143.
- [19] H. Zhang, J.F. Banfield, Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. B*. 104 (2000) 3481–3487.
- [20] H. Jensen, K.D. Joensen, J.E. Jørgensen, J.S. Pedersen, E.G. Søgaard, Characterization of nanosized partly crystalline photocatalysts, *J. Nanoparticle Res.* 6 (2004) 519–526.
- [21] A. Di Paola, M. Bellardita, L. Palmisano, Z. Barbieriková, V. Brezová, Influence of crystallinity and OH surface density on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> powders, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 273 (2014) 59–67.
- [22] B. Ohtani, O.O. Prieto-Mahaney, D. Li, R. Abe, What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 216 (2010) 179–182.
- [23] G. Marci, E. García-López, M. Bellardita, F. Parisi, C. Colbeau-Justin, S. Sorgues, L.F. Liotta, L. Palmisano, Keggin heteropolyacid H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> supported on different oxides for catalytic and catalytic photo-assisted propene hydration, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 13329–42.
- [24] Y. Hu, H. Tsai, C. Huang, Effect of brookite phase on the anatase–rutile transition in titania nanoparticles, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 691–696.
- [25] M. Andersson, L. Österlund, S. Ljungstrom, A. Palmqvist, Preparation of nanosize anatase and rutile TiO<sub>2</sub> by hydrothermal treatment of microemulsions and their

- activity for photocatalytic wet oxidation of phenol, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 10674–10679.
- [26] J.G. Li, T. Ishigaki, X. Sun, Anatase, brookite, and rutile nanocrystals via redox reactions under mild hydrothermal conditions: Phase-selective synthesis and physicochemical properties, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 4969–4976.
- [27] M. Janus, B. Tryba, E. Kusiak, T. Tsumura, M. Toyoda, M. Inagaki, A.W. Morawski, TiO<sub>2</sub> Nanoparticles with high photocatalytic activity under visible light, *Catal. Lett.* 128 (2009) 36–39.
- [28] B. Tryba, M. Tygielska, J. Orlikowski, J. Przepiórski, Influence of TiO<sub>2</sub> hydrophilicity on the photocatalytic decomposition of gaseous acetaldehyde in a circulated flow reactor, *React. Kinet. Mech. Catal.* 119 (2016) 349–365.
- [29] M.D. Hernández-Alonso, S. García-Rodríguez, S. Suárez, R. Portela, B. Sánchez, J.M. Coronado, Operando DRIFTS study of the role of hydroxyls groups in trichloroethylene photo-oxidation over titanate and TiO<sub>2</sub> nanostructures, *Catal. Today.* 206 (2013) 32–39.
- [30] R.J. Lobo-Lapidus, B.C. Gates, Probing surface sites of TiO<sub>2</sub>: Reactions with [HRe(CO)<sub>5</sub>] and [CH<sub>3</sub>Re(CO)<sub>5</sub>], *Chem. A Eur. J.* 16 (2010) 11386–11398.
- [31] S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez, J. Livage, Hydrolysis of titanium alkoxides: Modification of the molecular precursor by acetic acid, *J. Non. Cryst. Solids.* 89 (1987) 206–216.
- [32] F. Liu, X. Yan, X. Chen, L. Tian, Q. Xia, X. Chen, Mesoporous TiO<sub>2</sub> nanoparticles terminated with carbonate-like groups: Amorphous/crystalline structure and visible-light photocatalytic activity, *Catal. Today.* 264 (2016) 243–249.
- [33] J.T. Carneiro, T.J. Savenije, J.A. Moulijn, G. Mul, How phase composition influences optoelectronic and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. C.* (2010) 2211–2217.
- [34] O. Pikuda, C. Garlisi, G. Scandura, G. Palmisano, Micro-mesoporous N-doped brookite-rutile TiO<sub>2</sub> as efficient catalysts for water remediation under UV-free visible LED radiation, *J. Catal.* 346 (2017) 109–116.
- [35] H. Jensen, A. Soloviev, Z. Li, E.G. Søgaard, XPS and FTIR investigation of the surface properties of different prepared titania nano-powders, *Appl. Surf. Sci.* 246 (2005) 239–249.
- [36] C.J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol–Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing*, Academic Press, London, 1990.
- [37] A. Mills, S. Le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 108 (1997) 1–35.
- [38] M.S. Nahar, J. Zhang, K. Hasegawa, S. Kagaya, S. Kuroda, Phase transformation of anatase–rutile crystals in doped and undoped TiO<sub>2</sub> particles obtained by the oxidation of polycrystalline sulfide, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 12 (2009) 168–174.

- [39] D.C. Hurum, A.G. Agrios, S.E. Crist, K.A. Gray, T. Rajh, M.C. Thurnauer, Probing reaction mechanisms in mixed phase TiO<sub>2</sub> by EPR, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 150 (2006) 155–163.
- [40] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, J. Yu, New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO<sub>2</sub>, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 20382–20386.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante





## Chapter 5

# TiO<sub>2</sub>-C photocatalysts prepared by HT synthesis using saccharose as precursor. Activity in propene oxidation.

### 5.1 Introduction

In recent years much effort has been directed towards improving TiO<sub>2</sub> photocatalytic efficiency. In previous works it has been observed that in some applications TiO<sub>2</sub>-C hybrid materials present better photocatalytic behavior than pure titania [1–5]. Incorporation of carbon in the photocatalysts' composition can lead to an enhancement of their physical and chemical properties, providing advantages such as the improvement of the electrical conductivity [2], the increase of temperature required for the transformation of anatase to rutile [3], the increase of crystallinity [3], the favoured adsorption of organic compounds [4] or the decrease of the e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> recombination rate [5], among others.

There are few studies in which carbohydrates have been used as carbon precursors for the preparation of TiO<sub>2</sub>-C materials by the hydrothermal method, being the materials prepared mostly applied to photocatalysis in liquid phase [6–10]. Thus, as an example, Matos et al. [10] prepared hybrid TiO<sub>2</sub>-C materials by an *in situ* method using furfural as a carbon source. Their results showed that TiO<sub>2</sub>-C materials were more active than pure titania for the degradation of methylene blue in aqueous phase with visible light. The publications dealing with the application of TiO<sub>2</sub>-C photocatalysts for gas phase reactions are scarce [11,12], and in the particular case of the application for propene oxidation, the subject of this work, we are only aware of publications of our research group. So far, our group has developed hybrid TiO<sub>2</sub>-materials consisting of TiO<sub>2</sub> nanoparticles supported on carbon materials (i.e. activated carbon and carbon nanofibers) prepared by the sol-gel method [13–15]. The TiO<sub>2</sub>-C photocatalysts showed a significantly higher photocatalytic activity for propene oxidation than TiO<sub>2</sub>. This has been justified considering the role of carbon materials in the stabilization of anatase with small crystal size and the favored adsorption of the pollutants to be oxidized.

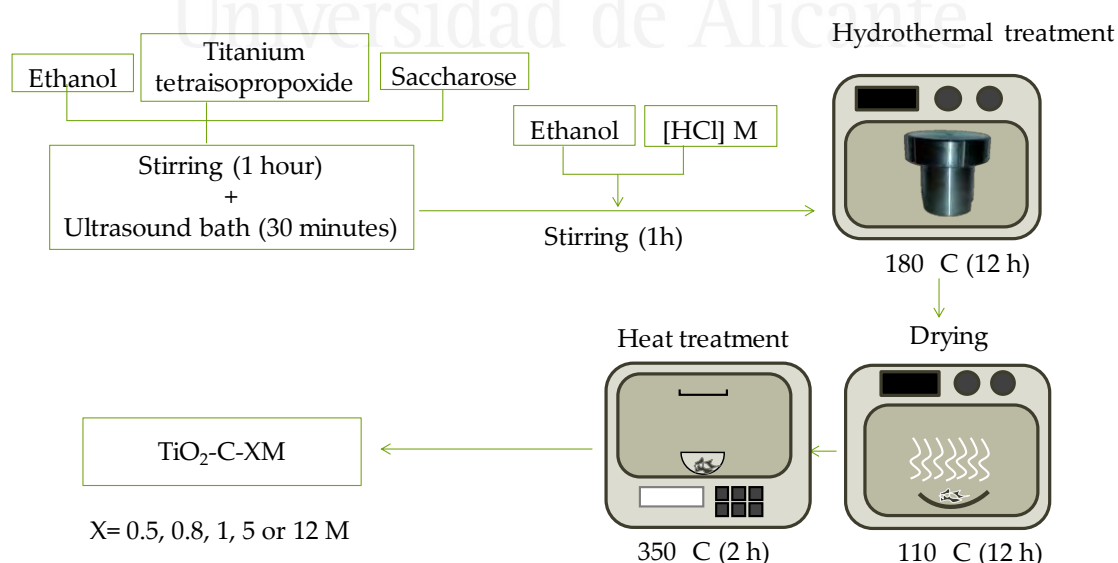
The present study focuses on the preparation of TiO<sub>2</sub>-C materials for the photocatalytic oxidation of propene in gas phase. These materials have been obtained by hydrothermal synthesis incorporating saccharose, an economic carbon precursor, to the reaction pot. The experimental conditions are similar to those described in the previous chapter, including HCl solutions of different concentration as hydrolysis agents. To the best of our knowledge this is the first study dealing with the application of TiO<sub>2</sub>-C photocatalysts prepared using saccharose as carbon precursor to the oxidation of propene in gaseous phase. The effect of carbon on the properties of the TiO<sub>2</sub>-C samples will be analyzed by comparing them with the analogous TiO<sub>2</sub> samples prepared without carbon, that have been described in the previous chapter of this PhD thesis (Chapter 4).

## 5.2 Experimental

### 5.2.1 Preparation of TiO<sub>2</sub>-C photocatalysts

TiO<sub>2</sub>-C materials were prepared by hydrothermal synthesis following a procedure adapted from the sol-gel method described by Wang et al. [16]. In a typical synthesis, 1.25 g of saccharose were dispersed in 20 ml ethanol and, then, 4 ml TTIP were added. After stirring at room temperature for 1 h and in an ultrasound bath for 30 minutes, a mixture of HCl solution (4 ml) 0.5, 0.8, 1, 5 or 12 M, and ethanol (10 ml) was added dropwise. The mixture was continuously stirred for 1 h, and then it was transferred to a 50 ml Teflon-lined stainless steel autoclave, which was heated in an oven at 180 °C for 12 h, and then cooled down to room temperature. Afterwards, the solid was filtered, dried at 100 °C for 12 h and, finally, heat treated in air in a muffle at 5 °C/min up to 350 °C with 2 h soaking time. Scheme 5.1 shows the mentioned steps of the synthesis process.

As Scheme 5.1 shows, the materials have been named as TiO<sub>2</sub>-C-XM, where X refers to the molar concentration of the hydrochloric acid solution used ([HCl]).



Scheme 5.1. Synthesis procedure of the TiO<sub>2</sub>-C photocatalysts and nomenclature of the obtained samples.

## 5.2.2 Characterization

All materials have been characterized using the following techniques: adsorption-desorption of N<sub>2</sub> at -196 °C, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, Fourier transform infrared, thermogravimetry analysis and UV-visible spectroscopy. The description of the experimental conditions and procedures used in each case as well as the data that can be obtained from each technique have been detailed in Chapter 2.

## 5.2.3 Photocatalytic activity

The experimental device used for the photocatalytic oxidation of propene consists of a vertical quartz reactor and an ultraviolet (UV) lamp located parallel to the reactor (Chapter 2). Although the detailed experimental procedure can be found in Chapter 2, a brief summary is included below. In each experiment 0.11 g of photocatalyst were placed in the reactor, after purging with He, a propene stream of 100 ppmv in air (30 or 60 ml / min) was passed through the reactor. Once the propene concentration is stable, the UV lamp is switched on and kept working until a stationary propene signal is achieved. The outlet gases were analyzed by mass spectrometry.

## 5.3 Results

### 5.3.1 Determination of carbon content

Figure 5.1 shows, as an example, the results of the TGA experiments carried out with samples TiO<sub>2</sub>-C-12M and TiO<sub>2</sub>-12M, being the last one the analogous sample without carbon (Chapter 4), included for comparison purposes. The weight loss between 550-700 °C is only observed in the case of sample TiO<sub>2</sub>-C-12M, which suggests that it is probably due to carbon combustion. The DTG curves have been also analyzed in order to determine more precisely the temperature intervals corresponding to the different weight loss stages.

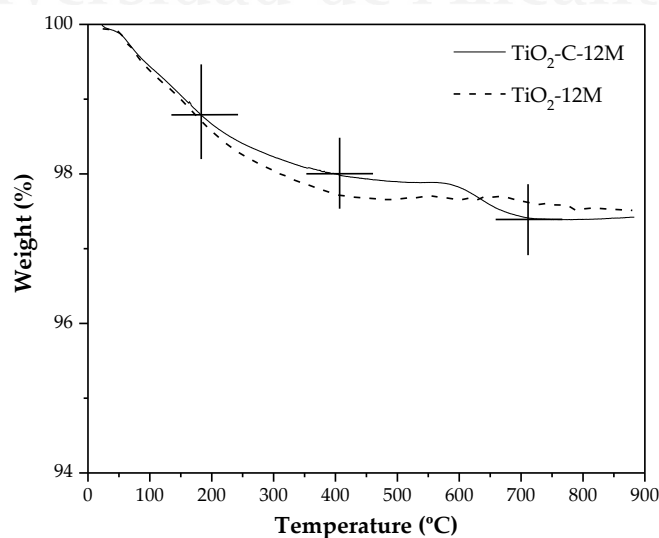


Figure 5.1. Thermogravimetric analysis (TGA) of samples TiO<sub>2</sub>-C-12M and TiO<sub>2</sub>-12M (Air: 50 ml/min, 10 °C/min up to 900 °C).

Figure 5.2 shows, as an example, the derivative curve of the TGA experiments (DTG) carried out with samples  $\text{TiO}_2\text{-C-12M}$  and  $\text{TiO}_2\text{-12M}$ . By means of this plot, the temperature interval of the weight loss attributed to carbon combustion has been found to be from 530 to 725 °C. This temperature interval has been used to calculate, from TG data, the carbon percentage of all the carbon-containing samples.

As expected, the part related to carbon combustion (between 530 and 725 °C) is only observed in the DTG profile of sample  $\text{TiO}_2\text{-C-12M}$ .

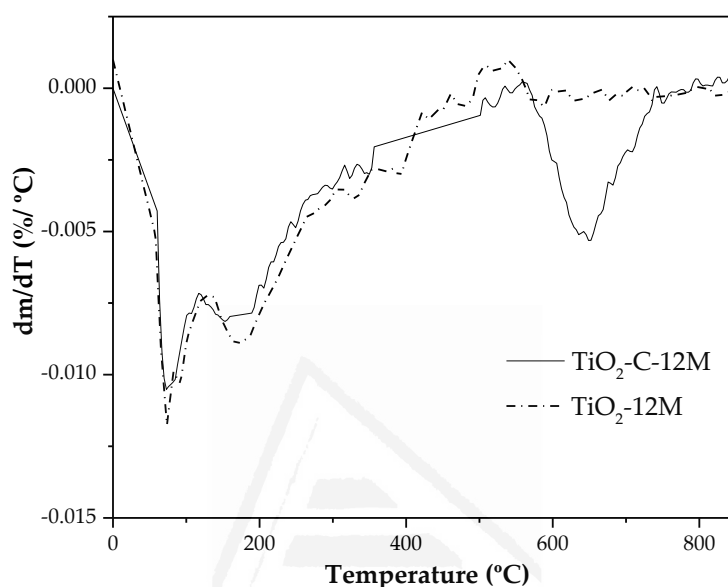


Figure 5.2. Derivative thermogravimetric curves for  $\text{TiO}_2\text{-C-12M}$  and  $\text{TiO}_2\text{-12M}$  samples.

Thus, the three main weight loss stages observed in the TG profiles have been defined as follows: i) between 25 and 180 °C, due to the removal of water and remains of the TTIP precursor, ii) between 180 and 400 °C, likely due to the complete decomposition of other organic compounds (also related with the transformation of TTIP) [17], and iii) between 530 and 725 °C, attributed to the carbon combustion/oxidation.

Table 5.1 summarizes the quantification of the three main weight loss intervals observed in the TG profiles. It can be observed that, in general, humidity and the amount of TTIP residues varies between 1.5 and 2.7 wt.%. The rest of remaining organic compounds account for 0.93 to 1.40 wt.%, and the amount of carbon is about 0.34-0.39 wt.%. After the drying step (see Scheme 5.1), the samples contained around 30 wt.% carbon, which is extensively lost during the heat treatment at 350 °C (Scheme 5.1). Comparing with the literature it should be noted that other works dealing with photocatalysts prepared in the same way (using carbohydrates as carbon precursors and also, calcined in air) also reported low carbon contents, 0.08 and 0.6 % [6,10], but they use higher temperature for the heat treatment, 550 °C.

Although there are some differences between the samples, they do not show a clear trend regarding the relation between the weight loss and the concentration of the HCl used in the synthesis.

Table 5.1. Weight loss (%) in TG experiments in three temperature intervals: i) [25-180 °C], humidity and remaining TTIP precursor, ii) [180-380 °C], decomposition of other organic compounds, and iii) [550-700 °C], carbon combustion.

Sample	Weight loss (%)		
	[25-180 °C]	[180-400 °C]	[530-725 °C]
TiO <sub>2</sub> -C-0.5M	1.7	1.40	0.34
TiO <sub>2</sub> -C-0.8M	1.5	1.15	0.35
TiO <sub>2</sub> -C-1M	2.7	1.23	0.39
TiO <sub>2</sub> -C-5M	2.7	1.14	0.38
TiO <sub>2</sub> -C-12M	1.5	0.93	0.35

### 5.3.2 Textural properties

Figure 5.3 shows the N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of the five TiO<sub>2</sub>-C samples synthesized using HCl solutions of different concentration. It can be observed that all samples are mesoporous, with type IV adsorption isotherms according to the IUPAC classification [18], but with some significant differences in their porosities.

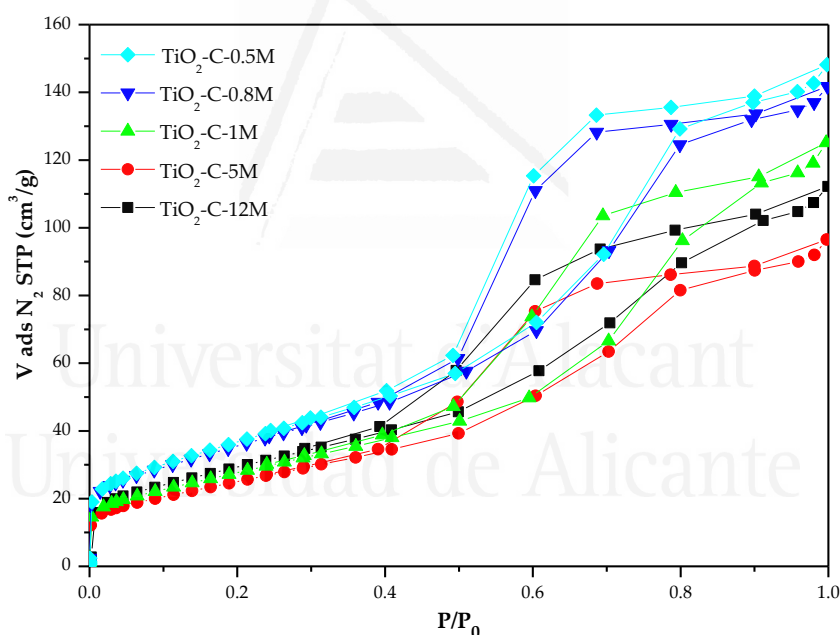


Figure 5.3. N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms at -196 °C for the TiO<sub>2</sub>-C samples.

Table 5.2 summarizes the textural properties of TiO<sub>2</sub>-C-XM and TiO<sub>2</sub>-XM samples and of titania P25. It can be observed that the prepared TiO<sub>2</sub>-C samples have larger surface areas and pore volumes than the commercial material, and also that the concentration of the HCl used in the synthesis has a noticeable effect on the textural properties. Thus, samples TiO<sub>2</sub>-C-0.5M and TiO<sub>2</sub>-C-0.8M have the highest adsorption capacity, followed by TiO<sub>2</sub>-C-1M, TiO<sub>2</sub>-C-12M and TiO<sub>2</sub>-C-5M. In general, it can be observed that the specific surface areas and pore volumes decrease when the concentration of the HCl used in the synthesis increases up to 5 M, whereas 12 M HCl concentration leads to a mild increase in the surface area and pore volume (see Figure 5.3 and Table 5.2).

Table 5.2. Textural properties of TiO<sub>2</sub>-C-XM and TiO<sub>2</sub>-XM photocatalysts and of P25 used as reference.

Sample	[HCl] <sup>a</sup>	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g) <sup>b</sup>	V <sub>DR N<sub>2</sub></sub> (cm <sup>3</sup> /g) <sup>c</sup>	V <sub>mesopore</sub> (cm <sup>3</sup> /g) <sup>d</sup>	V <sub>T</sub> (cm <sup>3</sup> /g) <sup>e</sup>
TiO <sub>2</sub> -C-0.5M	0.05	137	0.05	0.16	0.23
TiO <sub>2</sub> -0.5M		135	0.05	0.20	0.26
TiO <sub>2</sub> -C-0.8M	0.08	131	0.05	0.16	0.22
TiO <sub>2</sub> -0.8M		134	0.05	0.29	0.36
TiO <sub>2</sub> -C-1M	0.11	103	0.04	0.14	0.19
TiO <sub>2</sub> -1M		116	0.04	0.25	0.33
TiO <sub>2</sub> -C-5M	0.53	93	0.03	0.10	0.15
TiO <sub>2</sub> -5M		100	0.04	0.20	0.26
TiO <sub>2</sub> -C-12M	1.27	109	0.03	0.10	0.17
TiO <sub>2</sub> -12M		110	0.04	0.26	0.32
P25	--	55	0.02	0.07	0.18

<sup>a</sup> HCl concentration in the synthesis solution as a result of the mixture of 4 ml TTIP, 30 ml ethanol and 4 ml HCl of the concentration indicated in the samples' nomenclature.

<sup>b</sup> S<sub>BET</sub> is the BET surface area calculated from N<sub>2</sub> adsorption (-196 °C) data.

<sup>c</sup> V<sub>DR</sub> is the micropore volume calculated by applying the Dubinin-Radushkevich equation to the N<sub>2</sub> isotherm at -196 °C.

<sup>d</sup> V<sub>mesopore</sub> is the mesopore volume calculated by the difference of the amount of nitrogen adsorbed at P/P<sub>0</sub>= 0.9 and P/P<sub>0</sub>=0.2.

<sup>e</sup> V<sub>T</sub> is the total pore volume determined from the amount of nitrogen adsorbed at P/P<sub>0</sub> =0.99 in the N<sub>2</sub> isotherm at -196 °C.

The textural properties of TiO<sub>2</sub>-C-XM are, in general, similar to those of TiO<sub>2</sub>-XM. In particular, the surface areas of samples prepared with low hydrochloric acid concentration (0.5 and 0.8 M) are similar in both series. However, the TiO<sub>2</sub>-C samples prepared with [HCl] > 1 M show slightly lower porosity than their analogous TiO<sub>2</sub> samples.

The surface areas and pore volumes shown in Table 5.2 are larger than many of those reported in the literature for TiO<sub>2</sub> materials also prepared using carbohydrates as carbon precursors in a solvothermal method, although using higher heat treatment temperature (550 °C, 5 h, in air) [6,10]. Other studies have reported similar or even larger surface areas [8,9], but they use lower post heat treatment temperature (300 °C) or do not perform any heat treatment, and also the synthesis methods used are more complex, based on two-steps processes.

### 5.3.3 XRD analysis

Figure 5.4 compiles the XRD patterns of the prepared TiO<sub>2</sub>-C-XM samples. The 2θ values of the TiO<sub>2</sub> crystalline phases characteristic peaks are [19,20]:

Anatase: 25.3° (101), 37.8° (004), 48.0° (200), 54.5° (105), 55° (211), 62.7° (204), 70.4° (116) and 74.5° (220).

Brookite: 25.3° (120), 25.7° (111) and 30.8° (121).

Rutile: 27.5° (110), 36.1° (101) and 54.4° (211).

Data of Figure 5.4 indicate that all the photocatalysts contain anatase as the only crystalline titania phase. In contrast, the analogous samples prepared without carbon (Chapter 4) contain anatase-brookite and anatase-brookite-rutile phases in different proportions. This is an interesting result since this means that in the presence of carbon or the carbon precursor, the metastable anatase phase is stabilized and no rutile and/or brookite are formed in any of the TiO<sub>2</sub>-C-XM catalysts.

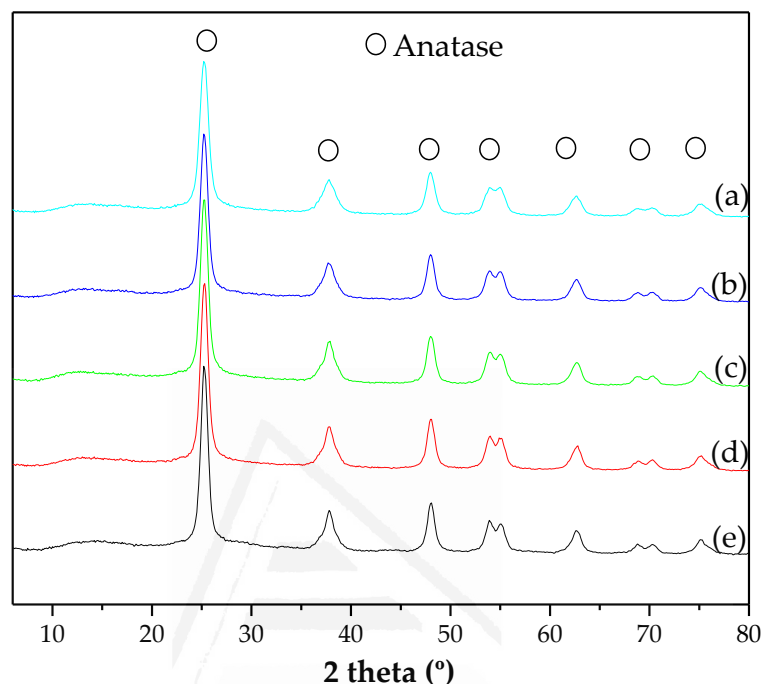


Figure 5.4. XRD patterns of TiO<sub>2</sub>-C-XM samples: (a) TiO<sub>2</sub>-C-0.5M, (b) TiO<sub>2</sub>-C-0.8M, (c) TiO<sub>2</sub>-C-1M, (d) TiO<sub>2</sub>-C-5M and (e) TiO<sub>2</sub>-C-12M

Quantification of crystalline and amorphous TiO<sub>2</sub> contents in each sample, relevant parameters that have not been considered in most studies, was performed following the procedure reported by Jensen et al. [21], which is well described in the appendix of the second chapter of the present PhD thesis. In the mentioned method, TiO<sub>2</sub> crystallinity is determined with respect to a 100 % crystalline CaF<sub>2</sub> sample by the analysis of XRD spectra of 50/50 (wt./wt.) TiO<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub> mixtures. Since the TiO<sub>2</sub>-C samples studied in this chapter contain only anatase, the amount of crystalline titania equals the amount of crystalline anatase (determined by equation 2.12, appendix of Chapter 2).

The calculated amounts of crystalline and amorphous titania and the crystal sizes (determined with the Scherrer equation, (2.5), in Chapter 2) are summarized in Table 5.3, where the corresponding data for pure TiO<sub>2</sub> and for P25 have also been included.



Table 5.3. Crystalline and amorphous titania contents and crystal sizes for TiO<sub>2</sub>-C and TiO<sub>2</sub> samples.

Sample	Crystalline TiO <sub>2</sub>			Amorphous TiO <sub>2</sub> (%)	Average crystallite size (nm)		
	A (%)	B (%)	R (%)		A	B	R
TiO <sub>2</sub> -C-0.5M	73	--	--	27	8	--	--
TiO <sub>2</sub> -0.5M	69	11	--	20	8	5	--
TiO <sub>2</sub> -C-0.8M	70	--	--	30	9	--	--
TiO <sub>2</sub> -0.8M	60	16	1	23	8	6	17
TiO <sub>2</sub> -C-1M	78	--	--	22	9	--	--
TiO <sub>2</sub> -1M	62	17	2	19	9	6	17
TiO <sub>2</sub> -C-5M	79	--	--	21	9	--	--
TiO <sub>2</sub> -5M	50	23	6	21	10	9	23
TiO <sub>2</sub> -C-12M	75	--	--	25	10	--	--
TiO <sub>2</sub> -12M	66	9	--	25	11	17	--
P25	73	--	14	13	22	--	28

A=Anatase, B=Brookite, and R=Rutile weight fractions, calculated as indicated in Chapter 2 (Appendix).

Data of Table 5.3 show that, in general, all the prepared TiO<sub>2</sub>-C-XM samples present high crystallinity (70-79 %). Samples TiO<sub>2</sub>-C-0.5M, TiO<sub>2</sub>-C-0.8M and TiO<sub>2</sub>-C-12M have similar (and the lowest) crystallinity, whereas TiO<sub>2</sub>-C-1M and TiO<sub>2</sub>-C-5M show the highest crystallinity (78-79 %). A slight increase in the crystal size seems to be associated with the increase in the HCl concentration. This is in agreement with the results obtained with samples prepared in the same way, but in absence of saccharose, and reveals some effect of the HCl concentration in the formation of crystalline TiO<sub>2</sub> [22].

Finally, compared with titania P25, the samples prepared in this work contain a higher fraction of amorphous titania, what is consistent with the higher surface area of these materials (93-137 vs 55 m<sup>2</sup>/g), as it was observed for TiO<sub>2</sub> samples in a previous chapter.

It is interesting to recall that the TiO<sub>2</sub>-C samples only contain anatase as crystalline phase, whereas TiO<sub>2</sub> samples contain mixed phases. Thus, the crystalline composition depends on the experimental synthesis conditions, and the presence of carbon during the TiO<sub>2</sub> synthesis has shown to have an important influence on the development of TiO<sub>2</sub> crystalline phases.

Focusing the attention on anatase, data in Table 5.3 show that in pure TiO<sub>2</sub> samples the amount of anatase varies from 50 to 69 %, while in the case of the TiO<sub>2</sub>-C samples the amount of anatase is higher, 70 to 79 %.

Taking into account that both sets of samples were treated at the same temperature (350 °C), it can be concluded that simultaneous synthesis of carbon (from saccharose) during the TiO<sub>2</sub> synthesis (leading to about 30 wt.% carbon) hinders the transformation of anatase to brookite and/or rutile, in agreement with previous studies [3,11].

### 5.3.4 Scanning electron microscopy

Figure 5.4 shows the SEM images obtained for the TiO<sub>2</sub>-C samples. It can be observed that samples TiO<sub>2</sub>-C-1M, TiO<sub>2</sub>-C-5M and TiO<sub>2</sub>-C-12M clearly present spherical morphology. However, in the case of similar samples prepared without saccharose, only the one prepared with HCl 12 M showed spherical morphology. Thus, it can be concluded that the presence of saccharose (or carbon) during the synthesis of TiO<sub>2</sub>, in combination with the HCl concentration, has an important effect on the final morphology of the obtained materials.

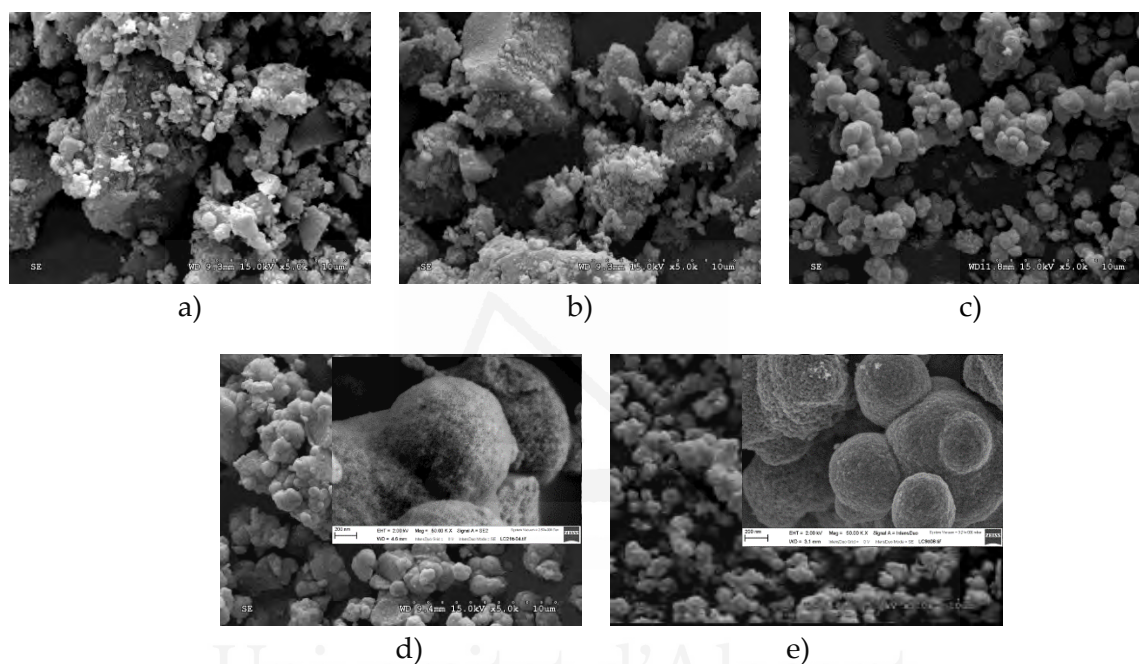


Figure 5.5. SEM images of TiO<sub>2</sub>-C-XM samples: a) TiO<sub>2</sub>-C-0.5M, b) TiO<sub>2</sub>-C-0.8M, c) TiO<sub>2</sub>-C-1M, d) TiO<sub>2</sub>-C-5M and e) TiO<sub>2</sub>-C-12M (general scale is 10 µm, while scale in the inset images is 200 nm scale).

### 5.3.5 Surface chemistry

The surface chemistry of TiO<sub>2</sub>-C-XM samples has been investigated by FTIR and TG. The obtained Fourier transform infrared (FTIR) spectra are compiled in Figure 5.6. These FTIR spectra show the following main patterns, similar to those previously commented for the pure TiO<sub>2</sub> samples (Chapter 4): i) a broad band at about 3350-3450 cm<sup>-1</sup>, attributed to the O-H stretching of water physisorbed on the TiO<sub>2</sub> surfaces and hydrogen-bonded hydroxyl groups [23]; ii) bands at 3600-3700 cm<sup>-1</sup>, assigned to OH groups bounded to single Ti atoms [24]; peaks at 3693 and 3632 cm<sup>-1</sup>, which correspond to the stretching modes of free -OH groups on Ti<sup>4+</sup> anatase, and a band at 3665 cm<sup>-1</sup>, assigned to bridging hydroxyls [24,25]. Note that there is no evidence of Ti<sup>3+</sup>-OH bands (that would have appeared at 3617 cm<sup>-1</sup>) [26]; iii) a band near 2300 cm<sup>-1</sup>, due to bidentate carbonate and bicarbonate species [27]; iv) a band at 1637 cm<sup>-1</sup>, corresponding to the O-H bending modes of water molecules [23] and v) a strong absorption observed below 850 cm<sup>-1</sup>, attributed to lattice vibrations of TiO<sub>2</sub> [23].

Comparison between FTIR data of the different samples shows that the band at  $1637\text{ cm}^{-1}$  (-OH bending modes of water) is similar for all the samples, and no significant differences between samples are observed in the  $3600\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$  region. However, the band at about  $3350\text{--}3450\text{ cm}^{-1}$  (physisorbed water molecules) is more intense in the  $\text{TiO}_2\text{-C-XM}$  samples than in the P25 reference material, being this band more intense for  $\text{TiO}_2\text{-C-0.5M}$  and  $\text{TiO}_2\text{-C-0.8M}$  samples, in agreement with their larger surface areas, which can lead to larger content of physisorbed water molecules. The IR band due to the  $\text{TiO}_2$  lattice vibrations (at  $850\text{ cm}^{-1}$ ) is similar for all the photocatalysts.

The presence of  $\text{COO}^-$  species (band near  $2300\text{ cm}^{-1}$ ) is observed for all  $\text{TiO}_2\text{-C}$  samples. It must be mentioned that in the case of samples prepared without saccharose, this band only appeared for sample  $\text{TiO}_2\text{-12M}$  (Chapter 4). In this sense, it was previously considered that the highest acid concentration used would probably favor cracking of the remaining unreacted TTIP, which would justify the presence of this band. Also, this band is more intense in  $\text{TiO}_2\text{-C}$  materials than in  $\text{TiO}_2\text{-12M}$ , which would mean that it is related with the carbon precursor used during the synthesis.

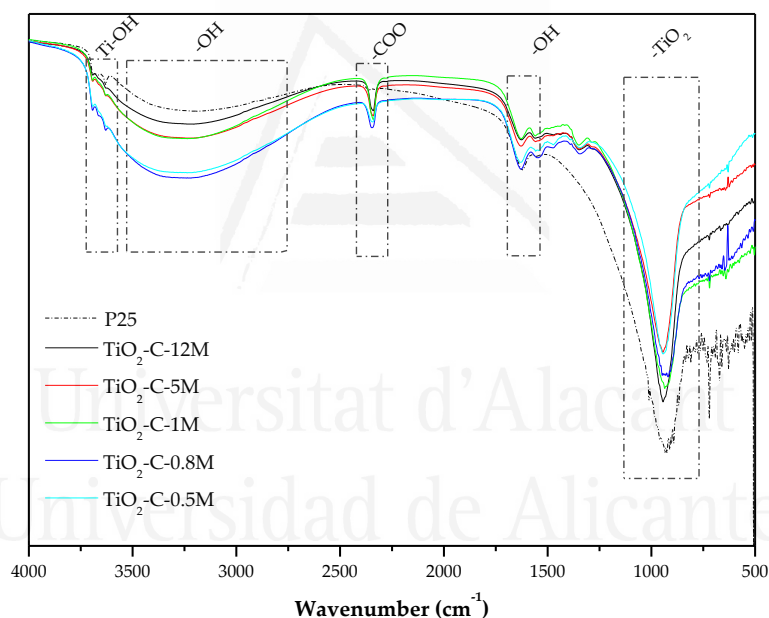


Figure 5.6. FTIR spectra of  $\text{TiO}_2\text{-C-XM}$  samples obtained with different HCl concentration.

Figure 5.7 shows, as an example, the comparison of the FTIR spectra of samples  $\text{TiO}_2\text{-C-0.5M}$  and  $\text{TiO}_2\text{-0.5M}$ , which clearly shows that the band at  $2300\text{ cm}^{-1}$  due to  $\text{COO}^-$  species appears when saccharose has been incorporated during the synthesis of titanium dioxide.

The presence of such carbonate groups has been previously reported, and is attributed to the interaction of Ti-O bonds with organic molecules present in the reaction medium [28].

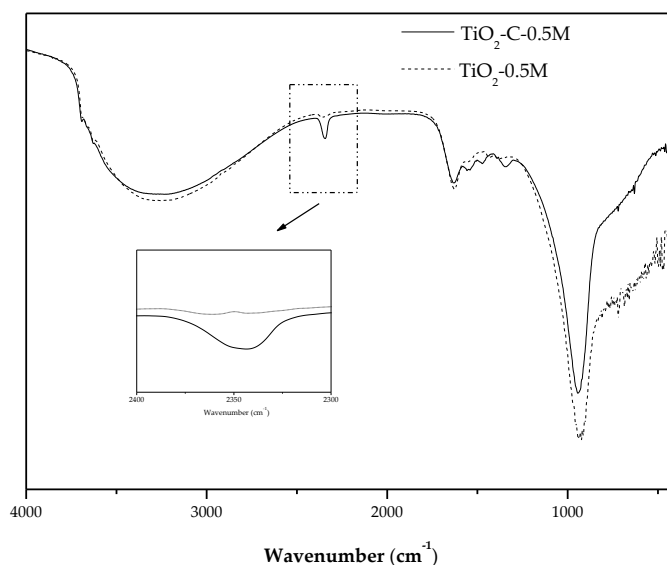


Figure 5.7. FTIR spectra of TiO<sub>2</sub>-0.5M and TiO<sub>2</sub>-C-0.5M with amplification of the band due to COO-species.

As in the study reported in Chapter 4, the surface chemistry has also been analyzed by TG measurements according to the method proposed by Di Paola et al. [29], who state the following mass loss stages: (i) 30-120 °C → physically adsorbed water (humidity), ii) 120-300 °C → weakly bonded OH groups and iii) 300-600 °C → strongly bonded OH groups [29]). As an example, these stages can be observed in Figure 5.8 for sample TiO<sub>2</sub>-C-1M.

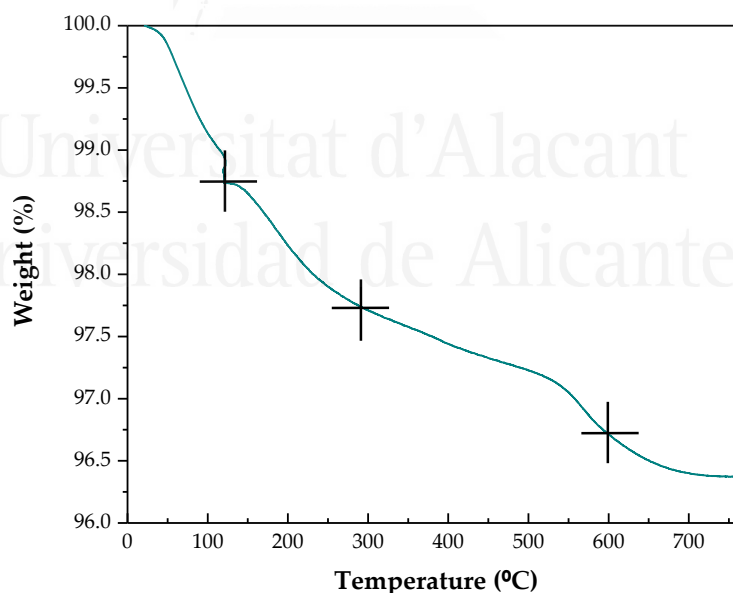


Figure 5.8. Thermogravimetric analysis (TGA) of sample TiO<sub>2</sub>-C-1M (N<sub>2</sub>: 50 ml/min, 10 °C/min up to 120 °C, 15 minutes and 10 °C/min up to 770 °C).

Table 5.4 compiles the obtained results. It can be observed that all samples show similar humidity contents, only slightly larger for TiO<sub>2</sub>-C-0.5M sample. In general, the total amount of OH groups decreases when the HCl concentration increases. This is probably related with the effect of the [HCl] on the textural properties commented before.

Table 5.4. Humidity, OH type-groups content (in weight percentages), and density of hydroxyl groups ( $\text{OH}_T/\text{S}_{\text{BET}}$ ). TG conditions: ( $\text{N}_2$  50 ml/min, 10 °C/min to 120 °C, 15 min at 120 °C, and 10 °C/min from 120 to 750 °C).

Sample	Humidity <sup>a</sup> (%)	$\text{OH}_{\text{weak}}$ <sup>b</sup> (%)	$\text{OH}_{\text{strong}}$ <sup>c</sup> (%)	$\text{OH}_{\text{total}}$ <sup>d</sup> (%)	$\text{OH}_T$ density $\times 10^{-18}$ <sup>e</sup> (OH groups/m <sup>2</sup> )
TiO <sub>2</sub> -C-0.5M	1.53	1.61	0.74	2.35	6.08
TiO <sub>2</sub> -C-0.8M	1.18	1.38	0.78	2.17	5.87
TiO <sub>2</sub> -C-1M	1.23	1.12	0.99	2.12	7.29
TiO <sub>2</sub> -C-5M	1.17	1.25	0.62	1.88	7.16
TiO <sub>2</sub> -C-12M	1.15	1.04	0.82	1.87	6.08
P25	0.61	0.76	0.51	1.11	10.21

<sup>a</sup> Determined by the weight loss in the interval 30-120 °C.

<sup>b</sup> Determined by the weight loss in the interval 120-300 °C.

<sup>c</sup> Determined by the weight loss in the interval 300-600 °C.

<sup>d</sup> Sum of  $\text{OH}_{\text{weak}}$  and  $\text{OH}_{\text{strong}}$

<sup>e</sup> OH total as amount of OH groups divided by surface area.

Figure 5.9 shows a plot of the amount of OH groups versus the BET surface area ( $\text{S}_{\text{BET}}$ ). As observed, in the case of the samples prepared without carbon (Chapter 4) a good linearity is found in the relationship between these two parameters, what justifies the decrease in the amount of OH groups as the HCl concentration increases.

It should be noted that the final carbon content of the materials could influence the determination of this kind of OH groups since the temperature interval for the determination of both parameters overlap. However, such influence is expected to be low because the experiments are carried out in different atmospheres, air to determine carbon content and  $\text{N}_2$  to study the surface chemistry.

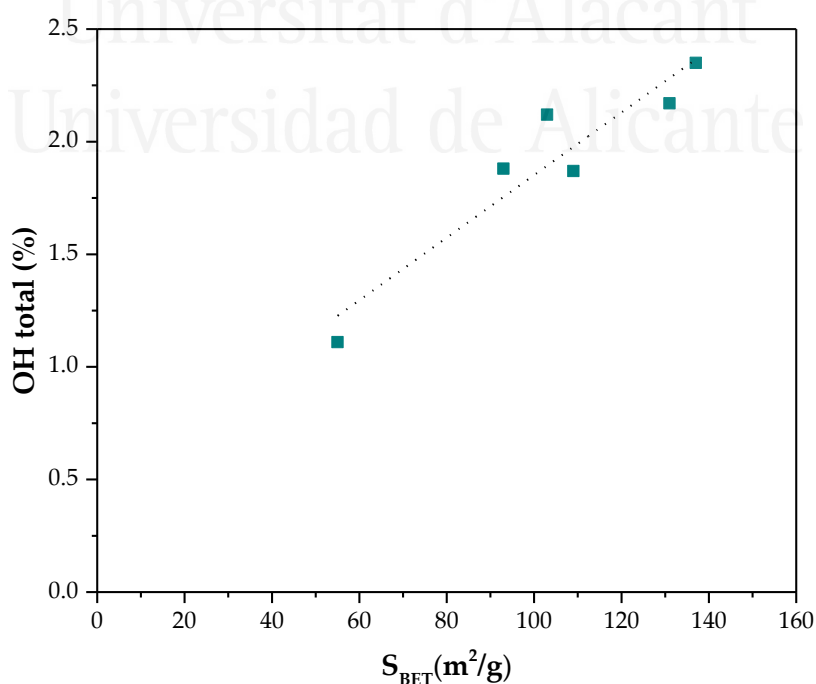


Figure 5.9. Total amount of OH groups vs surface area of all TiO<sub>2</sub>-C-XM photocatalysts.

There are some differences in the surface density of total hydroxyl groups (calculated as number of OH groups per gram divided by  $S_{\text{BET}}$  (Table 5.2), included in Table 5.4). The samples with higher OH density ( $7.2\text{-}7.3 \times 10^{18}$  OH groups/m<sup>2</sup>) are those prepared with 1 and 5 M HCl concentration, what can be attributed to the highest crystallinity of these samples (78-79 %) and/or their slightly higher carbon content. The rest of samples show similar OH density.

### 5.3.6 UV-vis of TiO<sub>2</sub>

Table 5.5 collects the band gap energy values determined from the absorption edge wavelengths (equation (2.6) Chapter 2) for TiO<sub>2</sub>-C-XM samples. Eg data corresponding to their analogous samples prepared without carbon, and to P25, and weight fractions of TiO<sub>2</sub> phases in all samples have also been included.

The band gap energy of the TiO<sub>2</sub>-C hybrids is around 3 eV, slightly higher than that of P25. It can be observed that for samples TiO<sub>2</sub>-C-0.8M, TiO<sub>2</sub>-C-1M and TiO<sub>2</sub>-C-5M the band gap energy is slightly higher than for analogous samples without carbon, while the opposite happens with samples TiO<sub>2</sub>-C-0.5M and TiO<sub>2</sub>-C-12M.

Table 5.5. Absorption edge wavelength ( $\lambda$ ) and energy gap (Eg) values for some of the prepared samples and for P25 used as reference material.

Sample	Eg (eV)	A-B-R <sup>a</sup> (%)
TiO <sub>2</sub> -C-0.5M	3.03	70-0-0
TiO <sub>2</sub> -0.5M	3.06	69-11-0
TiO <sub>2</sub> -C-0.8M	3.05	73-0-0
TiO <sub>2</sub> -0.8M	2.95	60-16-1
TiO <sub>2</sub> -C-1M	3.06	78-0-0
TiO <sub>2</sub> -1M	2.95	62-17-2
TiO <sub>2</sub> -C-5M	3.05	79-0-0
TiO <sub>2</sub> -5M	2.85	50-23-6
TiO <sub>2</sub> -C-12M	3.07	75-0-0
TiO <sub>2</sub> -12M	3.15	66-9-0
P25	2.95	73-0-14

<sup>a</sup>Anatase-Brookite-Rutile (%)

As discussed in the previous chapter, the phase composition of TiO<sub>2</sub> seems to have a clear effect on the band gap energy, and the obtained data show that the Eg values seem to be related with the proportion of anatase. In order to analyse this point, Figure 5.10 shows a plot of the band gap energy values (Eg (eV)) vs the anatase content (%) for each sample. Regarding TiO<sub>2</sub>-C samples, it can be observed that they show similar band gap energy values (~ 3 eV), with little influence of their anatase content. However, the TiO<sub>2</sub>-XM samples show a wider interval of band gap energy values, between 2.85-3.15 eV, and Eg seems to increase as the anatase content increases, as discussed in the previous chapter. Some deviation of the tendency can be observed for sample TiO<sub>2</sub>-12M (point rounded). This sample was the only spherically-shaped one in the TiO<sub>2</sub> series and its behavior merits further research. Finally, it can be observed that, in general (with the exception of TiO<sub>2</sub>-12M) samples with similar anatase contents show similar energy band gap values.

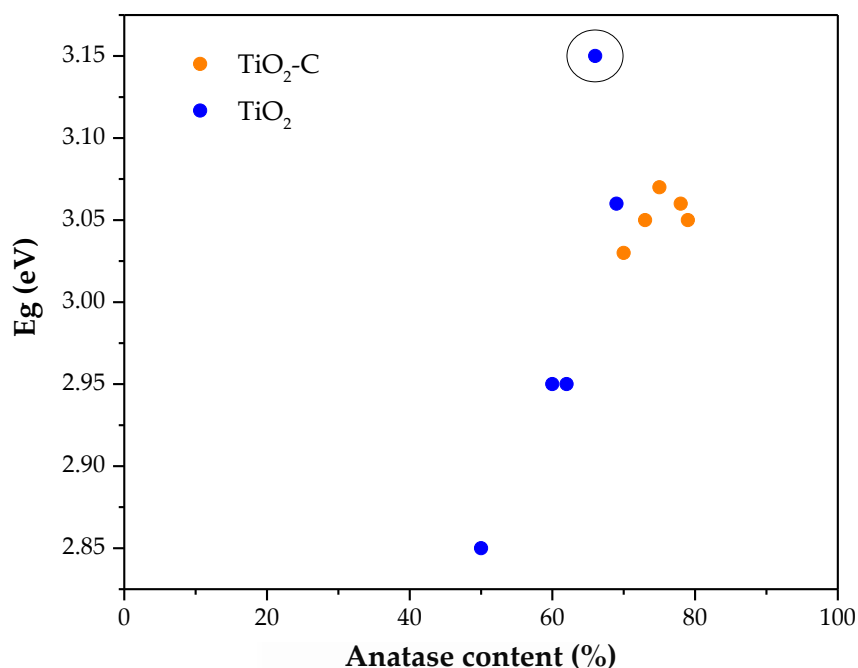


Figure 5.10. Band gap energy values vs anatase content of  $TiO_2-C$  and  $TiO_2$  samples.

### 5.3.7 Photocatalytic activity

Figure 5.11a shows propene conversion data for the series of  $TiO_2-C-XM$  samples at 30 ml/min propene flow-rate. As commented in previous chapters, the same tendency is found with the two propene flow-rates used, 30 and 60 ml/min (what remarks the reproducible behavior of these catalysts). Also, the carbon balance confirms the total mineralization of propene.

Data of Figure 5.11a show that all the  $TiO_2-C-XM$  photocatalysts are active and, with the exception of  $TiO_2-C-5M$ , more active than the reference P25. The order in activity is the following:  $TiO_2-C-0.5M \sim TiO_2-C-0.8M > TiO_2-C-12M > TiO_2-C-1M > TiO_2-C-5M$ . Note that this trend is similar to the one found for the  $TiO_2$  samples without carbon (Chapter 4).

In order to study the relationship between the photocatalysts' properties and their catalytic activity, propene conversion, BET surface area, pore volume and anatase content of each  $TiO_2-C$  sample have been plotted in Figure 5.11b. As in the case of pure  $TiO_2$  samples, a relatively good correlation between the plotted parameters can be observed.

A tentative interpretation of the tendencies observed in Figure 5.11b is presented next. Samples prepared with 0.8 and 0.5 M HCl show the highest activities, very similar to each other. Their superior performance in comparison to the other materials can be explained considering that they have the highest surface areas (130-137  $m^2/g$ ) and total pore volumes (0.22-0.23  $cm^3/g$ ). Following the mentioned trend, sample  $TiO_2-C-1M$  is less active than  $TiO_2-C-0.8-M$ , in agreement with its lower surface area and pore volume. Sample  $TiO_2-C-5M$  shows the lowest activity due to its poorest textural properties.  $TiO_2-C-12M$  presents better activity than  $TiO_2-C-5M$  due to its higher surface and pore volume.

This remarks that, as commented for TiO<sub>2</sub> samples, the surface area plays a relevant role, probably because it determines the amount of reaction sites interacting with the pollutant [30].

However, it is noteworthy that although sample TiO<sub>2</sub>-C-5M presents larger surface area than P25, it is less active than this one. This can be due to other properties of sample P25. Note that, as commented in Chapter 4, the preparation conditions of P25 are very different from those used in the present study.

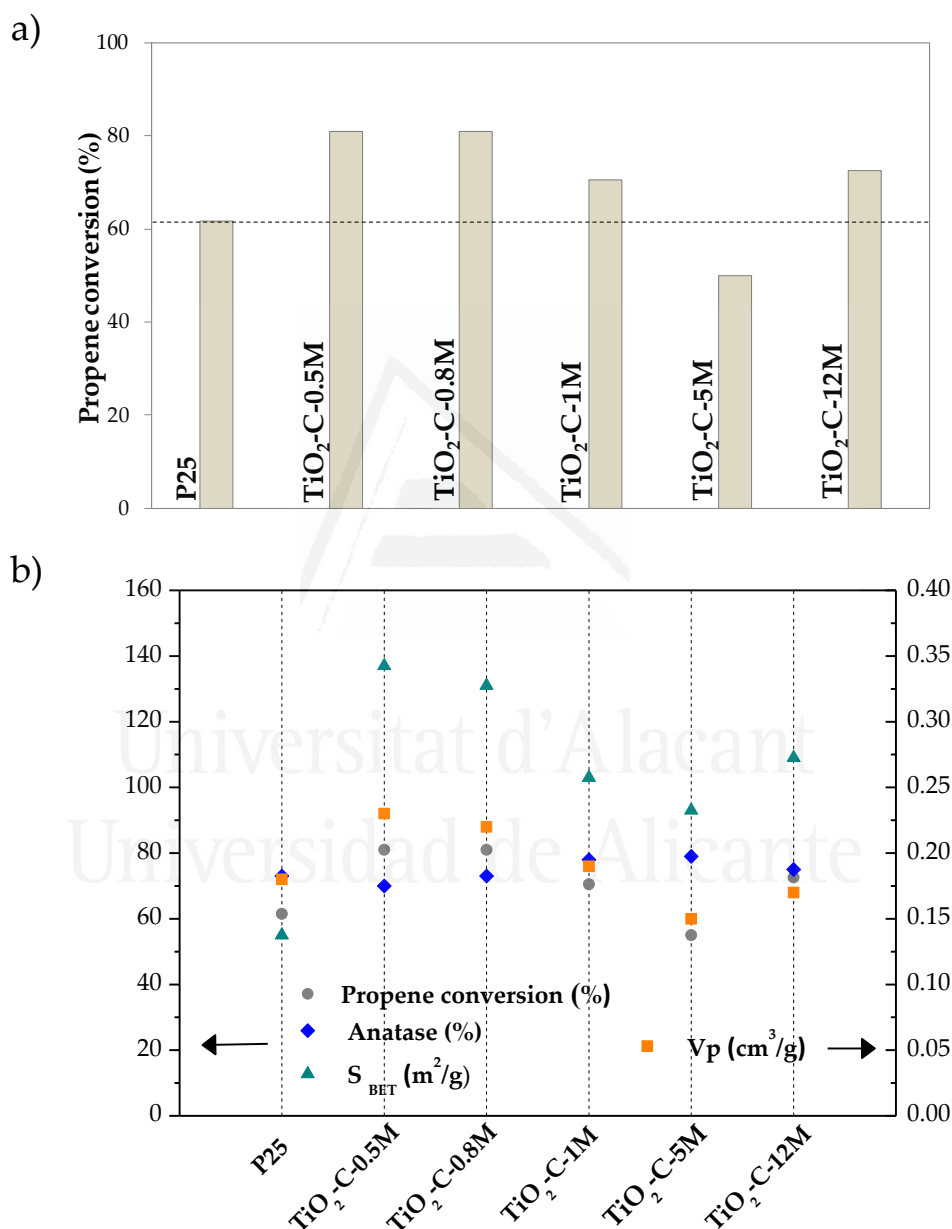


Figure 5.11. a) Propene conversion (at 30 ml/min) comparing TiO<sub>2</sub>-C-XM and P25 samples and b) relationship between BET surface area, total pore volume and propene conversion (30 ml/min) for TiO<sub>2</sub>-C-XM photocatalysts.

Figure 5.12 shows the comparison of propene conversion for TiO<sub>2</sub>-C-XM and TiO<sub>2</sub>-XM samples. It can be observed that all the carbon containing catalysts present higher catalytic activity (about 10 % higher) than the pure TiO<sub>2</sub> catalysts, in spite of having, in general,



slightly lower surface areas. The higher photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-C-XM samples could be related either with the small amount of carbon present (in the range of 0.35 %) or, more likely, with the particular properties of TiO<sub>2</sub> developed as a consequence of the presence of carbon (or a carbon precursor) during the TiO<sub>2</sub> synthesis.

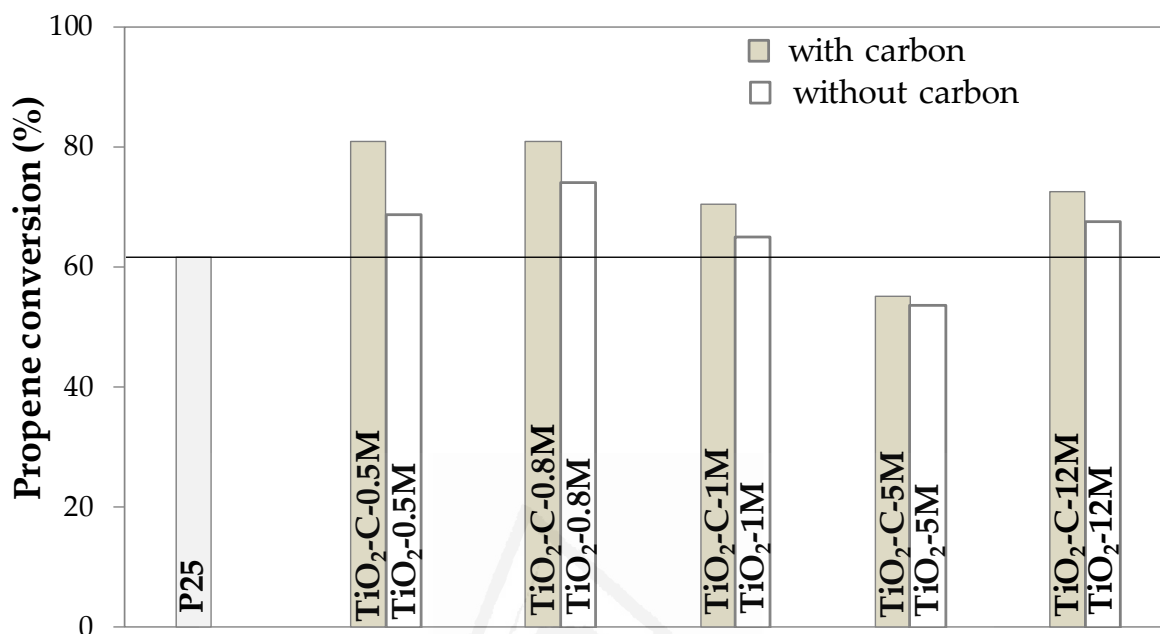


Figure 5.12. Propene conversion (at 30 ml/min) in TiO<sub>2</sub>-C, TiO<sub>2</sub> and P25 samples.

As stated in the introduction, the incorporation of carbon to the composition of the photocatalysts can lead to an enhancement in their physical and chemical properties. For example, in TiO<sub>2</sub>-C-XM samples anatase is the only crystalline phase present, being the amount of anatase in these samples slightly higher than in TiO<sub>2</sub>-XM catalysts. Regarding this point, it must be recalled that although saccharose introduced in the preparation mixture would lead to 30 wt.% carbon, after the whole preparation procedure only around 0.35 wt.% carbon is remaining in the samples. So, the presence of carbon during the titania synthesis and/or the remaining small amount of carbon seem to affect the TiO<sub>2</sub> structure (crystalline phases distribution and band gap energy) and, perhaps, the electron-hole pairs recombination rate.

In TiO<sub>2</sub>-C-XM samples, as the anatase content is similar in most samples, the catalytic activity seems to be more directly related with the BET surface area.

Finally, it can be mentioned that most of the photocatalysts prepared in this work are more active for propene oxidation than previously reported TiO<sub>2</sub>-C photocatalysts from our research group consisting of TiO<sub>2</sub> nanoparticles supported on carbon materials, which reached maximum propene conversions around 60 % for the same experimental conditions [13–15].

## 5.4 Conclusions

In the present study, a simple process for the preparation of TiO<sub>2</sub>-C photocatalysts by hydrothermal synthesis has been reported. Hybrid TiO<sub>2</sub>-C photocatalysts have been prepared by means of the incorporation of saccharose as carbon precursor during the synthesis of TiO<sub>2</sub>. The effect of the concentration of the HCl solution used as hydrolysis agent has been analyzed. The photocatalysts have been thoroughly characterized and tested in the photocatalytic oxidation of propene at 100 ppmv concentration in air at room temperature.

The textural properties of the prepared TiO<sub>2</sub>-C-XM materials are similar, or slightly poorer, than those of pure TiO<sub>2</sub> samples. However, the TiO<sub>2</sub>-C-XM photocatalysts contain only anatase, whose content is slightly higher than in pure TiO<sub>2</sub> samples.

The TiO<sub>2</sub>-C-XM photocatalysts show good propene conversion, higher than that shown by analogous TiO<sub>2</sub>-XM samples (prepared with HCl solutions of the same concentration) and are more active than the commercial P25. In general, a good correlation of propene conversion with  $S_{\text{BET}}$  has been found. The photocatalysts prepared with low HCl concentration, TiO<sub>2</sub>-C-0.5M and TiO<sub>2</sub>-C-0.8M, are those leading to the best performances, with propene conversions about 20 % higher than that of P25, and 10 % higher than that of analogous TiO<sub>2</sub>-XM samples. Such good activities can be explained considering that these samples present a convenient combination of parameters for this application; good textural properties, small crystal sizes and anatase as crystalline phase.

The carbon content or the presence of carbon during the TiO<sub>2</sub> synthesis have an important effect on the development of the TiO<sub>2</sub> structure (only anatase as crystalline phase, avoiding its transformation to brookite and rutile), and on the band gap energy (changing the UV-absorption characteristics) and perhaps on the electron-hole pairs recombination rate. Also, it has shown to lead to the development of spherical structures.

## 5.5 References

- [1] R. Leary, A. Westwood, Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO<sub>2</sub> photocatalysis, *Carbon*. 49 (2011) 741–772.
- [2] L.G. Devi, R. Kavitha, A review on non metal ion doped titania for the photocatalytic degradation of organic pollutants under UV/solar light: Role of photogenerated charge carrier dynamics in enhancing the activity, *Appl. Catal. B Environ.* 140–141 (2013) 559–587.
- [3] B. Tryba, A.W. Morawski, T. Tsumura, M. Toyoda, M. Inagaki, Hybridization of adsorptivity with photocatalytic activity—carbon-coated anatase, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 167 (2004) 127–135.
- [4] M. Janus, M. Inagaki, B. Tryba, M. Toyoda, A.W. Morawski, Carbon-modified TiO<sub>2</sub> photocatalyst by ethanol carbonisation, *Appl. Catal. B Environ.* 63 (2006) 272–276.
- [5] R. Marschall, L. Wang, Non-metal doping of transition metal oxides for visible-light photocatalysis, *Catal. Today*. 225 (2014) 111–135.
- [6] J. Matos, P. Atienzar, H. García, J.C. Hernández-Garrido, Nanocrystalline carbon–TiO<sub>2</sub> hybrid hollow spheres as possible electrodes for solar cells, *Carbon*. 53 (2013) 169–181.
- [7] R. Kavitha, L.G. Devi, Synergistic effect between carbon dopant in titania lattice and surface carbonaceous species for enhancing the visible light photocatalysis, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 857–867.
- [8] W. Ren, Z. Ai, F. Jia, L. Zhang, X. Fan, Z. Zou, Low temperature preparation and visible light photocatalytic activity of mesoporous carbon-doped crystalline TiO<sub>2</sub>, *Appl. Catal. B Environ.* 69 (2007) 138–144.
- [9] Y. Wu, M. Xing, J. Zhang, Gel-hydrothermal synthesis of carbon and boron co-doped TiO<sub>2</sub> and evaluating its photocatalytic activity, *J. Hazard. Mater.* 192 (2011) 368–73.
- [10] J. Matos, A. García, L. Zhao, M.M. Titirici, Solvothermal carbon-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst for the enhanced methylene blue degradation under visible light, *Appl. Catal. A Gen.* 390 (2010) 175–182.
- [11] Y.T. Lin, C.H. Weng, Y.H. Lin, C.C. Shiesh, F.Y. Chen, Effect of C content and calcination temperature on the photocatalytic activity of C-doped TiO<sub>2</sub> catalyst, *Sep. Purif. Technol.* 116 (2013) 114–123.
- [12] Y.T. Lin, C.H. Weng, F.Y. Chen, Key operating parameters affecting photocatalytic activity of visible-light-induced C-doped TiO<sub>2</sub> catalyst for ethylene oxidation, *Chem. Eng. J.* 248 (2014) 175–183.
- [13] M. Ouzzine, A.J. Romero-Anaya, M.A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano, Spherical activated carbon as an enhanced support for TiO<sub>2</sub>/AC photocatalysts, *Carbon*. 67 (2014) 104–118.
- [14] M. Ouzzine, M.A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano, Carbon nanofibres as substrates

- for the preparation of TiO<sub>2</sub> nanostructured photocatalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 127 (2012) 291–299.
- [15] N. Bouazza, M. Ouzzine, M.A. Lillo-Ródenas, D. Eder, A. Linares-Solano, TiO<sub>2</sub> nanotubes and CNT–TiO<sub>2</sub> hybrid materials for the photocatalytic oxidation of propene at low concentration, *Appl. Catal. B Environ.* 92 (2009) 377–383.
- [16] S. Wang, L. Ji, B. Wu, Q. Gong, Y. Zhu, J. Liang, Influence of surface treatment on preparing nanosized TiO<sub>2</sub> supported on carbon nanotubes, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 3263–3266.
- [17] J. Wang, W. Sun, Z. Zhang, Z. Jiang, X. Wang, R. Xu, R. Li, X. Zhang, Preparation of Fe-doped mixed crystal TiO<sub>2</sub> catalyst and investigation of its sonocatalytic activity during degradation of azo fuchsine under ultrasonic irradiation, *J. Colloid Interface Sci.* 320 (2008) 202–209.
- [18] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, L.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting physisorption data for gas/soils systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619.
- [19] T. Aguilar, J. Navas, R. Alcántara, C. Fernández-Lorenzo, J.J. Gallardo, G. Blanco, J. Martín-Calleja, A route for the synthesis of Cu-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles with a very low band gap, *Chem. Phys. Lett.* 571 (2013) 49–53.
- [20] Y.M. Shul'ga, D. V. Matyushenko, E.N. Kabachkov, A.M. Kolesnikova, E.N. Kurkin, I.A. Domashnev, S.B. Brichkin, Correlation between the Eg(1) oscillation frequency and half-width of the (101) peak in the X-ray diffraction pattern of TiO<sub>2</sub> anatase nanoparticles, *Tech. Phys.* 55 (2010) 141–143.
- [21] H. Jensen, K.D. Joensen, J.E. Jørgensen, J.S. Pedersen, E.G. Søgaard, Characterization of nanosized partly crystalline photocatalysts, *J. Nanoparticle Res.* 6 (2004) 519–526.
- [22] S. Dai, Y. Wu, T. Sakai, Z. Du, H. Sakai, M. Abe, Preparation of highly crystalline TiO<sub>2</sub> nanostructures by acid-assisted hydrothermal treatment of hexagonal-structured nanocrystalline titania/cetyltrimethylammonium bromide nanoskeleton, *Nanoscale Res. Lett.* 5 (2010) 1829–1835.
- [23] M. Janus, B. Tryba, E. Kusiak, T. Tsumura, M. Toyoda, M. Inagaki, A.W. Morawski, TiO<sub>2</sub> nanoparticles with high photocatalytic activity under visible light, *Catal. Lett.* 128 (2009) 36–39.
- [24] B. Tryba, M. Tygielska, J. Orlikowski, J. Przepiórski, Influence of TiO<sub>2</sub> hydrophilicity on the photocatalytic decomposition of gaseous acetaldehyde in a circulated flow reactor, *React. Kinet. Mech. Catal.* 119 (2016) 349–365.
- [25] M.D. Hernández-Alonso, S. García-Rodríguez, S. Suárez, R. Portela, B. Sánchez, J.M. Coronado, Operando DRIFTS study of the role of hydroxyls groups in trichloroethylene photo-oxidation over titanate and TiO<sub>2</sub> nanostructures, *Catal. Today.* 206 (2013) 32–39.
- [26] R.J. Lobo-Lapidus, B.C. Gates, Probing surface sites of TiO<sub>2</sub>: Reactions with

- [HRe(CO)<sub>5</sub>] and [CH<sub>3</sub>Re(CO)<sub>5</sub>], *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 11386–11398.
- [27] S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez, J. Livage, Hydrolysis of titanium alkoxides: Modification of the molecular precursor by acetic acid, *J. Non. Cryst. Solids.* 89 (1987) 206–216.
- [28] F. Liu, X. Yan, X. Chen, L. Tian, Q. Xia, X. Chen, Mesoporous TiO<sub>2</sub> nanoparticles terminated with carbonate-like groups: Amorphous/crystalline structure and visible-light photocatalytic activity, *Catal. Today.* 264 (2016) 243–249.
- [29] A. Di Paola, M. Bellardita, L. Palmisano, Z. Barbieriková, V. Brezová, Influence of crystallinity and OH surface density on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> powders, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 273 (2014) 59–67.
- [30] K. Kumar Akurati, Synthesis of TiO<sub>2</sub> based nanoparticles for photocatalytic applications, PhD Thesis, Universität Duisburg - Essen, 2008.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## Chapter 6

# Photocatalytic oxidation of propane using TiO<sub>2</sub> photocatalysts prepared by HT synthesis

### 6.1 Introduction

The photocatalytic oxidation of many types of organic compounds, including alkanes, alkenes, alkynes, aldehydes, aromatics, alcohols, and ketones, has been the subject of many research works [1–5].

Alkanes are relevant model compounds because they appear both as pollutants (e.g. in liquid petroleum gases) and as functional groups in a large number of organic compounds [6]. Propane, a colorless and odorless compound in the alkane series, is one of the most abundant hydrocarbons in the atmosphere and it is a widely used fuel, derived from petroleum products during the processing of oil and natural gas [7].

Among the light alkanes, propane is the majoritarian one in automobile exhaust emissions. Additionally, the molecular structure of propane is very stable, making the C-H bond difficult to activate. This is relevant in the catalytic combustion of light alkanes [8] and influences the treatment of propane emissions. Therefore, the oxidation of propane is generally employed as a model reaction to assess the potential applications of the catalyst in the emission control of light alkanes [9,10]. The removal of propane from the atmosphere can be carried out by photocatalytic oxidation (to CO<sub>2</sub>) with TiO<sub>2</sub> [11,12].

Despite the importance of controlling propane emissions in the gas phase, there are not too many studies about the photocatalytic treatment of propane gaseous streams [6,7,11–14]. As an example, Finger et al. [13] reviewed previously published studies and discussed the kinetics and mechanisms of the total photocatalytic oxidation of hydrocarbons (alkanes and alkenes) with TiO<sub>2</sub>. In the particular case of propane, the tests were performed at T= 160 °C, P= 1 bar and 298 ppm propane concentration. These authors proposed a catalytic cycle for the total oxidation of alkanes and alkenes, in which the oxygen vacancies in the TiO<sub>2</sub> photocatalysts are the active sites where the redistribution of electrons easily occurs.

As a consequence, the authors concluded that a large electron supply is not enough to boost the activity, being much more important to have the electrons in the appropriate oxygen defect sites of the TiO<sub>2</sub> photocatalyst to make the catalytic cycle work.

The work of Brigden et al. [14] also dealt with propane photocatalytic oxidation using TiO<sub>2</sub> "Hombifine N", a photocatalyst containing only anatase, with mean crystal size of 6.8 nm and S<sub>BET</sub> surface area of 357 m<sup>2</sup>/g. In this work, the influence of several experimental parameters, such as the temperature (45 and 150 °C), gas flow (100-500 ml/min), the percentage of O<sub>2</sub> (0-40 vol.%) and the concentration of the contaminant (500, 1000, 2000 and 4000 ppm) were studied. The authors observed differences in activity when carrying out the reaction at 45 or 150 °C, indicating that the temperature has little relevance in the conversion of propane under the conditions studied. They found that the flow of the propane stream plays an important role in the process, observing that increasing the flow decreases the propane conversion due to the kinetic limitations.

Finally, T. van Meulen et al. [6] studied the photocatalytic oxidation of propane (10 ml/min of 500 ppm propane in synthetic air, 20 % O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) in TiO<sub>2</sub> nanoparticles with anatase, rutile and mixtures of anatase-rutile phases. These authors observed that propane oxidation is sensitive to the structure of TiO<sub>2</sub> and results in different limiting reaction intermediates on anatase or rutile. The authors indicate that on anatase the limiting reaction intermediate is acetone while on rutile R-CO<sub>2</sub><sup>-</sup> species are limiting the process.

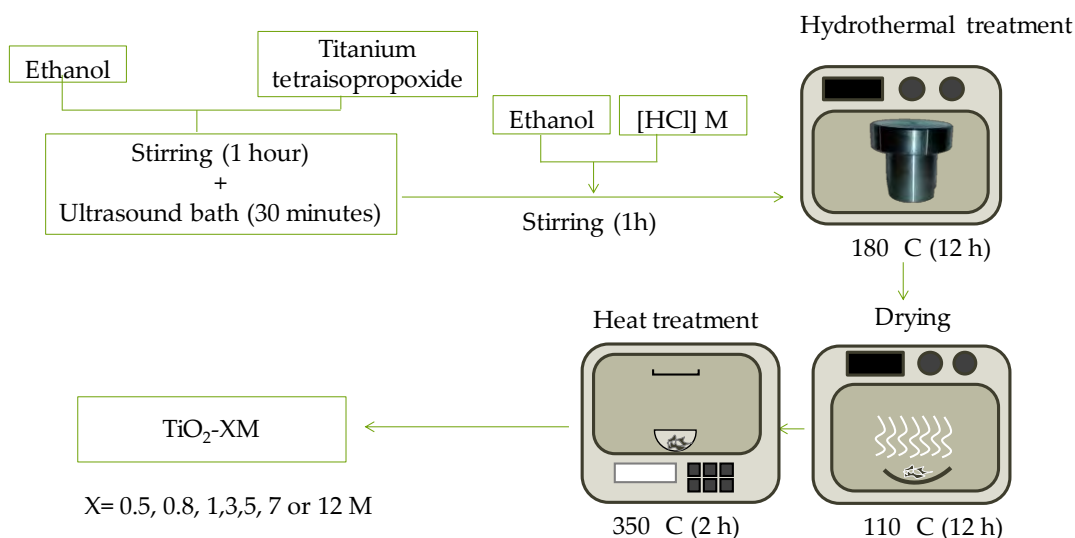
In this chapter, we focus on the use of the TiO<sub>2</sub> samples described in Chapter 4 for the photocatalytic oxidation of propane. Two sets of data have been obtained: 1) From photocatalytic activity tests, and 2) from the DRIFTS study of the interaction of propane with the catalyst surface. This chapter focuses on the first set of data.

## 6.2 Experimental

### 6.2.1 Photocatalysts

The samples used in this study were prepared by hydrothermal synthesis using HCl solutions of different concentration. The preparation procedure and the characterization of these samples have been well described in Chapter 4. A reminder of the preparation procedure and of the samples' nomenclature is compiled in Scheme 6.1.

As Scheme 6.1 shows, the materials have been named as TiO<sub>2</sub>-XM, where X refers to the molar concentration of the hydrochloric acid solution ([HCl]) used in the synthesis.



Scheme 6.1. Synthesis and nomenclature for TiO<sub>2</sub> photocatalysts prepared with HCl solutions of different concentration by hydrothermal method.

## 6.2.2 Photocatalytic reactor system for propane oxidation

The photocatalytic tests were carried out at the University of Twente in the laboratories of the PhotoCatalysis Synthesis group (PCS), using the procedure and equipment described in Chapter 2.

Briefly, in each experiment, the photocatalyst powder was suspended in distilled water (10 mg of photocatalyst in 5 ml H<sub>2</sub>O) and 750  $\mu$ L of this suspension were drop-casted on glass supports (26 mm x 26 mm) to form a homogeneous coating. Then, water was removed under vacuum in a desiccator containing silica gel.

Figure 6.1 depicts the reaction chamber used: a top illuminated 2 ml batch reactor equipped with a quartz window and a 365 nm LED lamp (APGC1-365-E (135 mW) [15,16].

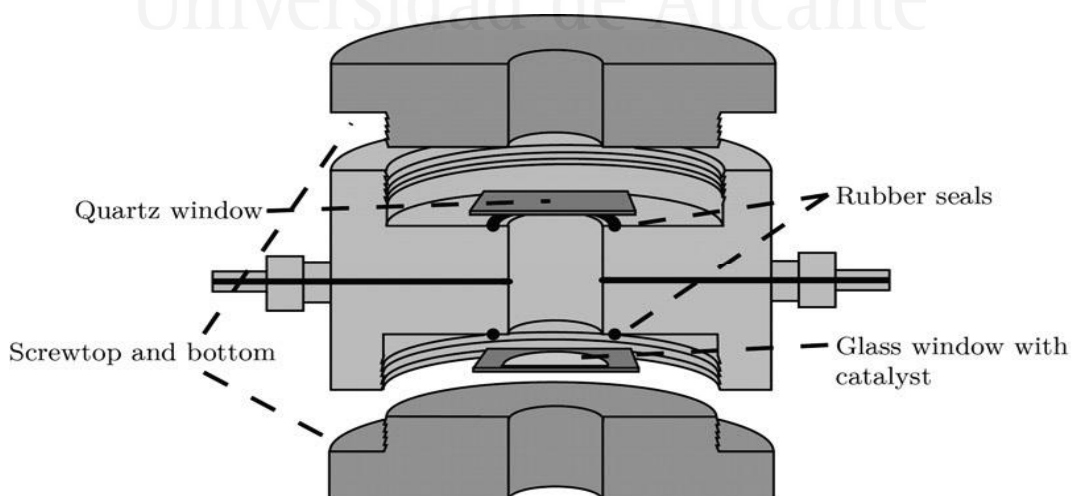


Figure 6.1. Picture of the experimental system used in the photocatalytic oxidation of propane [16].



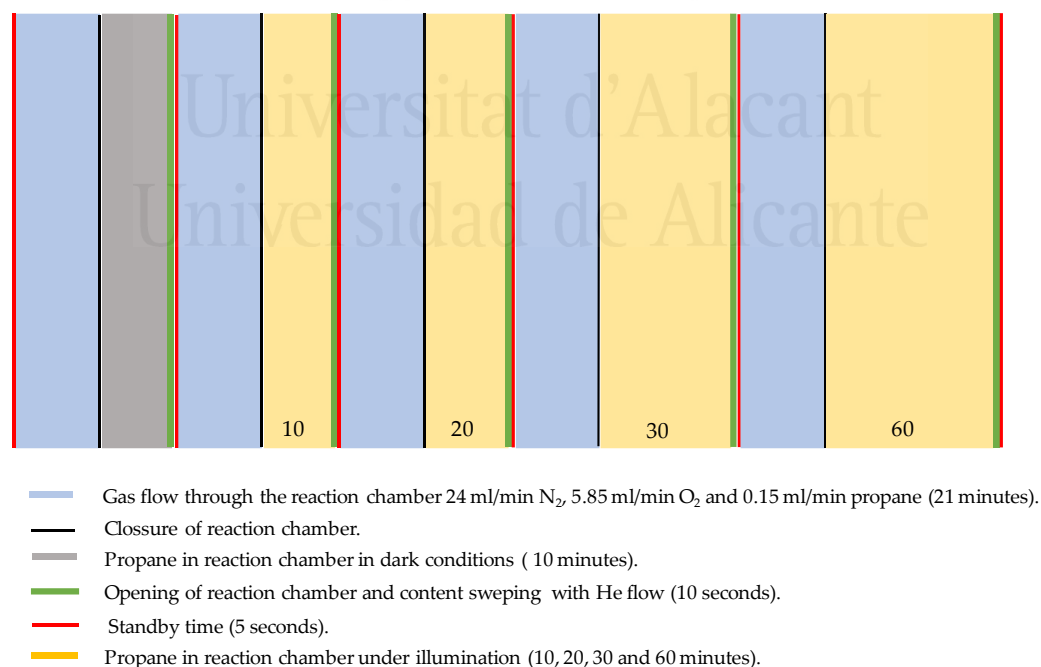
Prior to the measurements, the batch reactor was purged for 21 minutes with a gas flow (30 ml/min) containing 80 vol.% N<sub>2</sub>, 19.5 vol.% O<sub>2</sub> and 4890 ppmv propane (24 ml/min N<sub>2</sub>, 5.85 ml/min O<sub>2</sub> and 0.15 ml/min propane). Afterwards, the reactor was closed. A first measurement after 10 minutes of propane-sample contact in dark conditions was done. Then, the illumination was switched on for different illumination times. After the 10 minutes in dark conditions and after fixed illumination time intervals (10, 20, 30 and 60 min), the entire gas composition present in the reactor was swept by He flow (10 seconds) and analyzed by gas chromatography to study the presence of hydrocarbons, CO and CO<sub>2</sub> in the gas swept from the reactor. The equipment used is Agilent 7820 Gas Chromatograph equipped with a Varian CP7584 column coupled to a Methanizer-FID combination detector.

The parameters used in the analysis are collected in Table 6.1.

Table 6.1. Gas chromatography method.

	Rate (°C/min)	Temperature (°C)	Holding time (min)	Running time (min)
Initial		40	4	4
Ramp 1	20	80	2	8
Ramp 2	20	130	10.5	21

The standby time after each step (dark or illumination intervals) was 5 seconds. The experiments were repeated at least twice to check reproducibility. Figure 6.2 shows a scheme of the experimental procedure followed to carry out the catalytic activity measurements.



Scheme 6.2. Steps involved in each photocatalytic reaction experiment.

## 6.3 Results and discussion

### 6.3.1 Summary of the photocatalysts' properties

A summary of the photocatalysts' characterization is compiled in Table 6.2 (data from Chapter 4). The synthesized TiO<sub>2</sub>-XM samples have larger surface areas and pore volumes than the commercial titania P25, and it has been found that the concentration of the HCl solution used has a noticeable effect on the textural properties and on the distribution of crystalline phases of these TiO<sub>2</sub> materials [17].

In general, the surface area decreases as the concentration of the HCl solution increases. Regarding the crystallinity and crystalline phases, it has been observed that: i) all the TiO<sub>2</sub>-XM samples show high crystallinity (~ 80 %), ii) samples prepared with 0.5 and 12 M HCl solutions contain anatase and brookite, iii) samples TiO<sub>2</sub>-0.8M, TiO<sub>2</sub>-1M, TiO<sub>2</sub>-3M, TiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-7M and TiO<sub>2</sub>-12M contain a mixture of anatase, brookite and rutile, and iv) the anatase crystals in TiO<sub>2</sub>-XM samples are smaller than in P25, and their size slightly increases with the increase in the HCl concentration.

As shown in Table 6.2, all the prepared photocatalysts are active for propene oxidation, being five of them more active than P25.

A relatively good correlation between propene conversion and porosity (surface area and total pore volume) was found (Chapter 4), indicating that the textural properties of the TiO<sub>2</sub> photocatalysts play an outstanding role in their catalytic activity. However, the photocatalytic activity is also strongly dependent on TiO<sub>2</sub> crystallinity and crystalline composition, showing the amount of anatase a significant role.

Table 6.2. Characterization of the TiO<sub>2</sub> samples and P25 reference material.

Sample	S <sub>BET</sub> <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>T</sub> <sup>a</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	Crystalline TiO <sub>2</sub> (%) A-B-R <sup>b</sup>	Average anatase crystal size (nm) <sup>c</sup>	E <sub>g</sub> (eV) <sup>d</sup>	Propene conversion (%) <sup>e</sup>
TiO <sub>2</sub> -0.5M	135	0.26	69-11-0	8	3.06	69
TiO <sub>2</sub> -0.8M	134	0.36	60-16-1	8	2.95	76
TiO <sub>2</sub> -1M	116	0.33	62-17-2	9	2.95	66
TiO <sub>2</sub> -3M	117	0.32	45-23-11	9	2.72	45
TiO <sub>2</sub> -7M	113	0.35	64-14-1	10	2.99	66
TiO <sub>2</sub> -12M	110	0.32	66-9-0	11	3.15	68
P25	55	0.18	73-0-14	22	2.95	61

<sup>a</sup> S<sub>BET</sub> and V<sub>T</sub> are, respectively, the BET surface area and the total pore volume calculated from N<sub>2</sub> adsorption (-196 °C) data.

<sup>b</sup> A-B-R: Anatase-Brookite-Rutile percentages in crystalline TiO<sub>2</sub>, determined as indicated in Annex 1 of Chapter 2

<sup>c</sup> Crystal size calculated from Scherrer's equation.

<sup>d</sup> Band gap energy, determined by the Absorbance method (see Chapter 4)

<sup>e</sup> See Chapter 4 for information about the experimental conditions.

### 6.3.2 Propane oxidation

The total oxidation of propane can be represented by the following reaction:



The GC analysis carried out to determine oxidation compounds in the outlet stream reveals that the main product of the reaction is CO<sub>2</sub>. Some other products like ethylene, ethane, acetaldehyde, ethanol, acetone, ether, etc., have been detected, although they appear in very low concentration (some of them below detection limit). Thus, this allows to consider that CO<sub>2</sub> is the only oxidation product and, therefore, the analysis of the gas mixture leaving the photocatalytic reactor has been focused on the determination of CO<sub>2</sub> produced (ppm) and unreacted propane (ppm). As mentioned in the experimental part, data have been obtained after illumination periods of 10, 20, 30 and 60 minutes, but the gas leaving the reactor has also been analyzed after 10 minutes of propane-sample contact in the dark.

The results obtained in each of these cases are described in the next paragraphs.

#### 6.3.2.1. Propane-sample contact in dark conditions

Table 6.3 shows the concentration of propane in the gas swept from the reactor chamber after 10 minutes of propane-sample contact in dark conditions. This concentration, identified as “propane dark”, is significantly different for the different samples, what would mean that they interact in a different way with propane.

Table 6.3. “Propane dark” and propane adsorbed in dark conditions (see the text).

Sample	“Propane dark” (ppm)	Adsorbed propane in dark (ppm)
TiO <sub>2</sub> -0.5M	3111	1779
TiO <sub>2</sub> -0.8M	3969	921
TiO <sub>2</sub> -1M	4068	822
TiO <sub>2</sub> -3M	4539	351
TiO <sub>2</sub> -7M	4085	805
TiO <sub>2</sub> -12M	3053	1837
P25	4675	215

In order to assure that the observed variation of data is reliable, and not a product of irreproducibility in the measurements (random errors), blank experiments (without catalyst) were carried out. The measured “propane dark” in these conditions is shown in Table 6.4. It can be observed that the two measurements are fully reproducible, and indicate that the determination of propane concentration is reliable. Thus, the difference between the initial propane concentration (4890 ppm) and “propane dark” is considered to correspond to propane adsorbed on the photocatalyst in dark conditions (values also included in Table 6.3).

Table 6.4. Propane concentration (in ppm) in the gas swept from the reactor in blank experiments.

Blank experiment*	Propane dark (ppm)
1	4893
2	4884

\* Glass support without photocatalyst.

From data in Table 6.3 it can be observed that samples TiO<sub>2</sub>-0.5M and TiO<sub>2</sub>-12M show the highest amount of adsorbed propane, whereas the lowest amount is recorded for P25. Among the synthesized photocatalysts, sample TiO<sub>2</sub>-3M shows the lowest amount of propane adsorbed, not so different from that adsorbed in P25.

A correlation between the amount of adsorbed propane and the specific surface area of the catalysts has not been found. However, it seems that the proportion of different crystalline phases in the prepared photocatalysts plays a role. The plot of adsorbed propane in dark (ppm) versus the amount of anatase (%) in each sample can be seen in Figure 6.2. It can be observed that the samples can be arranged in four clear groups and, in a broad consideration with the exception of P25, the higher the anatase percentage the higher the amount of adsorbed propane.

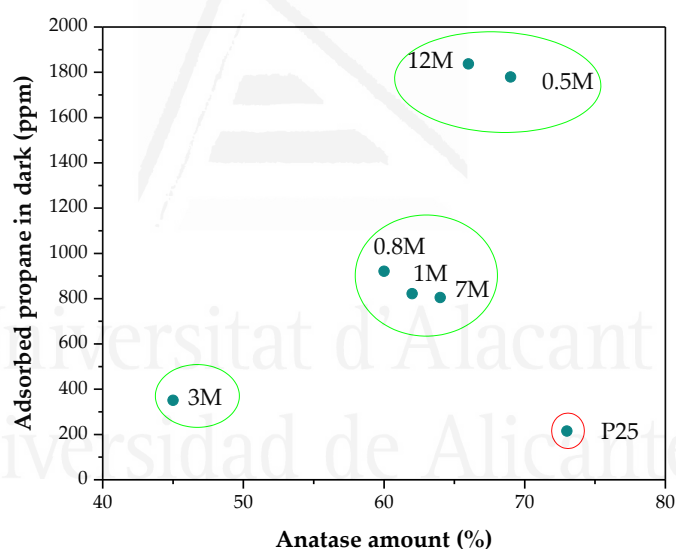


Figure 6.2. Adsorbed propane in dark vs anatase percentage for all the photocatalysts.

However, the relationship is not so clear and it seems that the presence of other crystalline phases has also some effect. For example, the two samples in which the adsorption of propane is the lowest (TiO<sub>2</sub>-3M and P25, with very different anatase contents), contain the largest proportion of rutile (11 and 14 %, respectively). On the other hand, samples TiO<sub>2</sub>-0.5M and TiO<sub>2</sub>-12M, in which the adsorption of propane is the highest, do not contain rutile. It must be also considered that the surface area of P25 is noticeably lower than that of the TiO<sub>2</sub>-XM samples, which could justify the different performance of this sample.

In order to analyze the effect of these parameters, the weight % of each crystalline phase and propane adsorbed per unit of surface area have been plotted in Figure 6.3. It can be

observed that the highest propane adsorption takes place in samples with a high amount of anatase and low amount of other crystalline phases (~10 % brookite and no rutile present). In samples  $\text{TiO}_2\text{-0.8M}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-1M}$  and  $\text{TiO}_2\text{-7M}$ , with a similar distribution of crystalline phases, the amount of adsorbed propane is similar. As commented above, the samples in which the adsorption of propane is the lowest are those with the largest rutile contribution. It seems that the presence of rutile has a larger (negative) effect than the presence of brookite. This may be related with the reported lower surface affinity of rutile for many organic compounds [18,19].

A more detailed study of these observations would require further adsorption experiments and also a multifactorial analysis to determine the relative importance of the mentioned parameters. In any case, these data reveal a very important effect of the crystalline structure in the behavior of these samples as catalysts for propane oxidation.

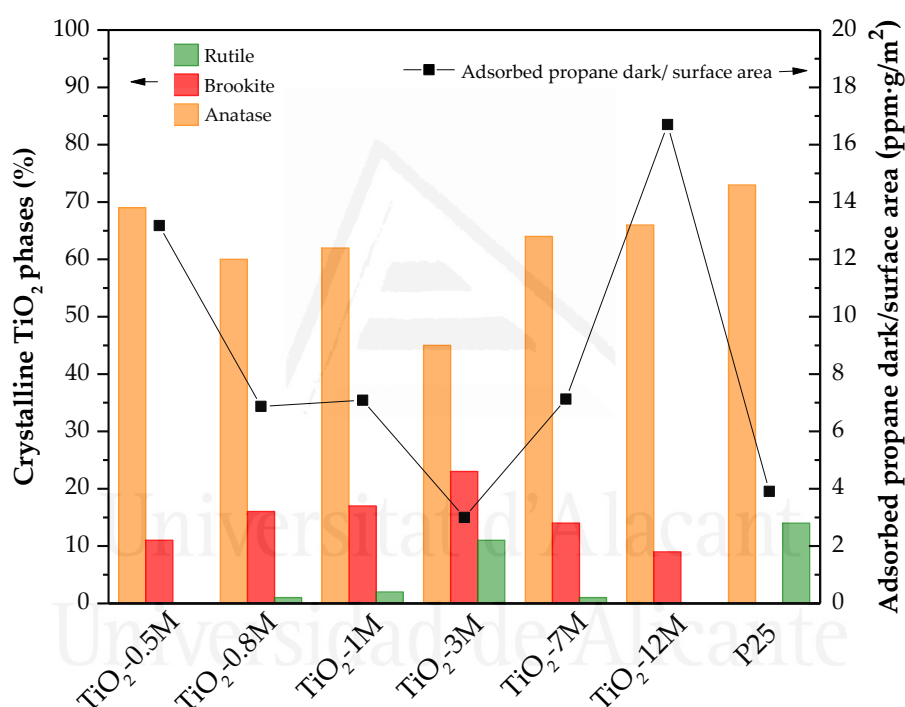


Figure 6.3. Crystalline  $\text{TiO}_2$  distribution and adsorbed propane in dark per unit of surface area for each sample.

Thus, in this work the anatase content seems to play a role in the amount of propane adsorbed on the  $\text{TiO}_2$  prepared samples, but other properties, such as the surface area and the presence of other crystalline phases [6,20], might be also. This could justify the differences between the samples prepared in the present study and also between them and the commercial titania P25.

#### 6.3.2.2. Propane conversion and $\text{CO}_2$ production under illumination

Because propane adsorption takes place on the catalysts, the measurement of its concentration in the outlet gas could not give a proper value of the photocatalysts' activity and, thus,  $\text{CO}_2$  production is a better parameter to determine the catalytic activity.

Also related with propane adsorption, the following must be considered for a proper analysis of the available data: at a certain time, the amount of propane fed to the system (4890 ppm are present in the inlet stream) can be found in three different states: i) converted to CO<sub>2</sub>, ii) in the gas phase (unreacted propane) and iii) as adsorbed species. Thus, the amount of adsorbed species could be calculated as:

$$\text{Propane as adsorbed species} = [C_3H_8]_0 - \frac{[CO_2]_t}{3} - [C_3H_8]_t \quad (6.2)$$

Where  $[C_3H_8]_0$  is the initial propane concentration in the inlet stream (ppm),  $\frac{[CO_2]_t}{3}$  is propane converted to CO<sub>2</sub> (ppm) after a certain illumination time (t) ( according to equation (6.1)), and  $[C_3H_8]_t$  is the propane concentration (in ppm) remaining in the gas phase after a certain illumination time (t) (unreacted propane).

Thus, the values of CO<sub>2</sub> produced allow to determine the catalytic activity of the tested samples and they can be used to calculate the amount of adsorbed propane species.

Figure 6.4 shows values of CO<sub>2</sub> produced (ppm) with the tested photocatalysts versus the illumination time. The secondary axis shows the activity expressed as propane conversion, according to the following expression:

$$\text{Propane conversion (CO}_2) = \frac{[CO_2]_t}{3} \cdot \frac{1}{[C_3H_8]_0} \times 100 \quad (6.3)$$

These data indicate that the prepared materials are less active than P25. Up to an irradiation time of 30 minutes, samples TiO<sub>2</sub>-1M, TiO<sub>2</sub>-3M, TiO<sub>2</sub>-7M and TiO<sub>2</sub>-12M show a quite similar catalytic activity, while sample TiO<sub>2</sub>-0.5M and, particularly, TiO<sub>2</sub>-0.8M are less active. For the irradiation time of 60 minutes, there is a slight difference in this trend since the activity of sample TiO<sub>2</sub>-12M equals that of sample TiO<sub>2</sub>-0.5M.

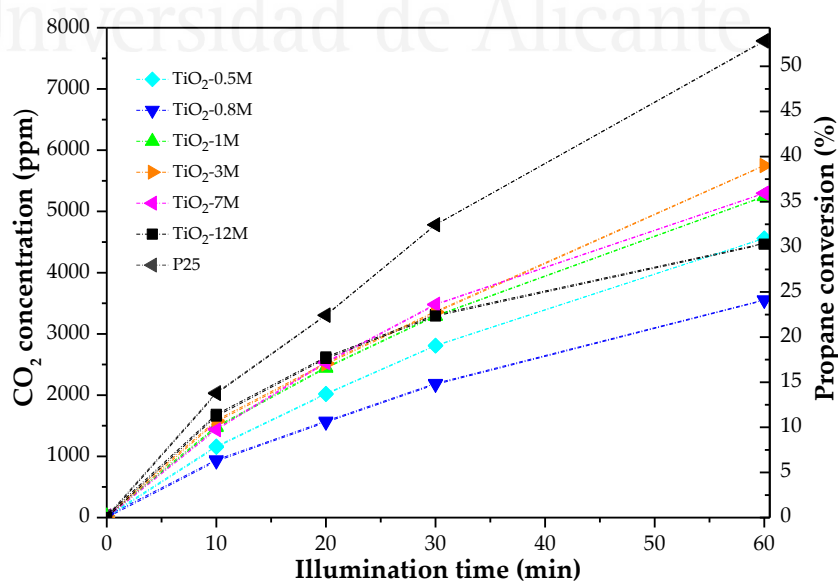


Figure 6.4 CO<sub>2</sub> concentration and propane conversion vs reaction time for propane oxidation for the different TiO<sub>2</sub> samples.

The amount of propane converted at each illumination time has also been calculated, as:

$$\text{Converted propane} = \text{"propane dark"} - [C_3H_8]_t \quad (6.4)$$

Assuming that "propane dark" is, for each sample, the amount of propane leaving the reactor when no oxidation, but some adsorption, takes place (see Table 6.3). The plot of produced CO<sub>2</sub> versus converted propane (eq. 6.4), presented in Figure 6.5, shows a good linear correlation, meaning that both sets of data are coherent and give similar results. The slope of the adjusted straight line is about 2.5 instead of the expected 3, what can be due to experimental errors in the measurement of CO<sub>2</sub> and propane concentration (for example related with calibrations). In agreement with GC data, it can be assumed that the conversion of propane to other products is negligible, and this would not cause the small deviation in the slope respect to the theoretical one.

This good agreement between produced CO<sub>2</sub> and *converted propane* data also supports the consideration that the difference between the amount of propane in the feed (4890 ppm, Table 6.4) and "propane dark" corresponds to adsorbed propane.

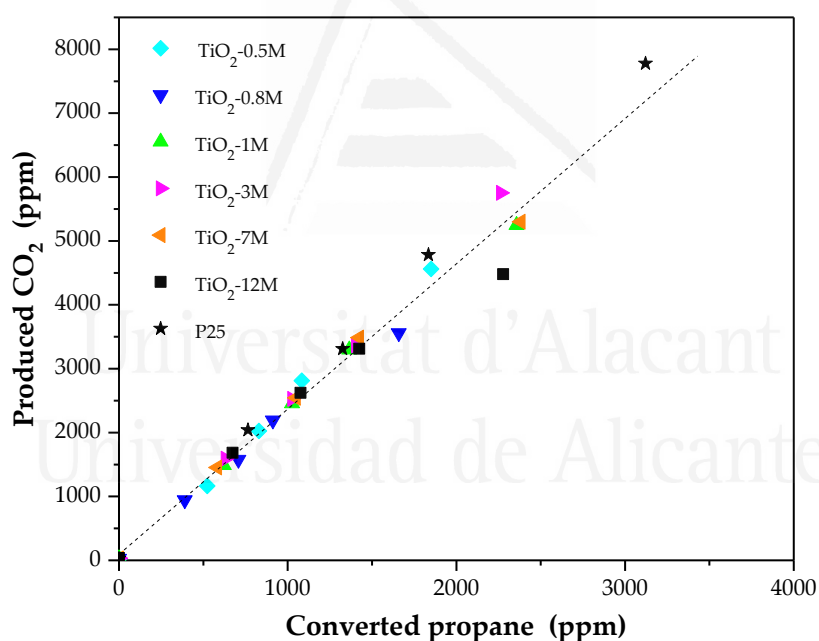


Figure 6.5. CO<sub>2</sub> produced versus converted propane (calculated by equation 6.4) at different illumination times for each sample.

The amount of adsorbed propane at each illumination time tested has been calculated according to equation (6.2) and the data have been plotted in Figure 6.6. The values at  $t=0$  min correspond to propane adsorbed in the dark. It can be observed that the trend previously commented for propane adsorbed in the dark (P25 and TiO<sub>2</sub>-3M show the lowest amount of propane as adsorbed species, whereas TiO<sub>2</sub>-12M shows the highest value) is applicable to the illuminated samples. Besides, it can be observed that the amount of adsorbed propane slightly increases with the illumination time, although it must be kept in

mind that adsorption and oxidation occur simultaneously under illumination and the process is dynamic.

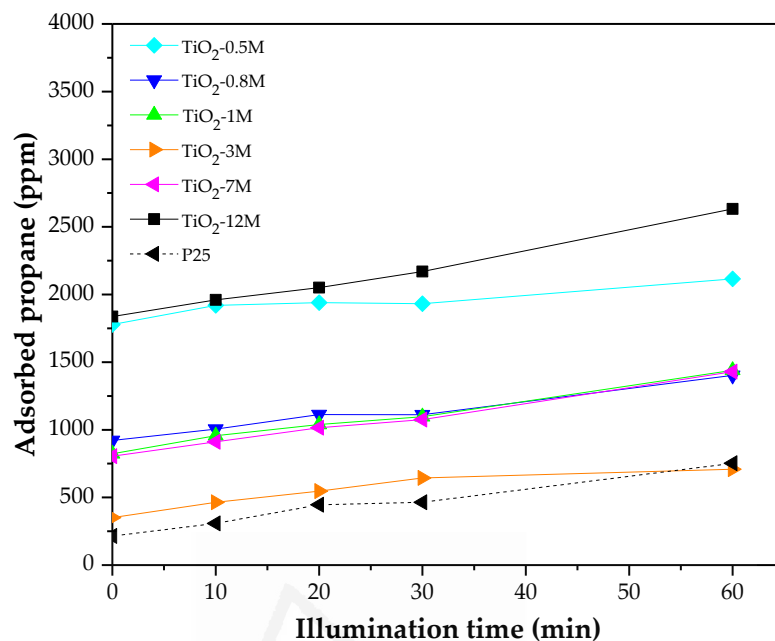


Figure 6.6. Adsorbed propane in ppm at different irradiation times for all TiO<sub>2</sub> samples.

Some additional information related with the adsorbed propane can be obtained by means of the carbon mass balance (CMB) at each illumination time, calculated as:

$$CMB = \frac{1}{3} \cdot \frac{CO_2 \text{ produced}}{C_3H_8 \text{ removed}} \quad (6.5)$$

where  $C_3H_8 \text{ removed}$  is calculated as  $[C_3H_8]_0 - [C_3H_8]_t$ .

A value of CMB= 1 means that there is not adsorbed propane. The obtained values have been plotted in Figure 6.7. It can be observed, as expected, that for samples with less propane adsorbed, the CMB is closer to 1, and the opposite happens with samples in which the amount of propane adsorbed is larger. In general, these data are in agreement with Figure 6.6, in which P25 and TiO<sub>2</sub>-3M show the lowest amount of propane adsorbed, whereas TiO<sub>2</sub>-12M shows the highest amount. However, it is surprising that the CMB of sample TiO<sub>2</sub>-0.8M is closer to that of samples TiO<sub>2</sub>-0.5M and TiO<sub>2</sub>-12M than to those of samples TiO<sub>2</sub>-1M and TiO<sub>2</sub>-7M. Further research needs to be performed to deepen into these results, but these data indicate that when the CMB value is closer to 1, that is less propane is adsorbed on the sample, a higher propane conversion to carbon dioxide is obtained. This might be related with properties of the photocatalyst enhancing an efficient oxidation mechanism, which will be explored by FTIR in the next chapter.



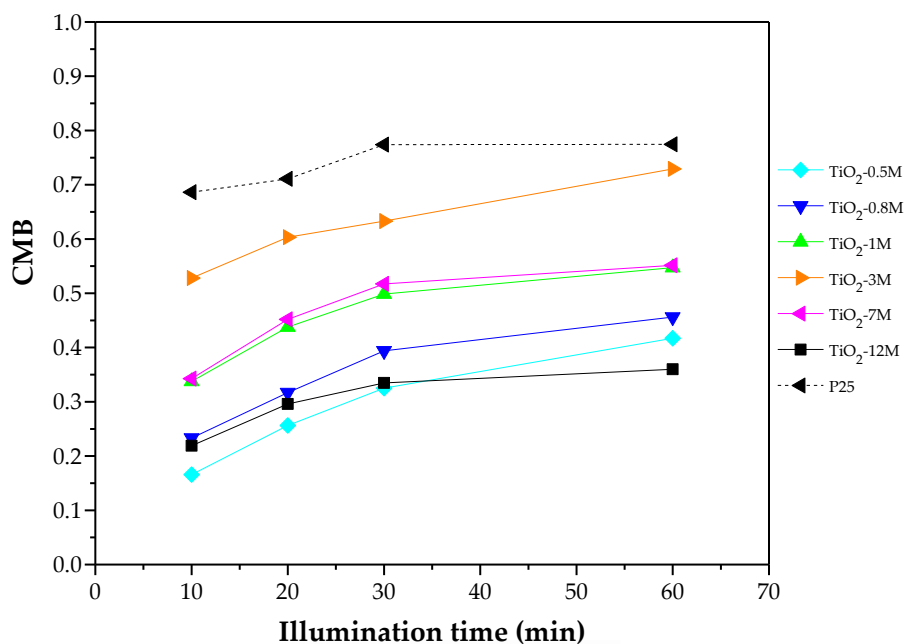


Figure 6.7. Carbon mass balance (CMB) versus irradiation time for the TiO<sub>2</sub> sample.

The data commented above seem to indicate that there is an inverse relationship between the amount of propane adsorbed and propane conversion. The plot of propane conversion (%) at 60 minutes, calculated by equation (6.3), versus the amount of propane adsorbed in the dark is shown in Figure 6.8.

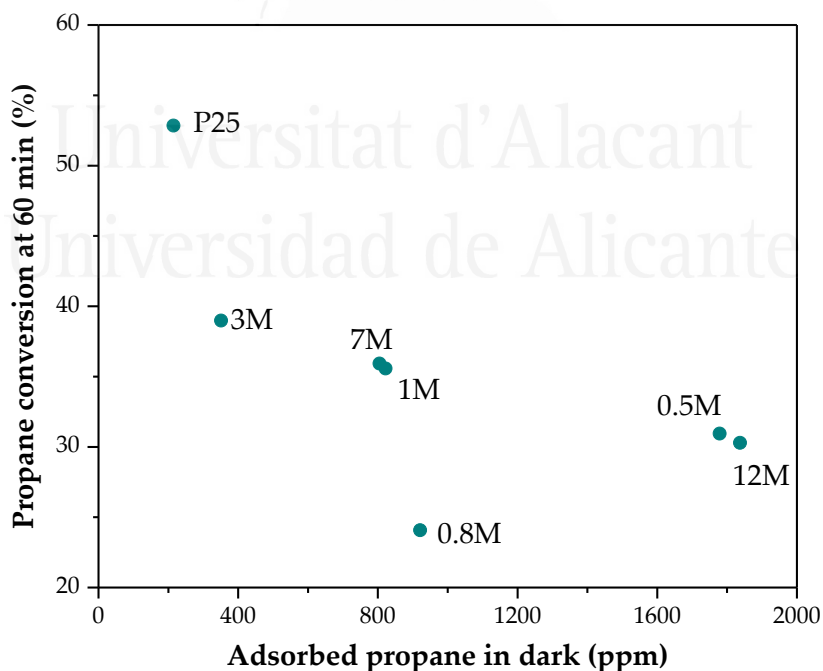


Figure 6.8. Propane conversion vs adsorbed propane in dark.

It can be observed that the mentioned relationship seems to exist. Thus, the samples in which the amount of propane adsorbed in the dark is the lowest show the highest photocatalytic activity (P25 and TiO<sub>2</sub>-3M), whereas the opposite happens with the samples

that adsorb more propane (TiO<sub>2</sub>-0.5 and TiO<sub>2</sub>-12M). Only sample TiO<sub>2</sub>-0.8M does not follow this trend, that seems to be related with the unexpected behavior of this sample regarding the CMB commented above.

Plots of propane conversion at different illumination times versus the amount of propane adsorbed at the same illumination time (data of Figure 6.6) have been also analyzed. However, for 10, 20 and 30 minutes it seems that there is not a trend. Likely due to the relatively short illumination times, the system is very variable with the two processes occurring in competition (adsorption and oxidation). In the case of 60 minutes illumination time (Figure 6.9), it has been observed that the trend between the plotted parameters is similar to that found in Figure 6.8. Thus, in general, when the amount of adsorbed propane (in the dark and at large illumination time) is the lowest, the photocatalytic activity is the highest.

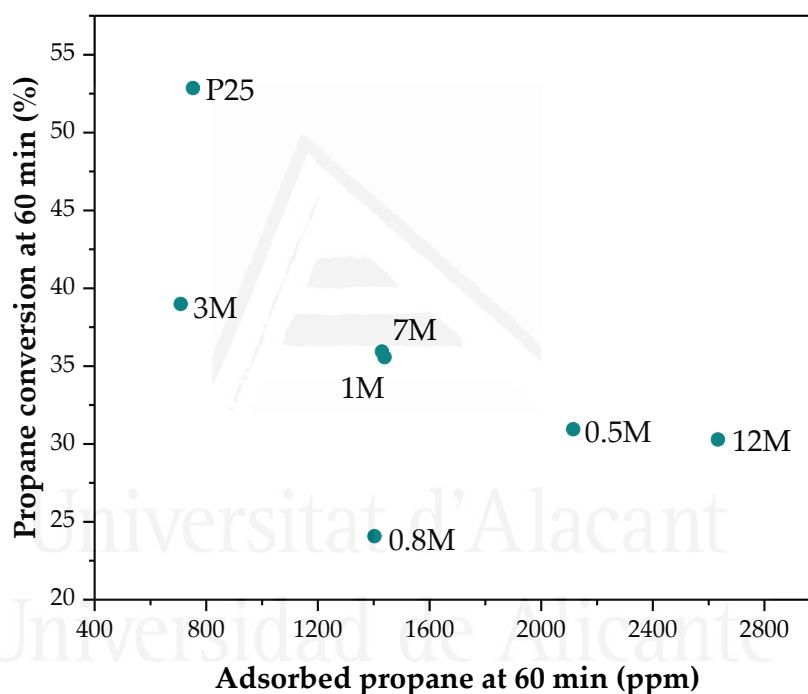


Figure 6.9. Propane conversion at 60 min vs adsorbed propane at 60 min.

When catalytic activity of the prepared TiO<sub>2</sub> photocatalysts in propane and in propene oxidation is compared, curiously, the trend is practically the opposite. Figure 6.10 graphically shows this observation, remarking the fact that samples leading to higher propane oxidation are those with poorer performances respect to propene oxidation, and the other way round.

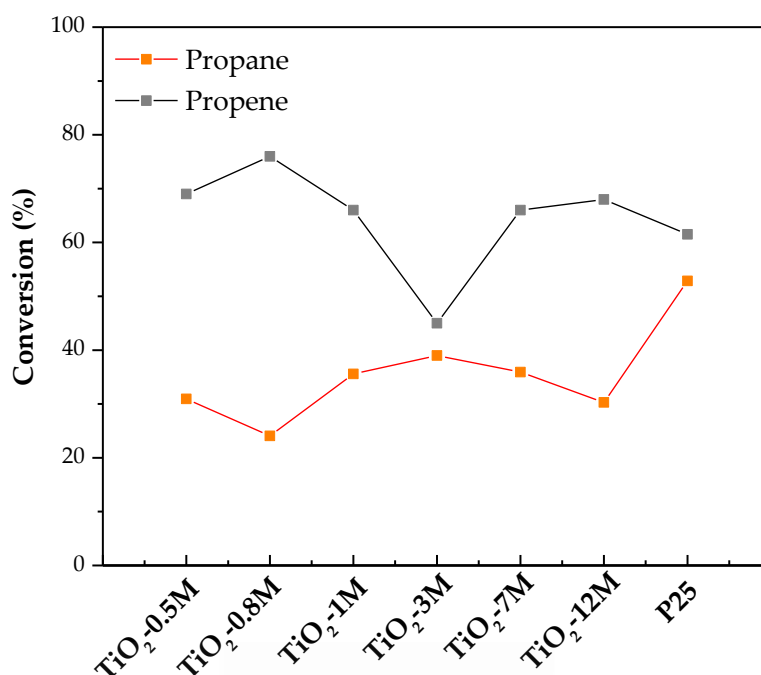


Figure 6.10. Propane and propene conversion for all TiO<sub>2</sub> materials.

For propene oxidation, some correlation of the activity with the TiO<sub>2</sub> surface area and distribution of crystalline phases was found, see Chapter 4. The relative activity order in the samples series was the following: TiO<sub>2</sub>-0.8M > TiO<sub>2</sub>-0.5M > TiO<sub>2</sub>-12M > TiO<sub>2</sub>-7M = TiO<sub>2</sub>-1M > TiO<sub>2</sub>-P25 > TiO<sub>2</sub>-3M (Table 6.2).

In the case of propane oxidation, however, hindering propane adsorption seems to be more important, what can be achieved with lower surface areas and with the presence of rutile and brookite.

As commented in previous chapters, the total amount of OH groups on the photocatalysts is linked to their surface area. In order to investigate on the potential effect of the OH surface groups, Figure 6.11 shows a plot of converted propane versus the the total amount of OH groups in the different photocatalysts (data included in Chapter 4). Contrarily to what could be expected, it can be observed that for higher total OH groups content (higher surface area) the converted propane is lower, showing a good and reversal linearity between both parameters.

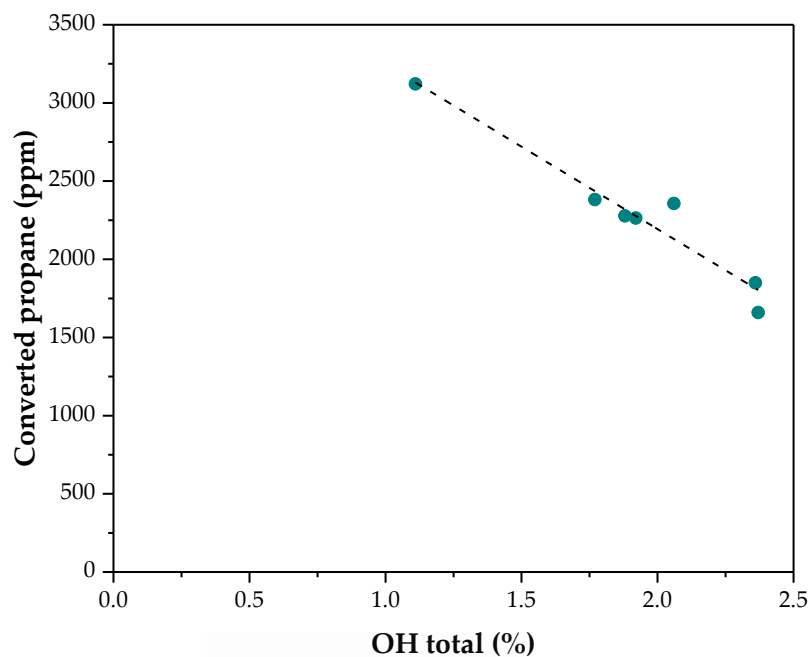


Figure 6.11. Converted propane for all TiO<sub>2</sub> samples vs total OH groups.

This observation can be explained considering that both: i) the amount of total OH groups affects the interaction between propane and TiO<sub>2</sub>, and influences its conversion, an aspect which merits further research and ii) a higher amount of OH groups corresponds to a larger surface area and thus propane adsorption is potentially favored.

## 6.4 Conclusions

The present chapter has focused on the photocatalytic oxidation of propane using hydrothermally synthesized TiO<sub>2</sub> as catalysts. In the experiments carried out, the total oxidation of propane takes place.

In order to perform a correct interpretation of the obtained results, attention has been first paid to the adsorption of propane on the photocatalysts. The TiO<sub>2</sub>-XM samples and titania P25 adsorb propane in dark conditions and the amount of adsorbed propane strongly varies from sample to sample. No correlation between the amounts of adsorbed propane in dark and the catalysts specific surface areas has been found, but the proportion of different crystalline phases seems to play a relevant role. In general, the higher the anatase content, the higher the amount of adsorbed propane in dark. However, the presence of rutile and brookite also seems to have some effect, but in the opposite way (the presence of brookite and, particularly, rutile leads to a lower propane adsorption). A more detailed study of these observations would require further adsorption experiments and also a multifactorial analysis to determine the relative importance of the mentioned parameters.

The prepared TiO<sub>2</sub>-XM photocatalysts are less active than the commercial titania P25 in the photocatalytic oxidation of propane. The relative activity order (at 60 min illumination time) is the following one: P25 > TiO<sub>2</sub>-3M > TiO<sub>2</sub>-7M = TiO<sub>2</sub>-1M > TiO<sub>2</sub>-0.5M ~ TiO<sub>2</sub>-12M > TiO<sub>2</sub>-0.8M. In general, the samples in which the amount of adsorbed propane is the lowest show the highest photocatalytic activity.

The trend of catalytic activity in propene and in propane photocatalytic oxidation is practically opposite, what allows to conclude that statement of the TiO<sub>2</sub> properties that determine the catalytic activity is strongly dependent on the process subject of study (substrate, conditions...).

It can be concluded that for propane oxidation the TiO<sub>2</sub> properties that hinder propane adsorption are the most significant. According to this work they are lower surface area and/or the presence of brookite and rutile phases.

## 6.5 References

- [1] K.P. Yu, G.W.M. Lee, W.M. Huang, C. Wu, S. Yang, The correlation between photocatalytic oxidation performance and chemical/physical properties of indoor volatile organic compounds, *Atmos. Environ.* 40 (2006) 375–385.
- [2] X. Ye, D. Chen, J. Gossage, K. Li, Photocatalytic oxidation of aldehydes: Byproduct identification and reaction pathway, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 183 (2006) 35–40.
- [3] C.L. Bianchi, S. Gatto, C. Pirola, A. Naldoni, A. Di Michele, G. Cerrato, V. Crocellà, V. Capucci, Photocatalytic degradation of acetone, acetaldehyde and toluene in gas-phase: Comparison between nano and micro-sized TiO<sub>2</sub>, *Appl. Catal. B Environ.* 146 (2014) 123–130.
- [4] M.L. Sauer, D.F. Ollis, Photocatalyzed oxidation of ethanol and acetaldehyde in humidified air, *J. Catal.* 158 (1996) 570–582.
- [5] J. Peral, D.F. Ollis, Heterogeneous photocatalytic oxidation of gas-phase organics for air purification: Acetone, 1-butanol, butyraldehyde, formaldehyde, and m-xylene Oxidation, *J. Catal.* 136 (1992) 554–565.
- [6] T. van der Meulen, A. Mattson, L. Österlund, A comparative study of the photocatalytic oxidation of propane on anatase, rutile, and mixed-phase anatase-rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Role of surface intermediates, *J. Catal.* 251 (2007) 131–144.
- [7] Z. Jiang, L. Kong, Z. Chu, L.J. France, T. Xiao, P.P. Edwards, Catalytic combustion of propane over mixed oxides derived from Cu<sub>x</sub>Mg<sub>3-x</sub>Al hydrotalcites, *Fuel.* 96 (2012) 257–263.
- [8] M. Tanaka, Y. Tsujimoto, T. Miyazaki, M. Warashina, S. Wakamatsu, Peculiarities of volatile hydrocarbon emissions from several types of vehicles in Japan, *Chemosph. Glob. Chang. Sci.* 3 (2001) 185–197.
- [9] J. Okal, M. Zawadzki, W. Tylus, Microstructure characterization and propane oxidation over supported Ru nanoparticles synthesized by the microwave-polyol method, *Appl. Catal. B Environ.* 101 (2011) 548–559.
- [10] Z. Zhu, G. Lu, Z. Zhang, Y. Guo, Y. Guo, Y. Wang, Highly active and stable Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZSM-5 catalyst for propane oxidation: Effect of the preparation method, *ACS Catal.* 3 (2013) 1154–1164.
- [11] M.N. Lyulyukin, P.A. Kolinko, D.S. Selishchev, D.V. Kozlov, Hygienic aspects of TiO<sub>2</sub>-mediated photocatalytic oxidation of volatile organic compounds: Air purification analysis using a total hazard index, *Appl. Catal. B Environ.* 220 (2017) 386–396.
- [12] J. De Dios, J. María, D. Colorado, Decontamination through photocatalytic TiO<sub>2</sub> additions-past, present and future, in: *2nd Int. Conf. Emerg. Trends Eng. Technol.*, London, 2014: pp. 145–152.
- [13] M. Finger, A. Haeger, D. Hesse, Kinetics and mechanisms of photocatalyzed total

- oxidation reaction of hydrocarbon species with titanium dioxide in the gas phase, *Chem. Eng. Technol.* 28 (2005) 783–789.
- [14] C.T. Brigden, S. Poulston, M. V Twigg, A.P. Walker, A.J. Wilkins, Photo-oxidation of short-chain hydrocarbons over titania, *Appl. Catal. B Environ.* 32 (2001) 63–71.
- [15] B.D. Fraters, R. Amrollahi, G. Mul, How Pt nanoparticles affect TiO<sub>2</sub>-induced gas-phase photocatalytic oxidation reactions, *J. Catal.* 324 (2015) 119–126.
- [16] B.D. Fraters, TiO<sub>2</sub> Based Photocatalytic Gas Purification, PhD Thesis, University of Twente, 2015.
- [17] L. Cano-Casanova, A. Amorós-Pérez, M. Ouzzine, M.A. Lillo-Ródenas, M.C. Román-Martínez, One step hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub> with variable HCl concentration: Detailed characterization and photocatalytic activity in propene oxidation, *Appl. Catal. B Environ.* 220 (2018) 645–653.
- [18] M.S. Nahar, J. Zhang, K. Hasegawa, S. Kagaya, S. Kuroda, Phase transformation of anatase–rutile crystals in doped and undoped TiO<sub>2</sub> particles obtained by the oxidation of polycrystalline sulfide, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 12 (2009) 168–174.
- [19] D.C. Hurum, A.G. Agrios, S.E. Crist, K.A. Gray, T. Rajh, M.C. Thurnauer, Probing reaction mechanisms in mixed phase TiO<sub>2</sub> by EPR, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 150 (2006) 155–163.
- [20] A. Mattsson, L. Österlund, Adsorption and photoinduced decomposition of acetone and acetic acid on anatase, brookite, and rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 14121–14132.

## Chapter 7

# DRIFTS study of the propane-TiO<sub>2</sub> interaction

### 7.1 Introduction

Fourier-transform infrared spectroscopy is a powerful technique for elucidating the mechanisms of surface reactions. It allows to pay attention not only to the different species present on the catalyst surface, but also to other features or processes, such as catalyst deactivation by accumulation of poisoning species.

In gas phase heterogeneous photocatalysis it is essential to identify rate-determining steps in order to devise new methods and materials to improve photocatalytic efficiency. One important aspect of gas-solid photo-oxidation reactions over metal oxides is the formation of strongly bonded partial oxidation products on the surface, which can poison active sites or even irreversibly react with the catalyst surface. It is known that carbonate-carboxylate-formate (R-CO<sub>2</sub><sup>-</sup>) species are formed on the surface of metal oxides by reaction with hydrocarbons [1]. R-CO<sub>2</sub><sup>-</sup> species are key intermediates in oxidation reactions which, after interaction with O<sub>2</sub> (and O<sub>2</sub>-derived species), decompose into CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, or CO and H<sub>2</sub>, depending on the catalyst and reaction conditions [1].

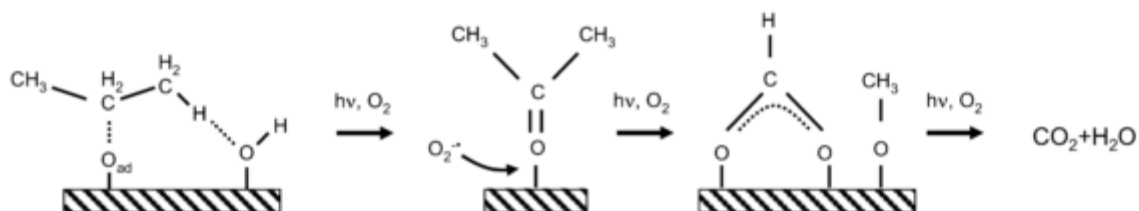
There are several *in situ* infrared spectroscopy studies of propane oxidation over a variety of catalysts, including Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [2], Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [3–5], Pt/WO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [5], MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [6,7], Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [7], CuO [7], Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> [8] and also over TiO<sub>2</sub> [1,9]. These studies have led to the identification of several species formed on the catalyst surface during propane oxidation. Some examples are the following: formate (HCOO<sup>-</sup>) [1,2,5–7], acetate (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) [1,5–7], carbonate (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) [2,4,5,8], bicarbonate (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) [1,8], isopropoxide ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHO<sup>-</sup>) [7] and acetone ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO) [1,6,7]; and the studies report, as well, the presence of some unidentified species [3].

Regarding TiO<sub>2</sub>, it is known that the photocatalytic oxidation of alkanes on this catalyst proceeds via alcohol formation and, thus, many of the steps of this reaction are expected to be analogous to those reported for alcohols oxidation. Acetone is a common product of the partial photocatalytic oxidation of C<sub>3</sub> hydrocarbon molecules and alcohols. Adsorbed



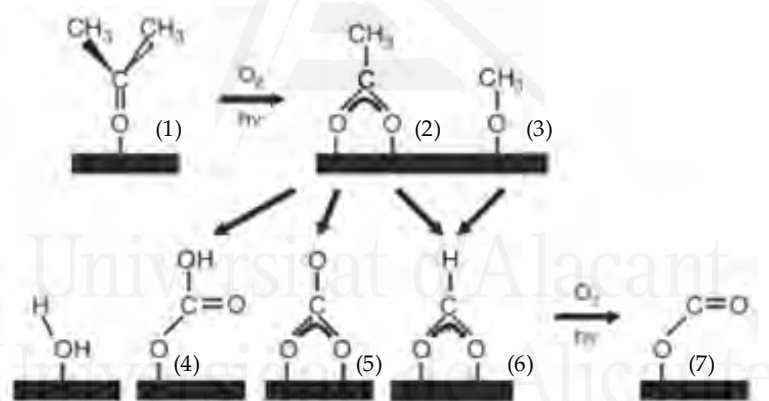
acetone is known to be stable and it can further react only under strongly oxidizing conditions (by C $\alpha$ -C $\beta$  bond cleavage and methyl abstraction [10]).

Scheme 7.1 shows the mechanism proposed by T. van der Meulen et al. [1] for the photocatalytic oxidation of propane, in which it can be observed that acetone is an intermediate adsorbed species that further reacts to give CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O.



Scheme 7.1. Mechanism of propane photocatalytic oxidation proposed in the literature [1].

A more detailed picture of the photocatalytic transformation of acetone on TiO<sub>2</sub> is shown in Scheme 7.2. It shows the species formed during the interaction of acetone (1) with the catalyst surface [11]. In a first step, acetone could be oxidized to acetate (2) and methoxy (3) species, which could be converted into other species like bicarbonate (4), carbonate (5) and formate (6). The final step is the oxidation of these species to CO<sub>2</sub> (7).



Scheme 7.2. Schematic picture showing the reported surface species formed in the course of the photocatalytic oxidation of acetone on TiO<sub>2</sub> nanoparticles, deduced from FTIR measurements [11].

Regarding the particular case of propane oxidation, the reported results do not clarify whether these species are reactive intermediates, poisoning species, or spectator species.

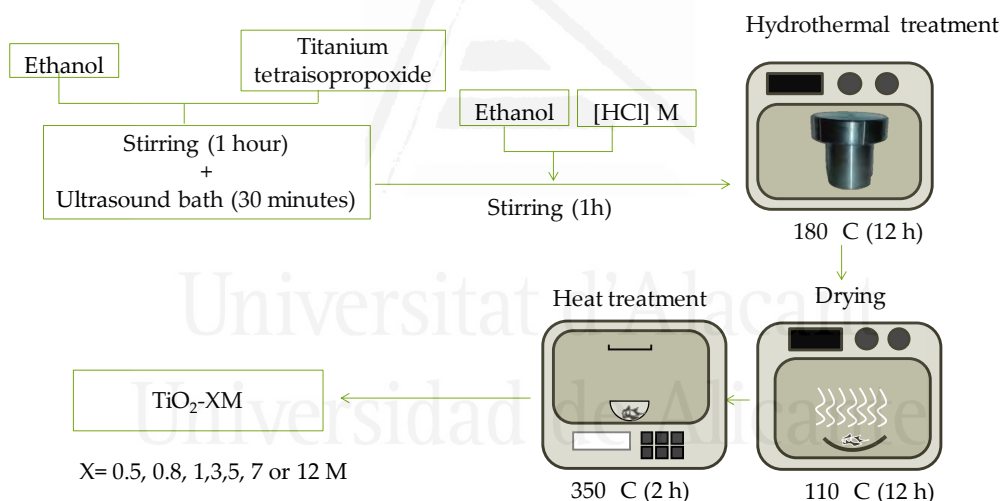
Most physical and chemical studies have been devoted to analyze the interaction of reactants and intermediate species with anatase and rutile phases. In particular, anatase has been extensively studied in photochemical applications and it is commonly known to be the most active phase [12–14]. However, during the past years, the interest in brookite has increased, and data of both pure brookite [15,16] and TiO<sub>2</sub> mixtures with brookite [17,18] in photocatalytic applications have been reported. The samples studied in this work contain different combinations of the three crystalline phases of titania, and one of the purposes of this study is to determine the effect of the particular phase composition on the catalytic properties. This chapter deals with the analysis of *in situ* Diffuse Reflectance Fourier

Transform Infrared Spectroscopy (DRIFTS) data obtained in propane photooxidation experiments over the TiO<sub>2</sub>-XM catalysts described in previous chapters. This constitutes the second set of data about propane photocatalytic oxidation obtained in the PhotoCatalytic Synthesis Group of the Twente University (Enschede, Netherlands). The objective of this work is to analyze the interaction of propane with TiO<sub>2</sub> samples containing anatase, brookite and rutile in different proportions, under different illumination intervals, with the purpose of identifying the surface intermediates and their role in the catalytic activity, and, if possible, to get some information about the mechanism of hydrocarbons' oxidation on these TiO<sub>2</sub> samples.

## 7.2 Experimental

### 7.2.1 Photocatalysts

The samples used in this study have been prepared by hydrothermal synthesis using HCl solutions of different concentration, and they have been well described in Chapter 4 [19]. A reminder of the preparation procedure and of the samples' nomenclature is compiled in Scheme 7.3.



Scheme 7.3. Synthesis steps and nomenclature of the TiO<sub>2</sub> photocatalysts prepared by hydrothermal synthesis with HCl of different concentration.

As Scheme 7.3 shows, the materials have been named as TiO<sub>2</sub>-XM, where X refers to the molar concentration of the hydrochloric acid solution used ([HCl]) in the synthesis.

### 7.2.2 *In situ* DRIFTS study.

*In situ* DRIFTS was used to analyze the interaction of propane with the TiO<sub>2</sub> surface at different illumination times in order to identify the surface reaction intermediates. The measurements were performed in a Bruker Vertex 70 spectrometer equipped with a Liquid N<sub>2</sub> cooled MCT detector and a Harrick Praying Mantis diffuse reflectance accessory containing a three-window cell (see Figure 7.1a), as described in Chapter 2. The quartz

window allowed the illumination of the catalyst with UV/vis light, while the two ZnSe windows provided an optical path for infrared analysis. The illumination source was a 375 nm LED (200 mW) with a maximum light intensity at the catalyst surface of 10 mW/cm<sup>2</sup>.

In each experiment 30 mg of the photocatalyst and a flow of 2 vol.% propane in air (20 ml/min) were used. Once the catalyst was exposed to this flow for 30 minutes, the gas lines connected to the cell were closed. After 10 minutes, a spectrum of this state of the catalyst was recorded to evaluate the processes taking place in the dark.



Figure 7.1. Images of the FTIR device used: a) Three-window cell, b) *In situ* DRIFT setup and c) detail of the analysis chamber.

### 7.3 Results and discussion

Before trying to correlate the *in situ* DRIFTS data with the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> samples for propane oxidation, it is convenient to remind the main properties of these samples (reported in Chapters 4 and 6). These data are shown in Table 7.1.

Table 7.1. Characterization data and propane conversion for the TiO<sub>2</sub>-XM samples and titania P25.

Sample	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g) <sup>a</sup>	Crystalline TiO <sub>2</sub> (%)	Adsorbed propane in	Propane conversion at
		A-B-R <sup>b</sup>	dark (ppm) <sup>c</sup>	60 min (%) <sup>d</sup>
TiO <sub>2</sub> -0.5M	135	69-11-0	1779	31
TiO <sub>2</sub> -0.8M	134	60-16-1	921	24
TiO <sub>2</sub> -1M	116	62-17-2	822	36
TiO <sub>2</sub> -3M	117	45-23-11	351	39
TiO <sub>2</sub> -7M	113	64-14-1	805	36
TiO <sub>2</sub> -12M	110	66-9-0	1837	30
P25	55	73-0-14	215	53

<sup>a</sup>S<sub>BET</sub> is the BET surface area calculated from N<sub>2</sub> adsorption (-196 °C) data.

<sup>b</sup>A-B-R: Anatase-Brookite-Rutile percentages in crystalline TiO<sub>2</sub>, determined as indicated in Annex 1 of Chapter 2.

<sup>c</sup>Difference between the initial propane concentration (4890 ppm) and “propane dark” (Chapter 6).

<sup>d</sup> Calculated as equation 6.3 in Chapter 6. See Chapter 6 for information about the experimental conditions.

The main conclusions about these samples derived from data compiled in Table 7.1 are briefly summarized below:

The prepared TiO<sub>2</sub>-XM photocatalysts are less active than the commercial P25 in the photocatalytic oxidation of propane. The relative activity order (at 60 min illumination

time) is the following one: P25 > TiO<sub>2</sub>-3M > TiO<sub>2</sub>-7M = TiO<sub>2</sub>-1M > TiO<sub>2</sub>-0.5M ~ TiO<sub>2</sub>-12M > TiO<sub>2</sub>-0.8M. In general, the samples in which the amount of adsorbed propane is low show high photocatalytic activity. Thus, the avoidance of propane adsorption seems to be important to have a good activity, what can be achieved when the samples have low surface area and contain rutile. This explains the highest photocatalytic activity of P25 since it contains the highest rutile content, 14 %, and the lowest surface area, 55 m<sup>2</sup>/g.

Regarding DRIFTS analysis, the first step of this study was to compare the spectra taken without and with propane inside the analysis cell in order to determine the pattern that corresponds to the interaction of propane with the sample. Figure 7.2 shows, as an example, the series of DRIFTS spectra obtained with sample TiO<sub>2</sub>-12M. Figure 7.2 a) corresponds to the irradiated sample (20 ml/min) under air flow and b) to the case in which the gas flow contains propane (2 vol.% propane in air).

The following main patterns can be distinguished:

- i) The broad band at about 3350-3450 cm<sup>-1</sup> is attributed to the O-H stretching of water physisorbed on the TiO<sub>2</sub> surfaces and to hydrogen-bonded hydroxyl groups [20].
- ii) The bands at 3600-3700 cm<sup>-1</sup> are assigned to OH groups bound to single Ti atoms [21].
- iii) The peaks at 3693 and 3632 cm<sup>-1</sup> correspond to the stretching modes of free -OH groups on anatase Ti<sup>4+</sup> [21,22].
- iv) The band at 3665 cm<sup>-1</sup> can be assigned to bridging hydroxyls [21,22] (there is no evidence of Ti<sup>3+</sup>-OH bands (that would have appeared at 3617 cm<sup>-1</sup>) [23]).
- v) The bands at 2800-3000 cm<sup>-1</sup> are due to C-H species [24].
- vi) The bands between 2300-2400 cm<sup>-1</sup> correspond to the CO<sub>2</sub> bending modes [25].
- vii) The bands at 1200-1800 cm<sup>-1</sup> are attributed to R-CO<sub>2</sub><sup>-</sup> species (formate, carbonate...) [1,5,26,27].

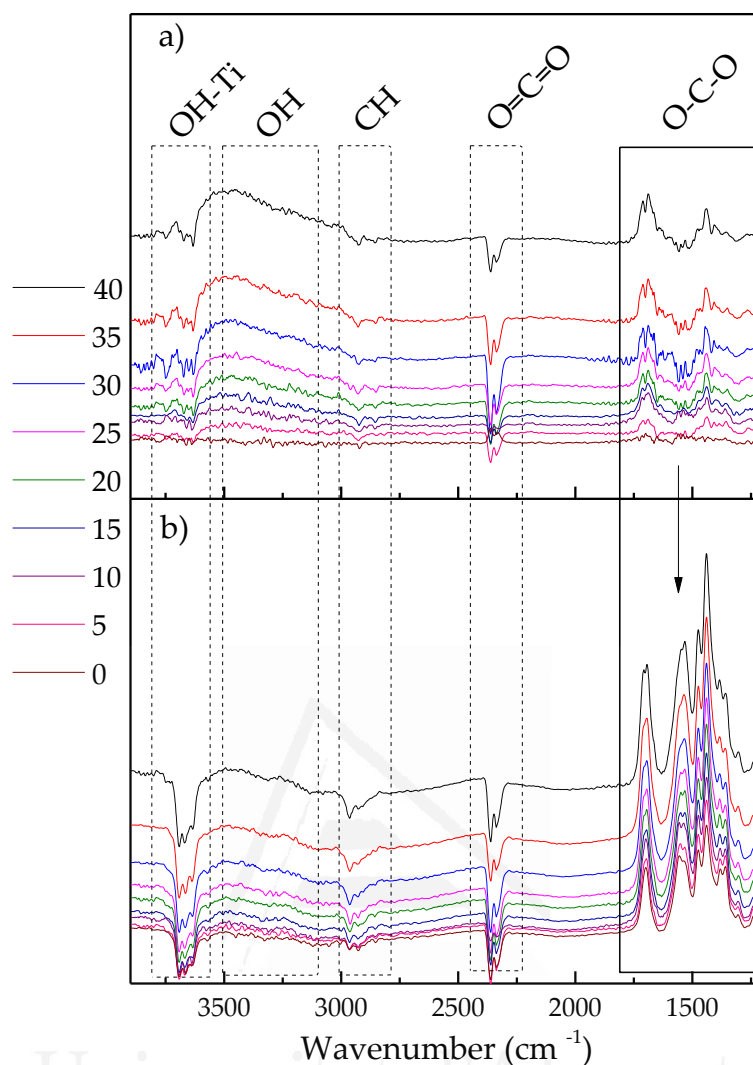


Figure 7.2. DRIFTS spectra of the TiO<sub>2</sub>-12M sample measured every 5 minutes under irradiation, for a total irradiation time of 40 minutes: a) without propane and b) with propane. The spectrum at t=0 was recorded in dark.

The signals mentioned in points ii) to v) are negative, meaning that the species related with them are more abundant in the dark conditions (in which the background spectra has been obtained), and that they are being consumed during illumination. Comparing these signals in spectra a) and b) it can be observed that they are more intense (“more negative”) when propane is present, what indicates that the presence of propane enhances the consumption of the mentioned species. It should be noted that signals mentioned in point vi) (at 2300-2400 cm<sup>-1</sup>) are negative but they have fluctuant intensity in both spectra a) and b). These CO<sub>2</sub> bands are related with CO<sub>2</sub> present in the chamber atmosphere, and can slightly change from one experiment to another.

On the other hand, the signals described in point vii) (1200-1800 cm<sup>-1</sup>) are positive (the species related with them are less abundant in dark conditions). In this case, comparing spectra a) and b) it can be observed that they are more intense (“more positive”) when propane is present, meaning that the intensity of these bands is due to the interaction of the samples with propane.

Thus, in summary Figure 7.2 shows that: i) the propane oxidation process involves the consumption of OH- groups present on the TiO<sub>2</sub> surface and ii) the interaction of the samples with propane results in the creation of a series of groups, mainly R-CO<sub>2</sub><sup>-</sup> species (formate, carbonate... bands at 1200-1800 cm<sup>-1</sup>), what should correspond to the oxidation intermediates, as mentioned in the literature [1,27].

Considering that in this case the most interesting DRIFTS range is the one of wave number from 1200 to 1800 cm<sup>-1</sup> and for simplicity purposes, in the following, the analysis will be focused on that range.

Figure 7.3 shows, as an example, the DRIFTS spectrum of sample TiO<sub>2</sub>-0.5M, in which a detailed bands assignment is included. The main observed patterns are the following:

- i) The band at 1712 cm<sup>-1</sup> is attributed to the C=O stretching of H-bonded in formic or acetic acid [27].
- ii) Bands at 1698 and 1650 cm<sup>-1</sup> are assigned to the C=O stretching mode in acetone species ( $\nu$  C=O) [1].
- iii) Bands at 1556 and 1538 cm<sup>-1</sup> are attributed to the asymmetric strength of the O-C-O bond in formate species<sup>2</sup> and monodentate carbonate (m-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), respectively [1].
- iv) The band at 1472 cm<sup>-1</sup> is attributed to the strength mode of C-H bond in CH<sub>3</sub> groups or to carbonate species [29,30].
- v) Bands at 1438 and 1355 cm<sup>-1</sup> correspond to the symmetric strength of O-C-O bond in bicarbonate (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) species and formate species (HCO<sub>2</sub><sup>-</sup>), respectively [1,5].
- vi) The bands at 1300 and 1240 cm<sup>-1</sup> correspond to HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> species and the strength of the C-C bond in acetone species respectively [1].

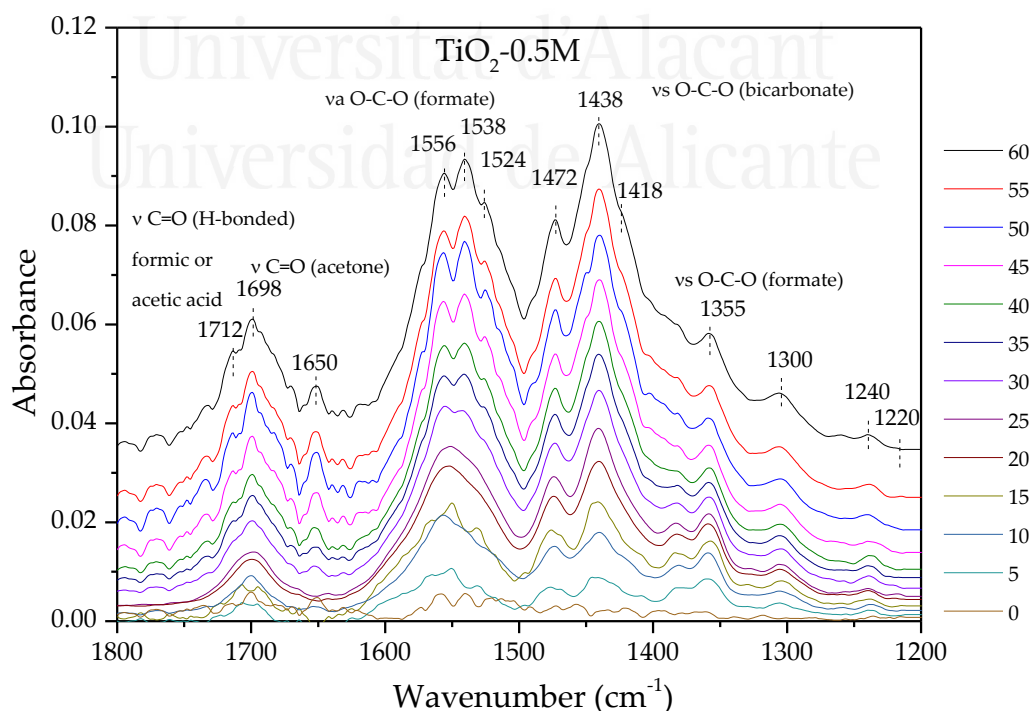


Figure 7.3. DRIFTS spectra of sample TiO<sub>2</sub>-0.5M, recorded every 5 minutes under light and propene atmosphere, for a total irradiation time of 1h. The spectrum at t=0 was recorded in dark.

Figure 7.4 and Figure 7.5 show, respectively, the DRIFTS spectra obtained for P25, and for the complete series of the TiO<sub>2</sub>-XM catalysts. In general, the same main patterns are shown for all the samples, although there are some differences which are likely related to the in the phase composition of the different samples. As reported [1,10], the predominance of different adsorbed species depends on the titania crystalline phase.

A summary of the observed differences is presented in the following:

- In the region 1800-1600 cm<sup>-1</sup>, samples TiO<sub>2</sub>-0.5M, TiO<sub>2</sub>-7M, and slightly P25, show a peak at 1650 cm<sup>-1</sup>, which is not present in most of the spectra of the other samples. Besides, the band centered at 1700 cm<sup>-1</sup> seems to be composed of several peaks in almost all TiO<sub>2</sub>-XM samples, less pronounced in TiO<sub>2</sub>-12M, while it is a simple (not composed) peak in P25.
- The band in the region 1600-1500 cm<sup>-1</sup> is also composed of several peaks; which are more marked in the case of samples TiO<sub>2</sub>-0.5M, TiO<sub>2</sub>-0.8M and TiO<sub>2</sub>-7M.
- The band in the region 1500-1400 cm<sup>-1</sup> is mainly composed of two peaks with variable area ratios in the different samples.
- The band in the region 1400-1320 cm<sup>-1</sup> is composed of two peaks with variable area ratios the in different samples.
- The two bands present in the region 1320-1200 cm<sup>-1</sup> have different relative intensities in the different samples

Many of these differences between samples also vary with the illumination time.

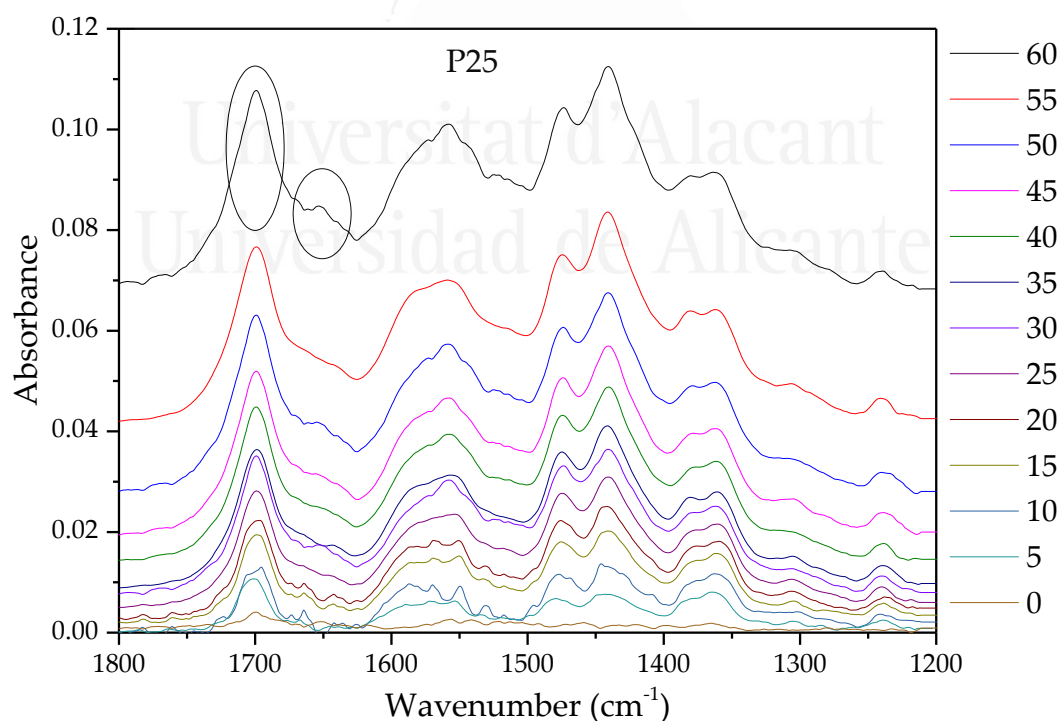


Figure 7.4. DRIFTS spectra of sample P25. Spectra were recorded every 5 minutes under irradiation in a propene atmosphere, for a total irradiation time of 1h. The spectrum at t=0 was recorded in dark.

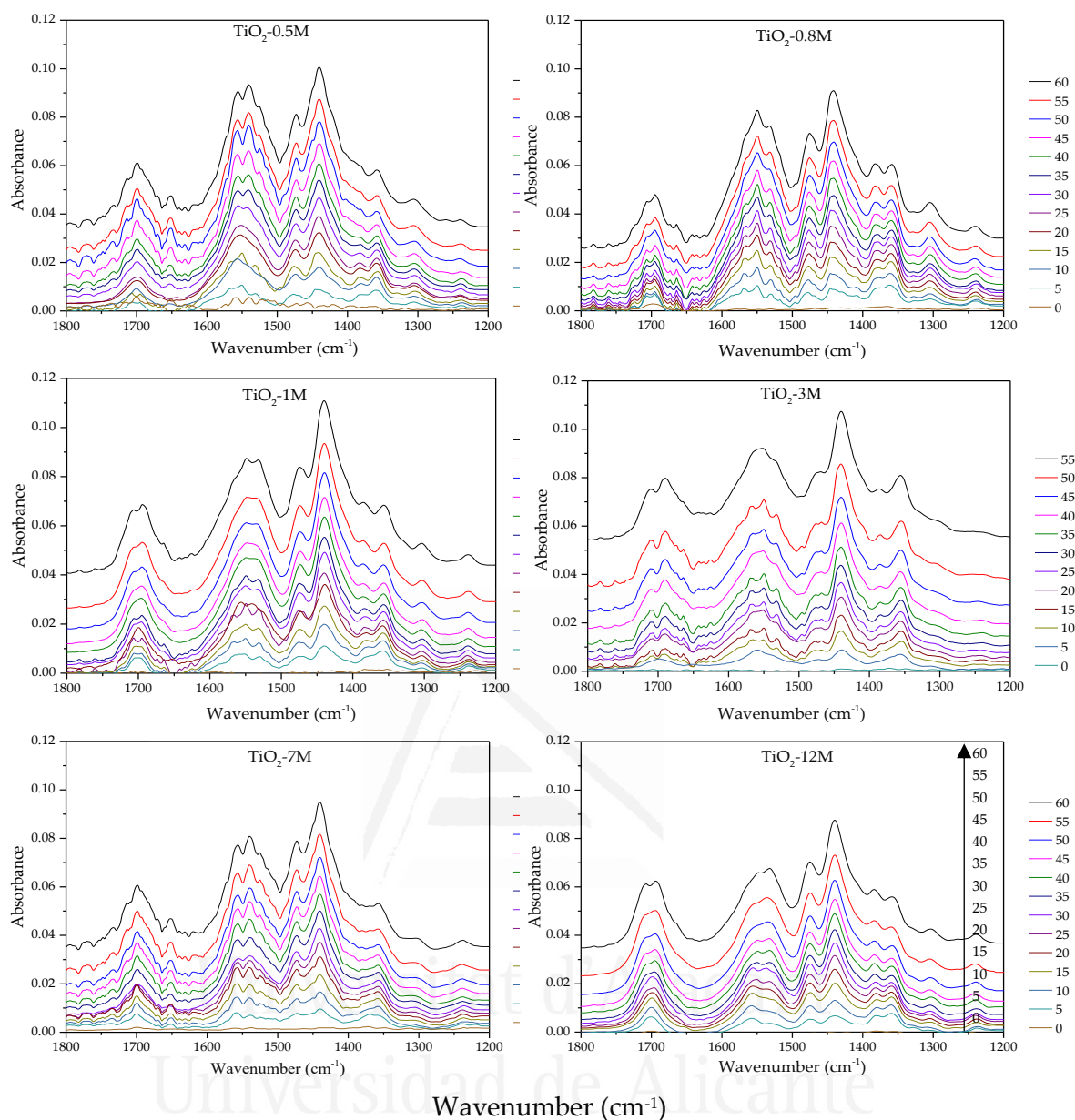


Figure 7.5. DRIFTS spectra of the series of TiO<sub>2</sub>-XM samples. Spectra were recorded every 5 minutes under irradiation in a propene atmosphere, for a total irradiation time of 1h. The spectrum at t=0 was recorded in dark.

In an attempt to better analyse the mentioned differences, samples TiO<sub>2</sub>-0.8M, TiO<sub>2</sub>-3M and P25 have been taken as representative examples, and the DRIFTS spectra obtained after 60 min illumination time have been plotted in Figure 7.6. The figure also includes information about the crystalline composition of titania and the crystal size.

The first observation to mention is the splitting of the band due to acetone (1698 cm<sup>-1</sup>) in the spectra of samples TiO<sub>2</sub>-0.8M and TiO<sub>2</sub>-3M (peaks at 1712 and 1690 cm<sup>-1</sup>), while it appears as a unique peak in the case of sample P25. These two peaks derived from the original acetone peak have been related either with two different interaction sites [7] or with the presence of formic acid on the catalyst surface [27]. There are also differences in the intensity of the bands corresponding to formate (HCOO<sup>-</sup>), carbonate (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) and



bicarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ) species (bands in the  $1400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  region) following the order:  $\text{P25} < \text{TiO}_2\text{-3M} < \text{TiO}_2\text{-0.8M}$ . The mentioned trend in the peak intensity seems to be inversely related with the rutile content of these samples:  $\text{P25} (14\%) > \text{TiO}_2\text{-3M} (11\%) > \text{TiO}_2\text{-0.8M} (1\%)$ .

Finally, the intensity of the band that appears at  $1472\text{ cm}^{-1}$ , due to strength mode of  $\text{CH}_3$  groups or also to carbonate species, is different for the samples selected, following the order:  $\text{TiO}_2\text{-0.8M} > \text{P25} > \text{TiO}_2\text{-3M}$ .

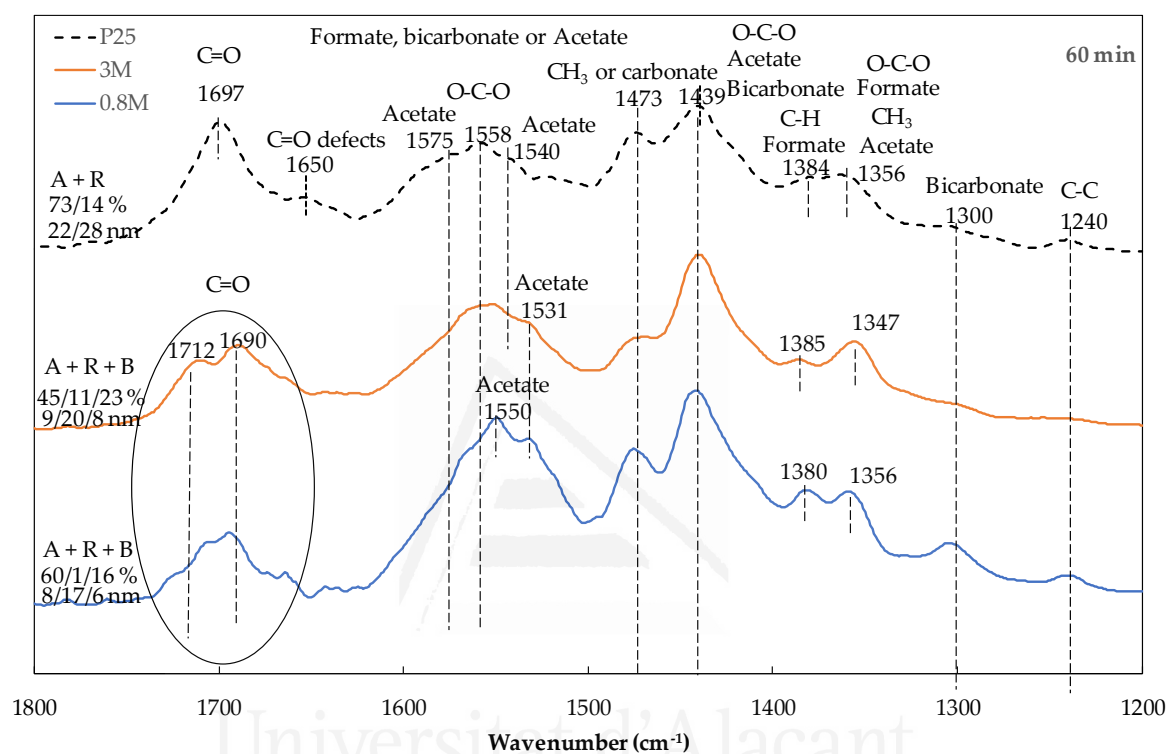


Figure 7.6. DRIFTS spectra of P25,  $\text{TiO}_2\text{-3M}$  and  $\text{TiO}_2\text{-0.8M}$  samples at 60 minutes irradiation time (--- P25, — 3M and — 0.8M).

That is, the main differences in the DRIFTS spectra of samples  $\text{TiO}_2\text{-0.8M}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-3M}$  and P25 are mainly related to the presence of adsorbed species like acetone, bicarbonate and formate (Figure 7.6) and because of that, we consider that these species are involved in the reaction mechanism. This is in agreement with the literature (see Scheme 7.2) and, in fact, in the study of Mattsson et al. [10] dealing with adsorption and photoinduced decomposition of acetone, it is mentioned that formate is the main intermediate in all  $\text{TiO}_2$  polymorphs. The bands corresponding to the mentioned intermediates will be analyzed in more detail with the purpose of justifying the activity for propane oxidation.

Taking to account that acetone is the fast intermediate formed (Scheme 7.2), the following values of peak height ratios have been plotted in Figure 7.7: a) formate (band at  $1556\text{ cm}^{-1}$ ) to acetone (band at  $1690\text{ cm}^{-1}$ ), **form/ac**; and b) bicarbonate (band at  $1438\text{ cm}^{-1}$ ) to acetone (band at  $1690\text{ cm}^{-1}$ ), **bic/ac**, together with propane conversion data at 60 min (Table 7.1).

It can be observed that both peak height ratios increase in the following order: P25 < TiO<sub>2</sub>-3M < TiO<sub>2</sub>-0.8M, which is inverse respect to the order of catalytic activity (Figure 7.7 and Table 7.1). The **form/ac** ratio is close to 1 for sample P25, about 1.5 for sample TiO<sub>2</sub>-3M and around 3 for sample TiO<sub>2</sub>-0.8M, which means that in sample TiO<sub>2</sub>-0.8M the amount of formate species respect to acetone is noticeably larger than in the other two samples. The same occurs for the **bic/ac** ratio: it is about 1 for P25, about 2 for TiO<sub>2</sub>-3M and around 3 for sample TiO<sub>2</sub>-0.8M. That is, in sample TiO<sub>2</sub>-0.8M the proportion of formate and bicarbonate species respect to acetone is the highest (see Scheme 7.1 and Scheme 7.2), and this observation could explain its poorer photocatalytic activity.

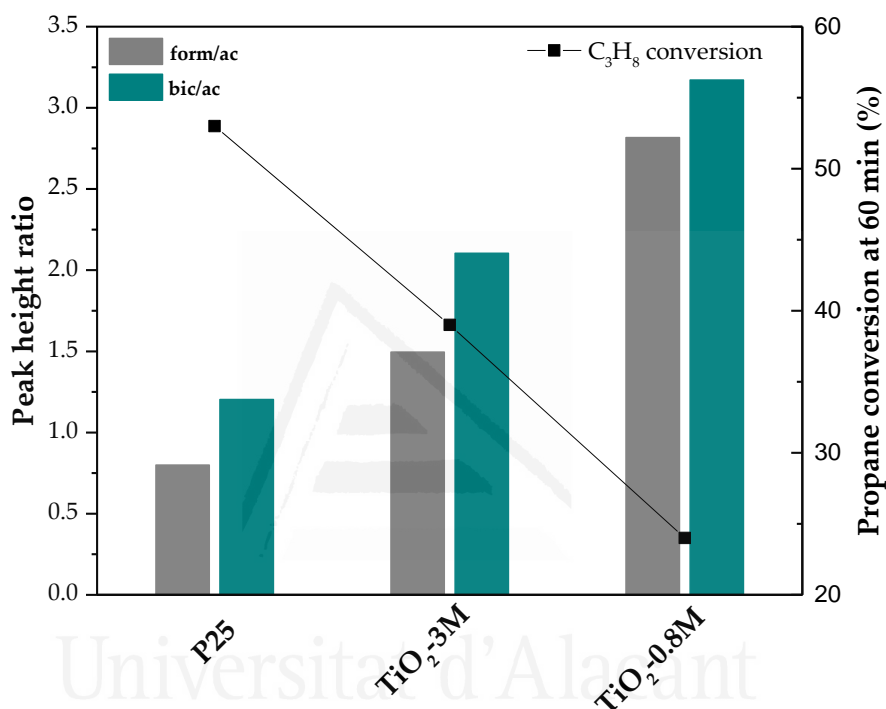


Figure 7.7. Peak height ratio of **form/ac** (height of peak at 1556 cm<sup>-1</sup>/ height of peak at 1690 cm<sup>-1</sup>) and **bic/ac** (height of peak at 1438 cm<sup>-1</sup>/ height of peak at 1690 cm<sup>-1</sup>) bands for samples P25, TiO<sub>2</sub>-3M, and TiO<sub>2</sub>-0.8M together with the propane conversion at 60 minutes.

Once the analysis of the peaks due to acetone, formate and bicarbonate in samples P25, TiO<sub>2</sub>-3M and TiO<sub>2</sub>-0.8M has shown to be related with the effect of those reaction intermediates in the catalytic activity, a similar study has been carried out with the rest of samples. Thus, the **form/ac** and **bic/ac** ratios calculated for all samples are presented in Figure 7.8, together with propane conversion data at 60 min (data from Table 7.1).

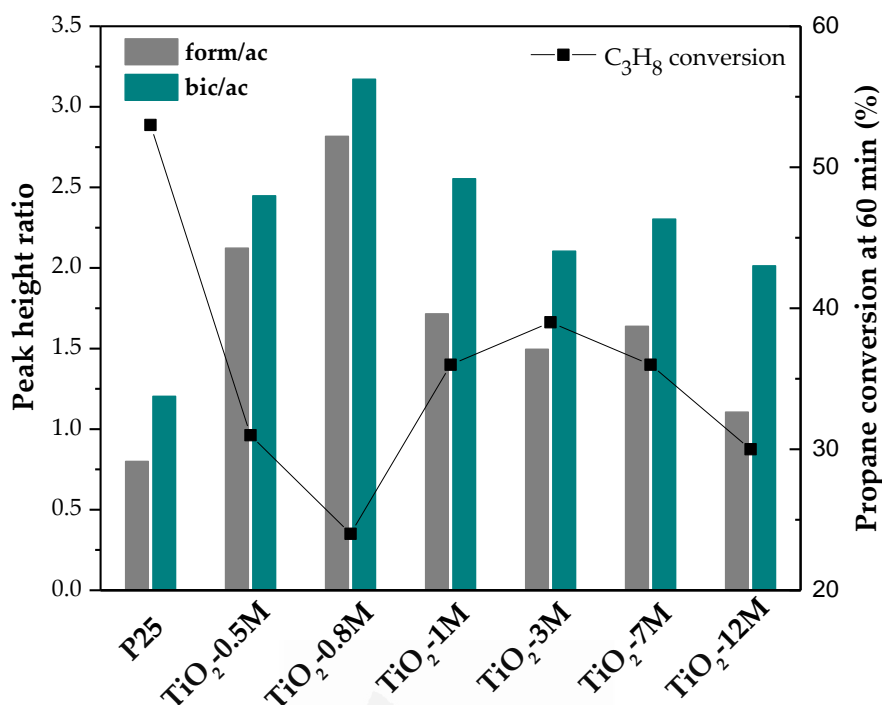


Figure 7.8. Peak height ratio of **form/ac** (height of peak at 1556 cm<sup>-1</sup>/ height of peak at 1690 cm<sup>-1</sup>) and **bic/ac** (height of peak at 1438 cm<sup>-1</sup>/ height of peak at 1690 cm<sup>-1</sup>) bands for P25 and all TiO<sub>2</sub> samples, together with the propane conversion at 60 minutes.

Data of Figure 7.8 also reveal the almost reverse relationship between the **form/ac** and **bic/ac** ratios and the catalytic activity (only in the case of sample TiO<sub>2</sub>-12M, the propane conversion is lower than expected). This means that when intermediates like formate and bicarbonate are in excess compared to acetone, the transformation of propane to CO<sub>2</sub> is slower.

To analyse the variation of the amount of surface acetone (the first intermediate in the transformation of propane) in the different catalysts with the illumination time, data of peak height of the band at 1690 cm<sup>-1</sup> have been plotted, as shown in Figure 7.9. It can be observed that the peak height of the acetone band is largest in the case of sample P25 at any illumination time. For the rest of the samples the values fall in a close range. It must be also mentioned that the amount of surface acetone species increases with the illumination time.

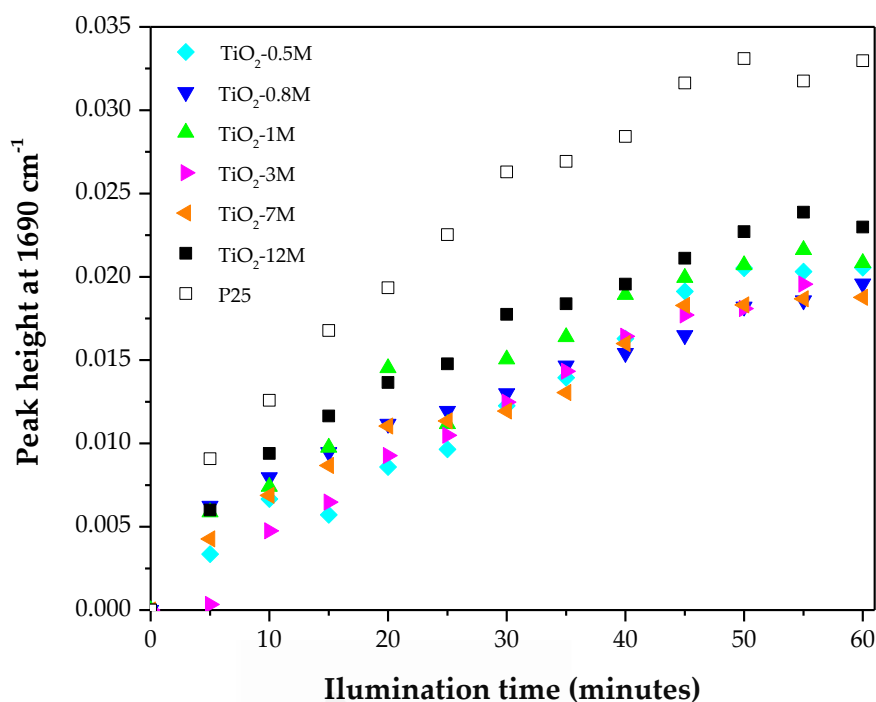


Figure 7.9. Peak height at 1690 cm<sup>-1</sup> (due to acetone species) versus illumination time.

Plots similar to that shown in Figure 7.9 but with the peak heights of bicarbonate and formate species reveal that P25 has the lowest amount of these species adsorbed in its surface. Thus, a high concentration of acetone species is joined to low formate and bicarbonate species present on the photocatalyst and, this combination, high acetone and low formate and bicarbonate species (shown by means of the bic/ac and form/ac ratios), has a positive effect on propene conversion.

To try to connect the height of acetone peak for all samples at 60 min illumination time with the activity, this parameter has been plotted versus the amount of converted propane at 60 min (calculated as "Propane dark" - [C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>]<sub>t</sub>, equation 6.4 in Chapter 6). These data are presented in Figure 7.10. It is observed that the amount of converted propane follows the same trend as the peak height of the band due to acetone species. Thus, the presence of acetone species adsorbed on the TiO<sub>2</sub> surface seems to be crucial for the subsequent photocatalytic activity [31], whereas the identification of the presence of bicarbonate and formate species could be related to some hindrance of the reaction progress.

A simplification of the ideas about the reaction mechanism shown in schemes 7.1 and 7.2, can be presented as follows:



As reported in the literature [1,10,32] the transformation of the intermediates bicarbonate, carbonate and formate to CO<sub>2</sub> seems to be the slow step of the process, which is in agreement with previous comments. Thus, the obtained results show that such a transformation is more favored on P25 than on the TiO<sub>2</sub>-XM samples. Among the TiO<sub>2</sub>-XM samples, TiO<sub>2</sub>-1M, TiO<sub>2</sub>-3M and TiO<sub>2</sub>-7M are those for which this transformation is faster.

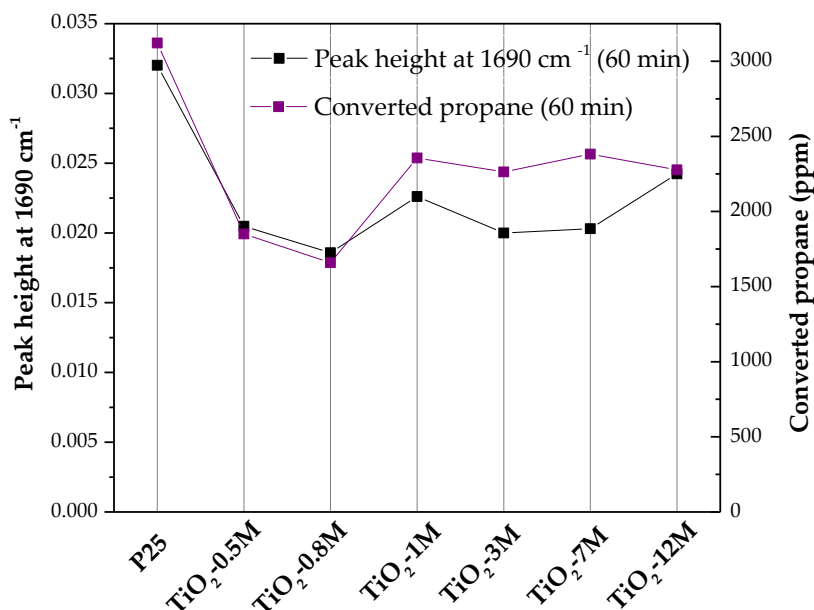


Figure 7.10. Converted propane and height of acetone peak for all TiO<sub>2</sub> samples.

A precise identification of the catalysts properties that lead to the above described behavior is a quite difficult task, because as mentioned in some parts of this PhD work, several properties like the surface area, crystallinity, crystal size, phase composition and surface chemistry play a role, and usually with opposite effects. In the case of the predominance of certain surface intermediates, the phase composition seems to be a key parameter, but the surface chemistry would probably be highly relevant. In this sense, as commented in the previous chapter, the converted propane is directly related with the total amount of OH groups on the TiO<sub>2</sub> samples, which on the other hand, is, in general, consequence of the surface area.

In any case, the presence of OH groups could have an influence on the interaction of intermediates with the catalyst surface. Figure 7.11 shows a plot of the DRIFTS peak heights related to acetone and bicarbonate species versus the total amount of OH groups in each sample (the trend of formate peak height is similar to that of bicarbonate). Opposite tendencies and different slopes can be observed. This could be interpreted assuming that acetone adsorption is slightly affected by the surface chemistry of the photocatalyst, whereas the amount of ionic reaction intermediates (bicarbonate, formate, carbonate ...) is clearly higher when the amount of OH groups is higher, and this interaction stabilizes the adsorbed intermediates, whose conversion is the slow step of propane oxidation process, leading to a lower CO<sub>2</sub> conversion.

Another interpretation could be the following one: in some cases, and depending on the experimental parameters of the photocatalyst (i.e. surface chemistry...), acetone could lead to intermediate oxidation products different from bicarbonate and formate which could fast and efficiently be converted to carbon dioxide. That would be the case for samples with high acetone FTIR peaks and low formate and bicarbonate ones. However, the FTIR spectra do not show evidences of intermediate oxidation products different from bicarbonate and

formate and, because of that this interpretation seems not to be right and the explanation presented above seems to be more plausible and according to the experimental data.

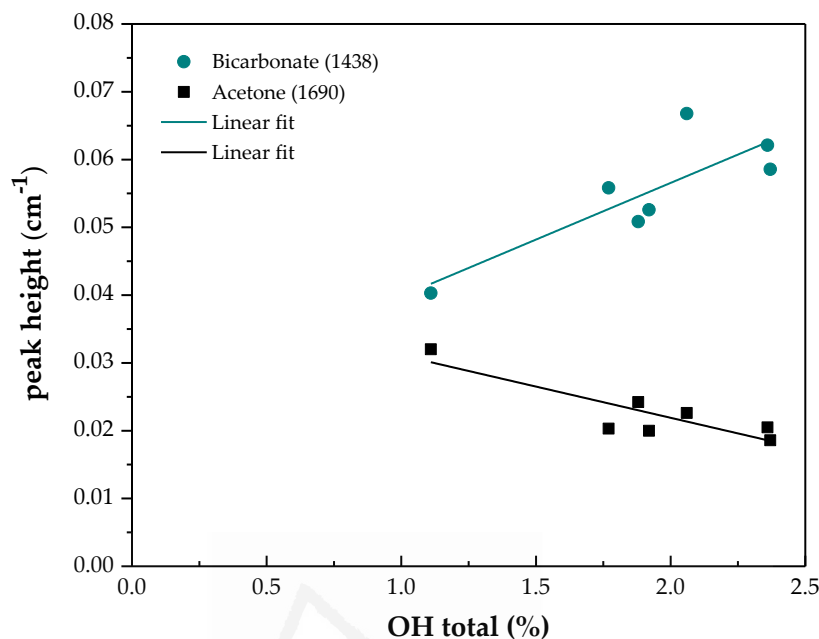
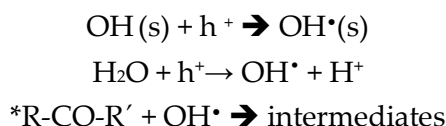


Figure 7.11. Relation of OH total groups (%) with peak height of acetone and bicarbonate.

Thus, considering all the information previously commented, together with data of Figure 7.11, it can be proposed that, depending on the photocatalyst's features, some oxidation intermediates are more strongly tightened to the photocatalyst surface, affecting the kinetics of the overall conversion of propane to carbon dioxide. In particular (Figure 7.11), formate and bicarbonate would be stabilized on the surface of photocatalysts with a large content in OH surface groups, and thus, photocatalysts with low amount of surface OH groups' content would be desired for this application.

It must be also considered that the role of the OH groups can be either associated to a physical interaction with the substrate and the reaction intermediates (by intermolecular forces) or to the photocatalytic process itself through the participation of the OH radicals (formed from -OH surface groups or as products of water oxidation):



\* acetone

The available results do not allow to clearly identify the role of the -OH groups (or the relative importance of the two mentioned options) and more research would be needed to clarify this point.

## 7.4 Conclusions

The present chapter deals with the analysis of the interaction under UV illumination of propane with the TiO<sub>2</sub>-XM photocatalysts described in previous chapters, which are highly crystalline (~80 %) and with different proportions of anatase, brookite and rutile.

The main features of the DRIFTS spectra related with the photooxidation of propane are those due to acetone, formate and bicarbonate species, which are oxidation intermediates.

The ratio of peak heights due to the mentioned species seems to be related with the catalytic activity as follows: an almost reverse relationship between the form/ac and bic/ac ratios and the catalytic activity has been observed. This means that when intermediates like formate and bicarbonate are detected in a high quantity compared to acetone, the transformation of propane to CO<sub>2</sub> is slower.

The amounts of rutile and brookite, especially rutile, in the photocatalysts seems to have an influence in the formation of different intermediates on the catalyst surface. In particular, the amount of rutile seems to be related with a lower R-CO<sub>2</sub> intermediates to acetone ratio, what has shown to lead to a higher activity.

On the other hand, the samples with larger amount of OH surface groups (those with larger surface area) show a higher proportion of bicarbonate and formate intermediates respect to acetone, which could indicate that the ionic intermediates are more stabilized when a high amount of OH groups is present. Note that the transformation of these ionic intermediates to CO<sub>2</sub> seems to be the slowest step in propane oxidation.

The obtained results merit to be highlighted since they point out the importance of the titania crystalline phases distribution and surface chemistry on the stabilization of the different oxidation intermediates and, hence, on propane conversion.

## 7.5 References

- [1] T. van der Meulen, A. Mattson, L. Österlund, A comparative study of the photocatalytic oxidation of propane on anatase, rutile, and mixed-phase anatase-rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Role of surface intermediates, *J. Catal.* 251 (2007) 131–144.
- [2] W.L.S. Faria, C.A.C. Perez, D. V. César, L.C. Dieguez, M. Schmal, In situ characterizations of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for oxidative steam reforming of propane, *Appl. Catal. B Environ.* 92 (2009) 217–224.
- [3] A. Hinz, M. Skoglundh, E. Fridell, A. Andersson, An investigation of the reaction mechanism for the promotion of propane oxidation over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by SO<sub>2</sub>, *J. Catal.* 201 (2001) 247–257.
- [4] P.A. Carlsson, S. Mollner, K. Arnby, M. Skoglundh, Effect of periodic operation on the low-temperature activity for propane oxidation over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004) 4313–4323.
- [5] X. Wu, L. Zhang, D. Weng, S. Liu, Z. Si, J. Fan, Total oxidation of propane on Pt/WO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts by formation of metastable Pt δ<sup>+</sup> species interacted with WO<sub>x</sub> clusters, *J. Hazard. Mater.* 225–226 (2012) 146–154.
- [6] E. Finocchio, R.J. Willey, G. Busca, V. Lorenzelli, The activation of hydrocarbon C-H bonds over transition metal oxide catalysts: a FTIR study of hydrocarbon catalytic combustion over MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *J. Catal.* 151 (1995) 204–215.
- [7] E. Finocchio, G. Busca, V. Lorenzelli, V.S. Escribano, FTIR studies on the selective oxidation and combustion of light hydrocarbons at metal oxide surfaces. Part 2. Propane and propene oxidation on Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 1587.
- [8] B. Wang, X. Wu, R. Ran, Z. Si, D. Weng, IR characterization of propane oxidation on Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>: The reaction mechanism and the role of Pt, *J. Mol. Catal. A Chem.* 356 (2012) 100–105.
- [9] M. Finger, A. Haeger, D. Hesse, Kinetics and mechanisms of photocatalyzed total oxidation reaction of hydrocarbon species with titanium dioxide in the gas phase, *Chem. Eng. Technol.* 28 (2005) 783–789.
- [10] A. Mattson, L. Österlund, Adsorption and photoinduced decomposition of acetone and acetic acid on anatase, brookite, and rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 14121–14132.
- [11] L. Österlund, Fourier-transform infrared and raman spectroscopy of pure and doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts, in: Lionel Vayssieres (Ed.), *Sol. Hydrog. Nanotechnol.*, John Wiley & Sons, Asia, 2009: pp. 18–21.
- [12] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, *Surf. Sci. Rep.* 48 (2003) 53–229.
- [13] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: Principles, mechanisms, and selected results, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735–758.



- [14] A. Fujhisima, X. Zhang, D. Tryk, TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena, *Surf. Sci. Rep.* 63 (2008) 515–582.
- [15] M. Addamo, M. Bellardita, A. Di Paola, L. Palmisano, Preparation and photoactivity of nanostructured anatase, rutile and brookite TiO<sub>2</sub> thin films, *Chem. Commun.* (2006) 4943–4945.
- [16] H. Kominami, Y. Ishii, M. Kohno, S. Konishi, Nanocrystalline brookite-type titanium (IV) oxide photocatalysts prepared by a solvothermal method: Correlation between their physical properties and photocatalytic activities, *Catal. Letters.* 91 (2003) 41–47.
- [17] T. Guohui, F. Honggang, J. Liqiang, X. Baifu, P. Kai, Preparation and characterization of stable biphasic TiO<sub>2</sub> photocatalyst with high crystallinity, large surface area, and enhanced photoactivity, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 3083–3089.
- [18] S. Ardizzone, C.L. Bianchi, G. Cappelletti, S. Gialanella, C. Pirola, V. Ragaini, Tailored anatase/brookite nanocrystalline TiO<sub>2</sub>, the optimal particle features for liquidand gas-phase photocatalytic reactions, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 13222–13231.
- [19] L. Cano-Casanova, A. Amorós-Pérez, M. Ouzzine, M.A. Lillo-Ródenas, M.C. Román-Martínez, One step hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub> with variable HCl concentration: Detailed characterization and photocatalytic activity in propene oxidation, *Appl. Catal. B Environ.* 220 (2018) 645–653.
- [20] M. Janus, B. Tryba, E. Kusiak, T. Tsumura, M. Toyoda, M. Inagaki, A.W. Morawski, TiO<sub>2</sub> nanoparticles with high photocatalytic activity under visible light, *Catal. Lett.* 128 (2009) 36–39.
- [21] B. Tryba, M. Tygielska, J. Orlikowski, J. Przepiórski, Influence of TiO<sub>2</sub> hydrophilicity on the photocatalytic decomposition of gaseous acetaldehyde in a circulated flow reactor, *React. Kinet. Mech. Catal.* 119 (2016) 349–365.
- [22] M.D. Hernández-Alonso, S. García-Rodríguez, S. Suárez, R. Portela, B. Sánchez, J.M. Coronado, Operando DRIFTS study of the role of hydroxyls groups in trichloroethylene photo-oxidation over titanate and TiO<sub>2</sub> nanostructures, *Catal. Today.* 206 (2013) 32–39.
- [23] R.J. Lobo-Lapidus, B.C. Gates, Probing surface sites of TiO<sub>2</sub>: Reactions with [HRe(CO)<sub>5</sub>] and [CH<sub>3</sub>Re(CO)<sub>5</sub>], *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 11386–11398.
- [24] C. Hägglund, B. Kasemo, L. Österlund, In situ reactivity and FTIR study of the wet and dry photooxidation of propane on anatase TiO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 10886–10895.
- [25] R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, *Spectrometric identification of organic compounds* 7th ed (2005).
- [26] D. Shee, G. Deo, Adsorption and ODH reaction of alkane on sol-gel synthesized TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> supported vanadium oxide catalysts: In situ DRIFT and structure-reactivity study, *J. Mol. Catal. A Chem.* 308 (2009) 46–55.

- [27] E. Finocchio, R.J. Willey, G. Busca, V. Lorenzelli, FTIR studies on the selective oxidation and combustion of light hydrocarbons at metal oxide surfaces 3. Comparison of the oxidation of C-3 organic compounds over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CuO, *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.* 93 (1997) 175–180.
- [28] B.D. Fraters, R. Amrollahi, G. Mul, How Pt nanoparticles affect TiO<sub>2</sub>-induced gas-phase photocatalytic oxidation reactions, *J. Catal.* 324 (2015) 119–126.
- [29] B. Stuart, *Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications*, Wiley, 2004.
- [30] J. Lamotte, J.-C. Lavalley, E. Druet, E. Freund, Infrared study of acid–base properties of thorium dioxide, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 79 (1983) 2219.
- [31] C.L. Bianchi, S. Gatto, C. Pirola, A. Naldoni, A. Di Michele, G. Cerrato, V. Crocellà, V. Capucci, Photocatalytic degradation of acetone, acetaldehyde and toluene in gas-phase: Comparison between nano and micro-sized TiO<sub>2</sub>, *Appl. Catal. B Environ.* 146 (2014) 123–130.
- [32] A. Mattsson, M. Leideborg, K. Larsson, G. Westing, L. Österlund, Adsorption and solar light decomposition of acetone on anatase TiO<sub>2</sub> and niobium doped TiO<sub>2</sub> thin films, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 1210–1220.



## Capítulo 8

# Conclusiones

En el presente trabajo de Tesis Doctoral se han preparado y caracterizado diversos fotocatalizadores nanoestructurados  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-C}$ , los cuáles se han aplicado a la oxidación de COVs en fase gas, en concreto a la oxidación fotocatalítica de propeno y de propano.

Respecto a la obtención de estos materiales, en primer lugar, se ha estudiado el efecto de llevar a cabo su preparación mediante los métodos sol-gel e hidrotermal, y se ha determinado que el método de preparación afecta claramente a las propiedades de los fotocatalizadores. También se ha investigado la influencia de la concentración del HCl empleado en la etapa de hidrólisis.

De la comparación de los dos métodos de preparación, se han obtenido las siguientes conclusiones:

- Con el método hidrotermal se obtienen, en general, materiales con mayor área superficial y mayor volumen de poro (mesoporosidad y porosidad total).
- La concentración del ácido clorhídrico empleado en la síntesis tiene un efecto importante, particularmente en el desarrollo de distintas fases cristalinas. Además, la distribución de las fases varía dependiendo del método de síntesis utilizado. Así mismo, al aumentar la concentración del ácido se produce un ligero aumento del tamaño medio de cristal de todas las fases cristalinas.
- En la fotooxidación de propeno, los catalizadores  $\text{TiO}_2\text{-HT}$  son, en general, más activos que los materiales  $\text{TiO}_2\text{-SG}$  y que el material de referencia P25. El área superficial parece ser el parámetro que influye de forma más significativa en la actividad de los fotocatalizadores en esta aplicación, siendo también importante la composición cristalina del fotocatalizador.

El estudio más detallado de los fotocatalizadores preparados por el método hidrotermal ha permitido concluir que:

- Se han preparado fotocatalizadores activos mediante un método simple de una sola etapa. La síntesis se realiza en condiciones suaves (baja temperatura y tiempo corto), usando HCl de concentración variable como medio de hidrólisis y evitando surfactantes.

- Los materiales preparados tienen una porosidad y un área superficial notablemente más altas (100-135 m<sup>2</sup>/g) que materiales similares preparados por el método solvotermal, y también que el TiO<sub>2</sub> P25 comercial. En general, el área superficial de las muestras disminuye a medida que aumenta la concentración del HCl usado.
- La mayoría de los fotocatalizadores preparados contiene anatasa, brookita y rutilo, en una proporción también influenciada por la concentración de HCl. La caracterización detallada de las fases cristalinas ha permitido calcular la cantidad de cada fase y, por lo tanto, el grado de cristalinidad (que es bastante alto, en torno al 80 %) mediante la metodología propuesta en este trabajo.
- La química superficial, aspecto importante y para que el existen pocos métodos de cuantificación validados, ha sido caracterizada mediante espectroscopia FTIR y mediante termogravimetría. La segunda de las técnicas ha permitido realizar un análisis cuantitativo. Las mayores densidades de grupos OH por unidad de área se consiguen para muestras preparadas con HCl a baja concentración.
- La mayoría de los materiales de TiO<sub>2</sub> preparados son más activos para la oxidación de propeno que el fotocatalizador comercial P25. Se ha encontrado una correlación relativamente buena entre la conversión de propeno, el área superficial BET, el volumen de poro y el contenido en anatasa.
- Las muestras preparadas con las disoluciones de HCl menos concentradas (TiO<sub>2</sub>-0.5M y TiO<sub>2</sub>-0.8M) muestran el mejor rendimiento fotocatalítico en esta aplicación particular. Esto significa que al seleccionar la concentración de HCl apropiada para la síntesis de TiO<sub>2</sub> en el método hidrotermal, se puede lograr una combinación adecuada de propiedades para una aplicación fotocatalítica concreta.

En lo que respecta a los materiales híbridos titania-carbón preparados por síntesis hidrotermal se pueden destacar las siguientes ideas:

- Los fotocatalizadores híbridos TiO<sub>2</sub>-C se han preparado mediante la incorporación de sacarosa durante la síntesis de TiO<sub>2</sub> en un proceso una sola etapa (simple), analizándose también el efecto de la concentración de la disolución de HCl utilizada como agente de hidrólisis.
- Las propiedades texturales de los materiales TiO<sub>2</sub>-C preparados son similares, o ligeramente mejores, que las de las muestras de titania pura. Además, dichos materiales contienen solo anatasa y el contenido de esta fase es ligeramente mayor que el de las muestras sin carbón.

- Los fotocatalizadores TiO<sub>2</sub>-C presentan una conversión de propeno mayor que la mostrada por muestras análogas de titania pura (preparadas con disoluciones de HCl de la misma concentración) y son más activos que la P25 comercial. Como en el caso de las muestras preparadas sin carbón, en general se ha encontrado una buena correlación entre la conversión de propeno y el área superficial. Los fotocatalizadores preparados con las concentraciones más bajas de HCl son los más activos.
- El contenido en carbón, o su presencia durante la síntesis de TiO<sub>2</sub>, no solo tiene un efecto importante sobre la estructura de TiO<sub>2</sub> (obtención de anatasa como fase cristalina, evitando su transformación a brookita y rutilo), sino también sobre la energía de banda prohibida (cambiando las características de absorción de la radiación UV) y, además, afecta a la morfología de la titania (se favorece el desarrollo de estructuras esféricas).

Los tests de oxidación fotocatalítica de propano y el estudio de DRIFTS *in situ* de la interacción del propano con los fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub> han permitido llegar a las siguientes conclusiones:

- Las muestras TiO<sub>2</sub>-XM y la referencia P25 adsorben propano en condiciones “oscuras”, sin iluminación UV, dependiendo en gran medida la cantidad de propano adsorbido de las propiedades del fotocatalizador. No se ha encontrado una correlación entre la cantidad de propano adsorbido en la oscuridad y el área superficial específica del catalizador, pero la proporción de diferentes fases cristalinas sí parece desempeñar un papel relevante. En general, cuanto mayor es el contenido de anatasa, mayor es la cantidad de propano adsorbido en la oscuridad. Sin embargo, parece que la presencia de rutilo y brookita también tiene algún efecto, pero en el sentido opuesto; la presencia de brookita y, particularmente, de rutilo conduce a una menor adsorción de propano.
- Los fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub>-XM preparados son menos activos que el P25 comercial en la oxidación fotocatalítica de propano.
- La velocidad de oxidación del propano depende de su adsorción en la superficie del catalizador (una mayor adsorción de propano en condiciones de oscuridad conduce a una menor conversión de propano), lo que a su vez depende del área superficial y de las fases cristalinas presentes en la muestra.
- Los espectros DRIFTS obtenidos durante la fotooxidación de propano muestran la presencia, entre otras, de las especies químicas acetona, formiato y bicarbonato, que son productos intermedios de oxidación y, por tanto, la actividad fotocatalítica está relacionada con estas especies. En concreto, la cantidad de propano convertido sigue la misma tendencia que la altura del pico de la banda debida a la acetona.

- Si la proporción de especies R-CO<sub>2</sub> respecto de acetona es elevada, la conversión de propano a CO<sub>2</sub> es menor, lo que parece indicar que, en los catalizadores estudiados, la etapa lenta del proceso es la transformación de dichas especies.

Para finalizar, cabe mencionar que habida cuenta de la naturaleza multifásica del TiO<sub>2</sub> preparado por síntesis HT, así como de la importancia de determinar el grado de cristalinidad de la titania para su aplicación como fotocatalizador, y teniendo en cuenta la escasez de métodos sencillos y validados para la caracterización de brookita, en este trabajo se ha propuesto un método para determinar la cantidad de titania cristalina cuando las muestras contienen anatasa, brookita y rutilo. Este método permite cuantificar el porcentaje de brookita, determinando un valor para la relación de áreas entre la brookita 100 % cristalina y el CaF<sub>2</sub>, de manera que es posible determinar de una forma sencilla el contenido de cada una de las tres fases cristalinas, así como de la fase amorfa.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

# Conclusions

In the present PhD Thesis, several nanostructured TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-C photocatalysts have been prepared, characterized and applied to the oxidation of VOCs in gas phase, in particular to the photocatalytic oxidation of propene and propane.

Regarding the prepared materials, firstly the effect of the preparation method (sol-gel or hydrothermal method) has been studied, concluding that the preparation method clearly affects the photocatalysts properties. The influence of the concentration of HCl used in the hydrolysis step has also been investigated.

From the comparison of the two preparation methods, the following conclusions have been obtained:

- Materials with higher surface area and pore volume (mesoporosity and total porosity) are generally obtained with the hydrothermal method.
- The concentration of the hydrochloric acid used in the synthesis has an important effect, particularly in the development of different crystalline phases. In addition, the distribution of the phases varies depending on the synthesis method used. Also, an increase in the concentration of the acid produces a slight increase in the average crystal size of all the crystalline phases.
- In the photocatalytic oxidation of propene, the TiO<sub>2</sub>-HT catalysts are, in general, more active than the TiO<sub>2</sub>-SG materials and the reference titania P25. The surface area seems to be the parameter that most significantly influences the activity of the photocatalysts for this application, being the crystalline composition of the photocatalyst also important.

The more detailed study of the photocatalysts prepared by the hydrothermal method has allowed us to conclude that:

- Active photocatalysts have been prepared by a simple one-step method. The synthesis is carried out under mild conditions (low temperature and time), using HCl of variable concentration as hydrolysis medium and avoiding surfactants.
- The prepared materials have significantly higher porosity and surface area (100-135 m<sup>2</sup>/g) than similar materials prepared by the solvothermal method, and also than commercial P25. In general, the surface area of the samples decreases as the concentration of the HCl used increases.
- Most of the prepared photocatalysts contain anatase, brookite and rutile in a proportion also influenced by the concentration of HCl. The detailed



characterization of the crystalline phases has allowed us to calculate the amount of each phase and, therefore, the degree of crystallinity (which is quite high, around 80 %) through the methodology proposed in this work.

- Surface chemistry is an important aspect for which there are few published validated quantification methods. In this PhD Thesis, it has been characterized by FTIR spectroscopy and thermogravimetry. The last one has allowed to perform a quantitative analysis. The highest densities of OH groups per unit area has been obtained for samples prepared with HCl at low concentration.
- Most of the TiO<sub>2</sub> materials are more active for the oxidation of propene than the commercial P25 photocatalyst. A relatively good correlation between the propene conversion, the BET surface area, the pore volume and the anatase content has been found.
- Samples prepared with the lowest HCl concentrations tested (TiO<sub>2</sub>-0.5M and TiO<sub>2</sub>-0.8M) show the best photocatalytic performance in this particular application. This means that, by selecting the appropriate HCl concentration for the synthesis of TiO<sub>2</sub> in the hydrothermal method, a suitable combination of properties in the photocatalyst can be achieved which make it optimum for a particular photocatalytic application.

Regarding hybrid titania-carbon materials prepared by hydrothermal synthesis, the following ideas can be highlighted:

- The TiO<sub>2</sub>-C hybrid photocatalysts were prepared by the incorporation of saccharose during the synthesis of TiO<sub>2</sub> in a (simple) one-step process, and the effect of the concentration of the HCl solution used as a hydrolysis agent was also analyzed.
- The textural properties of the TiO<sub>2</sub>-C materials are similar, or slightly better, than those of the pure titania samples. In addition, these materials contain only anatase and the content of this phase is slightly higher than that in the samples without carbon.
- The TiO<sub>2</sub>-C photocatalysts lead to higher propene conversion than those analogues based on pure titania (prepared with the same HCl concentration) and are also more active than P25. As it was the case in samples prepared without carbon, in general, a good correlation between the conversion of propene and the surface area has been found. The most active photocatalysts are those prepared with the lowest concentrations of HCl.
- The carbon content, or its presence during the synthesis of TiO<sub>2</sub>, does not only have an important effect on the structure of TiO<sub>2</sub> (only anatase as a crystalline

phase, avoiding its transformation to brookite and rutile), but also on the band gap energy (changing the characteristics of UV radiation absorption) and on the morphology of titania (the development of spherical structures is favored).

The photocatalytic oxidation of propane tests and the *in situ* DRIFTS study of the interaction of propane with the TiO<sub>2</sub> photocatalysts have led to the following conclusions:

- The samples TiO<sub>2</sub>-XM and reference P25 adsorb propane under "dark" conditions, without UV illumination, being the amount of adsorbed propane largely dependent on the properties of the photocatalyst. No correlation has been found between the amount of propane adsorbed in the dark and the specific surface area of the catalyst, but the proportion of different crystalline phases seems to play a relevant role. In general, the higher the anatase content, the higher the amount of propane adsorbed in the dark. However, it seems that the presence of rutile and brookite also has some effect, but in the opposite sense; the presence of brookite and, particularly, of rutile leads to lower adsorption of propane.
- TiO<sub>2</sub>-XM photocatalysts are less active than commercial P25 in the photocatalytic oxidation of propane.
- The rate of propane oxidation depends on its adsorption on the surface of the catalyst (a larger adsorption of propane in dark conditions leads to a lower conversion of propane), which also depends on the surface area and on the crystalline phases present in the sample.
- The DRIFTS spectra obtained during the photo-oxidation of propane show the presence, among others, of the chemical species acetone, formate and bicarbonate, which are intermediate oxidation products and, therefore, the photocatalytic activity is related to these species. In particular, the amount of propane converted follows the same trend as the peak height of the band due to acetone.
- The conversion of propane to CO<sub>2</sub> is lower when the proportion of R-CO<sub>2</sub> species respect to acetone is high, which seems to indicate that in the studied catalysts the limiting step of the process is the transformation of these species.

Finally, it should be mentioned that considering the multiphasic nature of TiO<sub>2</sub> prepared by HT synthesis, as well as the importance of determining the degree of crystallinity of titania for its application as a photocatalyst, and taking into account the lack of simple and validated methods for the characterization of brookite, in this work a method to determine the amount of crystalline titania when the samples contain anatase, brookite and rutile has been proposed. This method leads to the quantification of the percentage of brookite, determining a value for the ratio of areas between 100 % crystalline brookite and

CaF<sub>2</sub>. This procedure allows to determine in a simple way the content of each of the three crystalline phases, as well as the amorphous phase.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante