



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

Tesis Doctoral

INFLUENCIA DE NANOMATERIALES CARBONOSOS EN LA SÍNTESIS DE FOTOCATALIZADORES PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE FOTO-REFORMADO DEL GLICEROL

*Influence of carbonaceous nanomaterials
on the synthesis of photocatalysts for
hydrogen production by glycerol
photoreforming*

Juan Carlos Escamilla Mejía

Directores:

Dr. Francisco José Urbano Navarro

Dr. Jesús Hidalgo Carrillo

Doctorado en Química Fina

Departamento de Química Orgánica

Grupo de Investigación FQM-162

Córdoba, junio de 2023

TITULO: *Influencia de nanomateriales carbonosos en la síntesis de fotocatalizadores para la producción de hidrógeno mediante foto-reformado del glicerol*

AUTOR: *Juan Carlos Escamilla Mejía*

© Edita: UCOPress. 2023
Campus de Rabanales
Ctra. Nacional IV, Km. 396 A
14071 Córdoba

<https://www.uco.es/ucopress/index.php/es/ucopress@uco.es>

Dr. Antonio Ángel Romero Reyes, Director del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Córdoba.

CERTIFICA:

Que el presente Trabajo de Investigación, titulado **"INFLUENCIA DE NANOMATERIALES CARBONOSOS EN LA SÍNTESIS DE FOTOCATALIZADORES PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE FOTO-REFORMADO DEL GLICEROL"**, que constituye la Memoria presentada por Juan Carlos Escamilla Mejía para optar al título de Doctor en Química, ha sido realizado en los laboratorios del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Córdoba, en el Grupo de Investigación FQM-162, bajo la dirección de los profesores **Dr. Francisco José Urbano Navarro** y **Dr. Jesús Hidalgo Carrillo**.

Y para que conste, firmo el presente certificado en Córdoba, a 19 de junio de 2023.



Fdo. Dr. Antonio Ángel Romero Reyes



TÍTULO DE LA TESIS: Influencia de nanomateriales carbonosos en la síntesis de fotocatalizadores para la producción de hidrógeno mediante fotoreformado del glicerol.

DOCTORANDO: Juan Carlos Escamilla Mejía

INFORME RAZONADO DE LOS DIRECTORES DE LA TESIS

La Tesis Doctoral que el doctorando D. Juan Carlos Escamilla Mejía presenta es el fruto del trabajo que, de manera muy satisfactoria, ha desarrollado desde el último trimestre del 2018 hasta la actualidad.

La Tesis Doctoral supone un avance en el estudio de la reacción de producción de hidrógeno a partir de glicerol utilizando carbones como soporte. Esta reacción permite la valorización de dicho glicerol, subproducto generado en gran cantidad durante la producción del biodiesel, y que es considerado como una de las moléculas base de las llamadas “biorefinerías”. Su transformación en hidrógeno supone uno de los grandes retos en la transformación de la biomasa.

Durante el desarrollo de la tesis doctoral llevada a cabo por Juan Carlos Escamilla Mejía se han conseguido abordar con éxito los objetivos planteados en el inicio de esta. Se plantearon dos objetivos generales, los cuales se describen a continuación, así como la ejecución y el resultado obtenido:

1. *Estudio de la producción de hidrógeno mediante reformado fotocatalítico de disoluciones acuosas de glicerol empleando semiconductores soportados sobre materiales carbonosos.*

En la primera y segunda tutela, se evaluó la influencia del método de síntesis fotocatalizadores del tipo TiO_2 /carbón mesoporoso en la fotoproducción de hidrógeno a partir de glicerol. La evaluación de distintas metodologías de síntesis (mezcla física, sol-gel convencional y sol-gel asistida por ultrasonido en ausencia de agua) demostraron la mejora de la actividad fotocatalítica. Los resultados se publicaron en *Materials*, 2020,13(17), 3800.

En la tercera tutela se estudió la actividad de composites TiO_2 /carbón mesoporoso al incorporarle Pt como co-catalizador. Se consiguió aumentar la actividad de los fotocatalizadores, de forma que la producción de H_2 por fotoreformado de glicerol fue superior a composites TiO_2 /carbón y Pt/ TiO_2 . Los resultados se publicaron en *Catalysis Today*, 413–415 (2023), 113943.

2. *Valorización de residuos carbonosos con alto contenido en cenizas/impurezas a partir de biomasa derivada del olivar*

Se abordó la valorización del hueso de aceituna, mediante la síntesis de dos carbones activos utilizando distintas metodologías. Los materiales fueron utilizados en la síntesis de nuevos fotocatalizadores del tipo Pt/ TiO_2 -Carbón, utilizando las metodologías antes descritas, con el objetivo de amentar la producción de H_2 en el fotoreformado catalítico del glicerol. Los resultados de este segundo punto han sido publicados en la revista *Nanomaterials*, 2023, 13(9), 1511.

Los sólidos sintetizados han sido exhaustivamente caracterizados estructural; textural y químicamente obteniéndose valores de rendimiento en la producción de hidrógeno altos comparados con los descritos en bibliografía. Debido a este trabajo exhaustivo que el doctorando ha desarrollado, le ha permitido adquirir destreza en el manejo de una gran variedad de técnicas de

análisis (Espectroscopía Raman, Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X, Difracción de rayos-X, Isotermas de adsorción- desorción, Microscopia de Barrido, etc.), que ha tenido como consecuencia lograr una total caracterización de los sólidos estudiados. Además, el doctorando ha sabido afrontar con decisión, dificultades que han ido apareciendo en el transcurso de la investigación, así como adoptar decisiones apropiadas en función de los resultados que ha ido obteniendo.

La realización de cursos, asistencia a numerosas conferencias/seminarios y la participación en un amplio número de Congresos específicos relacionados con la temática de la Tesis, así como la revisión bibliográfica llevada a cabo, le han permitido analizar e interpretar los resultados de manera minuciosa. Además, los resultados obtenidos han sido presentados en un gran número de Congresos Nacionales e Internacionales a los que ha asistido, tal como se detalla a continuación.

PUBLICACIONES

1. Escamilla, J. C., Hidalgo-Carrillo, J., Martín-Gómez, J., Estévez-Toledano, R. C., Montes, V., Cosano, D., Urbano, F.J. & Marinas, A. (2020). Hydrogen Production through Glycerol Photoreforming on TiO₂/Mesoporous Carbon: Influence of the Synthetic Method. *Materials*, 13(17) (2020) 3800. <http://dx.doi.org/10.3390/ma13173800>. Fecha publicación: Agosto 2020.
2. Escamilla-Mejía, J. C., Hidalgo-Carrillo, J., Martín-Gómez, J., López-Tenllado, F. J., Estévez-Toledano, R. C., Marinas, A., & Urbano, F. J. (2022). Pt Preferential incorporation onto TiO₂ in TiO₂-carbon composites for hydrogen production from glycerol photoreforming. *Catalysis Today*, 413-415 (2023) 113943. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.11.004>. Fecha de publicación: Noviembre 2022.
3. Escamilla-Mejía J.C., Hidalgo-Carrillo J., Martín-Gómez J., López-Tenllado F.J., Estévez R., Marinas A., & Urbano F.J. (2023) Biochars from Olive

Stones as Carbonaceous Support in Pt/TiO₂-Carbon Photocatalysts and Application in Hydrogen Production from Aqueous Glycerol Photoreforming. *Nanomaterials*, 13 (9) (2023) 1511. <https://doi.org/10.3390/nano13091511>. Fecha de publicación: abril 2023

COMUNICACIONES A CONGRESOS

1. Escamilla Juan Carlos, Martín-Gómez Juan, Sánchez-López Elena, Montes Vicente, Hidalgo-Carrillo Jesús, Estévez-Toledano Rafael C., Urbano Francisco J., Marinas A. (2022, 6-10 junio). "Olive stone valorization for hydrogen production via glycerol photoreforming. Póster presentado en 11th European Conference on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA 11), Turin, Italia.

2. Escamilla, J. C., Urbano F. J. & Hidalgo-Carrillo, J. (2022, 3-6 mayo). "Síntesis de carbones a partir del hueso de aceituna como soporte de TiO₂ para la producción de hidrógeno mediante el fotoreformado de glicerol". Comunicación oral presentado en el X Congreso Científico de Investigadores en Formación de la Universidad de Córdoba, España.

3. Escamilla-Mejía J.C., Hidalgo-Carrillo J., López-Tenllado F. J., Herrera-Beurnio M. C., Martín-Gómez J., Marinas-Aramendía A., Urbano-Navarro F. J. (2021, 18-21 octubre). Póster Uso de composites Pt/TiO₂/MCH para la producción de H₂ mediante fotoreformado de glicerol. Reunión Bienal de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT 2021), Valencia.

4. Escamilla, J. C., Urbano F. J. & Hidalgo-Carrillo, J. (2021, 3-6 mayo). Producción de hidrógeno mediante el fotoreformado de glicerol sobre TiO₂/Carbón Mesoporoso. Póster presentado en el IX Congreso Científico de Investigadores en Formación de la Universidad de Córdoba, España.

5. Escamilla, J. C., Hidalgo-Carrillo, J., Martín-Gómez, J., Montes, V., Marinas, A. & Urbano F. J. (2020, septiembre). Estudio de la actividad catalítica de sistemas TiO₂/AC utilizados en el fotoreformado de glicerol para la producción de H₂. Comunicación flash oral presentada en el IV Encuentro de Jóvenes Investigadores de la SECAT en el marco de la XXXIX edición de los Cursos de Verano de la Universidad del País Vasco, Bilbao, España.

6. Escamilla, J. C., Urbano F. J. & Hidalgo-Carrillo, J. (2020, febrero). Influencia del método de síntesis de TiO_2 sobre carbones activos para la foto-producción de hidrógeno a partir de glicerol. Comunicación oral presentada en el VIII Congreso Científico de Jóvenes Investigadores en Formación de la Universidad de Córdoba, España.

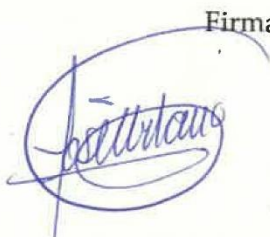
7. Escamilla, J. C., Martín-Gómez, J., Montes, V., Hidalgo-Carrillo, J., Marinas, A. & Urbano F. J. (2019, junio). Producción de H_2 mediante foto-reformado de glicerol utilizando catalizadores TiO_2/CA . Póster presentado en el XIX Congreso Nacional de Catálisis "Catálisis para el futuro: Avances en Estructuras, Procesos y Aplicaciones" organizado por la Sociedad Española de Catálisis (SECAT'19), Córdoba, España.

8. Hidalgo-Carrillo, J., Morales J., Escamilla, J. C., Marinas, A. & Urbano F. J. (2019, enero). Obtención de hidrógeno a partir de glicerol mediante fotocatalisis utilizando catalizadores basados en materiales nobles. Póster presentado en el VII Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores Andaluces (NANOUCO VII), Córdoba, España.

Por todo lo anterior y en base a la relevancia científica de las aportaciones que componen esta memoria, se autoriza la presentación de la Tesis Doctoral.

Córdoba, 16 de junio del 2023

Firma de los directores



Fdo.: Francisco José Urbano Navarro



Fdo.: Jesús Hidalgo Carrillo

Las investigaciones realizadas en la presente Memoria de Tesis Doctoral forman parte de un Plan de Investigación que está desarrollando el Grupo de Investigación FQM-162. Este Plan de Investigación ha sido subvencionado por Ministerio de Economía y Competitividad Español (Proyecto Ref. ENE2016-81013-R (AEI/FEDER, EU)), por el Ministerio de Ciencia e Innovación MICIIN (Proyecto ref. PID2019-104953RB-I00), la Junta de Andalucía (UCO-FEDER Proyecto CATOLIVAL, ref. 1264113- R, convocatoria 2018 y Proyecto ref. P18-RT-4822).

Juan Carlos Escamilla Mejía agradece a la Fundación Carolina, Secretaría de Relaciones Exteriores de México y a la Universidad de Córdoba por el disfrute de la beca Doctoral (C. 2018).

Juan Carlos Escamilla Mejía agradece el contrato de 11 meses con cargo al proyecto Nuevas rutas de valorización de residuos del olivar procedentes de almazaras mediante catálisis heterogénea (CATOLIVAL) (ref. 1264113-R), correspondiendo a la convocatoria de 2018 UCO-FEDER (Proyectos de I+D+i en el marco del Proyecto Operativo FEDER Andalucía).



Índice general

Índice general

Resumen.....	1
Capítulo I. Introducción.....	17
1.1 Escenario de la demanda actual de energía en el mundo: Fuentes de obtención y usos	21
1.2.El Hidrógeno como fuente de energía sostenible	28
1.3.Usos de materiales carbonosos en la fotocatalisis heterogénea para la producción de hidrógeno	47
1.4. Valorización fotocatalítica de glicerol.....	66
1.5 Referencias	72
Capítulo II. Hipótesis y Objetivos	85
Capítulo III. Results and Discusión: Hydrogen production through glycerol photoreforming on TiO₂/mesoporous carbons: Influence of the synthetic method	93
3.1. Introduction.....	99
3.2. Materials and Methods	101
3.3. Results and Discussion	106
3.3. Conclusions	128
Capítulo IV. Results and Discusión: Pt preferential incorporation onto TiO₂ in TiO₂-Carbon composites for hydrogen production from glycerol	139

4.1. Introduction	145
4.2. Materials and Methods.....	147
4.3. Results and Discussion.....	150
4.3. Conclusions.....	165
Capítulo V. Results and Discusión: Biochars from olive stones as carbonaceous support in Pt/TiO₂-Carbon photocatalysts and application in hydrogen production from aqueous glycerol	179
5.1. Introduction	196
5.2. Materials and Methods.....	189
5.3. Results and Discussion.....	194
5.4. Conclusions.....	217
Capítulo VI. Conclusiones	235
Indicios de calidad.....	243
Otras aportaciones científicas.....	249
Anexo I. Materiales y Métodos	261
Anexo II. Publicaciones	315

Resumen

Resumen de la tesis doctoral de D. Juan Carlos Escamilla Mejía

“Influencia de nanomateriales carbonosos en la síntesis de fotocatalizadores para la producción de hidrógeno mediante fotoreformado del glicerol”

1. Introducción o motivación de la Tesis Doctoral

Actualmente, los combustibles fósiles proporcionan aproximadamente el 80% de la energía primaria mundial, mientras que el resto procede de la generación de electricidad por energías renovables y la nuclear [1]. El comienzo del siglo XXI no ha supuesto una disminución en la demanda de combustibles fósiles, sino todo lo contrario, debido al crecimiento de la población mundial y a la globalización en su mayor expresión. Aunque la mejora de la calidad de vida de las poblaciones debe su éxito al uso de los recursos energéticos y a las distintas actividades antropogénicas, también surge un antagonismo inherente a su uso, que ha contribuido con el cambio climático.

El Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC) estima un aumento probable del calentamiento global de 1,5 °C a 2,0 °C durante el siglo XXI, a menos que se reduzcan las emisiones de CO₂ y demás gases de efecto invernadero [2].

Hasta ahora, la producción de hidrógeno sigue proviniendo de los recursos energéticos fósiles y, por tanto, contribuye como fuente contaminante y productora de 830 Mt CO₂ al año. A futuro, se prevé que las industrias demanden mayores cantidades de hidrógeno provenientes de recursos renovables e incorporen tecnologías de captura, almacenamiento y utilización de carbono (CCUS) en los métodos de producción convencionales que utilizan

combustibles fósiles, de tal manera que se alcance la neutralidad o cero emisiones de gases de efecto para el año 2050 (NZE) [3–5].

La producción solar de hidrógeno se considera una forma prometedora de utilizar la energía solar y abordar el cambio climático derivado de la combustión de combustibles fósiles [6]. Utilizando este enfoque se puede producir *hidrógeno verde* mediante fotocátalisis heterogénea a partir semiconductores que tienen una banda de energía prohibida adecuada como para ser excitados por luz UV y/o visible, así como unos potenciales redox de los bordes de las bandas de conducción y valencia adecuados para poder desarrollar las reacciones de oxidación y reducción necesarias [7,8]. Entre los catalizadores empleados, el TiO_2 es el más utilizado en procesos fotocatalíticos desde que Fujishima y Honda, en 1972, provocaran la división del agua fotoelectroquímicamente sobre un cátodo de Pt y un fotoánodo de TiO_2 [9]. La amplia utilización del TiO_2 es debida a sus excepcionales propiedad ópticas y electrónicas, su estabilidad química, no toxicidad y bajo coste [10,11]. Sin embargo, este semiconductor también presenta algunos inconvenientes tales como una alta velocidad de recombinación de los pares electrón–hueco fotoinducidos, así como un *band gap* de aproximadamente 3.2 eV que solo permite la adsorción de un ~5 % de la radiación solar, por lo que estaría limitado al uso de radiación UV.

Ante estas desventajas, se ha propuesto como estrategia dopar y/o añadir un co-catalizador al TiO_2 con: *a*) metales nobles (Pt, Au) [12], no nobles (Cu, Ni) [13,14] o *b*) elementos no metálicos (B, C, N, S) [15,16], solo por citar algunos ejemplos. El uso de dopantes ha mejorado algunas características importantes del TiO_2 , por ejemplo; (a) la extensión del rango de absorción de luz a la región visible y/o (b) el retraso de la recombinación de los pares electrón–hueco. En este sentido, la combinación de TiO_2 y carbón conduce a propiedades fotocatalíticas mejoradas, tales como: *i*) el aumento de superficie específica con un mayor

número de sitios activos y de absorción, *ii*) un importante efecto fotosensibilizador que disminuye el valor de la banda de energía prohibida del semiconductor y *iii*) una reducción en la velocidad de recombinación de los portadores de carga [17].

2. Contenido de la investigación

La presente Tesis Doctoral plantea de forma general el estudio de materiales compuestos o “*composites*” con actividad fotocatalítica y su aplicación en el proceso de fotoreformado de glicerol para la producción de hidrógeno a partir del efecto combinado Metal–Semiconductor–Soporte Carbonoso. En este sentido, nuestra investigación pretende ser una construcción objetiva de conocimiento en el campo de la fotocatalisis heterogénea siguiendo la filosofía de la Química Verde (también llamada Química Sostenible), llevada a cabo dentro del grupo de investigación *FQM-162 Química Orgánica y Catálisis* de la Universidad de Córdoba.

Artículo primero: “Hydrogen production through glycerol photoreforming on TiO₂/mesoporous carbon: Influence of the synthetic method”

El primer bloque de este trabajo se centra en el estudio de tres métodos de síntesis de *composites* TiO₂/Carbón, como son una simple mezcla física (PM), un método sol-gel estándar (SG2) y un método sol-gel asistido por ultrasonidos y en ausencia de agua (SG1), y el análisis de su influencia en la formación de la interfaz TiO₂–Carbón y, como consecuencia, en la producción fotocatalizada de hidrógeno a partir de mezclas de glicerol–agua. En primera instancia, se modificaron las propiedades superficiales de un soporte carbonoso comercial de estructura mesoporosa, mediante una mezcla oxidante ácida (HNO₃/H₂SO₄) para, seguidamente, estudiar la influencia de las propiedades electrónicas,

magnéticas, de absorción y adsorción del carbón modificado (MCH) en la deposición de la fase de TiO₂.

Artículo segundo: “Pt Preferential incorporation onto TiO₂ in TiO₂-Carbon composites for hydrogen production from glycerol photoreforming”

Este segundo bloque de investigación se centra en el diseño de fotocatalizadores del tipo Pt-TiO₂-Carbón, incorporando mediante fotodeposición un co-catalizador de Pt a un *composite* TiO₂-Carbón, sintetizado en base a los aprendizajes del primer artículo. Así, a partir de carbón mesoporoso funcionalizado (MCH), y mediante la metodología SG1 antes mencionada, se abordó la síntesis del *composite* TiO₂-MCH al que, posteriormente, se incorporó Pt como co-catalizador, mediante un proceso de fotodeposición, dando lugar al sistema Pt/TiO₂-MCH. Finalmente, se llevaron a cabo estudios de reactividad fotocatalítica en la reacción de fotoreformado en la mezcla glicerol-agua. Los resultados obtenidos fueron comparados con los resultantes a partir de materiales de referencia como el TiO₂ (Evonik P25) y Pt/TiO₂. Además, se realizaron pruebas de reutilización del fotocatalizador Pt/TiO₂, junto a estudios de influencia del efecto de las concentraciones de glicerol en agua (entre 0,01% y 10% v/v).

Artículo tercero: “Biochars from olive stones as carbonaceous support in Pt/TiO₂-Carbon photocatalysts and application in hydrogen production from aqueous glycerol photoreforming”

Esta tercera pieza de investigación se centra en la valorización del hueso de aceituna para la síntesis de dos tipos de biocarbones con diferentes propiedades fisicoquímicas que favorezcan el diseño de la interfaz de los composites Pt/TiO₂-Carbón. El diseño de estos nuevos fotocatalizadores siguió la ruta de

síntesis optimizada anteriormente: método sol-gel asistido por ultrasonidos en ausencia de agua (SG1) para la incorporación de la fase TiO_2 y posterior fotodeposición selectiva de Pt como co-catalizador sobre la fase TiO_2 . Los fotocatalizadores obtenidos Pt/ TiO_2 -PyCF, Pt/ TiO_2 -AC y Pt/ TiO_2 -MCF fueron caracterizados y ensayados en la producción de hidrógeno a partir de fotoreformado de disoluciones acuosas de glicerol. Además, estos fueron comparados con otros sólidos de referencia como el TiO_2 (Evonik P25) y Pt/ TiO_2 . Se profundizó en el estudio de las condiciones operativas de reacción, como la cantidad de masa de fotocatalizador empleado, así como en el estudio de los fenómenos de dispersión y reflexión de la luz en el fotoreactor, como consecuencia de la dispersión del catalizador en la propia mezcla de reacción. Finalmente, se realizaron pruebas On-Off durante las reacciones de fotoreformado de glicerol para Pt/ TiO_2 -PyCF, Pt/ TiO_2 -AC con el fin de obtener información adicional sobre el comportamiento del sistema de reacción global.

3. Conclusiones

Como conclusión general de la presente Tesis Doctoral se puede decir que el diseño metódico de la interfaz del *composite* TiO₂/Carbón mejoró considerablemente la actividad fotocatalítica en el proceso de fotoreformado de glicerol para la producción de hidrógeno respecto al TiO₂ (Evonik P25). Este aumento fue mucho más intenso cuando se incorporó Pt como co-catalizador, ejerciendo un efecto combinado Metal–Semiconductor–Soporte Carbonoso.

A continuación, se detallan las conclusiones específicas a las que se han llegado en cada uno de los artículos publicados y que dan forma a la presente Tesis Doctoral.

Artículo primero: “Hydrogen production through glycerol photoreforming on TiO₂/mesoporous carbon: Influence of the synthetic method”

1. EL TiO₂ se incorporó a los soportes carbonosos utilizando diferentes métodos de síntesis basados, por un lado, en una simple mezcla física (PM) entre TiO₂ (Evonik P25) y carbón mesoporoso comercial y, por otro, en un método químico utilizando isopropóxido de titanio como precursor del TiO₂ (sol-gel estándar, SG2, y sol-gel asistido por ultrasonidos en ausencia de agua, SG1). Los métodos SG1 y SG2 desarrollaron partículas de TiO₂ en forma de anatasa, mientras el TiO₂ (Evonik P25) está compuesto de anatasa (~80%) y rutilo (~20%).

2. La funcionalización o activación superficial de carbón mesoporoso con la mezcla oxidante de HNO₃/H₂SO₄ aumentó la densidad de grupos ácidos superficiales (ácidos carboxílicos, lactonas, y fenoles), en especial los grupos de ácido carboxílico fuertes. La funcionalización del soporte carbonoso apenas alteró propiedades texturales como el diámetro medio de poro o la superficie específica BET.

3. La incorporación de TiO_2 en la superficie del carbón mesoporoso disminuyó la superficie específica BET de los *composites* sintetizados, probablemente debido a la obstrucción parcial de los mesoporos del soporte por el TiO_2 depositado.

4. La capacidad de incorporación de TiO_2 a partir del método SG1 parece estar limitada a los sitios activos en la superficie del carbón. Sin embargo, se obtuvo el mejor diseño de la interfaz TiO_2 /Carbón, es decir el mayor contacto íntimo entre el semiconductor y la estructura superficial del carbón. Por el contrario, el método SG2 asegura una incorporación cuantitativa del TiO_2 , pero de menor contacto íntimo.

5. La caracterización llevada a cabo mediante SEM, IR y Raman evidenciaron una distribución muy homogénea de pequeños cristales de TiO_2 sobre el carbón mesoporoso activado para los sólidos sintetizados por el método SG1, mientras que para las series SG2 y PM se obtuvieron partículas de TiO_2 de mayor tamaño y más heterogéneamente distribuidas.

6. Se observó que la combinación de propiedades entre el TiO_2 y el carbón mesoporoso activado produjo en todos los *composites* un efecto fotosensibilizador. Los valores de *band gap* se encontraron entre 2,25 y 2,37 eV, lo cual indica que la absorción se llevó en la región ultravioleta y en parte del visible del espectro electromagnético.

7. El estudio de la reactividad de los materiales sintetizados dejó ver que el método SG1 es el más adecuado para conseguir una alta actividad fotocatalítica, probablemente como resultado de la formación de pequeños cristales de anatasa distribuidos uniformemente sobre el carbono mesoporoso. La actividad fotocatalítica (expresada en micromoles de hidrógeno por gramo de TiO_2) para el TiO_2 -MCH fue 110 veces mayor que la de TiO_2 (Evonik P25).

Artículo segundo: "Pt Preferential incorporation onto TiO₂ in TiO₂-Carbon composites for hydrogen production from glycerol photoreforming"

1. En la síntesis del *composite* Pt/TiO₂-MCH; el carbón mesoporoso funcionalizado (MCH) mostró un valor relativamente alto de superficie específica BET, junto con la mejora de sus propiedades químico-superficiales (formación de grupos funcionales ácidos) lo que condujo, durante el proceso sol-gel, a una buena dispersión del TiO₂ en forma de anatasa (~18.4% en peso). El posterior proceso de fotodeposición permitió incorporar el Pt (~1.3% en peso) de forma preferencial sobre la fase anatasa.

2. El fotocatalizador Pt/TiO₂-MCH sintetizado, exhibió la mayor producción de hidrógeno tras 12 horas de reacción (863 mmol/gTiO₂), así como una elevada relación H₂/CO₂ y una alta resistencia a la desactivación, mientras que los materiales de referencia, Pt/TiO₂ y el *composite* TiO₂-MCH, mostraron valores inferiores con 274 mmol/gTiO₂ y 61 mmol/gTiO₂, respectivamente.

3. Las experiencias con encendido-apagado de la lámpara (estudios On-Off) llevados a cabo para el Pt/TiO₂-MCH mostraron que la desactivación fotocatalítica ocurre gradualmente, conforme el tiempo de reacción aumenta y que ésta va acompañada de un aumento en la relación H₂/CO₂. Estos resultados sugieren la formación de intermedios de reacción de adsorbidos sobre la superficie del fotocatalizador durante la reacción de fotoreformado del glicerol, de tal forma que, al retenerse sobre la superficie del TiO₂, dificultan la absorción de luz e impiden la promoción de electrones desde la banda de conducción del TiO₂ a la de valencia (y posteriormente al platino). Todo este fenómeno conlleva la disminución tanto de la capacidad de oxidación del glicerol como de la producción de hidrógeno.

4. Los estudios de reutilización del Pt/TiO₂ dejaron ver que la reducción en la producción de CO₂ es, proporcionalmente, más significativa que la de H₂, lo

que explica el aumento observado en la relación H_2/CO_2 . Además, el estudio que exploró el efecto de las concentraciones de glicerol en agua (entre 0,01% y 10% v/v) en esta reacción catalítica, mostró que existe una relación directa entre la tasa de producción de hidrógeno y el aumento de la concentración de glicerol hasta un 1% v/v. Las concentraciones más altas de glicerol dieron como resultado una mayor relación H_2/CO_2 .

Artículo tercero: "Biochars from olive stones as carbonaceous support in Pt/TiO₂-Carbon photocatalysts and application in hydrogen production from aqueous glycerol photoreforming"

1. Se sintetizaron, caracterizaron y probaron fotocatalizadores sintetizados según los procesos estudiados anteriormente, pero partiendo de materiales carbonosos obtenidos a partir de la valorización de hueso de aceituna. Así, se prepararon los sólidos Pt/TiO₂-PyCF, Pt/TiO₂-AC y Pt/TiO₂-MCF que se caracterizaron y ensayaron en la producción de hidrógeno a partir del fotoreformado de disoluciones acuosas de glicerol.

2. Los fotocatalizadores están formados por el metal Pt como co-catalizador, TiO₂ como semiconductor y carbón como soporte. El sólido Pt/TiO₂-MCF, mostró características mesoporosas, exhibió partículas de carbono en el rango nanométrico (366 nm), con superficie específica relativamente baja (173 m² g⁻¹) y un 29% en peso de TiO₂. Por su parte, el Pt/TiO₂-AC estaba compuesto por partículas de carbono de 10 μm derivadas de huesos de aceituna, con características principalmente mesoporosas (18% microporos), una elevada área superficial (616 m² g⁻¹) y alto contenido en TiO₂ (41% en peso). Finalmente, el Pt/TiO₂-PyCF está formado por partículas de carbono de gran tamaño (36 μm) obtenidas asimismo a partir de hueso de aceituna, de carácter mayoritariamente microporoso, con un área superficial relativamente alta (552 m² g⁻¹) y un bajo

contenido de TiO_2 (8% en peso). Los carbones utilizados como soporte reflejan en gran medida sus propiedades fisicoquímicas y texturales, en los fotocatalizadores finales.

3. El estudio de los parámetros operativos llevados a cabo durante las reacciones de fotoreformado de glicerol dejaron ver, que el rendimiento en la producción de hidrógeno no presentó proporcionalidad directa respecto a la cantidad de masa del fotocatalizador. Esto es debido a que la luz que alcanza la superficie del semiconductor depende de forma inversa de la concentración y dispersión del fotocatalizador en la mezcla de reacción, lo que provoca limitaciones en la absorción y difusión de la luz en el semiconductor que se encuentra suspendido en el medio de reacción dentro del fotoreactor. Por lo tanto, a altas cargas de fotocatalizador, la producción de hidrógeno disminuyó, probablemente debido a una profundidad de penetración reducida y a fenómenos de dispersión y reflexión de la luz.

4. Los resultados obtenidos por gramo de catalizador indican que una naturaleza mesoporosa del fotocatalizador conduce a mejores resultados de producción de hidrógeno, mientras que un tamaño de partícula más pequeño también parece ser un factor favorable. Además, los resultados por gramo de TiO_2 revelaron que la actividad de Pt/ TiO_2 -MCF exhibió una producción de hidrógeno casi 4 veces mayor, en comparación al sólido de referencia Pt/ TiO_2 (1079 y 273 mmol/g TiO_2 , respectivamente). Los resultados del buen desempeño fotocatalítico de este material sugieren la formación adecuada de la interfaz Pt/ TiO_2 -Carbón, con una dispersión adecuada y homogénea del TiO_2 sobre el soporte carbonoso y una localización de las partículas de Pt eficiente.

5. Por otra parte, se observó una disminución progresiva de la producción de hidrógeno y un aumento continuo de la producción de CO_2 durante las 12 horas de reacción de fotoreformado de glicerol. Este comportamiento no se debe

a razones cinéticas ni un proceso de desactivación del catalizador, sino a un primer periodo rápido de deshidrogenación donde el glicerol se transforma en gliceraldehído y/o dihidroxiacetona e hidrógeno, seguido de un periodo donde predominaron las reacciones de escisión C-C, comparativamente más lentas, y donde se genera tanto H₂ como CO₂.

4. Referencias

1. Source IEA World Energy Balances 2022; <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-product/world-energy-statistics-and-balances> (accessed on 15 March 2023).
2. Masson-Delmotte, V.; Zhai, P.; Pirani, A.; Connors, S.L.; Péan, C.; Berger, S.; Caud, N.; Chen, Y.; Goldfarb, L.; Gomis, M.I.; et al. (Eds.) IPCC, 2021: Summary for Policymakers. In *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2021; Available online: https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/downloads/report/IPCC_AR6_WGI_Full_Report.pdf (accessed on 16 March 2023).
3. IEA. *Global Hydrogen Review 2021*; OECD Publishing: Paris, France, 2021; Available online: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/3a2ed84c-9ea0-458c-9421-d166a9510bc0/GlobalHydrogenReview2021.pdf> (accessed on 16 March 2023).
4. Bartlett, J.; Krupnick, A. Decarbonized Hydrogen in the US Power and Industrial Sectors: Identifying and Incentivizing Opportunities to Lower Emissions Report 20–25, Resources for the Future. 2020. Available online: https://media.rff.org/documents/RFF_Report_20-25_Decarbonized_Hydrogen.pdf (accessed on 15 March 2023).
5. IEA. *Net Zero by 2050: A Roadmap for the Global Energy Sector*; IEA: Paris, France, 2021; Available online: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/063ae08a-7114-4b58-a34e-39db2112d0a2/NetZeroby2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector.pdf> (accessed on 15 March 2023).
6. Song, H.; Luo, S.; Huang, H.; Deng, B.; Ye, J. Solar-driven hydrogen production: recent advances, challenges, and future perspectives. *ACS Energy Lett.* **2022**, *7*, 1043–1065. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.1c02591>.
7. Habisreutinger, S.N.; Schmidt-Mende, L.; Stolarczyk, J.K. Photocatalytic reduction of CO₂ on TiO₂ and other semiconductors. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7372–7408. <https://doi.org/10.1002/anie.201207199>.
8. Litter, M.I. Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems. *Appl. Catal. B* **1999**, *23*, 89–114. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00069-7](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00069-7).
9. Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* **1972**, *238*, 37–38. <https://doi:10.1038/239137a0>.
10. Carp, O.; Huisman, C.L.; Reller, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog. Solid State Chem.* **2004**, *32*, 33–177. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001>.
11. Tahir, M.; Amin, N.S. Indium-doped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic CO₂ reduction with H₂O vapors to CH₄. *Appl. Catal. B* **2015**, *162*, 98–109. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.06.037>.

12. Kumaravel, V.; Mathew, S.; Bartlett, J.; Pillai, S.C. Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO₂: A review of recent advances, *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, *244*, 1021–1064. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.080>.
13. Hidalgo-Carrillo, J.; Martín, J.; Morales, J.; Espejo, J.C.; Urbano, F.J.; Marinas, A. Hydrogen photo-production from glycerol using nickel-doped TiO₂ catalysts: effect of catalyst pre-treatment, *Energies* **2019**, *12*. <https://doi.org/10.3390/en1217335>.
14. Yoong, L.S.; Chong, F.K.; Dutta, B.K. Development of copper-doped TiO₂ photocatalyst for hydrogen production under visible light, *Energy* **2009**, *34*, 1652–1661. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2009.07.024>.
15. Patil, S.B.; Basavarajappa, P.S.; Ganganagappa, N.; Jyothi, M.S.; Raghu, A.V.; Reddy, K. R. Recent advances in non-metals-doped TiO₂ nanostructured photocatalysts for visible-light driven hydrogen production, CO reduction and air purification, *Int. J. Hydrog. Energy* **2019**, *44*, 13022–13039. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.164>.
16. Li, Y.; Ma, G.; Peng, S.; Lu, G.; Li, S. Boron and nitrogen co-doped titania with enhanced visible-light photocatalytic activity for hydrogen evolution, *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254*, 6831–6836. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.04.075>.
17. Ramesh Reddy, N.; Bhargav, U.; Mamatha Kumari, M.; Cheralathan, K.K.; Sakar M. Review on the interface engineering in the carbonaceous titania for the improved photocatalytic hydrogen production, *Int. J. Hydrog. Energy* **2020**, *45*, 7584–7615. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.041>.



Capítulo I

Introducción

Capítulo I. Introducción

1.1. Escenario de la demanda actual de energía en el mundo: Fuentes de obtención y usos.....	21
1.2. El Hidrógeno como fuente de energía sostenible	28
1.2.1. Propiedades del Hidrógeno	28
1.2.2. El hidrógeno como vector energético emergente.....	31
1.2.2.1. Producción y Utilización.....	32
1.2.2.2. Almacenamiento	34
1.2.2.3. Seguridad	38
1.2.3. Métodos de producción de Hidrógeno	39
1.2.3.1. Producción de hidrógeno mediante reformado de gas natural con vapor de agua	41
1.2.3.2. Producción de hidrógeno por gasificación de carbón	42
1.2.3.3. Producción de hidrógeno a partir de biomasa	43
1.2.3.4. Producción de hidrógeno a partir de energía solar	45
1.3. Usos de materiales carbonosos en la fotocatalisis heterogénea para la producción de hidrógeno.....	47
1.3.1. ¿Qué es la fotocatalisis?	47
1.3.2. Nanomateriales carbonosos. Tipos, características y propiedades	49

1.3.3. Uso de TiO ₂ /carbón en fotocatalisis: TiO ₂ soportado en distintos materiales carbonosos.....	52
1.3.3. Uso de M-TiO ₂ /carbón en fotocatalisis para la producción de hidrógeno	61
1.4. Valorización fotocatalítica de glicerol	66
1.4.1. El origen, producción y valorización del glicerol.....	66
1.4.2. Reactividad fotocatalítica del glicerol en agua	68
1.5. Referencias	72

1.1. Escenario de la demanda actual de energía en el mundo: Fuentes de obtención y usos

ENERGÍA, es una palabra que goza de gran popularidad en el mundo, su aplicación como concepto es inclusivo y rompe fronteras entre las distintas disciplinas de la ciencia. Su relación inherente con la materia es empleada cotidianamente para explicar y cuantificar las transformaciones que ocurren en el universo mediante el principio de conservación de la energía surgido a mediados del siglo XIX [1,2]:

“La energía ni se crea ni se destruye, solo se transforma”

Tal vez, la concepción de energía en sentido formal surgió en el siglo IV a.C., con la obra del filósofo griego Aristóteles. Sin embargo, distintos recursos energéticos se utilizaron de forma pragmática en las distintas actividades cotidianas desde la primera sociedad humana. La obra de Vaclav Smil, “World History and Energy”, de 2004, describe como el uso de la energía evolucionó a la par de las necesidades de las civilizaciones marcando las eras energéticas a través de historia [3]:

- La primera era energética comenzó hace más de 300.000 años y llegó a su término hasta hace apenas 10.000 años. Durante este periodo prehistórico la especie *Homo sapiens* se diferenció de la *Homo erectus*, sus capacidades cognitivas le permitieron la domesticación de animales de tiro y hacer un uso más eficiente del fuego para producir metales y otros materiales duraderos. Estas formas de tecnologías constituyeron la primera gran transición energética que permitió elevar el rendimiento energético de las sociedades preindustriales en más de un orden de magnitud de forma universal.

- La segunda transición energética se desarrolló gradualmente a lo largo de la Edad Media y se extendió hasta Era Moderna. Los motores primarios (ruedas hidráulicas y molinos de viento) remplazaron el músculo de las sociedades. El cambio más significativo de esta era se vio a mediados de siglo XVIII durante la Revolución Industrial cuando la demanda de recursos energéticos creció de tal manera que las energías primarias como hidráulica, eólica o la biomasa fueron superadas por el uso del carbón.
- La tercera gran transición energética comenzó a finales del siglo XIX, pero su máxima expresión se dio a mediados del siglo XX cuando los motores primarios y el carbón fueron sustituidos por otros que usaban combustibles fósiles. El proceso de modernización no fue universal, las sociedades con grandes economías tuvieron el primer acceso a las tecnologías que transitaron posteriormente a otras de menor condición económica. En el año de 1950 el petróleo crudo y el gas natural representaron el 35% del suministro de energía primaria, y para el año 2000 su participación conjunta era de poco más del 60% en comparación con el 25% del carbón. Por lo tanto, los combustibles fósiles proporcionaron aproximadamente el 90% de la energía primaria mundial mientras el resto procedía de la generación de electricidad de sistemas hidroeléctricos y de fisión nuclear. En la década de los 70s otras formas de energía renovables surgieron contemporáneamente a las fósiles como las producidas por turbinas eólicas y las celdas fotovoltaicas, aunque su demanda apenas se incrementó a finales del siglo pasado y, por ello, no tuvieron mayor relevancia.

El comienzo del siglo XXI no supuso una disminución en la demanda de combustibles fósiles, sino todo lo contrario, debido al crecimiento de la población mundial y a la globalización en su mayor expresión. Aunque la mejora de la calidad de vida de las poblaciones debe su éxito al uso de los recursos energéticos y a las distintas actividades antropogénicas, también surge un antagonismo inherente a su uso que ha contribuido con el cambio climático.

Los informes publicados por el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC) determinaron que el cambio climático es el resultado de la acumulación de los gases de efecto invernadero en la atmósfera como el CO₂, metano, N₂O, entre otros, que producen un aumento de la temperatura en la superficie de la tierra. Sin embargo, el aumento abrupto del CO₂ producido de forma antropogénica por la quema de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural) ha influido en mayor grado en la subida de la temperatura, la cual ya es 1,1 °C más elevada que niveles preindustriales. El IPCC estima un probable aumento del calentamiento global de 1,5 °C a 2,0 °C durante el siglo XXI, a menos que se reduzcan las emisiones de CO₂ y demás gases de efecto invernadero. Algunas de las afectaciones por estos cambios globales de temperatura ya se han manifestado en forma de fenómenos meteorológicos y climáticos extremos responsables de olas de calor, sequías, escasez de agua, ciclones tropicales, incendios, aumento del nivel del mar, precipitaciones extremas e inundaciones, deshielo marino y disminución de la biodiversidad [4].

El siglo XX también vio surgir a la antropología energética, comenzaron a surgir nuevas formas de pensamiento futurista y diversos sectores, como el científico social, industrial, medioambiental entre otros, promovieron nuevos paradigmas para dar solución a las amenazas globales causadas por el cambio climático surgidas del uso extensivo de la energía en las diversas actividades

antropogénicas [5]. La preocupación por el cambio climático surgida en los 90s ha marcado una diferencia entre el antes y el después de principios, reglas y políticas públicas en el escenario energético global del siglo XXI [6].

Hoy en día, la industria energética está regulada por reglas comerciales internacionales que tienen el objetivo de mitigar el cambio climático a partir de siete principios fundamentales de sostenibilidad, como el acceso a servicios energéticos modernos, resiliencia, seguridad energética, soberanía nacional de recursos, justicia energética, sostenibilidad y el principio de precaución [7]. Sin embargo, los resultados de la aplicación de estos principios de desarrollo sostenible son graduales y están limitados por la soberanía energética y las políticas e intereses particulares de cada país [8].

El contexto actual del comercio de recursos energéticos en el mundo obedece a aspectos geoeconómicos y geopolíticos que dan origen a la cooperación entre países en determinadas regiones geográficas (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE), G7, BRICS, Europa, Unión Europea (UE), Comunidad de Estados Independientes (CEI), América del Norte (AN), América Latina (AL), Estados Unidos de América (EUA), Asia, Pacífico y Oriente Medio (OM)) que mantienen el equilibrio entre la oferta y demanda del mercado de energéticos como combustibles fósiles, electricidad, las energías renovables y de las emisiones de CO₂ [9].

La Agencia Internacional de la Energía (AIE) informó que el suministro de energía mundial en año 2020 había alcanzado los 609.538 PJ (10¹⁵ Julios). En la Figura 1 se observa, que los combustibles fósiles (petróleo, 29,5%; carbón 26,8%; gas natural 23,7%) son responsables de la mayor contribución a la producción mundial de energía con aproximadamente el 80,0%, seguida por las renovables (15,0%) y la nuclear (5,0%). En los últimos 30 años, el uso de combustibles fósiles apenas ha disminuido un 1,4% mientras que, por otro lado, las fuentes

renovables supusieron un aumento del 2,4%. En tanto, las restricciones de movilidad en el mundo entre los años 2019 y 2020 debida a la pandemia producida por el coronavirus SARS-CoV-2 (COVID-19) disminuyó la demanda de combustibles fósiles en promedio un 0,9% respecto al año 2018, mientras las renovables y la nuclear aumentaron en 0,9% y 0,1% respectivamente para suplir la demanda de energía [10].

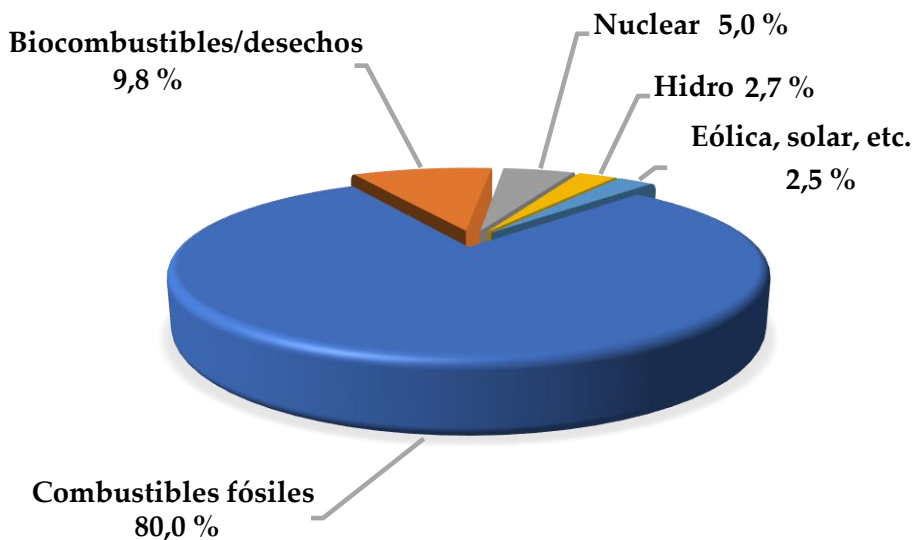


Figura 1. Suministro de energía mundial por fuente en 2020 [10].

En el año 2019, la AIE informó que la demanda mundial de hidrógeno había crecido poco más de tres veces en magnitud desde el año 1975, alcanzado alrededor de 143 millones de toneladas (Mt) (Figura 2). Dicha demanda fue satisfecha principalmente por dos procesos de generación de hidrógeno; por un lado, se estimó que 95 Mt (67%) provinieron de la producción dedicada, donde el hidrógeno es el principal producto (combustibles fósiles, electricidad entre otros), mientras que 48 Mt (33%) de hidrógeno provinieron de los subproductos y/o residuos de gases producidos en refinerías y en la industria petroquímica

(Figura 3). Por otra parte, la producción de hidrógeno por renovables no superó el 0,8 Mt (< 0,5%) [11–13].

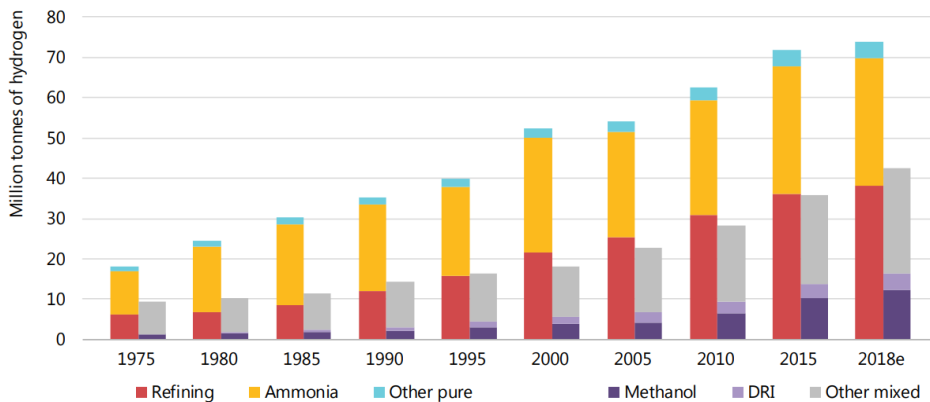


Figura 2. Consumo de hidrógeno mundial de 1975 a 2018. Nota: DRI = producción directa de acero/ hierro reducido. El refinado de amoniac y “otros puros”, representan la demanda de aplicaciones específicas que requieren hidrógeno con solo pequeños niveles de aditivos o contaminantes tolerados. El metanol, DRI y “otros mezclados” representan la demanda de aplicaciones de hidrógeno que lo usan como parte de mezclas de gases, como gas de síntesis como combustible o materia prima (Fuente: AIE 2019) [11] .

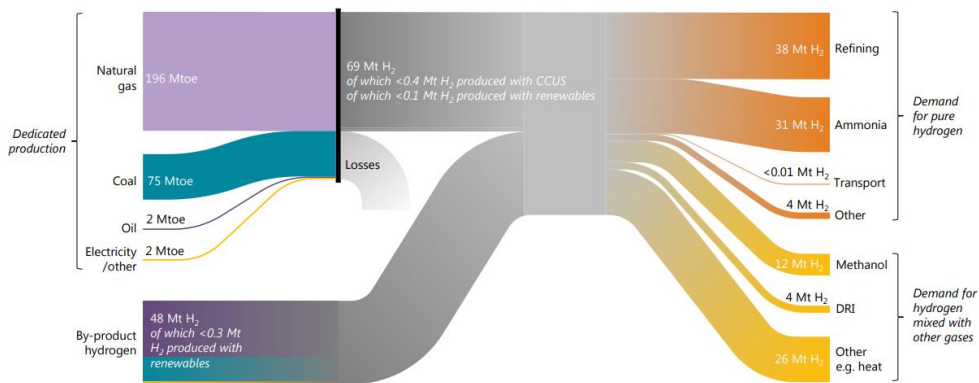


Figura 3. Cadena de valor actual del hidrógeno. Fuente: AIE 2019 [11].

Hasta ahora, la producción de hidrógeno sigue proviniendo de los recursos energéticos fósiles y, por tanto, contribuye como fuente contaminante y productora de 830 Mt CO₂ al año. A futuro, se prevé que las industrias

demandaran mayores cantidades de hidrógeno producido por producción dedicada, hasta alcanzar unas 200 Mt para el año 2030 y 500 Mt para el año 2050, de tal manera que se ha establecido un posible escenario de Cero Emisiones Netas (NZE) que busca la neutralidad o cero emisiones de gases de efecto invernadero como el CO₂. El escenario NZE propone como estrategia aumentar la producción de hidrógeno a partir de tecnologías basadas en la electricidad y en las provenientes de recursos renovables, incorporar tecnologías de captura, almacenamiento y utilización de carbono (CCUS) en los métodos de producción convencionales que utilizan combustibles fósiles, así como, disminuir la producción de hidrógeno de tecnologías basadas en subproductos por nuevas tecnologías de bajas emisiones (Figura 4) [14–16].

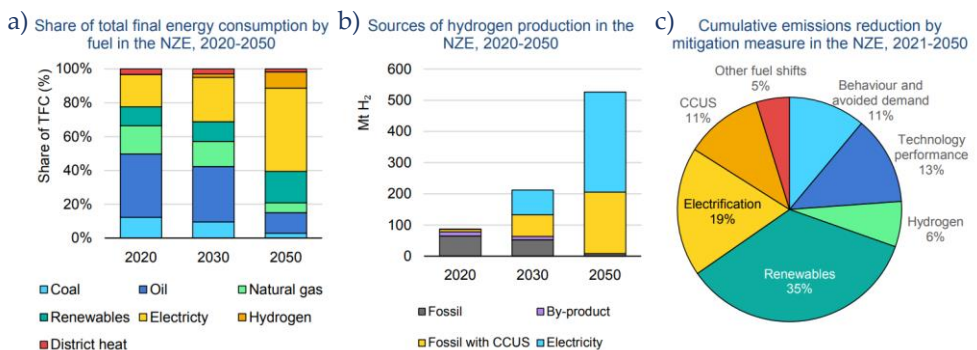


Figura 4. Escenario de cero emisiones netas NZE 2020-2050. a) Porcentaje de consumo total de energía final por combustible; b) Fuentes de producción de hidrógeno; c) Reducción acumulada de emisiones por medida de mitigación. Fuente: AIE 2021 [14].

La humanidad trabaja contra reloj para tratar de estabilizar las concentraciones de gases de efecto invernadero en la atmósfera, prevenir y mitigar los efectos del cambio climático. En este sentido, es impostergable transitar desde una economía mundial basada en combustibles fósiles y nucleares a una basada en energías renovables e *hidrógeno verde*.

1.2. El Hidrógeno como fuente de energía sostenible

1.2.1. *Propiedades del Hidrógeno*

El hidrógeno es el elemento químico más abundante del universo, se estima que constituye más del 90% del número de átomos o el 75% de la materia en el universo [17]. En la tierra el hidrógeno es el elemento más común de componentes abióticos como el agua, los minerales, los hidrocarburos, entre otros. Además, el hidrógeno molecular gaseoso (H_2) tiene alta capacidad para hidrogenar el oxígeno y el carbono, es fundamental para el origen de la vida. En la atmósfera, el hidrógeno molecular se produce principalmente por fuentes geológicas como la radiólisis, la desgasificación volcánica, las reacciones mecano-radicalarias y por alteración hidrotermal de rocas [18,19], sin embargo, esta molécula no suele superar el 0,0001% del volumen total de los gases atmosféricos que componen el aire [20]. Desde el punto de vista práctico, en esta revisión nos referiremos a los términos hidrógeno molecular, gas o diatómico solo como “hidrógeno”, con objeto de facilitar la lectura.

El hidrógeno en condiciones atmosféricas presenta distintas propiedades fisicoquímicas, entre las que podemos citar su flotabilidad en aire, es incoloro, inodoro, insípido, no tóxico o no venenoso, entre otras (Tabla 1)[21]. La molécula del gas tiene un tamaño muy pequeño (distancia interatómica de 0,746 Å) que le permite difundirse fácilmente a través de distintos materiales; por otra parte, tiene una baja densidad y el volumen que ocupa por masa (11.250 L kg^{-1}), esto es 201 veces mayor que el almacenado en un tanque de alta presión (56 L kg^{-1} ; 35,5 MPa o 350 atm) y 798 respecto al hidrógeno licuado ($14,1 \text{ L kg}^{-1}$; 20,0 K) [22].

Otra característica importante del hidrógeno es su alta densidad energética por unidad de masa, pero no de volumen, lo que supone un gasto energético adicional para mantener las condiciones de confinamiento a altas presiones o

criogénicas (inferiores a la temperatura crítica del hidrógeno; 33,0 K) que desafían de forma particular el almacenamiento [21]. La naturaleza química del enlace del hidrógeno lo hace un elemento muy reactivo en reacciones oxidoreducción; por ejemplo, oxida a los metales menos electronegativos (por ejemplo, metales alcalinos y alcalinotérreos), mientras reduce a los de mayor carácter electronegativo (por ejemplo, halógenos, oxígeno, nitrógeno, carbono). La formación de estos compuestos unidos de forma covalente presenta distintas energías de enlace que dependen de la electronegatividad del átomo [17].

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas del hidrógeno [17].

Propiedades PTE ¹	
Densidad [kg m ⁻³]	0,0899
Capacidad calorífica específica c_p [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	28,59
Capacidad calorífica específica c_v [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	20,3
Viscosidad [mPa s]	$8,34 \times 10^{-3}$
Velocidad del sonido [m s ⁻¹]	1246
Conductividad térmica [Wm ⁻¹ K ⁻¹]	174×10^{-3}
Constante dieléctrica	1,000271
Factor de compresibilidad	1,00042
Numero de Prandtl	0,680
Difusión del Hidrógeno en gases¹ y líquidos	
N ₂ [cm ² s ⁻¹]	0,674
O ₂ [cm ² s ⁻¹]	0,701
H ₂ O, vapor [cm ² s ⁻¹]	0,759
H ₂ O, líquido (25 °C, $p = 101,3$ kPa) [cm ² s ⁻¹]	$4,8 \times 10^{-5}$
Fe, fundido (1600 °C, $p = 101,3$ kPa) [cm ² s ⁻¹]	$5,64 \times 10^{-3}$
Pd, fundido (25 °C, $p = 101,3$ kPa) [cm ² s ⁻¹]	$5,0 \times 10^{-7}$
Energías de disociación de enlace ΔH°_{298} [J mol⁻¹]	
H-H, 428,2; H-D, 440; D-H, 443,4; T-T, 446; H-CH ₃ , 435,3	
H-C=, 452; H-H, 428,2; H-C≡, 428,2; H-N, 314; H-C=, 435,4	
H-O, 428,2; H-OH, 498,1; H-S≡, 344,5; H-Cl, 431,6; H-F, 568,9	

¹ Presión y temperatura estándar (T = 273,15 K, $p = 101,3$ kPa).

Por otra parte, la ligereza y menor densidad del hidrógeno le permite difundirse a una mayor velocidad en el aire o en un líquido, con marcada diferencia respecto al metano, propano o el vapor de gasolina (Tablas 1 y 2). Esto significa que también tiene una flotabilidad alta lo que, además, junto la baja viscosidad le confiere un riesgo mayor de fuga respecto a los demás hidrocarburos. En este sentido, el hidrógeno también presenta el punto de ebullición más bajo, mientras los hidrocarburos presentan valores relativamente altos. Estos últimos presentan una ventaja sobre el hidrógeno debido al menor gasto energético necesario para su compresión, almacenamiento y transporte (Tabla 2)[21,22].

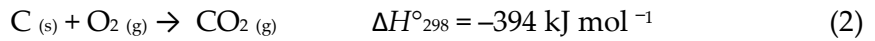
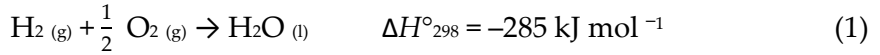
Tabla 2. Propiedades físicas y de combustión del hidrógeno, propano, metano y gasolina [22].

	Hidrógeno	Metano	Propano	Gasolina
Punto de ebullición [K]	20,3	112	231	350-400
Densidad, liquido [kg m ⁻³]	71	425	507	702
Densidad, gas [kg m ⁻³]	0,08	0,66	1,87	4,68
PCI ^a [MJ kg ⁻¹]	120,0	50,0	46,4	44,4
LI ^b [vol.%]	4-75	5-15	2-10	1-6

^a Poder calórico inferior; ^b Límites de inflamabilidad en aire.

Posiblemente las características de mayor importancia del hidrógeno desde un punto de vista técnico son, su temperatura de llama que es superior a la de cualquier otro gas (2700 °C) y el contenido energético o poder calórico que posee, que supera por dos y tres veces a hidrocarburos como el metano, propano o la gasolina (Tabla 2). Además, el resultado de la combustión por oxidación del hidrógeno solo forma agua a diferencia de los otros hidrocarburos que generan dióxido de carbono (Ecuación 1 y 2) [21,22].

Reacción de combustión de hidrógeno y carbón con oxígeno:



El hidrógeno también presenta inflamabilidad en un amplio rango de valores en comparación con otros gases como se observa en la Tabla 2. Esta propiedad le confiere una ventaja al hidrógeno para mezclarse con oxígeno y proporciona una menor energía de ignición (0,02 mJ) en condiciones óptimas de combustión (29% H₂/aire) a temperaturas por encima de los 550 °C, mientras, los demás gases (metano, propano y gasolina) requieren entre 14,5 y 12 veces más energía. Sin embargo, cuando el hidrógeno está en concentraciones bajas, la energía necesaria para la ignición se iguala al valor de los otros gases [17,21].

1.2.2. El hidrógeno como vector energético emergente

Hoy en día, el sistema de energía mundial utiliza los recursos energéticos primarios encontrados directamente en la naturaleza, que tienen como fin producir un efecto útil al final de cadena energética en cualquier forma de energía. Este tipo de sistema se estudia y representa a partir de vectores de energía, que pueden ser definidos como [23]:

“Aquellos que permiten transferir en el espacio y el tiempo una cantidad de energía”

En esta era los combustibles fósiles y sus derivados son los principales vectores energéticos que, además, tienen la singularidad de ser también un recurso energético primario. En este sentido, el hidrógeno es considerado como vector energético no disponible en la naturaleza (existe solo como parte de las concentraciones traza de gases atmosféricos) y, por lo tanto, debe producirse a partir de un recurso primario (agua, biomasa, petróleo) y éste tiene que

transformarse antes de ser usado como energía utilizable (mecánica, térmica, iluminación, electricidad) [23–25].

El estudio y el conocimiento del sistema de energía basado en hidrógeno puede ser utilizado como estrategia eficiente para el uso de recursos naturales, el desarrollo de tecnologías y la reducción de gases de efecto invernadero hasta alcanzar la neutralidad climática para el 2050. En general, este tipo de sistema puede reconocerse a partir de varias etapas interconectadas e interdependientes entre sí: la producción, el almacenamiento, la seguridad y la utilización del hidrógeno (Figura 5) [26]. A continuación, se describen brevemente cada una ellas.

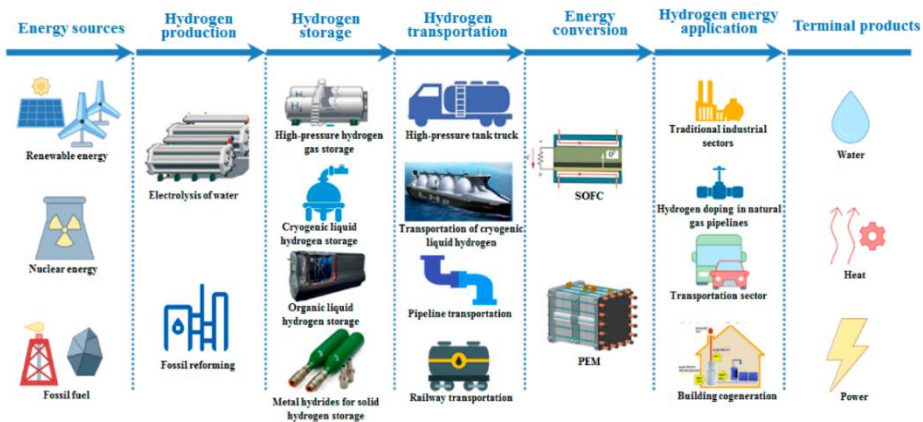


Figura 5. Esquema del sistema de energía basado en hidrógeno [27].

1.2.2.1. Producción y Utilización

Tal como hemos describimos en el apartado anterior, la producción dedicada de hidrógeno a partir del gas natural y el carbón (alrededor del 6% y 2% de la extracción mundial) abastece el ~70% de la demanda mundial, mientras el resto es prácticamente abastecido por las formas de producción provenientes de los subproductos de refinerías y la petroquímica [11]. En el Apartado 1.2.3, abordaremos a detalle los métodos de mayor producción hidrógeno, así como el que centra en interés de ésta trabajo.

El uso de hidrógeno no ha sido diversificado de forma significativa estos últimos años; sin embargo, a futuro la demanda de estos sectores aumentará la participación de las renovables y de las tecnologías de captura, almacenamiento y utilización de carbono como parte del escenario de Cero Emisiones Netas para el año 2030 y 2050 (Figura 6) [11,16].

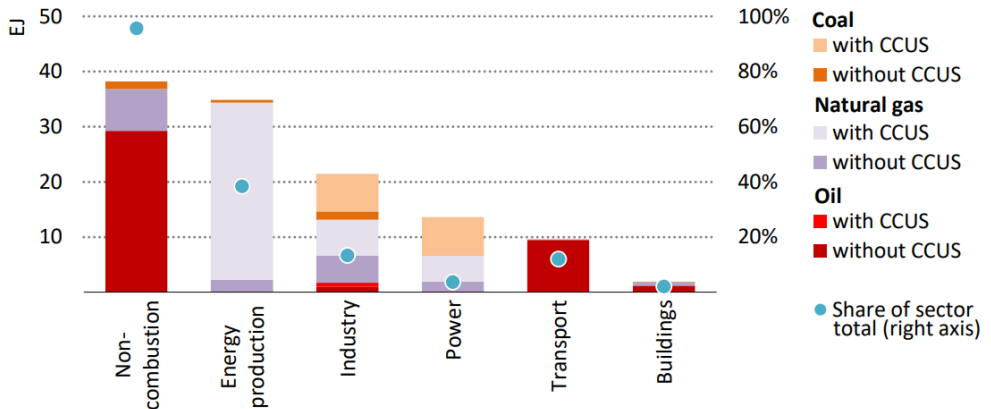


Figura 6. Uso y participación de combustibles fósiles por sector en 2050 en un escenario de NZE 2050. Notas: La no combustión incluye el uso para fines no energéticos y sin emisiones, como materias primas petroquímicas, lubricantes y asfalto. La producción de energía incluye el uso de combustible para la captura directa de aire. Fuente: AIE 2021 [16].

Los principales usos del hidrógeno son [11,16]:

- Industria: refinado de petróleo, producción de amoníaco para fertilizantes, producción de metanol y producción de acero.
- Transporte: combustible de automóviles, transporte marítimo y aviación.
- Edificios: el hidrógeno tiene el potencial de ser utilizado como combustible en forma de mezcla con gas natural en edificios multifamiliares y comerciales en ciudades densas. A largo plazo podría utilizarse de forma directa en calderas y celdas de combustible.

- Generación de energía: uso como combustible individual y combinado con amoniaco para turbinas de gas.

1.2.2.2. Almacenamiento

El aprovechamiento eficiente de la energía contenida en el hidrógeno está relacionado con distintas formas de almacenamiento que son dependientes de aspectos técnico-económicos para su viabilidad e implementación. El almacenamiento de hidrógeno es una estrategia empleada para solucionar la intermitencia de energías renovables, permite su transporte por diversas zonas geográficas, disminuye el uso de las fuentes convencionales y, además puede ser usado por largos periodos de tiempo (Figura 7) [28].

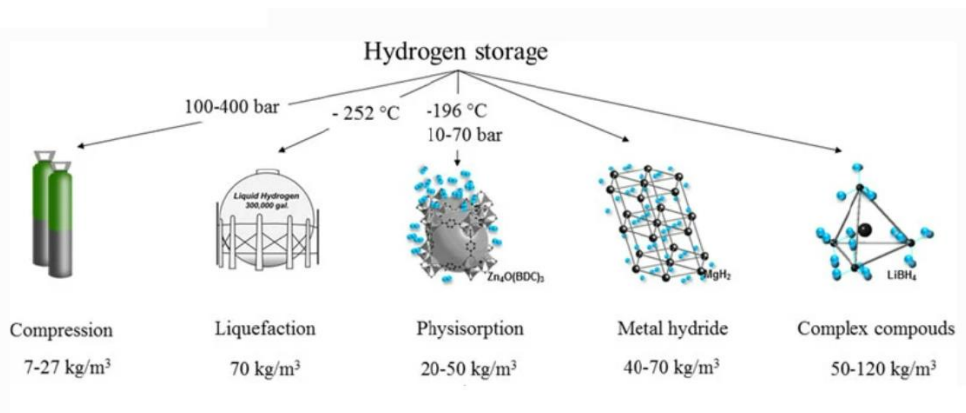


Figura 7. Tecnologías para el almacenamiento de hidrógeno [29].

Los métodos de almacenamiento de hidrógeno conocidos son:

- Hidrógeno criogénico o líquido. El hidrógeno en fase líquida es obtenido a partir del ciclo de refrigeración criogénico de circuito cerrado donde se alcanzan temperatura de enfriamiento inferiores a 30,0 K en un rango de presiones comprendido entre 0,1 y 3,0 MPa. A la presión de 3,0 MPa el proceso alcanza el 99,9% de la fracción líquida de hidrógeno con una densidad de 71 kg m³. Una vez licuado

el fluido, este es expandido adiabáticamente hasta condiciones de almacenamiento (20–23 K; 0,1–0,2 MPa) en recipientes criogénicos también llamadas “cajas frías”; estas son de forma cilíndrica o cuadrada y están fabricadas con diversos materiales (aluminio, acero inoxidable, titanio, cobre, grafito/epoxi) en múltiples capas aisladas al vacío para evitar la fuga de calor. Por otra parte, el consumo de energía específico empleado en plantas industriales de licuefacción varía entre 10 y 15 kWh kg L⁻¹ de hidrógeno (o su equivalente; entre el 35 y 45% del poder calórico inferior del hidrógeno) con eficiencias energéticas del 20 y 30%. Actualmente, la baja eficiencia energética de este tipo de tecnologías solo ha permitido la construcción de plantas criogénicas pequeñas con capacidad para licuar entre 50-70 toneladas de hidrógeno por día. La tecnología utilizada para el almacenamiento y transporte del hidrógeno criogénico aún debe mejorarse para evitar pérdidas por evaporación. Las aplicaciones más comunes de este tipo de tecnología son las relacionadas con el transporte aeroespacial y aeronáutico [30].

- Hidrógeno a alta presión. Esta forma de almacenamiento de hidrógeno ha sido empleada en mayor medida respecto a la criogénica debido a que presenta un menor costo y a que la tecnología empleada tiene mayor grado de madurez y es fácil de implementar [31]. A menudo, los materiales y las condiciones de operación limitan este tipo de tecnología; por ejemplo, las grandes cantidades de hidrógeno que se almacenan en estaciones subterráneas deben soportar presiones de 200 bar, esto es, dos veces más que las de los tanques superficiales. El almacenaje subterráneo de hidrógeno puede ocupar los almacenes geológicos donde existía gas natural.

Otros almacenes naturales de mayor eficiencia son las cavidades salinas ya que tienen un menor costo de construcción, bajas tasas de fuga, rápida extracción e inyección, y menor riesgo de contaminación. Este tipo de tecnologías parecen ser una buena alternativa para almacenar hidrógeno, pero solo está disponible en ciertas regiones y por lo tanto hay que buscar otras alternativas [28]. En este sentido, el uso de recipientes metálicos es una alternativa a menor escala para disminuir costos de inversión, garantizar la estabilidad de almacenamiento, conservar la pureza del hidrógeno, pudiendo, además, ser estacionario o móvil. Por otra parte, las pilas de combustible en vehículos utilizan recipientes cilíndricos de alta presión que alcanzan presiones de hasta 700 bar; sin embargo, la fabricación con materiales de acero inoxidable, aluminio, polímeros (polietileno de alta densidad, cloruro de polivinilo) y carbón (fibra de carbono) lo vuelven un método costoso. El hidrógeno también se puede transportar por tuberías de acero inoxidable sin mostrar peligro de fragilización por la entrada de hidrógeno en la estructura del metal que la conforma [32,33].

- Hidrógeno en soportes sólidos porosos. Las tecnologías de adsorción y absorción ocurren por interacción superficial del hidrógeno con superficies sólidas. La naturaleza de los sólidos será la responsable de producir distintos efectos superficiales que determinarán el atrapamiento del hidrógeno, estas propiedades son de carácter estructural, electrónicas y magnéticas, composición química de la capa superior y de las capas cercanas a la superficie, y propiedades dinámicas de los átomos superficiales y cercanos a la superficie [17]. La adsorción es un proceso reversible que necesita poca cantidad de

energía para atrapar el hidrógeno en las superficies microporosas y grietas de materiales adsorbentes, entre ellos, los provenientes del carbón orgánico y mineral (carbones activos, nanofibras de carbono, fullerenos y nanotubos), sílices, zeolitas, estructuras metal-orgánicas (MOF), entre otros. Este tipo de tecnología es utilizada a pequeña escala y se encuentra en desarrollo debido a que tiene un bajo rendimiento de almacenamiento; en el caso de algunos MOF el rendimiento no supera el 2% en peso del material a temperatura ambiente [29].

- Hidrógeno químico. Los materiales sólidos absorbentes de hidrógeno son de especial interés porque presentan un mayor rendimiento respecto a la adsorción; además las condiciones operativas de almacenamiento pueden llevarse en grandes intervalos de temperatura, presiones bajas y, por tanto, proveen de una mayor seguridad en el almacenamiento. El mecanismo de absorción del hidrógeno confinado comprende dos etapas; primero, el gas es adsorbido en las multicapas microporosas del material y, posteriormente, este es fijado a la misma superficie por una reacción química (absorbido). Los materiales que empleados en esta tecnología son los hidruros metálicos (NaAlH_4 , LiBH_4) y las aleaciones intermetálicas (LaNi_5 , FeTi , Mg_2Ni , MgH_2), entre otros [28,29,34]. Las capacidades de absorción son diversas y dependientes de la naturaleza del material y de algunas características generales de este. Por ejemplo, el hidruro metálico LaNi_5 es un material estable a temperatura ambiente que está formado por un átomo de La y cinco átomos de Ni. El Ni ocupa el mayor volumen de la estructura del complejo metálico y, por lo tanto, limita la capacidad de

almacenamiento de hidrógeno (absorbe hasta 1,5% en peso). Otros hidruros pueden presentar una mayor capacidad de almacenamiento y pueden ser usados varios ciclos de hidrogenación-deshidrogenación antes de inactivarse, pero también podrían requerir una mayor energía de activación (>300 °C) como es el caso de LiBH_4 . En este sentido, estas nuevas tecnologías presentan distintas características ventajosas dependiendo de la aplicación que se le quiera dar. Algunas aplicaciones son la industria automotriz, pilas de combustible, etc. [25,29,33,35].

1.2.2.3. Seguridad

En la naturaleza, el hidrógeno no representa un peligro y/o riesgo por sí mismo para la vida o material, pero cuando lo integramos como sistema energético, este sentido cambia y habrán de tomarse medidas de seguridad y prevención; es decir las producciones superiores a las naturales (1ppm), o el almacenado, transporte y uso, requieren medidas de seguridad para salvaguardar la integridad del usuario e infraestructura debido a que existe un cambio en las propiedades químicas y físicas del gas. Distintos organismos como la Agencia Internacional de Energía, o la Comisión Europea, entre otros, han establecido normativas y recomendaciones que administran el riesgo y/o peligro que representa el uso del hidrógeno en varias industrias, incluyendo la producción de energía, la fabricación de productos químicos, etcétera [36–38].

1.2.3. Métodos de producción de Hidrógeno

En la Figura 8 se muestran los distintos métodos de producción de hidrógeno a partir de diversos recursos primarios y tecnologías. Recientemente, estas rutas sintéticas también se les conoce como “el espectro de colores del hidrógeno” y son utilizadas alternativamente para diferenciar a los métodos de producción de hidrógeno usando las terminologías referidas a colores; por ejemplo, el hidrógeno producido a partir de la biomasa también puede ser llamado *hidrógeno verde* (el termino verde hace alusión a otras palabras como “sostenible”, “limpio”, “bajo en carbono” “renovable”). Otros ejemplos son el *hidrógeno rosa* o *hidrógeno púrpura* que proviene de la energía nuclear, o el *hidrógeno amarillo* proveniente de la electrólisis del agua en sistemas mixtos (tienen un origen renovable y no renovable), entre otros. Aunque la popularidad de estas terminologías crece, aun no existe un acuerdo internacional sobre su uso (Figura 9) [11,15,39].

	Terminology	Technology	Feedstock/ Electricity source
PRODUCTION VIA ELECTRICITY	Green Hydrogen	Electrolysis	Wind, Solar, Hydro, Geothermal, Tidal
	Purple/Pink Hydrogen		Nuclear
	Yellow Hydrogen		Mixed-origin grid energy
PRODUCTION VIA FOSSIL FUELS	Blue Hydrogen	Natural gas reforming + CCUS gasification + CCUS	Natural gas, coal
	Turquoise Hydrogen	Pyrolysis	Natural gas
	Grey Hydrogen	Natural gas reforming	
	Brown Hydrogen	Gasification	Brown coal (lignite)
	Black Hydrogen		Black coal

Figura 9. “Espectro de colores del hidrógeno” con base al sistema de producción de este [39].

En este apartado nos limitaremos a describir las principales metodologías de producción de hidrógeno, como el reformado de gas natural con vapor de agua, gasificación de carbón, reformado de biomasa y las procedentes de la tecnología solar.

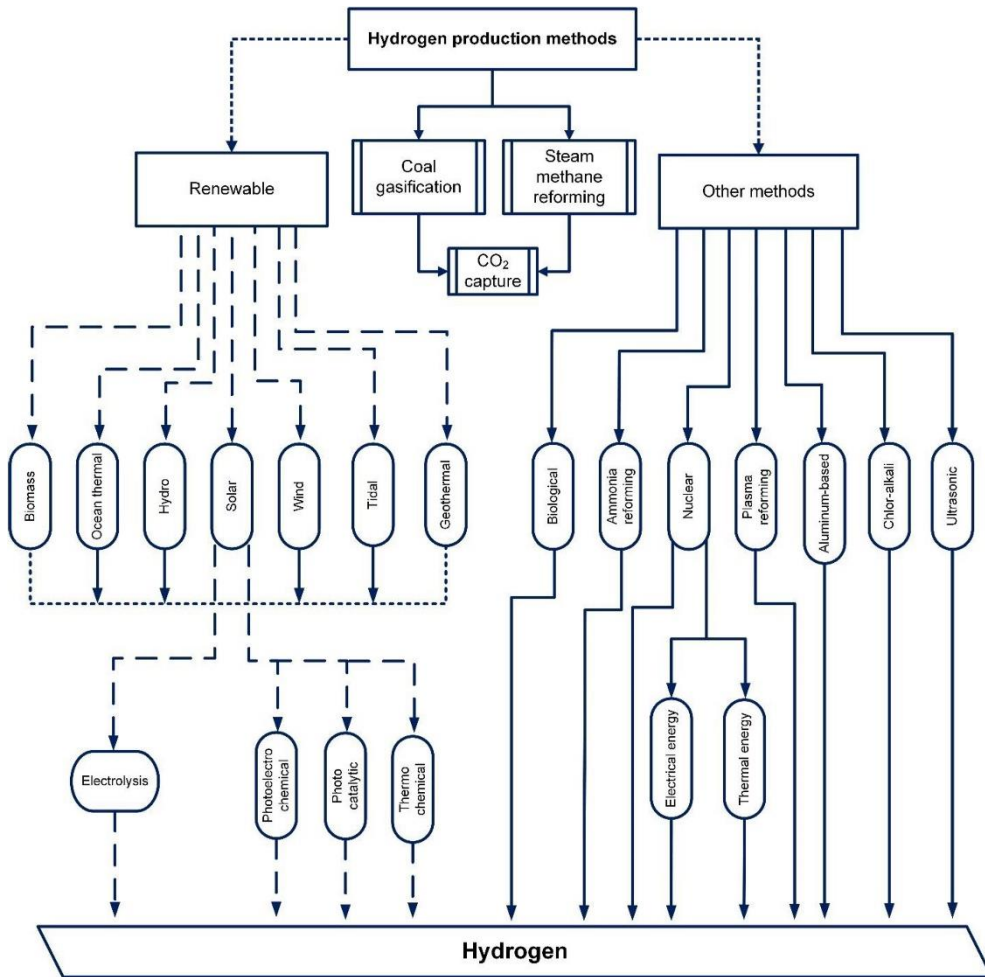


Figura 8. Métodos de producción de hidrógeno [13].

1.2.3.1. Producción de hidrógeno mediante reformado de gas natural con vapor de agua

El gas natural es recurso natural que se encuentra en formaciones geológicas de la superficie de la tierra, a menudo en asociación con el petróleo y el carbón. El gas natural es una mezcla inodora e incolora de gases como el metano, etano, propano, H₂S y CO₂ [40]. La producción de hidrógeno mediante reformado de gas natural con vapor de agua, también llamada de *hidrógeno gris* es un proceso convencional de bajo costo que utiliza catalizadores de níquel (p.e. NiAl₂O₄). El proceso se inicia con la desulfuración y eliminación del H₂S y SO₂ contenidas en el gas natural, seguido del reformado de metano (CH₄) en presencia de vapor de agua (H₂O) a alta temperatura (>900°C) para producir gas de síntesis (H₂ + CO) (Ecuación 3). A continuación, tiene lugar la conversión del monóxido de carbono (CO) con vapor de agua (H₂O) para obtener una mezcla de dióxido de carbono (CO₂) e hidrógeno adicional (H₂) (Ecuación 4). Este método, también es considerado como uno de los principales emisores de CO₂ [40,41].

Reacciones que intervienen el reformado de metano:



La producción de *hidrógeno gris* podría convertirse en *hidrógeno azul* siempre y cuando se integren tecnologías de captura, almacenamiento y utilización de carbono en lugar liberarlo al medio ambiente, lo que llevaría a un método más eficiente y neutro en emisiones de CO₂ [42]. Este tipo de generación “azul” utiliza procesos en bucle químico que emplean óxidos metálicos de CuO, Fe₂O₃, NiO o Mn₃O₄ soportado sobre materiales inertes de Al₂O₃, MgAl₂O₄, SiO₂, TiO₂ o ZrO₂ [43]. Sin embargo, este tipo de tecnologías tienen diferentes eficiencias de

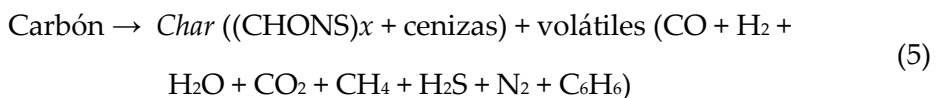
captura, comprendidas entre el 50% y 90%, por lo que aún tienen que madurar y superar problemas técnicos, así como disminuir los costos totales, que hoy en día la hace poco rentables [44,45].

1.2.3.2. Producción de hidrógeno por gasificación de carbón

El hidrógeno producido por el método de gasificación del carbón es considerado como *hidrógeno gris*. Este tipo de hidrógeno también ha sido denominado marrón o negro, dependiendo del tipo carbón (lignito, sub-bituminoso, bituminoso, antracita, entre otros) y método de desgasificación empleado (lecho fijo, lecho móvil, lecho fluidizado, flujo arrastrado y gasificación por plasma) [41]. La gasificación del carbón es un proceso que ocurre a diferentes temperaturas (800 a 1800°C) y conlleva a una ruta de síntesis química compleja: (a) evaporación de la humedad; (b) pirólisis del carbón, liberando de materia volátil (alquitrán, CO, CH₄, H₂, CO₂, etc.); (c) reacción de volátiles en la fase gaseosa; (d) reacción heterogénea del carbón con especies en fase gaseosa (tales como H₂O y CO₂); y (e) liberación y transformación de la materia mineral [46].

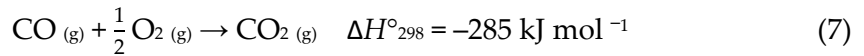
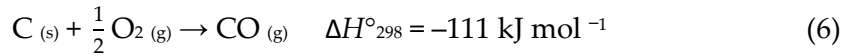
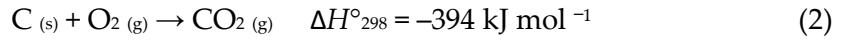
La ruta seguida para el proceso de gasificación del carbón comienza con la reacción de pirólisis del carbón. El carbón es convertido en otra forma carbón más rica en carbono (*char*) y volátiles [47].

Reacción de pirólisis del carbón:



Tras la reacción de pirólisis, el *char* principalmente compuesto por carbón (C) y los volátiles se queman en presencia de oxígeno para obtener (CO₂ y CO).

Este proceso es esencial ya que las reacciones son altamente exotérmicas y proporcionan el calor necesario para las reacciones de gasificación endotérmicas subsecuentes. En general, las principales reacciones de interés son las siguientes [46,47]:



El proceso siguiente comprende la sustitución del flujo de oxígeno por el de vapor de agua, teniendo lugar las reacciones químicas que se muestran a continuación [46,47]:



El proceso de gasificación de carbón produce una mayor cantidad *hidrógeno gris* respecto al de reformado de gas natural. Por otro lado, la naturaleza del carbón y las reacciones involucradas también aumentan considerablemente la cantidad CO_2 y otros desechos. Al igual que en el reformado de gas natural, el uso de tecnologías de captura, almacenamiento y utilización podrían convertirlo en *hidrógeno azul* [42,43].

1.2.3.3. Producción de hidrógeno a partir de biomasa

La biomasa, de manera general, puede definirse como: *las sustancias orgánicas que tienen su origen en los compuestos de carbono formados en la fotosíntesis.*

También se considera biomasa a los productos o sustancias que pueden haber sufrido una transformación natural o artificial, previamente a su utilización, por ejemplo, el aceite extraído mecánicamente de semillas o el producido por microorganismos como las algas [48]. La biomasa de origen vegetal es la materia prima renovable más abundante en el mundo y puede ser aprovechada para producir energía renovable [49].

A partir de biomasa también puede producirse hidrógeno mediante dos procesos: (i) gasificación directa similar a los de los combustibles fósiles, donde se produce CO y CH₄, (ii) transformación indirecta de la biomasa en productos químicos de plataforma y posterior reformado (Figura 10) [50].

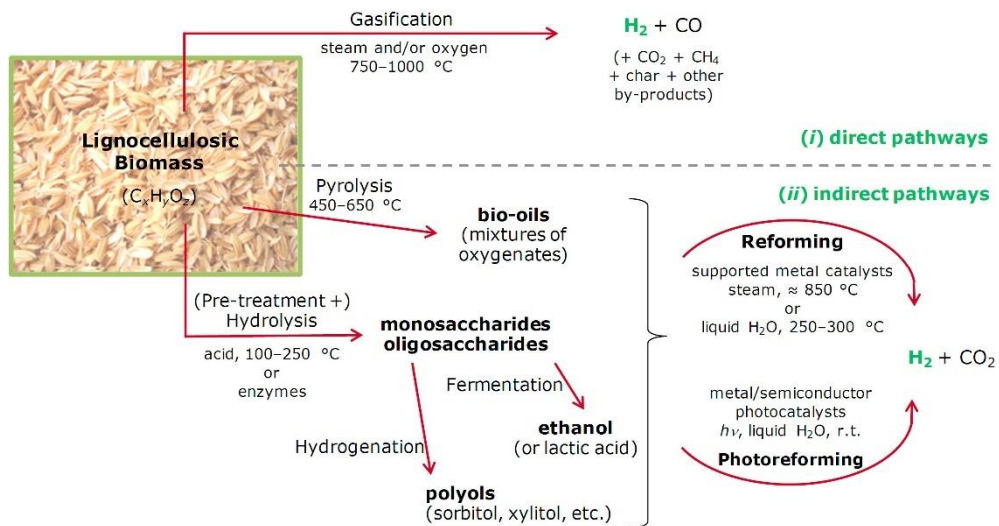


Figura 10. Producción de hidrógeno a partir de biomasa lignocelulósica a partir de (i) rutas de gasificación directas y (ii) rutas indirectas basadas en reformado de compuestos oxigenados [50].

El hidrógeno proveniente de la biomasa puede considerarse *hidrógeno verde*, de forma contraria al *hidrógeno marrón*, *gris* o *negro* producido por los combustibles fósiles. La razón está en su origen, dado que la biomasa es un recurso renovable que se renueva continuamente a partir de otros recursos como

el sol, agua y aire. Así, la biomasa, que captura el CO₂ atmosférico y mediante la fotosíntesis sintetiza su alimento durante su proceso de vida, al quemarla devuelve el CO₂ previamente capturado, generando un equilibrio natural de cero emisiones. Las fuentes de biomasa son extensas y pueden encontrarse en cultivos, madera de bosques, toda clase de residuos orgánicos industriales, algas, etcétera [24]

1.2.3.4. Producción de hidrógeno a partir de energía solar

El sol es una fuente de energía renovable que llega a la tierra en diversas formas, como el calor y la luz. La energía de radiación emitida por el sol es de $3,8 \times 10^{23}$ kW de los que, aproximadamente, $1,8 \times 10^{14}$ kW son interceptados por la Tierra [51]. Debido a que es una fuente inagotable y gratuita, se espera que aumenten considerablemente las tecnologías que sustituyan el uso de los combustibles fósiles como parte del escenario de Cero Emisiones Netas 2050 para mitigar los efectos del calentamiento global causado por los gases de efecto invernadero. Algunas de las aplicaciones industriales de la energía solar se centran en los sistemas de calefacción de edificios, la refrigeración de edificios, la generación de calor para industrias, la refrigeración de alimentos, el calentamiento de agua, la destilación, el secado, la cocción, la generación de energía y otros procesos diversos[16,51].

Por otra parte, la producción solar de hidrógeno se considera una forma prometedora de utilizar la energía solar y abordar el cambio climático derivado de la combustión de combustibles fósiles. Las tecnologías más estudiadas para obtener hidrógeno solar son la fotocatalítica, fotoelectroquímica, fotovoltaica-electroquímica, termoquímica solar, catalítica fototérmica y fotobiológica (Figura 11) [52]

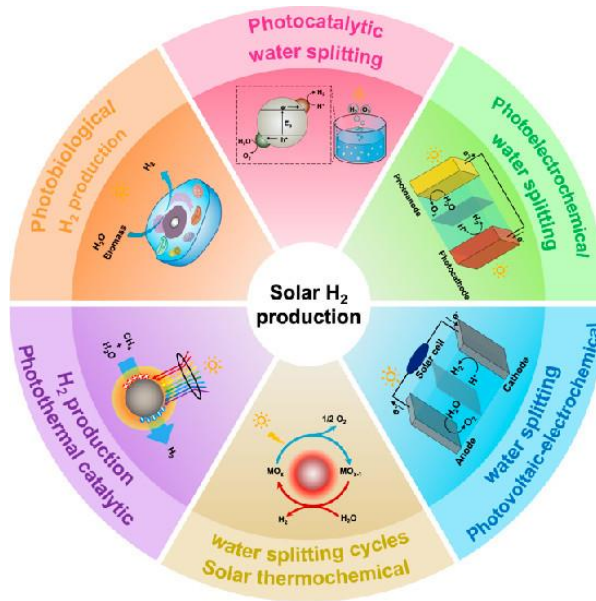


Figura 11. Tecnologías de producción de hidrogeno basadas en energía solar[52].

Utilizando este enfoque de producción de *hidrógeno verde* basado en la fotocatalisis heterogénea, proporcionamos en el siguiente tema una revisión más detallada de esta tecnología usada en el desarrollo de nuevos materiales fotocatalíticos compuestos a base de TiO₂ y carbones activos.

1.3. Usos de materiales carbonosos en la fotocatalisis heterogénea para la producción de hidrógeno

1.3.1. ¿Qué es la fotocatalisis?

En la tierra existen muchos recursos energéticos naturales, siendo la radiación solar la mayor fuente de energía, ya que representa 178.000 trillones de vatios (TW), de los que solo aproximadamente 100 TW se utilizan en la fotosíntesis [53]. La fotosíntesis es un proceso desarrollado por las plantas mediante el cual la clorofila, presente en los cloroplastos, es capaz de transformar la energía luminosa de la radiación solar en energía química. En este proceso se sintetizan carbohidratos y oxígeno, a partir de dióxido de carbono y agua.

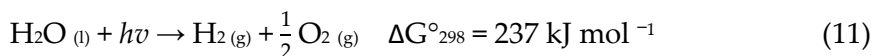
El término fotosíntesis artificial o fotocatalisis se relaciona con la aceleración de una reacción química en la presencia de un catalizador y luz. La fotocatalisis es objeto de numerosos estudios en los últimos años, debido su potencial para utilizar la mayor fuente de energía que tenemos en la tierra.

Los catalizadores utilizados en habitualmente en fotocatalisis son semiconductores, que pueden ser *intrínsecos* si en su estructura cristalina solo tiene un elemento (Si, Ge), o *extrínsecos* si presentan impurezas de otros elementos, intencionadamente añadidos. Los semiconductores extrínsecos pueden ser de tipo p, por ejemplo, el TiO₂, ZnO y Fe₂O₃, siendo materiales portadores de huecos; y de tipo n como CuO, FeO, FeS, etc, que serían por lo tanto materiales donadores de electrones. Los semiconductores intrínsecos se suelen utilizar en la industria electrónica, mientras que son los semiconductores extrínsecos son los que presentan propiedades fotocatalíticas [54].

El fundamento de la fotocatalisis es aumentar la velocidad de una reacción, por la aplicación de luz en presencia de un catalizador. Como hemos comentado,

los catalizadores en este tipo de reacciones suelen ser semiconductores extrínsecos, capaces de absorber un fotón de luz para excitar un electrón de la capa más alta de la banda de valencia a la capa más baja de la banda de conducción, siempre y cuando la luz tenga una energía igual o superior a la energía prohibida (E_g), dejando un hueco cargado positivamente en la capa de valencia [55]. Los huecos fotoinducidos (h^+) sirven como agentes oxidantes para la desprotonación de H_2O y mineralización de compuestos orgánicos, mientras que los electrones inducidos (e^-) sirven como reductor para la reducción de H^+ a H_2 [56].

Algunos óxidos binarios y ternarios de metales de transición, calcogenuros, nitruros o fosfuros, entre otros, tienen una energía prohibida adecuada como para ser excitados por luz UV y/o visible, y potenciales redox de los bordes de las bandas de valencia y conducción como para poder desarrollar multitud de reacciones de oxidación y reducción [57,58]. Entre los catalizadores empleados, el TiO_2 es el más utilizado en procesos fotocatalíticos desde que Fujishima y Honda en 1972 provocaran la división del agua fotoelectroquímicamente sobre un cátodo de Pt y un fotoánodo de TiO_2 (Ecuación 11) [59]. Esto es debido a sus excepcionales propiedades ópticas y electrónicas, su estabilidad química, no toxicidad y bajo coste [60,61]. Los inconvenientes que presentaría el TiO_2 son una alta velocidad de recombinación de los pares electrón–hueco fotoinducidos, así como un *band gap* de aproximadamente 3.2 eV que solo permite la adsorción de un ~5 % de la radiación solar, y estaría limitado al uso de la radiación UV.



En general, la eficiencia de los fotocatalizadores depende de la competencia entre los diferentes procesos de transferencia de electrones y huecos, y su desactivación por el proceso de recombinación [58]. No obstante, existen

estrategias para minimizar la recombinación de los pares electrón/hueco fotogenerados y aumentar su velocidad de transferencia. Entre estas estrategias está la optimización de la morfología, la introducción de dopantes, el uso de sensibilizadores y/o co-catalizadores, o la heterounión con otros semiconductores [62].

1.3.2. *Nanomateriales carbonosos. Tipos, características y propiedades*

El carbono es, sin duda, uno de los elementos más importantes, ya que sustenta la vida. Es un elemento tetravalente capaz de formar enlaces químicos covalentes, desarrolla formas alotrópicas como el diamante (mineral más duro de la tierra), o el grafito (uno de los minerales más blandos). Además, tiene la posibilidad de formar infinidad de compuestos, desde pequeñas y sencillas moléculas, hasta enormes y complejas macromoléculas, ya que tiene la posibilidad de formar enlaces con multitud de otros elementos.

Hoy en día, parece prometedor el uso de distintos nanomateriales carbonosos como lo son los fullerenos, los nanotubos de carbono, el grafeno y los *quantum dots*. Estos nanomateriales pueden clasificarse con base al número de dimensiones (0D, 2D, 3D) y tamaño, llegando a valores incluso menores al nanómetro. [63].

En 1985, Kroto *et al.* descubrieron una nueva forma de cristalización geométrica del carbono formada únicamente por 60 átomos de carbono. Esta estructura, denominada fullereno C_{60} , era un polígono con 60 vértices y 32 caras, 12 de las cuales eran pentágonos y 20 hexágonos [64]. Gracias a este descubrimiento fueron galardonados con el premio Nobel de la química en 1996. El fullereno es conocido como partículas de dimensión cero, donde el C_{60} tiene una geometría esférica y cada átomo de carbono está enlazado a otros tres, presentando una hibridación sp^2 [65]. Este C_{60} es, de la familia de los fullerenos,

el más conocido y el más fácil de sintetizar, pero no el único. El fullereno C_{20} es el más pequeño conocido, y está formado por 20 átomos de carbono distribuidos únicamente en pentágonos, dando lugar a formas de caja o bol [66]. Los fullerenos pueden ir desde los 20 hasta cientos de átomos de carbono, como los C_{70} , C_{80} , C_{180} o C_{240} [67].

Los nanotubos son considerados nanomateriales unidimensionales y pueden existir diferentes tipos. Los nanotubos de carbono de pared simple (*Single-Walled Carbon Nanotubes*, SWCNTs) descubiertos por Lijima y Ichihashi en 1993 [68], están constituidos por átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal formando un cilindro, igual que si enrollásemos una lámina de grafito; los nanotubos de carbono de doble pared (*Double-Walled Carbon Nanotubes*, DWCNTs), que consisten en dos láminas de grafito enrolladas; los nanotubos de carbono de pared triple, que al igual que los anteriores consisten en tres láminas de grafito enrolladas (3WCNTs); o, por último, los nanotubos de carbono de pared múltiple (*Multi-Walled Carbon Nanotubes*, MWCNTs) descubiertos por Lijima en 1991 [69], que presentan una estructura similar a varios SWCNT con forma concéntrica de diferentes diámetros.

El grafeno está considerado como un nanomaterial bidimensional en forma de hojas, que se estuvo investigando desde 1859, pero no es hasta 2004 cuando Andre Geim y Kostya Novoselov descubrieron y aislaron una única capa atómica de carbono [70], por lo que fueron galardonados con el premio Nobel de Física en 2010. El grafeno consiste en una lámina que sigue un patrón regular hexagonal formado por átomos de carbono que están unidos mediante enlaces covalentes.

Los *carbon quantum dots* (CQDs) son pequeñas nanopartículas de carbón, de dimensión cero [63], con un tamaño inferior a los 10 nm, que fueron descubiertos de manera accidental por Xu *et al.* cuando trataban de purificar los nanotubos

de carbono de pared simple por un proceso de electroforesis en 2004 [71]. No obstante, recibieron el nombre de *carbon quantum dots* por Sun *et al.* en el año 2006 cuando propusieron la primera ruta de síntesis [72].

Sin embargo, el nanomaterial carbonoso más antiguo conocido es el carbón activado. Como se puede observar en la cronología esquematizada de la Figura 12, la primera aplicación del carbón activo en el sector industrial fue en 1794, donde fue usado como agente decolorante en la producción industrial de azúcar. Sin embargo, la primera patente no fue registrada hasta 18 años después, en el año 1812, en Gran Bretaña [73]. El carbón activo es considerado como nanomaterial tridimensional [74], siendo un término general que engloba a una serie de carbones porosos con una estructura cristalina similar a la del grafito.

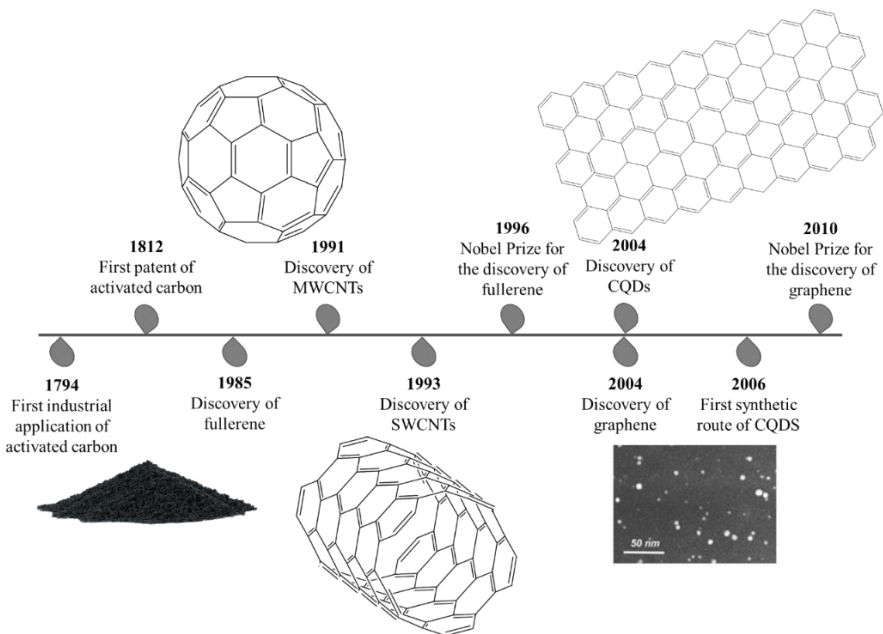


Figura 12. Cronología del descubrimiento de nanomateriales carbonosos más comunes.

Por otra parte, el uso de los carbones como adsorbentes o catalizadores puede ser debido tanto a sus propiedades electrónicas como a su superficie química [75]. El carbón activo (AC), objeto de estudio de esta Tesis, es un grupo

de nanomateriales carbonosos con una alta área superficial, típicamente entre 1200 y 900 m²/g, y alta porosidad, que los hacen útiles como soportes de diferentes materiales [76]. Asimismo, posee una estructura amorfa con microporos (<1 nm), mesoporos (1–50 nm) y macroporos (>50 nm), aunque la cantidad relativa varía considerablemente según la materia prima de la que se parte para su obtención [77,78]. Además, este tipo de nanomateriales carbonosos tiene la capacidad de actuar como fotosensibilizadores, haciendo posible que muchos semiconductores con los que se combinen presenten actividad fotocatalítica bajo irradiaciones de luz solar y visible [79,80], y pueden retardar la recombinación de los pares electrón–hueco fotogenerados [81].

1.3.3. Uso de TiO₂/carbón en fotocatalisis: TiO₂ soportado en distintos materiales carbonosos

En la Tabla 3 están recogidos algunos artículos de los últimos años, donde los autores han trabajado con catalizadores basados en TiO₂ soportado sobre carbón activo en procesos fotocatalíticos. Aunque la metodología de síntesis de este tipo de materiales es muy extensa y variable, la ruta de síntesis más extendida es el método sol-gel [82–92]. Esta ruta de síntesis es la más utilizada porque genera materiales con alta estabilidad mecánica, además de un fuerte anclaje del TiO₂ sobre el AC [83]. Como se ha adelantado, el método sol-gel no es la única forma de síntesis para estos compuestos, que también han sido sintetizados mediante métodos hidrotermales [89,93], métodos de impregnación [94–97], método de mezclado [80,83,98–102], e incluso se ha introducido el precursor del TiO₂ en etapa previa al proceso de pirólisis del carbón [99]. Pero si observamos la Tabla 3, una práctica muy extendida también es el uso de la mezcla física de ambos materiales por separado antes de iniciar la reacción [103–108].

Tabla 3. Uso de fotocatalizadores TiO₂/carbón activo en la degradación y síntesis de diversos compuestos.

Aplicación de TiO ₂ /AC		Método de síntesis	Fuente de radiación	Compuesto	Ref.
Degradación fotocatalítica	Contaminantes orgánicos y sintéticos	a) Solvotérmica, b) microondas y c) sol-gel	Solar simulada	Paracetamol, ibuprofeno y antipirina	[89]
		Mezcla/emulsificante	Solar simulada	Fenol, imidacloprid y ácido dicloroacético	[100]
		Sol-gel	Ultravioleta	Sulfametazina	[82]
		Impregnación alta temperatura	Ultravioleta	Diclofenaco, carbamazepina y sulfametoxazol	[95]
		Sol-gel	Ultravioleta	Ibuprofeno	[88]
		Impregnación	Ultravioleta	Diclofenaco y carbamazepina	[94]
		Sol-gel	Ultravioleta	17β-estradiol-E2 y 17α-etinilestradiol-EE2	[90]
		Sol-gel	Ultravioleta	Tetraciclina	[87]
		Mezclado en emulsificante	Ultravioleta	Fenol	[99]
		a) Sol-gel, b) Mezcla/emulsificante y c) Impregnación pre-pirólisis	Ultravioleta	Fenol	[83]
		Mezcla	Ultravioleta	Citarabina	[108]
		Mezcla	Ultravioleta	4-chlorofenol	[105]

Tabla 3. Uso de fotocatalizadores TiO₂/carbón activo en la degradación y síntesis de diversos compuestos (Continuación).

Aplicación de TiO ₂ /AC		Método de síntesis	Fuente de radiación	Compuesto	Referencia
Degradación fotocatalítica		Impregnación	Ultravioleta	Fenol	[96]
		Mezcla	Ultravioleta	Fenol	[100]
		Mezcla	Ultravioleta	4-chlorofenol	[103]
		Mezcla	Ultravioleta/ Solar	Fenol, ácido salicílico, 4-aminofenol y p-nitrofenol	[80]
	Tintes Contaminantes	Hidrotermal	Ultravioleta	Rojo de alizarina S	[93]
		Impregnación/hidrotermal	Ultravioleta	Azul de metileno	[97]
		Sol-gel	Ultravioleta	Violeta de metilo	[86]
		Mezcla	Ultravioleta/ Solar simulada	Azul de metileno	[102]
		Mezcla	Ultravioleta	Negro 5	[98]
		Sol-gel	Ultravioleta/ Solar simulada	Azul de metileno	[85]
		Mezcla	Ultravioleta/ Visible	Azul de metileno	[107]
		Sol-gel	Ultravioleta	Azul de metileno	[91]
	Hongo	Mezcla	Ultravioleta	Esporas de Penicillium expansum	[101]

Tabla 3. Uso de fotocatalizadores TiO₂/carbón activo en la degradación y síntesis de diversos compuestos (Continuación).

Aplicación de TiO₂/AC	Método de síntesis	Fuente de radiación	Compuesto	Referencia
Producción de hidrógeno	Sol-gel	Ultravioleta	Metanol	[92]
Síntesis	Sol-gel	Ultravioleta/ Visible	Reducción de Cr (VI) a Cr (III)	[84]
	Mezcla en fase sólida	Ultravioleta	Oxidación de 4-clorofenol a 4-clorocatecol	[104]

En los últimos años, el uso en fotocatalisis de catalizadores basados únicamente en óxido de titanio soportado sobre carbón activo se ha centrado casi por completo en la degradación de contaminantes del agua. Esta aplicación es muy importante porque el agua es el principal componente de la vida, puesto que sin ella la vida no sería posible. La contaminación del agua puede ser directa, con vertidos de refinerías, fábricas o plantas de tratamiento de residuos; o indirecta por las filtraciones a las aguas subterráneas o por la atmosfera a través del agua de la lluvia. Los contaminantes pueden ser clasificados en diferentes tipos como orgánicos, inorgánicos, radiactivos, sólidos suspendidos, patógenos, nutrientes o contaminantes agrícolas [109]. Este tipo de catalizadores se ha utilizado principalmente en la degradación de contaminantes orgánicos (Tabla 3), compuestos tipo como pueden ser los derivados de los fenoles, entre otros; o colorantes como el azul de metileno o el naranja de metilo. Estos materiales han sido usados también, pero en menor medida, en la formación de otros compuestos como puede ser la reducción de Cr (VI) Cr (III) [84], o la oxidación de 4-clorofenol a 4-clorocatecol [104].

En la degradación de contaminantes por vía fotocatalítica los portadores de carga (e^-/h^+) tienen una implicación directa en la degradación del compuesto problema. Como se puede ver en la Figura 13, esquematizado por Kanan *et al.*, los electrones fotoinducidos son los responsables de la reducción del O_2 a radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) y los huecos fotoinducidos se encargan de la oxidación del agua a radicales hidroxilos (OH^{\bullet}). Ambos radicales formados tienen un fuerte carácter oxidante y serían los encargados de degradar los diferentes contaminantes [110].

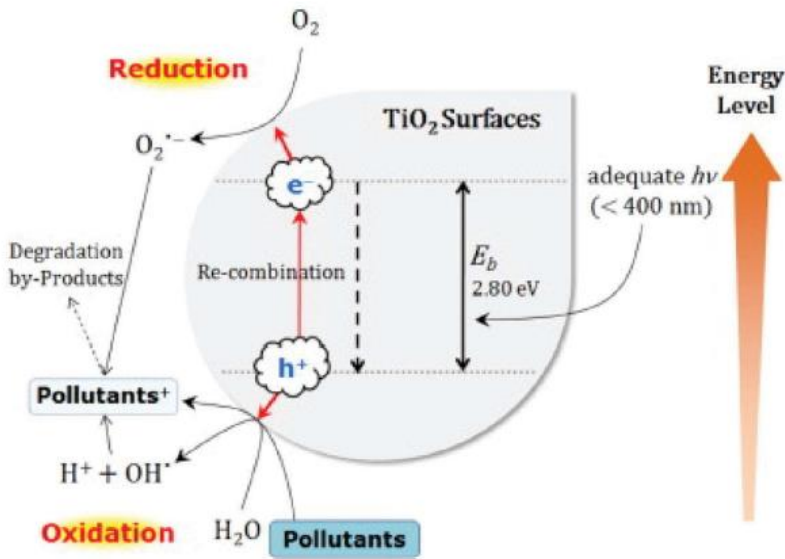


Figura 13. Función de los pares e^-/h^+ en la degradación de contaminantes [110].

Como ya se ha mencionado, el TiO_2 presenta inconvenientes en su uso como fotocatalizador, tales como su alta velocidad de recombinación electrón-hueco y su baja capacidad de captación de luz solar (aproximadamente un 5%). No obstante, estos inconvenientes podrían ser paliados con el uso del carbón activado como soporte.

Algunos autores defienden el hecho de que el carbón activado no presenta propiedades fotocatalíticas [82,95,103]. Sin embargo, el efecto sinérgico de la combinación entre el dióxido de titanio y el carbón activo se debe a las propiedades inherentes del carbón activo. En primer lugar, el AC consigue aumentar el área superficial del catalizador, brindando la oportunidad de presentar una mayor dispersión y un mayor contenido en centros activos. Además, casi todos los autores que trabajan con carbón activado como soporte comparten la idea de que posee gran capacidad de adsorción, gracias a su superficie específica y porosidad, que permite la concentración del compuesto orgánico problema en la superficie del soporte, facilitando su descomposición

por el TiO_2 [82,83,85,88,89,91,93–99,102,103,108]. Chekem *et al.* esquematizaron su propuesta de mecanismo, como se refleja en la Figura 14, donde explicaban que, en primer lugar, se llega a un pseudo equilibrio de adsorción entre la cantidad adsorbida de contaminante y la concentración correspondiente en el volumen externo. Posteriormente, cuando la disolución es irradiada las nanopartículas de TiO_2 , que se localizan en los macroporos externos del carbón, comienzan la degradación del contaminante en superficie. Esto derivaría en un desplazamiento del pseudo equilibrio, provocando una transferencia adicional de contaminante desde el volumen externo hacia la superficie del catalizador.

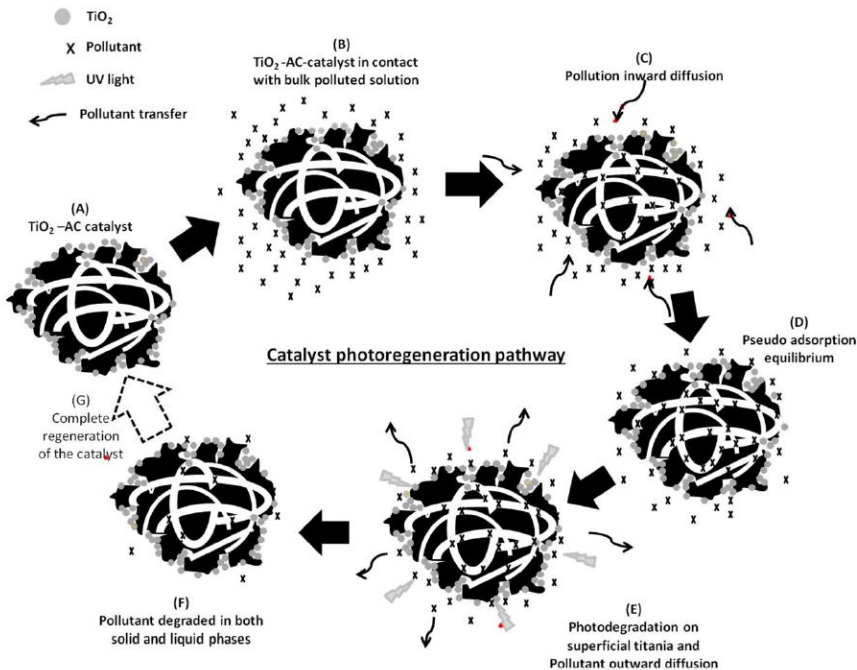


Figure 14. Mecanismo de adsorción del carbón activado [99].

En segundo lugar, varios investigadores han observado que la combinación de TiO_2 y AC puede desplazar la absorción de la luz del catalizador hacia la región del visible, puesto que el efecto fotosensibilizador del carbón activo permite obtener un material con un *band gap* menor que el TiO_2 [79,80,84,85,87]. Autores como Djellabi *et al.* comentan que el estrechamiento de la banda de

energía prohibida del TiO_2 puede ser debido a la creación de enlaces Ti-O-C [84], mientras que otros autores como El-Salamony *et al.* proponen que el estrechamiento es debido a vacantes de oxígeno en superficie y/o al desorden del carbón activado [85].

El hecho de que únicamente una pequeña parte de los pares e^-/h^+ fotogenerados forme parte de reacciones redox, mientras que aproximadamente un 90 % de los mismos se recombine, liberando la energía en forma de calor, presenta uno de los principales inconvenientes del uso del TiO_2 . Sin embargo, se ha comprobado que la asociación de TiO_2 con AC permite reducir la velocidad de recombinación de los pares e^-/h^+ , puesto que el carbón activado tiene la capacidad de captar los electrones fotogenerados permitiendo la separación efectiva de las cargas [84,93,94,99,105].

Matos *et al.* esquematizaron el mecanismo de reacción para la separación de las cargas por el AC. Como se puede ver en la Figura 15, cuando, tras la absorción de un fotón, los electrones son promovidos hacia la banda de conducción, este podría enviarse hacia el carbón activo, puesto que es un proceso termodinámicamente favorable, lo que permitiría la separación de las cargas y evitaría la recombinación [105]. Por otra parte, densidades altas de grupos oxigenados superficiales, como es el caso de los ácidos carboxílicos, podrían tener un efecto inhibitorio de la recombinación de las especies fotogeneradas en el semiconductor [104,105].

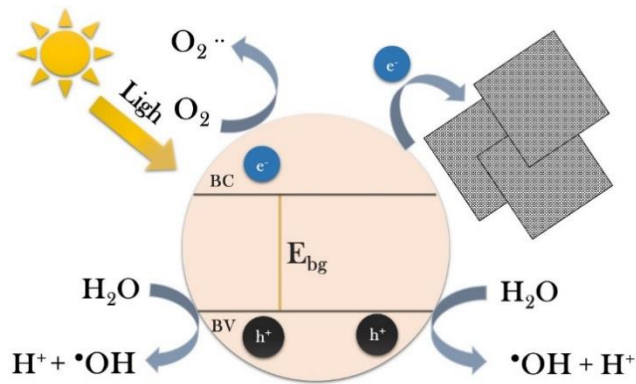


Figure 15. Transferencia de electrones del semiconductor a la superficie del carbón activo [105].

Al amplio estudio y utilización de fotocatalizadores TiO_2/AC en la degradación de contaminantes y síntesis se une una serie, cada vez mayor, de trabajos relacionados con la producción de hidrógeno por fotocatálisis. En los últimos años debido al cambio climático las investigaciones han puesto una especial atención en estos fotocatalizadores como una alternativa sostenible que utiliza la energía solar para producir *hidrógeno verde* a partir de distintos residuos oxigenados provenientes de biorefinerías [50]. En este caso nos referimos al glicerol como subproducto de la industria del biodiesel y al metanol.

Hakamizadeh *et al.* utilizaron este sistema de fotocatalizadores por primera vez en el fotoreformado de metanol en fase acuosa. Al igual que los demás catalizadores de este tipo, el desempeño catalítico está relacionado con el método de síntesis y las características únicas de cada material carbonoso, principalmente la porosidad, los grupos funcionales oxigenados y su cantidad en la superficie. En general, los soportes carbonosos generan un efecto fotosensibilizante en los catalizadores que hace que aumente la absorción de luz en el rango visible, y muestren un desempeño superior en la producción de hidrógeno mediante fotoreformado de metanol respecto al TiO_2 comercial [92].

Por otra parte, la comparación de métodos y catalizadores usados en la producción de hidrógeno es un tema pendiente, debido a que son contados los estudios de estos sistemas TiO_2/AC en el fotoreformado de alcoholes, incluyendo al glicerol.

1.3.3. *Uso de M-TiO₂/carbón en fotocatalisis para la producción de hidrógeno*

En el apartado anterior (Apartado 1.3.2), se ha descrito como la combinación de TiO_2 y el carbón activo conduce a propiedades fisicoquímicas adecuadas que hacen de estos materiales un atractivo campo de investigación en fotocatalisis de cara a su uso en diversas aplicaciones (ver Tabla 4). Sin embargo, el principal inconveniente que presentan estos materiales sigue siendo una baja eficiencia cuántica por la recombinación del par electrón–hueco fotogenerado.

Ante esta problemática, se ha planteado como estrategia el uso de cocatalizadores de metales nobles (Pt, Au, Ag) y no nobles (Cu, Fe, Ce, Bi, Ni, W) sobre el semiconductor TiO_2 del composite TiO_2/AC para generar un nuevo efecto sinérgico entre ellos, de tal manera que minimicen la recombinación del par e^-/h^+ a partir del aumento de la velocidad de transferencia de las cargas a sus respectivos agentes de sacrificio para el proceso redox (Figura 16) [92,111–127]. En general, las agentes de sacrificio son especies químicas que pueden actuar como donadores de e^- o aceptor de h^+ fotoinducidos. Estos pueden tener un origen orgánico (EDTA, alcoholes, CO_2) o inorgánico (H_2O).

En la Tabla 4 se muestran algunos ejemplos recientes de artículos relacionados con la síntesis y uso de fotocatalizadores que han incorporado cocatalizadores metálicos en materiales compuestos de TiO_2 y carbón. Este tipo de fotocatalizadores tienen usos similares a los TiO_2/AC , pero con mayor fotoactividad. Por ejemplo, son utilizados como tecnologías para la descontaminación de agua por compuestos contaminantes de origen natural y

sintético mediante fotooxidación [111–116], tintes industriales [117–121], eliminación de iones metálicos y no metálicos [111,122] o reducción de CO_2 [123,124], entre otros. En los últimos años, han sido estudiados en la producción de *hidrógeno verde* a partir del fotoreformado de alcoholes [92,125–127] y degradación de EDTA [126,127].

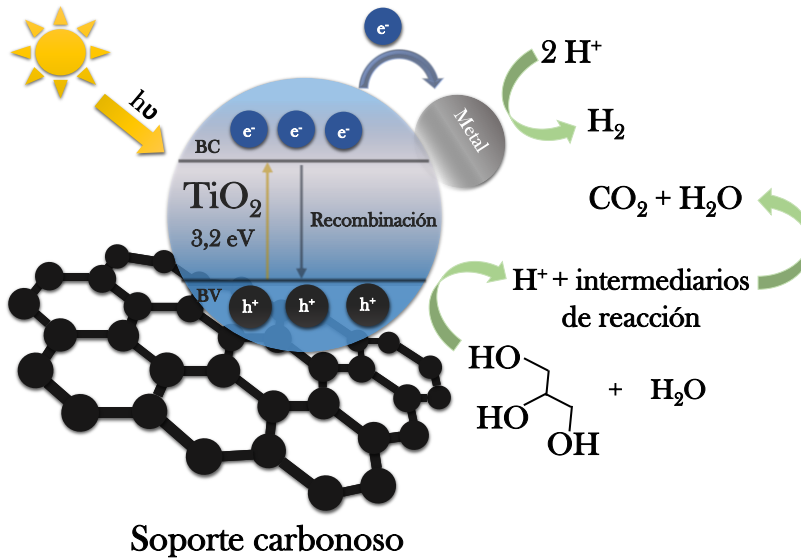


Figura 16. Esquema general de la reacción de fotoreformado de glicerol.

Tabla 4. Uso de fotocatalizadores Metal/TiO₂/carbón activo en la degradación y síntesis de diversos compuestos.

Aplicación	Fotocatalizador	Método de síntesis	Fuente de radiación	Compuesto	Ref.	
Degradación fotocatalítica de contaminantes	Orgánicos sintéticos	Cu ₂ O/TiO ₂ -AC	Impregnación	Ultravioleta	Nitrato y ácido oxálico	[111]
		Fe/TNTs@AC	Hidrotérmico	Ultravioleta	Ácido perfluorooctanoico	[112]
		Bi-Ti/PAC	Sol-hidrotérmico	Solar simulada	Sulfametazina	[113]
		Bi ₂ O ₃ -TiO ₂ /PAC	Sol-impregnación-hidrotérmico	Solar simulada	Sulfametazina	[114]
		TiO ₂ /BiOBr/Bi ₂ S ₃	Solvotérmico	Visible	Ac. 2,4-diclorofenoxiacético	[115]
		Ce/NeTiO ₂ @AC	Sol-gel	Visible	Xantato de butilo	[116]
	Tintes	Fe-TiO ₂ /AC	Sol-gel	Ultravioleta	Rojo brillante K2G	[117]
		Fe/TiO ₂ -AC	Sol-asistido por ultrasonido	Ultravioleta/ Visible	Rojo RR 198	[118]
		Fe-TiO ₂ /AC	Sol-gel	Ultravioleta	Verde de malaquita	[119]
		WO ₃ -TiO ₂ /AC	Sol-gel/recubrimiento por inmersión	Ultravioleta	Rojo Congo	[120]
C-TiO ₂ @Fe ₃ O ₄ /AC		Hidrólisis/coprecipitación	Visible	Rojo Congo	[121]	
Eliminación de iones	Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ /AC	Coprecipitación asistida por ultrasonido	Visible	Pb(II))	[122]	

Tabla 4. Uso de fotocatalizadores Metal/TiO₂/carbón activo en la degradación y síntesis de diversos compuestos (Continuación).

Aplicación		Fotocatalizador	Método de síntesis	Fuente de radiación	Compuesto	Ref.
Reducción de CO ₂		TiO ₂ /AC-Ag	a) Solvotérmico, b) Ultrasónico y c) Fotodeposición	Ultravioleta/ Visible	Dióxido de carbono	[123]
		NiO-TiO ₂ /ACF	Sol-gel	Ultravioleta/ Visible	Dióxido de carbono	[124]
Producción de hidrógeno	Subproductos derivados de la biomasa	Cu-TiO ₂ /MCH_(Met) Cu-TiO ₂ /MCH_(Gly)	a) Sol-gel asistido por ultrasonido en condiciones anhidras b) Fotodeposición	Ultravioleta	Glicerol	[125]
		Pt/TiO ₂ -AC	a) Sol-gel, b) Fotodeposición	Ultravioleta	Metanol	[92]
	Compuesto orgánico sintético	Pt/TiO ₂ -AC	a) Mezclado, b) Fotodeposición	Ultravioleta	Ácido etilendiaminotetraacético	[126]
		Au-TiO ₂ /AC _{N2} Au-TiO ₂ /AC _{ZnCl2} Au-TiO ₂ /AC _{H3PO4} Au-TiO ₂ /AC _{CO2}	a) Deposición, b) Mezclado	Visible		[127]

A menudo, en fotocatalisis, la elección del metal y el método utilizado en su incorporación al semiconductor no es un tema trivial o de costes, sino todo lo contrario, ya que determinarán; (i) la distribución y tamaño de las partículas metálicas, (ii) los estados de oxidación de los metales incorporados y (iii) la actividad fotocatalítica y mecanismo de la reacción [128].

En la revisión de la literatura encontramos varios ejemplos de fotocatalizadores en los que se depositaron metales sobre la superficie del TiO₂ soportado en carbones, utilizado distintos métodos como la impregnación, el hidrotérmico, la coprecipitación, el solvotérmico o la fotodeposición, por citar algunos ejemplos (ver Tabla 4).

La fotodeposición es un método ampliamente utilizado para depositar Pt sobre diversos semiconductores como TiO₂, ZnO y CdS debido a un mayor rendimiento fotocatalítico de los sólidos sintetizados respecto a los demás métodos. En este sentido, la deposición de Pt en TiO₂ a partir de ácido cloroplátnico (H₂PtCl₆) en presencia de metanol (donante de electrones) reduce eficientemente *in situ* el Pt (IV) del precursor a Pt (0) en la superficie del TiO₂. El uso de metanol favorece la dispersión y disminuye el tamaño de las partículas de Pt respecto al uso de otros dadores de electrones como el 2-propanol o el ácido acético [128].

Por otra parte, Martín-Gómez *et al.* encontraron una fotodeposición selectiva de Cu sobre TiO₂ del Cu/TiO₂/MCH cuando es utilizado glicerol como agente de sacrificio. Por otra parte, cuando es utilizado metanol como agente de sacrificio, la selectividad en el proceso de fotodeposición del Cu disminuyó, depositándose una pequeña proporción del metal sobre el soporte de carbón [125].

1.4. Valorización fotocatalítica de glicerol

1.4.1. El origen, producción y valorización del glicerol

Los lípidos (aceites y grasas de origen vegetal y animal) son las materias primas renovables más utilizadas por la industria química. En el año 2019 este tipo de biomasa alcanzó en la industria química mundial 51 Mt, lo que representa un incremento del 60% respecto al año 2009 (31 Mt). La mayor producción y consumo la representan los aceites vegetales (palma y palmiste, coco, soja, colza, algodón, cacahuete, girasol y aceite de oliva) y las grasas animales (sebo, manteca, mantequilla y aceite de pescado) [129].

Estas materias primas son empleados como alimento, bases de pinturas y recubrimientos biodegradables o detergentes, entre otros, pero, sin duda, su mayor uso es en la producción de biodiesel [130–133]. Actualmente, está creciendo un especial interés por otros productos químicos plataforma como los ácidos grasos y el glicerol [129,134].

Los triglicéridos están formados por glicerol (1,2,3-propanotriol) y tres ácidos grasos (Figura 17) [133].

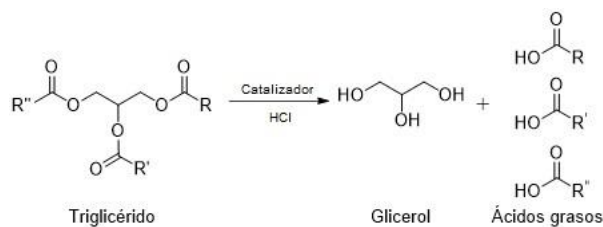


Figura 17. Esquema de reacción de la hidrólisis de triglicéridos para formar glicerol y ácidos grasos.

La producción industrial de biodiesel mundial en el año 2019 alcanzó alrededor de 47 Mm³ con una generación estimada de glicerol de 4,7 Mm³ o el ~10% del peso total del biodiesel producido [133,135]. En general, el glicerol obtenido de las biorrefinerías es un líquido soluble en agua, transparente,

incolore, inodoro, viscoso e higroscópico. La estabilidad química y térmica de la molécula de glicerol permite su transporte en grandes cantidades, es un compuesto no tóxico y puede biodegradarse fácilmente. Debido a sus propiedades fisicoquímicas tan versátiles, el glicerol puede ser valorizado en diferentes campos como la industria química, productos químicos básicos, farmacia, alimentos, alimentación para ganado, biotecnología, biocombustibles y misceláneas [133]. Sin embargo, existe un excedente del glicerol que no puede ser transformado en las biorrefinerías convencionales y, por ello, se ha propuesto como estrategia la revalorizar la molécula de glicerol en procesos de catálisis heterogénea (oxidación, hidrogenólisis, deshidratación, pirólisis, entre otros), y así obtener un mayor valor añadido (Figura 18) [134].

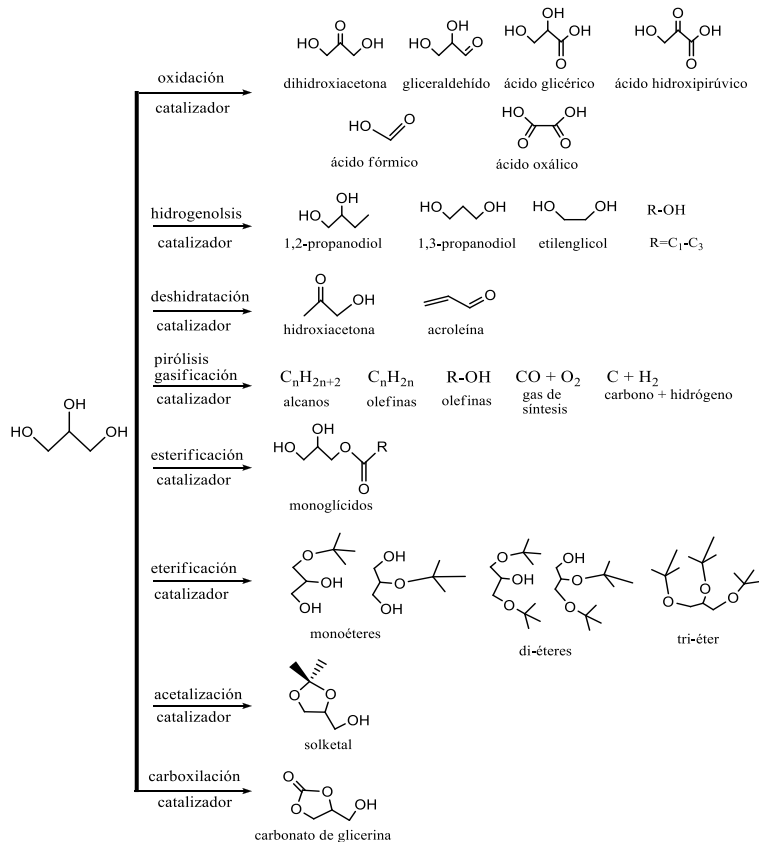


Figura 18. Procesos catalíticos para la conversión de glicerina en productos químicos de alto valor añadido [134].

1.4.2. Reactividad fotocatalítica del glicerol en agua

Distintos donadores de electrones derivados de la biomasa han sido probados en fotocatálisis para la producción de hidrógeno con Pt/TiO₂, por ejemplo, los monosacáridos como pentosas (ribosa, arabinosa) y hexosas (glucosa, galactosa, fructosa y manosa), alcoholes monohidroxílicos (metanol, etanol, propanol y butanol) y ácidos (ácido acético, ácido fórmico) [136].

Por otra parte, se ha buscado una mayor producción de hidrógeno y se han estudiado bajo radiación ultravioleta distintos fotocatalizadores como Pt/TiO₂, Au/TiO₂, Pd/TiO₂ y P25 con cargas metálicas de 0,5% y 1,0% (p/p), tamaños de partícula entre (1,0–6,0 nm) y mezclas de alcohol/agua al 10% (v/v) para cada alcohol (glicerol, 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, terc-butanol, metanol, etanol, propanol) y agua pura. Los resultados mostraron que la actividad de la reacción disminuye en los fotocatalizadores de la siguiente manera Pd/TiO₂ > Pt/TiO₂ ≈ Au/TiO₂ >> P25. Por otra parte, la carga y el tamaño del metal aparentemente no influyeron en la producción de hidrógeno, en este caso. Se observó una relación directa entre el número de grupos polares hidroxilo (–OH) de los alcoholes y la producción de hidrógeno, en el siguiente orden descendente: glicerol > 1,2-etanodiol > 1,2-propanodiol > metanol > etanol > 2-propanol > terc-butanol >> H₂O. Se puede decir que la polaridad y número de grupos hidroxilos determinan el grado de reactividad que tendrá el alcohol y, por tanto, la afinidad para eliminar los huecos (el glicerol tiene el mayor número de grupos hidroxilo y la menor diferencia de potencial de oxidación respecto al NHE). Se puede observar en la Figura 19, que cuando mayor sea la diferencia del potencial entre el potencial de oxidación del alcohol y la banda de valencia del TiO₂ (VB), mayor será la producción de hidrógeno [137]. Lopez-Tenllado *et al.* obtuvieron un orden de reactividad similar en reacciones de fotoreformado utilizando los mismos alcoholes mencionados con anterioridad. Además, su trabajo aportó

información relevante sobre reacciones competitivas de mezclas binarias de alcoholes C-3 (glicerol, propano-1,2-diol, propan-1,3-diol, propan-1-ol, propan-2-ol) usando Pt/TiO₂ y propusieron posibles mecanismos de reacción [138].

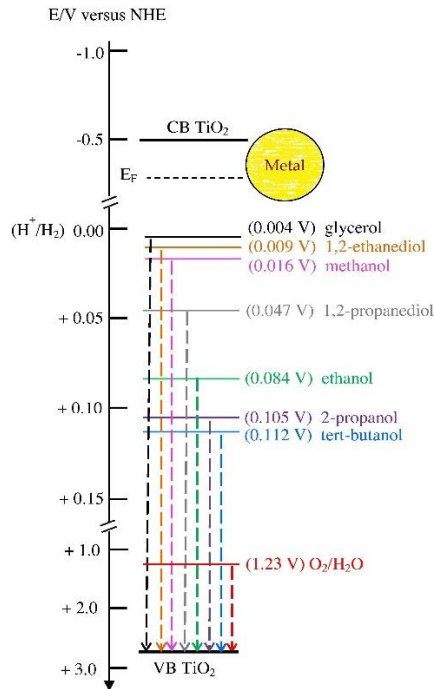
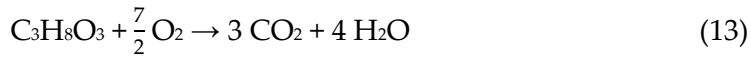
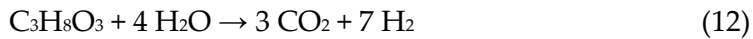


Figure 19. Potenciales de oxidación (respecto NHE) de los diferentes alcoholes en reacciones de fotoreformado. Metal = Pt y Au [137]

En este sentido, el mecanismo de oxidación del glicerol y otras moléculas orgánicas está determinado por las condiciones de reacción. Las rutas fotocatalíticas que podría seguir son (i) oxidación directa (fotoreformado) de las especies quimisorbidas o fuertemente adsorbidas por huecos en la superficie del fotocatalizador en condiciones anaeróbicas (Ecuación 12), o (ii) reacción de oxidación indirecta (fotooxidación) de las especies orgánicas fisisorbidas por radicales hidroxilos formados en presencia de oxígeno (Ecuación 13). Poder diferenciar entre estas dos rutas de oxidación al inicio y durante la reacción, sigue siendo un desafío, ya que la formación de intermediarios y de productos de oxidados del glicerol pueden ser similares [50,139].



La fotooxidación de glicerol es un proceso adecuado para producir distintos productos intermedios como ácido glicérico, dihidroxiacetona, gliceraldehído, entre otros. Si bien, lo que se quiere es llegar a la mineralización completa del polirol, solo se obtendrá dióxido de carbono y no hidrógeno. Esto debido a que la fotooxidación no convierte el hidrógeno del glicerol en productos de valor agregado, sino que lo oxida por completo a agua. Por otra parte, el fotoreformado de glicerol produce hidrógeno, en proporción 2,3 veces mayor que el dióxido de carbono. A este último proceso, se le podría considerar una estrategia viable para obtener *hidrógeno verde* [139].

El presente trabajo aborda el actual escenario energético y la necesidad de implementar el hidrógeno como un vector energético estratégico para la descarbonización global. La producción de *hidrógeno verde* mediante el fotoreformado de compuestos oxigenados procedentes de biomasa es una tecnología prometedora a medio plazo. Así, aunque el óxido de titanio es el semiconductor más común en los procesos fotocatalíticos, presenta desafíos como la reducción de la recombinación electrón-hueco y la limitada absorción de la radiación solar. Para superar estos obstáculos, se exploran materiales carbonosos como soportes de TiO_2 y la incorporación de metales como co-catalizadores. Este trabajo se centra en el diseño de fotocatalizadores basados en TiO_2 soportado en materiales carbonosos y la incorporación de platino como catalizador para la producción de hidrógeno a partir del fotoreformado de disoluciones acuosas de glicerol. A través de las investigaciones en esta área, se

busca ofrecer soluciones viables y sostenibles para la generación de hidrógeno verde y abordar el desafío del cambio climático.

1.5. Referencias

1. Canals, E. P., & Carrasco, N. Un estudio etimológico de las raíces de la energía. En *Revista UIS Humanidades*, 2013, 41(2). ISSN0120-195X
2. Coelho, R.L. On the Concept of Energy: History and Philosophy for Science Teaching. *Procedia Soc. Behav. Sci.* **2009**, 1, 2648–2652. <https://doi:10.1016/j.sbspro.2009.01.468>.
3. Smil, V. World History and Energy. In *Encyclopedia of Energy*; Cutler, J., Ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2004; pp. 549–561. ISBN 9780121764807.
4. Masson-Delmotte, V.; Zhai, P.; Pirani, A.; Connors, S.L.; Péan, C.; Berger, S.; Caud, N.; Chen, Y.; Goldfarb, L.; Gomis, M.I.; et al. (Eds.) IPCC, 2021: Summary for Policymakers. In *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2021; Available online: https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/downloads/report/IPCC_AR6_WGI_Full_Report.pdf (accessed on 16 March 2023).
5. Clarke, M.H. Interrogating Power: Engaged Energy Anthropology. *Reviews in Anthropology* **2015**, 44, 202–224. <https://doi:10.1080/00938157.2015.1116325>.
6. Abraham-Dukuma, M. Sovereignty, Trade, and Legislation: The Evolution of Energy Law in a Changing Climate. *Energy Res Soc Sci* **2020**, 59. <https://doi:10.1016/j.erss.2019.101305>.
7. Timmermann, C.; Noboa, E. Energy Sovereignty: A Values-Based Conceptual Analysis. *Sci Eng Ethics* **2022**, 28. <https://doi:10.1007/s11948-022-00409-x>.
8. Schelly, C.; Bessette, D.; Brosemer, K.; Gagnon, V.; Arola, K.L.; Fiss, A.; Pearce, J.M.; Halvorsen, K.E. Energy Policy for Energy Sovereignty: Can Policy Tools Enhance Energy Sovereignty? *Solar Energy* **2020**, 205, 109–112. <https://doi:10.1016/j.solener.2020.05.056>.
9. Ahmad, T.; Zhang, D. A Critical Review of Comparative Global Historical Energy Consumption and Future Demand: The Story Told so Far. *Energy Rep.* **2020**, 6, 1973–1991. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2020.07.020>.
10. Source IEA World Energy Balances 2022. Available online: <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-product/world-energy-statistics-and-balances> (accessed on 16 March 2022).
11. IEA. *The Future of Hydrogen, Report Prepared by the IEA for the G20, Japan*; Seizing Today's Opportunities; IEA: Paris, France, 2019.
12. AlHumaidan, F.S.; Absi Halabi, M.; Rana, M.S.; Vinoba, M. Blue Hydrogen: Current Status and Future Technologies. *Energy Convers. Manag.* **2023**, 283, 116840. <https://doi:10.1016/j.enconman.2023.116840>.
13. Ishaq, H.; Dincer, I.; Crawford, C. A Review on Hydrogen Production and Utilization: Challenges and Opportunities. *Int. J. Hydrogen Energy* **2022**, 47, 26238–26264. <https://doi:10.1016/j.ijhydene.2021.11.149>.

14. IEA. *Global Energy Review 2021*; OECD Publishing: Paris, France, 2021; Available online: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/3a2ed84c-9ea0-458c-9421-d166a9510bc0/GlobalHydrogenReview2021.pdf> (accessed on 16 March 2023).
15. Bartlett, J.; Krupnick, A. *Decarbonized Hydrogen in the US Power and Industrial Sectors: Identifying and Incentivizing Opportunities to Lower Emissions Report 20–25, Resources for the Future*. 2020. Available online: https://media.rff.org/documents/RFF_Report_20-25_Decarbonized_Hydrogen.pdf (accessed on 15 March 2023).
16. IEA. *Net Zero by 2050: A Roadmap for the Global Energy Sector*; IEA: Paris, France, 2021; Available online: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/063ae08a-7114-4b58-a34e-39db2112d0a2/NetZeroby2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector.pdf> (accessed on 15 March 2023).
17. Züttel, Andreas.; Borgschulte, Andreas.; Schlapbach, L. (Louis) *Hydrogen as a Future Energy Carrier*; Wiley-VCH, 2008; ISBN 9783527308170.
18. Klein, F.; Tarnas, J.D.; Bach, W. Abiotic sources of molecular hydrogen on Earth. *Elements*. **2020**, *16*, 19–24. <https://doi.org/10.2138/gselements.16.1.19>.
19. Florinsky, Igor V. *Man and the Geosphere*. Estados Unidos; Nova Science Publishers, 2010. ISBN:9781608763870
20. Belloni A. *Industrial Gases Processing*; Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2008; ISBN 9783527316854.
21. Hydrogen Tools. Energy Efficiency and Renewable Energy's Hydrogen and Fuel Cell Technologies Office. Available online: <https://h2tools.org/bestpractices/hydrogen-compared-other-fuels> (accessed on 16 March 2022).
22. Armaroli, N.; Balzani, V. The Hydrogen Issue. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 21–36. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000182>.
23. Orecchini, F. The era of energy vectors. *Int. J. Hydrogen Energy* **2006**, *31*, 1951–1954. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.01.015>.
24. Abdin, Z.; Zafaranloo, A.; Rafiee, A.; Mérida, W.; Lipiński, W.; Khalilpour, K.R. Hydrogen as an energy vector. *Ren. Sust. Energ. Rev.* **2020**, *120*, 109620. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109620>.
25. Usman, M.R. Hydrogen storage methods: Review and current status. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2022**, *167*, 112743. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112743>.
26. Dawood, F.; Anda, M.; Shafiullah, G.M. Hydrogen production for energy: An overview. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 3847–3869. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.059>.
27. Luo, Z.; Hu, Y.; Xu, H.; Gao, D.; Li, W. Cost-economic analysis of hydrogen for China's fuel cell transportation field. *Energies*, **2020**, *13*. <https://doi.org/10.3390/en13246522>.
28. Amirthan, T.; Perera, M.S.A. The role of storage systems in hydrogen economy: A review. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **2022**, *108*. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2022.104843>.

29. Rambhujun, N.; Salman, M.S.; Wang, T.; Prathana, C.; Sapkota, P.; Costalin, M.; Lai, Q.; Aguey-Zinsou, K.-F. Renewable hydrogen for the chemical industry. *Mrs Energy Sustain.* **2020**, *7*, E33. <https://doi.org/10.1557/mre.2020.33>.
30. Al Ghafri, S.Z.; Munro, S.; Cardella, U.; Funke, T.; Notardonato, W.; Trusler, J.P.M.; Leachman, J.; Span, R.; Kamiya, S.; Pearce, G.; et al. Hydrogen liquefaction: A review of the fundamental physics, engineering practice and future opportunities. *Energy Environ. Sci.* **2022**, *15*, 2690–2731. <https://doi.org/10.1039/d2ee00099g>.
31. Mostafa, M.H.; Abdel Aleem, S.H.E.; Ali, S.G.; Ali, Z.M.; Abdelaziz, A.Y. Techno-economic assessment of energy storage systems using annualized life cycle cost of storage (LCCOS) and levelized cost of energy (LCOE) *Metrics. J Energy Storage* **2020**, *29*. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101345>.
32. Zhang, M.; Lv, H.; Kang, H.; Zhou, W.; Zhang, C. A literature review of failure prediction and analysis methods for composite high-pressure hydrogen storage tanks. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 25777–25799. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.001>.
33. Zhang, X.; Chan, S.H.; Ho, H.K.; Tan, S.C.; Li, M.; Li, G.; Li, J.; Feng, Z. Towards a Smart Energy Network: The roles of fuel/electrolysis cells and technological perspectives. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 6866–6919. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.133>.
34. Barthelemy, H.; Weber, M.; Barbier, F. Hydrogen Storage: Recent Improvements and Industrial Perspectives. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 7254–7262. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.178>.
35. Andersson, J.; Grönkvist, S. Large-scale storage of hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 11901–11919. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.063>.
36. Crowl, D.A.; Jo, Y. Do The hazards and risks of hydrogen. *J. Loss Prev. Process Ind.* **2007**, *20*, 158–164. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2007.02.002>.
37. Groth, K.M.; Hecht, E.S. HyRAM: A methodology and toolkit for quantitative risk assessment of hydrogen systems. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 7485–7493. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.002>.
38. Messaoudani, Z. Iabidine; Rigas, F.; Binti Hamid, M.D.; Che Hassan, C.R. Hazards, Safety and Knowledge Gaps on Hydrogen Transmission via Natural Gas Grid: A Critical Review. *Int J Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 17511–17525.
39. World Energy Council. National Hydrogen Strategies. 2021. Available online: https://www.worldenergy.org/assets/downloads/Working_Paper_-_National_Hydrogen_Strategies_-_September_2021.pdf (accessed on 15 April 2023).
40. Liu, K.; Cui, Z.; Chen, W.; Zhang, L. Coal and syngas to liquids. In *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*; Liu, S., Subramani, V., Eds.; John Wiley and Sons: Hoboken, NY, USA, 2009; pp. 486–521. <https://doi.org/10.1002/9780470561256.ch12>.
41. Ajanovic, A.; Sayer, M.; Haas, R. The economics and the environmental benignity of different colors of hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy* **2022**, *47*, 24136–24154. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.02.094>.

42. Ocko, I.B.; Hamburg, S.P. Climate consequences of hydrogen emissions. *Atmos. Chem. Phys.* **2022**, *22*, 9349–9368. <https://doi.org/10.5194/acp-22-9349-2022>.
43. Reeve, J.; Grasham, O.; Mahmud, T.; Dupont, V. Advanced steam reforming of bio-oil with carbon capture: A techno-economic and CO₂ emissions analysis. *Clean Technol.* **2022**, *4*, 309–328, <https://doi.org/10.3390/cleantechnol4020018>.
44. Zhang, Z.; Pan, S.Y.; Li, H.; Cai, J.; Olabi, A.G.; Anthony, E.J.; Manovic, V. Recent advances in carbon dioxide utilization. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2020**, *125*. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109799>.
45. Howarth, R.W.; Jacobson, M.Z. How green is blue hydrogen? *Energy Sci. Eng.* **2021**, *9*, 1676–1687. <https://doi.org/10.1002/ese3.956>.
46. Liu, K.; Cui, Z.; Chen, W.; Fletcher, T.H. Coal gasification. In *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*; Liu, K.E., Cui Z.; Subramani, V., Eds.; John Wiley and Sons: Hoboken, NY, USA, 2009; pp. 156–218. <https://doi.org/10.1002/9780470561256.ch4>.
47. Al-Zareer, M.; Dincer, I.; Rosen, M.A. Analysis and assessment of a hydrogen production plant consisting of coal gasification, thermochemical water decomposition and hydrogen compression systems. *Energy Convers. Manag.* **2018**, *157*, 600–618. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.11.047>.
48. Nogués, F.S., García Galindo, D. & Rezeau, A. Energía de la biomasa Vol. 1. *Energías renovables*; Prensa Universitaria de Zaragoza Ed.; Zaragoza, España, 2010; pp. 27–40. ISBN 9788492774913.
49. Bar-On, Y.M.; Phillips, R.; Milo, R. The biomass distribution on earth. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2018**, *115*, 6506–6511. <https://doi.org/10.1073/pnas.1711842115>.
50. Puga, A. V. Photocatalytic production of hydrogen from biomass-derived feedstocks. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *315*, 1–66. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.12.009>.
51. Kannan, N.; Vakeesan, D. Solar energy for future world: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *62*, 1092–1105. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.022>.
52. Song, H.; Luo, S.; Huang, H.; Deng, B.; Ye, J. Solar-driven hydrogen production: recent advances, challenges, and future perspectives. *ACS Energy Lett.* **2022**, *7*, 1043–1065. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.1c02591>.
53. Neelson, K.H.; Conrad, P.G. Life: past, present and future. Philosophical transactions of the royal society B: *Biol. Sci.* **1999**, *354*, 1923–1939. <https://doi.org/10.1098/rstb.1999.0532>.
54. Hernández-Ramírez, A.; Medina-Ramírez, I. Photocatalytic Semiconductors: Synthesis, Characterization, and Environmental Applications; Cham Springer Ed.; Heidelberg New York, USA; 2015; pp. 1–10. ISBN 9783319109992.
55. Hoffmann, M.R.; Moss, J.A.; Baum, M.M. Artificial photosynthesis: semiconductor photocatalytic fixation of CO₂ to afford higher organic compounds. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5151–5158. <https://doi.org/10.1039/c0dt01777a>.
56. Jiang, X.; Fu, X.; Zhang, L.; Meng, S.; Chen, S. Photocatalytic reforming of glycerol for H₂ evolution on Pt/TiO₂: Fundamental understanding the effect of

- co-catalyst Pt and the Pt deposition route. *J. Mater. Chem. A. Mater.* **2015**, *3*, 2271–2282. <https://doi.org/10.1039/b000000x>.
57. Habisreutinger, S.N.; Schmidt-Mende, L.; Stolarczyk, J.K. Photocatalytic reduction of CO₂ on TiO₂ and other semiconductors. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7372–7408. <https://doi.org/10.1002/anie.201207199>.
 58. Litter, M.I. Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems. *Appl. Catal. B* **1999**, *23*, 89–114. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00069-7](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00069-7).
 59. Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* **1972**, *238*, 37–38. <https://doi.org/10.1038/239137a0>.
 60. Carp, O.; Huisman, C.L.; Reller, A. Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide. *Prog. Solid State Chem.* **2004**, *32*, 33–177. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001>.
 61. Tahir, M.; Amin, N.S. Indium-doped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic CO₂ reduction with H₂O vapors to CH₄. *Appl. Catal. B* **2015**, *162*, 98–109. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.06.037>.
 62. Djurišić, A.B.; He, Y.; Ng, A.M.C. Visible-light photocatalysts: Prospects and challenges. *APL Mater.* **2020**, *8*. <https://doi.org/10.1063/1.5140497>.
 63. Yi, H.; Huang, D.; Qin, L.; Zeng, G.; Lai, C.; Cheng, M.; Ye, S.; Song, B.; Ren, X.; Guo, X. Selective prepared carbon nanomaterials for advanced photocatalytic application in environmental pollutant treatment and hydrogen production. *Appl. Catal. B* **2018**, *239*, 408–424. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.07.068>.
 64. Kroto, H.W.; Heath, J.R.; O'Brien, S.C.; Curl, R.F.; Smalley, R.E. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature* **1985**, *318*, 162–163. <https://doi.org/10.1038/318162a0>.
 65. Pan, Y.; Liu, X.; Zhang, W.; Liu, Z.; Zeng, G.; Shao, B.; Liang, Q.; He, Q.; Yuan, X.; D., H.; et al. 2020, Pan et al. Advances in photocatalysis based on fullerene C₆₀ and its Derivative. Properties, mechanism, synthesis, and applications. *Appl. Catal. B Environ.* **2020**, *265*, 118579. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118579>.
 66. Davydov, I. V; Podlivaev, A.I.; Openov, L.A. Anomalous thermal stability of metastable C₂₀ fullerene. *Phys. of the Solid State* **2005**, *47*, 778–784. <https://doi.org/10.1134/1.1913997>.
 67. Shen, H. The compressive mechanical properties of C_n (n=20, 60, 80, 180) and endohedral M@C₆₀ (M=Na, Al, Fe) fullerene molecules. *Mol. Phys.* **2007**, *105*, 2405–2409. <https://doi.org/10.1080/00268970701679467>.
 68. Lijima, S.; Ichihashi, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* **1993**, *363*, 603–605. <https://doi.org/10.1038/363603a0>.
 69. Lijima, S. Helical Microtubules of graphitic carbon. *Nature* **1991**, *354*, 56–58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>
 70. Novoselov, K.S.; Geim, A.K.; Morozov, S.V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S.V.; I.V.Grigorieva; Firsov, A.A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* (**1979**) 2004, 3006, 666–669.

71. Xu, X.; Ray, R.; Gu, Y.; Ploehn, H.J.; Gearheart, L.; Raker, K.; Scrivens, W.A. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12736–12737. <https://doi:10.1021/ja040082h>.
72. Sun, L.; Du, T.; Hu, C.; Chen, J.; Lu, J.; Lu, Z.; Han, H. Antibacterial activity of graphene oxide/g-C₃N₄ composite through photocatalytic disinfection under visible light. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 8693–8701. <https://doi:10.1021/acssuschemeng.7b01431>.
73. Bandosz, T.J. *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*; Elsevier, 2006. ISBN 0080455956.
74. Gerber, I.C.; Serp, P. A Theory/experience description of support effects in carbon-supported catalysts. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 1250–1349, <https://doi:10.1021/acs.chemrev.9b00209>.
75. Coughlin, R.W. Carbon as adsorbent and catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **1961**, *8*, 12–23.
76. Zhu, B.; Zou, L. Trapping and decomposing of color compounds from recycled water by TiO₂ coated activated carbon. *J. Environ Manage* **2009**, *90*, 3217–3225. <https://doi:10.1016/j.jenvman.2009.04.008>.
77. Khalid, N.R.; Majid, A.; Tahir, M.B.; Niaz, N.A.; Khalid, S. Carbonaceous-TiO₂ nanomaterials for photocatalytic degradation of pollutants: A review. *Ceram. Int.* **2017**, *43*, 14552–14571. <https://doi:10.1016/j.ceramint.2017.08.143>.
78. Pan, H.; Wang, X.D.; Xiao, S.S.; Yu, L.G.; Zhang, Z.J. Preparation and characterization of TiO₂ nanoparticles surface-modified by octadecyltrimethoxysilane. *Indian J. Eng. Mater. Sci.* **2013**, *20*, 561–567. <http://nopr.niscpr.res.in/handle/123456789/25584>.
79. Araña, J.; Doña-Rodríguez, J.M.; Tello Rendón, E.; Garriga I Cabo, C.; González-Díaz, O.; Herrera-Melián, J.A.; Pérez-Peña, J.; Colón, G.; Navío, J.A. TiO₂ Activation by using activated carbon as a Support: Part I. Surface characterisation and decantability study. *Appl. Catal. B* **2003**, *44*, 161–172. [https://doi:10.1016/S0926-3373\(03\)00107-3](https://doi:10.1016/S0926-3373(03)00107-3).
80. Araña, J.; Doña-Rodríguez, J.M.; Tello Rendón, E.; Garriga I Cabo, C.; González-Díaz, O.; Herrera-Melián, J.A.; Pérez-Peña, J.; Colón, G.; Navío, J.A. TiO₂ Activation by using activated carbon as a support: Part II. Photoreactivity and FTIR study. *Appl. Catal. B* **2003**, *44*, 153–160. [https://doi:10.1016/S0926-3373\(03\)00075-4](https://doi:10.1016/S0926-3373(03)00075-4).
81. Ge, J.; Zhang, Y.; Park, S.J. Recent Advances in carbonaceous photocatalysts with enhanced photocatalytic performances: A mini review. *Materials* **2019**, *12*, <https://doi:10.3390/ma12121916>.
82. Briche, S.; Derqaoui, M.; Belaiche, M.; El Mouchtari, E.M.; Wong-Wah-Chung, P.; Rafqah, S. Nanocomposite material from TiO₂ and activated carbon for the removal of pharmaceutical product sulfamethazine by combined adsorption/photocatalysis in aqueous media. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2020**. <https://doi:10.1007/s11356-020-08939-2>.

83. Chekem, C.T.; Richardson, Y.; Plantard, G.; Blin, J.; Goetz, V. From biomass residues to titania coated carbonaceous photocatalysts: A comparative analysis of different preparation routes for water treatment application. *Waste Biomass Valoriz.* **2017**, *8*, 2721–2733. <https://doi:10.1007/s12649-016-9789-5>.
84. Djellabi, R.; Yang, B.; Wang, Y.; Cui, X.; Zhao, X. Carbonaceous biomass-titania composites with Ti–O–C bonding bridge for efficient photocatalytic reduction of Cr(VI) under narrow visible light. *Chem. Eng. J.* **2019**, *366*, 172–180. <https://doi:10.1016/j.cej.2019.02.035>.
85. El-Salamony, R.A.; Amdeha, E.; Ghoneim, S.A.; Badawy, N.A.; Salem, K.M.; Al-Sabagh, A.M. Titania modified activated carbon prepared from sugarcane bagasse: adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation. *Environ. Technol.* **2017**, *38*, 3122–3136, <https://doi:10.1080/21622515.2017.1290148>.
86. Gao, Z.; Wu, Z.; Chen, X.; Yang, X. Effective synthesis of nanoscale anatase TiO₂ single crystals using activated carbon template to enhance the photodegradation of crystal violet. *Appl. Organomet. Chem.* **2019**, *33*, 1–11, <https://doi:10.1002/aoc.4664>.
87. Martins, A.C.; Cazetta, A.L.; Pezoti, O.; Souza, J.R.B.; Zhang, T.; Pilau, E.J.; Asefa, T.; Almeida, V.C. Sol-Gel Synthesis of New TiO₂/activated carbon photocatalyst and its application for degradation of tetracycline. *Ceram. Int.* **2017**, *43*, 4411–4418, doi:10.1016/j.ceramint.2016.12.088.
88. Gu, Y.; Yperman, J.; Carleer, R.; D'Haen, J.; Maggen, J.; Vanderheyden, S.; Vanreppelen, K.; Garcia, R.M. Adsorption and photocatalytic removal of ibuprofen by activated carbon impregnated with TiO₂ by Uv–vis monitoring. *Chemosphere* **2019**, *217*, 724–731. <https://doi:10.1016/j.chemosphere.2018.11.068>.
89. Peñas-Garzón, M.; Gómez-Avilés, A.; Belver, C.; Rodriguez, J.J.; Bedia, J. Degradation pathways of emerging contaminants using TiO₂-activated carbon heterostructures in aqueous solution under simulated solar light. *Chem. Eng. J.* **2020**, *392*, 124867. <https://doi:10.1016/j.cej.2020.124867>.
90. Rosa, S.M.C.; Nossol, A.B.S.; Nossol, E.; Zarbin, A.J.G.; Peralta-Zamora, P.G. Non-synergistic uv-a photocatalytic degradation of estrogens by nano-TiO₂ supported on activated carbon. *J. Braz. Chem. Soc.* **2017**, *28*, 582–588. <https://doi:10.5935/0103-5053.20160201>.
91. Slimen, H.; Houas, A.; Nogier, J.P. Elaboration of stable anatase TiO₂ through activated carbon addition with high photocatalytic activity under visible light. *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* **2011**, *221*, 13–21. <https://doi:10.1016/j.jphotochem.2011.04.013>.
92. Hakamizadeh, M.; Afshar, S.; Tadjarodi, A.; Khajavian, R.; Fadaie, M.R.; Bozorgi, B. Improving hydrogen production via water splitting over Pt/TiO₂/activated carbon nanocomposite. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 7262–7269. <https://doi:10.1016/j.ijhydene.2014.03.048>.
93. Baruah, M.; Supong, A.; Bhomick, P.C.; Karmaker, R.; Pongener, C.; Sinha, D. Batch Sorption–photodegradation of alizarin red S using synthesized TiO₂/activated carbon nanocomposite: an experimental study and computer

- modelling. *Nanotechnol. Environ. Eng.* **2020**, *5*, 1–13. <https://doi:10.1007/s41204-020-00071-3>.
94. Ali, S.; Li, Z.; Chen, S.; Zada, A.; Khan, I.; Khan, I.; Ali, W.; Shaheen, S.; Qu, Y.; Jing, L. Synthesis of Activated carbon-supported TiO₂-based nanophotocatalysts with well recycling for efficiently degrading high-concentration pollutants. *Cat. Today* **2019**, *335*, 557–564. <https://doi:10.1016/j.cattod.2019.03.044>.
 95. El Mouchtari, E.M.; Daou, C.; Rafqah, S.; Najjar, F.; Anane, H.; Piram, A.; Hamade, A.; Briche, S.; Wong-Wah-Chung, P. TiO₂ and activated carbon of argania spinosa tree nutshells composites for the adsorption photocatalysis removal of pharmaceuticals from aqueous solution. *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* **2020**, *388*. <https://doi:10.1016/j.jphotochem.2019.112183>.
 96. Velasco, L.F.; Parra, J.B.; Ania, C.O. Role of Activated carbon features on the photocatalytic degradation of phenol. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256*, 5254–5258, <https://doi:10.1016/j.apsusc.2009.12.113>.
 97. Jain, P.; Kumar, A.; Verma, N.; Gupta, R.K. In-situ synthesis of TiO₂ nanoparticles in ACF: Photocatalytic degradation under continuous flow. *Sol. Energy* **2019**, *189*, 35–44. <https://doi:10.1016/j.solener.2019.07.042>.
 98. Belayachi, H.; Bestani, B.; Benderdouche, N.; Belhakem, M. The use of TiO₂ immobilized into grape marc-based activated carbon for RB-5 azo dye photocatalytic degradation. *Arab. J. of Chemist.* **2019**, *12*, 3018–3027. <https://doi:10.1016/j.arabjc.2015.06.040>.
 99. Chekem, C.T.; Richardson, Y.; Drobek, M.; Plantard, G.; Blin, J.; Goetz, V. Effective coupling of phenol adsorption and photodegradation at the surface of micro- and mesoporous TiO₂-activated carbon materials. *React. Kinet. Mech. Catal.* **2017**, *122*, 1297–1321. <https://doi:10.1007/s11144-017-1265-0>.
 100. Matos, J.; Miralles-Cuevas, S.; Ruiz-Delgado, A.; Oller, I.; Malato, S. Development of TiO₂-C photocatalysts for solar treatment of polluted water. *Carbon N. Y.* **2017**, *122*, 361–373. <https://doi:10.1016/j.carbon.2017.06.091>.
 101. Ye, S. ying; Fan, M. lang; Song, X. liang; Luo, S. can Enhanced photocatalytic disinfection of P. Expansum in cold storage using a TiO₂/ACF film. *Int. J. Food Microbiol.* **2010**, *136*, 332–339. <https://doi:10.1016/j.ijfoodmicro.2009.09.028>.
 102. Cunha, D.L.; Kuznetsov, A.; Araujo, J.R.; Neves, R.S.; Archanjo, B.S.; Canela, M.C.; Marques, M. Optimization of benzodiazepine drugs removal from water by heterogeneous photocatalysis using TiO₂/activated carbon composite. *Water Air Soil Pollut.* **2019**, *230*, 1–17. <https://doi:10.1007/s11270-019-4202-1>.
 103. Cordero, T.; Chovelon, J.M.; Duchamp, C.; Ferronato, C.; Matos, J. Surface nano-aggregation and photocatalytic activity of TiO₂ on H-type activated carbons. *Appl. Catal. B* **2007**, *73*, 227–235. <https://doi:10.1016/j.apcatb.2006.10.012>.
 104. Matos, J.; Garcia, A.; Cordero, T.; Chovelon, J.M.; Ferronato, C. Eco-friendly TiO₂-AC photocatalyst for the selective photooxidation of 4-chlorophenol. *Catal. Letters* **2009**, *130*, 568–574. <https://doi:10.1007/s10562-009-9989-8>.

105. Matos, J.; García, A.; Poon, P.S. Environmental green chemistry applications of nanoporous carbons. *J. Mater Sci.* **2010**, *45*, 4934–4944. <https://doi:10.1007/s10853-009-4184-2>.
106. Matos, J.; Laine, J.; Herrmann, J.M.; Uzcategui, D.; Brito, J.L. Influence of activated carbon upon titania on aqueous photocatalytic consecutive runs of phenol photodegradation. *Appl. Catal. B* **2007**, *70*, 461–469. <https://doi:10.1016/j.apcatb.2005.10.040>.
107. Matos, J.; Fierro, V.; Montaña, R.; Rivero, E.; De Yuso, A.M.; Zhao, W.; Celzard, A. High surface area microporous carbons as photoreactors for the catalytic photodegradation of methylene blue under uv-vis irradiation. *Appl. Catal. A. Gen.* **2016**, *517*, 1–11. <https://doi:10.1016/j.apcata.2016.02.031>.
108. Ocampo-Pérez, R.; Sánchez-Polo, M.; Rivera-Utrilla, J.; Leyva-Ramos, R. Enhancement of the catalytic activity of TiO₂ by using activated carbon in the photocatalytic degradation of cytarabine. *Appl. Catal. B* **2011**, *104*, 177–184. <https://doi:10.1016/j.apcatb.2011.02.015>.
109. Singh, J.; Yadav, P.; Pal, A.K.; Mishra, V. Water Pollutants: Origin and Status. In *Sensors in Water Pollutants Monitoring: Role of Material*; 2019; pp. 5–20. ISBN 9789811506710.
110. Kanan, S.; Moyet, M.A.; Arthur, R.B.; Patterson, H.H. Recent advances on TiO₂-based photocatalysts toward the degradation of pesticides and major organic pollutants from water bodies. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2020**, *62*, 1–65. <https://doi:10.1080/01614940.2019.1613323>.
111. Adamu, H.; McCue, A.J.; Taylor, R.S.F.; Manyar, H.G.; Anderson, J.A. Simultaneous Photocatalytic removal of nitrate and oxalic acid over Cu₂O/TiO₂ and Cu₂O/TiO₂-AC composites. *Appl. Catal. B* **2017**, *217*, 181–191. <https://doi:10.1016/j.apcatb.2017.05.091>.
112. Li, F.; Wei, Z.; He, K.; Blaney, L.; Cheng, X.; Xu, T.; Liu, W.; Zhao, D. A Concentrate-and-destroy technique for degradation of perfluorooctanoic acid in water using a new adsorptive photocatalyst. *Water Res.* **2020**, *185*. <https://doi:10.1016/j.watres.2020.116219>.
113. Wang, N.; Li, X.; Yang, Y.; Guo, T.; Zhuang, X.; Ji, S.; Zhang, T.; Shang, Y.; Zhou, Z. Enhanced photocatalytic degradation of sulfamethazine by bi-doped TiO₂ nano-composites supported by powdered activated carbon under visible light irradiation. *Sep. Purif. Technol.* **2019**, *211*, 673–683. <https://doi:10.1016/j.seppur.2018.10.040>.
114. Zhuang, X.; Li, X.; Yang, Y.; Wang, N.; Shang, Y.; Zhou, Z.; Li, J.; Wang, H. Enhanced sulfamerazine removal via adsorption-photocatalysis using Bi₂O₃-TiO₂/PAC ternary nanoparticles. *Water* **2020**, *12*. <https://doi:10.3390/w12082273>.
115. Alikhani, N.; Farhadian, M.; Goshadrou, A.; Tangestaninejad, S.; Eskandari, P. photocatalytic degradation and adsorption of herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solution using TiO₂/BiOBr/Bi₂S₃ nanostructure stabilized on the activated carbon under visible light. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* **2021**, *15*. <https://doi:10.1016/j.enmm.2020.100415>.

116. Bian, Z.; Feng, Y.; Li, H.; Yu, H.; Wu, H. Adsorption-photocatalytic degradation and kinetic of sodium isobutyl xanthate using the nitrogen and cerium co-doping TiO₂-coated activated carbon. *Chemosphere* **2021**, *26*. <https://doi:10.1016/j.chemosphere.2020.128254>.
117. Li, Y.; Li, J.; Ma, M.; Ouyang, Y.; Yan, W. Preparation of TiO₂/activated carbon with Fe ions doping photocatalyst and its application to photocatalytic degradation of reactive brilliant red K2G. *Sci. China. B Chem.* **2009**, *52*, 1113–1119. <https://doi:10.1007/s11426-009-0169-x>.
118. Eshaghi, A.; Moradi, H. Optical and photocatalytic properties of the Fe-doped TiO₂ nanoparticles loaded on the activated carbon. *Adv. Powder Technol.* **2018**, *29*, 1879–1885. <https://doi:10.1016/j.apt.2018.04.026>.
119. Loo, W.W.; Pang, Y.L.; Lim, S.; Wong, K.H.; Lai, C.W.; Abdullah, A.Z. Enhancement of photocatalytic degradation of malachite green using iron doped titanium dioxide loaded on oil palm empty fruit bunch-derived activated carbon. *Chemosphere* **2021**, *272*. <https://doi:10.1016/j.chemosphere.2021.129588>.
120. Sun, J. hui; Wang, Y. kui; Sun, R. xia; Dong, S. ying Photodegradation of azo dye Congo red from aqueous solution by the WO₃-TiO₂/activated carbon (AC) photocatalyst under the Uv irradiation. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *115*, 303–308, <https://doi:10.1016/j.matchemphys.2008.12.008>.
121. Zhu, L.; Kong, X.; Yang, C.; Ren, B.; Tang, Q. Fabrication and characterization of the magnetic separation photocatalyst C-TiO₂@Fe₃O₄/AC with enhanced photocatalytic performance under visible light irradiation. *J. Hazard. Mater.* **2020**, *381*. <https://doi:10.1016/j.jhazmat.2019.120910>.
122. Baniamerian, H.; Teimoori, M.; Saberi, M. Fe₂O₃/TiO₂/activated carbon nanocomposite with synergistic effect of adsorption and photocatalysis. *Chem. Eng. Technol.* **2021**, *44*, 130–139. <https://doi:10.1002/ceat.202000403>.
123. Jiang, Z.; Zhang, X.; Yuan, Z.; Chen, J.; Huang, B.; Dionysiou, D.D.; Yang, G. Enhanced photocatalytic CO₂ reduction via the synergistic effect between Ag and activated carbon in TiO₂/AC-Ag ternary composite. *Chem. Eng. J.* **2018**, *348*, 592–598. <https://doi:10.1016/j.cej.2018.04.180>.
124. Sharma, A.; Lee, B.K. Photocatalytic reduction of carbon dioxide to methanol using nickel-loaded TiO₂ supported on activated carbon fiber. *Catal. Today* **2017**, *298*, 158–167. <https://doi:10.1016/j.cattod.2017.05.003>.
125. Martín-Gómez, J.; Escamilla, J.C.; Hidalgo-Carrillo, J.; López-Tenllado, F.J.; Estévez-Toledano, R.C.; Herrera-Beurnio, M.C.; Castillo-Rodríguez, M.; Urbano, F.J.; Marinas, A. Influence of sacrificial agent on Cu photodeposition over TiO₂/MCH composites for photocatalytic hydrogen production. *Catal. Today* **2022**. <https://doi:10.1016/j.cattod.2022.10.010>.
126. Su, E.C.; Huang, B.S.; Liu, C.C.; Wey, M.Y. Photocatalytic conversion of simulated EDTA wastewater to hydrogen by ph-resistant Pt/TiO₂-activated carbon photocatalysts. *Renew. Energy* **2015**, *75*, 266–271, <https://doi:10.1016/j.renene.2014.09.052>.

127. Matos, J.; Marino, T.; Molinari, R.; García, H. Hydrogen photoproduction under visible irradiation of Au-TiO₂/activated carbon. *Appl. Catal. A. Gen.* **2012**, 417–418, 263–272. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.12.047>.
128. Wenderich, K.; Mul, G. Methods, Mechanism, and applications of photodeposition in photocatalysis: A review. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 14587–14619. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00327>.
129. Biermann, U.; Bornscheuer, U.T.; Feussner, I.; Meier, M.A.R.; Metzger, J.O. Fatty acids and their derivatives as renewable platform molecules for the chemical industry. *Angewandte Chemie.* **2021**, 60, 20144–20165. <https://doi.org/10.1002/anie.202100778>.
130. Pérez Grana, R. Exactitud de las tablas de composición de alimentos en la determinación de nutrientes. *Sanidad Militar*, **2013**, 69, 102-111. <https://dx.doi.org/10.4321/S1887-85712013000200008>.
131. Escamilla-Mejía, J.C.; Rodríguez, A.; Arturo Álvarez-Romero, G.; Andrés Galán-Vidal, C. Monoenzymatic lipase potentiometric biosensor for the food analysis based on a pH sensitive graphite-epoxy composite transducer. *J. Mex. Chem. Soc.* **2015**, 59, 19-23. ISSN 1870-249X.
132. Li-Beisson, Y.; Nakamura, Y.; Harwood, J. Lipids: From chemical structures, biosynthesis, and analyses to industrial applications. *Subcell. Biochem.* **2016**, 86, 1–18. https://doi.org/10.1007/978-3-319-25979-6_1.
133. Ayoub, M.; Abdullah, A.Z. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, 16, 2671–2686. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.054>.
134. Zhou, C.H.; Beltramini, J.N.; Lu, G.Q. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 527–549 <https://doi.org/10.1039/b707343g>.
135. Zhang, J.; Wang, Y.; Muldoon, V.L.; Deng, S. Crude glycerol and glycerol as fuels and fuel additives in combustion applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2022**, 159. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112206>.
136. Kondarides, D.I.; Daskalaki, V.M.; Patsoura, A.; Verykios, X.E. Hydrogen production by photo-induced reforming of biomass components and derivatives at ambient conditions. *Catal. Letters* **2008**, 122, 26–32, <https://doi.org/10.1007/s10562-007-9330-3>.
137. Al-Azri, Z.H.N.; Chen, W.T.; Chan, A.; Jovic, V.; Ina, T.; Idriss, H.; Waterhouse, G.I.N. The roles of metal co-catalysts and reaction media in photocatalytic hydrogen production: Performance evaluation of M/TiO₂ photocatalysts (M = Pd, Pt, Au) in different alcohol-water mixtures. *J. Catal.* **2015**, 329, 355–367, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.06.005>.
138. López-Tenllado, F.J.; Hidalgo-Carrillo, J.; Montes-Jiménez, V.; Sánchez-López, E.; Urbano, F.J.; Marinas, A. Photocatalytic production of hydrogen from binary mixtures of C-3 alcohols on Pt/TiO₂: Influence of alcohol structure. *Catal. Today* **2019**, 328, 2–7. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.001>.

139. Karimi Estahbanati, M.R.; Feilizadeh, M.; Attar, F.; Iliuta, M.C. Current Developments and future trends in photocatalytic glycerol valorization: Process analysis. *React. Chem. Eng.* **2021**, *6*, 197–219.



Capítulo II

Hipótesis y Objetivos

Capítulo II. Hipótesis y Objetivos

A continuación, se presentan las hipótesis y objetivos como guías orientativas para la realización de la presente Tesis Doctoral:

Hipótesis I

Hoy en día, la fotocatalisis heterogénea es una alternativa prometedora para producir hidrógeno a partir de catalizadores y reactivos químicos verdes o sostenibles, que puedan jugar un papel antagónico a los productos energéticos convencionales que han contribuido al aceleramiento del cambio climático. Esta contraposición permitirá reducir el uso de estas fuentes energéticas convencionales y acercarnos a los objetivos de desarrollo sostenible planteados.

Como se ha descrito en la introducción, el TiO_2 es el semiconductor de mayor uso en procesos de producción de hidrógeno mediante fotocatalisis a partir de agua, debido a su banda de energía prohibida ($\geq 3,2$ eV), elevada estabilidad fotoquímica, bajo costo y gran abundancia, además de ser medioambientalmente seguro. Sin embargo, el desempeño fotocatalítico del TiO_2 en la producción de hidrógeno en soluciones acuosas está limitado al rango de absorción de radiación ultravioleta y a la rápida recombinación de pares electrón-hueco fotogenerados, así como a una baja eficiencia de la carga transferida a través de la interfaz entre el semiconductor y la solución acuosa debido a la baja superficie específica del sólido. Ante esta desventaja, se ha propuesto como estrategia dopar y/o añadir un co-catalizador al TiO_2 con: a) metales nobles (Pt, Au), no nobles (Cu, Ni) o b) elementos no metálicos (B, C, N, S), entre otros.

En esta parte de la investigación, consideramos los materiales carbonosos como elementos bifuncionales de carácter dopante y con una estructura porosa que ofrece una función adicional de soporte al semiconductor. Es decir, la química superficial anfótera de los carbones proporciona distintos grupos funcionales hallados en su estructura (grupos carboxilo, hidroxilo, lactona, carbonilo, electrones deslocalizados de los planos basales, etc.) que influyen directamente en sus propiedades electrónicas, magnéticas, de absorción y adsorción.

La combinación entre el TiO_2 y un material carbonoso se ha llevado a cabo empleando distintas metodologías de síntesis (sol-gel, mezclado mecánico, solvotermal, etc.) obteniendo un material compuesto o “*composite*” con propiedades fisicoquímicas superiores a los elementos de partida. Diversos estudios mostraron una buena compatibilidad entre el TiO_2 y derivados de biomasa celulósica (carbón activo, nanotubos de carbón, grafeno, *quantun dots*) para formar un composite binario (TiO_2 /soporte carbonoso) con propiedades fotocatalíticas modificadas, tales como: *i*) el aumento de superficie específica con mayor número de sitios activos y de absorción, *ii*) un importante efecto fotosensibilizante que disminuye el valor de la banda de energía prohibida del semiconductor y *iii*) una reducción en la velocidad de recombinación de los portadores de carga.

Por tanto, los fotocatalizadores TiO_2 /Carbón son tecnologías con gran potencial, poco explorados en la producción de hidrógeno mediante el fotoreformado de mezclas de glicerol en agua. De esta forma, se nos abre una oportunidad para diseñar la interfaz del composite a partir del conocimiento de la naturaleza química de los elementos que lo componen y así mejorar la producción de hidrógeno fotocatalítico.

Objetivo I

El primer objetivo planteado en esta Tesis Doctoral es diseñar y desarrollar *composites* del tipo $\text{TiO}_2/\text{Carbón}$, comparando distintos métodos sintéticos que permitan mejorar las características y/o propiedades fotocatalíticas de los sólidos para la producción de hidrógeno en reacciones de fotoreformado de mezclas glicerol-agua bajo radiación ultravioleta.

Para ello, nos centraremos en analizar y modificar las propiedades fisicoquímicas superficiales del material carbonoso, introduciendo grupos funcionales (ácidos carboxílicos, lactonas y fenoles, entre otros) que influyan positivamente en el anclaje del semiconductor (TiO_2) a la superficie porosa del soporte carbonoso.

Hipótesis II

El diseño de la interfaz de *composites* $\text{TiO}_2/\text{Carbón}$ que se desarrollaría bajo el Objetivo 1 conferirá, previsiblemente, propiedades fotocatalíticas mejoradas respecto al TiO_2 puro en la producción de hidrógeno mediante fotoreformado. No obstante, la capacidad de producción de hidrógeno del TiO_2 puro mediante fotoreformado aún dista de la de los sistemas *metal*- TiO_2 que incorporan pequeñas cantidades de un co-catalizador metálico (Pt, Au, Pd, Fe, Cu, etc.).

A pesar de su eficiencia fotocatalítica, la incorporación de estos co-catalizadores metálicos conllevan desventajas como son su elevado precio (caso de metales nobles) o los problemas de fotocorrosión anódica (caso de metales no nobles). En cualquier caso, es muy posible que los *composites* $\text{TiO}_2/\text{Carbón}$ desarrollados bajo el Objetivo 1 aun queden lejos de la capacidad de producción de hidrógeno de los sistemas *metal*- TiO_2 mencionados. Por tanto, el siguiente paso lógico sería abordar la mejora de la capacidad de producción de hidrógeno

del TiO₂/Carbón mediante la incorporación de pequeñas cantidades de un co-catalizador metálico, conduciendo a sistemas *metal*-TiO₂/Carbón que debería tener actividades superiores a los sistemas *metal*-TiO₂. Para minimizar el efecto negativo del elevado coste del metal incorporado, éste debería incorporarse de forma selectiva sobre la superficie del componente fotocatalíticamente activo, minimizando su incorporación sobre el soporte carbonoso.

Objetivo II

El segundo objetivo planteado en la Tesis Doctoral es diseñar fotocatalizadores del tipo Pt-TiO₂/Carbón incorporando el metal Pt al *composite* TiO₂/Carbón, mediante el método de fotodeposición. Se buscará una elevada selectividad en el proceso de incorporación del metal, de forma que el Pt se incorpore preferentemente sobre la fase fotocatalíticamente activa (TiO₂), en detrimento del soporte carbonoso. Se obtendrá así un material eficiente, que pueda ser empleado en la producción de hidrógeno, bajo radiación ultravioleta en reacciones de fotoreformado de mezclas glicerol-agua.

Con fines comparativos, se estudiarán sistemas Pt/TiO₂, P25 y Pt/Carbón utilizando la misma metodología de incorporación del metal.

Hipótesis III

Supuestamente, los sistemas *metal*-TiO₂/Carbón sintetizados mejorarán la capacidad de producción de hidrógeno como resultado del efecto sinérgico que existen entre las propiedades fisicoquímicas y ópticas de los materiales que los componen. Es previsible que estos sistemas logren superar la eficiencia fotocatalítica de sistemas convencionales *metal*-TiO₂ mostrando, además, de otras ventajas que pueden ser *i*) el aumento de la superficie específica del catalizador y de la superficie expuesta a la radiación de la fase fotoactiva, y *ii*) la

utilización de menores cantidades de metal (co-catalizador) al depositarlo de forma selectiva sobre el TiO_2 , lo que reduciría el costo económico del material.

En este punto, sería muy interesante para la Comunidad Autónoma Andaluza, como principal productora mundial de aceite de oliva, implementar materiales carbonosos obtenidos a partir de hueso de aceituna, lo que permitiría valorizar este subproducto de almazara.

Recordemos que las propiedades fisicoquímicas de la mayoría de los soportes carbonosos se obtienen durante los procesos de carbonización y activación controlada de biomasa lignocelulósica. Durante estos procesos se desarrolla principalmente la porosidad (apilamiento desordenado de las estructuras grafíticas), la química superficial del material (formación de grupos funcionales orgánicos en sus defectos y planos basales) y se confieren determinadas propiedades ópticas (absortivas y dispersivas) como resultado de su aspecto oscuro (negro) causado por su estructura tridimensional.

En este contexto, el soporte carbonoso presente en los fotocatalizadores *metal*- TiO_2 /Carbón podría competir con el semiconductor en la absorción de la radiación luminosa y afectar la eficiencia fotocatalítica de la reacción. Las propiedades que se podrían ver afectadas por el soporte carbonoso son; *i*) las fases cristalinas presentes en el semiconductor, *ii*) el tamaño y forma de las partículas *iii*) las propiedades hidrofílicas/hidrofóbicas, *iv*) el número y naturaleza de sitios trampa en la red cristalina y superficie del semiconductor y *v*) las características de adsorción/desorción superficial de los sustratos que variarán de acuerdo con la naturaleza del material.

Por otra parte, las condiciones de reacción (concentración de fotocatalizador, polaridad de la mezcla alcohol/agua, potencia de lámpara,

velocidad de agitación etc.) llevadas cabo durante la reacción química afectan, en mayor o menor medida, al desempeño (y posibles alteraciones) del fotocatalizador. Debido a que la eficiencia fotocatalítica puede afectarse por propiedades intrínsecas de los fotocatalizadores y por las condiciones operacionales de las reacciones fotocatalíticas, es necesario prestar especial atención en los procedimientos utilizados (diseño experimental y control de parámetros) con la finalidad de obtener resultados representativos apegados a la realidad del fenómeno estudiado.

Objetivo III

El tercer objetivo que se plantea en esta Tesis Doctoral es sintetizar dos tipos de biocarbones con diferentes propiedades fisicoquímicas (porosidad, grupos funcionales y granulometría) a partir de huesos de aceituna triturados, mediante sendos procedimientos de carbonización y activación. Posteriormente, siguiendo los procedimientos optimizados en los Objetivos 1 y 2, a estos carbones se les incorporará una fase de TiO_2 y, posteriormente, se depositará selectivamente sobre la fase TiO_2 un co-catalizador metálico (Pt), para dar lugar a una serie de fotocatalizadores que se caracterizarán y probarán en la producción de hidrógeno en reacciones de fotoreformado de disoluciones acuosas de glicerol.

Se estudiará la influencia de los distintos parámetros operacionales, como son el peso del catalizador y/o el tamaño de las partículas del éste, que podrían afectar al grado de dispersión y apantallamiento de la radiación luminosa y dificultar la absorción de la luz por la especie fotoactiva (TiO_2).



Capítulo III

Resultados y Discusión (Paper I)

Capítulo III. Results and Discussion:

Hydrogen production through glycerol photoreforming on TiO₂/mesoporous carbons: Influence of the synthetic method

Abstract	98
Keywords	98
1. Introduction	99
2. Materials and Methods	101
2.1 Materials.....	101
2.2 Synthesis of the photocatalysts.....	101
2.2.1 Mesoporous Carbon Functionalization (MC-H)	101
2.2.2 Physical Mixture Synthetic Method (PM)	102
2.2.3 Ultrasound-assisted Sol-Gel Synthetic method (SG1)	102
2.2.4 Water-assisted sol-gel synthetic method (SG2)	103
2.3 Catalysts characterization.....	104
2.4 Photocatalytic Hydrogen Production	106
3. Results and Discussion	106
3.1. Functionalization of MC to obtain MC-H solid	106
3.2. Characterization of TiO ₂ /MC catalysts	108
3.2.1. Chemical Composition.....	108
3.2.2. N ₂ Adsorption/Desorption Isotherms.....	113

3.2.3. SEM Micrographs	115
3.2.4. X-Ray Diffraction.....	117
3.2.5. Raman Spectroscopy	119
3.2.6. FT-IR Spectroscopy	121
3.2.7. UV-Vis Spectroscopy	122
3.3. Glycerol Photoreforming	123
4. Conclusions.....	128
Acknowledgments.....	129
Funding.....	129
References	130
Supplementary Materials.....	137

PAPER 1

Hydrogen production through glycerol photoreforming on TiO₂/mesoporous carbons: influence of the synthetic method

Juan Carlos Escamilla¹, Jesús Hidalgo-Carrillo^{1,*}, Juan Martín-Gómez¹,
Rafael C. Estévez¹, Vicente Montes², Daniel Cosano¹, Francisco J. Urbano¹,
Alberto Marinas^{1,*}

¹Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica (IUNAN), Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, E-14071 Córdoba, España.

²Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Facultad de Ciencias, Instituto Universitario del Agua, Cambio Climático y Sostenibilidad (IACYS), Universidad de Extremadura, Avda. de la Investigación 06006 Badajoz España

* Corresponding authors.

E-mail address: jesus.hidalgo@uco.es (J.H.-C.); alberto.marinas@uco.es (A.M.)
Tel.: +34-957-218-622 (A.M.)

Published in *Materials* 13 (2020), 3800

Abstract

This article explores the effect of the synthetic method of TiO₂/C composites (physical mixture and water-assisted/unassisted sol-gel method) on their photocatalytic activity for hydrogen production through glycerol photoreforming. The article evidenced that apart from a high surface area of carbon and the previous activation of its surface to favor titania incorporation, it is crucial the appropriate control of titania formation. In this sense, even though the amount of incorporated titania is limited by saturation of carbon surface groups (in our case ca. 10wt% TiO₂) sol-gel process without water addition seemed to be the best method thus ensuring the formation of small homogeneously-distributed anatase crystals on mesoporous carbon. This way a ca. 110-fold increase in catalyst activity as compared to Evonik P25 (expressed as hydrogen micromole per grams of titania) was achieved.

Keywords

TiO₂/carbon composites; sol-gel process; glycerol photoreforming; hydrogen production

1. Introduction

The use of fossil fuels as the main source of energy since the Industrial Revolution has led to a progressive increase in CO₂ emissions, largely responsible for global warming and the greenhouse effect. The increase in population and evolution of the world economy has also resulted in an increasing energy demand, while fossil fuels are being depleted [1–3]. Therefore, there is a need for a transition from a fossil fuel-based economy to one based on renewables, which would allow us to limit global warming to well below 2 °C, in line with the Paris Agreement on climate change [1,4]. Hydrogen has the potential to be one of the clean fuels of the future, since, compared to fossil fuels, it has a high energy yield per unit mass of 122 KJ/g (2.75 times higher than that of fossil fuels) [5] and the only by-product released after combustion is water. However, the most widespread hydrogen production methodology is hydrocarbon (mainly natural gas) steam reforming, with water electrolysis only accounting for 3.9% of total cases [5,6]. Therefore, in order to obtain green hydrogen, it should be produced from non-fossil fuels, with biomass representing an interesting option. In this sense, the photocatalytic reforming of oxygenated organic compounds has been presented as an attractive alternative for biohydrogen production [7–9].

The most widely used photocatalyst is titanium dioxide (TiO₂) due to its availability, chemical stability, price, and resistance to photo-corrosion [10,11]. However, this semiconductor has two drawbacks: the rapid recombination of the electron-hole pairs, with around 90% or more of the photo-generated electrons recombining within ca. 10 ns; and the little use of sunlight, due to its high band gap value (3.2 eV) [12]. Several approaches have been made to overcome these challenges, such as: (i) doping with metals [13] which can result in a shift of the light absorption to the visible light, due to the electrons found in

the d orbitals of metals, which would cause a “new band” below the conduction band, lowering the band gap (E_g) [14]. Metals could also serve as electron traps due to their redox potentials [15]; (ii) non-metal doping [16]; (iii) co-doping [17,18] or (iv) coupling with other semiconductors [19,20], just to cite some examples.

Another solution for dealing with these problems could be the combination of TiO_2 with a carbonaceous support [21]. The benefit of this approach is associated with the characteristics of carbonaceous materials. Firstly, they increase the surface area of the catalyst, favoring the dispersion of titania. Additionally, due to the increased porosity, they allow concentration of the organic compound on the surface of the support, facilitating its decomposition by activated TiO_2 [22–24]. Secondly, it has been reported that TiO_2 -carbon composites can absorb in the visible range thanks to the photosensitizing effect of carbon, which would reduce the band gap value of TiO_2 [25–27]. Finally, carbon can also function as a trap for the photoinduced electrons of the electron-hole pair of TiO_2 , delaying or hindering the recombination. An additional point to take into account is the role of surface groups present in carbons on the photocatalytic process. Matos *et al* working with different TiO_2 -activated carbon composites evidenced the importance of oxygenated groups on the surface of active carbons on photoactivity, granting an electronic density to titanium dioxide [26]. Ocampo-Perez *et al* have also suggested that the presence of carboxylic groups act as catalytic reaction centers, capturing the electrons and reducing the recombination rate of the electron/hole pairs [29].

The aim of the present piece of research is to study the influence of the method of TiO_2 incorporation on mesoporous carbon on the hydrogen photocatalytic production through glycerol photoreforming. The solids will be

characterized by a wide range of techniques, in order to cast further light on the most important parameter(s) leading to the improvement of titania activity.

2. Materials and Methods

2.1 Materials

TiO₂ (Evonik, Essen, Germany, P25), titanium (IV) isopropoxide (Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA, 97%), glycerol (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA, 99%), 2-propanol (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA, >99.8%), mesoporous carbon (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA, <500 nm particle size (DLS) >99.95% trace metals basis), HNO₃ (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA, >65%), H₂SO₄ (Panreac, Castellar del Vallès, BCN, Spain, 95–98%), HCl (Panreac, Castellar del Vallès, BCN, Spain, 37%), NaOH (Panreac, Castellar del Vallès, BCN, Spain, ≥98%), Na₂CO₃ (Panreac, Castellar del Vallès, BCN, Spain, ≥99.5%), NaHCO₃ (Panreac, Castellar del Vallès, BCN, Spain, ≥99%), and deionized water (resistivity ≥18 MΩ cm, MilliQ Millipore, Billerica, MA, USA) were used in this study.

2.2 Synthesis of the photocatalysts

Different photocatalysts consisting in titania-based solids physically mixed or supported on carbon were synthesized. A commercial mesoporous active carbon, called MC, was used as is or functionalized by an acid treatment, as described below.

2.2.1 Mesoporous Carbon Functionalization (MC-H)

From the commercial mesoporous carbon (MC), several carbonaceous supports functionalized by acid treatment were synthesized, thus leading to the solids called MC-H. The functionalization consisted in treating MC in an

oxidizing medium ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$, 3:1 v/v), for which 10 mL of the oxidizing mixture were poured onto 1.0 g of MC, keeping the mixture in an ultrasonic bath at 25 °C for three hours. Then, the obtained solid was washed with deionized water until reaching a pH of 1.5, 2.0 or 3.0, as required. The solids were filtered using a PTFE (Polytetrafluorethylene) membrane with a pore size of 0.4 μm and, subsequently, dried at 110 °C for 6 hours and sieved on a 150 μm mesh. For the synthesis of $\text{TiO}_2/\text{MC-H}$ composites, the solid washed until pH 1.5 was used.

2.2.2 Physical Mixture Synthetic Method (PM)

A photocatalyst was obtained by physically mixing Evonik P25 titanium dioxide and the non-functionalized carbonaceous support MC in a TiO_2/MC ratio of 40% wt. For this, 0.4 g of P25 was mixed with 0.6 g of MC and 50 mL of deionized water were added. The mixture was kept under constant stirring (1100 rpm) for 1 hour at 70 °C.

After the homogenization time had elapsed, the solvent was evaporated on a rotary evaporator, and the resulting solid was dried at 110 °C for 12 hours and then calcined at 400 °C for 2 hours, sieved on a 150 μm mesh and stored until use. The solid thus obtained was named $\text{PM}(40\%)\text{TiO}_2/\text{MC}$.

2.2.3 Ultrasound-assisted Sol-Gel Synthetic method (SG1)

A first series of photocatalysts based on the sol-gel (SG) method was prepared from a carbonaceous support (MC or MC-H) on which TiO_2 was deposited from a titanium isopropoxide precursor that was hydrolyzed without water addition (SG1 variant). TiO_2 was incorporated on the carbonaceous support at nominal loadings of 10, 25 and 40% wt of TiO_2 as required. Taking the example of the nominal loading of 40 wt% TiO_2 , the procedure was as follows: 1.0 g of MC (or MC-H) was added to a solution containing 2.5 mL of

titanium tetraisopropoxide dissolved in 10 mL of isopropanol, introducing the mixture in an ultrasonic bath for 4 hours at 25 °C to achieve perfect homogenization. Subsequently, the homogenized mixture was refluxed at 80 °C for 24 hours, to achieve the hydrolysis of TiO₂ on the surface of the carbonaceous support. The solid obtained was recovered by filtering at 60°C to facilitate the passage of the solvent in the membrane and, subsequently, it was dried at 110°C for 12 hours and calcined at 400 °C for 2 hours.

The solid was finally sieved through a 150 µm mesh and stored until use. Thus, the catalysts named SG1 (X%) TiO₂ / MC or SG1 (X%) TiO₂ / MC-H were obtained, where X% indicates the percentage by nominal weight of TiO₂ (10, 25 or 40 wt%) that it is intended to incorporate to the carbonaceous support.

2.2.4 Water-assisted sol-gel synthetic method (SG2)

In order to facilitate the incorporation of TiO₂ on the carbonaceous support, a modification of the sol-gel method was carried out in which the hydrolysis of titanium isopropoxide was achieved by adding water to the reaction medium (SG2 series). Thus, a solid with a weight ratio of 40wt% TiO₂/MC was prepared, starting from a solution containing 2.5 mL of titanium tetraisopropoxide dissolved in 10 mL of isopropanol to which 1.0 g of MC was added. The mixture was homogenized for 30 min and, subsequently, 20 mL of deionized water were added dropwise until the sol was formed. Aging was carried out under constant stirring (800 rpm) for 12 hours at a temperature of 25 ° C. The solid obtained was filtered, dried, calcined and sieved under the same conditions as for the SG1 series. Thus, the solid named SG2 (40%) TiO₂/MC was obtained.

2.3 Catalysts characterization

The determination of acid functional groups of MC and MC-H was carried out by the Boehm method [30,31]. The method consists in a selective neutralization of surface groups such as carboxyl, lactonic and phenolic groups with bases of different strength. Total surface acid groups were determined by mixing 20 mg of mesoporous carbon with 25 mL of a 0.01 M NaOH solution which was kept under constant stirring at 100 rpm for 5 days at 25 °C. The supernatant was then filtered on a 0.4 µm pore size PTFE (Polytetrafluorethylene) membrane syringe filter and a 10 mL aliquot was taken and titrated with a 0.01 M HCl solution.

The change in pH was recorded with a pH meter (Ag/AgCl electrode and EC-Meter GLP 31 equipment). The number of total acid functional groups is a function of the volume of HCl consumed until neutrality. The quantification corresponding to carboxylic acids plus lactones was carried out following the previous procedure but using a 0.01 M Na₂CO₃ solution as the reaction medium, for the carboxylic acids a 0.01 M NaHCO₃ solution was utilized and phenols were calculated by difference.

Point of zero charge (PZC) of the solids were determined from mass titration method by suspending variable amounts of MC or MC-H (20-600 mg) in 10 mL of a 0.1 M NaCl solution using deionized water as solvent. Suspensions were stirred for 12 hours before pH measurements with a pH-meter [32,33].

Chemical analysis were carried out by X-ray fluorescence analyses on a Rigaku ZSX Primus IV spectrometer (Rigaku, Austin, TX, USA), equipped with an 4 kW rhodium anode, a proportional gas flow detector for light elements and a scintillation counter for heavy elements.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) data was recorded at the Central Service for Research Support (SCAI) of the University of Córdoba on pellets

(4 mm diameter, 0.5 mm thick) after outgassing the samples to a pressure below 2×10^{-8} Torr at 150 °C. A Leibold–Heraeus LHS10 spectrometer (SPECS, Berlin, Germany) was operated with the AlK α X-ray source ($h\nu = 1486.6$ eV) at 120 W and 30 mA using C (1s) as energy reference (284.6 eV).

Textural properties were determined through N₂ adsorption-desorption isotherms at its boiling temperature on a Micromeritics ASAP 2010 (Micromeritics, Norcross, GA, USA). Before measurements, all samples were outgassed at 0.1 Pa at 120 °C.

Field-emission scanning electron microscopy (FESEM) images were acquired in a Jeol JSM-7800F Prime microscope (JEOL Ltd., Tokyo, Japan) available at the microscopy unit of the Central Service for Research Support (SCAI) facility of the University of Córdoba. This equipment is furnished with an EDX analyzer, allowing us to record the mapping of elements.

X-ray diffraction, XRD patterns being recorded in the 5–80° range on a Bruker D8 Discover A25 diffractometer (Bruker Española S.A., Madrid, Spain) equipped with Cu K α radiation, a Ge monochromator, and a Lynxeye detector.

Raman spectra were obtained with an InVia Raman equipment (Renishaw Ibérica, S.A.U., Barcelona, Spain) furnished with a Leica microscope and a CCD detector. Spectra were collected with green laser (532 nm) in the 100–1800 cm⁻¹ Raman shift range and accumulating 20 spectra.

IR spectra were obtained on a FT-MIR Bruker Tensor 27 spectrometer at the NIR/MIR unit of the Central Service for Research Support (SCAI) of the University of Córdoba.

Diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy was performed on a Cary 1E (Agilent, Santa Clara, CA, USA) instrument, using BaSO₄ as reference material.

2.4 Photocatalytic Hydrogen Production

Glycerol photoreforming was carried out in a 190 cm³ cylindrical reactor with a catalyst concentration of 0.5 g / L in a glycerol solution (10% v/v) that was kept under constant stirring. The reaction was carried out by means of an ultraviolet irradiation source produced by a mercury lamp (125 W, Photochemical Reactors Ltd., Reading, UK) for 6 hours. The irradiation range of the lamp used is 254–579 nm with a maximum at 365–366 nm. The gases produced in the reaction were swept by a flow of Ar (20 mL/min) towards a Hyden HR20 mass spectrometer (Hyden Analytical Ltd., Warrington, UK), where H₂ and CO₂ were continuously monitored (*m/z* values of 2 and 44, respectively). Lamp power at the sample compartment as measured at <800 nm with an Ophir Starlite equipment was 116 mW·cm⁻².

3. Results and Discussion

3.1. Functionalization of MC to obtain MC-H solid

The functionalization of carbons leads to the creation of surface functional groups such as carboxylic acids, lactones and/or phenols which reduces the hydrophobicity of the catalyst surface, which could favor the subsequent incorporation of the semiconductor (TiO₂) and improve the adsorption-desorption of glycerol or reaction intermediates during the photocatalytic reaction in aqueous medium [34,35]. In our case, commercial mesoporous carbon (MC) was functionalized by treatment with a mixture of H₂SO₄:HNO₃ (3:1 v/v) to obtain the solid MC-H. At the end of the activation process, the solid was washed with deionized water until obtaining a pH in the washing water of 1.5, 2.0 or 3.0 with the idea of achieving carbons with different degrees of functionalization.

Table 1 shows the different acidic groups obtained by Boehm titrations as well as the pH at the point of zero charge (PZC) for the diverse carbons. The results indicate that non-functionalized MC has a PZC value close to neutrality, while the values obtained for MC-H decrease in parallel with the pH at which the functionalized solids were washed. Thus, the MC-H solids washed at pH values of 1.5, 2.0 and 3.0 show a PZC of ca. 2.8, 3.5 and 3.7, respectively. In parallel to the decrease in the pH at de PZC, a progressive increase in total surface acidity is observed, ranging from ca. 13.4 mmol·g⁻¹ for MC. to 17.8 mmol·g⁻¹ for MC-H (pH = 1.5).

Regarding the distribution of superficial acidic functional groups, acid treatment results in an increase in the percentage of carboxylic acids to the detriment of weaker phenolic groups whereas distribution of lactonic ones is quite stable (23.3–24.7%). The observed increase in strong acid sites is consistent with data reported in the literature [36,37].

Table 1. Acidic properties (Boehm titration), as well as the pH at the point of zero charge (PZC), of non-functionalized mesoporous carbon (MC) and functionalized mesoporous carbon (MC-H) solids.

Mesoporous Carbon	Washing pH	Carboxylic	Lactonic	Phenolic	Total acidity (mmol/g)	pH _{PZC}
MC-H	1.50	7.02 (39.5%)	4.33 (24.4%)	6.41 (36.1%)	17.76	2.80
MC-H	2.00	6.96 (42.5%)	4.03 (24.7%)	5.37 (32.8%)	16.36	3.45
MC-H	3.00	6.02 (42.4%)	3.32 (23.3%)	4.88 (34.3%)	14.22	3.66
MC	-	4.87 (36.4%)	3.11 (23.3%)	5.38 (40.3%)	13.35	6.80

*The number in brackets corresponds to the relative percentage of considered acidic group.

Sulfonic groups could also contribute to acid sites identified as carboxylic groups since both are strong acid sites which cannot be distinguished by Boehm's method [36].

With a view to a subsequent incorporation of TiO₂ on the surface of the carbons, MC-H washed at pH 1.5 was chosen as the starting solid due to its greater total surface acidity, these groups expecting to favor the process.

Taking the non-functionalized (MC) and functionalized (MC-H, pH = 1.5) carbonaceous materials and the corresponding titanium precursors as starting materials, a series of titania-mesoporous carbon composites were synthesized using two methods of synthesis. The first method consisted of a physical mixing procedure suspending TiO₂ (Evonik P25) and the corresponding carbon in deionized water and, after stirring, removing the solvent, drying and calcining, which led to the solids called using the prefix PM. As a second synthetic method, the sol-gel procedure was used in which the carbon was suspended in a solution of titanium isopropoxide, inducing the formation of TiO₂ by hydrolysis of the titanium isopropoxide on the surface of the carbon by refluxing under anhydrous conditions (SG1) or after adding a small amount of water (SG2). The nominal amount of TiO₂ incorporated to the carbon was between 10 and 40%wt. The semiconductors thus synthesized were characterized from a chemical, textural and structural point of view.

3.2. Characterization of TiO₂/MC catalysts

3.2.1. Chemical Composition

The chemical composition of the different synthesized photocatalysts was performed using X-ray Fluorescence (XRF). The results of the compositional analysis are shown in Table 2, where the weight percentage of TiO₂ incorporated on the carbons and the sulfur content in the catalysts are presented. As can be seen, the efficiency of the incorporation of TiO₂ to the different carbonaceous materials depends on the synthesis method. Therefore, the solids obtained by

the physical mixing procedure (PM) and water-induced sol-gel (SG2) show the greatest efficiency in the incorporation, approaching a nominal content.

On the other hand, for the sol-gel procedure assisted by sonication and in the absence of water (SG1), the efficiency was lower, and considerable differences between the actual and nominal content of TiO₂ could be observed. In the most extreme case, for solid SG1(40%)TiO₂/MC-H, it was only possible to incorporate approximately a quarter of the desired TiO₂ content (10.5% of TiO₂ obtained versus 40% nominal). Furthermore, within the SG1 procedure, the efficiency of TiO₂ incorporation was better (closer to the nominal value) when the amount of titania to be incorporated was lower, which suggests that titania incorporation is limited by saturation of the carbon surface. In contrast, the hydrolysis of titanium isopropoxide induced by water in the SG2 method facilitates the formation of TiO₂, resulting in almost 100% incorporation of the added precursor, although it is possible that such hydrolysis takes place partially outside the surface of the carbon and that isolated (not interacting with carbon) TiO₂ particles could be obtained. Finally, in the PM solid, since it consists of a physical mixture of both solids already formed, the amount of TiO₂ in the final solid is 100% of that desired. Taking all of the above into account, there are binary semiconductors with a TiO₂ content ranging from ca. 6.6% in SG1(10%)TiO₂/MC-H to 43.6% by weight in SG2(40%)TiO₂/MC.

As for the sulfur content of the solids, the non-functionalized mesoporous carbon (MC) shows sulfur heteroatoms in its composition (ca. 1% S). The functionalization of carbon in H₂SO₄/HNO₃ medium only led to a slight increase in the percentage content of sulfur in the solid AC-H (1.2% S), which could imply that the presence of superficial sulfonic groups from the acid treatment is limited.

Table 2. Titanium dioxide (TiO₂) and sulfur content, Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface, and bandgap of the different solids.

Catalyst	TiO ₂ (wt%)	S (wt%)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Band gap (eV)
SG1(10%)TiO ₂ /MC-H	6.63	1.63	147	2.37
SG1(25%)TiO ₂ /MC-H	9.86	0.63	192	2.29
SG1(40%)TiO ₂ /MC-H	10.47	1.27	207	2.55
SG1(40%)TiO ₂ /MC	16.47	0.47	188	2.31
SG2(40%)TiO ₂ /MC	43.56	0.34	176	2.29
PM(40%)TiO ₂ /MC	40.98	0.85	153	2.34
MC	-	0.96	221	-
MC-H	-	1.24	220	-

On the other hand, the method of incorporation of the TiO₂ to the carbonaceous materials (either MC or MC-H) usually leads to a decrease in the sulfur content, probably as a consequence of a possible leaching during the reflux treatment and/or the incorporation of a certain amount of TiO₂ that is free of sulfur. In fact, the greatest loss of sulfur is observed in the semiconductor with the highest TiO₂ loading and obtained by water-induced hydrolysis, as in the solid SG2(40%)TiO₂/MC. This effect is clearer in photocatalysts synthesized from MC, whereas when MC-H is used as a carbonaceous support, the loss of S is less evident, which could suggest that there are different species of sulfur in both solids.

In order to cast further light on the nature of superficial sulfur and the modification on such species and carbon groups with the acid treatment of carbonaceous supports, some additional XPS experiments were performed. Therefore, Table 3 allow us to compare SG1(40%)TiO₂/MC and SG1 (40%) TiO₂/MC-H. In terms of total atomic content, it is evident that the acid treatment resulted in an increase in the oxygen content (from 27.88% to 39.22%) at the expense of carbon (which decreased from 60.70 to 48.45%) whereas sulfur content, in line with XRF data showed in Table 2, was doubled (from 0.57 to

1.32%). Focusing on the nature of carbon species, activation of carbon with $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ resulted in an increase in the relative percentage of C1s peaks centered at 286.6-286.9 eV (associated to phenolic and alcohol groups), 287.7-288.0 eV (carbonyl or quinone groups) and 288.7-289.1 eV (ester and carboxylic groups) [36] to the detriment of polyaromatic, aromatic structures and satellite peaks due to $\pi\text{-}\pi^*$ transitions in aromatic rings (denoted as $\text{C}(\text{sp}^2)$, $\text{C}(\text{sp}^3)$ and to $\pi\text{-}\pi^*$, respectively). This is consistent with data obtained through Boehm titration which evidenced the increase in surface acidic groups (i.e. the oxidation of surface groups) with the acid treatment. This is also confirmed by the increase in the relative intensity of O1s signals centered at ca. 532.1 and 533.4 eV. (associated to alcohols and carboxylic groups, among others) [38,39]. The Ti2p3/2 signal at 459.0 eV is consistent with TiO_2 [40].

As for sulfur-containing species, it is evident that acid treatment also results in an increase in the S2p3/2 signal centered at ca. 169.4-169.5 eV [41], associated to sulfate groups (relative percentages of 56.3 and 93.2% for SG1 (40%) TiO_2/MC and SG1(40%) $\text{TiO}_2/\text{MC-H}$, respectively) to the detriment of the signal at ca. 164.1-164.6 eV (which is assigned in the literature to S_8 , aromatic sulfide groups or C-S [41–43]).

Table 3. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) results for SG1(40%)TiO₂/MC-H and SG1(40%)TiO₂/MC.

Signal	Assignment	SG1 (40%)TiO ₂ /MC-H			SG1 (40%)TiO ₂ /MC		
		Binding energy	%Area	Total atomic %	Binding energy	%Area	Total atomic %
C1s	C (sp ²)	284.6	62.4	48.45	284.6	65.9	60.70
	C (sp ³)	285.5	12.7		285.8	11.4	
	-OH	286.6	8.0		286.9	6.4	
	C=O	287.7	5.6		288.0	4.0	
	-COOH	288.7	3.2		289.1	2.6	
	π - π^*	290.5	8.1		291.1	9.7	
Ti 2p _{3/2}	Ti ⁴⁺	459.0	100	11.01	459.0	100	10.84
O1s	Ti-O-Ti, S-O	530.7	44.3	39.22	530.4	61.9	27.88
	Ti-OH, C=O	532.1	34.5		532.1	23.4	
	C-O, C-OH, (C-O-C)	533.4	18.6		533.4	11.5	
	O-C=O, SO _x , Chemisorbed oxygen and/or water	535.3	2.6		535.9	3.2	
S 2p _{3/2}	S ₈ , C-S, aromatic sulfide	164.6	6.8	1.32	164.1	43.7	0.57
	-SO ₃	169.5	93.2		169.4	56.3	

3.2.2. N₂ Adsorption/Desorption Isotherms

The adsorption/desorption isotherms of N₂ at -196.15°C, obtained for all the catalysts were type IV according to the IUPAC classification, corresponding to mesoporous materials.

Table 2 shows the specific surfaces obtained for the synthesized solids. In general, it is observed that the acid treatment of MC practically does not alter the specific surface of the resulting MC-H solid (220 m² g⁻¹). However, the subsequent incorporation of TiO₂ onto the composite does clearly reduce the surface area of the solid obtained, regardless of the synthesis method or the amount of TiO₂ incorporated. In the most drastic case, SG1 (10%) TiO₂/MC-H catalyst, the surface area obtained was 147 m²·g⁻¹, which implies a 33% reduction in the starting MC-H. This could indicate the partial clogging of the porous structure with titania incorporation [26,44]

Table 4 includes the average pore diameter and pore volume data as well as the distribution between micropores and mesopores of the catalysts. The results indicate that acid treatment of MC led to an increase in the average pore diameter and pore volume (compare MC-H and MC). On the other hand, the incorporation of TiO₂ onto carbonaceous materials resulted in a decrease in the volume of mesopores and thus on total volume, in line with the above-commented decrease in surface area.

Table 4. Some textural properties of the different catalysts used in the present study.

Sample	Pore Diameter (nm)	V_{total} (mL g ⁻¹)	V_{micro} (mL g ⁻¹)	V_{meso} (mL g ⁻¹)	Micropores (%)	Mesopores (%)
SG1(10%)TiO ₂ /MC-H	13.2	0.44	0.01	0.43	2	98
SG1(25%)TiO ₂ /MC-H	11.0	0.46	0.02	0.44	4	96
SG1(40%)TiO ₂ /MC-H	23.5	0.35	0.02	0.33	6	94
SG1(40%)TiO ₂ /MC	16.7	0.36	0.02	0.34	5	95
SG2(40%)TiO ₂ /MC	14.6	0.65	0.01	0.64	2	98
PM(40%)TiO ₂ /MC	26.4	0.37	0.01	0.36	4	96
MC	14.2	0.79	0.03	0.76	3	97
MC-H	20.8	1.14	0.02	1.12	2	98

3.2.3. SEM Micrographs

Figure 1 shows the micrographs corresponding to one representative catalyst of each synthetic method. The images obtained with the secondary electron detector (SEM) show irregular particles with a rough surface in all the photocatalysts, regardless of the synthetic method. However, it is important to highlight that SG1(25%)TiO₂/MC-H (Figure 1.a) shows a greater surface homogeneity than SG2(40%)TiO₂/MC (Figure 1.b) and PM(40%)TiO₂/MC (Figure 1.c), probably due to the ultrasonic treatment used during the synthesis and the fact that the hydrolysis process of titanium isopropoxide took place under milder (anhydrous) conditions.

Furthermore, the micrographs obtained with backscattered electrons (BSE), sensitive to the chemical composition of the samples, show that the incorporation of TiO₂ on the carbonaceous material is much more homogeneous in the solid SG1(25%)TiO₂/MC-H (Figure 1.d) than in SG2(40%)TiO₂/MC (Figure 1.e) and, especially the PM(40%)TiO₂/MC (Figure 1.f), for which large TiO₂ particles (marked with a blue arrow) are clearly observed on the surface of the carbon particle. It must be remembered that in this latter synthetic method TiO₂ is incorporated already formed, by means of a physical mixture with the carbonaceous support. The SG2(40%)TiO₂/MC catalyst also exhibits large TiO₂ particles (arrow in Figure 1.e) probably as a result of the addition of water to the synthesis medium to favor hydrolysis of titanium isopropoxide, which surely led to the formation of TiO₂ particles independently of the carbonaceous support. The EDS (Ti, K α 1) mapping corroborates the previous observations, that is, a great surface homogeneity in SG1(25%)TiO₂/MC-H (Figure 1.g) and SG2(40%)TiO₂/MC (Figure 1.h), the latter with a higher content of Ti (higher

green intensity). The heterogeneity of the PM(40%)TiO₂/MC solid is also evident in Figure 1.i.

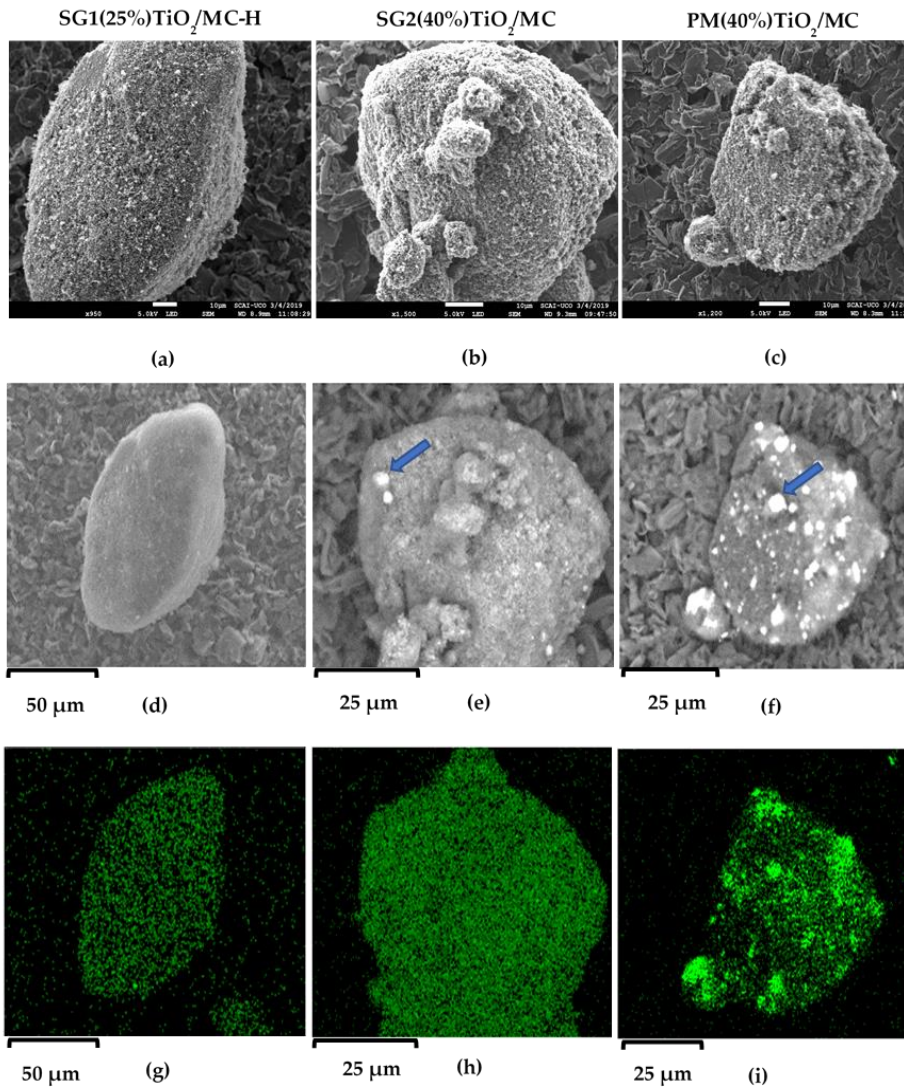


Figure 1. Secondary electron detector (SEM), backscattered electron (BSE), and Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) micrographs for three solids representative of each synthetic method: SG1(25%)TiO₂/MC-H, SG2(40%)TiO₂/MC, and PM(40%)TiO₂/MC. (a) 5 kV × 950; (b) 5 kV × 1500; (c) 5 kV × 1200; BSE (d–f); EDS mapping obtained for the Ti K α 1 signal (g–i).

3.2.4. X-Ray Diffraction

Figure 2 depicts the X-ray diffractograms of the different catalysts used in this work. The Evonik P25 titanium dioxide diffractogram exhibits the anatase and rutile diffraction bands corresponding to its composition (ca. 80% anatase and 20% rutile). Therefore, peaks at 2θ values of 25.33° , 37.84° , 48.09° , 54.00° , and 55.13° correspond to (101), (004), (200), (105), and (211) lattice planes in anatase, respectively (JCPDS card Nr. 21-1272), whereas those at 27.48° and 36.09° are respectively associated with (110) and (101) lattice planes in rutile (JCPDS Card Nr. 21-1276) [45,46]. As for the commercial mesoporous carbon (MC), the broad and relatively low-intensity reflections at 23° (002) and 43° (100) associated with the degree of graphitization of the carbon indicate the disordered nature of the carbonaceous material [47,48], which is not significantly affected by the acid treatment. Raman spectroscopy is a more sensitive technique that can provide additional information in this regard. The catalyst synthesized by the physical mixture PM(40%)TiO₂/MC also shows diffraction bands characteristic of anatase and, to a lesser extent, rutile, from the starting P25 TiO₂. The catalyst prepared by the water-induced hydrolysis of titanium isopropoxide—SG2(40%)TiO₂/MC—presents wide diffraction bands associated with the anatase phase of TiO₂. Finally, in the solids prepared by the SG1 method, with the hydrolysis of the titanium isopropoxide in an anhydrous medium and therefore a smoother process, no clear bands associated with TiO₂ are seen. This observation, like the previous ones, is in perfect agreement with the data obtained by SEM-BSE-EDX, which indicate that, by means of the SG1 method, TiO₂ is deposited as small particles (crystallites) distributed very homogeneously on the surface of the carbonaceous material. In the case of the SG2 method, while also leading to a homogeneous distribution of TiO₂ particles, forced hydrolysis of the titanium precursor led to larger TiO₂ particles of

SG2(40%)TiO₂/MC, as seen in SEM micrographs and incipiently in the catalyst X-ray diffractogram.

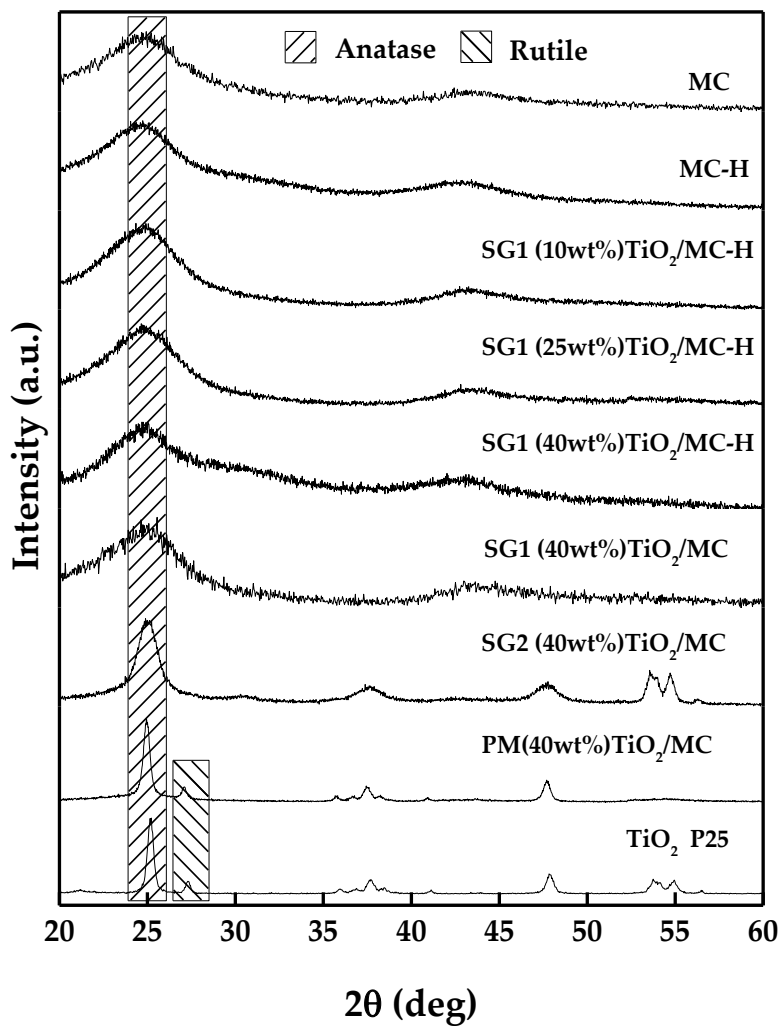


Figure 2. X-ray diffractograms of the different solids used in the present study.

3.2.5. Raman Spectroscopy

Raman spectroscopy is a much more sensitive technique than X-ray diffraction and is employed to determine the structures of solids, such as titanium oxide. Figure 3 represents the Raman spectra of the different synthesized photocatalysts, as well as the spectra of Evonik P25. For this last solid, signals corresponding to anatase (major phase) are observed, with the vibration modes E_g (147 and 640 cm^{-1}), B_{1g} (398 cm^{-1}), and $A_{1g} + B_{1g}$ (515 cm^{-1}), mainly, and rutile (minor phase), with the modes E_g (448 cm^{-1}) and A_{1g} (612 cm^{-1}) [49,50]. The results obtained by Raman spectroscopy for the TiO_2 -carbon composites showed, in all cases, that TiO_2 is mainly in the anatase phase (signals at 147 and 640 cm^{-1}), although, in agreement with the results obtained by XRD, the signals observed in the solids synthesized by the sol-gel procedures (SG1 and SG2) are weaker and wider, which is associated with TiO_2 nanoparticles having a small size and being homogeneously dispersed on the surface of the carbonaceous matrix. On the other hand, as expected due to the synthesis method, the PM(40%) TiO_2 /MC catalyst exhibits peaks corresponding to both anatase and rutile phases.

Raman spectroscopy has also been used in the last few decades to structurally characterize carbonaceous materials [51,52]. As can be seen in Figure 3, carbon-based solids exhibit two peaks centered at ca. 1595 and 1350 cm^{-1} , denoted as the G and D peak, respectively. The former is a characteristic scattering peak of graphite, whereas the latter is associated with lattice defects, the disordered arrangement, and the low symmetry carbon structure of graphite. Therefore, the relative intensity of both signals is related to the structure order. The higher the intensity ratio of the D band to the G band (ID/IG ratio), the higher the disorder in the structure [53,54]. The ID/IG ratios of the photocatalysts are between 0.79 and 1.05, which denotes a high degree of

disorder of the graphite sheet arrays. Moreover, it can be concluded that AC functionalization and TiO₂ deposition do not significantly affect that structure [51]. In any case, the highest degree of order seems to have been obtained for SG1(40%)TiO₂/MC-H.

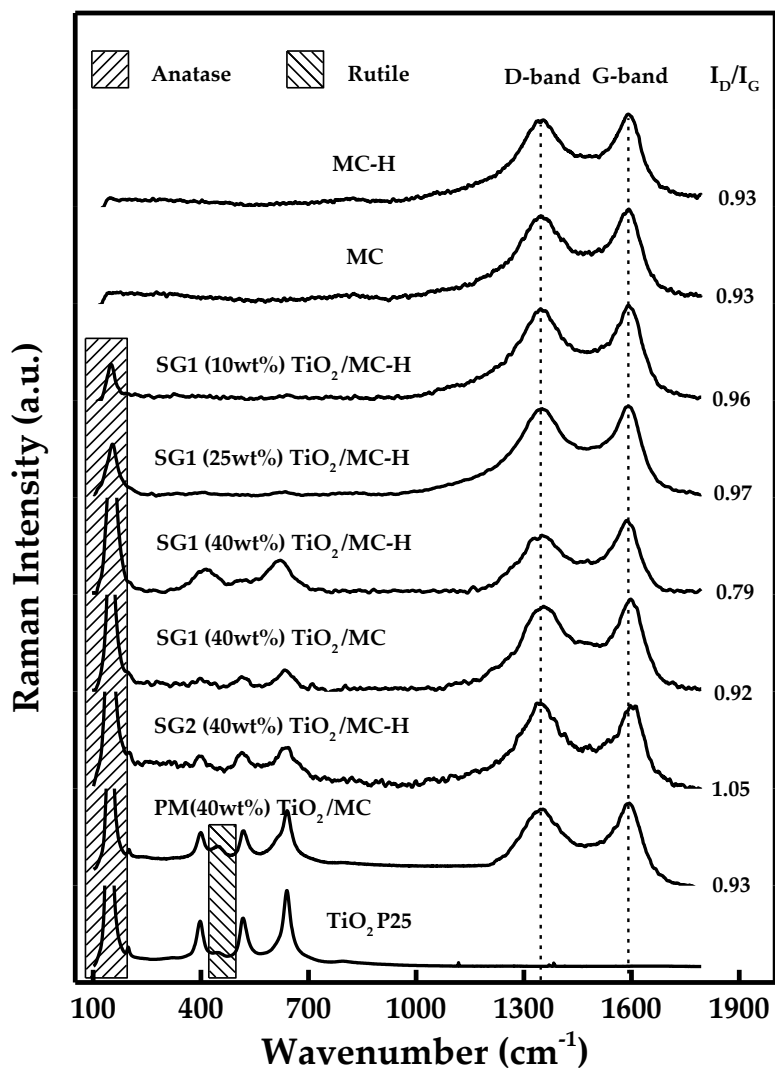


Figure 3. Raman spectra of some of the solids used in the present study.

3.2.6. FT-IR Spectroscopy

Figure 4 shows the DRIFT spectra of the AC and Evonik P25 solids, as well as those of the different synthesized binary catalysts. Regarding P25, the spectrum basically exhibits a wide signal above 3200 cm^{-1} (centered at 3454 cm^{-1}) and another at 1633 cm^{-1} , corresponding, respectively, to the stretching and bending modes of the OH groups [55]. A wide and very intense signal at $650\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ can also be observed, with maxima at 670 and 512 cm^{-1} associated with the Ti–O and Ti–O–Ti stretching vibrations, respectively [56,57]. The spectrum also shows bands centered at 2922 and 2855 cm^{-1} assigned to C–H stretching, probably due to organic residues. Similar results have been described in the literature for P25 samples [58]. As for the carbonaceous material MC, it has an OH bond stretching band above 3200 cm^{-1} (those of C–H stretching in alkanes are a bit below 3000 cm^{-1}), as well as signals at 1629 cm^{-1} (associated in the literature with OH bending and/or C=C stretching) [39,56] and $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ (C–O stretching) [59,60]. Regarding binary catalysts, they exhibit a profile more similar to that of MC, with OH stretching centered at $3430\text{--}3440\text{ cm}^{-1}$; C–H stretching bands at ca. 2960 and 2940 cm^{-1} ; OH bending and/or C=C stretching at ca. 1630 ; and several bands at $1100\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$, which are assigned in the literature to C–O stretching modes in different oxygenated groups (ca. alcohol, phenol, and carboxylic acids) [52,60]. Finally, in the $550\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ region, there are also several bands which could be due to both Ti–O vibrations and C–H aromatic bending [56,61].

In the case of MC-H series, FT-IR bands do not allow us to clearly distinguish possible bands of nitrogen (e.g., nitro groups at ca. $1330\text{--}1530$ or 1574 cm^{-1}) [62] or sulfur-containing species (e.g., sulfate groups at $1000\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$) [63] resulting from surface functionalization, probably due to their small content and overlap with some other bands. In any case, the above-mentioned XPS

results evidenced the presence of sulfur species in both MC and MC-H series, which were more oxygenated in the latter case.

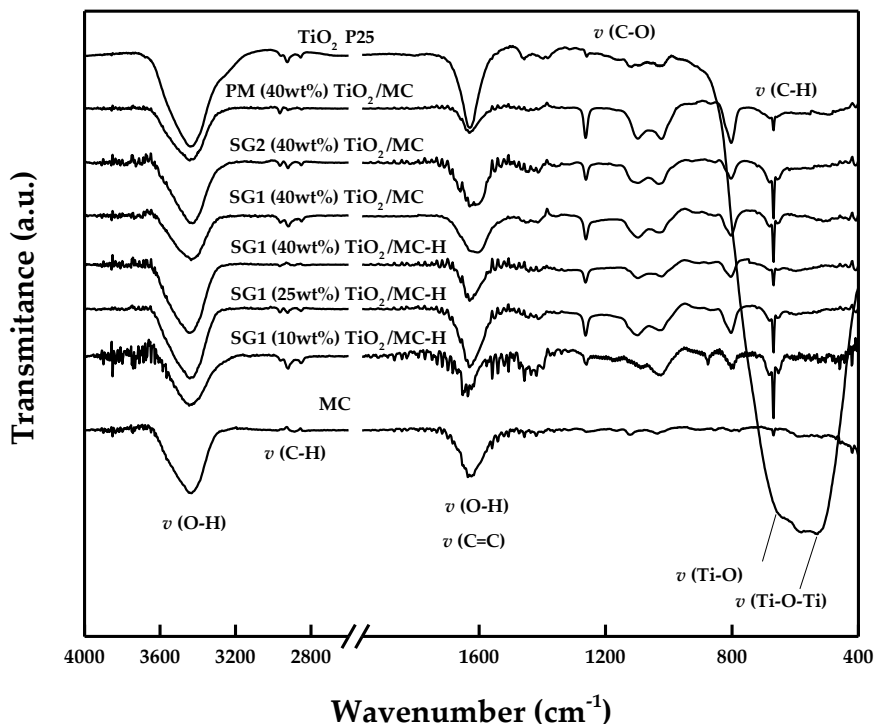


Figure 4. FT-IR spectra of the different catalyst in the 400–4000 cm^{-1} range.

3.2.7. UV-Vis Spectroscopy

Figure 5 represents the diffuse reflectance UV-Vis spectra of the synthesized photocatalysts, while Table 2 shows the band gap values (E_g) calculated by the Tauc method (Figure S1) [64,65]. The value obtained for P25 was 3.15 eV, thus only absorbing radiation at wavelengths below 400 nm. On the other hand, the E_g values obtained for the catalysts that include carbonaceous materials are in the 2.25–2.37 eV range and their spectra show continuous absorption throughout the recorded spectrum. This is consistent with the data reported for

other TiO₂-C composites [54], evidencing absorption in the visible spectrum. Finally, there is no clear relationship between the E_g values obtained and the synthesis method used (SG1, SG2, or PM).

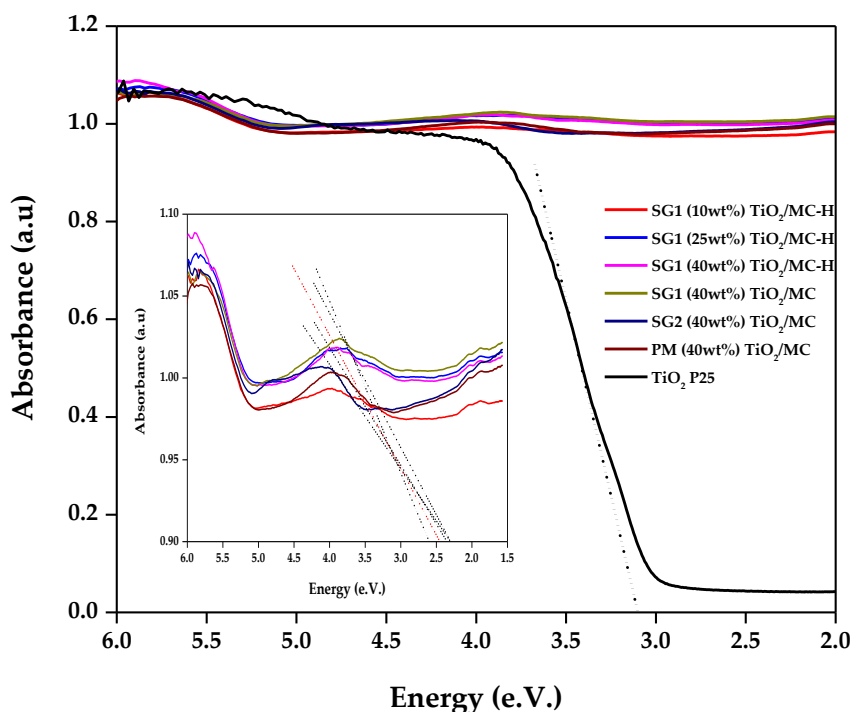
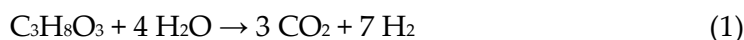


Figure 5. Diffuse reflectance UV-Vis spectra of the different catalysts used in the present study.

3.3. Glycerol Photoreforming

The overall reaction for glycerol photoreforming is



For a detailed mechanistic study, see [66].

All synthesized catalysts were tested in the H₂ production reaction by glycerol photoreforming in the aqueous phase. Figure 6 shows the accumulated H₂ production profiles obtained for each of the solids. The catalysts tested can

be classified into three groups, depending on the activity shown in the process. Therefore, a first group of small active catalysts is formed by the Evonik P25 catalyst, together with the solid PM(40%)TiO₂/MC obtained by the physical mixture of P25 and MC in suspension. However, it should be noted that the activity of this last catalyst is slightly higher than that of P25, bearing in mind that, when using the same weight of catalyst, the net amount of TiO₂ in this mixture is only 40% of the total. These are reasonable results that prove that the physical mixing procedure does not produce a substantial improvement in catalytic activity or that, in other words, more intimate contact between TiO₂ and activated carbon would be necessary for an improvement to be observed. In a second group of catalysts are the solids SG1(40%)TiO₂/MC-H, SG2(40%)TiO₂/MC, SG1(40%)TiO₂/MC, and SG1(10%)TiO₂/MC-H, with an activity clearly superior to that of the previous catalysts. In this group, there are solids synthesized by SG1 and SG2 methods and on MC and MC-H as supports. There are also catalysts that have an actual TiO₂ loading that ranges from just 6.6% in SG1(10%)TiO₂/MC-H to 43% in SG2(40%)TiO₂/MC. Finally, SG1(25%)TiO₂/MC-H is found as the most active catalyst, which generates three times more hydrogen than catalysts included in the second group of photocatalysts. It is a solid synthesized by the SG1 procedure, the differential features of which are the performance of hydrolysis of the titania precursor by refluxing at 80 °C and the absence of water in the synthesis medium. As previously mentioned, it is a catalyst that, despite having an actual TiO₂ loading of only 10% by weight, is optimally dispersed on the surface of the MC-H, as evidenced by the SEM-BSE-EDX images of Figure 1. In addition, this catalyst was tested in a reaction for more than 20 h, showing no signs of deactivation, increasing the amount of hydrogen generated in an almost linear manner (Figure S2).

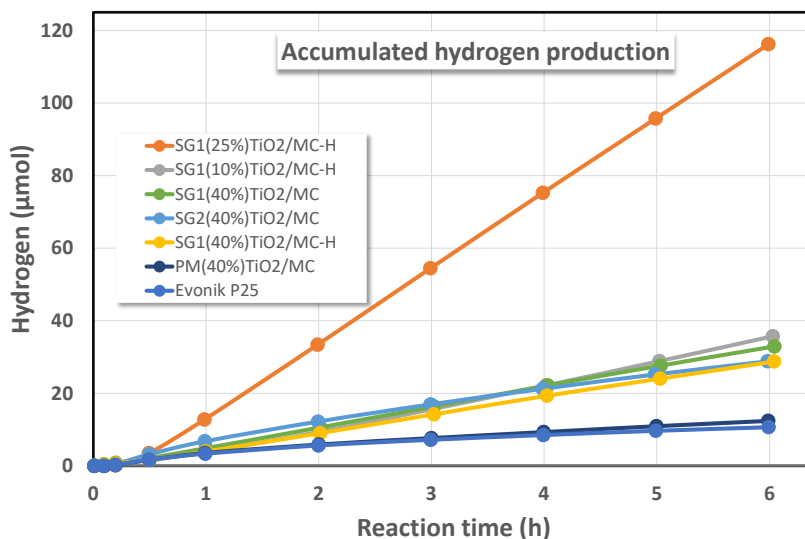


Figure 6. Accumulated hydrogen production from aqueous glycerol photoreforming for the synthesized TiO₂-MC binary composites.

The improvement observed for TiO₂-carbon composites compared to pure TiO₂ is usually attributed to an increase in the surface area and retardation of the electron-hole recombination [67].

As commented by Leary and Westwood [67], there are studies in the literature that compare TiO₂-carbon composite photocatalysts to a pure TiO₂ photocatalyst using the same overall mass (i.e., total mass of TiO₂-carbon composite photocatalyst = mass of pure TiO₂ photocatalyst, in the case of our Figure 6, 32.5 mg of catalyst). In contrast, some other authors prefer to compare the solids using the same mass of TiO₂. Following this latter approach, the activity of the solids is expressed in Figure 7 per gram of TiO₂. This figure shows how the most active catalysts are those that present a combination of the SG1 method and the use of functionalized mesoporous carbon (MC-H) as a support for TiO₂. This combination leads to an optimal dispersion of TiO₂ on the surface of the carbonaceous support and as a consequence, maximizes the absorption capacity of a light photon and the formation of the e⁻/h⁺ pair, whose charge

separation is favored by the presence of MC-H in intimate contact with TiO_2 . On the other hand, catalysts synthesized on unfunctionalized MC present an intermediate activity that can be associated with a lower hydrophilicity of the semiconductor [34,35,39]. Furthermore, the catalyst synthesized by SG1 is more active than the equivalent synthesized by the SG2 method, with a much more aggressive hydrolysis of titanium isopropoxide as a consequence of the addition of water during synthesis. This difference in reactivity between the SG1 and SG2 methods is therefore associated with the effect of the better TiO_2 dispersion achieved by SG1 as a consequence of the much slower hydrolysis of the titanium precursor.

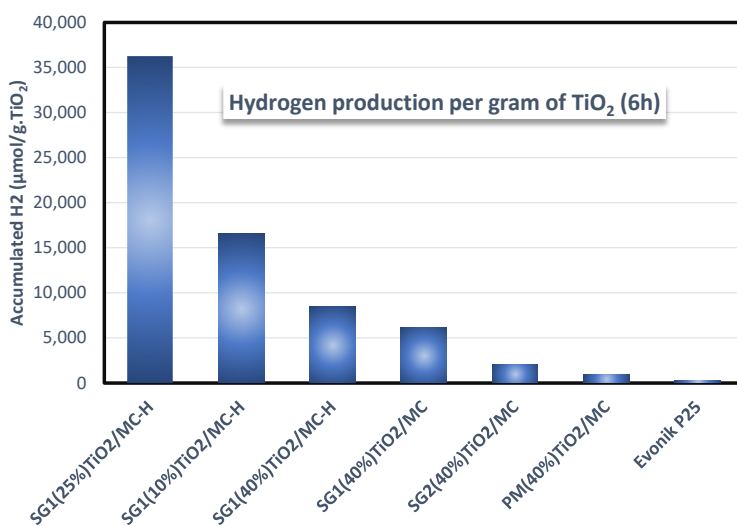


Figure 7. Accumulated hydrogen production after 6 h of reaction expressed as μmol of H_2 per gram of TiO_2 for all the photocatalysts used in this work.

Finally, the catalyst synthesized by physical mixing only slightly improves the production capacity of hydrogen per gram of TiO_2 of P25, as a consequence of a null dispersion of TiO_2 that is simply deposited on the MC and with less efficient contact between both components.

There are several examples in the literature of the use of TiO_2/C composites for the production of hydrogen [68,69,70,71]. However, it is difficult to compare

the results, since there are different factors to consider, such as the alcohol used as a sacrificial agent (typically MeOH) and its concentration, the TiO₂ content, the type and intensity of radiation used, etc. [72,73,74]. For this reason, it seems more convenient to compare the results obtained under each specific reaction condition, taking a standard catalyst, such as P25, as the reference [68]. In this sense, hydrogen production with the solid SG1(25%)TiO₂/MC-H is about 11 times greater than with P25, expressed per gram of catalyst and per hour. This improvement factor is higher than that found by Hakamizadeh *et al* [68]. Likewise, the low content of TiO₂ in our system (ca. 10% wt.) is noteworthy. Therefore, if hydrogen production is expressed per gram of TiO₂ and per hour, the improvement factor compared to P25 is 110 (Figure 7). If the physical mixture (PM(40%)TiO₂/MC) is taken as the reference, there is a 39-fold increase, which evidences the importance of an appropriate control of the synthetic method for photocatalytic activity.

4. Conclusions

Different TiO₂-carbon composites were synthesized in this study, starting from untreated or activated (acid-treated) mesoporous carbon. Titania was incorporated as a physical mixture (PM solid) or through the sol-gel process, using titanium isopropoxide as the Ti precursor (with or without the addition of water named SG2 and SG1 series, respectively). The activation of mesoporous carbon with HNO₃/H₂SO₄ resulted in an increase in the surface acidity (especially strong carboxylic groups) and mean pore diameter, whereas the BET surface area hardly changed. On the contrary, the subsequent incorporation of titania resulted in a decrease of the BET surface area, probably due to the partial clogging of mesopores by titania. Titania incorporation through the SG1 method seems to be limited by the active sites on the carbon surface, whereas the SG2 method ensures quantitative incorporation though less intimate carbon-titania contact. SEM, IR, and Raman techniques evidenced a very homogeneous distribution of small titania crystals on mesoporous carbon for SG1 solids, whereas bigger and more heterogeneously-distributed titania particles were obtained for SG2 and PM series. In all cases, the presence of carbon resulted in a shift of light absorption to the visible range (gap energies of 2.25–2.37 eV). The solids were tested for hydrogen production through glycerol photoreforming, with the highest hydrogen production values, expressed per gram of titania, being achieved with the solids obtained on activated mesoporous carbon and through the SG1 method. Therefore, the most active solid exhibited an activity more than 100 times higher than P25. All in all, these results evidence the important role of the titania incorporation method in TiO₂/C composites, with the development of highly-dispersed, homogeneously distributed titania particles being crucial.

Acknowledgments

The authors are thankful to the staff at the central service for analysis (SCAI) at the University of Córdoba and IUNAN for their kind technical assistance. Prof. V. Barron is also thanked for his help in UV-Vis analyses.

Funding

This research was funded by the Spanish MINECO (ref ENE2016-81013-R (AEI/FEDER, EU)) and MICIIN (Project ref. PID2019-104953RB-100), Andalusian Government (UCO-FEDER Project CATOLIVAL, ref. 1264113-R, 2018 call and Project ref. P18-RT-4822) and FEDER.

References

1. Dawood, F.; Anda, M.; Shafiullah, G.M. Hydrogen production for energy: An overview. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 3847–3869. <https://doi:10.1016/j.ijhydene.2019.12.059>.
2. International Energy Agency. *The Latest Trends in Energy and Emissions in 2018; Global Energy & CO₂ Status global-energy-CO₂-status-report-2019* (accessed on 20 August 2020).
3. Martins, F.; Felgueiras, C.; Smitkova, M.; Caetano, N. Analysis of fossil fuel energy consumption and environmental impacts in European countries. *Energies* **2019**, *12*, 964. <https://doi.org/10.3390/en12060964>.
4. Chapman, A.; Itaoka, K.; Farabi-Asl, H.; Fujii, Y.; Nakahara, M. Societal penetration of hydrogen into the future energy system: Impacts of policy, technology and carbon targets. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 3883–3898, <https://doi:10.1016/j.ijhydene.2019.12.112>.
5. Chandrasekhar, K.; Lee, Y.J.; Lee, D.W. Biohydrogen production: Strategies to improve process efficiency through microbial routes. *Int. J. Mol. Sci.* **2015**, *16*, 8266–8293, doi:10.3390/ijms16048266.
6. Muradov, N.Z.; Veziroğlu, T.N. From hydrocarbon to hydrogen-carbon to hydrogen economy. *Int. J. Hydrogen Energy* **2005**, *30*, 225–237, <https://doi:10.1016/j.ijhydene.2004.03.033>.
7. Bowker, M. Photocatalytic hydrogen production and oxygenate photoreforming. *Catal. Letters* **2012**, *142*, 923–929. <https://doi.org/10.1007/s10562-012-0875-4>.
8. Bahruji, H.; Bowker, M.; Davies, P.R.; Pedrono, F. New insights into the mechanism of photocatalytic reforming on Pd/TiO₂. *Appl. Catal. B Environ.* **2011**, *107*, 205–209. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.07.015>.
9. López-Tenllado, F.J.; Hidalgo-Carrillo, J.; Montes, V.; Marinas, A.; Urbano, F.J.; Marinas, J.M.; Ilieva, L.; Tabakova, T.; Reid, F. A comparative study of hydrogen photocatalytic production from glycerol and propan-2-ol on M/TiO₂ systems (M= Au, Pt, Pd). *Catal. Today* **2017**, *280*, 58–64. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.05.009>.
10. Carp, O.; Huisman, C.L.; Reller, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog. solid state Chem.* **2004**, *32*, 33–177. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001>.
11. Tahir, M.; Amin, N.S. Indium-doped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic CO₂ reduction with H₂O vapors to CH₄. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *162*, 98–109. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.06.037>.
12. Sharma, A.; Liu, N.; Ma, Q.; Zheng, H.; Kawazoe, N.; Chen, G.; Yang, Y. PEG assisted P/Ag/Ag₂O/Ag₃PO₄/TiO₂ photocatalyst with enhanced elimination of emerging organic pollutants in salinity condition under solar light illumination. *Chem. Eng. J.* **2020**, *385*, 123765. <https://doi:10.1016/j.cej.2019.123765>.

13. Malengreaux, C.M.; Pirard, S.L.; Léonard, G.; Mahy, J.G.; Herlitschke, M.; Klobes, B.; Hermann, R.; Heinrichs, B.; Bartlett, J.R. Study of the photocatalytic activity of Fe³⁺, Cr³⁺, La³⁺ and Eu³⁺ single-doped and co-doped TiO₂ catalysts produced by aqueous sol-gel processing. *J. Alloys Compd.* **2017**, *691*, 726–738, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.211>.
14. Hsieh, C.-T.; Fan, W.-S.; Chen, W.-Y.; Lin, J.-Y. Adsorption and visible-light-derived photocatalytic kinetics of organic dye on Co-doped titania nanotubes prepared by hydrothermal synthesis. *Sep. Purif. Technol.* **2009**, *67*, 312–318. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.03.041>.
15. Abdullah, H.; Khan, M.M.R.; Ong, H.R.; Yaakob, Z. Modified TiO₂ photocatalyst for CO₂ photocatalytic reduction: An overview. *J. CO₂ Util.* **2017**, *22*, 15–32. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.08.004>.
16. Szkoda, M.; Siuzdak, K.; Lisowska-Oleksiak, A. Non-metal doped TiO₂ nanotube arrays for high efficiency photocatalytic decomposition of organic species in water. *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **2016**, *84*, 141–145, <https://doi.org/10.1016/j.physe.2016.06.004>.
17. Lin, H.Y.; Shih, C.Y. Efficient one-pot microwave-assisted hydrothermal synthesis of M (M = Cr, Ni, Cu, Nb) and nitrogen co-doped TiO₂ for hydrogen production by photocatalytic water splitting. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2015**, *411*, 128–137. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.10.026>.
18. Gaikwad, P.N.; Hankare, P.P.; Wandre, T.M.; Garadkar, K.M.; Sasikala, R. Photocatalytic performance of magnetically separable Fe, N co-doped TiO₂-cobalt ferrite nanocomposite. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **2016**, *205*, 40–45. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2015.12.006>.
19. Liu, D.N.; He, G.H.; Zhu, L.; Zhou, W.Y.; Xu, Y.H. Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles by coupling Sb₂O₃. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258*, 8055–8060. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.04.171>.
20. Mohini, R.; Lakshminarasimhan, N. Coupled semiconductor nanocomposite g-C₃N₄/TiO₂ with enhanced visible light photocatalytic activity. *Mater. Res. Bull.* **2016**, *76*, 370–375, [doi:10.1016/j.materresbull.2015.12.034](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.12.034).
21. Chekem, C.T.; Richardson, Y.; Drobek, M.; Plantard, G.; Blin, J.; Goetz, V. Effective coupling of phenol adsorption and photodegradation at the surface of micro- and mesoporous TiO₂-activated carbon materials. *React. Kinet. Mech. Catal.* **2017**, *122*, 1297–1321. <https://doi.org/10.1007/s11144-017-1265-0>.
22. Briche, S.; Derqaoui, M.; Belaiche, M.; El Mouchtari, E.M.; Wong-Wah-Chung, P.; Rafqah, S. Nanocomposite material from TiO₂ and activated carbon for the removal of pharmaceutical product sulfamethazine by combined adsorption/photocatalysis in aqueous media. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2020**. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08939-2>.
23. Baruah, M.; Supong, A.; Bhomick, P.C.; Karmaker, R.; Pongener, C.; Sinha, D. Batch sorption-photodegradation of Alizarin Red S using synthesized TiO₂/activated carbon nanocomposite: an experimental study and computer modelling. *Nanotechnol. Environ. Eng.* **2020**, *5*, 1–13. <https://doi.org/10.1007/s41204-020-00071-3>.

24. El Mouchtari, E.M.; Daou, C.; Rafqah, S.; Najjar, F.; Anane, H.; Piram, A.; Hamade, A.; Briche, S.; Wong-Wah-Chung, P. TiO₂ and activated carbon of *Argania Spinosa* tree nutshells composites for the adsorption photocatalysis removal of pharmaceuticals from aqueous solution. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2020**, *388*. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112183>.
25. Djellabi, R.; Yang, B.; Wang, Y.; Cui, X.; Zhao, X. Carbonaceous biomass-titania composites with Ti–O–C bonding bridge for efficient photocatalytic reduction of Cr(VI) under narrow visible light. *Chem. Eng. J.* **2019**, *366*, 172–180. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.035>.
26. Martins, A.C.; Cazetta, A.L.; Pezoti, O.; Souza, J.R.B.; Zhang, T.; Pilau, E.J.; Asefa, T.; Almeida, V.C. Sol-gel synthesis of new TiO₂/activated carbon photocatalyst and its application for degradation of tetracycline. *Ceram. Int.* **2017**, *43*, 4411–4418. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.088>.
27. Araña, J.; Doña-Rodríguez, J.M.; Tello Rendón, E.; Garriga I Cabo, C.; González-Díaz, O.; Herrera-Melián, J.A.; Pérez-Peña, J.; Colón, G.; Navío, J.A. TiO₂ activation by using activated carbon as a support: Part I. Surface characterisation and decantability study. *Appl. Catal. B Environ.* **2003**, *44*, 161–172. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(03\)00107-3](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00107-3).
28. Matos, J.; Fierro, V.; Montaña, R.; Rivero, E.; De Yuso, A.M.; Zhao, W.; Celzard, A. High surface area microporous carbons as photoreactors for the catalytic photodegradation of methylene blue under UV-vis irradiation. *Appl. Catal. A Gen.* **2016**, *517*, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.02.031>.
29. Ocampo-Pérez, R.; Sánchez-Polo, M.; Rivera-Utrilla, J.; Leyva-Ramos, R. Enhancement of the catalytic activity of TiO₂ by using activated carbon in the photocatalytic degradation of cytarabine. *Appl. Catal. B Environ.* **2011**, *104*, 177–184. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.02.015>.
30. Boehm, H.P. Chemical Identification of Surface Groups. *Adv. Catal.* **1966**, *16*, 179–274. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60354-5](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60354-5).
31. Oickle, A.M.; Goertzen, S.L.; Hopper, K.R.; Abdalla, Y.O.; Andreas, H.A. Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant. *Carbon N. Y.* **2010**, *48*, 3313–3322. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.05.004>.
32. Barton, S.S.; Evans, M.J.B.; Halliop, E.; MacDonald, J.A.F. Acidic and basic sites on the surface of porous carbon. *Carbon N. Y.* **1997**, *35*, 1361–1366. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00080-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00080-8).
33. Menéndez, J.A.; Illán-Gómez, M.J.; y León, C.A.L.; Radovic, L.R. On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons. *Carbon N. Y.* **1995**, *33*, 1655–1657. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)96817-R](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)96817-R).
34. Moreno-Castilla, C.; Ferro-García, M.A.; Joly, J.P.; Bautista-Toledo, I.; Carrasco-Marín, F.; Rivera-Utrilla, J. Activated carbon surface modifications by nitric acid, Treatments A-firing). *Langmuir* **1995**, *11*, 4386–4392. <https://doi.org/10.1021/la00011a035>.

35. Pak, S.H.; Jeon, M.J.; Jeon, Y.W. Study of sulfuric acid treatment of activated carbon used to enhance mixed VOC removal. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2016**, *113*, 195–200. <https://doi:10.1016/j.ibiod.2016.04.019>.
36. Van Pelt, A.H.; Simakova, O.A.; Schimming, S.M.; Ewbank, J.L.; Foo, G.S.; Pidko, E.A.; Hensen, E.J.M.; Sievers, C. Stability of functionalized activated carbon in hot liquid water. *Carbon N. Y.* **2014**, *77*, 143–154. <https://doi:10.1016/j.carbon.2014.05.015>.
37. Saleh, T.A. The influence of treatment temperature on the acidity of MWCNT oxidized by HNO₃ or a mixture of HNO₃/H₂SO₄. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 7746–7751. <https://doi:10.1016/j.apsusc.2011.04.020>.
38. Chiang, Y.C.; Lin, W.H.; Chang, Y.C. The influence of treatment duration on multi-walled carbon nanotubes functionalized by H₂SO₄/HNO₃ oxidation. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 2401–2410. <https://doi:10.1016/j.apsusc.2010.09.110>.
39. Asasian Kolar, N.; Sharifian, S.; Kaghazchi, T. Investigation of sulfuric acid-treated activated carbon properties. *Turkish J. Chem.* **2019**, *43*, 663–675. <https://doi:10.3906/kim-1810-63>.
40. Oliveira, C.; Galindo, R.E.; Palacio, C.; Calderon V, S.; Almeida, B.G.; Henriques, M.; Espinosa, A.; Carvalho, S. Surface characterization of Ti-Si-C-ON coatings for orthopedic devices: XPS and Raman spectroscopy. *Solid State Sci.* **2011**, *13*, 95–100. <https://doi:10.1016/j.solidstatesciences.2010.10.015>.
41. Shanthi, P.M.; Hanumantha, P.J.; Ramalinga, K.; Gattu, B.; Datta, M.K.; Kumta, P.N. Sulfonic Acid Based Complex Framework Materials (CFM): Nanostructured Polysulfide Immobilization Systems for Rechargeable Lithium–Sulfur Battery. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166*, A1827–A1835. <https://doi:10.1149/2.0251910jes>.
42. Paquin, F.; Rivnay, J.; Salleo, A.; Stingelin, N.; Silva, C. Multi-phase semicrystalline microstructures drive exciton dissociation in neat plastic semiconductors. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 10715–10722. <https://doi:10.1039/b000000x>.
43. Chulliyote, R.; Harendrakrishnakumar, H.; Raja, M.; Gladis, J.M.; Stephan, A.M. Sulfur-Immobilized Nitrogen and Oxygen Co-Doped Hierarchically Porous Biomass Carbon for Lithium-Sulfur Batteries: Influence of Sulfur Content and Distribution on Its Performance. *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 10484–10495. <https://doi:10.1002/slct.201702061>.
44. Coromelci-Pastravanu, C.; Ignat, M.; Popovici, E.; Harabagiu, V. TiO₂-coated mesoporous carbon: Conventional vs. microwave-annealing process. *J. Hazard. Mater.* **2014**, *278*, 382–390. <https://doi:10.1016/j.jhazmat.2014.06.036>.
45. Loryuenyong, V.; Jarunsak, N.; Chuangchai, T.; Buasri, A. The photocatalytic reduction of hexavalent chromium by controllable mesoporous anatase TiO₂ nanoparticles. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2014**, *2014*. <https://doi:10.1155/2014/348427>.
46. Hidalgo-Carrillo, J.; Martín-Gómez, J.; Herrera-Beurnio, M.C.; Estévez, R.C.; Urbano, F.J.; Marinas, A. Olive leaves as biotemplates for enhanced solar-light harvesting by a titania-based solid. *Nanomaterials* **2020**, *10*. <https://doi:10.3390/nano10061057>.

47. Patel, M.N.; Wang, X.; Wilson, B.; Ferrer, D.A.; Dai, S.; Stevenson, K.J.; Johnston, K.P. Hybrid MnO₂-disordered mesoporous carbon nanocomposites: Synthesis and characterization as electrochemical pseudocapacitor electrodes. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 390–398. <https://doi.org/10.1039/B915370E>.
48. Penki, T.R.; Shanmugasundaram, D.; Kishore, B.; Munichandraiah, N. High rate capability of coconut kernel derived carbon as an anode material for lithium-ion batteries. *Adv. Mater. Lett.* **2014**, *5*, 184–190. <https://doi.org/10.5185/amlett.2013.8530>.
49. Balachandran, U.; Eror, N.G. Raman spectra of titanium dioxide. *J. Solid State Chem.* **1982**, *42*, 276–282. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(82\)90006-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(82)90006-8).
50. Colmenares, J.C.; Aramendía, M.A.; Marinas, A.; Marinas, J.M.; Urbano, F.J. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of different metal-doped titania systems. *Appl. Catal. A Gen.* **2006**, *306*, 120–127. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.03.046>.
51. Schuepfer, D.B.; Badaczewski, F.; Guerra-Castro, J.M.; Hofmann, D.M.; Heiliger, C.; Smarsly, B.; Klar, P.J. Assessing the structural properties of graphitic and non-graphitic carbons by Raman spectroscopy. *Carbon N. Y.* **2020**, *161*, 359–372. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.12.094>.
52. María Ospina, V.; Buitrago-Sierra, R.; Patricia López, D. HDO of guaiacol over NiMo catalyst supported on activated carbon derived from castor de-oiled cake. *Ing. e Investig.* **2015**, *35*, 49–55. <https://doi.org/10.15446/ing.investig.v35n2.49838>.
53. Liu, Y.; Liu, X.; Dong, W.; Zhang, L.; Kong, Q.; Wang, W. Efficient adsorption of sulfamethazine onto modified activated carbon: A plausible adsorption mechanism. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-12805-6>.
54. Lisowski, P.; Colmenares, J.C.; Mašek, O.; Lisowski, W.; Lisovytskiy, D.; Kamińska, A.; Łomot, D. Dual functionality of TiO₂/Biochar hybrid materials: photocatalytic phenol degradation in the liquid phase and selective oxidation of methanol in the gas phase. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 6274–6287, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01251>.
55. Li, J.; Liu, T.; Sui, G.; Zhen, D. Photocatalytic performance of a Nd-SiO₂-TiO₂ nanocomposite for degradation of Rhodamine B dye wastewater. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2015**, *15*, 1408–1415. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9611>.
56. Silva, C.G.; Sampaio, M.J.; Marques, R.R.N.; Ferreira, L.A.; Tavares, P.B.; Silva, A.M.T.; Faria, J.L. Photocatalytic production of hydrogen from methanol and saccharides using carbon nanotube-TiO₂ catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *178*, 82–90. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.032>.
57. Yu, D.; Bo, B.; He, Y. Fabrication of TiO₂@Yeast-Carbon Hybrid Composites with the Raspberry-Like Structure and Their synergistic adsorption-photocatalysis performance. *J. Nanomater.* **2013**, *2013* <https://doi.org/10.1155/2013/851417>.
58. Litke, A.; Su, Y.; Tranca, I.; Weber, T.; Hensen, E.J.M.; Hofmann, J.P. Role of adsorbed water on charge carrier dynamics in photoexcited TiO₂. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 7514–7524. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00472>.

59. Anisuzzaman, S.M.; Joseph, C.G.; Taufiq-Yap, Y.H.; Krishnaiah, D.; Tay, V. V. Modification of commercial activated carbon for the removal of 2,4-dichlorophenol from simulated wastewater. *J. King Saud Univ. - Sci.* **2015**, *27*, 318–330. <https://doi:10.1016/j.jksus.2015.01.002>.
60. Siipola, V.; Tamminen, T.; Lahti, R.; Romar, H. Effects of Biomass Type, Carbonization Process, and Activated Carbons. *BioResources* **2018**, *13*, 5976–6002.
61. ElShafei, G.M.S.; ElSherbiny, I.M.A.; Darwish, A.S.; Philip, C.A. Artichoke as a non-conventional precursor for activated carbon: Role of the activation process. *J. Taibah Univ. Sci.* **2017**, *11*, 677–688. <https://doi:10.1016/j.jtusci.2016.04.006>.
62. Shafeeyan, M.S.; Daud, W.M.A.W.; Houshmand, A.; Shamiri, A. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2010**, *89*, 143–151, doi:10.1016/j.jaap.2010.07.006.
63. Murcia, J.J.; Cely, Á.C.; Rojas, H.A.; Hidalgo, M.C.; Navío, J.A. Fluorinated and platinized titania as effective materials in the photocatalytic treatment of dyestuffs and stained wastewater coming from handicrafts factories. *Catalysts* **2019**, *9*, 179. <https://doi:10.3390/catal9020179>.
64. Peñas-Garzón, M.; Gómez-Avilés, A.; Bedia, J.; Rodriguez, J.J.; Belver, C. Effect of activating agent on the properties of TiO₂/activated carbon heterostructures for solar photocatalytic degradation of acetaminophen. *Materials (Basel)*. **2019**, *12*, 378. <https://doi:10.3390/ma12030378>.
65. Gesesse, G.D.; Gomis-Berenguer, A.; Barthe, M.F.; Ania, C.O. On the analysis of diffuse reflectance measurements to estimate the optical properties of amorphous porous carbons and semiconductor/carbon catalysts. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2020**, *398*, 112622. <https://doi:10.1016/j.jphotochem.2020.112622>.
66. Sanwald, K.E.; Berto, T.F.; Eisenreich, W.; Gutiérrez, O.Y.; Lercher, J.A. Catalytic routes and oxidation mechanisms in photoreforming of polyols. *J. Catal.* **2016**, *344*, 806–816. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.08.009>.
67. Leary, R.; Westwood, A. Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis. *Carbon N. Y.* **2011**, *49*, 741–772. <https://doi:10.1016/j.carbon.2010.10.010>.
68. Hakamizadeh, M.; Afshar, S.; Tadjarodi, A.; Khajavian, R.; Fadaie, M.R.; Bozorgi, B. Improving hydrogen production via water splitting over Pt/TiO₂/activated carbon nanocomposite. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 7262–7269. <https://doi:10.1016/j.ijhydene.2014.03.048>.
69. Yi, H.; Peng, T.; Ke, D.; Ke, D.; Zan, L.; Yan, C. Photocatalytic H₂ production from methanol aqueous solution over titania nanoparticles with mesostructures. *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 672–678. <https://doi:10.1016/j.ijhydene.2007.10.034>.
70. Lakshminarasimhan, N.; Bae, E.; Choi, W. Enhanced photocatalytic production of H₂ on mesoporous TiO₂ prepared by template-free method: Role of interparticle charge transfer. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 15244–15250. <https://doi:10.1021/jp0752724>.

71. Jitputti, J.; Pavasupree, S.; Suzuki, Y.; Yoshikawa, S. Synthesis and photocatalytic activity for water-splitting reaction of nanocrystalline mesoporous titania prepared by hydrothermal method. *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 1743–1749. <https://doi:10.1016/j.jssc.2007.03.018>.
72. Chen, W.T.; Dong, Y.; Yadav, P.; Aughterson, R.D.; Sun-Waterhouse, D.; Waterhouse, G.I.N. Effect of alcohol sacrificial agent on the performance of Cu/TiO₂ photocatalysts for UV-driven hydrogen production. *Appl. Catal. A Gen.* **2020**, *602*, 117703. <https://doi:10.1016/j.apcata.2020.117703>.
73. Rossetti, I. Hydrogen Production by Photoreforming of Renewable Substrates. *ISRN Chem. Eng.* **2012**, *2012*, 1–21. <https://doi:10.5402/2012/964936>.
74. Varas-Concha, F.; Guzmán, D.; Isaacs, M.; Sáez-Navarrete, C. Operational Conditions Affecting Hydrogen Production by the Photoreforming of Organic Compounds using Titania Nanoparticles with Gold. *Energy Technol.* **2018**, *6*, 416–431. <https://doi:10.1002/ente.201700546>.

Supplementary Materials

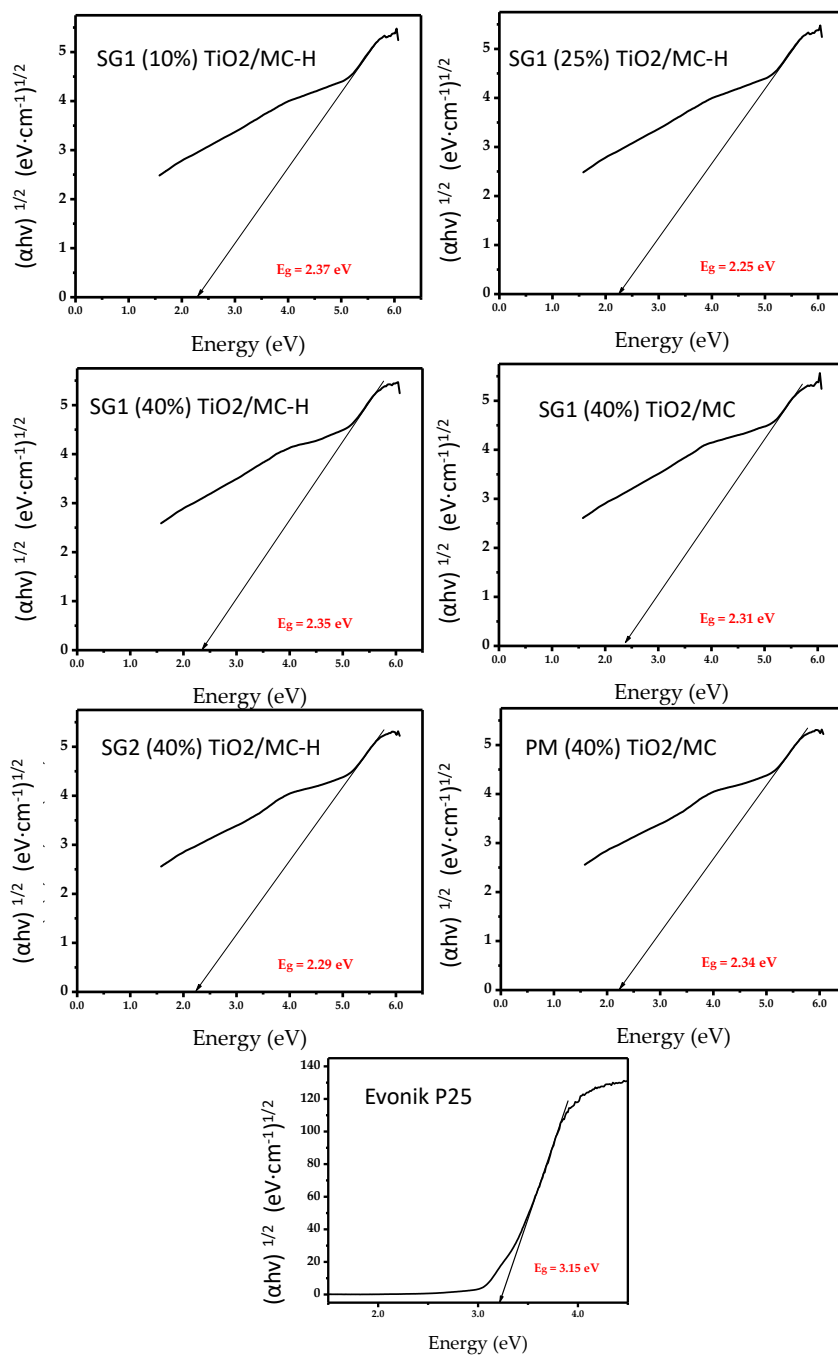


Figure S1. Tauc Plot for the calculation of the band gap energies of the different TiO_2 -containing catalysts.

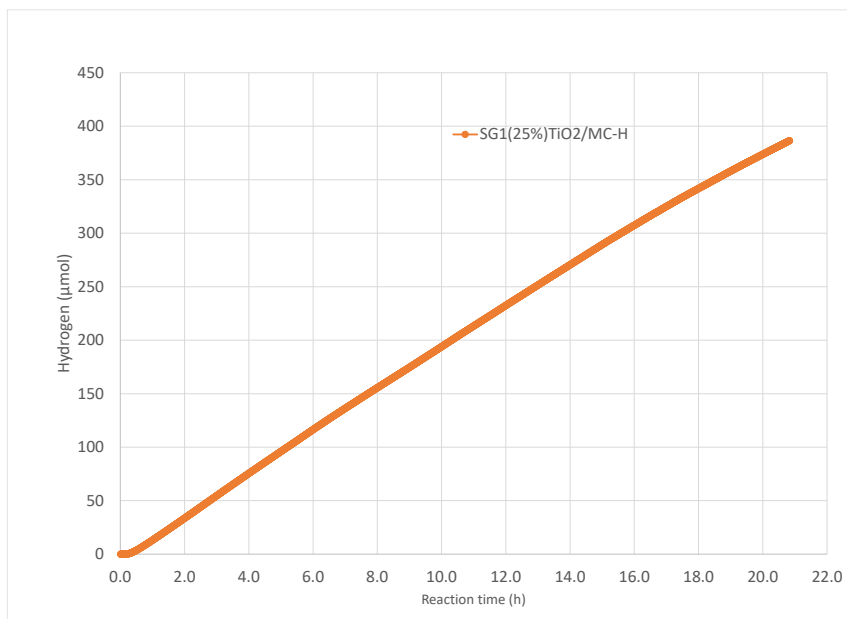


Figure S2. Accumulated hydrogen production on the most active system, SG1(25%)TiO₂/MC-H, during over 20 h.



Capítulo IV

Resultados y Discusión (Paper II)

Capítulo IV. Results and Discussion:

Pt preferential incorporation onto TiO₂ in TiO₂-Carbon composites for hydrogen production from glycerol photoreforming

Abstract	144
Keywords	144
1. Introduction	145
2. Materials and Methods	147
2.1 Materials.....	147
2.2 Synthesis of the photocatalysts.....	147
2.2.1 Synthesis of the TiO ₂ /MCH composite	147
2.2.2. Photochemical Pt incorporation.....	147
2.3. Catalysts characterization.....	148
2.4. Glycerol Photoreforming Experiments.....	150
3. Results and Discussion	150
3.1. Catalyst Characterization	150
3.2.1. Chemical Composition.....	150
3.2.2. N ₂ Adsorption/Desorption Isotherms.....	152
3.2.3. Electron Microscopy Studies	152
3.2.3. X-ray Diffraction	154
3.2.4. Raman Spectroscopy	155

3.2.5. FT-IR Spectroscopy	156
3.2.6. UV-Vis Spectroscopy	157
3.2.7. Zeta Potential Studies (ζ).....	157
3.2. Glycerol Photoreforming	158
4. Conclusions.....	165
Acknowledgments.....	166
References	167
Supplementary Materials.....	170

PAPER 2

Pt preferential incorporation onto TiO₂ in TiO₂-Carbon composites for hydrogen production from glycerol photoreforming

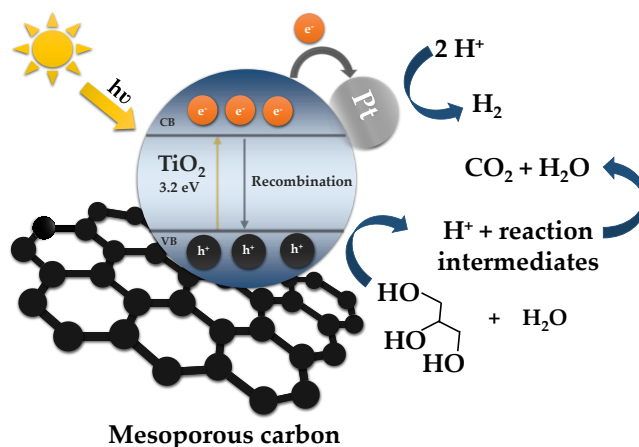
Juan Carlos Escamilla-Mejía, Jesús Hidalgo-Carrillo*, Juan Martín-Gómez, Francisco J. López-Tenllado, Rafael C. Estévez-Toledano, Alberto Marinas and Francisco J. Urbano*

Departamento de Química Orgánica, Instituto Químico para la Energía y el Medioambiente (IQUEMA), Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, E-14071 Córdoba, España.

* Corresponding authors.

E-mail address: jesus.hidalgo@uco.es (J.H.-C.); FJ.Urbano@uco.es (F.J.U.)

Tel.: +34-957-218-638 (F.J.U.)



Published in *Catalysis Today* 413 (2022), 113943

Abstract

Platinum was incorporated onto titania-mesoporous carbon composite and tested for glycerol photoreforming. The relative high surface area of the mesoporous carbon favored the good dispersion of anatase titania during sol-gel process, whereas photodeposition led to preferential incorporation of platinum onto titania. Dispersion of titania (ca. 18.4 wt%) on mesoporous carbon and subsequent photodeposition of platinum (ca. 1.3 wt%) led to the Pt/TiO₂-MCH catalyst that exhibited a hydrogen production, expressed per gram of titania, three times higher than Pt/TiO₂ (863 mmol /gTiO₂ and 274 mmol/gTiO₂, respectively, after 12 h). Reutilisation studies showed that there is a progressive loss in activity accompanied by an increase in H₂/CO₂ ratio. This suggests that reaction intermediates adsorbed on titania hinder light absorption and thus promotion of electrons from its conduction to the valence band (and then to platinum) which leads to a decrease in both glycerol oxidation and hydrogen production. Reduction in CO₂ production is greater than that on H₂, thus accounting for the observed increase in H₂/CO₂ ratio with reuses. A study starting from different glycerol in water concentrations (in the 0.01–10% v/v range) showed that hydrogen production rate increases with concentration up to 1% v/v, higher values mainly resulting in an increase in H₂/CO₂ ratio.

Keywords

Glycerol photoreforming, Hydrogen production, Pt/TiO₂-carbon, Photodeposition; Deactivation;

1. Introduction

Hydrogen is an energy vector whose combustion only generates water. Its production from renewables would result in a reduction of CO₂ emissions generated by anthropogenic activities that are related to global warming and the greenhouse effect. In this sense, the photocatalytic reforming of biomass-derived oxygenated organic compounds has been presented as an attractive alternative for the production of biohydrogen [1]. Titanium dioxide is the main photocatalyst of choice due to its high stability and low cost [2]. The combination or doping of TiO₂ with noble (e.g. Pt, Au)[3], non-noble (e.g. Cu, Ni) [4,5] metals or non-metal elements (B, C, N, S)[6,7], just to cite a few examples, have improved some important characteristics of this semiconductor leading to (a) the extent of the light absorption range to the visible region and/or (b) the retard of the recombination of electron-hole pairs. Thus, the formation of composites of titania with carbonaceous materials can result in i) an increase in the active surface of the semiconductor, ii) an important photosensitizing effect that decreases the value of the band gap of the semiconductor and ii) the reduction of the recombination of charges [8].

In a previous work, the synthesis of binary systems based on titania and mesoporous carbon was optimized for hydrogen production through photoreforming of aqueous glycerol solutions [9]. The results obtained evidenced the need for a surface functionalization of mesoporous carbon in conjunction with a TiO₂ incorporation procedure that leads to small homogeneously-distributed anatase crystals on mesoporous carbon. The synthesized solid that showed the best performance in hydrogen production was called SG1(25%)TiO₂/MCH, consisting of a solid based on functionalized mesoporous carbon (MCH) with 25% wt nominal content in TiO₂, incorporated by means of a sol-gel method from titanium isopropoxide, in the absence of

water. Hydrogen production through glycerol photoreforming (expressed as mmol H₂ per gram of titania) was higher than that achieved with Evonik P25 usually taken as a reference. However, the hydrogen production level of this SG1(25%)/MCH composite is still far from the levels observed for catalysts with metals incorporated as co-catalysts (M/ type photocatalysts). The present work explores the platinum selective incorporation on the phase within the –MCH composite, in order to obtain a solid with highly improved catalytic performance for hydrogen production through glycerol photoreforming. photoreforming.

2. Materials and Methods

2.1 Materials

TiO₂ (Evonik, Essen, Germany, P25), titanium (IV) isopropoxide (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA, 97%), Platinum(IV) chloride solution (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA, 8 wt. % in H₂O), glycerol (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA, 99%), 2-propanol (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA, >99.8%), Methanol (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA, 99.9%), mesoporous carbon (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA, <500 nm particle size (DLS) >99.95% trace metals basis), HNO₃ (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA, >65%), H₂SO₄ (Panreac, Castellar del Vallès, BCN, Spain, 95–98%), AgNO₃ (Panreac, Castellar del Vallès, BCN, Spain, 99%), and deionized water (resistivity ≥18 MΩ cm, MilliQ Millipore, Billerica, MA, USA) were used in this study.

2.2 Synthesis of the photocatalysts

2.2.1 Synthesis of the TiO₂/MCH composite

TiO₂/MCH was synthesized as described in a previous work [9]. In brief, mesoporous carbon was functionalized through its treating in an oxidizing medium (H₂SO₄/HNO₃, 3:1 v/v) and subsequently washed with deionized water until reaching pH 3, thus leading to a solid labelled as MCH. Incorporation of titania (nominal content of 25 wt. %) was made through the sol-gel process using titanium isopropoxide as the precursor in the absence of water (method described in the paper as ultrasound-assisted sol-gel synthetic method). The solid was filtered, washed, dried overnight and calcined at 400 °C for 2h.

2.2.2. Photochemical Pt incorporation

Platinum was incorporated onto TiO₂/MCH (nominal content of 0.5 wt%) through photodeposition method. Therefore, 0.4975 g of TiO₂/MCH and 65 mL of a methanol/water (20% v/v) solution containing the appropriate amount of chloroplatinic acid was introduced in the photochemical reactor (Photochemical Reactors LTD, Model 3010). The mixture was stirred in the dark at 1000 rpm for 1h under Ar flow (20mL/min) and then submitted to the light (125 W mercury lamp, $\lambda_{\text{max}} = 365$ nm, Photochemical Reactors Ltd.) for 5h. Temperature was controlled at 20 °C. The solid was then vacuum filtered, washed with deionized water (50 mL x 3 times to eliminate chloride species from the precursor, verified by AgNO₃ test), dried at 120 °C for 8h, ground and sifted (150 μm mesh). Finally, the solid was calcined at 400 °C for 2h (10 °C/min ramp) under static air, thus leading to the composite labelled as Pt/TiO₂-MCH.

For comparative purposes, two additional solids containing platinum (0.5 wt%) photodeposited on MCH or TiO₂ (commercial Evonik P25) were obtained, thus leading to Pt/MCH and Pt/TiO₂ solids, respectively. All the process was performed in a similar way as described for Pt/TiO₂-MCH.

2.3. Catalysts characterization

Chemical analysis of the solids was performed by XRF and ICP-MS. In the first case, a Rigaku ZSX Primus IV spectrometer (Rigaku, Austin, TX, USA), available at the University Institute of Nanochemistry (IUNAN) of the University of Cordoba, was used. Chemical digestion and ICP-MS analyses were performed at the Central Service for Research Support (SCAI) of the University of Córdoba (Córdoba, Spain). Solids digestion was carried out in a microwave UltraWave system by Milestone (Shelton, USA). ¹⁹⁵Pt and ⁴⁹Ti amounts were quantified by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) on a NexION 350X from PerkinElmer (Walham, MA, USA).

Textural properties were determined through N₂ adsorption-desorption isotherms at the boiling temperature on an Autosorb-iQ MP/MP-XR (Quantachrome instruments) (Anton Paar, Graz, Austria). Before measurements, samples were outgassed at 0.1 Pa at 120 °C.

Field-emission scanning electron microscopy (FESEM) images were acquired with a Jeol JSM-7800F Prime microscope (JEOL Ltd., Tokyo, Japan) available at the microscopy unit of the SCAI of University of Cordoba. This equipment is furnished with an EDX analyzer, allowing us to record the mapping of elements. Platinum average particle size were determined from Transmission electron microscopy (TEM) images obtained using a JEOL JEM 1400 microscope. Sample was mounted on 3mm holey carbon copper grids. STEM images were performed on a Thermo Scientific Talos F200i instrument (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA) equipped with a Schottky-type field emission gun (FEG) with an operating voltage of 200kV a STEM-HAADF transmission scanning imaging system and X-ray energy dispersive microanalysis system (EDX). X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded in the 5–80° range on a Bruker D8 Discover A25 diffractometer (Bruker Española S.A., Madrid, Spain) equipped with CuK α radiation, a Ge monochromator, and a Lynxeye detector. Raman spectra were obtained with InVia Raman equipment (Renishaw Ibérica, S.A.U., Barcelona, Spain) furnished with a Leica microscope and a Charge Coupled Device (CCD) detector. Spectra were collected with a green laser (532 nm) in the 100–1800 cm⁻¹ Raman shift range, accumulating 20 spectra. IR spectra were obtained on a FT-MIR Bruker Tensor 27 spectrometer at the NIR/MIR unit of the SCAI of University of Cordoba. Diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy was performed on a Cary 1E (Agilent, Santa Clara, CA, USA) instrument, using BaSO₄ as reference material. Surface charge of materials was determined by Z-potential measurement on a Zetasizer Nano ZSP coupled

to an MPT-2 autotitrator using NaOH and HCl to modify the pH. This equipment is available at IUNAN.

2.4. Glycerol Photoreforming Experiments

Glycerol photoreforming was carried out in a 190 cm³ cylindrical reactor with a catalyst concentration of 0.5 g/L in a glycerol in water solution (typically 10% v/v) that was kept under constant stirring. The reaction was carried out by means of an ultraviolet irradiation source produced by a mercury lamp (125 W, Photochemical Reactors Ltd., Reading, UK, same as for Pt photodeposition) for 12 h. The irradiation range of the lamp used is 254–579 nm, with a maximum at 365–366 nm. The gases produced in the reaction were swept by a flow of Ar (20 mL/min) towards a Hyden HR20 mass spectrometer (Hyden Analytical Ltd., Warrington, UK), where H₂ and CO₂ were continuously monitored (m/z values of 2 and 44, respectively). The lamp power at the sample compartment, as measured at <800 nm with Ophir Starlite equipment, was 116 mW/cm².

3. Results and Discussion

3.1. Catalyst Characterization

3.2.1. Chemical Composition

Chemical composition results as determined by XRF and ICP-MS are summarized in Table 1. Focusing on TiO₂-MCH solid, titania content is lower than the nominal value (18.4% and 25%, respectively). This is consistent with our previous results [9] which showed that water-free titanium isopropoxide hydrolysis led to a more dispersed titanium content on the solids than the water-aided process, to the expense of the titanium content which was limited by the saturation of the carbon surface.

Table 1. Chemical composition and textural properties of the synthesized solids.

Catalyst	^a Pt (wt.%)	^b Pt (wt.%)	^b TiO ₂ (wt.%)	S _{BET} (m ² /g)	Dp ^c (nm)	V _{total} ^d (10 ⁻² cm ³ /g)
Pt/TiO ₂ -MCH	1.29	1.24	36.3	157	3.0	42.0
Pt/MCH	0.47	0.51	–	260	3.7	65.5
Pt/TiO ₂	0.44	0.44	99.5	63	3.3	45.8
TiO ₂ -MCH	–	–	18.4	172	3.5	115.4
MCH	–	–	–	245	3.0	54
TiO ₂ P25	–	–	100	56	3.0	65

^a ICP-MS; ^b XRF; ^c Pore Diameter (BJH); ^d Total volume (BET)

As for the platinum content, there is a good incorporation (close to the nominal value) in both Pt/MCH and Pt/TiO₂ solids. Surprisingly, Pt/TiO₂-MCH exhibited quite a high Pt content (1.29% instead of the expected nominal value of 0.5%). The most plausible explanation is that the carbonaceous solid underwent an important weight loss during the thermal treatment because of the combustion of the carbon surface functional groups [10,11]. Furthermore, it has been suggested that there is a direct relationship between the metal oxides loading on carbonaceous materials and the weight loss, since such oxides can provide additional oxygen and/or limit the heat transfer thus creating hot spots for combustion of carbonaceous phase [12]. Platinum has also been described to catalyse the combustion process [13]. Under our experimental conditions, Pt/TiO₂-MCH showed a weight loss of ca. 65%, which could explain the high platinum (1.29%) and titania (36.3%) content in the final composite as compared to Pt/TiO₂ (0.44% Pt) and TiO₂-MCH (18.4 wt % TiO₂). In the case of Pt/TiO₂, the weight loss during calcination was below 1% whereas similar studies on bare TiO₂ Evonik P25, MC and MCH solids showed weight losses below 3%, attributed to physisorbed water in the case of titania or partial decomposition of carboxylic/lactone groups into CO₂ for carbonaceous materials.

3.2.2. N₂ Adsorption/Desorption Isotherms

Adsorption/desorption isotherms of solids are type IV, according to IUPAC classification, corresponding to mesoporous materials. Table 1 summarizes the textural properties of the solids. BET surface areas of commercial solids are 268 m² g⁻¹ and 56 m²g⁻¹ for activated mesoporous carbon (MCH) and TiO₂ Evonik P25, respectively. Sequential incorporation of TiO₂ (through the sol-gel process) and Pt (by photodeposition) to the mesoporous carbon led to a gradual decrease in surface area from ca. 268 m² g⁻¹ to 172 (TiO₂-MCH) and 157 (Pt/TiO₂-MCH). Partial blocking of pores by titania and the above-mentioned combustion process (case of Pt/TiO₂-MCH) could account for that reduction. For Pt/MCH surface area is quite similar to that of MCH. In the case of Pt/TiO₂ solid surface area is also comparable to that of commercial Evonik P25 (63 and 56 m²g⁻¹, respectively).

3.2.3. Electron Microscopy Studies

Scanning electron microscopy (SEM) micrographs obtained for two representative photocatalysts synthesized in this work (Pt/TiO₂-MCH and Pt/TiO₂) are shown in Figure S1. The images show irregular morphology and rough surfaces for both solids. Pt/TiO₂-MCH composite retains most of the porous structure of the carbonaceous support (MCH), observing that the dispersion of TiO₂ on the surface of the carbonaceous material is homogeneous, as a result of the mild hydrolysis of the titanium isopropoxide precursor under anhydrous conditions. Mapping performed by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) on the solids confirms the good dispersion of the TiO₂ and Pt phase on the MCH.

Transmission electron microscopy (TEM) micrographs obtained for the synthesized solids are presented in Figure S2. They show small-sized well

dispersed Pt particles deposited over the support. Measurement of the particle size of more than 100 platinum particles for each solid allowed us to obtain particle sizes histograms and calculate the average Pt particle size for the Pt/TiO₂-MCH, Pt/MCH and Pt/TiO₂ catalysts, the values being 3.9, 3.8 and 4.4 nm respectively.

In order to gain a deeper insight of the location of metal particles, scanning transmission electron microscopy (STEM) analysis of the ternary composite (Pt/TiO₂-MCH) was carried out and the results are presented in Figure 1.

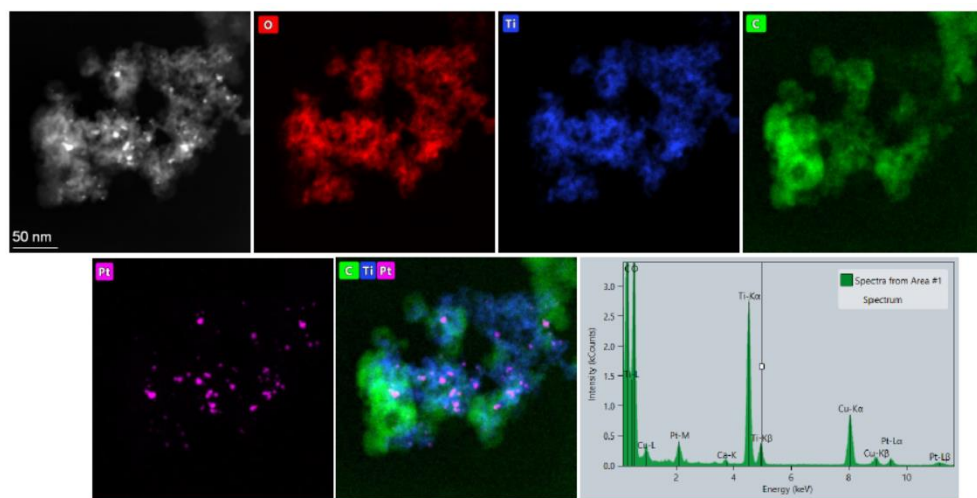


Figure 1. STEM image corresponding to the Pt/TiO₂/MCH catalyst. EDS spectrum and elemental mapping for oxygen, titanium, carbon and platinum.).

The STEM photographs show that titania is dispersed over practically the entire surface of the MCH support, confirming that the sol-gel procedure used for titania incorporation is adequate to maximize the exposed surface of TiO₂. Furthermore, since the incorporation of platinum was carried out by means of photodeposition procedure and the main photoactive material in the TiO₂-MCH composite is titania, the Pt particles should be mostly located over TiO₂ phase, as confirmed by EDS mapping shown in Figure S1. All in all, electron microscopy studies show that the Pt/TiO₂-MCH catalyst is made up of TiO₂

crystals homogeneously distributed on the carbonaceous support and that the Pt particles, about 4 nm in size, are mainly located on the TiO₂ crystals.

3.2.3. X-ray Diffraction

The evolution of crystallography of the materials during the synthesis of Pt/TiO₂-MCH can be observed in Figure S3. Thus, activated mesoporous carbon (MCH) exhibits two broad and relatively low-intensity reflections at ca. 23° (002) and 43° (100) associated with the degree of graphitization of the carbon indicating the disordered nature of the carbonaceous material [14,15]. The subsequent incorporation of TiO₂ (18.4% by weight as determined by XRF) on MCH by sol-gel procedure led to a solid (TiO₂-MCH) whose diffractogram only showed anatase phase incipient diffraction bands ($2\theta = 25^\circ$), as a result of its highly amorphous character or because of the presence of small TiO₂ crystallites homogeneously distributed on the carbonaceous support. However, the incorporation of Pt and subsequent calcination at 400°C, leading to the Pt/TiO₂-MCH catalyst, caused the appearance of much more intense anatase phase bands (JCPDS card Nr. 21-1272), as compared to the TiO₂-MCH support. This structural change could be related to the above-reported loss of mass that takes place during the calcination process in an oxidizing atmosphere, that finally resulted in the loss of carbonaceous material and the subsequent increase in the concentration of TiO₂ and Pt in the final catalyst (Table 1). The hot spots formed during the combustion could account for the higher crystallization of titania into anatase phase. Platinum metal and oxide phases could be identified in XRD patterns through their corresponding reflections (Pt metal, JCPDS 4-802; PtO, JCPDS 42-866, PtO₂ JCPDS 73-2360). In the case of Pt/TiO₂-MCH, platinum incorporation by photodeposition only led to Pt(0) which accounts for the signal at $2\theta = 39.47^\circ$ associated to Pt(111) reflection [16].

As regards commercial Evonik TiO₂ P25 diffractogram exhibits the anatase and rutile diffraction bands corresponding to its composition (ca. 80% anatase and 20% rutile) (Anatase, JCPDS card Nr. 21-1272) (Rutile, JCPDS Card Nr. 21-1276). Incorporation of platinum (Pt/TiO₂ solid) does not lead to Pt signals probably due to the good dispersion of the metal and the lower content as compared to Pt/TiO₂-MCH (0.44 and 1.29 wt %, respectively, as determined by ICP-MS).

3.2.4. Raman Spectroscopy

Raman spectroscopy is commonly used to analyze the different crystal structures of both carbonaceous materials and materials based on titanium oxide. Figure S4 shows Raman spectra obtained for the different solids synthesized in this work. In this figure, for the TiO₂ P25 solid, intense bands associated with the anatase phase vibration modes E_g (143, 197 and 640 cm⁻¹), B_{1g} (398 cm⁻¹) and A_{1g} + B_{1g} (516 cm⁻¹), together with lower intensity bands associated with the rutile phase vibration modes E_g (448 cm⁻¹) and A_{1g} (612cm⁻¹) are observed [17,18]. These results agree with those obtained by XRD shown above and corresponding to an anatase/rutile ratio of 80/20. Moreover, the incorporation of Pt leading to the Pt/TiO₂ catalyst did not produce any appreciable changes in the Raman spectrum of the TiO₂ P25 used as support. On the other hand, the Raman spectra obtained for the solid consisting of TiO₂ on carbon (TiO₂-MCH) and by the subsequent incorporation of Pt (Pt/TiO₂-MCH) exhibit only those characteristic bands of the anatase phase of TiO₂, rutile phase bands being absent. Moreover, in TiO₂-MCH the anatase Raman bands are weak but, after the incorporation of Pt and subsequent calcination at 400 C, these bands increase in intensity confirming the intensification of crystallization of TiO₂ phase into anatase pointed out above (XRD).

Furthermore, changes in the surface structure of the carbonaceous material in the composites once the TiO₂ and/or Pt had been deposited were also followed by Raman spectroscopy. The inset in Figure S4 shows the two characteristic vibrational bands of carbonaceous materials, the G vibration band (~1600 cm⁻¹) and the D vibration band (~1350 cm⁻¹). The first band, also called graphitic, corresponds to the Eg₂ vibration mode of crystalline graphite with D6h symmetry, while the second band is the disorder band that exhibits the A_{1g} vibration mode and is associated with a lower degree of ordering of the graphite planes [19–21]. From the relationship between the intensity of bands (I_D/I_G) an estimation of the change in structure and the order of crystals of the carbonaceous support can be made. The values of the ratios (I_D/I_G) obtained for the used carbonaceous photocatalysts are between 0.87 and 0.98, which indicates that the supports maintain a large proportion of defects.

3.2.5. FT-IR Spectroscopy

Figure S5 shows the infrared spectra of the different solids used in this work. Solids containing mesoporous carbon (MCH, TiO₂-MCH, Pt/MCH and Pt/TiO₂/MCH) exhibit similar FTIR spectra, including bands in the vibration zones associated with hydroxyl (3000–3600 cm⁻¹), aliphatic (2800–3000 cm⁻¹), organic functional groups containing oxygen (1000–1700 cm⁻¹) and aromatic structures (700–900 cm⁻¹). On the other hand, solids containing titanium oxide (Evonik P25, Pt/TiO₂ and TiO₂/MCH) show characteristic bands in the hydroxyl group zone (3000–3600 cm⁻¹) and vibrations associated with the TiO₂ structure. (1000–450 cm⁻¹) [22,23].

3.2.6. UV-Vis Spectroscopy

Figure S6 shows the UV-Vis diffuse reflectance spectra obtained for the synthesized photocatalysts, the inset including the band gap values (E_g) calculated by the Tauc method. The band gap of TiO₂ Evonik P25 is ca. 3.15–3.2 eV, thus only absorbing radiation at wavelengths below 400 nm. Platinum incorporation on TiO₂ induces a red shift in the Pt/TiO₂ spectrum, with a E_g value of 3.1 eV. Deposition of TiO₂ on mesoporous carbon leads to the absorption in the visible, Pt/TiO₂-MCH exhibiting a band gap of ca. 3.0 eV.

3.2.7. Zeta Potential Studies (ζ)

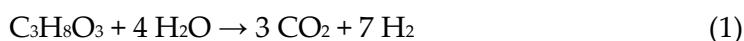
The evolution of zeta potential with pH value for the different solids used in the present work, identifying the so-called isoelectric point (pH_{IEP}), i.e. the pH value for which zeta potential is zero, is shown in Figure S7. The measurement of this zeta potential can give us some hints on the modifications of surface groups occurring on the initial mesoporous carbon material with the different synthetic treatments. This can also influence the interaction with the substrates as reaction proceeds. As can be seen, zeta potential of commercial mesoporous carbon remains within 25–50 mV in all the tested pH range (2–9) which suggests that there are no acid-base surface groups in the material. That was the reason for the acidic treatment (H₂SO₄/HNO₃, 3:1 v/v) that led to activated mesoporous carbon (MCH). For this material, previous studies identified three main acidic functions corresponding to carboxylic acids, lactones and phenol groups which account for their surface acidic character [9]. Under our experimental conditions, pH_{IEP} of MCH is 4.2. The successive incorporation of titania and platinum to MCH resulted in a gradual increase in pH_{IEP} from 4.2 to 5.4 and finally 6.9. This can be associated to the increase in surface of titanol groups at the expense of acidic groups on MCH. Remember that Pt/TiO₂-MCH exhibited a significant

weight loss (ca. 65%) during calcination which was ascribed to the decomposition of part of the carbonaceous support resulting in an increase in surface titania content which could account for the further increase in pH_{IEP} from $\text{TiO}_2\text{-MCH}$ to $\text{Pt/TiO}_2\text{-MCH}$. On the contrary, the weight loss in Pt/TiO_2 and Pt/MCH upon calcination was quite low (below 3%). Therefore, platinum incorporation on bare TiO_2 or MCH systems resulted in a slight decrease in pH_{IEP} values (from 4.2 and 7.8 down to 3.6 and 7.4 for Pt/MCH and Pt/TiO_2 , respectively). Generation of new Lewis acid sites could account for that [24].

In view of the above presented results, it is clear that the synthesized photocatalyst $\text{Pt/TiO}_2\text{-MCH}$ has a photoactive component (TiO_2) dispersed on a high surface area carbonaceous support, thus ensuring the formation of small homogeneously distributed anatase crystals on mesoporous carbon. In this way, the titania surface exposed to light was maximized and its intimate contact with activated carbon could enhance acting as a trap for the photoinduced electrons of the electron-hole pair in TiO_2 , delaying or hindering their recombination. In addition, small Pt particles are mainly deposited on this photoactive component, where they could act as centers for protons reduction and favoring the evolution of hydrogen gas.

3.2. Glycerol Photoreforming

The synthesized catalysts have been tested for hydrogen production from aqueous glycerol photoreforming whose overall reaction, considering pure photoreforming, is shown in equation (1):



Neither Pt/MCH nor MCH were active thus evidencing that the process is photocatalytic, thus requiring the semiconductor (i.e. TiO_2).

Figure 2 shows the evolution of the hydrogen production rate and the cumulative hydrogen production for titania-containing solids during a reaction period of 12 hours. In all cases, H_2/CO_2 ratio is higher than the stoichiometric value considering pure photoreforming which together with the observed decrease in pH of the medium as reaction proceeds (from 4.5–5.6 down to 2.7–3.1) is supportive of the generation of acidic intermediates [25,26]. Figure 2A shows the individual behavior of each catalyst regarding the rate of hydrogen production across the process. The most active solids (Pt/TiO₂-MCH and Pt/TiO₂) exhibit a high rate of hydrogen production at short times, followed by an intense rate decrease during the first 5 hours of reaction. This decrease slows down during the rest of the reaction period, reaching a quasi-steady state after 12 hours of reaction. At this point, the hydrogen production rate has dropped about 50% of the initial rate.

Regarding the cumulative hydrogen production per gram of catalyst (Figure 2B), the most active catalyst is Pt/TiO₂-MCH that yields 313 mmol H₂/g_{CAT} after 12 hours of reaction, followed by Pt/TiO₂ with 272 mmol H₂/g_{CAT}. These solids exhibit a photoactivity 156 and 136 times superior to that of the Evonik P25, respectively (inset in Figure 2B). Furthermore, if the results are expressed per gram of TiO₂, the increase in photocatalytic activity obtained with the combination of the metallic phase (Pt) and the TiO₂ phase dispersed on the carbonaceous material is even deeper in relation to its equivalent on pure TiO₂. Thus, the Pt/TiO₂-MCH solid yields 863 mmol H₂/gTiO₂ compared to the 274 mmol H₂/gTiO₂ produced by the Pt/TiO₂ or the 2 mmol H₂/gTiO₂ yielded by the pure Evonik P25.

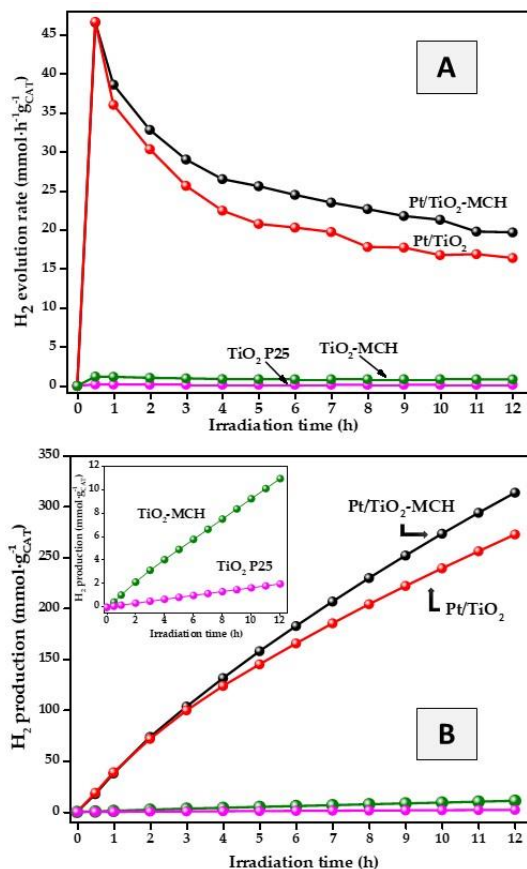


Figure 2. Hydrogen production rate (A) and accumulated hydrogen production (B) obtained from aqueous glycerol photoreforming (10% v/v) over the semiconductors synthesized in this work. Evonik P25 was also used as reference.

On the other hand, among the catalysts that do not have a metallic phase, the hydrogen production obtained for the TiO₂/MCH solid is 11 mmol H₂/g_{CAT}, ca. 5 times more active than Evonik P25 (2 mmol H₂/g_{CAT}). Furthermore, the activity of TiO₂-MCH expressed per gram of TiO₂ is 30 times higher than that of Evonik P25 (60 and 2 mmol H₂/g TiO₂, respectively), which points to the positive effect of an adequate dispersion of a TiO₂ phase on activated carbonaceous support, forming a highly dispersed and homogeneously distributed titanium oxide phase and/or to a more effective charge separation as a result of the -MCH junction.

Overall, since the presence of Pt without phase (e.g. Pt/MCH) does not lead to any activity, the observed improvement in hydrogen production for Pt/MCH would be due to both the aforementioned synergistic effect between the phase dispersed on the carbonaceous support, as well as the incorporation of Pt as a cocatalyst. At this point, it is important to remember that STEM images of Pt/TiO₂-MCH showed that platinum is mainly located on titania particles in the composite (Figure 1). Those platinum particles would take electrons promoted to titania conduction band and use them for H⁺ reduction to H₂ also contributing to retard electron-hole recombination once those pairs are created on titania illumination [27].

Moreover, in view of the behavior of the catalysts in the photoreforming reaction, it is important to determine whether the loss of activity throughout the process is due to a catalyst deactivation phenomenon or to a process inherent to the reaction evolution as, for example, the observed change in pH throughout the chemical process or any other circumstance related to adsorption/desorption processes of the species involved or even to inter or intra-particle diffusion phenomena. To deepen this point, a photoreforming experiment was carried out with the Pt/TiO₂-MCH catalyst in which, after 6 h of reaction, the radiation source was turned off for 1 h. After that hour, the lamp was switched on again, monitoring the hydrogen and carbon dioxide levels throughout the process (Figure S8). During the first 6 h of reaction, there was a decrease in hydrogen production from 37 mmol H₂/h•g_{CAT} at t = 1 h to 26 mmol H₂/h•g_{CAT} at t = 6 h, which represents a drop in the hydrogen production rate of 30%. Once the lamp was turned off, the hydrogen and carbon dioxide production fell immediately, reaching residual levels within less than 15 min. During the time in which the lamp was off, the system was kept under stirring, which would allow re-establishing the adsorption equilibrium of the species in solution on the surface

of the semiconductor in case it had been altered by the photoreforming reaction during the previous 6 h. When the lamp was turned on again, the hydrogen production recovered immediately, up to the levels shown before the lamp was turned off (26 mmol H₂/h•g_{CAT}). During the following 5 h, the progressive rate loss continued until reaching 22 mmol H₂/h•g_{CAT} after 12 h of reaction.

The fact that after the dark period the initial activity was not recovered indicates that the observed progressive decrease in activity would be due to permanent changes in the catalyst and not to intrinsic factors of the reaction, such as diffusional problems caused by the access of oxygenated species to the catalyst surface. However, this experiment does not rule out the possibility that changes in the pH of the reaction medium could be the cause of the loss of activity, since when the photocatalytic reaction resumes, the pH remains the same as when it stopped. In order to know to what extent the change in pH during reaction influences the loss of photo-activity and if loss of activity is permanent, some reuse experiments were carried out. Thus, after reaction, the catalyst was recovered by filtering, washed (65 mL MilliQ water 3 times), and dried at 120 °C and further reused on a new run, thus resetting the initial pH value.

Figure S9 shows the evolution of H₂ and CO₂ cumulative production for three consecutive uses of Pt/TiO₂ solid. As can be seen, there is a progressive deactivation with uses though the drop in both gases is not parallel. Therefore, focusing on H (Figure. S9A), there is a 9% loss of activity in the second run and a more intense drop of 20% in the third one. Regarding CO₂ accumulated production (Figure S9B), the drop observed is quite progressive, being of 22% and 40% for the second and third run, respectively. It is generally accepted that hydrogen production occurs on platinum particles whereas the sacrificial agent (in this case glycerol) oxidizes on the semiconductor (i.e. titania) finally yielding

CO₂. Therefore, results summarized in Figure S9 indicate that deactivation of titania is progressive (ca. 20% deactivation for CO₂ production in each reuse), probably as a consequence of the gradual strongly adsorption of intermediate species on the semiconductor. This would also hinder light absorption by titania thus making electron promotion from the valence to the conduction band (and subsequently to platinum) more difficult. This effect would lead to a decrease in hydrogen production on platinum metal. There is probably a point from which the extent of adsorption of intermediates on titania is particularly detrimental to its capacity to absorb photons and promote charge separation, thus probably accounting for the drop in hydrogen production being particularly evident between second and third run. The possibility of co-adsorbed species on Pt also affecting their hydrogen production capacity cannot be ruled out.

The above-commented drop in hydrogen production rate for the fresh catalysts, especially evident in the first 5 h of reaction (Figure 2A), could also be ascribed to the loss of titania capacity to promote electrons from the conduction to the valence band (and then to platinum) despite the fact that the concentration of H⁺ species increases (as evidenced by the decrease in pH of the reaction medium). Interestingly, hydrogen evolution profiles in Figure 2 show a higher resistance to deactivation of Pt/TiO₂-MCH than Pt/TiO₂. This could be ascribed to the adsorption of reaction intermediates on mesoporous carbon, thus leaving titania surface more free for light absorption and subsequent charge separation.

Finally, the different evolution in the production of both gases (H₂ and CO₂) makes that H₂/CO₂ ratio (Figure S9C) increases from first to second run and then hardly changes for the third run. In any case, such ratios are always above the theoretical value for pure photoreforming (2.33; Equation. (1)).

All the previous experiments were performed starting from a 10% v/v glycerol in aqueous solution, the conversion being very low (below 1%). In this

sense, some additional experiments were carried out over Pt/TiO₂ starting from lower initial concentrations of glycerol, so that the conversions obtained after 12 h of reaction would be greater, somehow forcing the H₂/CO₂ ratio to drop to values close to the theoretical value for pure photoreforming. The results obtained are shown in Figure 3 for concentrations of 10%, 1%, 0.1% and 0.01% of glycerol in water.

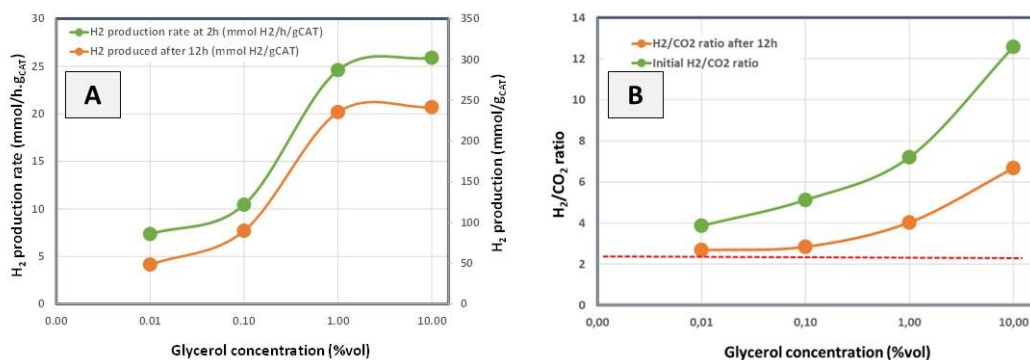


Figure 3. Photocatalytic hydrogen production and hydrogen production rate (A) as well as hydrogen to carbon dioxide ratio (H₂/CO₂) obtained on Pt/TiO₂ for experiments starting from different initial glycerol in water solutions (10%, 1%, 0.1% and 0.01% v/v). X-axis in logarithmic scale.

Regarding the hydrogen production (Figure 3A), the rate increases from 0.01% of glycerol and reaches a maximum value for a concentration of 1%, keeping the rate almost constant for the reaction developed with 10% of glycerol. As for the global H₂/CO₂ ratio along the 12 h period, as expected, it decreases with the initial glycerol concentration from 6.7 for 10% glycerol to values of 2.7 for initial glycerol concentrations of 0.1% and 0.01%, very close to the 2.33 corresponding to total photoreforming (Figure 3B). Therefore, as regards hydrogen production, there is not much difference in using glycerol aqueous solutions at 1 or 10% v/v, though 10% v/v leads to higher H₂/CO₂ ratios, due to a less intense photoreforming that produces partially oxygenated intermediates and a lower CO₂ production.

4. Conclusions

Anatase titania (ca. 18% wt%) was dispersed on activated mesoporous carbon and subsequently modified with platinum (ca. 1.3%) through photodeposition. This synthetic method led to the preferential incorporation of platinum on titania phase. The resulting solid (Pt/TiO₂-MCH) was tested for hydrogen photoproduction using glycerol in water as the sacrificial agent. Production values of 863 mmol H₂/gTiO₂ were achieved after 12 h which multiplied by 14 those obtained on titania supported on mesoporous carbon. Moreover, Pt/TiO₂-MCH exhibited higher H₂/CO₂ ratios and resistance to deactivation than platinum deposited on commercial Evonik P25. Deactivation is associated to the adsorption of reaction intermediates on titania, thus hindering photon absorption that negatively affects glycerol oxidation and hydrogen production at Pt particles. In this sense, adsorption of such intermediates on mesoporous carbon would retard titania deactivation in Pt/TiO₂-MCH. All in all, stoichiometry for pure photoreforming is only achieved starting from low concentrated glycerol in water solutions (0.01–0.1% v/v) whereas higher H₂/CO₂ ratios are obtained for concentrations of 1% and 10% v/v.

Acknowledgments

The authors are thankful to MICIIN Grant NR: PID2019-104953RB-100/AEI/10.13039/501100011033, the Consejería de Transformación Económica, Industria, Conocimiento y Universidades de la Junta de Andalucía (UCO-FEDER Project CATOLIVAL, Ref. 1264113-R, 2018 call and Project Ref. P18-RT-4822), FEDER Funds and Programa Operativo Fondo Social Europeo (FSE) de Andalucía 2014-2020 (DOC_01546). The authors are also thankful to Thermo Fischer Scientific for STEM measurements.

References

1. Ni, M.; Leung, D. Y. C.; Leung, M. K. H.; Sumathy, K. An overview of hydrogen production from biomass. *Fuel Process. Technol.* **2006**, *87*, 461–472. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.11.003>.
2. Colón, G. Towards the hydrogen production by photocatalysis. *Appl. Catal. A Gen.* **2016**, *518*, 48–59. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.11.042>.
3. Kumaravel, V.; Mathew, S.; Bartlett, J.; Pillai, S. C. Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO₂: A review of recent advances. *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, *244*, 1021–1064. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.080>.
4. Hidalgo-carrillo, J.; Martín, J.; Morales, J.; Espejo, J. C.; Urbano, F. J.; Marinas, A. Hydrogen photo-production from glycerol using nickel-doped TiO₂ catalysts: effect of catalyst pre-treatment. *Energies* **2019**, *12*, 3351. <https://doi.org/10.3390/en12173351>.
5. Yoong, L. S.; Chong, F. K.; Dutta, B. K. Development of copper-doped TiO₂ photocatalyst for hydrogen production under visible light. *Energy* **2009**, *34*, 1652–1661. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2009.07.024>.
6. Patil, S. B.; Basavarajappa, P. S.; Ganganagappa, N.; Jyothi, M. S.; Raghu, A. V.; Reddy, K. R. Recent advances in non-metals-doped TiO₂ nanostructured photocatalysts for visible-light driven hydrogen production, CO₂ reduction and air purification. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 13022–13039. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.164>.
7. Li, Y.; Ma, G.; Peng, S.; Lu, G.; Li, S. Boron and nitrogen co-doped titania with enhanced visible- light photocatalytic activity for hydrogen evolution. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254*, 4598–4602. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.04.075>.
8. Reddy, N. R.; Bhargav, U.; Kumari, M. M.; Cheralathan, K. K.; Sakar, M. Review on the interface engineering in the carbonaceous titania for the improved photocatalytic hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 7584–7615. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.041>.
9. Escamilla, J. C.; Hidalgo-Carrillo, J.; Martín-Gómez, J.; Estévez-Toledano, R. C.; Montes, V.; Cosano, D.; Urbano, F. J.; Marinas, A. Hydrogen production through glycerol photoreforming on TiO₂/mesoporous carbon: Influence of the synthetic method. *Materials (Basel)* **2020**, *13*, 3800. <https://doi.org/10.3390/ma13173800>.
10. Jakab, E.; Omastová, M. Thermal decomposition of polyolefin/carbon black composites. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2005**, *74*, 204–214. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2005.02.001>.
11. Strzemiescka, B.; Voelkel, A.; Donate-Robles, J.; Martín-Martínez, J. M. Assessment of the surface chemistry of carbon blacks by TGA-MS, XPS and inverse gas chromatography using statistical chemometric analysis. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *316*, 315–323. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.174>.
12. Yin, B.; Wang, J. T.; Xu, W.; Long, D. H.; Qiao, W. M.; Ling, L. C. Preparation of TiO₂/mesoporous carbon composites and their photocatalytic performance for methyl orange degradation. *Xinxing Tan. Cailiao New Carbon Mater.* **2013**, *28*, 47–54. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(13\)60064-5](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(13)60064-5).

13. Sellin, R.; Clacens, J. M.; Coutanceau, C. A Thermogravimetric analysis/mass spectroscopy study of the thermal and chemical stability of carbon in the Pt/C catalytic system. *Carbon N. Y.* **2010**, *48*, 2244–2254. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.02.034>
14. Penki, T. R.; Shanmugasundaram, D.; Kishore, B.; Munichandraiah, N. High rate capability of coconut kernel derived carbon as an anode material for lithium-ion batteries. *Adv. Mater.Lett.* **2014**, *5*, 184–190. <https://doi.org/10.5185/amlett.2013.8530>.
15. Park, M. H.; Yun, Y. S.; Cho, S. Y.; Kim, N. R.; Jin, H. J. Waste coffee grounds-derived nanoporous carbon nanosheets for supercapacitors. *Carbon Lett.* **2016**, *19*, 66–71. <https://doi.org/10.5714/CL.2016.19.066>.
16. Balakrishnan, G.; Panda, A. K.; Raghavan, C. M.; Singh, A.; Prabhakar, M. N.; Mohandas, E.; Kuppusami, P.; il Song, J. Microstructure, optical and dielectric properties of cerium oxide thin films prepared by pulsed laser deposition. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2019**, *30*, 16548–16553. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02031-3>.
17. Balachandran, U.; Eror, N. G. Raman spectra of titanium dioxide. *J. Solid State Chem.* **1982**, *42*, 276–282. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(82\)90006-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(82)90006-8).
18. Colmenares, J. C.; Aramendía, M. A.; Marinas, A.; Marinas, J. M.; Urbano, F. J. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of different metal-doped titania systems. *Appl. Catal. A Gen.* **2006**, *306*, 120–127. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.03.046>.
19. Lin, X.; Wang, C.; Ideta, K.; Miyawaki, J.; Nishiyama, Y.; Wang, Y.; Yoon, S.; Mochida, I. Insights into the functional group transformation of a chinese brown coal during slow pyrolysis by combining various experiments. *Fuel* **2014**, *118*, 257–264. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.10.081>.
20. Ulyanova, O. A.; Korotchenko, E. V.; Kaliya, O. L. Optimization of carbon adsorbents synthesis conditions. *Int. J. Appl. Chem.* **2014**, *10*, 23–32. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2013.10.014>.
21. Xu, J.; He, Q.; Xiong, Z.; Yu, Y.; Zhang, S.; Hu, X.; Jiang, L.; Su, S.; Hu, S.; Wang, Y.; Xiang, J. Raman spectroscopy as a versatile tool for investigating thermochemical processing of coal, biomass, and wastes: recent advances and future perspectives. *Energy and Fuels* **2021**, *35* (4), 2870–2913. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03298>.
22. Anisuzzaman, S. M.; Joseph, C. G.; Taufiq-Yap, Y. H.; Krishnaiah, D.; Tay, V. V. Modification of commercial activated carbon for the removal of 2,4-dichlorophenol from simulated wastewater. *J. King Saud. Univ. Sci.* **2015**, *27*, 318–330. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2015.01.002>.
23. Silva, C. G.; Sampaio, M. J.; Marques, R. R. N.; Ferreira, L. A.; Tavares, P. B.; Silva, A. M. T.; Faria, J. L. Photocatalytic production of hydrogen from methanol and saccharides using carbon nanotube-TiO₂ catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *178*, 82–90. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.032>.
24. Montes, V.; Checa, M.; Marinas, A.; Boutonnet, M.; Marinas, J. M.; Urbano, F. J.; Järas, S.; Pinel, C. Synthesis of different ZnO-supported metal systems through

- microemulsion technique and application to catalytic transformation of glycerol to acetol and 1,2-propanediol. *Catalysis Today* **2014**, 223, 79–88. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.09.021>.
25. Karimi Estahbanati, M. R.; Feilizadeh, M.; Attar, F.; Iliuta, M. C. Current developments and future trends in photocatalytic glycerol valorization: Process analysis. *React. Chem. Eng.* **2021**, 6, 197–219. <https://doi.org/10.1039/d0re00382d>.
26. Sanwald, K. E.; Berto, T. F.; Eisenreich, W.; Gutiérrez, O. Y.; Lercher, J. A. Catalytic routes and oxidation mechanisms in photoreforming of polyols. *J. Catal.* **2016**, 344, 806–816. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.08.009>.
27. Slamet; Kusriani, E.; Afrozi, A. S.; Ibadurrohman, M. Photocatalytic hydrogen production from glycerol-water over metal loaded and non-metal doped titanium oxide. *Int. J. Technol.* **2015**, 6, 520–532. <https://doi.org/10.14716/ijtech.v6i4.2176>.

Supplementary Materials

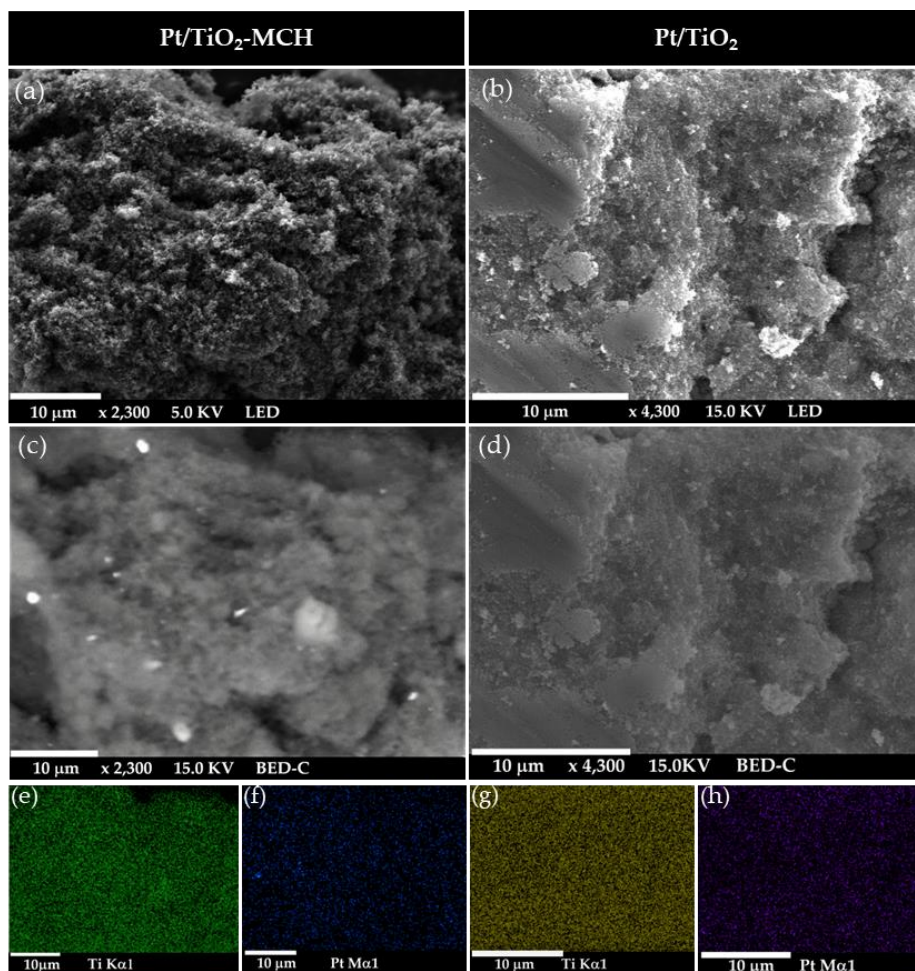


Figure S1. Secondary electron detector (SEM), backscattered electron (BSE), and Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) micrographs for Pt//TiO₂-MCH and Pt//TiO₂ catalysts; SEM images (a, b); BSE images (c, d); EDS mapping of Ti (e, g) and Pt (f, h).

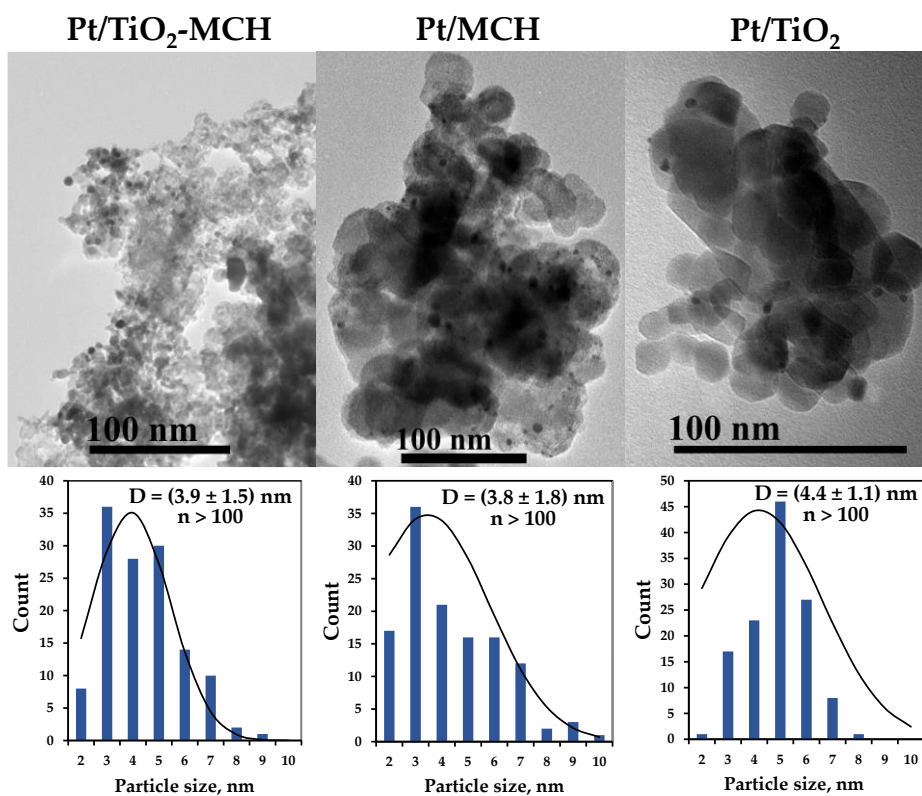


Figure S2. TEM micrographs and particle size histograms corresponding to Pt/TiO₂-MCH, Pt/MCH and Pt/TiO₂ solids.

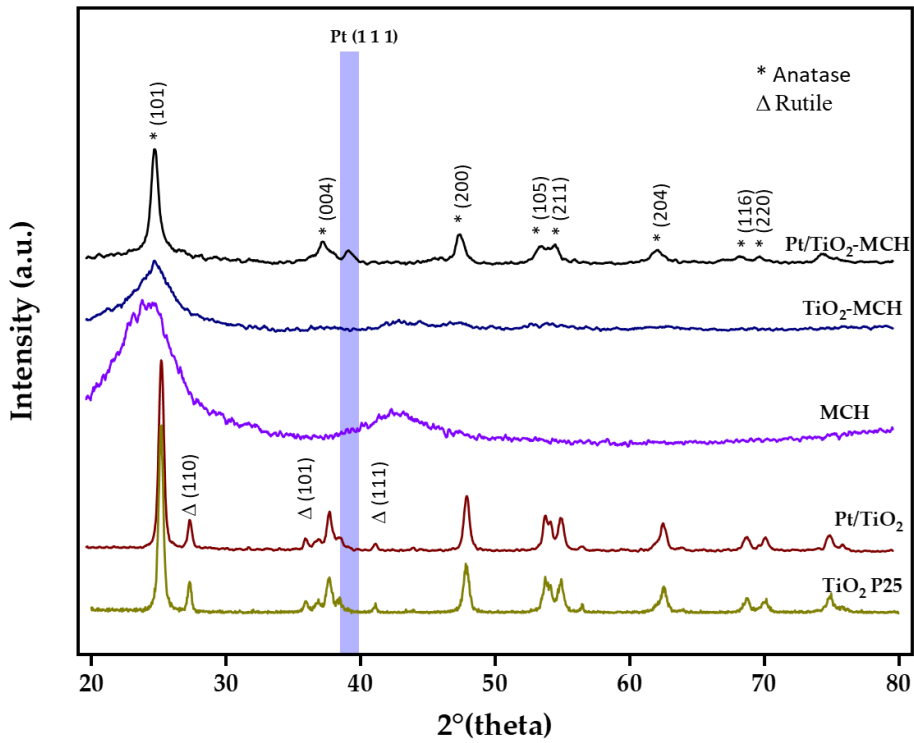


Figure S3. X-ray diffractograms of different solids used in the present work.

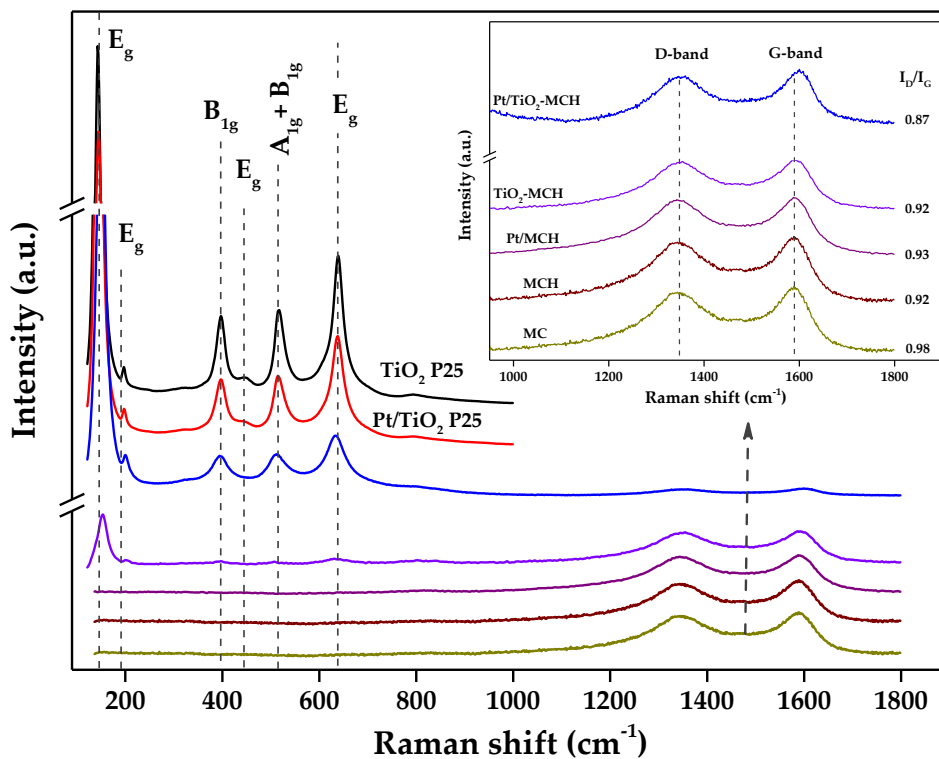


Figure S4. Raman spectra of the solids used in the present work.

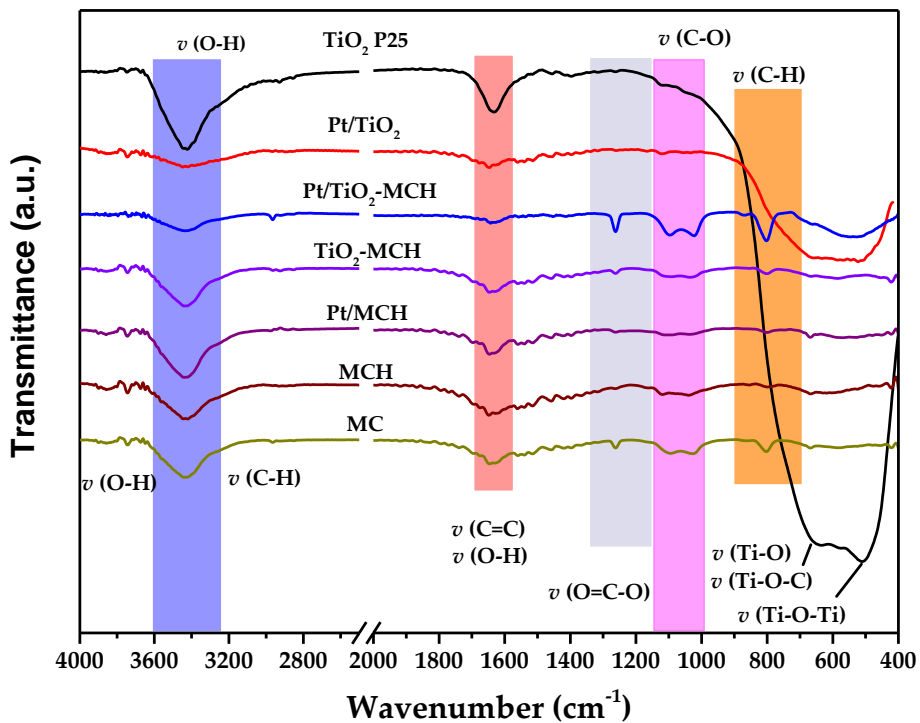


Figure S5. FTIR spectra of the solids used in the present work.

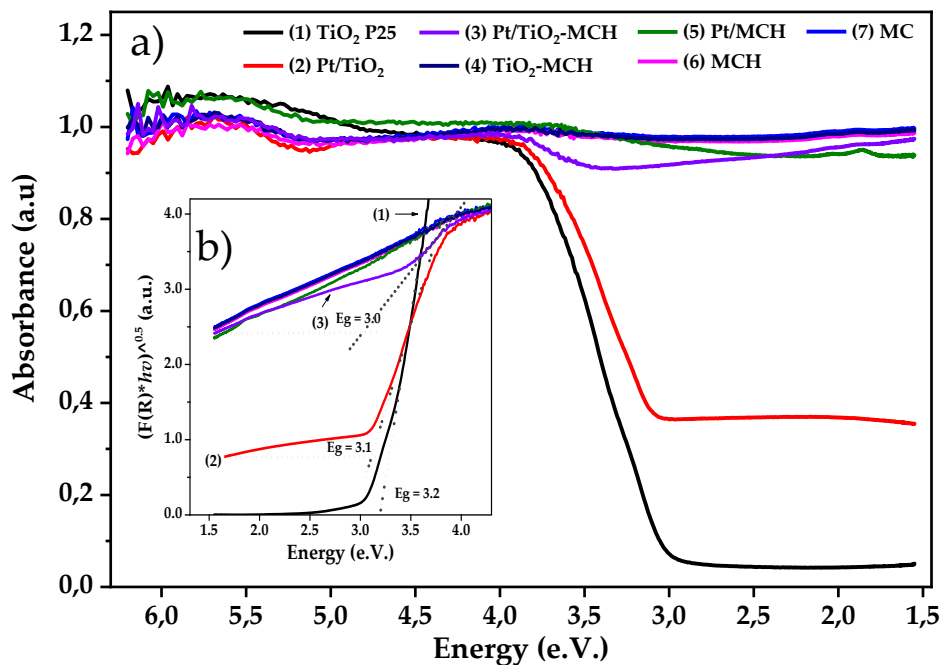


Figure S6. UV-Vis spectra of photocatalysts: a) absorbance and b) Kubelka-Munk function.

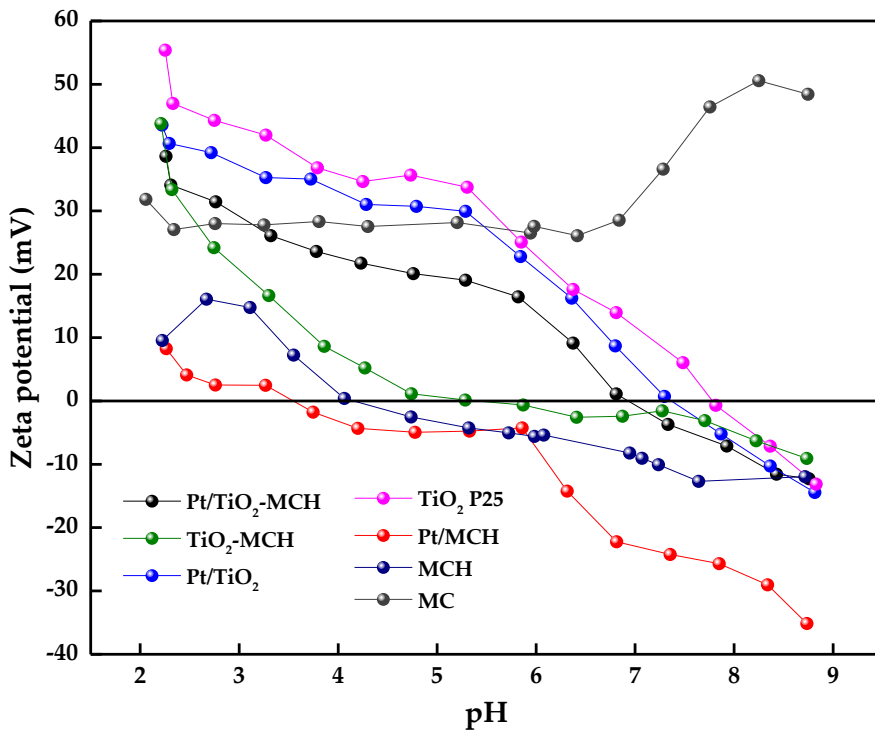


Figure S7. Zeta potential of the different solids as a function of pH.

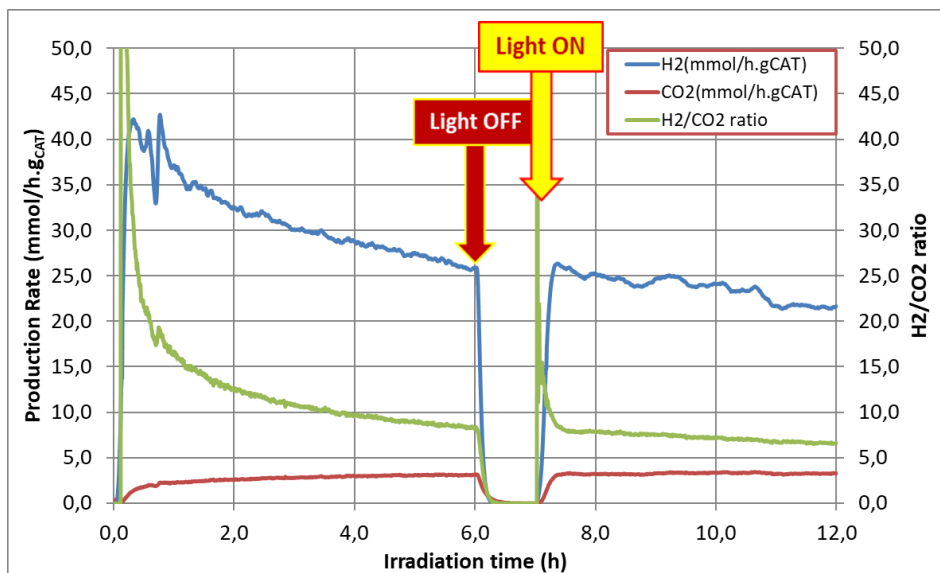


Figure S8. Photocatalytic stability study for Pt/TiO₂-MCH catalyst

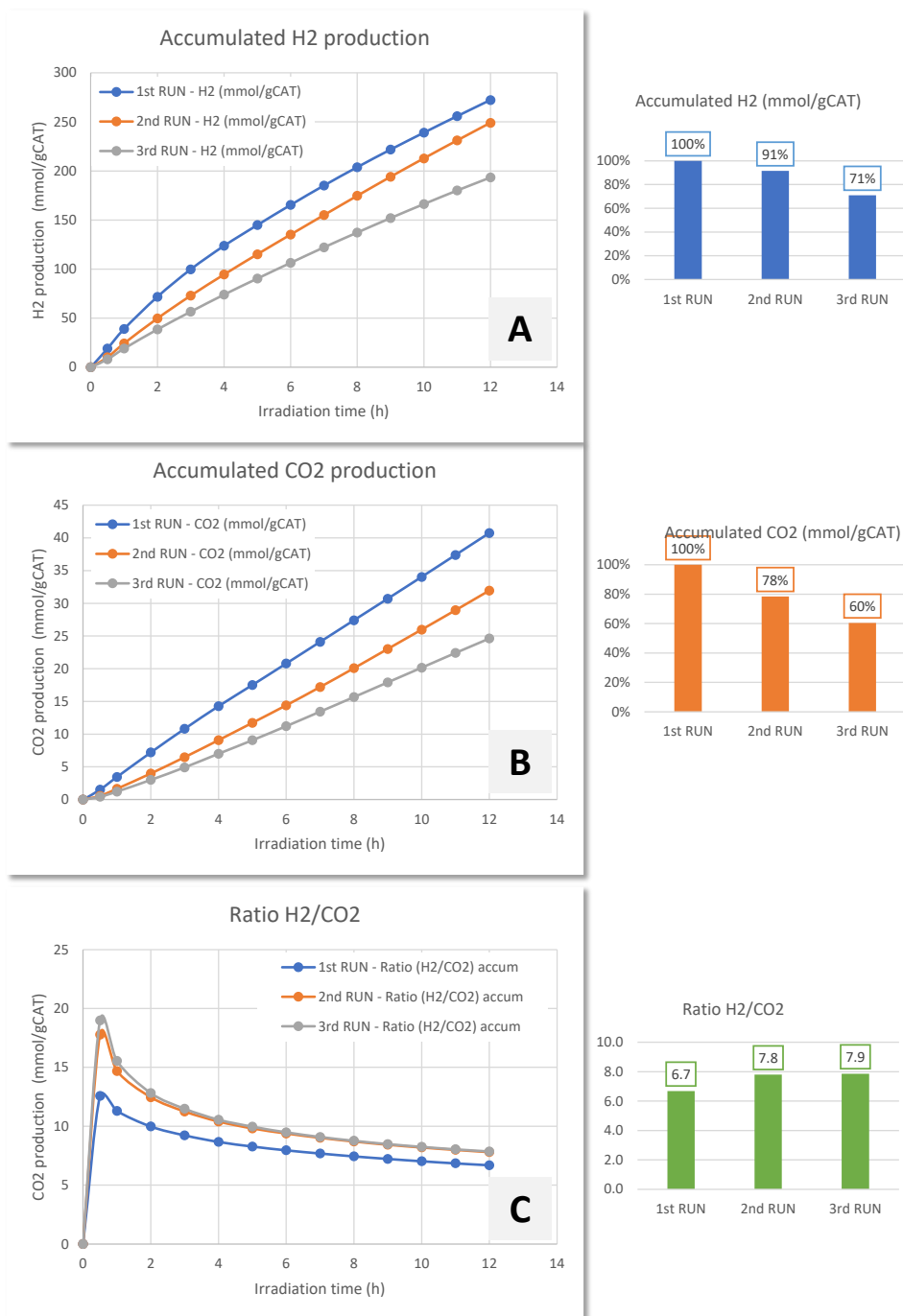


Figure S9. Study of reutilization of Pt/TiO₂. Accumulated hydrogen production (A) and CO₂ production (B) as well as H₂/CO₂ ratio (C) for 3 consecutive uses.



Capítulo V

Resultados y Discusión (Paper III)

Capítulo IV. Results and Discussion:

Biochars from Olive Stones as Carbonaceous Support in Pt/TiO₂-Carbon Photocatalysts and Application in Hydrogen Production from Aqueous Glycerol

Abstract.....	184
Keywords	185
1. Introduction.....	186
2. Materials and Methods	189
2.1. Materials.....	189
2.2. Synthesis of Carbonaceous Materials, Composites, and Photocatalysts.....	189
2.2.1. Synthesis of Biochars from Olive Stones	189
2.2.2. Synthesis of Activated Carbon (AC)	190
2.2.3. Pyrolyzed Carbon Functionalized (PyCF)	190
2.2.4. Mesoporous Carbon Functionalized (MCF)	191
2.2.5. Synthesis of the TiO ₂ -Biochar Composites	191
2.2.6. Synthesis of Pt/TiO ₂ -Carbon Photocatalysts	192
2.3. Characterization Techniques and Procedures.....	192
2.4. Glycerol Photoreforming Experiments.....	193
3. Results and Discussion	195

3.1. Synthesis of Carbonaceous Supports and Photocatalyst.....	195
3.2. Catalyst Characterization.....	195
3.2.1. Textural and Morphological Characterization of Synthesized Solids	195
3.2.2. Chemical and Structural Characterization of Carbonaceous Materials Synthesized	201
3.2.3. Optoelectronic and Electric Characterization of the Solids...	206
3.3. Glycerol Photoreforming	207
4. Conclusions.....	217
Acknowledgments.....	219
Funding.....	219
References	220
Supplementary Materials.....	224

PAPER 3

Biochars from Olive Stones as Carbonaceous Support in Pt/TiO₂-Carbon Photocatalysts and Application in Hydrogen Production from Aqueous Glycerol

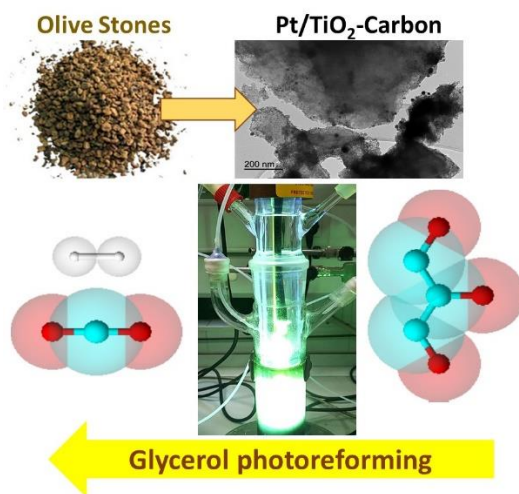
Juan Carlos Escamilla-Mejía, Jesús Hidalgo-Carrillo*, Juan Martín-Gómez, Francisco J. López-Tenllado, Rafael C. Estévez-Toledano, Alberto Marinas and Francisco J. Urbano*

Departamento de Química Orgánica, Instituto Químico para la Energía y el Medioambiente (IQUEMA), Edificio Marie Curie, Campus de Rabanales, Universidad de Córdoba, E-14071 Córdoba, España.

* Corresponding authors.

E-mail address: jesus.hidalgo@uco.es (J.H.-C.); FJ.Urbano@uco.es (F.J.U.)

Tel.: +34-957-218-638 (F.J.U.)



Published in *Nanomaterials* 13 (2023), 1511

Abstract

Several biochars were synthesized from olive stones and used as supports for TiO₂, as an active semiconductor, and Pt as a co-catalyst (Pt/TiO₂-PyCF and Pt/TiO₂-AC). A third carbon-supported photocatalyst was prepared from commercial mesoporous carbon (Pt/TiO₂-MCF). Moreover, a Pt/TiO₂ solid based on Evonik P25 was used as a reference. The biochars used as supports transferred, to a large extent, their physical and chemical properties to the final photocatalysts. The synthesized catalysts were tested for hydrogen production from aqueous glycerol photoreforming. The results indicated that a mesoporous nature and small particle size of the photocatalyst lead to better H₂ production. The analysis of the operational reaction conditions revealed that the H₂ evolution rate was not proportional to the mass of the photocatalyst used, since, at high photocatalyst loading, the hydrogen production decreased because of the light scattering and reflection phenomena that caused a reduction in the light penetration depth. When expressed per gram of TiO₂, the activity of Pt/TiO₂-PyCF is almost 4-times higher than that of Pt/TiO₂ (1079 and 273 mmol H₂/gTiO₂, respectively), which points to the positive effect of an adequate dispersion of a TiO₂ phase on a carbonaceous support, forming a highly dispersed and homogeneously distributed titanium dioxide phase. Throughout a 12 h reaction period, the H₂ production rate progressively decreases, while the CO₂ production rate increases continuously. This behavior is compatible with an initial period when glycerol dehydrogenation to glyceraldehyde and/or dihydroxyacetone and hydrogen predominates, followed by a period in which comparatively slower C-C cleavage reactions begin to occur, thus generating both H₂ and CO₂.

Keywords

glycerol photoreforming, hydrogen production, Pt/TiO₂-carbon, photodeposition, deactivation

1. Introduction

Hydrogen is an energy vector whose combustion only generates water as a by-product. Its production from renewables (green hydrogen) would allow for a reduction in the anthropogenic CO₂ emissions responsible for global warming. Regarding hydrogen synthetic procedures, the photocatalytic reforming (photoreforming) of biomass-derived oxygenated organic compounds is an interesting alternative for the production of green hydrogen [1].

Although titanium dioxide is the main photocatalyst of choice due to its high stability and low cost [2], there are still some major drawbacks that need to be solved, such as the recombination of photogenerated pairs, fast competitive backward reactions, and the inability to absorb visible light photons. Among the approaches to overcome these disadvantages, the combination or doping of TiO₂ with noble (e.g., Pt, Au) [3], non-noble (e.g., Cu, Ni) metals [4,5], or non-metal elements (B, C, N, S) [6,7] has been described. This would extend the light absorption range to the visible region and/or the electron-hole pair recombination. Other strategies to enhance titania photocatalytic activity for hydrogen production include the creation of mesoporous titania with high porosity and well-defined channels, which facilitate diffusion or the incorporation of two-dimensional materials (such as graphene or transition metal dichalcogenides) or MOF materials, which enhance the separation and transfer of photogenerated charge carriers, among others [8].

The use of a support for semiconductors can contribute to an increase in stability, reusability, or surface area, while the efficient participation of such a support in opto-electrochemical properties is still challenging [9]. Numerous studies have shown that carbon materials can serve as excellent supports and conductive materials for coupling with semiconductors to form hybrid systems for the photocatalytic production of H₂ [10]. In particular, the formation of

composites of titania with carbonaceous materials can result in (i) an increase in the active surface of the semiconductor, (ii) an enhancement in the semiconductor adsorption properties [11], (iii) a photosensitizing effect that decreases the value of the semiconductor bandgap, (iv) an alteration in the defective sites of the heterostructures, and (v) a reduction in the recombination of the generated charges, if the carbons present adequate electronic properties [12,13].

However, using carbon as a support in photocatalytic experiments could have strong light absorption and cause shielding effects, leading to inefficient light absorption by semiconductors [10]. Furthermore, Tolosana-Moranchel et al. presented a study of the optical properties (extinction, absorption, and dispersion coefficients) of different commercial TiO₂ particulate solids in the photodegradation process of phenol in suspension, showing that these properties depend, to a large extent, on the hydrodynamic particle size (hydrated/solvated particle) and significantly affect the photocatalytic performance of the reaction [14].

Recently, numerous papers have been published that pay special attention to the procedures to be followed in photocatalyzed processes (experimental design and control of reaction parameters) and the most appropriate way to present the results obtained (e.g., photonic efficiency, apparent quantum efficiency, etc.), which allow for drawing relevant conclusions [15–19]. Moreover, when an excessive amount of a photocatalyst is used, most of the photocatalyst cannot absorb sufficient light and the photocatalytic activity is lower when normalized by the unit photocatalyst mass. Therefore, the H₂ production rate under such conditions cannot reflect the intrinsic performance of the photocatalyst.

Among the non-photonic properties of the photocatalysts that can affect the photocatalytic results are: (i) differences in the crystalline phase of the semiconductor; (ii) differences in the size and shapes of the particles, thereby affecting the extent of light scattered; (iii) differences in the density of surface hydroxyl groups of the semiconductor particle that would affect to the hydrophilic/hydrophobic properties of the solids; (iv) differences in the number and nature of trap sites, both in the lattice and at the surface; and, finally, (v) the adsorption/desorption characteristics of each surface that may vary according to the nature of the photocatalyst material [19]. Thus, the use of carbonaceous materials as TiO₂ supports could affect the previous properties and, therefore, have a notable influence on the behavior of the final composite.

In previous works, using a commercial mesoporous carbon, it was found that an adequate superficial chemical activation of the carbonaceous material was crucial for an optimal dispersion of the TiO₂ incorporated through sol-gel. Furthermore, the effect of the incorporation of Pt, as a cocatalyst, to the composite was evaluated for the hydrogen production from aqueous glycerol photoreforming. The absence of water during the sol-gel process ensured the formation of small homogeneously distributed anatase crystals on the activated mesoporous carbon. Hydrogen production for TiO₂-carbon and Pt/TiO₂-carbon, expressed as mmol H₂ per gram of titania, was higher than that achieved with their respective reference materials (pure Evonik P25 and Pt/P25) [20,21].

In this work, with the aim of valorizing this material generated as a by-product in olive mills, two biochars with different porosity and particle size distribution were synthesized from ground olive stones using two different procedures. Subsequently, a TiO₂ phase was incorporated into these carbons by means of an ultrasound-activated sol-gel procedure and, finally, a Pt metallic phase was photodeposited on this TiO₂-carbon composite, giving rise to a series

of photocatalysts that were thoroughly characterized and tested for the generation of hydrogen by photoreforming the aqueous glycerol solutions. Special attention was paid to the study of operational parameters, such as the catalyst weight or the size of the photocatalyst particles, that could affect the extent of light scattering and shielding, thus hindering the light absorption by the semiconductor active species (TiO₂).

2. Materials and Methods

2.1. Materials

TiO₂ (Evonik, Essen, Germany, P25), titanium (IV) isopropoxide (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA, 97%), platinum(IV) chloride solution (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA, 8 wt.% in H₂O), glycerol (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA, 99%), 2-propanol (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA, >99.8%), methanol (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA, 99.9%), mesoporous carbon (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA, <500 nm particle size (DLS) >99.95% trace metals basis), HNO₃ (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA, >65%), H₂SO₄ (Panreac, Castellar del Vallès, BCN, Spain, 95–98%), AgNO₃ (Panreac, Castellar del Vallès, BCN, Spain, 99%), and deionized water (resistivity ≥18 MΩ cm, MilliQ Millipore, Billerica, MA, USA) were used in this study.

2.2. Synthesis of Carbonaceous Materials, Composites, and Photocatalysts

2.2.1. Synthesis of Biochars from Olive Stones

In this work, two types of biochar were synthesized via carbonization or pyrolysis and the chemical activation of olive stones. The olive stones, supplied by Olivarera de los Pedroches S.C.A., Pozoblanco (Cordoba, Spain), were thoroughly washed with distilled water at room temperature (24 h) in order to

remove any remaining pulp, dried at 100 °C (24 h), crushed, and sieved to retain the 1000–3000 µm particle size fraction.

2.2.2. Synthesis of Activated Carbon (AC)

The synthesis of activated carbon (AC) was carried out following a one-step chemical activation method with phosphoric acid, as described by Yakout et al., 2017 [22]. In brief, 50 g of olive stone was impregnated with 200 mL of phosphoric acid solutions (70 wt.%), the mixture being stirred at 85 °C for 4 h. After mixing, 10 g of material was pyrolyzed in a tubular furnace at 600 °C for 2 h (heating rate, 13 °C/min) under nitrogen atmosphere (flow rate, 38 mL/min). After heating, the furnace was cooled down to room temperature under the same nitrogen flow and the solid obtained washed with distilled water until pH 5 in rinse water and then oven-dried at 120 °C for 24 h. The biochar obtained was ground on a ball-type mill at 300 rpm for 15 min and subsequently sieved to retain the particle size fraction between 5 and 74 µm. The solid obtained was labelled as AC (active carbon).

2.2.3. Pyrolyzed Carbon Functionalized (PyCF)

A second type of carbonaceous material was synthesized in two consecutive steps: a) in the first step, a biochar was synthesized via pyrolysis of an olive stone sample according to the procedure reported by Estévez et al., 2020 [23]. Thus, 5 g of olive stones was pyrolyzed in a tubular furnace at 900 °C (heating rate, 10 °C/min) for 1 h under nitrogen atmosphere (flow rate, 50 mL/min). The obtained pyrolysis carbon (PyC) was ground on a ball-type mill at 100 rpm for 3 h and subsequently sieved to retain the 2–70 µm particle size fraction; b) in a second step, the pyrolysis carbon surface was functionalized by treating 1 g of material with 10 mL of a HNO₃/H₂SO₄ mixture (3:1 *v/v*) and sonicating the mixture at

25 °C for three hours. Then, the slurry was filtered and washed with deionized water until reaching pH 3 in the rinse water, dried to 120 °C for 6 h, and sieved on a 150 µm mesh, thus leading to the solid labelled as PyCF (pyrolyzed carbon functionalized). More details can be found elsewhere [20].

2.2.4. Mesoporous Carbon Functionalized (MCF)

A third carbonaceous material was obtained via functionalization of a commercial mesoporous carbon. Functionalization was carried out according to a procedure described elsewhere [20]. The carbonaceous material obtained was labelled as MCF (mesoporous carbon functionalized).

2.2.5. Synthesis of the TiO₂-Biochar Composites

The incorporation of titania at a nominal content of 25 wt.% to the carbons was made through the ultrasonic-assisted sol-gel process using titanium isopropoxide as a precursor in the absence of water following the procedure described in a former work [20,21]. In brief, 1 g of the selected carbon material was added to a solution containing 2.5 mL of titanium tetraisopropoxide in 10 mL of isopropanol. The mixture was sonicated for 4 h at 25 °C and then refluxed at 80 °C for 24 h to achieve the hydrolysis of TiO₂ on the carbon surface. The resulting solid was filtered, dried at 110 °C for 12 h, and calcined at 400 °C for 2 h (heating rate, 4 °C/min). The TiO₂-carbon composites, thus obtained, were named TiO₂-AC, TiO₂-PyCF, and TiO₂-MCF for titania supported on active carbon, functionalized pyrolyzed carbon, and functionalized mesoporous carbon, respectively.

2.2.6. Synthesis of Pt/TiO₂-Carbon Photocatalysts

Platinum was incorporated onto TiO₂-carbon composites (nominal content of 0.5 wt.%) through the photodeposition method [21]. The chosen TiO₂-carbon composite was dispersed in a methanol/water (20%, v/v) solution containing H₂PtCl₆ as metallic precursor. Photodeposition was carried out under argon atmosphere by exposing the mixture, under stirring, to the light for 5 h (125 W mercury lamp, $\lambda_{\text{max}} = 365$ nm, Photochemical Reactors Ltd., Reading, UK). The photocatalyst was filtered, washed, dried overnight, and calcined at 400 °C for 2 h (heating rate, 4 °C/min) in nitrogen atmosphere (flow rate, 50 mL/min). The obtained photocatalysts were named Pt/TiO₂-AC, Pt/TiO₂-PyCF, and Pt/TiO₂-MCF. A scheme on the synthesis can be found as Supplementary Material (Supplementary Scheme S1).

For comparative purposes, an additional photocatalyst was synthesized by incorporating Pt (0.5 wt.%) on commercial titania (Evonik P25) using the same photodeposition procedure described above, thus leading to Pt/TiO₂ solid.

2.3. Characterization Techniques and Procedures

Chemical analysis of the solids was performed via XRF, using a Rigaku ZSX Primus IV spectrometer (Rigaku, Austin, TX, USA).

Textural properties were determined through N₂ adsorption–desorption isotherms at boiling temperature on an Autosorb-iQ MP/MP-XR (Quantachrome instruments) (Anton Paar, Graz, Austria). Before measurements, samples were outgassed at 0.1 Pa at 120 °C.

The analysis through granulometry or particle size distribution (PSD) of the solids was carried out under dynamic light scattering (DLS) on a Zetasizer Nano ZSP (Malvern Panalytical Ltd., Malvern, UK) to analyze solids whose average particle diameter was in a range of 10 to 1000 nm and laser diffraction (LDM) on

a Mastersizer 2000 (Malvern Panalytical Ltd., Malvern, UK) for determinations in a range of 0.1 to 1000 microns.

Platinum average particle size was determined from transmission electron microscopy (TEM) images obtained using a JEOL JEM 1400 microscope. Sample was mounted on 3 mm holey carbon copper grids. STEM images were performed on a Thermo Scientific Talos F200i instrument (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA) equipped with a Schottky-type field emission gun (FEG), with an operating voltage of 200 kV, a STEM-HAADF transmission scanning imaging system, and X-ray energy-dispersive microanalysis system (EDX). X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded in the 5–80° range on a Bruker D8 Discover A25 diffractometer (Bruker Española S.A., Madrid, Spain) equipped with CuK α radiation, a Ge monochromator, and a Lynxeye detector. Raman spectra were obtained with InVia Raman equipment (Renishaw Ibérica, S.A.U., Barcelona, Spain) furnished with a Leica microscope and a charge coupled device (CCD) detector. Spectra were collected with a green laser (532 nm) in the 100–1800 cm⁻¹ Raman shift range, accumulating 20 spectra. IR spectra were obtained on an FT-MIR Bruker Tensor 27 spectrometer at the NIR/MIR unit of the SCAI of University of Cordoba. Diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy was performed on a Cary 1E (Agilent, Santa Clara, CA, USA) instrument, using BaSO₄ as reference material. Surface charge of materials was determined by Z-potential measurement on a Zetasizer Nano ZSP coupled to an MPT-2 autotitrator using NaOH and HCl to modify the pH.

2.4. Glycerol Photoreforming Experiments

Glycerol photoreforming was carried out in a 190 cm³ cylindrical reactor with the catalyst (0.5 g/L) suspended in a 65 mL solution of glycerol in MilliQ® water (10%, v/v), which was kept under constant stirring. Both the

photocatalytic reaction and Pt photodeposition process were carried out by means of an ultraviolet irradiation source produced by a 125 W medium pressure mercury lamp (Photochemical Reactors Ltd., Reading, UK) that produces predominantly 365–366 nm radiation, with smaller peaks in the ultraviolet and visible region (see Supplementary Figure S1 for additional information). The lamp was cooled throughout the process by passing a flow of thermostated water at 20 ± 1 °C through a jacket. The radiation power emitted by the lamp was measured outside the reactor (see Supplementary Figure S1) with a Newport 841-P-USAB optical power meter, equipped with a Newport 818P Series high-power detector (MKS Instruments, Andover, MA, USA).

The gases produced in the reaction were swept by a flow of Ar (20 mL/min) towards a Hyden HR20 mass spectrometer (Hyden Analytical Ltd., Warrington, UK), where H₂ and CO₂ were continuously monitored (m/z values of 2 and 44, respectively). Since the H₂ production rate, expressed in $\mu\text{mol/h g}_{\text{CAT}}$, depends on the experimental setup and operating conditions [15], additional information on the experimental setup, including information on the reactor and the radiation source, is provided in Supplementary Figure S1. Some experiments were performed in triplicate and the standard deviation for the cumulative production of hydrogen was determined, obtaining an SD value of 7.5%.

3. Results and Discussion

3.1. *Synthesis of Carbonaceous Supports and Photocatalyst*

Starting from olive stones, a biochar was obtained by means of a pyrolytic process at 900 °C in a N₂ atmosphere, obtaining a carbonaceous material that was then activated as a result of acidic treatment (HNO₃/H₂SO₄), giving rise to the PyCF activated carbon. A second carbonaceous material was obtained by impregnating an olive stone sample with H₃PO₄ and subsequent heat treatment at 600 °C in a N₂ atmosphere, leading to the AC solid. Likewise, commercial mesoporous carbon was activated through acid treatment to enhance its acid properties, leading to the functionalized mesoporous carbon, MCF. The subsequent incorporation of a TiO₂ phase using an ultrasound-activated sol-gel method led to the TiO₂-carbon solids, on which, finally, platinum was photodeposited in a nominal percentage of 0.5% by weight (Pt/TiO₂-Carbon). Finally, the commercial TiO₂ Evonik P25, which is a solid that is commonly used as a reference in photocatalytic processes [24], was incorporated into the experiments both as pure TiO₂ and as Pt/TiO₂. All the synthesized solids were characterized from the textural, structural, and chemical point of view using a wide variety of techniques and tested for the hydrogen production from aqueous glycerol photoreforming.

3.2. *Catalyst Characterization*

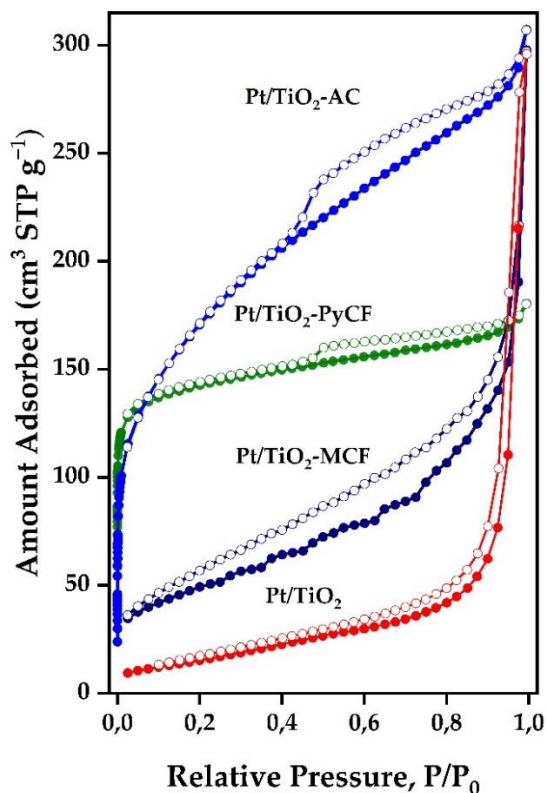
3.2.1. Textural and Morphological Characterization of Synthesized Solids

The textural properties of the solids used in this study were determined by obtaining the nitrogen adsorption-desorption isotherms at their boiling temperature, with the obtained results presented in Table 1 and Figure 1.

Table 1. Textural properties of the different composites and photocatalysts synthesized in this work.

Sample	^a S _{BET} (m ² /g)	^b V _{total} (10 ⁻² cm ³ /g)	^c V _{mic} (10 ⁻² cm ³ /g)	Average Pore Size (nm)	Micropore Volume (%)	Mesopore Volume (%)
Pt/TiO ₂ -MCF	173	46	0	11.0	0	100
TiO ₂ -MCF	172	115	0	26.8	0	100
Pt/TiO ₂ -AC	616	48	8	3.1	18	82
TiO ₂ -AC	864	71	7	3.3	11	89
Pt/TiO ₂ -PyCF	552	28	18	2.1	66	34
TiO ₂ -PyCF	602	28	23	1.5	85	15
Pt/TiO ₂ P25	63	46	0	29.0	0	100
TiO ₂ P25	56	65	0	45.9	0	100

^a Specific surface area (BET); ^b total volume (BET); ^c micropore volume (De Boer method).

**Figure 1.** Nitrogen adsorption–desorption isotherms obtained for the synthesized Pt/TiO₂-carbon photocatalysts.

The materials obtained from commercial mesoporous carbon (TiO₂-MCF and Pt/TiO₂-MCF) presented type IV isotherms according to the IUPAC classification, characteristic of mesoporous materials. These materials developed a monolayer–multilayer adsorption behavior on the mesopore walls, followed by capillary condensation. The hysteresis loop in the adsorption isotherm was H3 type, indicating wedge-shaped pores [25,26]. The TiO₂-MCF composite had a surface area of 172 m² g⁻¹. The incorporation of the metallic phase did not cause any additional change in the textural properties of the Pt/TiO₂-MCF photocatalyst (S_{BET} 173 m² g⁻¹).

The AC biochar-related solids showed an isotherm with mixed characteristics from type I and IV, corresponding to micro- and mesoporous materials, respectively. The hysteresis loop was H4 type, showing a more pronounced adsorption branch at low P/P₀, which was associated with micropore filling, the pore having a parallel slit shape [22,27]. The TiO₂-AC material shows a high surface area of 864 m² g⁻¹ with mostly mesoporous characteristics (89% volume in mesopores). The subsequent photodeposition of the metallic phase produced a decrease in the surface area to 616 m² g⁻¹ for the Pt/TiO₂-AC catalyst that continued to be a mostly mesoporous solid (82% mesopores), though with 18% of the total volume corresponding to micropores.

On the other hand, the TiO₂-PyCF composite showed a type II isotherm, associated with non-porous or macroporous materials, according to a plain pyrolyzed material [23]. The surface area of the TiO₂-PyCF catalyst was 602 m² g⁻¹ while the incorporation of the Pt phase led to a specific area of 552 m² g⁻¹ for the Pt/TiO₂-PyCF photocatalyst, a solid with 66% of its pore volume associated with micropores. In the case of Pt/TiO₂, the solid surface area is also comparable to that of commercial Evonik P25 (63 and 56 m² g⁻¹, respectively).

As for the morphological characterization of the solids, the particle size was determined via dynamic light scattering (DLS) on a Zetasizer Nano ZSP or laser diffraction (LD) on a Mastersizer 2000, depending on the range of the particle size of the measured material, with the results shown in Table 2. The results obtained for the fresh photocatalysts indicated that the largest mean particle size was obtained for the Pt/TiO₂-PyCF, which showed a volume-weighted mean particle size of ca. 37 μm , while the Pt/TiO₂-AC solid had an average particle size of 10 μm . On the other hand, the Pt/TiO₂-MCF photocatalyst, which only contained mesopores, presented the smallest particle size, around 0.3 μm (366 nm). The reference Pt/TiO₂, which also consisted of mesopores only, showed a similar average particle size of 326 nm.

Table 2. Average particle sizes measured in different conditions for the solids synthesized in this work as determined by dynamic light scattering (DLS) and laser diffraction depending on the range of particle size analyzed.

Catalyst	Conditions	^a Z-Ave (nm)	^b D (4,3) Vol. Weighed Mean (μm)
Pt/TiO ₂ -MCF	As synthesized	366 \pm 16	
	Recovered after use (12 h)	290 \pm 18	
	After stirring without light (12 h)	297 \pm 4	
Pt/TiO ₂ -AC	As synthesized		10.41 \pm 1.14
	Recovered after use (12 h)		4.54 \pm 0.04
	After stirring without light (12 h)		6.53 \pm 0.37
Pt/TiO ₂ -PyCF	As synthesized		36.68 \pm 3.03
	Recovered after use (12 h)		16.79 \pm 0.50
	After stirring without light (12 h)		20.29 \pm 1.98
Pt/TiO ₂	As synthesized	326 \pm 23	
	Recovered after use (12 h)	229 \pm 10	
	After stirring without light (12 h)	-	

^a Average particle size as determined by dynamic light scattering (DLS) measurement on a Zetasizer Nano ZSP. ^b Volume weighed mean as determined by measured using a laser particle sizer Mastersizer 2000.

The pronounced differences in the mean particle sizes for the different synthesized photocatalysts could imply different dynamic behavior of the same within the reaction mixtures where they are found, under agitation, at a semiconductor concentration of 0.5 g/L.

In addition, the average particle size was determined for the used (recovered) catalysts, obtaining the results shown in Table 2. Thus, once the photoreforming reaction after (12 h) was finished, the recovered solids showed average particle sizes significantly lower than the fresh ones, with particle size reductions of 56% (Pt/TiO₂-AC), 54%, (Pt/TiO₂-PyCF), 30% (Pt/TiO₂), and 21% (Pt/TiO₂-MCF). In general, this decrease in the particle size can be attributed to the hydrodynamic behavior caused by the stirring of the photocatalyst in the glycerol/water solution during the experiment [28]. The PSD determination in photocatalysts subjected to stirring in the dark for 12 h indicates that light radiation does not have a significant influence on the particle size reduction (Table 2). This fractionation of the photocatalyst particles during the reaction could affect, in some way, the light penetration into the reaction bulk by changing the scattering phenomena associated with particle size.

Morphological characterization of the photocatalysts was completed via transmission electron microscopy (TEM), as shown in Figure 2 and Supplementary Figure S2. The Pt mean particle sizes obtained for the Pt/TiO₂-MCF and Pt/TiO₂-PyCF solids were 5.2 and 7.9 nm, while the Pt/TiO₂-AC showed a larger average Pt particle size of about 11.0 nm, with a very heterogeneous distribution of metallic particles. Moreover, low-resolution TEM images (Supplementary Figure S2) confirm the particle sizes obtained via DLS and LD that fall in the nanometric scale for the Pt/TiO₂-MCF solid and on the micron scale for the Pt/TiO₂-AC and Pt/TiO₂-PyCF (Table 2).

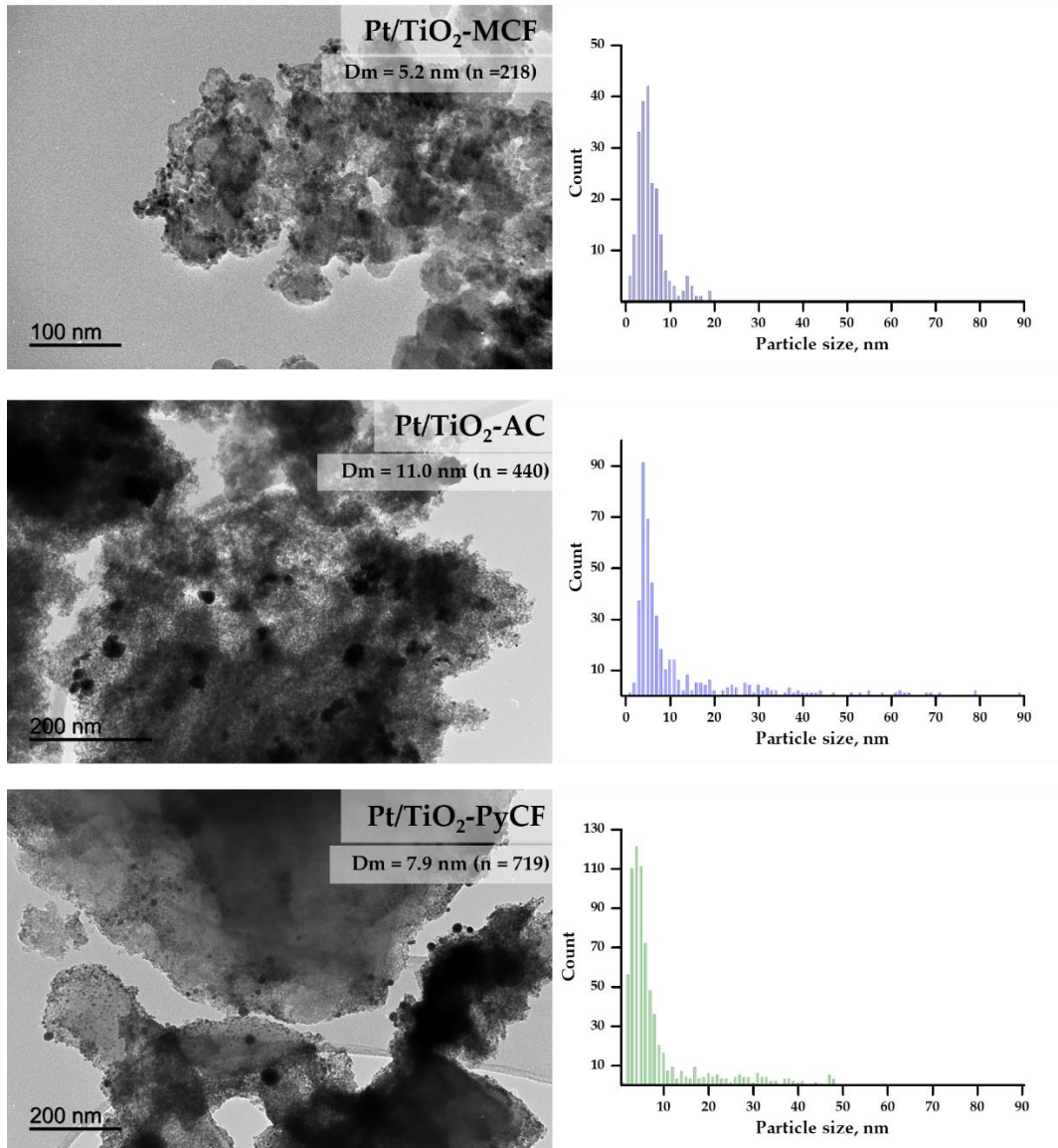


Figure 2. TEM images and Pt particle size distribution histograms obtained for the carbon containing photocatalysts: Pt/TiO₂-MCF, Pt/TiO₂-CA, and Pt/TiO₂-PyCF.

3.2.2. Chemical and Structural Characterization of Carbonaceous Materials Synthesized

The chemical composition of the synthesized solids was analyzed via X-ray fluorescence as well as STEM-EDX, with the results obtained shown in Table 3 and in Supplementary Figures S3–S5, respectively.

Table 3. Chemical composition (XRF), Pt particle size (TEM), and isoelectric point for the synthesized photocatalysts.

Catalyst	^a Pt (wt.%)	^a TiO ₂ (wt.%)	Pt Particle Size (TEM, nm)	^b pH _{IEP}
Pt/TiO ₂ -MCF	0.83	29.0	5.2	4.5
Pt/TiO ₂ -AC	0.69	41.4	11.0	5.9
Pt/TiO ₂ -PyCF	0.49	8.3	7.9	5.7
Pt/TiO ₂	0.44	99.5	4.4	7.4

^a Platinum and TiO₂ content by XRF; ^b isoelectric point (IEP).

During the synthesis of biochar from olive stones, the use of pyrolysis conditions increased the yield of carbonaceous material since the anaerobic conditions during the high-temperature treatment decreased the combustion and so the amount of ashes [23]. The XRF chemical analyses of the washed carbonaceous supports yielded between 97 and 99% by weight as carbon: 96.0% for AC, 99.7% for PyCF, and 99.6% for MCF. Moreover, for the AC, the chemical analysis gave significant amounts of phosphorus (ca. 3% by weight) associated with the presence of phosphorous functional groups formed from the H₃PO₄ used in the chemical activation process. In addition, trace elements, such as sulfur, silicon, aluminum, iron, phosphorus, calcium, sodium, potassium, and titanium, were found (overall, less than 1% by weight).

Regarding the amount of titania incorporated on the carbonaceous support, the XRF results showed that the amount of TiO₂ incorporated differs considerably between solids, being 8.3% for TiO₂-PyCF, 29% for Pt/TiO₂-MCF,

and 41.4% for Pt/TiO₂-AC (Table 3). These results indicate that the efficiency of the TiO₂ sol-gel incorporation process on carbonaceous supports depends, to a large extent, on the physicochemical properties of the biochar used, such as total pore volume (Table 1), particle size (Table 2), or surface isoelectric point (Table 3), among others. Thus, for the MCF, a mesoporous solid with a fairly homogeneous particle size of around 366 nm, the incorporated amount of TiO₂ is quite close to the nominal value (25% by weight). On the other hand, for the biochars obtained from olive stones, AC and PyCF, the larger size and heterogeneity of the carbon particles led to a very irregular incorporation of the titania phase, the lower TiO₂ incorporation being for the PyCF, the solid with the lowest total pore volume, as reported in Table 1. As for the Pt content, the metal loading was 0.49%, 0.69%, and 0.83% by weight for the Pt/TiO₂-PyCF, Pt/TiO₂-AC, and Pt/TiO₂-MCF, respectively (Table 3).

In order to gain a deeper insight into the spatial distribution of the different chemical constituents of the photocatalysts, analysis of the solids using scanning transmission electron microscopy (STEM) with chemical mapping using energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) was carried out, and the results are presented in Supplementary Figures S3–S5. STEM photographs show that titania is dispersed over practically the entire surface of the carbonaceous support, thus confirming that the sol-gel procedure used for titania incorporation is adequate to maximize the exposed surface of TiO₂. Furthermore, since the incorporation of platinum was carried out by means of a photodeposition procedure and the main photoactive material in the composites is titania, the Pt particles were mostly located over the TiO₂ phase, as confirmed by EDS mapping.

The microstructural characterization of the synthesized solids was carried out by means of X-ray diffraction and Raman spectroscopy. Figure 3 shows the

diffractograms obtained for the synthesized carbons, the TiO₂-carbon composites, and the Pt/TiO₂-carbon photocatalysts. The carbonaceous materials showed typical diffractograms of amorphous materials with broad and relatively low-intensity reflections at 23° (002) and 43° (100), indicating the degree of carbon layer stacking and the degree of ordered hexagonal structures, respectively [29]. It is worth noting that the diffractograms obtained for the AC biochar and related solids present some narrow and low-intensity diffraction bands at 2θ values between 16° and 20° that could be associated with the inorganic matter typical of the ashes from the biomass activation method, such as calcite (CaCO₃), opal (SiO₂•nH₂O), quartz (SiO₂), weddellite (Ca(CO₂)₂•(H₂O)₂), whewellite (Ca(CO₂)₂•H₂O), portlandite (Ca(OH)₂), or whitlockite (Ca₃(PO₄)₂), among others [30]. The incorporation of the TiO₂ phase on the carbons does not lead to clear diffraction bands in the composites, but anatase incipient crystallization bands could be observed.

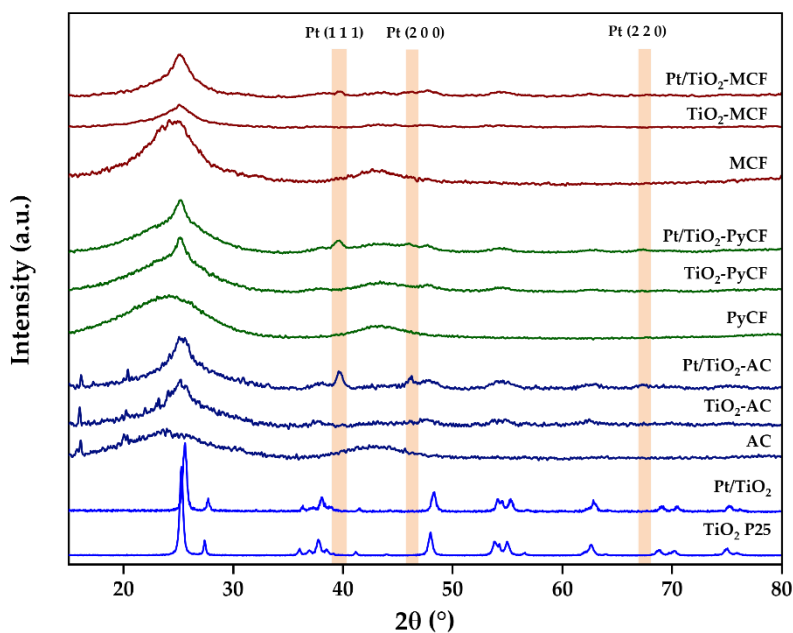


Figure 3. X-ray diffraction patterns obtained for the carbons, the TiO₂-carbon composites and Pt/TiO₂-carbon photocatalysts synthesized in this work.

As for the Pt phase, the diffractograms of the photocatalysts showed a typical signal at $2\theta = 39.47^\circ$ associated with the (111) reflection of Pt metal (JCPDS 4-802) [31], which is clearer for Pt/TiO₂-AC and, to a lesser extent, for Pt/TiO₂-PyCF. As for the Pt/TiO₂-MCF, although the signals associated with metallic Pt were also observed, they were very weak, which indicates smaller crystallite size. For a Pt content as low as 0.5%, the signals associated with Pt were observed, indicating that Pt crystallites are large, especially for the olive-stone-derived solids, Pt/TiO₂-AC and Pt/TiO₂-PyCF, which is consistent with the conclusions reached from TEM measurements.

Regarding the Pt/TiO₂ catalyst, its diffractogram exhibits the anatase and rutile diffraction bands corresponding to its composition (ca. 80% anatase and 20% rutile) (Anatase, JCPDS card Nr. 21-1272) (Rutile, JCPDS Card Nr. 21-1276) [32,33]. No diffraction bands associated with Pt are observed, probably due to a good metal dispersion with small Pt crystallites.

Figure 4 shows the Raman spectra obtained for the synthesized solids. Raman spectroscopy is a very sensitive technique to analyze the different crystalline phases of a titanium oxide sample. Thus, for the TiO₂-carbon composites, several signals associated with the titania can be distinguished at low Raman shift, the most intense ones being those observed at 149 cm⁻¹ (E_g vibration mode), 396 cm⁻¹ (A_{1g}), 515 cm⁻¹ (A_{1g} + B_{1g}), and 636 cm⁻¹ (E_g), which are typical signals for the anatase phase of TiO₂ [34,35]. No signals were observed that could be associated with other TiO₂ phases, such as rutile or brookite.

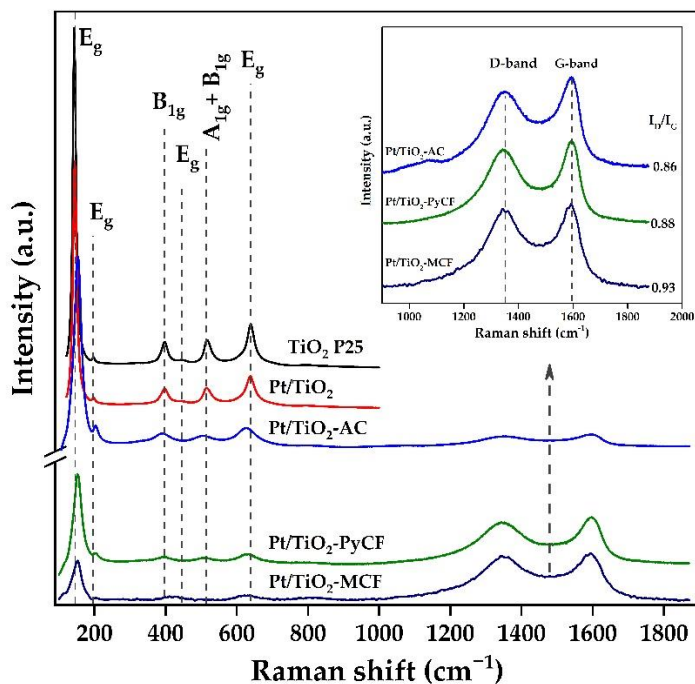


Figure 4. Raman spectra obtained for the studied photocatalysts. The insert shows the detail of the zone of appearance of the D and G bands of the carbons.

Furthermore, Raman could also give valuable information for the carbonaceous materials obtained from signals appearing at high Raman shift [36]. The two principal signals are the D and G bands at around 1352 cm^{-1} and 1600 cm^{-1} , respectively. The D band (A_{1g} Raman active mode) is associated with disordered (amorphous) carbon structures, while the G band (E_{2g} vibration mode) is associated with a hexagonal carbon structure. Therefore, the I_D/I_G intensity ratio can be used to obtain an estimation of the change in structure and the order of crystals of the carbonaceous support: the higher this ratio, the higher the defect content in the examined carbon [29,37]. The values of the I_D/I_G ratios obtained for the carbon-containing photocatalysts synthesized are 0.88, 0.86, and 0.93 for the Pt/TiO₂-PyCF, Pt/TiO₂-AC, and Pt/TiO₂-MCF, respectively. The lower values obtained for Pt/TiO₂-AC and Pt/TiO₂-PyCF, as compared to Pt/TiO₂-MCF, indicate a larger proportion of defects.

3.2.3. Optoelectronic and Electric Characterization of the Solids

To determine the optoelectronic properties of carbons, TiO₂-carbon composites, and Pt/TiO₂-carbon photocatalysts, the UV-Vis absorption spectra were obtained for all the solids synthesized together with commercial Evonik P25 and Pt/TiO₂ (Supplementary Figure S6). For the Evonik P25, the UV-Vis spectra showed intense absorption below 400 nm due to the ligand-to-metal charge transfer (LMCT) associated with the O₂⁻ to Ti⁺⁴ transitions. The band gap obtained for Evonik P25 from the Tauc's plot (indirect transition model) was 3.14 eV. Synthesized Pt/TiO₂ presented similar behavior to the support alone. As for the carbon materials, MCF, AC, and PyCF present a continuous absorption profile throughout the entire recorded interval, which extends from the UV to the visible spectrum region. The incorporation of the TiO₂ phase on the carbons and the subsequent incorporation of the Pt metallic phase do not change the characteristics of the absorption profile recorded for the photocatalysts (Supplementary Figure S6).

The isoelectric point (IEP) of the solids was obtained by determining the pH value where the zeta potential was zero. The measurement of the IEP can give us some hints on the modifications in surface groups occurring on the initial mesoporous carbon material with the different synthetic treatments. Supplementary Figure S7 presents the evolution of zeta potential with pH value for the different solids used in the present work, and Table 3 shows the isoelectric point (IEP) determined for the Pt/TiO₂-carbon photocatalysts synthesized in this work. Regarding the carbonaceous materials, the isoelectric point obtained for AC, PyCF, and MCF was 2.2, 2.8, and 4.4, respectively. The incorporation of the TiO₂ phase on the carbonaceous supports produces an increase in the IEP for the composites up to pH values of 6.1, 4.3, and 5.4 for TiO₂-AC, TiO₂-PyCF, and TiO₂-MCF, respectively. This may be associated with

the increase in the surface of Tetanol groups at the expense of acidic groups on the biochar's surface. Finally, the photo deposition of Pt on the composite produces only slight changes in the IEP of the photocatalysts, leading to 5.9 for Pt/TiO₂-AC, 5.7 for Pt/TiO₂-PyCF, and 4.5 for Pt/TiO₂-MCF. The isoelectric point obtained for the Pt/TiO₂ catalyst was 7.5 (Table 3).

All in all, three tri-component solids made up of Pt, TiO₂, and carbon were synthesized. The carbons, used as support, transfer, to a large extent, their physical and chemical properties to the final photocatalysts. The solid Pt/TiO₂-MCF presents carbon particles in the nanometric range and mesoporous characteristics, with a surface area of 173 m² g⁻¹. It is made up of 29% by weight of TiO₂ and a Pt loading of 0.83%. On the other hand, the Pt/TiO₂-AC was made up of carbon particles of about 10 microns and had mainly mesoporous characteristics, although with 18% micropores (*S*_{BET} 616 m² g⁻¹). Its TiO₂ content was high (41% by weight) and its Pt charge was 0.69%. Finally, the Pt/TiO₂-PyCF catalyst was made up of large carbon particles (36 microns) and was mostly microporous (66% micropore volume), with a BET surface area of 552 m² g⁻¹. Its TiO₂ content was low (8% by weight), according to its low total pore volume, and its Pt content was 0.44%.

3.3. Glycerol Photoreforming

The synthesized catalysts, consisting of a photoactive semiconductor (TiO₂), a cocatalyst (Pt), and a carbonaceous carrier material, which, in principle, acts as a mere support, were tested for hydrogen production from aqueous glycerol photoreforming, whose overall reaction, considering pure photoreforming, is shown in Equation (1):



The preliminary tests performed showed that solids without TiO₂ in their composition were not active for hydrogen production, indicating that the process was photocatalytic and that TiO₂, as an active semiconductor, was required. Furthermore, only TiO₂-based solids with Pt as a cocatalyst gave remarkable hydrogen production. Therefore, the improvement observed in the hydrogen production was due to a synergistic effect between a well-dispersed TiO₂ phase on the carbonaceous support and the incorporation of the Pt phase as a co-catalyst.

However, it is possible that biochars used as carriers positively affect the photocatalytic behavior of the semiconductor, for example, by slowing down the rate of electron–hole recombination, thus going beyond their function as a mere support. On the contrary, black carbonaceous supports would have strong light absorption that could lead to shielding effects and inefficient light absorption by TiO₂. Taking this into account, in this work, the photocatalyzed hydrogen production is expressed both as hydrogen produced per gram of catalyst ($\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{CAT}}$) and per gram of TiO₂ ($\mu\text{mol H}_2/\text{gTiO}_2$).

Photocatalytic hydrogen production depends on many parameters, from reactor type and geometry to light intensity and wavelength. There is a basic premise for a heterogeneously photocatalyzed reaction to take place efficiently, which is that a majority of the semiconductor particles are accessible in the light radiation used in the process. Once this premise is fulfilled, the ability of the semiconductor to create the electronic carriers ($e_{\text{CB}}^-/h_{\text{VB}}^+$) and the efficiency of these to produce a chemical reaction will determine the final activity of the process. From a practical point of view, this accessibility of light to semiconductor particles can be negatively affected by factors such as high opacity in the reaction medium, which would prevent the effective transmission of light. At this point, the use of dark (black) photocatalysts should be

questioned, since, to a greater or lesser extent, they can shield the radiation emitted from the lamp. Moreover, it would be necessary to evaluate the ability to keep semiconductor particles in a suitable suspension, thus allowing for their interaction with photons. The stirring speed and the average semiconductor particle size will be relevant parameters to achieve a good suspension of the photocatalyst.

To gain further insight into this point, we focused the study on the Pt/TiO₂-AC catalyst, which, despite being mostly mesoporous, had a high mean particle size (10.4 μm) that can affect both the hydrodynamic behavior and opacity of the reaction mixture. Thus, the radiation that transversely passed through the entire photoreactor was measured, from the inner lamp through both the cooling water and the reaction medium to the outside of the reactor, where an optical power meter was placed, with the results shown in Figure 5 (see Supplementary Figure S1 for additional details of photoreactor geometry).

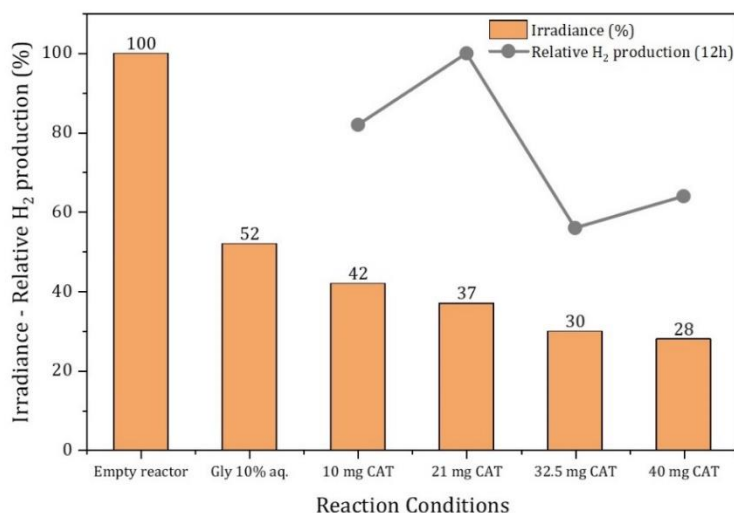


Figure 5. Irradiance externally measured as a function of different reaction conditions. The 100% of irradiance corresponds to 5643 W/m² measured for the empty reactor (only with lamp water cooling). In the 'Gly 10%aq.' experiment, no catalyst was present. For the experiments with different catalyst amounts, a 'Gly 10%aq.' solution with the Pt/TiO₂-AC weight indicated was used. See Supplementary Figure S1 for additional details of photoreactor geometry.

According to Figure 5, the radiation that passes through the empty system, with only the lamp cooling water, is 5463 W/m^2 . However, when the 10% aqueous glycerol solution is introduced into the photoreactor, without a catalyst, the outgoing radiation drops to 52% (2936 W/m^2). In addition to the optical power measured, Figure 5 also shows the relative hydrogen production obtained after 12 h of reaction with different amounts of Pt/TiO₂-AC in the reaction medium, in the 10–40 mg range (0.15–0.62 g/L). This figure suggests that there are two opposite effects that affect the activity. Thus, the increase in the amount of catalyst leads to an increase in the production of hydrogen, obtaining a maximum of 20 mg of the catalyst, from which the activity drops. This drop, quite abrupt, could be associated with an increase in the opacity of the solution at high catalyst loadings, as confirmed by measuring the radiation coming out of the reactor under these conditions. This figure revealed that the introduction of progressive amounts of photocatalysts in the slurry produced an additional drop in the outgoing radiation. Thus, for a catalyst concentration of 0.5 g/L, the outgoing radiation dropped down to 30% (1714 W/m^2) and, from this value up, although the solution's opacity continued to increase, the outgoing radiation remained practically constant (0.62 g/L, 28% outgoing radiation). This could be explained because the H₂ evolution rate is not necessarily proportional to the mass of the photocatalyst used, since incident light also depends on the concentration and dispersion of the photocatalyst, provoking limitations in light absorption and diffusion on the slurry. Thus, at high photocatalyst loading, hydrogen production will decrease because of reduced penetration depth and light scattering and reflection phenomena [15].

Figure 6 shows the cumulative hydrogen production for the synthesized solids for a reaction period of 12 h. Pure Evonik P25 was introduced for comparison. In all cases, the H₂/CO₂ ratio was higher than the stoichiometric

value considering pure photoreforming, which is supportive of the generation of intermediates. Regarding the cumulative hydrogen production per gram of catalyst (Figure 6 left), Pt/TiO₂ was the most active catalyst. Among the catalysts that contain carbonaceous materials in their composition, the Pt/TiO₂-MCF catalyst presents the best cumulative H₂ production with 126 mmol H₂/g_{CAT}. According to the characterization results shown above, this photocatalyst is a mesoporous solid with a mean particle size of 366 nm (Tables 1 and 2). Next, in hydrogen production, we obtained the Pt/TiO₂-AC solid with 89 mmol H₂/g_{CAT}, which was a mostly mesoporous solid but with a larger mean particle size (10.4 μm, Table 2). Finally, the least active photocatalyst was the Pt/TiO₂-PyCF catalyst (26 mmol H₂/g_{CAT}), which was a mostly microporous solid with the largest particle size among those synthesized (36.7 μm, Table 2).

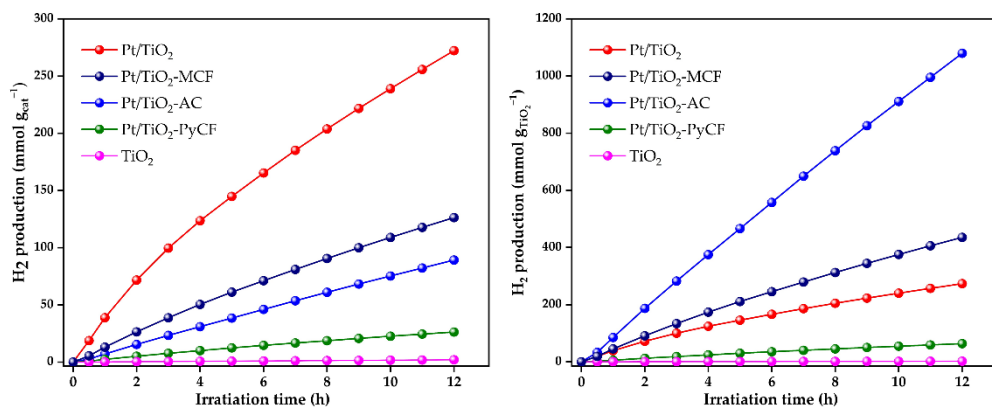


Figure 6. Accumulated hydrogen production per gram of catalyst (**left**) and per gram of TiO₂ (**right**) obtained for the solids tested in this work. Reactions were carried out under Ar flow (20 mL/min) with 65 mL of a 10% glycerol aqueous solution, a catalyst loading of 0.5 g/L and reaction temperature of 20 °C.

It is relevant to indicate that the two catalysts that perform best in hydrogen production are those with the smallest particle size (with only a few hundred nanometers). On the other hand, the Pt/TiO₂-AC and Pt/TiO₂-PyCF catalysts, with particle sizes of several tens of microns, are the ones that exhibit the worst

behavior in terms of hydrogen production. Thus, the results seem to indicate that a mesoporous nature of the photocatalyst leads to better H₂ production results, while, on the other hand, a smaller particle size seems to be a favorable factor.

Considering the differences in TiO₂ loading on the solids and to evaluate the intrinsic activity associated with TiO₂ and determine the possible effects of the carbonaceous material used as a support, Figure 6 (right) shows the results expressed as mmol of H₂ per gram of TiO₂. These results show that the most active catalyst was Pt/TiO₂-PyCF, which had only an 8% TiO₂ in its composition, followed by Pt/TiO₂-MCF (29% TiO₂) and, finally, Pt/TiO₂-AC (41% TiO₂). Comparatively, the activity of Pt/TiO₂-PyCF per gram of TiO₂ was almost 4-times higher than that of Pt/TiO₂ (1079 and 273 mmol H₂/gTiO₂, respectively), which points to the positive effect of an adequate dispersion of a TiO₂ phase on a carbonaceous support, forming a highly dispersed and homogeneously distributed titanium dioxide phase.

Since the particle size of the catalyst seems to be an important parameter when establishing the reaction conditions in photocatalyzed processes, a prospective study was undertaken for the synthesized catalysts. Thus, in addition to the average particle size of the as-synthesized catalysts, changes in their particle sizes during the reaction were studied since they may affect the long-time development of the photocatalyzed process (Table 2 and Supplementary Material S8).

Table 2 shows that the catalysts recovered after 12 h of reaction generally showed a reduction in the average particle size, much more evident for those solids with a larger initial particle size, Pt/TiO₂-AC and Pt/TiO₂-PyCF catalysts, for which the reduction in the average particle size was 57 and 54%, respectively. Both are solids with some microporosity, which also had the largest mean

particle sizes before the reaction. On the other hand, the observed particle size reductions are smaller for the Pt/TiO₂ (30% reduction) and Pt/TiO₂-MCF (21% reduction) catalysts, with both being fundamentally mesoporous catalysts and having the smallest particle sizes before the reaction. The reasons for the observed drop in particle sizes could be due to the stirring process to which the reaction medium was subjected [38], although the incident radiation could also be responsible for a part of the fragmentation of the particles. Thus, Table 2 shows that when a reaction mixture is shaken in the dark, the particle size drops to a lesser extent than when it is shaken and illuminated simultaneously.

Since the Pt/TiO₂-PyCF and Pt/TiO₂-AC catalysts were those undergoing greater changes in average particle size during the reaction, a deeper study of their behavior during the reaction was carried out. In Supplementary Figure S9, the H₂ and CO₂ evolution rate during the whole 12 h reaction period is presented. It is observed that, after 12 h of reaction, the hydrogen evolution rate suffers a decrease of approximately 23% for the Pt/TiO₂-AC catalyst and a 39% drop for the Pt/TiO₂-PyCF. In both cases, this fall is more intense initially, although it is maintained throughout the entire period. On the contrary, as for the CO₂ evolution, there is a continuous increase in the rate of CO₂ production throughout the 12 h reaction, such that the final CO₂ production rate is 2.5-times higher than the initial for the Pt/TiO₂-AC catalyst and almost 8-times higher for the Pt/TiO₂-PyCF. Sandwald et al. reported that the H₂ evolution rates declined by 34% after 12 h of reaction and related this drop to a first-order dependence on glycerol concentration (initial glycerol concentration of 0.01 mM; conversion after 12 h of reaction, 39%) [39]. However, in our experiments, the glycerol concentration was 140-times higher (1.4 M) and glycerol conversion after 12 h was below 1%. Therefore, the drop in the rate of hydrogen production during the reaction may be due to another factor inherent to the reaction itself.

The evolution of the H₂/CO₂ ratio can provide some additional information in this regard. In this sense, we must remember that the H₂/CO₂ ratio corresponding to pure photoreforming is 2.3 (Equation (1)). For Pt/TiO₂-AC, the initial H₂/CO₂ ratio is 18, while after 12 h of reaction, it drops to 5.5. Regarding Pt/TiO₂-PyCF, the initial ratio is higher than 80, dropping after 12 h of reaction to a value of 7.0. These results seem to indicate that glycerol that is initially adsorbed on the photocatalyst is easily oxidized to glyceraldehyde (or dihydroxyacetone) through a process, which does not involve breaking C-C bonds but the consumption of two h_{νB}⁺, which enables the use of two e_{CB}⁻ for two protons reducing to H₂. Thus, a high amount of hydrogen is formed at the initial stages of the reaction, being associated with a high H₂/CO₂ ratio. However, these initially formed intermediates undergo progressive C-C bond cleavage reactions, leading to the release of CO₂ that is reflected in the progressive increase in carbon dioxide evolving as the reaction progresses [39]. The progressive drop in the H₂ formation as the reaction proceeds indicates that the rate of the initial dehydrogenation process is higher than that of C-C bond breaking that takes place as the photoreforming process advances. As a result, the H₂/CO₂ ratio decreases until approaching the theoretical one (2.3).

Therefore, the above scenario cannot be associated with a deactivation process, or at least not with an obvious one, since although the rate of hydrogen production falls, the rate of CO₂ production increases significantly, especially for the Pt/TiO₂-PyCF catalyst. To deepen this study, some additional experiments were carried out, consisting of turning off/on the lamp during first stages of the reaction and analyzing the behavior of the H₂ and CO₂ production rates to assess whether the changes in reaction rate are reversible or not (Figure 7). When the lamp is turned off, both the sweeping gas flow and the agitation remained unchanged, while the m/z signals corresponding to H₂ and CO₂

evolved and continued to be monitored. The results indicate that, after turning off the lamp, the production of both hydrogen and CO₂ dropped to zero in a few minutes. When, one hour later, the light was turned on again, the production of both gases recovered to the level prior to switching off the lamp. The initial production level of the reaction was not reached, although the observed trends of falling in the rate of H₂ production and progressive increase in the rate of CO₂ production were restored, thus assuming that, after one hour of stirring in the dark, the reaction resumes at the exact point where the light was turned off.

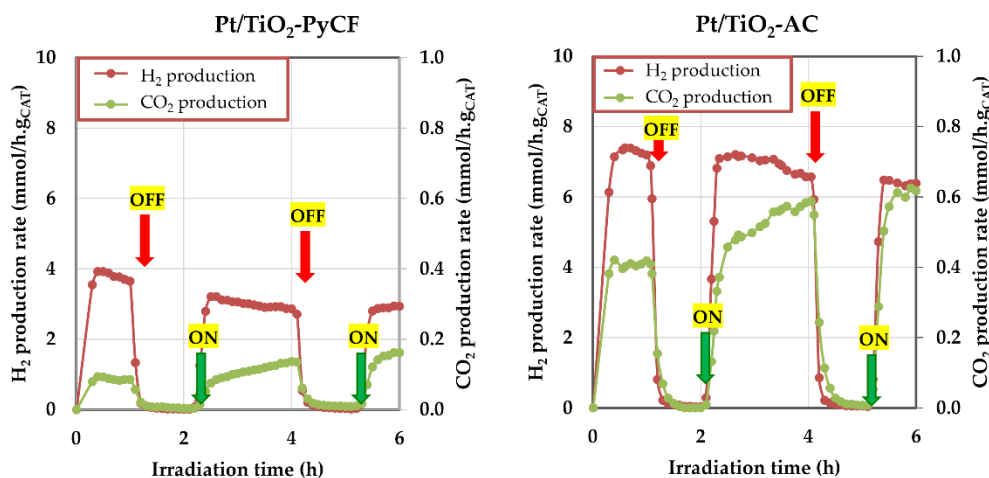


Figure 7. On/Off experiments performed during the glycerol photocatalytic reforming over the Pt/TiO₂-PyCF and Pt/TiO₂-AC catalysts. Reactions were carried out under Ar flow (20 mL/min) with 65 mL of a 10% glycerol aqueous solution, a catalyst loading of 0.5 g/L, and reaction temperature of 20 °C.

Considering all of the above information together, it seems that the drop in the rate of hydrogen production and the parallel increase in the CO₂ are neither due to kinetic reasons (glycerol conversion after 12 h is less than 1%) nor to a clear catalyst deactivation process but to the fact that the first steps of the reaction that lead to glyceraldehyde or dihydroxyacetone and generate H₂ (equivalent to a dehydrogenation process) occur easily, thus generating a large

amount of hydrogen in the effluent [39]. Subsequently, these products, still adsorbed on the catalyst surface, undergo C-C cleavage reactions that form both CO₂ and H₂, thus justifying the progressive increase in the produced amount of CO₂. However, these C-C cleavage reactions must be slower, which justifies the progressive decrease in the H₂ production rate.

4. Conclusions

Three photocatalysts made up of Pt as a co-catalyst, TiO₂ as an active semiconductor, and carbon as a support were synthesized, characterized, and tested for photocatalytic hydrogen production from aqueous glycerol photoreforming. The solid Pt/TiO₂-MCF exhibited carbon nanoparticles and mesoporous characteristics, with relatively low surface area and 29% by weight of TiO₂. On the other hand, the Pt/TiO₂-AC, was made up of olive-stone-derived carbon particles of about 10 microns, with mainly mesoporous characteristics (18% micropores), high surface area, and high TiO₂ content (41% by weight). Finally, the Pt/TiO₂-PyCF catalyst was made up of large carbon particles (36 microns), being mostly microporous with relatively high surface area and low TiO₂ content (8% by weight). The carbons used as a support transfer, to a large extent, their physical and chemical properties to the final photocatalysts.

The study of the operating parameters in glycerol photoreforming showed that the H₂ evolution rate is not necessarily proportional to the mass of the photocatalyst used, since incident light also depends on the concentration and dispersion of the photocatalyst, causing limitations in light absorption and diffusion on the slurry. Thus, at high photocatalyst loading, hydrogen production decreased, probably because of a reduced penetration depth and light scattering and reflection phenomena.

The results obtained per gram of catalyst indicate that a mesoporous nature of the photocatalyst leads to better H₂ production results, while a smaller particle size also seems to be a favorable factor. Moreover, the results per gram of TiO₂ revealed that the activity of Pt/TiO₂-PyCF is almost 4-times more active than Pt/TiO₂ (1079 and 273 mmol H₂/gTiO₂, respectively), which points to the positive effect of an adequate dispersion of a TiO₂ phase on a carbonaceous support.

The study of the photoreforming process for 12 h of reaction showed a progressive decrease in the amount of hydrogen generated, while an increase in CO₂ was observed. These results are neither due to kinetic reasons nor to a catalyst deactivation process but to a rapid initial dehydrogenation process to glyceraldehyde and dihydroxyacetone, followed by subsequent C-C cleavage processes that take place at a slower speed.

Acknowledgments

J.C.E.-M. is thankful to Fundación Carolina, Universidad de Córdoba, Universidad Politécnica de Huejutla and Secretaría de Relaciones Exteriores, from México for a PhD fellowship. The authors are thankful to the Central Service for Research Support (SCAI) of the University of Córdoba and *Instituto Químico para la Energía y el Medioambiente* (IQUEMA) for its technical assistance in catalyst characterization.

Funding

The authors are thankful to the Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación MCIN/AEI/10.13039/501100011033 Project PID2019-104953RB-I00, the Junta de Andalucía UCO-FEDER Project CATOLIVAL (Ref. 1264113-R), and the Junta de Andalucía Project P18-RT-4822 and FEDER Funds.

References

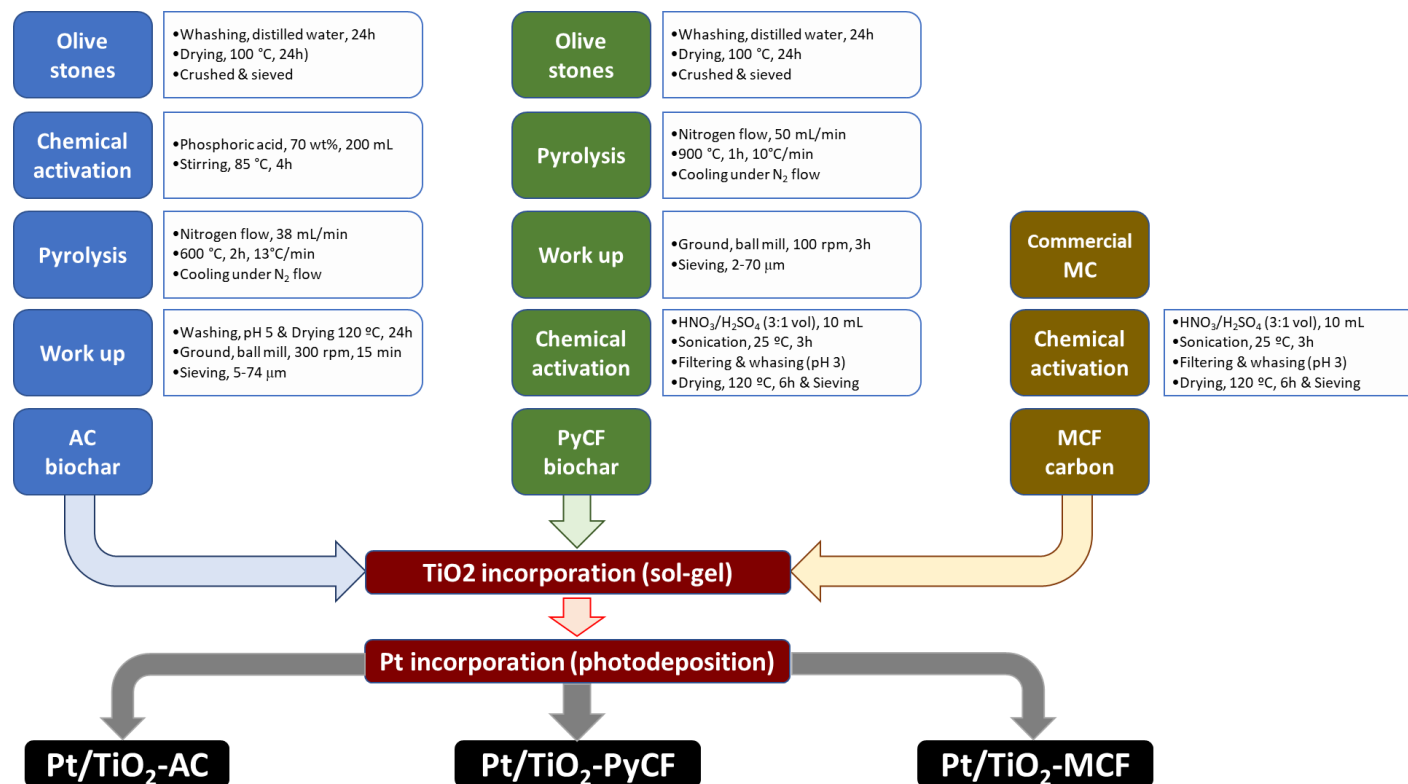
1. Ni, M.; Leung, D.Y.C.; Leung, M.K.H.; Sumathy, K. An Overview of hydrogen production from biomass. *Fuel Process Technol.* **2006**, *87*, 461–472. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.11.003>.
2. Colón, G. Towards the Hydrogen production by photocatalysis. *Appl. Catal. A Gen.* **2016**, *518*, 48–59. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.11.042>.
3. Kumaravel, V.; Mathew, S.; Bartlett, J.; Pillai, S.C. Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO₂: A review of recent advances. *Appl. Catal. B* **2019**, *244*, 1021–1064. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.080>.
4. Hidalgo-carrillo, J.; Martín, J.; Morales, J.; Espejo, J.C.; Urbano, F.J.; Marinas, A. Hydrogen photo-production from glycerol using nickel-doped TiO₂ catalysts: effect of catalyst pre-treatment. *Energies* **2019**, *12*, 3351. <https://doi.org/10.3390/en12173351>.
5. Yoong, L.S.; Chong, F.K.; Dutta, B.K. Development of copper-doped TiO₂ photocatalyst for hydrogen production under visible light. *Energy* **2009**, *34*, 1652–1661. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2009.07.024>.
6. Patil, S.B.; Basavarajappa, P.S.; Ganganagappa, N.; Jyothi, M.S.; Raghu, A.V.; Reddy, K.R. Recent advances in non-metals-doped tio₂ nanostructured photocatalysts for visible-light driven hydrogen production, CO₂ reduction and air purification. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 13022–13039. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.164>.
7. Li, Y.; Ma, G.; Peng, S.; Lu, G.; Li, S. Boron and nitrogen co-doped titania with enhanced visible-light photocatalytic activity for hydrogen evolution. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254*, 6831–6836. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.04.075>.
8. Do, H.H.; Nguyen, D.L.T.; Nguyen, X.C.; Le, T.H.; Nguyen, T.P.; Trinh, Q.T.; Ahn, S.H.; Vo, D.V.N.; Kim, S.Y.; Le, Q. Van Recent progress in TiO₂-based photocatalysts for hydrogen evolution reaction: A review. *Arab. J. Chem.* **2020**, *13*, 3653–3671. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2019.12.012>.
9. Ali, H.M.; Arabpour Roghabadi, F.; Ahmadi, V. Solid-supported photocatalysts for wastewater treatment: supports contribution in the photocatalysis process. *Sol. Energy* **2023**, *255*, 99–125.
10. Zhen, L.; Hu, M.; Xu, Y.; Zhao, D.; Jiang, S.; Fan, K.; Zu, M.; Al-Mamun, M.; Yin, H.; Chen, S.; et al. Photocatalytic hydrogen production. In *Photo-and Electro-Catalytic Processes*; Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2022; pp. 415–483. <https://doi.org/10.1002/9783527830084.ch13>.
11. Li Puma, G.; Bono, A.; Krishnaiah, D.; Collin, J.G. Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: A review Paper. *J. Hazard Mater.* **2008**, *157*, 209–219. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.040>.
12. Ramesh Reddy, N.; Bhargav, U.; Mamatha Kumari, M.; Cheralathan, K.K.; Sakar, M. Review on the interface engineering in the carbonaceous titania for the improved photocatalytic hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 7584–7615. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.041>.
13. Imperato, C.; Iervolino, G.; Fantauzzi, M.; Koral, C.; Macyk, W.; Kobielski, M.; D’Errico, G.; Rea, I.; Di Girolamo, R.; De Stefano, L.; et al. Photocatalytic hydrogen

- evolution by co-catalyst-free TiO₂/C bulk heterostructures synthesized under mild conditions. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 12519–12534. <https://doi.org/10.1039/d0ra01322f>.
14. Tolosana-Moranchel, A.; Casas, J.A.; Carbajo, J.; Faraldos, M.; Bahamonde, A. Influence of TiO₂ optical parameters in a slurry photocatalytic reactor: Kinetic modelling. *Appl. Catal. B* **2017**, *200*, 164–173. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.063>.
 15. Cao, S.; Piao, L. Considerations for a more accurate evaluation method for photocatalytic water splitting. *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 18468–18476. <https://doi.org/10.1002/anie.202009633>.
 16. Chen, S.; Takata, T.; Domen, K. Particulate photocatalysts for overall water Splitting. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2*. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.50>.
 17. Qureshi, M.; Takanabe, K. Insights on measuring and reporting heterogeneous photocatalysis: efficiency definitions and setup examples. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 158–167. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02907>.
 18. Wang, Z.; Hisatomi, T.; Li, R.; Sayama, K.; Liu, G.; Domen, K.; Li, C.; Wang, L. Efficiency accreditation and testing protocols for particulate photocatalysts toward solar fuel production. *Joule* **2021**, *5*, 344–359. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.01.001>.
 19. Serpone, N.; Salinaro, A. Terminology, relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. Part I: Suggested protocol. *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 303–320. <https://doi.org/10.1351/pac199971020303>.
 20. Escamilla, J.C.; Hidalgo-Carrillo, J.; Martín-Gómez, J.; Estévez-Toledano, R.C.; Montes, V.; Cosano, D.; Urbano, F.J.; Marinas, A. Hydrogen production through glycerol photoreforming on TiO₂/mesoporous carbon: influence of the synthetic method. *Materials* **2020**, *13*, 3800. <https://doi.org/10.3390/ma13173800>.
 21. Escamilla-Mejía, J.C.; Hidalgo-Carrillo, J.; Martín-Gómez, J.; López-Tenllado, F.J.; Estévez-Toledano, R.C.; Marinas, A.; Urbano, F.J. Pt Preferential incorporation onto TiO₂ IN TiO₂-carbon composites for hydrogen production from glycerol photoreforming. *Catal. Today* **2023**, *413*, 113943. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.11.004>.
 22. Yakout, S.M.; Sharaf El-Deen, G. Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. *Arab. J. Chem.* **2016**, *9*, S1155–S1162. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.12.002>.
 23. Estevez, R.; Aguado-Deblas, L.; Montes, V.; Caballero, A.; Bautista, F.M. Sulfonated carbons from olive stones as catalysts in the microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol. *Mol. Catal.* **2020**, *488*, 110921. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.110921>.
 24. Majeed, I.; Ali, H.; Idrees, A.; Arif, A.; Ashraf, W.; Rasul, S.; Khan, M.A.; Nadeem, M.A.; Nadeem, M.A. Un-derstanding the role of metal supported on tio₂ in photoreforming of oxygenates. *Energy Adv.* **2022**, *1*, 842–867. <https://doi.org/10.1039/d2ya00110a>.
 25. Han, M.L.; Wei, X.L.; Zhang, J.C.; Liu, Y.; Tang, X.; Li, P.; Liu, Z.Y. Influence of structural damage on evaluation of microscopic pore structure in marine continental transitional shale of the southern north china basin: A method based on the low-temperature N₂ adsorption experiment. *Pet. Sci.* **2022**, *19*, 100–115. <https://doi.org/10.1016/j.petsci.2021.10.016>.

26. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.V.; Olivier, J.P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC technical report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
27. Dalto, F.; Kuźniarska-Biernacka, I.; Pereira, C.; Mesquita, E.; Soares, O.S.G.P.; Pereira, M.F.R.; Rosa, M.J.; Mestre, A.S.; Carvalho, A.P.; Freire, C. Solar light-induced methylene blue removal over TiO₂/AC composites and photocatalytic regeneration. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 3016. <https://doi.org/10.3390/nano11113016>.
28. Serra, T.; Colomer, J.; Casamitjana, X.J. Aggregation and breakup of particles in a shear flow. *Colloid Interface Sci.* **1997**, *187*, 466–473. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.4710>.
29. Park, M.H.; Yun, Y.S.; Cho, S.Y.; Kim, N.R.; Jin, H.J. Waste Coffee Grounds-Derived Nanoporous Carbon nanosheets for supercapacitors. *Carbon Lett.* **2016**, *19*, 66–71. <https://doi.org/10.5714/CL.2016.19.066>.
30. Vassilev, S.V.; Baxter, D.; Andersen, L.K.; Vassileva, C.G. An Overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification. *Fuel* **2013**, *105*, 40–76. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.041>.
31. Balakrishnan, G.; Panda, A.K.; Raghavan, C.M.; Singh, A.; Prabhakar, M.N.; Mohandas, E.; Kuppusami, P.; Song, J. Microstructure, optical and dielectric properties of cerium oxide thin films prepared by pulsed laser deposition. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2019**, *30*, 16548–16553. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02031-3>.
32. Loryuenyong, V.; Jarunsak, N.; Chuangchai, T.; Buasri, A. The photocatalytic reduction of hexavalent chromium by controllable mesoporous anatase TiO₂ nanoparticles. *Adv. Mat. Sci. Eng.* **2014**, *2014*, 348427. <https://doi.org/10.1155/2014/348427>.
33. Hidalgo-Carrillo, J.; Martín-Gómez, J.; Herrera-Beurnio, M.C.; Estévez, R.C.; Urbano, F.J.; Marinas, A. olive leaves as biotemplates for enhanced solar-light harvesting by a titania-based solid. *Nanomaterials* **2020**, *10*, 1057. <https://doi.org/10.3390/nano10061057>.
34. Balachandran, U.; Eror, N.G. Raman spectra of titanium dioxide. *J. Solid State Chem.* **1982**, *42*, 276–282. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(82\)90006-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(82)90006-8).
35. Colmenares, J.C.; Aramendía, M.A.; Marinas, A.; Marinas, J.M.; Urbano, F.J. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of different metal-doped titania systems. *Appl Catal. A Gen.* **2006**, *306*, 120–127. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.03.046>.
36. Ulyanova, E. V.; Molchanov, A.N.; Prokhorov, I.Y.; Grinyov, V.G. Fine structure of raman spectra in coals of different rank. *Int. J. Coal Geol.* **2014**, *121*, 37–43. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2013.10.014>.
37. Penki, T.R.; Shanmugasundaram, D.; Kishore, B.; Munichandraiah, N. High Rate Capability of coconut kernel derived carbon as an anode material for lithium-ion batteries. *Adv. Mater Lett.* **2014**, *5*, 184–190. <https://doi.org/10.5185/amlett.2013.8530>.

38. Barabash, V.M.; Abiev, R.S.; Kulov, N.N. Theory and practice of mixing: A review. *Theor. Found. Chem. Eng.* **2018**, *52*, 473–487. <https://doi.org/10.1134/S004057951804036X>.
39. Sanwald, K.E.; Berto, T.F.; Eisenreich, W.; Gutiérrez, O.Y.; Lercher, J.A. Catalytic routes and oxidation mechanisms in photoreforming of polyols. *J. Catal.* **2016**, *344*, 806–816. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.08.009>

Supplementary Materials



Scheme S1. Schematic illustration on the synthesis of the catalysts

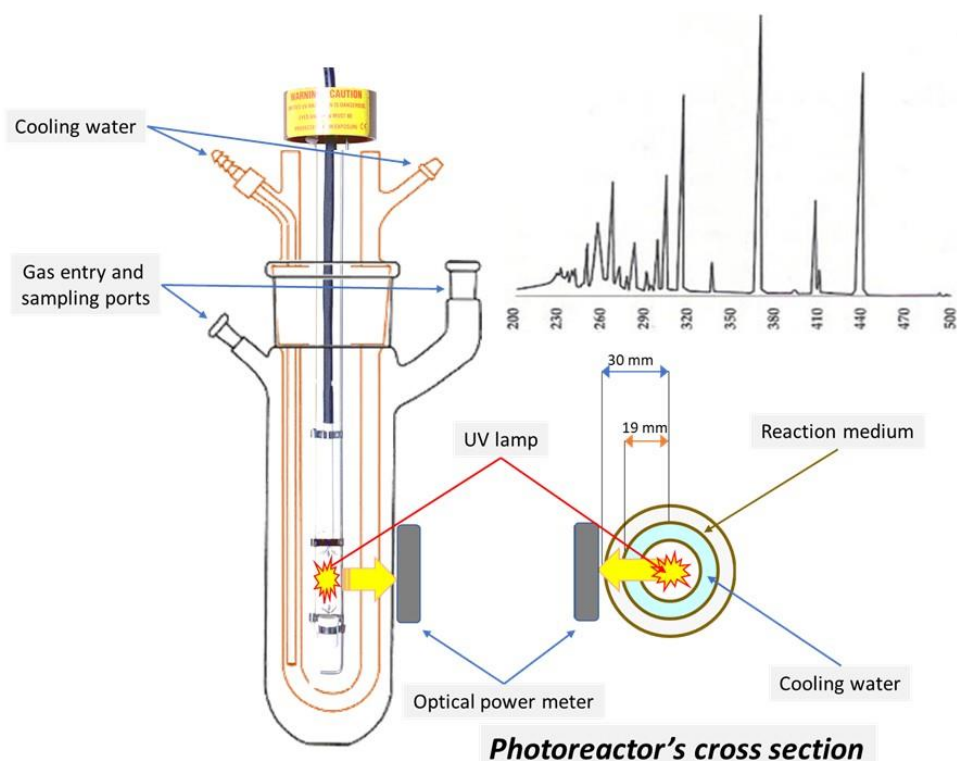


Figure S1. Experimental setup for the aqueous glycerol photoreforming experiments.

Details on UV lamp

125 Watts medium pressure mercury lamp that produces predominantly 365-366 nm radiation with smaller amounts in both the ultraviolet (at 254, 265, 270, 289, 297, 302, 313 and 334 nm) and the visible (at 405-408, 436, 546 and 577-579 nm) regions.

Details on Optical Power Meter

The radiation power emitted by the lamp was measured outside the reactor with a Newport 841-P-USAB optical power meter, equipped with a Newport 818P Series high power detector (MKS Instruments, Andover, USA).

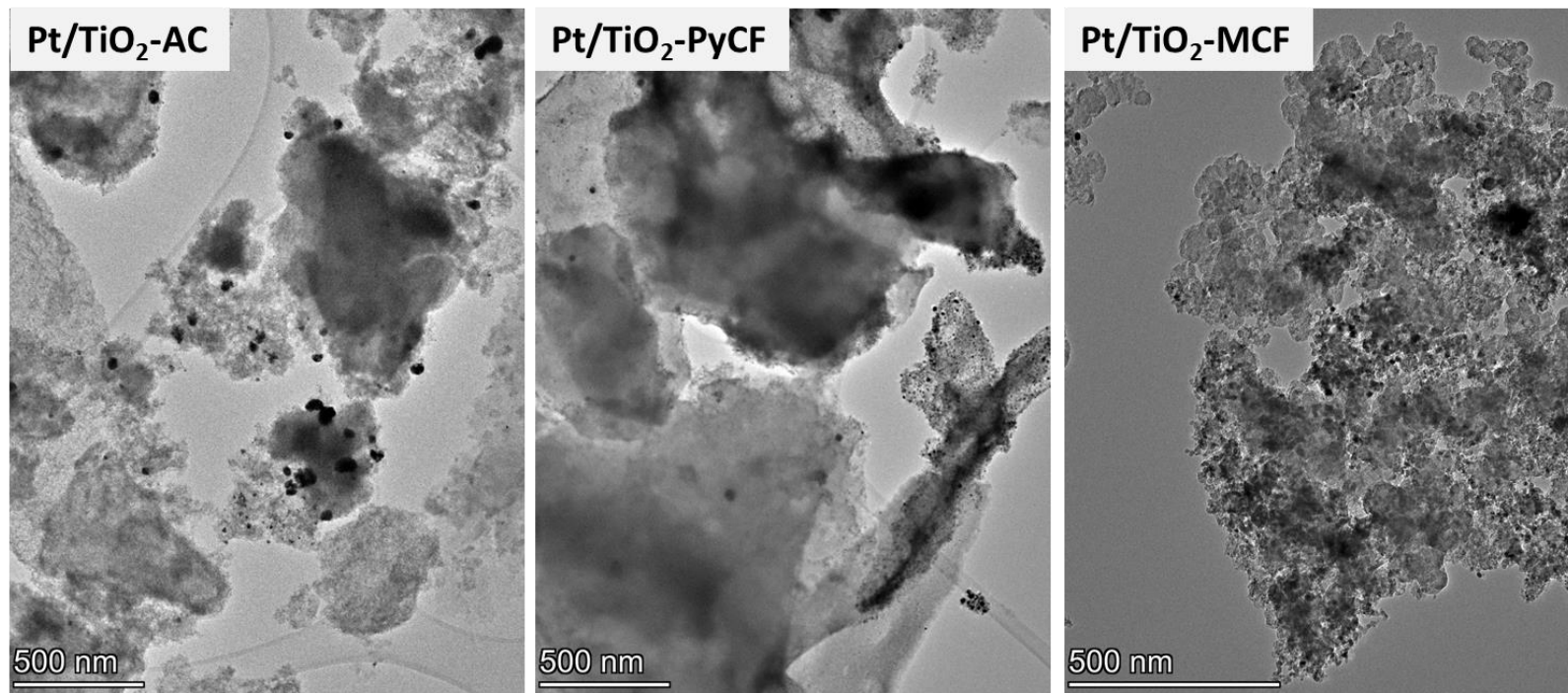


Figure S2. Morphological aspect of the synthesized photocatalysts from low resolution transmission electron microscopy images. Pt/TiO₂-AC (left), Pt/TiO₂-PyCF (center) and Pt/TiO₂-MCF (right).

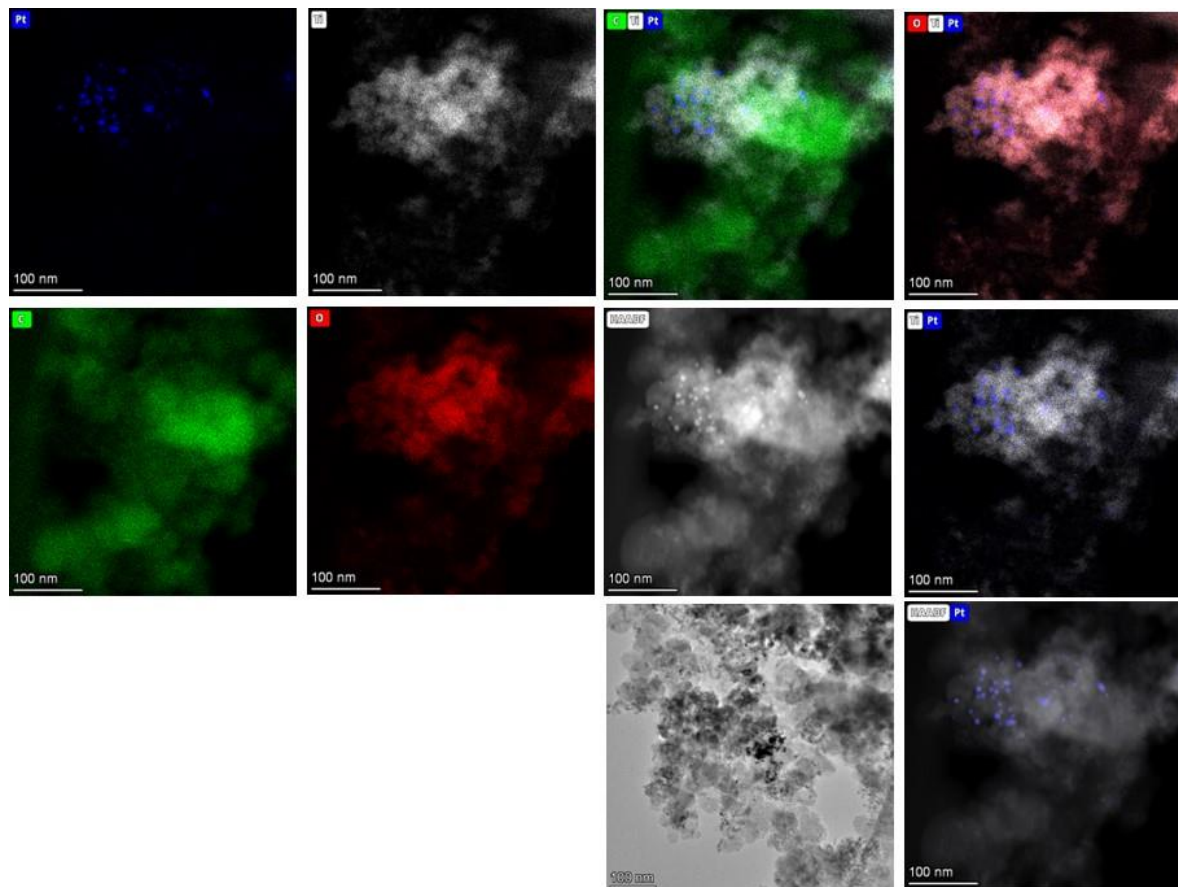


Figure S3. TEM/STEM and EDS images obtained for the Pt/TiO₂-MCF solid.

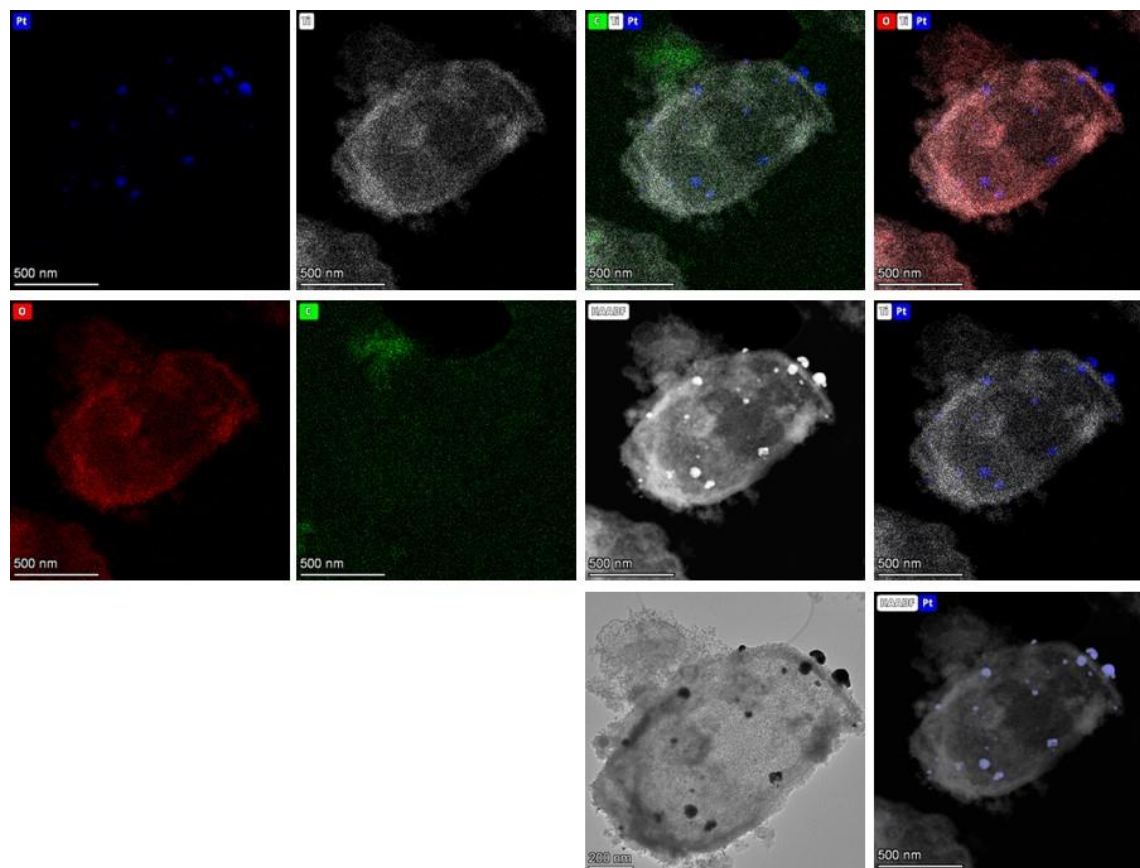


Figure S4. TEM/STEM and EDS images obtained for the Pt/TiO₂-AC solid.

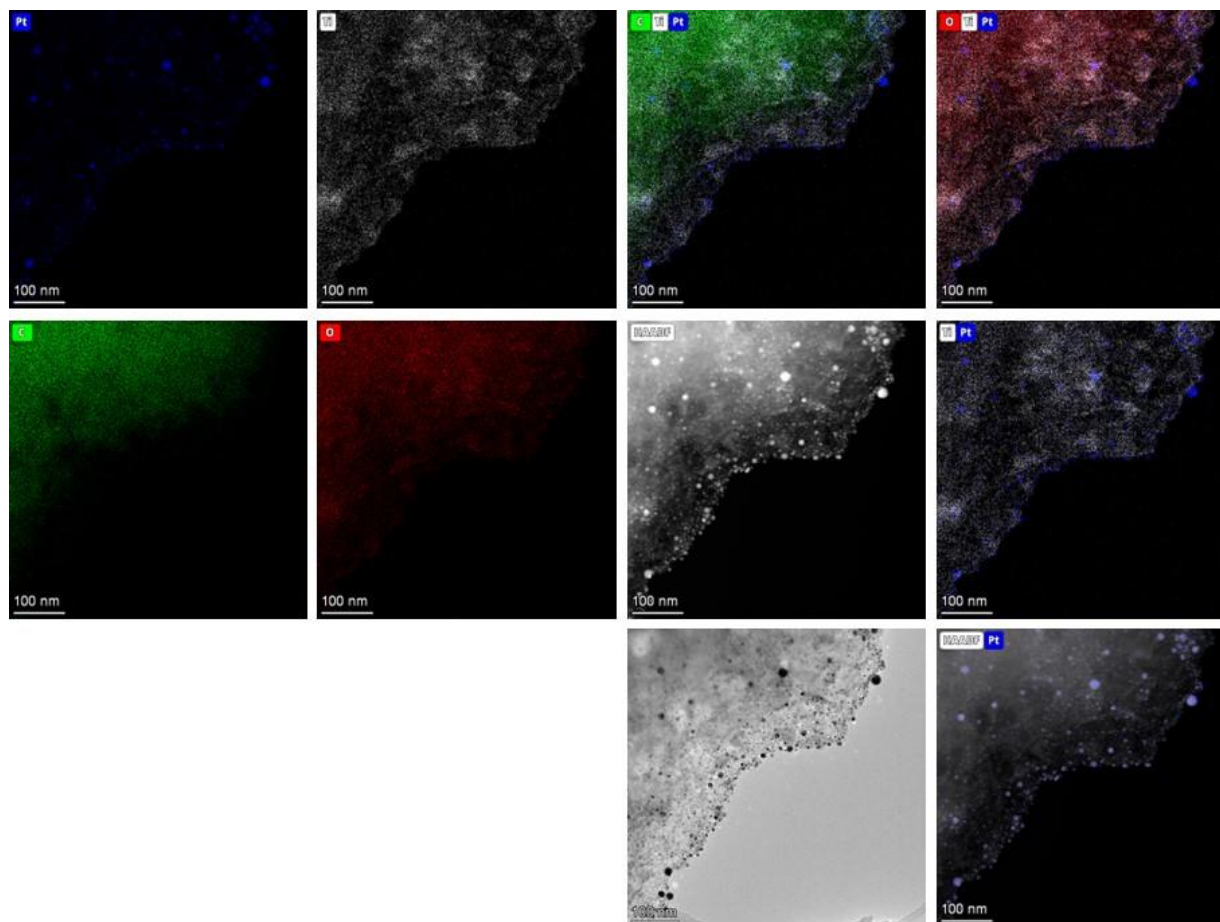


Figure S5. TEM/STEM and EDS images obtained for the Pt/TiO₂-PyCF solid.

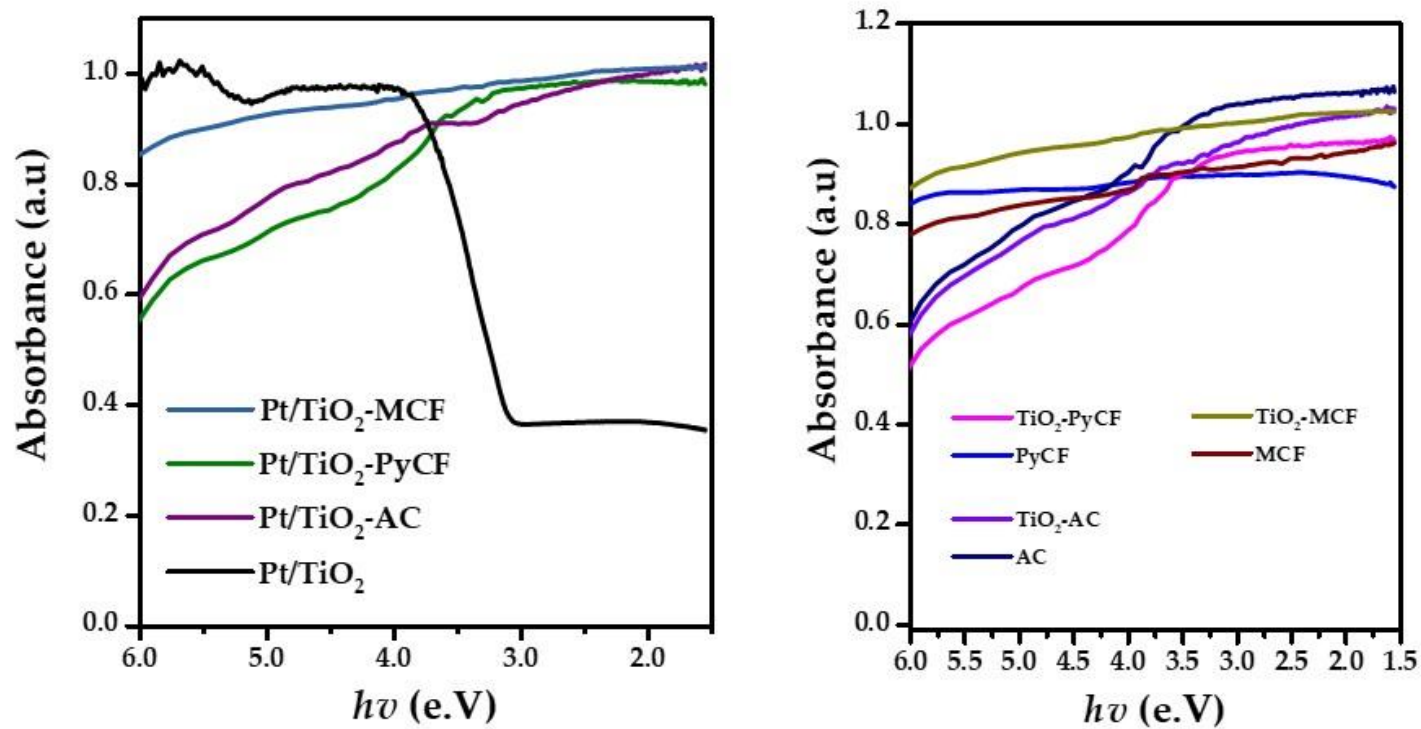


Figure S6. UV-vis spectra obtained for the Pt/TiO₂-carbon photocatalysts prepared in this work.

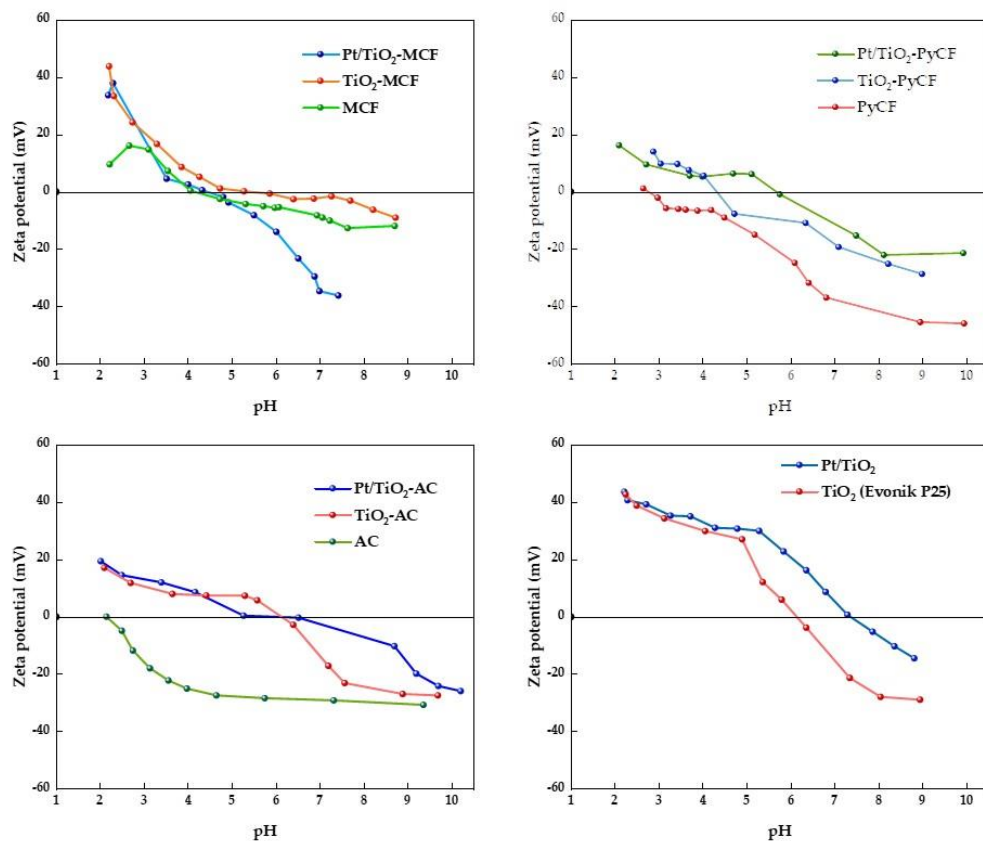


Figure S7. Isoelectric point (IEP) plot for the carbon materials, TiO₂-Carbon composites and the Pt/TiO₂-Carbon photocatalysts prepared in this work. TiO₂ Evonik P25 and Pt/TiO₂ were also included for comparison.

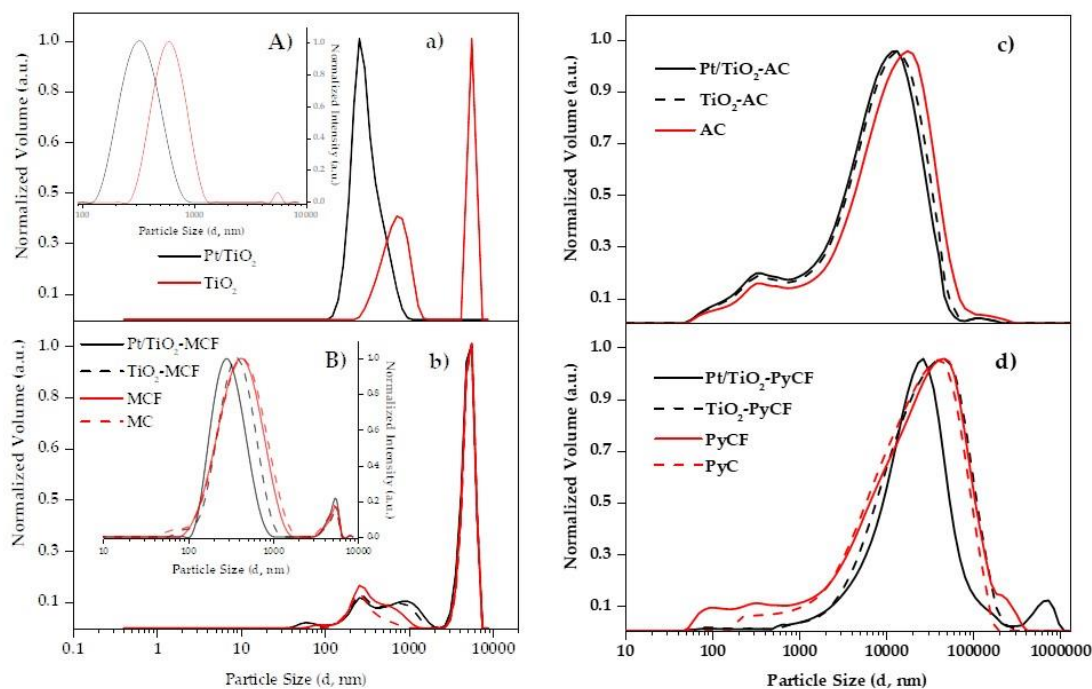


Figure S8. Normalized particle size distribution (intensity and volume) of the photocatalysts. DLS studies based on Intensity-Volume for Pt/TiO₂ (a,A) and Pt/TiO₂-MCF (b,B). LDA studies based on Volume for Pt-TiO₂-AC (c) and Pt/TiO₂-PyCF (d).

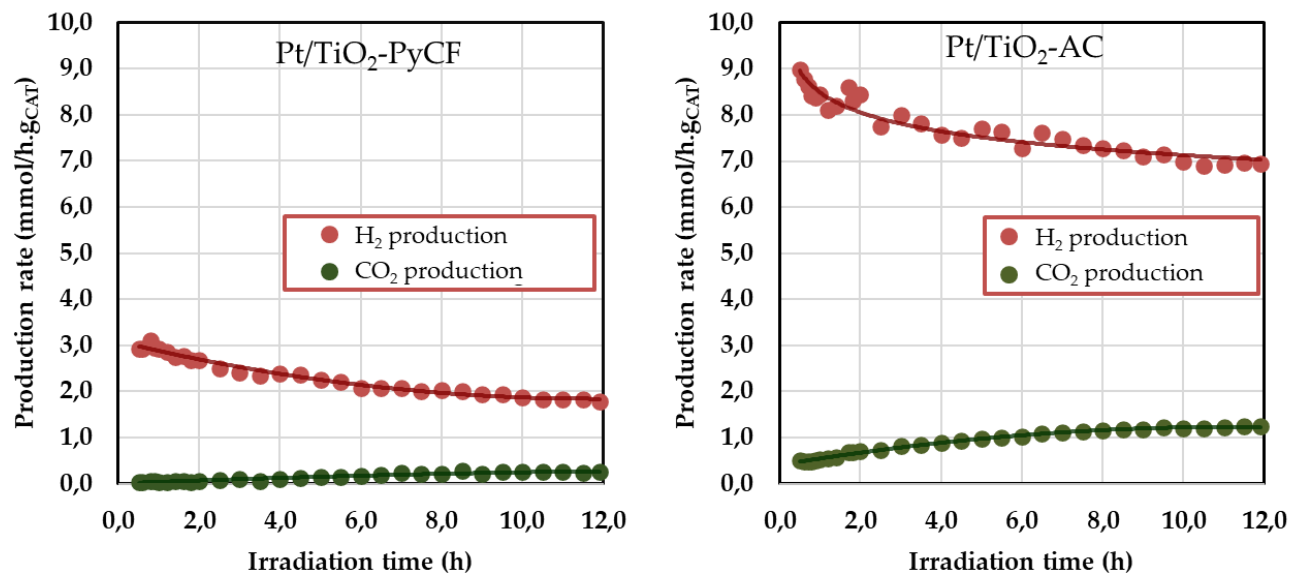
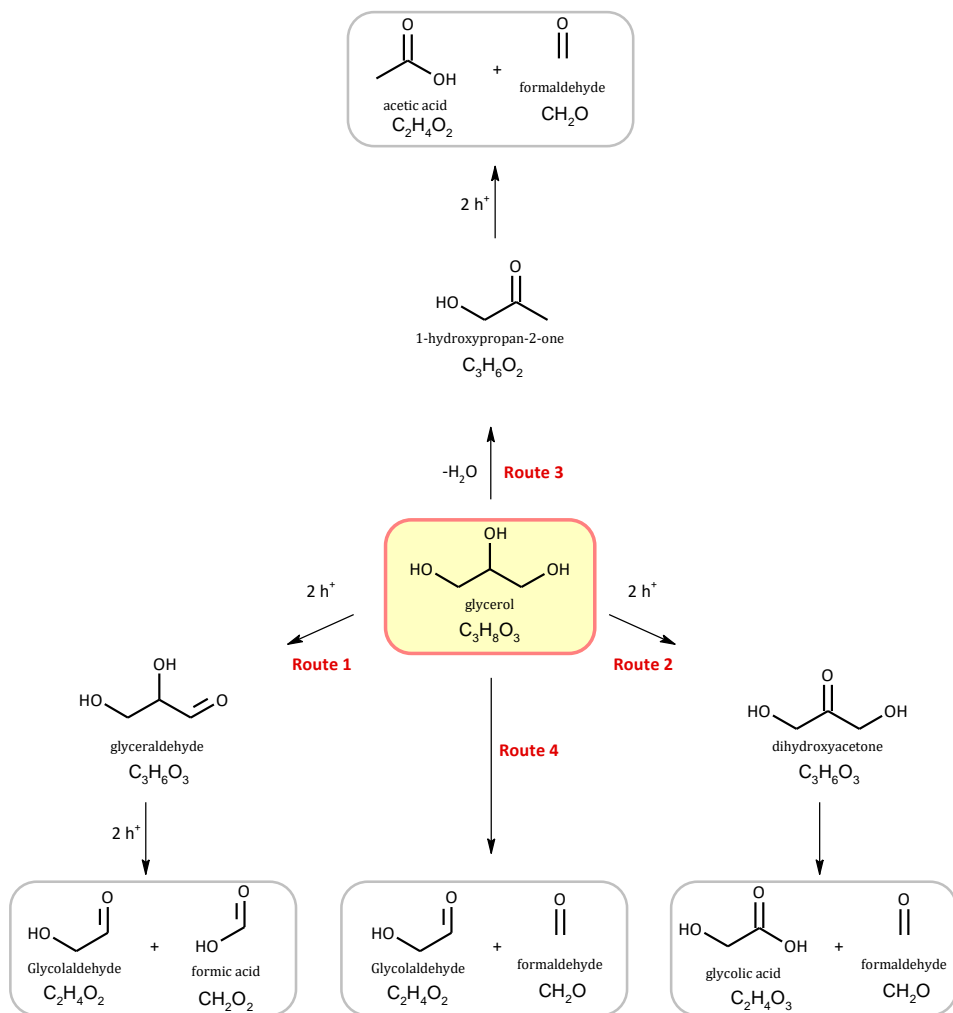


Figure S9. Hydrogen and carbon dioxide evolution during the glycerol photoreforming over Pt/TiO₂-PyCF and Pt/TiO₂-AC photocatalysts. Reactions were carried out under Ar flow (20 mL/min) with 65 mL of a 10% glycerol aqueous solution, a catalyst loading of 0.5 g/L and reaction temperature of 20°C.



Scheme S2. Reaction mechanism for glycerol photoreforming as proposed by Sanwald et al. Ref, [39]



Capítulo VI

Conclusiones



Conclusiones

Como conclusión general de la presente Tesis Doctoral se puede concluir que el diseño metódico de la interfaz de los *composites* TiO₂/Carbón aumentó considerablemente la actividad fotocatalítica en el proceso de fotoreformado de glicerol para la producción de hidrógeno, respecto al semiconductor de referencia TiO₂ (Evonik P25). Este aumento en la actividad fue mucho más intenso cuando se incorporó Pt como co-catalizador sobre el *composite*, ejerciendo un efecto combinado en el sistema Metal–Semiconductor–Soporte Carbonoso.

A continuación, se detallan las conclusiones específicas a las que se han llegado en cada uno de los artículos publicados y que dan forma a la presente Tesis Doctoral.

Artículo primero: “Hydrogen production through glycerol photoreforming on TiO₂/mesoporous carbon: Influence of the synthetic method”

La modificación de un carbón mesoporoso comercial (MC) mediante tratamiento con una mezcla oxidante (HNO₃/H₂SO₄) aumentó la densidad de centros ácidos superficiales del carbón, lo que mejoró el posterior anclaje de la fase de TiO₂ sobre el soporte carbonoso activado, MCH.

Respecto al método de incorporación de TiO₂ sobre el soporte carbonoso, el método sol-gel asistido por ultrasonidos y en ausencia de agua (SG1) se mostró como el método de síntesis que condujo a la mejor interfaz TiO₂/Carbón, permitiendo así un contacto más íntimo entre el semiconductor y los centros activos de la superficie del carbón y maximizando la dispersión superficial del semiconductor. La caracterización llevada a cabo mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) y las espectroscopias infrarroja (IR) y Raman

proporcionó evidencias sobre la distribución homogénea de pequeños cristales de TiO_2 , en forma cristalina de anatasa, sobre el carbón MCH siguiendo la síntesis del composite mediante el método SG1.

La combinación de las propiedades del TiO_2 altamente disperso y el carbón mesoporoso activado soporte condujo a un efecto sensibilizador en el *composite* que se pone de manifiesto en los valores de *band gap* obtenidos (entre 2,25 y 2,37 eV) que indican una extensión de la absorción hacia la parte visible del espectro electromagnético.

Como resultado de este efecto sensibilizador, la capacidad de producción de hidrógeno del composite TiO_2 -MCH en el fotoreformado de disoluciones acuosas de glicerol resultó ser 110 veces superior al del material usado como referencia en fotocatalisis, el TiO_2 (Evonik P25).

Artículo segundo: "Pt preferential incorporation onto TiO_2 in TiO_2 -Carbon composites for hydrogen production from glycerol photoreforming"

Sobre el composite TiO_2 -MCH obtenido por el sistema SG1 del anterior bloque, se procedió a incorporar Pt como co-catalizador que actúe como centro de reducción de los protones para dar lugar a una producción de hidrógeno mejorada.

La incorporación del Pt se realizó mediante fotodeposición siendo el material fotoactivo del composite (el TiO_2) donde las nanopartículas de Pt se depositaron de forma selectiva, como se comprobó mediante un estudio de microscopía electrónica de transmisión (técnicas TEM y STEM-EDS). De esta forma, maximizando la interacción Pt- TiO_2 se minimizó el principal inconveniente del metal Pt, que es su elevado precio. El fotocatalizador Pt/ TiO_2 -MCH, exhibió la mayor producción acumulada de hidrógeno tras 12 horas de

reacción (863 mmol/gTiO₂), 3 veces superior a la del Pt/TiO₂ sintetizado como referencia (274 mmol/gTiO₂).

Los estudios de encendido-apagado de la iluminación durante la reacción (estudios On/Off) y el análisis de la evolución de la ratio H₂/CO₂ con el tiempo de reacción, permitieron evaluar la desactivación de los catalizadores y proponer que la formación de intermedios de reacción parcialmente oxidados fuertemente adsorbidos sobre la fase de TiO₂ dificultan la absorción de luz e impiden la promoción eficiente de electrones desde la banda de conducción del semiconductor a la banda de valencia. Esto se traduce en una progresiva disminución en la extensión del fotoreformado del glicerol y, por tanto, de la producción de hidrógeno.

Artículo tercero: “Biochars from olive stones as carbonaceous support in Pt/TiO₂-Carbon photocatalysts and application in hydrogen production from aqueous glycerol photoreforming”

Basándonos en los conocimientos adquiridos anteriormente en lo que respecta a la síntesis de fotocatalizadores del tipo Pt/TiO₂-Carbón, se abordó la síntesis de sistemas equivalentes, en los que la fase carbonosa proviniera de la valorización del hueso de aceituna, producido como excedente en grandes cantidades en las almazaras de Andalucía.

De esta forma, se sintetizaron, caracterizaron y ensayaron los fotocatalizadores Pt/TiO₂-PyCF y Pt/TiO₂-AC. Los resultados obtenidos se compararon con el sistema Pt/TiO₂-MCF, equivalente a los sintetizados en el bloque anterior. El sólido Pt/TiO₂-MCF de referencia, posee características mesoporosas, con partículas de carbono en el rango nanométrico (366 nm), una superficie específica relativamente baja (173 m² g⁻¹) y un 29% en peso de TiO₂. Por su parte, el Pt/TiO₂-AC, compuesto por partículas de carbono de 10 μm,

derivadas de huesos de aceituna, con características principalmente mesoporosas (18% microporos), una elevada área superficial ($616 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y un alto contenido de TiO_2 (41% en peso). Finalmente, el Pt/ TiO_2 -PyCF está formado por partículas de carbono de gran tamaño ($36 \text{ }\mu\text{m}$), mayoritariamente microporosas, con un área superficial relativamente alta ($552 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y un bajo contenido de TiO_2 (8% en peso).

Al disponer de fotocatalizadores con carácter microporoso y mesoporoso, tamaños de partícula que van desde unos cientos de nanómetros a varias decenas de micras, y con contenidos de TiO_2 tan variados, abordamos un estudio centrado en cómo afectan la morfología y el tamaño de las partículas del fotocatalizador sobre la reología del sistema y sobre las propiedades ópticas de la radiación en el seno del medio de reacción y como consecuencia en la actividad fotocatalítica del sistema.

El estudio de los parámetros operativos llevados a cabo durante las reacciones de fotoreformado de glicerol dejaron ver que el rendimiento en la producción de hidrógeno no presentó una proporcionalidad directa respecto a la masa del fotocatalizador empleada. Puesto que la suspensión del catalizador en la mezcla de reacción puede opacar el sistema, especialmente a altas cargas de catalizador, provocando limitaciones en los procesos absorción y difusión de la luz en el seno del fotoreactor, la cantidad de fotones que pueden alcanzar el centro fotoactivo depende de la concentración y dispersión del fotocatalizador. Por lo tanto, a altas cargas de fotocatalizador, la producción de hidrógeno disminuyó, probablemente debido a una profundidad de penetración reducida y fenómenos de dispersión y reflexión de la luz. Globalmente, se comprobó que un fotocatalizador de naturaleza mesoporosa conduce a mejores resultados de producción de hidrógeno, mientras que un tamaño de partícula más pequeño también parece ser un factor favorable.

Finalmente, tras un estudio del perfil de producción de hidrógeno y de la evolución de la relación H_2/CO_2 mostrados por los catalizadores, se observó una disminución progresiva de la producción de hidrógeno y un aumento continuo de la producción de CO_2 durante las 12 horas de reacción de fotoreformado de glicerol. Se comprobó que este comportamiento no se debe a razones cinéticas ni un proceso de desactivación del catalizador, sino a que la reacción transcurre, en primera instancia, mediante una serie de pasos de deshidrogenación, bastante rápidos, que transforman el glicerol en gliceraldehído y/o dihidroxiacetona e hidrógeno. Seguidamente, la reacción prosigue con procesos que incluyen la escisión C-C, comparativamente más lentas pero que generan tanto H_2 como CO_2 .



Indicios de calidad



Clave	Artículo I
Título	Hydrogen production through glycerol photoreforming on TiO ₂ /mesoporous carbon: Influence of the synthetic method
Autores	Juan Carlos Escamilla-Mejía, Jesús Hidalgo-Carrillo, Juan Martín-Gómez, Vicente Montes, Daniel Cosano, Rafael C. Estévez-Toledano, Alberto Marinas and Francisco J. Urbano.
Nombre de la revista	Materials
Año, volumen, páginas	2020, 13, 3800
Editorial	Editorial Board
Revista incluida en el Journal de Citation Reports (JCR)	Sí, es una revista indexada
Índice de impacto (2020)	3.623
Categorías	Materials Science, Multidisciplinary; Metallurgy and Metallurgical Engineering; Chemistry, Physical; Physics, Condensed Matter; Physics, Applied.
Lugar que ocupa la revista en las categorías (2020)	Metallurgy and Metallurgical Engineering 17/80
Cuartil	Q1

Clave	Artículo II
Título	Pt preferential incorporation onto TiO ₂ in TiO ₂ -Carbon composites for hydrogen production from glycerol photoreforming
Autores	Juan Carlos Escamilla-Mejía, Jesús Hidalgo-Carrillo, Juan Martín-Gómez, Francisco J. López-Tenllado, Rafael C. Estévez-Toledano, Alberto Marinas and Francisco J. Urbano.
Nombre de la revista	Catalysis Today
Año, volumen, páginas	2023, 413–415, 113943
Editorial	ELSEVIER
Revista incluida en el Journal de Citation Reports (JCR)	Sí, es una revista indexada
Factor de impacto (2021)	6.562
Categorías	Chemistry, Applied; Chemistry, Physical; Engineering, Chemical
Lugar que ocupa la revista en las categorías (2021)	10/73 Chemistry, Applied
Cuartil	Q1

Clave	Artículo
Título	Biochars from olive stones as carbonaceous support in Pt/TiO ₂ -Carbon photocatalysts and application in hydrogen production from aqueous glycerol photoreforming
Autores	Juan Carlos Escamilla-Mejía, Jesús Hidalgo-Carrillo, Juan Martín-Gómez, Francisco J. López-Tenllado, Rafael C. Estévez-Toledano, Alberto Marinas and Francisco J. Urbano.
Nombre de la revista	Nanomaterials
Año, volumen, páginas	2023, 13(9), 1511
Editorial	Editorial Board
Revista incluida en el Journal de Citation Reports (JCR)	Sí, es una revista indexada
Factor de impacto (2023)	El más reciente es de 5.719 (2021)
Categorías	Materials Science, Multidisciplinary; Nanoscience and Nanotechnology; Physics, Applied; Chemistry, Multidisciplinary
Lugar que ocupa la revista en las categorías (2021)	37/161 Physics, Applied
Cuartil	Q1



Otras aportaciones científicas

Participación en actividades relacionadas con investigación, que no forman parte de la Tesis Doctoral

Participación en publicaciones

- Martín-Gómez, J., Escamilla, J. C., Hidalgo-Carrillo, J., López-Tenllado, F. J., Estévez-Toledano, R. C., Herrera-Beurnio, M. C., Castillo-Rodríguez, M., Urbano, F. J. and Marinas, A. Influence of sacrificial agent on Cu photodeposition over TiO₂/MCH composites for photocatalytic hydrogen production. *Catalysis Today*, 2023, 413, 113928. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.10.010>
- Martín-Gómez, J., Hidalgo-Carrillo, J., Montes, V., Estévez-Toledano, R. C., Escamilla, J. C., Marinas, A., Urbano, F. J. EPR and CV studies cast further light on the origin of the enhanced hydrogen production through glycerol photoreforming on CuO:TiO₂ physical mixtures. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 105336. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105336>

Participación en congresos científicos

- Escamilla Juan Carlos, Hidalgo-Carrillo Jesús, Martín-Gómez Juan, López-Tenllado F. J., Estévez-Toledano Rafael C., Marinas A. Urbano Francisco J. (2023, 11-12 junio). "Influencia de las propiedades fisicoquímicas de catalizadores basados en Pt/TiO₂-Biocarbón en la producción de H₂ por foto-reformado de glycerol" Póster presentado en 1er Congreso de Química Aplicada a la Energía y al Medio Ambiente, Córdoba, España.
- Escamilla Juan Carlos, Martín-Gómez Juan, Sánchez-López Elena, Montes Vicente, Hidalgo-Carrillo Jesús, Estévez-Toledano Rafael C., Urbano Francisco J., Marinas A. (2022, 6-10 junio). "Olive stone valorization for hydrogen production via glycerol photoreforming. Póster presentado en 11th European Conference on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA 11), Turin, Italia.
- Escamilla, J. C., Urbano F. J. & Hidalgo-Carrillo, J. (2022, 3-6 mayo). "Síntesis de carbones a partir del hueso de aceituna como soporte de TiO₂ para la producción de hidrógeno mediante el fotoreformado de glicerol". Comunicación oral presentado en el X Congreso Científico de Investigadores en Formación de la Universidad de Córdoba, España.
- Escamilla-Mejía J.C., Hidalgo-Carrillo J., López-Tenllado F. J., Herrera-Beurnio M. C., Martín-Gómez J., Marinas-Aramendía A., Urbano-Navarro F. J. (2021, 18-21 octubre). Póster Uso de

composites Pt/TiO₂/MCH para la producción de H₂ mediante fotoreformado de glicerol. Reunión Bienal de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT 2021), Valencia, España.

- Escamilla, J. C., Urbano F. J. & Hidalgo-Carrillo, J. (2021, 3-6 mayo). Producción de hidrógeno mediante el fotoreformado de glicerol sobre TiO₂/Carbón Mesoporoso. Póster presentado en el IX Congreso Científico de Investigadores en Formación de la Universidad de Córdoba, España.
- Escamilla, J. C., Hidalgo-Carrillo, J., Martín-Gómez, J., Montes, V., Marinas, A. & Urbano F. J. (2020, septiembre). Estudio de la actividad catalítica de sistemas TiO₂/AC utilizados en el fotoreformado de glicerol para la producción de H₂. Comunicación flash oral presentada en el IV Encuentro de Jóvenes Investigadores de la SECAT en el marco de la XXXIX edición de los Cursos de Verano de la Universidad del País Vasco, Bilbao, España.
- Escamilla, J. C., Urbano F. J. & Hidalgo-Carrillo, J. (2020, 18-19 febrero). Influencia del método de síntesis de TiO₂ sobre carbones activos para la foto-producción de hidrógeno a partir de glicerol. Comunicación oral presentada en el VIII Congreso Científico de Jóvenes Investigadores en Formación de la Universidad de Córdoba, España.

- Escamilla, J. C., Martín-Gómez, J., Montes, V., Hidalgo-Carrillo, J., Marinas, A. & Urbano F. J. (2019, junio). Producción de H₂ mediante foto-reformado de glicerol utilizando catalizadores TiO₂/CA. Póster presentado en el XIX Congreso Nacional de Catálisis “Catálisis para el futuro: Avances en Estructuras, Procesos y Aplicaciones” organizado por la Sociedad Española de Catálisis (SECAT’19), Córdoba, España.
- Hidalgo-Carrillo, J., Morales J., Escamilla, J. C., Marinas, A. & Urbano F. J. (2019, enero). Obtención de hidrógeno a partir de glicerol mediante fotocatálisis utilizando catalizadores basados en materiales nobles. Póster presentado en el VII Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores Andaluces (NANOUCO VII), Córdoba, España.

Formación Académica no reglada

Conferencia “La decoración pintada de la villa de Els Munts”

Fecha: 3/noviembre/2022

Centro: Programa de Doctorado de Química Fina, Universidad de Córdoba.

“Jornadas de La Noche Europea de los Investigadores”

Fecha: 30/septiembre/2022

Centro: Comisión Europea dentro de las acciones Marie Sktodowska-Curie del programa Horizonte Europa, con sede en la Universidad de Córdoba.

Curso “2022/9/PRL: SEGURIDAD Y SALUD EN LOS LABORATORIOS”

Fecha: 19/julio/2022

Duración: 4 horas

Centro: Servicio General de Prevención y Protección Ambiental de la Universidad de Córdoba.

Seminario "Making Fuels from Sunlight and Water: The Holy Grail of Artificial Photosynthesis"

Fecha: 16/mayo/2022

Duración: 2 horas

Jornada: Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica (IUIQFN), Universidad de Córdoba.

Seminario "Gestión y Minimización de Residuos Peligrosos en la Universidad de Córdoba"

Fecha: 12/mayo/2022

Duración: 1 horas

Centro: Servicio General de Prevención y Protección Ambiental de la Universidad de Córdoba.

Seminario "Futuras tecnologías habilitadoras para la descarbonización de la industria de procesos"

Fecha: 16/marzo/2022

Duración: 2 horas

Centro: Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica (IUIQFN), Universidad de Córdoba.

Curso “Síntesis, caracterización y propiedades electrocatalíticas de nanopartículas metálicas”

Fecha: 2-3/diciembre/2021

Duración: 8 horas

Centro: Programa Propio de Estudios de Posgrado de la Universidad de Córdoba.

Curso “Introducción básica en el uso de Materials Studio”

Fecha: 08-13/abril/2021

Centro: Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica (IUIQFN), Universidad de Córdoba.

Conferencia “Sensores luminiscentes para aplicaciones biomédicas”

Fecha: 17/noviembre/2020

Duración: 7.5 horas

Centro: Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica (IUIQFN), Universidad de Córdoba.

Seminario “Conceptos básicos y aplicaciones del vacío. Análisis de gases
Conferencia”

Fecha: 27-29/octubre/2020

Duración: 10 horas

Centro: Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica (IUIQFN), Universidad de Córdoba.

Seminario práctico de difracción de rayos X (DRX): Identificación y ajuste de fases

Fecha: diciembre/2019

Duración: 16 horas

Centro: Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica (IUIQFN), Universidad de Córdoba

Jornada Formativa Doctoral sobre el Doctorado en la Universidad de Córdoba, Marco Normativo, Procesos y Procedimientos

Fecha: 13/diciembre/2019

Centro: Escuela de Doctorado de la Universidad de Córdoba, Córdoba.

Jornada Técnica "Nano-seguridad y salud laboral: Retos y avances"

Fecha: 15/octubre/2019

Duración: 4 horas

Centro: Servicio de Prevención y Protección de la Universidad de Córdoba, Córdoba.

Curso en escuela de verano SECAT'19: Avances en catálisis orgánica

Fecha: 27-28/junio/2019

Duración: 12 horas

Centro: Sociedad Española de Catálisis, Universidad de Córdoba.

Seminario Teórico-Práctico de Microscopía Electrónica de Barrido aplicada a la caracterización de materiales

Fecha: 14-16/enero/2019

Duración: 20 horas

Centro: Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica (IUIQFN), Universidad de Córdoba.

Participación en proyectos de investigación

Título del proyecto: "Obtención de biocombustibles, productos de la Química Fina e hidrógeno mediante biorrefinería de triglicéridos" (ENE2016-81013-R (AEI/FEDER, EU))."

Convocatoria: Plan Estatal 2013-2016 de Investigación Científica y Técnica y de Innovación Programa Estatal de Investigación, Desarrollo e Innovación Orientada a los Retos de la Sociedad (Convocatoria 2016).

Duración: desde: 30/12/2016 hasta: 31/12/2020

Org. convocante: MINISTERIO DE ECONOMÍA Y COMPETITIVIDAD

Investigador principal: Diego Luna Martínez Y Francisco José Urbano Navarro

Cuantía: 209.330,00 € Fecha: 2016

Centro: Universidad de Córdoba

Título del proyecto: “Nuevas Rutas De Valorización De Residuos Del Olivar Procedentes De Almazaras Mediante Catálisis Heterogénea (CATOLIVAL) (ref. 1264113-r).”

Entidad financiadora: 2018 UCO-FEDER (Proyectos de I+D+i en el marco del Proyecto Operativo FEDER Andalucía

Duración: desde: 01/01/2020 hasta: 31/05/2021

Investigadores responsables: Alberto Marinas Aramendia y Felipa M^a Bautista Rubio

Cuantía: 45000€ Fecha: 2018

Centro: Universidad de Córdoba

Título del proyecto: “Transición Energética Basada en la Biomasa Empleando Catálisis Heterogénea (Bio-BET)”

Entidad financiadora: Ministerio de Ciencia e Innovación (PID2019-104953RB-I00)

Duración: desde: 01/06/2020 hasta: 31/05/2023

Investigadores responsables: Alberto Marinas Aramendia y Francisco J. Urbano Navarro

Cuantía: 143990€ Número de investigadores participantes: 9

Fecha: abril/2019

Centro: Universidad de Córdoba



Anexo I

Materiales y Métodos

Anexo I. Materiales y Métodos

A.1. Síntesis de los fotocatalizadores	265
A.1.1. Síntesis y funcionalización de soportes carbonosos	265
A.1.1.1. Acondicionamiento del hueso de aceituna	265
A.1.1.2. Síntesis de carbón activo a partir de hueso de aceituna por activación química con ácido sulfúrico.....	265
A.1.1.3. Síntesis de carbón a partir de hueso de aceituna mediante pirólisis en atmósfera de N ₂	266
A.1.1.3. Funcionalización de soportes carbonosos	267
A.1.2. Síntesis de composites TiO ₂ /Carbón	268
A.1.2.1. Método de mezcla física (PM).....	268
A.1.2.2. Método sol-gel asistido por ultrasonidos en ambiente anhidro (SG1).....	269
A.1.2.3. Método sol-gel (SG2)	270
A.1.3. Síntesis de composites Pt/TiO ₂ /Carbón	270
A.2. Técnicas de caracterización	271
A.2.1. Fluorescencia de rayos X	271
A.2.2. Espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo	272
A.2.3. Difracción de rayos-X.....	274

A.2.4. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno	274
A.2.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X.....	282
A.2.6. Espectroscopia ultravioleta-visible.....	283
A.2.7. Espectroscopia de infrarrojo.....	285
A.2.8. Espectroscopia Raman	287
A.2.9. Microscopía electrónica.....	290
A.2.9.1. Microscopía de transmisión electrónica (TEM)	292
A.2.9.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	293
A.2.10. Tamaño de partículas	295
A.2.10.1. Tamaño de partículas por difracción láser	298
A.2.10.2. Tamaño de partículas por dispersión de luz dinámica ...	299
A.2.11. Potencial zeta (ζ).....	301
A.2.11.1. Determinación del punto isoeléctrico IEP	302
A.2.11.2. Determinación del punto de carga cero PZC	305
A.12. Caracterización de grupos funcionales ácidos de materiales carbonosos.....	307
A.3. Reacciones de fotoreformado de glicerol.....	310
A.4. Referencias	311

A.1. Síntesis de los fotocatalizadores

A.1.1. Síntesis y funcionalización de soportes carbonosos

En esta Tesis Doctoral se emplearon tres soportes carbonosos con diferentes características químicas y texturales. Se utilizó un carbón mesoporoso comercial (*mesoporous carbon*, MC) suministrado por Sigma-Aldrich con tamaño de partícula <500 nm. Por otra parte, dos soportes carbonosos fueron obtenidos por valorización de los huesos de aceituna (*olive stones*, OS). A continuación, se describen los aspectos generales de las metodologías llevadas a cabo.

A.1.1.1. Acondicionamiento del hueso de aceituna

Los OS fueron suministrados por Olivarera de los Pedroches S.C.A. de Pozoblanco (Córdoba, España). Previamente, se separaron restos de pulpa y ramas de los OS mediante un lavado con agua destilada durante 24 h a temperatura ambiente, posteriormente el material es secado a 100°C durante un día y molido en fracciones de tamaño grueso de partícula de 1–3 mm.

A.1.1.2. Síntesis de carbón activo a partir de hueso de aceituna por activación química con ácido sulfúrico

La síntesis de carbón activo AC (*active carbon*), se realizó según el método de activación química con ácido fosfórico descrito por Yakout et al., 2017 tal como se muestra en la **Figura A.1**. Se pesaron 50 g de OS e impregnaron con 200 mL de una solución de ácido fosfórico al 70% en peso, la mezcla se mantuvo en agitación por 4 h a una temperatura de 85°C. Posteriormente, 10 g del material obtenido es pirolizado en un horno tubular a una temperatura de 600 °C por 2 h (rampa de calentamiento de 13 °C/min) en atmósfera inerte de nitrógeno con flujo de 38 mL/min. Después del tratamiento térmico, el AC obtenido se enfrió

a temperatura ambiente bajo el mismo flujo de nitrógeno, se lavó con agua destilada hasta alcanzar un pH de 6 en el líquido residual y, finalmente, se secó a 120°C por 24 h [1]. El biocarbón obtenido se molió en un molino de bolas a 300 rpm durante 15 min para obtener fracciones de partícula comprendidas entre 5–74 μm .



Figura A.1. Esquema general de síntesis de AC.

A.1.1.3. Síntesis de carbón a partir de hueso de aceituna mediante pirólisis en atmósfera de N_2

La síntesis del biocarbón PyC (*pyrolyzed carbon*), se realizó según el método de pirólisis de OS descrito por Estévez *et al.* 2020 tal como se muestra en la **Figura A.2**. Se pesaron 5 g de OS que fueron pirolizados en un horno tubular a una temperatura de 900 °C por 1 h (rampa de calentamiento de 10 °C/min) en atmósfera inerte de nitrógeno con flujo de 50 mL/min.[2]. El biocarbón PyC fue molido en un molino de bolas a 100 rpm durante 3 h para obtener fracciones con partículas comprendidas entre 2–70 μm .

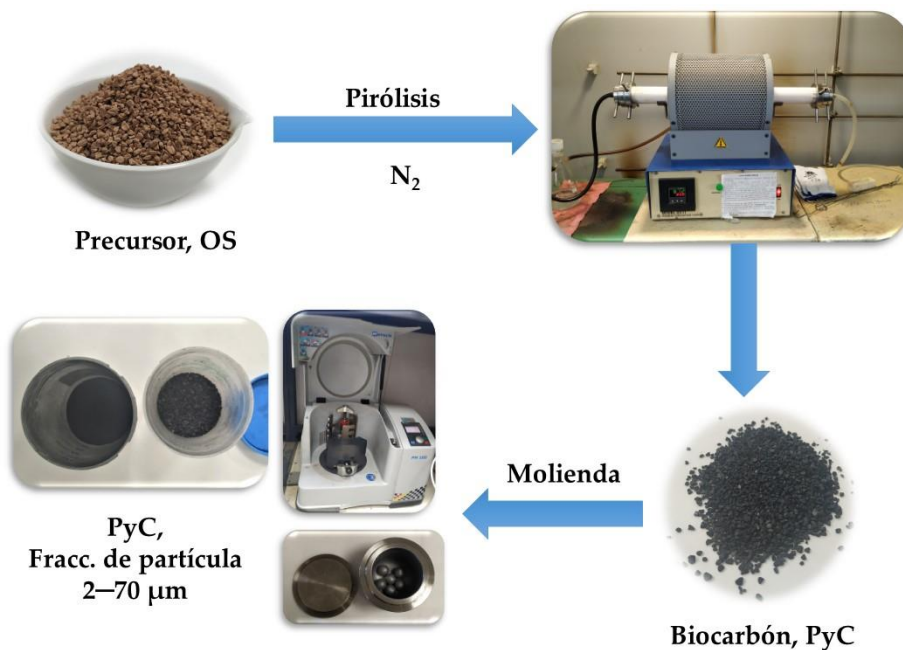


Figura A.2. Esquema general de síntesis de PyC.

A.1.1.3. Funcionalización de soportes carbonosos

Como se describió anteriormente, el método de síntesis de materiales carbonosos determina las propiedades químicas superficiales y texturales del material. De forma general, se describe el procedimiento empleado para aumentar la densidad de grupos funcionales oxigenados ácidos (grupos carboxilos, hidroxilo y lactonas) mediante un tratamiento en medio oxidante del carbón comercial MC y el biocarbón PyC.

A partir de MC, se ha sintetizado un soporte carbonoso con mayor densidad de grupos ácidos al que se denominó MC-H (**Figura A.3**). La funcionalización consiste en el tratamiento de MC en medio oxidante (H₂SO₄/HNO₃, 3:1), para lo cual se vierten 10 mL de la mezcla oxidante sobre 1,0 g de MC, manteniendo la mezcla en un baño ultrasónico a 25 °C por 3 horas. Posteriormente, el sólido obtenido se lavó con agua desionizada hasta alcanzar un pH de 3.0 en agua de lavado. El sólido se separa por filtración, empleando una membrana de PTFE

(Politetrafluoretileno) con un tamaño de poro de $0.4 \mu\text{m}$ y, posteriormente, se seca a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas y se tamiza en una malla de $150 \mu\text{m}$ [3].

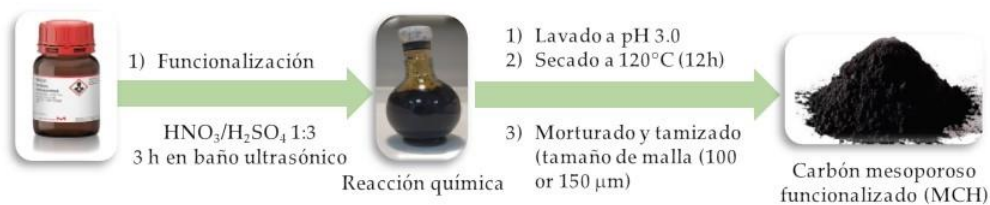


Figura A.3. Esquema general de funcionalización del carbón MC para obtener MC-H.

La funcionalización de PyC se realizó siguiendo el mismo procedimiento antes mencionado; sin embargo, por fines prácticos de identificación se decidió nombrar al biocarbón oxidado como PyCF por sus siglas en inglés *pyrolyzed carbon functionalized*.

A.1.2. Síntesis de composites TiO_2 /Carbón

A.1.2.1. Método de mezcla física (PM)

Se ha obtenido un fotocatalizador mediante mezcla física de óxido de titanio Evonik P25 y el soporte carbonoso sin funcionalizar, MC, en una relación TiO_2/MC del 40%wt. Para ello, se mezclaron 0,4 g de P25 con 0,6 g de MC y se añadieron 50 mL de agua desionizada. La mezcla se mantuvo en agitación constante a una velocidad de 1100 rpm por 1 hora a $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Una vez transcurrido el tiempo de homogenización se evaporó el disolvente en un rotavapor, y el sólido resultante fue secado a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas y posteriormente calcinado a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas (rampa de calentado de $4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$), tamizado en una malla de $150 \mu\text{m}$ y almacenado hasta su uso. El sólido así obtenido se denominó $\text{PM}(40\%)\text{TiO}_2/\text{MC}$ [3].

A.1.2.2. Método sol-gel asistido por ultrasonidos en ambiente anhidro (SG1)

El método de preparación de fotocatalizadores denominado SG1 es una variante del método convencional sol-gel (SG2), el cual, se describe en el siguiente apartado (A.1.2.3.).

La incorporación de TiO_2 por el método SG1 se muestra en la **Figura A.4.** En general, para una carga nominal de 40% en peso de TiO_2 en el composite se añade 1,0 g de MC o MC-H a una solución que contiene 2,5 mL de tetraisopropóxido de titanio disuelto en 10 mL de isopropanol, introduciendo la mezcla en baño ultrasónico por 5 horas a 25 °C para conseguir una perfecta homogenización. Posteriormente, la mezcla homogeneizada se sometió a un reflujo de 80 °C por 24 horas, para conseguir la hidrólisis del TiO_2 sobre la superficie del soporte carbonoso. El sólido obtenido se recupera mediante filtración a 60°C para facilitar el paso del disolvente en la membrana y, posteriormente, se seca a 120°C por 12 horas y calcina a 400°C (rampa de calentamiento de 4 °C/min) por 2 horas [3].

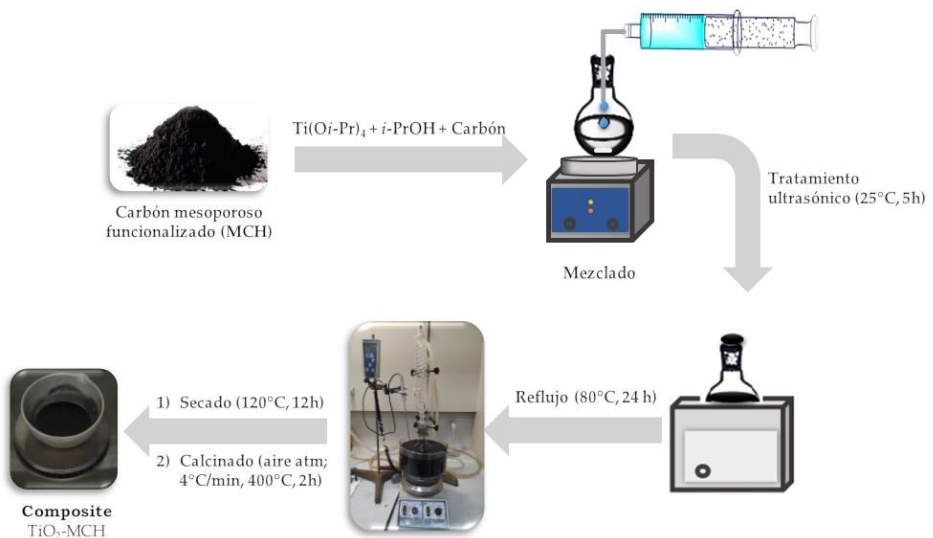


Figura A.4. Esquema general del método de síntesis SG1.

Los sólidos se tamizan en una malla de 150 μm y se almacena hasta su uso. Se obtuvieron así los catalizadores denominados SG1(X%)TiO₂/MC o SG1(X%)TiO₂/MC-H, donde X% indica el porcentaje en peso nominal de TiO₂ (10, 25 o 40% en peso) que se pretende incorporar al soporte carbonoso.

A.1.2.3. Método sol-gel (SG2)

Los fotocatalizadores obtenidos mediante el método SG2 se prepararon con una relación del 40% en peso del TiO₂ en el composite TiO₂/MC, partiendo de una solución que contiene 2,5 mL del precursor tetraisopropóxido de titanio disuelto en 10 mL de isopropanol a la que se adicionó 1,0 g de MC. La mezcla se homogeneiza por 30 min y, posteriormente, se adicionan gota a gota 20 ml de agua desionizada hasta formar el sol. El envejecimiento se llevó a cabo en agitación constante (800 rpm) durante 12 horas a una temperatura de 25 °C [3]. El sólido obtenido fue filtrado, secado, calcinado y tamizado en las mismas condiciones que para el procedimiento SG1. El sólido resultante es denominado SG2(40%)TiO₂/MC.

A.1.3. Síntesis de composites Pt/TiO₂/Carbón

La incorporación de Pt, al 0,5% en peso, sobre los composites TiO₂/carbón se realizó mediante el método de fotodeposición. Para ello, se partió de una solución de H₂PtCl₆ en metanol al 20% v/v, bajo un flujo de Ar de 20 mL/min, que se sometió a irradiación con una lámpara de Hg (125 W) por 5 horas. Los sólidos, recuperados por filtración, se secaron (80 °C por 24 horas) y calcinaron a 400 °C durante 2 horas en flujo de N₂ (50 mL/min) dando como resultado los sistemas denominados Pt/TiO₂-Carbón según el composite utilizado. A efectos comparativos se utilizó el mismo método para obtener los sólidos 0,5% Pt/TiO₂, usando TiO₂ P25, y Pt/MCH utilizando carbón mesoporoso funcionalizado [4].

A.2. Técnicas de caracterización

A.2.1. Fluorescencia de rayos X

Una técnica utilizada en el análisis químico elemental (cualitativo y cuantitativo) de una amplia gama de materiales (sólido, líquidos, orgánicos e inorgánicos) es la fluorescencia de rayos X (*X-ray fluorescence, XRF*). Esta es una técnica espectroscópica que podría analizar los distintos elementos de la tabla periódica con excepción de los elementos livianos (C, H, O y N) que poseen valores bajos de energía de emisión de rayos X y soez rendimiento de fluorescencia.

Esta técnica se basa en el estudio de las emisiones de fluorescencia generadas por los distintos átomos excitados en la muestra después de haber sido irradiada mediante una fuente de rayos X. La incidencia de esta radiación genera energía cinética suficiente para promover a los electrones de los niveles energéticos más cercanos al núcleo a niveles de menor energía o más externos dejando vacantes distintos niveles de energía. Durante este proceso de transición electrónica, el electrón presenta pérdida de energía, la cual es emitida en forma de fotón de rayos X o en el aumento de su longitud de onda [5].

El fundamento en la medición mediante XRF se basa en la colimación, para enfocar el haz de rayos X incidentes hacia un cristal de análisis en el ángulo de Bragg apropiado. Para cada elemento se selecciona de forma individual un tipo de cristal de acuerdo con la *ley de Bragg*:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}\theta \quad \text{(Ecuación A.1)}$$

donde n es el valor entero de un número que es determinado por el orden dado, λ , es la longitud de onda de rayos X, d_{hkl} , indica el espacio entre en la red atómica y θ , es el ángulo del haz de rayos X difractados (**Figura A.5**) [6].

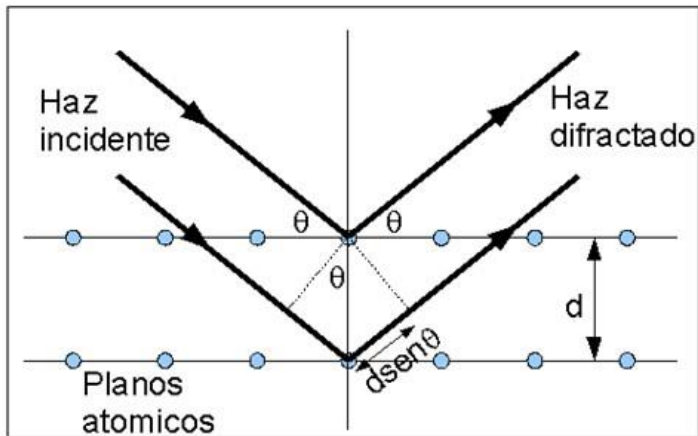


Figura A.5. Representación esquemática de la difracción de rayos X.

Metodología experimental

Los análisis químicos se realizaron por fluorescencia de rayos X en un espectrómetro Rigaku ZSX Primus IV (Rigaku, Austin, TX, EE. UU.), equipado con un ánodo de rodio de potencia mínima (4 kW), un voltaje de 50 kV e intensidad de corriente de 120 mA. La tensión y la intensidad de la corriente se pueden ajustar a intervalos de 1 kV y 1 mA. El espectrómetro está equipado con seis cristales diferentes (LiF200, Ge, PET, RX25, LIF220 y RX6) que se pueden seleccionar para que coincidan con la longitud de onda característica del elemento objetivo, y con 6 colimadores diferentes (0,1, 0,5, 1,00, 10, 20, 30 y 35 mm). Para realizar el análisis, se requiere preparar pastillas de los catalizadores sólidos, siendo la dimensión de la medición de 10 mm. Los elementos se cuantificaron a partir de sus intensidades espectrales frente a las de una biblioteca compilada a partir de estándares.

A.2.2. Espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo

La espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento Inductivo o acoplado inductivamente (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS*) es utilizada para el análisis químico elemental

(cualitativo, semicuantitativo y cuantitativo) e isotópico de una gran variedad de muestras. Su gran capacidad de discriminación de isótopos y bajos límites de detección ($<10^{-6}$ mg/L), hacen de esta técnica una potente herramienta de análisis para casi todos los elementos conocidos (a excepción de H, C, N, O, F y los gases nobles) en un rango lineal de cuantificación de 8 órdenes de magnitud (ppt–ppm), lo que la hace ideal para el análisis de elementos traza. El plasma de acoplamiento inductivo ICP produce, de forma casi exclusiva, iones monoatómicos y monopositivos (M^+), que posteriormente se pasan a un Espectrómetro de Masas para su análisis. Las temperaturas que alcanza el plasma de argón son superiores a los 6000 °C, lo que permite romper los enlaces químicos (atomización) e ionizar los elementos en función de su potencial de ionización [7–9].

Metodología experimental

La digestión química y los análisis se realizaron en el Servicio Central de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Córdoba (Córdoba, España). La digestión de sólidos se llevó a cabo en un sistema de microondas UltraWave de Milestone (Shelton, EE. UU.). Las cantidades de ^{195}Pt y ^{49}Ti se cuantificaron mediante espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) en un NexION 350X de PerkinElmer (Waltham, MA, EE. UU.).

Para el análisis de los sólidos, se pesa una cantidad conocida del sólido y, a continuación, se someten a una digestión ácida empleando una mezcla de ácidos (HF: H_2SO_4 : H_2O), en volúmenes iguales. Posteriormente, se adicionó una mezcla de HCl y HNO_3 en relación 3 a 1 en volumen. El análisis cuantitativo se ha realizado mediante las correspondientes rectas de calibrado.

A.2.3. Difracción de rayos-X

La difracción de rayos X (*X-Ray Diffraction, XRD*) es una técnica de análisis utilizada para determinar la estructura cristalina de distintos materiales. Esta técnica se fundamenta en la *ley de Bragg*, donde el fenómeno de difracción de rayos X pueden proporcionar la información correspondiente (planos cristalinos y el θ entre ellos) para elucidar la estructura de los materiales [6].

Metodología experimental

Los difractogramas de rayos X (XRD) se registraron en el rango de 5 a 80° (expresado en valores de 2θ) en un difractómetro Bruker D8 Discover A25 (Bruker Española SA, Madrid, España) equipado con una fuente de radiación Cu K α , un monocromador de Ge y un detector Lynxeye.

A.2.4. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno

Las propiedades texturales han sido determinadas mediante la adsorción-desorción del gas N₂ a 77 K. La adsorción de N₂ (adsorbato) se acumula sobre la superficie de un sólido (adsorbente) generando una interacción adsorbato-adsorbente, ésta puede ser clasificada como quimisorción o fisisorción.

La fisisorción de gases es una técnica muy utilizada en la caracterización textural de superficies externas e internas de los materiales. La información que se puede obtener es la siguiente:

- Superficie específica o área superficial, S_{BET} (m²/g). Es la extensión geométrica de la superficie de las paredes de los poros por gramo de sólido adsorbente.
- Volumen acumulado de poros, V_p (cm³/g). Es el volumen total de poros por gramo de adsorbente.
- Diámetro medio de poro, d_p (Å).

- Distribución del tamaño de los poros, definida como la derivada del volumen acumulado de poro respecto al diámetro de poro. La función de distribución se representa como $dV_p/dD_p = f(D_p)$.

Los valores para estos parámetros se obtienen, principalmente, de la isoterma de adsorción-desorción, la cual muestra la cantidad de gas adsorbido (moles por gramo de adsorbente) como función de la presión relativa P/P_0 en el intervalo comprendido entre $0 < P/P_0 < 1$ (donde P es la presión de vapor de equilibrio del adsorbato y P_0 la presión de vapor del adsorbato líquido puro), a una temperatura dada.

La clasificación de las isothermas de fisisorción se había agrupado en seis tipos según las recomendaciones de la IUPAC de 1985 [10]. Sin embargo, en los últimos 30 años se han identificado nuevos tipos de isothermas de fisisorción y bucles de histéresis (**Figura A.6 y A.7**), como se muestra a continuación [11]:

Tipo I. Estas isothermas son reversibles y son características de sólidos microporosos con superficies externas relativamente pequeñas (p. ej., algunos carbones activados y zeolitas). Una isoterma de Tipo I es cóncava al eje P/P_0 y la cantidad adsorbida se aproxima a un valor límite. Esta captación limitante está gobernada por el volumen de microporos accesibles más que por el área de la superficie interna. Una captación pronunciada con un eje P/P_0 muy baja se debe a interacciones mejoradas adsorbente-adsorbato en microporos estrechos, lo que permite un llenado de microporos con una P/P_0 muy baja. Para la adsorción de nitrógeno y argón a 77 K y 87 K, las isothermas de tipo I(a) están dadas por materiales microporosos que desarrollaron microporos estrechos (de aproximadamente ~ 1 nm), mientras las isothermas de tipo I(b) se encuentran en materiales que presentan una distribución de tamaño de poro en un rango más amplio, incluidos microporos más anchos y posiblemente mesoporos estrechos menores a 2,5 nm.

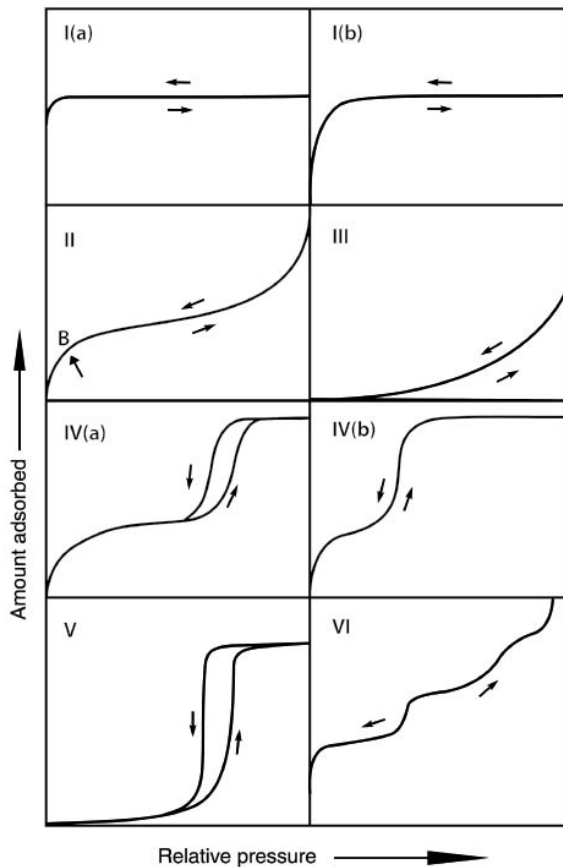


Figura A.6. Clasificación de los tipos de isothermas [11].

Tipo II. También conocida por su forma típica de “S”, son isothermas reversibles y se obtienen por la fisisorción de la mayoría de los gases en adsorbentes no porosos o macroporosos. La forma sigmoidea es el resultado de la adsorción monocapa-multicapa sin restricciones hasta un alto P/P_0 , cuando el sistema no puede adsorber más, se llega a un punto de saturación (punto de inflexión, B), es decir, en la sección media de la curva se mantiene una forma casi lineal y corresponde generalmente, a la finalización de la cobertura de monocapa. Una curvatura menos pronunciada es el reflejo de la superposición entre capas (cobertura de la monocapa y el inicio de la adsorción multicapa). El espesor de la multicapa adsorbida generalmente parece aumentar sin límite cuando $P/P_0 = 1$.

Tipo III. En este tipo de isoterma se caracteriza no presentar el punto de inflexión y, por lo tanto, no hay formación de monocapa identificable. La isoterma Tipo III, en contraste con la Tipo II, la cantidad adsorbida permanece finita a la presión de saturación (es decir, a $P/P_0 = 1$), debido a que no existe la formación de monocapa. Este tipo de isoterma son poco frecuentes.

Tipo IV. Son características de los sólidos que presentan mesoporos. El comportamiento de adsorción en los mesoporos está determinado por las interacciones adsorbente-adsorbente y también por las interacciones entre las moléculas en estado condensado. Una característica típica de las isothermas de Tipo IV es una meseta de saturación final, de longitud variable (a veces reducida a un mero punto de inflexión). Para la isoterma de tipo IVa, la condensación capilar se acompaña de histéresis debido a que el ancho del poro excede un cierto ancho crítico, que depende del sistema de adsorción y la temperatura. Por otra parte, adsorbentes que desarrollaron mesoporos de menor ancho muestran una isothermas tipo IVb completamente reversible y están asociadas a mesoporos cónicos y cilíndricos que están cerrados en el extremo cónico.

Tipo V. Este tipo de isoterma tiene una forma muy similar a la de Tipo III y puede atribuirse a interacciones adsorbato-adsorbato relativamente débiles. A mayor relación de P/P_0 , el agrupamiento de las moléculas del adsorbato es seguido por el llenado de poros. Los ejemplos más comunes son la adsorción de agua en adsorbentes microporosos y mesoporosos hidrofóbicos.

Tipo VI. Es una isoterma reversible, el proceso de la adsorción se da capa por capa en una superficie no porosa con gran uniformidad. La altura del paso ahora representa la capacidad de cada capa adsorbida, mientras que la nitidez del paso depende del sistema y la temperatura. Entre los mejores ejemplos de isothermas de Tipo VI se encuentran las obtenidas con argón o criptón a baja temperatura sobre negros de humo grafitados.

Por otra parte, los bucles de histéresis se encuentran en el rango de multicapa de las isothermas de fisisorción, generalmente están asociadas con la condensación capilar. Los tipos de bucles de histéresis principales clasificados por de la IUPAC de 1985 son H1, H2 y H3. A estos de Boer los clasificó como tipo A, E y B respectivamente [12]. Actualmente esta clasificación se ha ampliado gracias a nuevos hallazgos como se muestran en la **Figura A.7**.

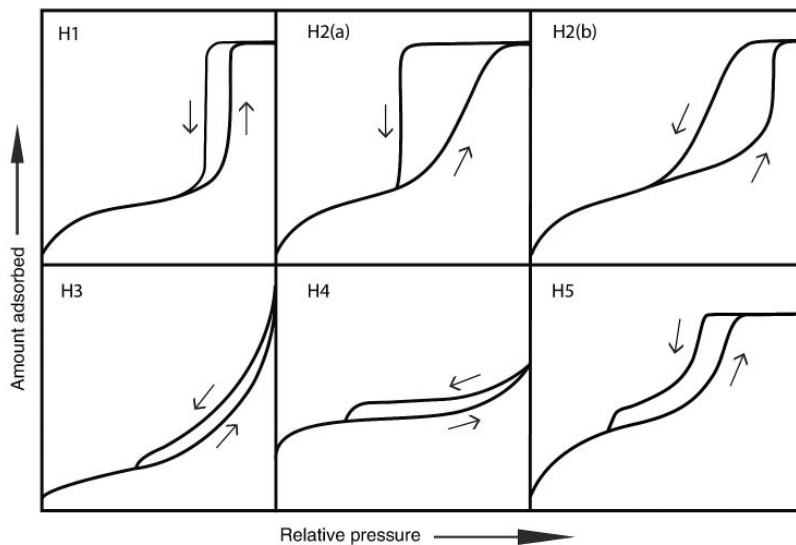


Figura A.7. Diagrama esquemático de tipos de ciclos de histéresis [11]

Cada una de estas isothermas está asociada con una, o varias, estructuras de poros [11]:

Histéresis H1: muestra las ramas de adsorción-desorción paralelas y casi verticales. Este tipo de histéresis es representativo de materiales formados de aglomerados o agregados de partículas con forma esféricas ordenadas de manera uniforme. Este tipo de histéresis es también característico de materiales con poros cilíndricos que desarrollaron poros con alto grado de uniformidad.

Histéresis H2: Este tipo de histéresis está asociada a estructuras de poros complejas, donde los efectos de red son importantes. Su principal distinción sobre las demás, es la rama de desorción muy empinada, que es un rasgo

característico de los bucles de H2(a), se puede atribuir al bloqueo de poros en un rango estrecho de cuellos de poros o a la evaporación inducida por cavitación. Los ejemplos más vistos en este tipo de bucle son los geles de sílice y diversos materiales mesoporosos ordenados. En este sentido, el bucle tipo H2(b) también está asociado con el bloqueo de poros, pero la distribución de tamaño de los anchos del cuello ahora es mucho mayor.

Histéresis H3: este tipo de bucle se caracteriza por no estabilizarse a presiones relativas próximas a la presión de saturación y se asocia a materiales que forman agregados de partículas planas (“platelike”), con sus poros en forma de platos.

Histéresis H4: se caracteriza por mostrar las ramas de adsorción-desorción paralelas y casi horizontales. Es asociada a los poros estrechos en forma de rendija, con presencia de microporosidad.

Histéresis H5. Este tipo de histéresis suele ser inusual, tiene una forma distintiva asociada con ciertas estructuras de poros que contienen mesoporos abiertos y parcialmente bloqueados (por ejemplo, sílices con plantillas hexagonales obstruidas).

La forma de las isothermas da información crucial para conocer el tipo de porosidad de diversos materiales sólidos. Por ello, se han propuesto distintos métodos para calcular distintos parámetros que permiten una correcta evaluación de los materiales, por ejemplo [13]:

El **método BET**, permite la determinación de áreas superficiales y volúmenes de monocapa. El concepto central de su análisis se basa en el conocimiento de una determinada cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa (o el equivalente en número de moléculas que forman la monocapa) y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas, es posible

estimar el área del sólido. Para el cálculo de las cantidades de gas adsorbido necesario en la formación de una monocapa, n_a , se utiliza la siguiente ecuación:

$$\frac{P}{n(P_0 - P)} = \frac{1}{n_a C} + \frac{C - 1}{n_a C} \times \frac{P}{P_0} \quad (\text{Ecuación A.2})$$

dónde C es un valor constante que está relacionada con el calor de adsorción de la primera monocapa. De la representación de $\frac{P}{n(P_0 - P)}$ frente a la presión relativa obtenemos $\frac{1}{n_a C}$ como ordenada en el origen y $\frac{C-1}{n_a C}$ como pendiente. A partir de estos valores se puede calcular C y n_a .

El **método BJH**, permite el cálculo del volumen y distribución de tamaño de mesoporos a partir de la ecuación de Kelvin (**Ecuación A.3**). Este método tiene en cuenta que la condensación capilar en los mesoporos comienza a $P/P_0 > 0,4$. El aumento de P/P_0 está relacionada directamente con el aumento en el grosor de la capa de gas adsorbida.

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\left(\frac{2\gamma\omega_m \cos\theta}{RT r_c}\right) \quad (\text{Ecuación A.3})$$

dónde r_c es el radio para poros cilíndricos o la distancia entre láminas para los de tipo rendija, γ es la tensión superficial, ω_m es el volumen molar y θ el ángulo de contacto. El método da valores de volumen de poro frente a tamaño de poro.

El **método *t*-plot**, desarrollado por De Boer *et al.* [14], se basa en la observación de que, para una serie de sólidos macroporosos, el volumen adsorbido por unidad de superficie (es decir, el espesor estadístico, t , de la capa adsorbida) frente a la presión sigue una curva independiente del sólido. Por lo tanto, representando el volumen adsorbido, V_{ads} , en un material con meso y/o macroporos frente a t , se obtiene una línea recta que pasa por el origen [15]. La pendiente m es directamente proporcional al área superficial. Si los materiales presentan microporos, mostraran una pendiente decreciente de la *curva-t*,

debido al llenado progresivo de los microporos. Por otra parte, los materiales mesoporosos no presentan una *curva-t* lineal, debido a condensación capilar. Tras el llenado completo de los mesoporos, aparece una línea recta con una pendiente que corresponde al área superficial. El intercepto de esta línea con el eje de ordenadas, corresponde a los mesoporos presentes. Dicha técnica también permite el cálculo del volumen de micro o macroporos de los sólidos en la muestra [15–17].

El **método de la teoría de densidad funcional (DFT)**, fue empleado por primera vez por Seaton *et al* [18], y es utilizado para el cálculo del volumen y distribución de tamaños de microporo. Este modelo teórico no está limitado por el tamaño de poro, por lo que en la práctica puede ser utilizado desde los ultramicroporos hasta los macroporos, siendo la limitación inferior el tamaño de la molécula que actúa como adsorbato, y la limitación superior viene dada por la dificultad que presenta el llevar a cabo las medidas cerca del nivel de saturación. Este método es utilizado en el análisis de materiales microporosos, carbones, zeolitas, entre otros [19].

Metodología experimental

Las propiedades texturales de los sólidos se han determinado a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a la temperatura del nitrógeno líquido 77 K (-196 °C) utilizando dos instrumentos a) El analizador de superficies Micromeritics ASAP 2010 (Micromeritics, Norcross, GA, USA) y b) Autosorb-iQ MP/MP-XR (instrumentos Quantachrome) (Anton Paar, Graz, Austria). Previo al ensayo de adsorción, todos los sólidos se someten a un proceso de desgasificación a 120 °C durante al menos 12 h, para asegurar que la superficie de los materiales este exenta de gases adsorbidos. El peso de muestra utilizado comprende entre 0,1 y 0,3 g.

A.2.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X

La Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS*) es utilizada para la caracterización superficial de distintos materiales, esta técnica permite obtener información, tanto cualitativa como cuantitativa, sobre la composición de especies químicas en superficies sólidas con una capacidad de penetración de unos 10–12 nm, lo que permite obtener información estructural y del estado de oxidación de los elementos analizados, con excepción del H y He [20].

Este tipo de técnica se basa en irradiar la superficie del sólido con rayos X para excitar los electrones de capas internas de los átomos irradiados del sólido, proporcionando la energía cinética necesaria para pasar a niveles de mayor energía, que los deja parcialmente ionizados. Este proceso es denominado efecto fotoelectrónico. Cuando el átomo excitado vuelve a su estado de mínima energía, los electrones de las capas superiores pasan a ocupar los huecos de las capas más internas dejando una serie de patrones electrónicos únicos para cada tipo de átomo, permitiendo saber su estado químico. La energía cinética del electrón fotoemitido de su orbital (E_K) viene dada por:

$$E_K = h \nu - E_B - \Phi \quad (\text{Ecuación A.4})$$

donde $h \nu$ es la energía de los fotones de rayos-X empleados para irradiar la muestra, E_B es la energía de enlace del electrón y Φ es la función trabajo del sólido (energía necesaria para llevar al electrón desde el nivel de Fermi hasta el vacío). La suma de E_B y Φ da como resultado la energía de enlace del electrón “*binding energy*” (BE).

Metodología experimental

Los datos de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) se registraron en el Servicio Central de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la

Universidad de Córdoba (Córdoba, España) en pastillas de 4 mm de diámetro, 0,5 mm de espesor preparadas mediante compresión del material en polvo. Posteriormente las pastillas fueron desgasificadas a una presión $\leq 2 \times 10^{-8}$ Torr a 150 °C para eliminar especies volátiles fisorbidas. Se operó un espectrómetro Leibold-Heraeus LHS10 (SPECS, Berlín, Alemania) con una fuente de rayos X Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV) a 120 W y 30 mA, usando C (1s) como energía de referencia (284,6 eV).

A.2.6. Espectroscopia ultravioleta-visible

La espectroscopia UV-Visible es un método que puede monitorear y medir las interacciones de la luz UV y visible con diferentes compuestos químicos en longitudes de onda entre 200–800 nm. La técnica explota diferentes respuestas físicas de la luz y los analitos dentro de la muestra, como la absorción, la dispersión, la difracción, la refracción y la reflexión. El fenómeno de la absorción de luz UV y visible solo puede darse en cromóforos específicos y varias especies químicas con grupos funcionales moleculares definidos. Por tanto, se pueden obtener espectros de absorción característicos de moléculas individuales [21].

La espectroscopia UV-Vis puede utilizarse para análisis cuantitativo a partir de la *ley de Beer-Lambert*, la cual establece una correlación directa entre la cantidad de luz incidente absorbida por la molécula (absorbancia, A), la muestra, la longitud del camino de la luz, b , la concentración del compuesto absorbente, C , y una absortividad molar, ϵ , que es característico de cada compuesto o molécula (Ecuación A.5) [21,22].

$$A = \text{Log}_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon b C \quad (\text{Ecuación A.5})$$

La intensidad de la luz, I , se mide con respecto a una referencia, I_0 . Reorganizando la **Ecuación A.5**, encontramos la concentración en función de los parámetros conocidos después de la calibración.

$$C = \left(\frac{I}{\epsilon b}\right)A \quad (\text{Ecuación A.6})$$

La espectroscopia de reflectancia difusa (*Diffuse reflectance spectroscopy*, DRS) se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas direcciones por la muestra. Para ello, se coloca un polvo sólido en una esfera integradora que permite agregar múltiples reflejos. La intensidad del haz reflejado, R , se compara luego con una referencia que da $R_\infty = R_{\text{muestra}}/R_{\text{referencia}}$, que es una aproximación de una muestra infinitamente gruesa. Los datos de reflectancia generalmente se tratan con la función Schuster-Kubelka-Munk:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \quad (\text{Ecuación A.7})$$

donde el numerador representa la intensidad de la luz reflejada por la muestra, el denominador es la intensidad de la luz de la referencia, y K y S son los coeficientes de absorción y dispersión de Schuster-Kubelka-Munk. Con la **Ecuación A8**, se puede calcular los valores de energía de banda prohibida (*band gap*, E_g) de los semiconductores a partir de un gráfico lineal de $[F(R_\infty)hv]^2$ versus la hv . Este *band gap* nos indica la región del espectro electromagnético para el cual el fotocatalizador es activo y puede llevar a cabo las reacciones en las que se está aplicando.

$$[F(R_\infty)hv]^2 = C_2(hv - E_g) \quad (\text{Ecuación A.8})$$

Metodología experimental

La espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa se realizó en un instrumento Cary 1E (Agilent, Santa Clara, CA, EE. UU.). El espectro de reflectancia se

obtiene como tanto por ciento de reflectancia frente a la longitud de onda, fijando como 100 % de reflectancia la obtenida para una muestra de referencia (BaSO_4) que no absorba luz en el intervalo de longitudes de onda utilizados.

A.2.7. Espectroscopia de infrarrojo

La espectroscopia de infrarrojo (IR) es una técnica de análisis cualitativa y cuantitativa que se desarrolló para identificar y elucidar la estructura de compuestos químicos. Esta espectroscopia se basa en los modos de vibración de los diversos enlaces químicos y grupos funcionales presentes en las moléculas de la muestra cuando son excitadas por un haz de luz en el espectro electromagnético entre 714 y 10^6 nm de longitud de onda. La región infrarroja se subdivide en tres regiones (infrarrojo cercano NIR, infrarrojo medio MIR e infrarrojo lejano). Los límites entre los tres no son consistentes en la literatura y, en la práctica, se deciden por las respuestas del detector, es decir, el infrarrojo cercano ($14000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$), el infrarrojo medio ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) y en la región del infrarrojo lejano ($400\text{--}10\text{ cm}^{-1}$). En la región IR, las muestras (sólidas, líquidas y gaseosas) pueden analizarse mediante una serie de técnicas complementarias como espectroscopia NIR, MIR o Raman diferenciándose por los tipos de vibraciones moleculares que detectan [23].

El desarrollo de la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) durante las últimas dos décadas ha revitalizado el campo de la espectroscopia IR. Esto se debe no solo al rendimiento superior de los espectrómetros FTIR en comparación con los espectrómetros IR dispersivos a los que prácticamente han reemplazado, sino también a una serie de otros factores como avances en las técnicas de manipulación de muestras y la implementación de tecnologías computacionales para el desarrollo de rutinas sofisticadas de manejo y análisis de datos [24].

El espectro infrarrojo se forma es el resultado de la absorción de radiación electromagnética en frecuencias que se correlacionan con la vibración (cambio neto en el momento dipolar) de conjuntos específicos de enlaces químicos dentro de una molécula (**Figura A.7**).

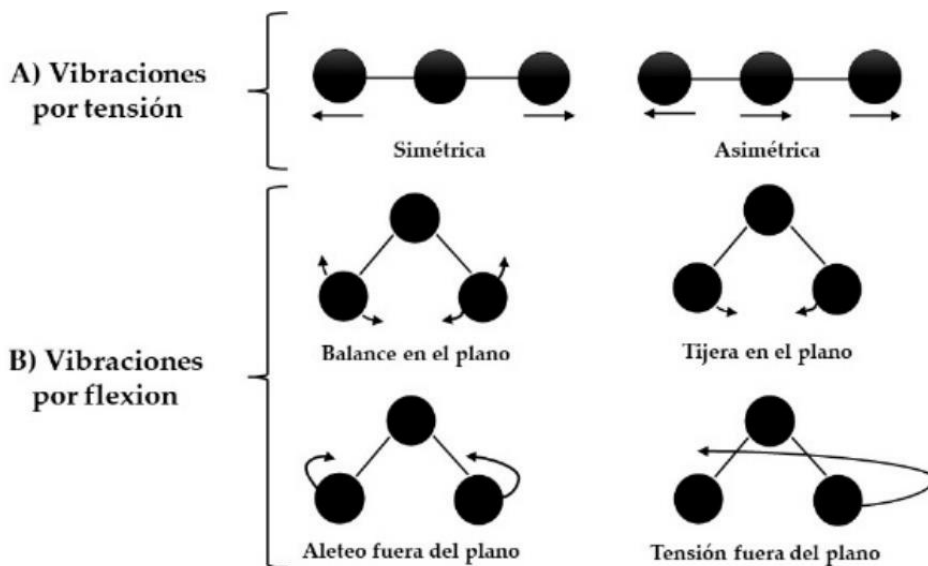


Figura A.7. Tipos de vibraciones moleculares A) vibraciones por tensión y B) vibraciones por flexión [24].

Además, la energía de vibración forma parte de un sistema total de energía que posee una molécula (**Ecuación A.9**).

$$E_{\text{total}} = E_{\text{electrónica}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{rotacional}} + E_{\text{translacional}} \quad (\text{Ecuación A.9})$$

La energía vibracional es un tipo de energía que corresponde a la absorción de energía por una molécula cuando los átomos componentes vibran alrededor del centro medio de sus enlaces químicos. El componente electrónico está ligado a las transiciones de energía de los electrones a medida que se distribuyen a lo largo de la molécula, ya sea localizada dentro de enlaces específicos, o deslocalizados sobre estructuras, como un anillo aromático [25].

A partir del modelo de un oscilador armónico simple y la *ley de Hooke* podemos expresar la frecuencia vibratoria fundamental ν de un conjunto molecular de acuerdo con la **Ecuación A.10**.

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{Ecuación A.10})$$

donde k la fuerza constante y μ es la masa reducida. La masa reducida, μ es igual a $m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$, donde m_1 y m_2 son las masas de los componentes para un enlace químico determinado.

Metodología experimental

Los espectros IR se obtuvieron en un espectrómetro FT-MIR Bruker Tensor-27 en la unidad NIR/MIR del Servicio Central de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Córdoba (Córdoba, España). Las muestras de los sólidos fueron preparadas mezclando el polvo con KBr para formar pastillas por compresión de 10 mm de diámetro.

A.2.8. Espectroscopia Raman

La espectroscopía Raman es utilizada para la caracterización estructural, ya que proporciona información química de distintas muestras (sólidas, líquidas y gaseosas) en función de los modos de vibración fundamentales que muestran un cambio en la polarizabilidad de las moléculas que lo componen. Esta técnica utiliza la excitación láser, que puede emitirse en cualquier longitud de onda necesaria que el análisis Raman requiera; aunque dependiendo de la muestra, la fluorescencia puede ser un problema, especialmente con fuentes de láser que tienen una longitud de onda más corta [26].

Esta técnica de análisis se basa en la dispersión de un haz de luz monocromática de un láser sobre una muestra, donde la mayor parte del haz de luz pasa a través de ella sin mostrar cambios. Según la longitud de onda utilizada para el análisis y el tipo de muestra, es posible que se absorba parte de la luz. Una pequeña porción de la luz se dispersa elásticamente a la misma frecuencia que la luz incidente (dispersión de Rayleigh), mientras que otra parte de la luz incidente se dispersa de forma inelástica (dispersión Raman) y es analíticamente significativa. Si la luz y las partículas de la muestra interactúan, la molécula gana energía y la luz dispersada se pierde, lo que genera un fotón con una longitud de onda más larga que el fotón incidente para producir una banda de Stokes. Si el fotón disperso gana energía, se obtiene una longitud de onda más corta que da origen a una banda anti-Stokes. Estos cambios de longitud de onda y los cambios de energía asociados están directamente relacionados con los modos de vibración de la muestra y se compilan en un espectro único (huella dactilar) que se utiliza para identificar las muestras. Dado que la señal de dispersión suele ser débil dentro de un espectro Raman debido a las pequeñas secciones transversales de dispersión Raman (la intensidad es inversamente proporcional a la cuarta potencia de la longitud de onda del láser), los experimentos deben llevarse a cabo utilizando radiación de alta intensidad y concentración.

En la **Figura A.8.**, se muestran las tres bandas típicas observadas en la espectroscopia Raman [26].

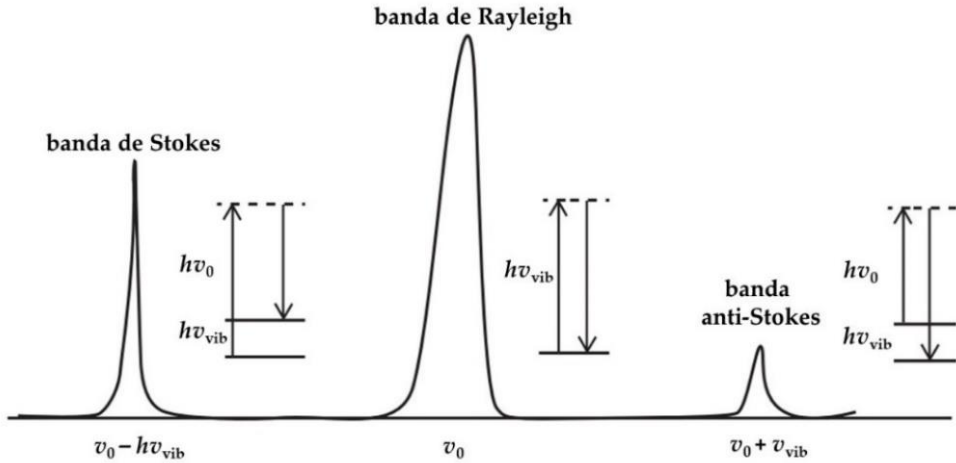


Figura A.8. Esquema que muestra las transiciones más comunes observados en el análisis Raman. El espectro Raman se compone de bandas resultantes de la dispersión de la radiación incidente que se excita a un nivel de energía superior. Los desplazamientos de Stokes y anti-Stokes ocurren cuando los fotones emitidos tienen una frecuencia mayor o menor, ν_0 , que la fuente de radiación inicial, ν_{vib} . Entonces, el cambio de energía se puede determinar multiplicando el cambio de frecuencia por la constante de Planck, h . El tercer tipo de banda observado es la banda de Rayleigh. Los fotones emitidos no experimentan un cambio de frecuencia desde la radiación inicial [26].

Metodología experimental

Los espectros Raman se obtuvieron con un equipo InVia Raman (Renishaw Ibérica, S.A.U., Barcelona, España) equipado con un microscopio Leica y un detector de dispositivo de carga acoplada (CCD). Se utilizó una fuente de energía una luz láser verde (532 nm) en el rango de desplazamiento Raman de $100\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$. En el análisis se realizaron 20 escaneos para mejorar la relación señal-ruido.

A.2.9. Microscopía electrónica

Los objetos que son demasiado pequeños para ser examinados a simple vista son estudiados a partir de la microscopía. La microscopía utiliza submúltiplos del metro para poder realizar cualquier tipo de medición, como un micrómetro ($1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$, también llamado micra o micrón) o un nanómetro ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Desde hace mucho tiempo también se suele usar la unidad Angstrom ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$), que no es una unidad oficial del sistema internacional de medida, pero, es conveniente para especificar la distancia entre átomos en un sólido, que generalmente está en el rango de 2 a 3 Å [27].

Un microscopio electrónico funciona de forma similar a un microscopio óptico, su principal función es magnificar la imagen del objeto para que podamos visualizar las partículas más pequeñas. El microscopio óptico utiliza el espectro visible de la luz (300–700 nm), por lo que la resolución máxima que puede alcanzar es de 0,2 μm (**Figura A9**). La capacidad de resolución del microscopio mejora cuando se reduce la longitud de onda de la luz, por ejemplo, al utilizar la luz ultravioleta (100–300 nm), el poder de resolución mejora hasta 0,1 μm . En el siglo XX, se encontró una longitud de onda mucho más pequeña, gracias al estudio de las propiedades ondulatorias del electrón y, posteriormente, se ha utilizado en el microscopio electrónico (EM). La fórmula:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (\text{Ecuación A.11})$$

donde λ es la longitud de onda, $h = 6,626 \times 10^{-34}$ (cte. de Planck), m = masa y v = velocidad del electrón, muestra que, aumentando la velocidad del electrón, se puede reducir significativamente la longitud de onda hasta alcanzar valores de 0,001 nm. [28].

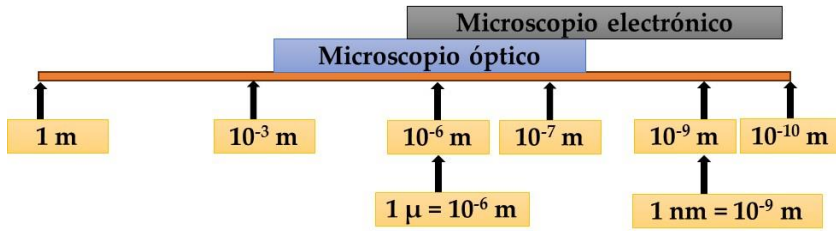


Figura A.9. Esquema del poder de resolución de un microscopio electrónico y un microscopio óptico [28].

Por lo tanto, con la ayuda de un electrón como sonda, se puede mejorar la resolución hasta 0,1 nm (10^{-10} m). El microscopio electrónico utiliza un haz de electrones de alta energía para visualizar el material en estudio (**Figura A.10**). Las ventajas que se obtienen al utilizar el haz de electrones son: a) los electrones tienen una longitud de onda más corta y proporcionan una capacidad de resolución muy alta, b) facilidad de manipulación, c) el electrón proporciona un alto brillo y d) el haz de electrones interactúa fuertemente con la muestra [28].

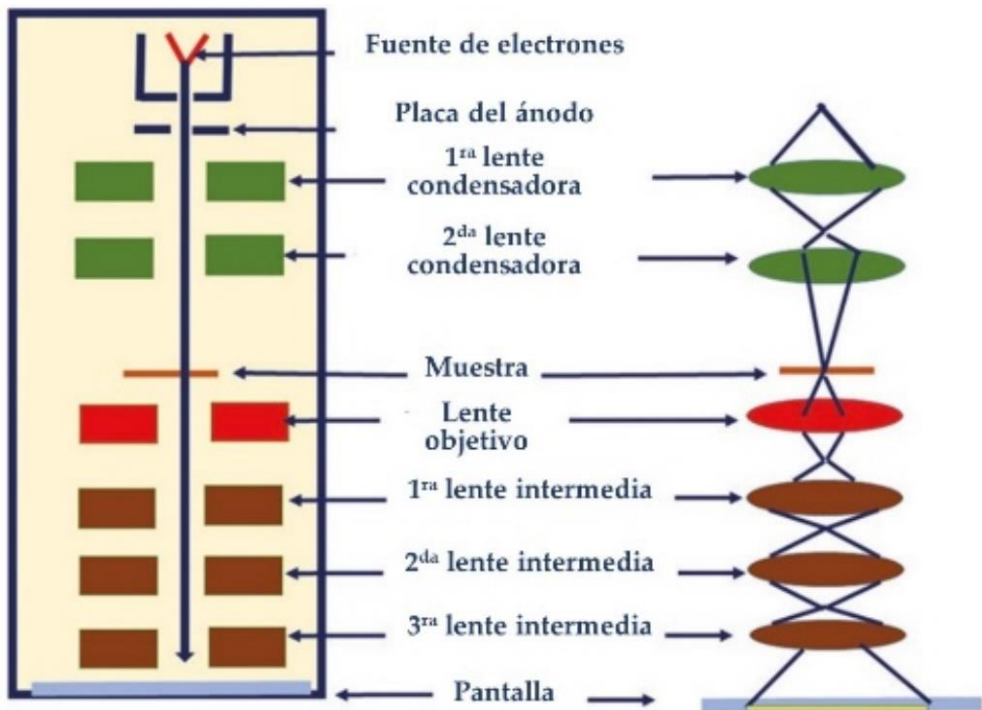


Figura A.10. Representación esquemática de los componentes de un microscopio electrónico de transmisión y columna microscópica [28].

A.2.9.1. Microscopía de transmisión electrónica (TEM)

En un microscopio electrónico de transmisión (TEM), los electrones penetran distancias de varias micras de un sólido y luego son reflejados por las lentes apropiadas, tal como sucede en un microscopio óptico (**Figura A.10**). Cuando el sólido es cristalino, los electrones son difractados por planos de átomos dentro del material, como sucede con los rayos X. Se puede decir, por tanto, que es posible formar un patrón de difracción de electrones de transmisión a partir de electrones que han pasado a través de una muestra delgada. En caso de microscopio electrónico de transmisión (TEM), se producen tres tipos de interacciones [28]:

- El haz de electrones incidentes de la columna del microscopio atraviesa la muestra sin alterar su trayectoria. Cuanto más delgada sea la muestra, se transmitirá más cantidad de electrones no dispersados. Por lo tanto, esta área tendrá un color más claro y el área gruesa tendrá menos electrones transmitidos y aparecerá más oscura en la pantalla.
- Una parte de los electrones incidentes golpeará el núcleo del átomo y se producirá una dispersión elástica sin pérdida de energía. Estos electrones dispersos también pasarán a través de la muestra. El volumen de los átomos más pesados con mayor número atómico se dispersarán más los electrones incidentes que los átomos más ligeros con menor número atómico. El mismo tipo de átomo formará el mismo tipo de patrón de electrones dispersos.
- Por último, otro conjunto de electrones interactuará con los electrones de la órbita o capa atómica y se producirá una

interacción inelástica. Estos electrones perderán su energía considerablemente.

Metodología experimental

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de los sólidos se realizaron en el Servicio Central de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Córdoba (Córdoba, España). Se utilizó un microscopio JEOL JEM 1400. La muestra se montó en rejillas de cobre y carbono perforadas de 3 mm.

Las imágenes STEM se realizaron en un instrumento Thermo Scientific Talos F200i (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, EE. UU.) equipado con un cañón de emisión de campo (FEG) tipo Schottky, con un voltaje de operación de 200 kV, con sistema de imagen de barrido por transmisión STEM-HAADF, sistema de microanálisis por dispersión de energía de rayos X, EDX y cámara digital. La muestra se montó en rejillas de cobre y carbono perforadas de 3 mm.

A.2.9.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) proporciona información de las estructuras superficiales del objeto estudiado. La resolución espacial del SEM es diez veces mejor que la del microscopio óptico. La imagen del SEM se desarrolla punto por punto a partir de los electrones secundarios emitidos como una imagen de escáner. El principio operativo se basa en que cuando un haz de electrones interactúa con la muestra, los electrones secundarios y retrodispersados regresan de la superficie, siendo detectados (**Figura A.12**). Estos electrones emitidos desde el mismo lado del haz incidente crean una imagen. Por lo tanto, la construcción y el modo operativo de SEM y TEM son totalmente diferentes (**Tabla A.1**). La preparación de muestras para SEM

consiste en la fijación, el procesamiento, el corte y la tinción, pudiendo ser los mismos que para TEM [28].

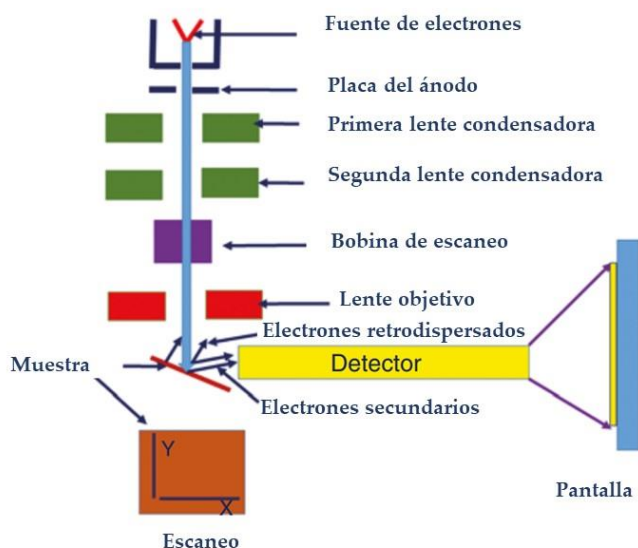


Figura A.12. Esquema general de componentes de un microscopio electrónico de barrido. Aquí, en lugar de los electrones transmitidos, se registran los electrones secundarios y los electrones retrodispersados [28].

Tabla A1. Comparación de microscopio electrónico de transmisión y microscopio electrónico de barrido [28]

TEM	SEM
El haz incidente de electrones es estático	El haz incidente de electrones es dinámico y escanea el objeto horizontalmente en dos direcciones perpendiculares
La imagen se forma instantáneamente	La imagen se forma como una imagen de escáner
El haz incidente de electrones pasa a través del objeto	El haz incidente de electrones golpea el objeto y emite electrones secundarios y retrodispersados que forman la imagen

Metodología experimental

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) se adquirieron con un microscopio Jeol JSM-7800F Prime (JEOL Ltd., Tokio, Japón) disponible en la unidad de microscopía del Servicio Central de

Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Córdoba. (Córdoba, España). La muestra se colocó en un *film* de capa fina de carbón, que a su vez estaba fijado a un portamuestras de cobre.

A.2.10. *Tamaño de partículas*

En la catálisis heterogénea existen distintos tipos de partículas que componen aerosoles, emulsiones, suspensiones y materiales sólidos. El análisis del tamaño de partícula (*particle size*, PS) se utiliza para evaluar el tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula (*particle size distribution*, PSD) en la muestra [29].

Las partículas son, con excepción de las esferas perfectas (por ejemplo, en emulsiones o burbujas), generalmente estructuras tridimensionales por lo que no pueden describirse completamente por un modelo unidimensional, como un radio o un diámetro. La medición se simplifica, a menudo cuando es definido el tamaño de partícula en función del concepto de esferas equivalentes. En este caso, el tamaño de partícula se define por el diámetro de una esfera equivalente que tiene la misma propiedad (volumen o masa) que la partícula real. En este sentido es importante tener en cuenta que diferentes técnicas de medición utilizan diferentes modelos de esfera equivalente y, por lo tanto, no necesariamente darán exactamente el mismo resultado para el diámetro de la partícula (**Figura A13a**). Por otra parte, el concepto de esfera equivalente puede no ser apropiado para partículas con simetría irregular (agujas, placas y ovoides), donde el tamaño en al menos una dimensión puede diferir significativamente del de las otras dimensiones. Ante estos casos la partícula puede caracterizarse a partir de su aspecto. Si tomamos como ejemplo el aspecto bidimensional de la partícula (**Figura A13b**), se puede establecer una relación del largo de la partícula (360 μm) y su ancho (120 μm), esta forma de representar

a las partículas irregulares sería la más adecuada para obtener una mejor la medición y equivaldrían al mismo volumen que tienen las partículas regulares [29,30]

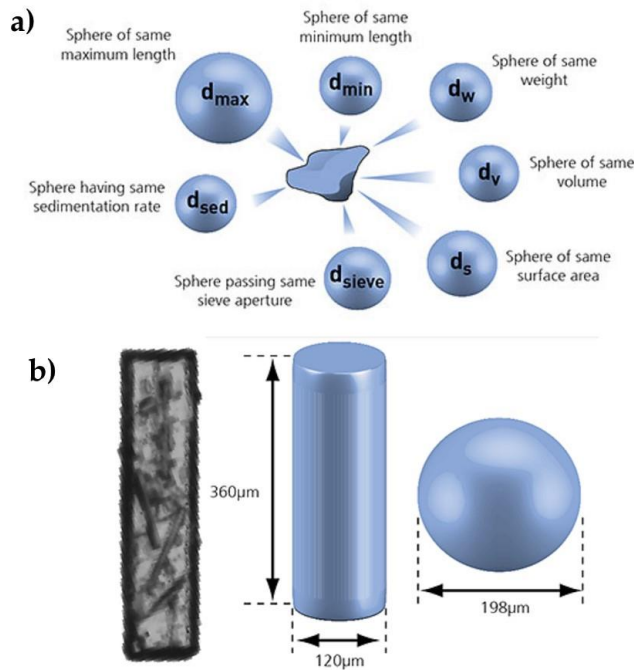


Figura A.13. Representación de estructuras equivalentes de partículas tridimensionales; a) concepto de esferas equivalentes y b) concepto de volumen equivalente de varilla y su volumen equivalente como esfera de una partícula en forma de aguja [30]

En la práctica, la mayoría de las partículas en matrices son de características polidispersas, es decir, cada partícula tiene diferentes dimensiones y, por tanto, el resultado del análisis estadístico mostrara una curva de distribución de frecuencias menos parecida a la distribución normal (gaussiana). Por otra parte, los sistemas monodispersos contienen partículas de las mismas dimensiones, que darán origen a una distribución normal. Las distribuciones de tamaño de partícula ponderadas pueden ser representadas de tres diferentes maneras [30]:

- Distribuciones numéricas. El conteo se realiza sobre el número de partículas sin considerar su tamaño o volumen. Es el número total de partículas.
- Distribuciones por volumen. Esta forma de distribución es debida a la contribución del volumen de cada partícula (equivalente a la masa si la densidad es uniforme), es decir, la contribución relativa será proporcional al tamaño.
- Distribuciones por intensidad. La contribución de cada partícula en la distribución se relaciona con la intensidad de la luz dispersada por la partícula. Por ejemplo, utilizando la aproximación de Rayleigh, la contribución relativa de las partículas muy pequeñas será proporcional al tamaño (tamaños de partícula pequeños tendrán menor intensidad).

Por otra parte, la forma de representar e interpretar la estadística de distribución de las partículas es diversa, según el cálculo y uso de parámetros estadísticos elegidos (**Figura A.14**). Por ejemplo, si se quisiera informar sobre el tamaño de partícula más común en su muestra, se podría elegir como parámetro, la media, mediana o moda. Si la forma de la distribución del tamaño de las partículas es asimétrica, como suele ser el caso en muchas muestras, se podrían utilizar otros parámetros como la media aritmética de la longitud del número de partículas, $D[1,0]$, la media aritmética del área de superficie, $D[3, 2]$ o la media aritmética del momento del volumen, $D[4, 3]$. Para las distribuciones de tamaño de partícula ponderadas por volumen, como en las medidas por difracción láser, a menudo se utilizan los percentiles, Dv_{10} , Dv_{50} y Dv_{90} [30,31]

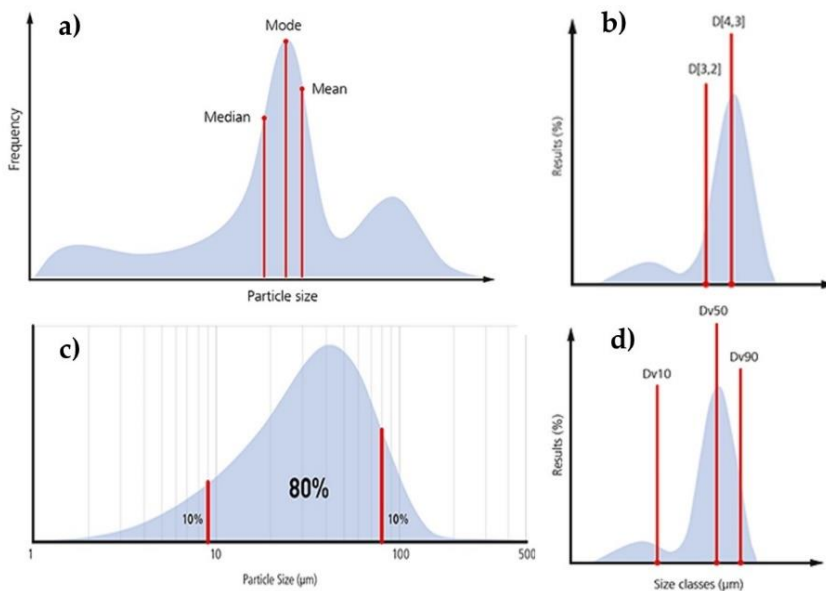


Figura A.14. Ilustraciones de distribución de partículas: a) media, mediana y moda, b) medias aritméticas del área de superficie y del momento del volumen, $D[3, 2]$ y $D[4, 3]$ respectivamente, c) percentiles de volumen en términos de gráficos acumulativos y de frecuencia y d) percentiles Dv_{10} , Dv_{50} y Dv_{90} en una distribución de tamaño de partícula típica donde hay una proporción significativa de finos [30].

A.2.10.1. Tamaño de partículas por difracción láser

Esta técnica utiliza la difracción láser para medir las distribuciones de tamaño de partícula mediante la variación angular de la intensidad de la luz dispersada cuando un rayo láser pasa a través de una muestra (**Figura A.15**). el comportamiento dispersivo es ampliamente conocido y sigue el siguiente principio; las partículas de mayor tamaño dispersan la luz láser en ángulos pequeños, mientras las partículas pequeñas dispersan la luz en ángulos grandes. El paso siguiente, es analizar los datos de la intensidad de dispersión angular para calcular el tamaño de las partículas responsables de crear el patrón de dispersión, utilizando la *teoría de Mie* de la dispersión de luz. Finalmente, el tamaño de partícula se registra como un diámetro de esfera equivalente al volumen [32].

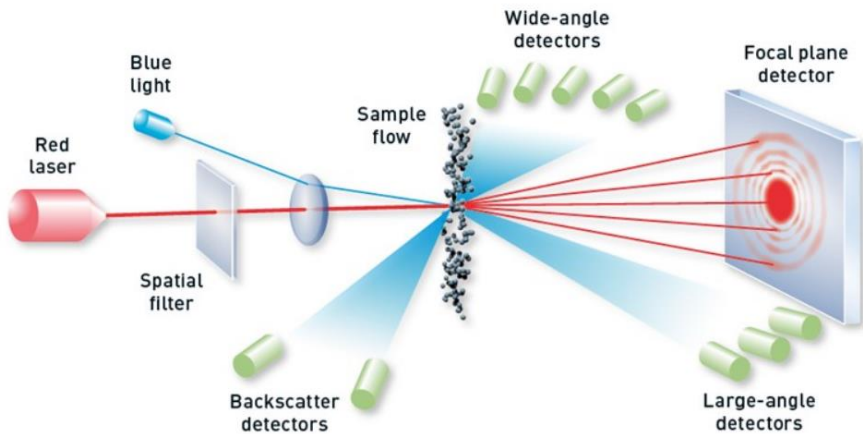


Figura A.15. Ilustración de una medición de difracción láser usando un equipo Mastersizer 3000 [32].

Metodología experimental

El análisis por granulometría o distribución del tamaño de partícula (PSD) de los sólidos se realizó por difracción láser (LDM) en un equipo Mastersizer 2000 (Malvern Panalytical Ltd., Malvern, UK) para determinaciones en un rango de 0,1 a 1000 micras. Las muestras de los materiales se prepararon pesando entre 30–40 mg del sólido, que posteriormente se dispersó en 25 ml de agua desionizada utilizando el baño ultrasónico por 1 min. La mezcla debe tener un oscurecimiento del 10–13% en el equipo, por lo que, a veces, se agrega una cantidad extra hasta alcanzar dicho valor.

A.2.10.2. Tamaño de partículas por dispersión de luz dinámica

La dispersión de luz dinámica (*dynamic light scattering*, DLS) o dispersión de luz cuasi-elástica (*quasi-elastic light scattering*, QELS), es utilizada para investigar la hidrodinámica, tamaño y carga superficial de moléculas y partículas en la región submicrónicas ($<1\mu\text{m}$) [29]. Esta técnica se basa en el movimiento browniano de partículas en suspensión que hace que la luz láser se disperse a diferentes intensidades (**Figura A.16**). El análisis de estas fluctuaciones de

intensidad, es decir cada partícula o molécula móvil en la suspensión provocan interferencias constructivas y destructivas cambiando la fluctuando la intensidad de la luz dispersada en el tiempo dirección del haz del láser en el tiempo (produce una velocidad del movimiento browniano) y, por lo tanto, a partir de la diferencia de velocidades del haz de luz que viaja por suspensión respecto a cuando viaja en vacío (intervalos de decaimiento cortos), se puede determinar el tamaño de partícula utilizando la relación de Stokes-Einstein [29,31].

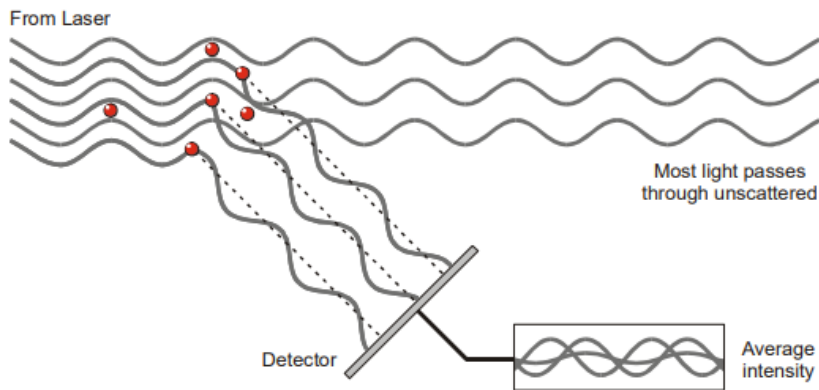


Figura A.16. Ilustración de la dispersión de la luz láser causado por el contacto con la superficie de las partículas sólidas en la muestra [31].

Metodología experimental

El análisis por granulometría o distribución del tamaño de partícula (PSD) de los sólidos se realizó bajo dispersión de luz dinámica (DLS) en un equipo Zetasizer Nano ZSP (Malvern Panalytical Ltd., Malvern, Reino Unido) para analizar sólidos cuyo diámetro promedio de partícula estaba en un rango de 10 a 1000 nm. Para el análisis de la muestra se pesaron aproximadamente 5 mg del sólido y dispersaron en 25 mL de agua desionizada. Si la concentración de sólido es alta, el análisis de tamaño de partícula hidrodinámica mostrará sedimentación en la cubeta de análisis. Para evitar la sedimentación de los

sólidos, la muestra se diluye en concentraciones conocidas hasta que la dispersión sea estable. Debido a que el tamaño de los sólidos es diferente, el volumen de dilución puede ser diferente.

A.2.11. Potencial zeta (ζ)

La potencial zeta (*zeta potencial*, ZP), también denominado potencial electrocinético, es el potencial en el plano de deslizamiento/corte de una partícula coloidal que se mueve bajo un campo eléctrico. El potencial eléctrico de una superficie es la cantidad de trabajo que debe realizarse para llevar una unidad de carga positiva desde el infinito hasta la superficie sin ninguna aceleración. El ζ refleja la diferencia de potencial entre la doble capa eléctrica (*electric double layer*, EDL) de las partículas electroforéticamente móviles y la capa de dispersante (formada por interacciones electrostáticas del disolvente), que las rodea en el plano de deslizamiento [29,33].

Cuando se dispersa una partícula cargada, se desarrolla en su superficie una doble capa adsorbida, a menudo denominada EDL (**Figura A.17**). Dicha capa interna está formada de iones/moléculas con carga opuesta a la de la partícula (capa de Stern). Más allá de la capa de Stern, los efectos electrostáticos debidos a la carga superficial sobre las partículas disminuyen según la *ley de Debye*, que establece que con la distancia de cada longitud de Debye, el campo disminuye en un factor de $1/e$ [29]

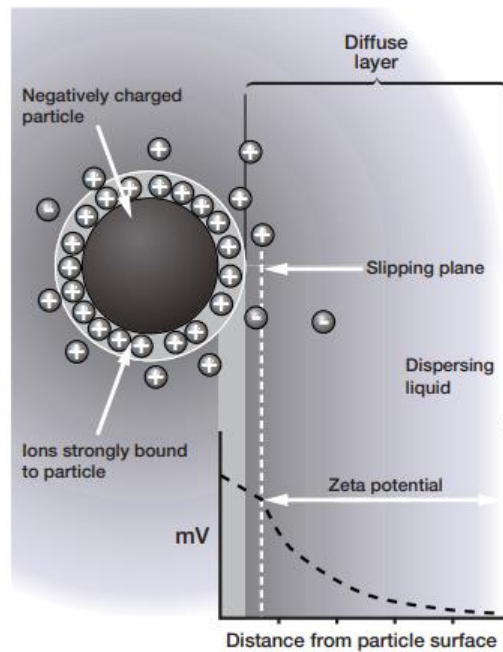


Figura A.16. Esquema que muestra el potencial zeta de una partícula cargada negativamente [31].

A.2.11.1. Determinación del punto isoeléctrico IEP

Las superficies de distintos materiales pueden solventarse al dispersarse en agua formando una interfase (sólido/acuoso). Las cargas superficiales del sólido pueden experimentar una carga superficial dependiente del pH, es decir, tienden a cargarse positivamente a un pH bajo y negativamente a un pH alto. Por lo tanto, la magnitud y signo de la carga superficial gobiernan los fenómenos de sorción de especies iónicas de la solución y las propiedades físicas de las dispersiones. Cuando los valores de las cargas netas superficiales son iguales a cero, el valor de pH será el del equilibrio, este es un parámetro importante que caracteriza las superficies sólidas. Este parámetro se denomina pH_0 cuando no se aborda el método experimental específico (utilizado para determinar el punto cero). De lo contrario, se utilizarán términos específicos del método experimental, por ejemplo, llamaremos punto isoeléctrico (*isoelectric point*, IEP)

al valor obtenido por medio de medidas electrocinéticas, por otra parte, se llamará punto de carga cero (*point of zero charge*, PZC) al valor obtenido por titulación potenciométrica [34].

La carga superficial de óxidos metálicos en soluciones acuosas es dependiente del pH. Esta es la razón por la cual se ha estudiado la influencia de fuerza iónica de sales de haluros alcalinos, nitratos y cloratos como agentes de solvatación de las superficies de los óxidos metálicos. Las sales disueltas son electrolitos que no afectan el valor del pH (no muestran influencia en concentraciones $\leq 0,1$ M), además, permiten aumentar la transferencia de cargas (afecta los valores del potencial ζ y de la densidad de carga superficial), esto puede ser útil en materiales con poca densidad de grupos superficiales. La influencia de electrolitos en la medición de la carga superficial se resume en los siguientes puntos:

1. El efecto de la naturaleza y concentración de la sal sobre el punto isoeléctrico es bastante insignificante.
2. El efecto de la naturaleza de la sal y del rango de concentración estudiado en el punto de intersección común (*common intersection point*, CIP) de las curvas de titulación potenciométrica obtenidas a varias fuerzas iónicas es insignificante.
3. El IEP y el CIP coinciden para ciertas muestras y son bastante insensibles a las condiciones experimentales (proporción de sólido a líquido, tiempo de equilibrio, titulación de ácido frente a titulación de base, etc.). Para muestras múltiples que representan el mismo compuesto químico, el IEP y el CIP se encuentran dentro de un rango de pH estrecho (alrededor de 1 unidad de pH).

Bajo el enfoque de 1 y 3 se puede generalizar y considerar como un mismo valor al $pH_0 \approx CIP \approx IEP$ de los óxidos metálicos.

Por otra parte, los valores de IEP y PZC son dos parámetros importantes útiles para caracterizar la carga superficial de los óxidos metálicos dependientes del pH. En este sentido, los valores de pH_0 que presenta la literatura son abundantes para los óxidos metálicos. Sin embargo, encontrar estos valores para otros materiales diferentes a los óxidos metálicos supone un reto, debido a que muchos materiales solo están representados por una única referencia bibliográfica. Por lo tanto, el análisis estadístico de pH_0 de diferentes fuentes supone que el valor de PZC es igual a IEP en óxidos metálicos, por ejemplo, $FeTa_2O_6$. Por otra parte, muchas publicaciones indican claramente que PZC es diferente al IEP para materiales específicos distintos de los óxidos metálicos, como los carbones activos, polímeros, enzimas, etc. Por lo tanto, el enfoque del pH_0 , generalmente aceptado para los óxidos metálicos, no es adecuado para otros tipos de materiales [34].

Metodología experimental

El análisis de IEP se realizó en un Zetasizer Nano ZSP (Malvern Panalytical Ltd., Malvern, Reino Unido) utilizando un sistema autovalorador MPT-2 diseñado para automatizar cambios en las condiciones de la muestra durante las medidas de tamaño y potencial zeta. Permite el cálculo automatizado del punto isoeléctrico por valoración ácido-base. Las condiciones de las muestras que pueden ser modificadas son: pH, conductividad, concentración de aditivo y concentración de muestra. Se pesaron 5 mg de sólido y disolvieron en 10 mL de agua desionizada; posteriormente, la mezcla se dispersa en un baño ultrasónico por 1 min. Transcurrido el tiempo de dispersión se toma unos mililitros con una jeringa para rellenar la celda electroforética y se coloca en el equipo para su

análisis. Las concentraciones de HCl y NaOH utilizadas para ajustar el pH son de 0,1 M, 0,05 M y 0,01 M.

Por otra parte, se utilizó un método manual de valoración ácido-base y posterior medida del potencial zeta (**Figura A.17**), consistente en preparar distintas muestras con la misma concentración sólido (5 mg/10 mL) y ajustar el pH de la solución con HCl y NaOH, según se requiera. Posteriormente, se sigue el mismo procedimiento antes descrito para dispersar, tomar la muestra y llevarla al equipo Zetasizer Nano ZSP para su análisis. Una vez medidas todas las muestras por triplicado, los datos son graficados y se calcula el IEP (es el valor de pH donde el potencial zeta es cero).

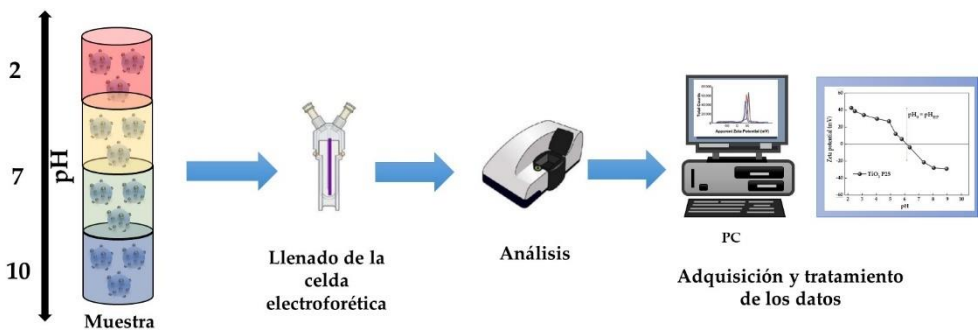


Figura A.17. Esquema del análisis del potencial zeta utilizando distintas condiciones de pH. Nota: La concentración utilizada como referencia, puede ser excesiva para algunos materiales (TiO_2 , MCH, AC) causando precipitados en la solución (todo el material debe estar suspendido), por lo que se tiene que acondicionar disminuyendo la concentración. La muestra se diluye tomando 1 mL de la solución que contiene al sólido en 10 mL de agua desionizada, hasta que la concentración sea la adecuada para el análisis.

A.2.11.2. Determinación del punto de carga cero PZC

El uso de materiales de carbono como adsorbentes depende en gran medida de las propiedades fisicoquímicas de su superficie (grupos funcionales ácidos/básicos, distribución del tamaño de los poros, área superficial, volumen de los poros). La caracterización superficial de los grupos funcionales oxigenados de los materiales carbonosos se realizó por técnicas

electroquímicas. Se ha sugerido que los valores del punto isoeléctrico IEP son solo representativos de las cargas superficiales externas de las partículas de carbono en solución, mientras que el punto de carga cero PZC es el total de las cargas en el carbón, es decir es la suma de las cargas superficiales y las contenidas en el interior de la estructura (microporos) (**Figura A.18**)[35].

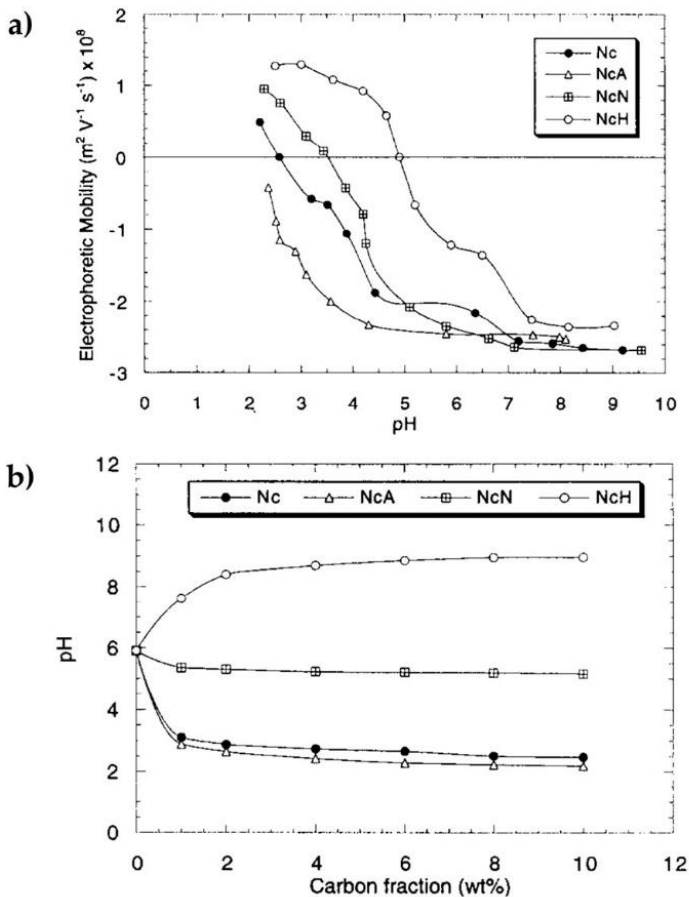


Figura A.18. Determinación de cargas superficiales de distintos carbones activos: a) punto isoeléctrico IEP y b) punto de carga cero PZC [35]

Si bien, el valor de PZC representa el total de las cargas, la diferencia (PZC–IEP) puede interpretarse como una medida de la distribución de la carga superficial de los carbones porosos. Los valores mayores que cero indican superficies de partículas externas más cargadas negativamente que internas, y

los valores cercanos a cero corresponden a una distribución más homogénea de las cargas superficiales. La determinación de PZC en carbones se realiza por una titulación másica, es decir, se realiza con cantidades de masa del carbón hasta que el pH de la solución sea constante. La proporción de carbón del 10% se considera suficiente e invariable para obtener un valor estable de pH, tal como se muestra en la **Figura A.18b** [35].

Metodología experimental

El punto de carga cero (PZC) de los sólidos se determinó mediante el método de titulación másica suspendiendo cantidades variables de MC o MC-H (20–600 mg) en 10 mL de una solución de NaCl 0,1 M, usando agua desionizada como solvente. Las suspensiones se agitaron durante 12 horas antes de las mediciones de pH [35].

A.12. Caracterización de grupos funcionales ácidos de materiales carbonosos

La superficie del carbón puede mostrar un carácter tanto ácido como básico. En general, las reacciones ácidas se han asociado con estructuras de oxígeno quimisorbido que se encuentra en todas las superficies de carbono que han estado expuestas al aire u otros medios oxidantes. Se ha postulado que la existencia de grupos funcionales superficiales (carboxilos, fenoles, lactonas y anhídridos de ácido) constituyen las fuentes de acidez superficial, pero la situación no se entiende completamente. Por otra parte, las propiedades básicas de la superficie de carbono se entienden aún menos [36].

En catálisis, el estudio de las características ácidas y básicas del material carbonoso es de gran interés para conocer sus propiedades fisicoquímicas y como estas pueden afectar el desempeño de los catalizadores de los que forman parte. Una forma de cuantificar los grupos funcionales del carbón es a través de las titulaciones con ácidos y bases. Los métodos más conocidos son dos, la

titulación de *Boehm* (un método indirecto) o la titulación potenciométrica (titulación directa de funciones). El método de Boehm se basa en neutralizar los grupos funcionales ácidos en la superficie del carbón con tres bases comunes: NaOH, Na₂CO₃ y NaHCO₃. Supone que el NaOH neutraliza todas las funciones ácidas (fenoles, lactonas y carboxilos) (**Figura A.19**), mientras que el Na₂CO₃ reacciona solo con carboxilos y lactonas, y el NaHCO₃ neutraliza solo los grupos carboxilo. Aunque este esquema de clasificación ha sido ampliamente utilizado, la superficie del carbón no solo se compone de los grupos funcionales comentados, sino también otros derivados pertenecientes a sus familias que tienen grupos funcionales parecidos (p.ej. en la superficie del carbón pueden existir diferentes tipos de lactonas como las α , β , γ , con diferentes características ácidas) debido a naturaleza de la materia, por lo que debe considerarse como una propuesta y nunca como el valor absoluto [36].

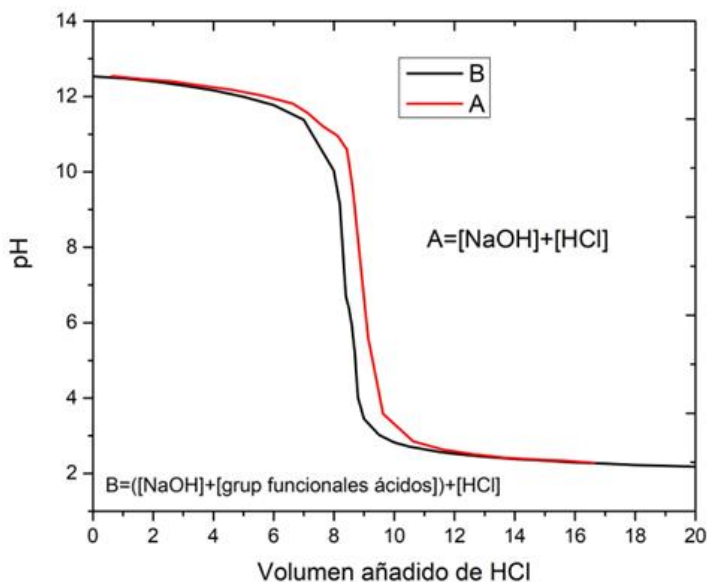


Figura A.18. Determinación de cargas superficiales ácidas de un carbón activo por el método de Boehm. La curva de valoración A, corresponde a la neutralización del blanco de NaOH sin carbón. La curva de valoración B, corresponde a la neutralización del NaOH en exceso que no reaccionó con los grupos funcionales ácidos del carbón (fenoles, lactonas y carboxilos). La

diferencia entre A y B es el número de funciones ácidas contenidas en la masa de carbón estudiada.

Metodología experimental

La determinación de los grupos funcionales ácidos de MC y MC-H se realizó por el método de Boehm [36]. El método consiste en una neutralización selectiva de grupos superficiales, como grupos ácidos carboxílicos, lactónicos y fenólicos con bases de diferente fuerza. Los grupos ácidos superficiales totales se determinaron mezclando 20 mg de carbón mesoporoso con 25 mL de una solución de NaOH 0,01 M, la cual se mantuvo en agitación constante a 100 rpm durante 5 días a 25 °C. A continuación, el sobrenadante se filtró en un filtro de jeringa de membrana de PTFE con un tamaño de poro de 0,4 μm y se tomó una alícuota de 10 ml y se tituló con una solución de HCl 0,01 M. El cambio de pH se registró con un pechímetro (electrodo Ag/AgCl y equipo EC-Meter GLP 31). El número de grupos funcionales ácidos totales es función del volumen de HCl consumido hasta la neutralidad. La cuantificación correspondiente a ácidos carboxílicos más lactonas se realizó siguiendo el procedimiento anterior, pero utilizando una solución de Na_2CO_3 0,01 M como medio de reacción. Para los ácidos carboxílicos se utilizó una solución de NaHCO_3 0,01 M y se calcularon los fenoles por diferencia.

A.3. Reacciones de fotoreformado de glicerol

El fotoreformado del glicerol se llevó a cabo en un reactor cilíndrico de 190 cm³ (Photochemical Reactors Ltd., Reading, UK), con una concentración de catalizador de 0,5 g/L en una disolución de glicerol (10% v/v) que se mantiene en agitación constante. La reacción se llevó a cabo mediante una fuente de irradiación ultravioleta producida por una lámpara de mercurio de 125 W durante el 6 o 12 horas, según requiera el experimento. Los gases producidos en la reacción fueron arrastrados por un flujo de Ar (20 mL/min) hacia un espectrómetro de masas Hyden HR20 (Hyden Analytical Ltd., Warrington, UK), donde son analizadas en continuo la $m/z = 2$ para el H₂ y $m/z = 44$ para el CO₂. De esta forma era posible conocer la producción global y las velocidades puntuales del proceso.

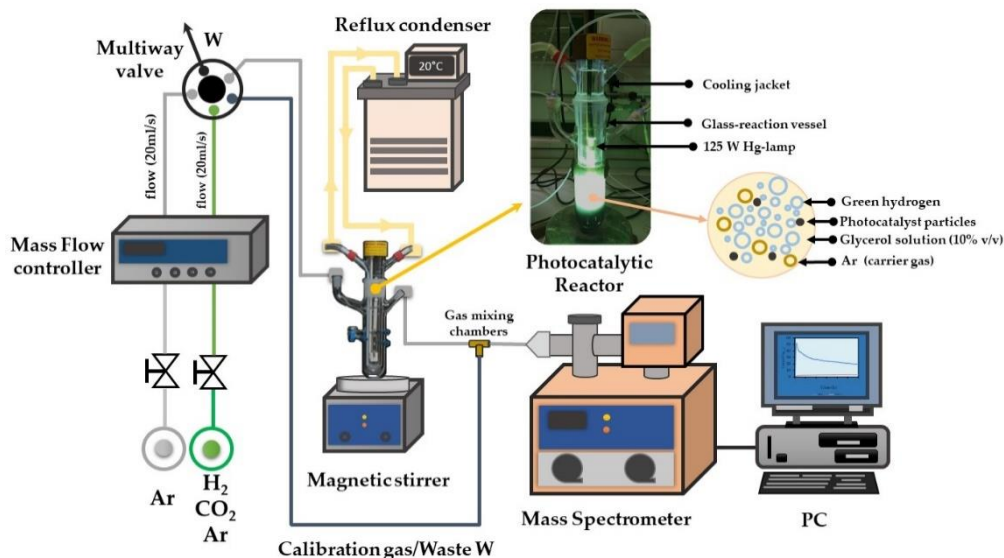


Figura AI.3. Esquema general para la producción de H₂ mediante el fotoreformado mezclas de glicerol-agua.

A.4. Referencias

1. Yakout, S.M.; Sharaf El-Deen, G. characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. *Arab. J. Chem.* **2016**, *9*, S1155-S1162. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.12.002>.
2. Estevez, R.; Aguado-Deblas, L.; Montes, V.; Caballero, A.; Bautista, F.M. Sulfonated carbons from olive stones as catalysts in the microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol. *Mol. Catal.* **2020**, *488*, 110921. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.110921>.
3. Escamilla, J.C.; Hidalgo-Carrillo, J.; Martín-Gómez, J.; Estévez-Toledano, R.C.; Montes, V.; Cosano, D.; Urbano, F.J.; Marinas, A. Hydrogen production through glycerol photoreforming on TiO₂/mesoporous carbon: Influence of the synthetic method. *Materials* **2020**, *13*, 3800. <https://doi.org/10.3390/ma13173800>.
4. Escamilla-Mejía, J.C.; Hidalgo-Carrillo, J.; Martín-Gómez, J.; López-Tenllado, F.J.; Estévez-Toledano, R.C.; Marinas, A.; Urbano, F.J. Pt preferential incorporation onto TiO₂ in TiO₂-carbon composites for hydrogen production from glycerol photoreforming. *Catal. Today* **2022**. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.11.004>.
5. Vazquez, C. Análisis de sistemas poliméricos por fluorescencia de rayos X con geometría de reflexión total (Doctoral dissertation, Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales), 2003.
6. Shackley, M.S. An Introduction to X-Ray Fluorescence (XRF) Analysis in Archaeology. In *X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology*; Springer New York, 2011; pp. 7–44 ISBN 9781441968852
7. Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman, T.A. *Principios de Análisis Instrumental*; McGraw-Hill Interamericana de España: Madrid, Spain, 2001; ISBN 217660172
8. Thomas, R. *Practical Guide to ICP-MS: A tutorial for beginners*; CRC Press LLC: Baton Rouge, LA, USA, 2013; ISBN 978-1-4665-5543-3
9. Murillo, M.; Mermet, J.M. Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Application (second ed.); Hill, S.J. Ed.; Blackwell Publishing Ltd., Oxford, UK, 2007; ISBN-13: 978-1-4051-3594-8.
10. Brunauer, S.; Deming, L.S.; Deming, W.E.; Teller E. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1723-1732.
11. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J.P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **2015**, *87*, 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
12. De Boer J.; The shape of capillaries. In *The Structure and Properties of Porous Materials*; Everett, D. & Stone F. Ed; Butterworths, London, 1958; pp. 68-94.
13. Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G.; Venturelli, B. Surface area and pore texture of catalysts. *Catal. Today* **1998**, *41*, 207–219. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00050-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00050-9).
14. Lippens, B.C.; De Boer, J.H. Studies on pore systems in catalysts. V. The t method. *J. Catal.* **1965**, *4*, 319-323. DOI: 10.1016/0021-9517(65)90307-6.
15. Gregg, S.J. & Sing, K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity (second ed.); New York, 1982, pp 242-245; ISBN 0-12300956-1.
16. Jeziorowski, H.; Knözinger, H.; Meye, W.; Surface area and porosity of thorium oxides. *J. Colloid Interface Sci.* **1975**, *50*(2), 283-295. DOI: 10.1016/0021-9797(75)90232-5.

17. Mikhail, R.S.; Brunauer, S.; Bodor, E.E. Investigations of a complete pore structure analysis I. Analysis of micropores. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, 6(1), 45-53. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90270-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90270-1).
18. Seaton, N.; Walton, J.; Quirke, N. A new analysis method for the determination of the pore-size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements. *Carbon* **1989**, 27, 853–861. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(89\)90035-3](https://doi.org/10.1016/0008-6223(89)90035-3).
19. Dombrowski, R.J.; Hyduke, D.R.; Lastoskie, C.M. Pore size analysis of activated carbons from argon and nitrogen porosimetry using density functional theory. *Langmuir* **2000**, 16, 5041–5050. <https://doi:10.1021/la990827a>.
20. Siegbahn, K. Electron spectroscopy for atoms, molecules and condensed matter. *Science* **1982**, 217, 111–121. <https://doi: 10.1126/science.217.4555.111>
21. Power, A.C.; Chapman, J.; Chandra, S.; Cozzolino, D. Ultraviolet-Visible Spectroscopy for Food Quality Analysis. In *Evaluation Technologies for Food Quality*; Elsevier, 2019; pp. 91–104; ISBN 9780128142189.
22. Rocha, F.S.; Gomes, A.J.; Lunardi, C.N.; Kaliaguine, S.; Patience, G.S. Experimental methods in chemical engineering: ultraviolet visible spectroscopy – uv-vis. *Can. J. Chem. Eng.* **2018**, 96, 2512–2517. <https://doi:10.1002/cjce.23344>.
23. Bureau, S.; Cozzolino, D.; Clark, C.J. Contributions of Fourier-transform mid infrared (FT-MIR) spectroscopy to the study of fruit and vegetables: A review. *Postharvest Biol. Technol.* **2019**, 148, 1–14. <https://doi:10.1016/j.postharvbio.2018.10.003>
24. Pare, J.R.J.; Belanger, J.M.R. Chapter 4 Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Principles and Applications; *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, 1997, 18, 93-139. [https://doi.org/10.1016/S0167-9244\(97\)80013-3](https://doi.org/10.1016/S0167-9244(97)80013-3)
25. Coates, J. Interpretation of infrared spectra, a practical approach. In *Encyclopedia of analytical chemistry: Applications, theory and instrumentation. Infrared Spectrosc.* 2006. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a5606>.
26. Rinke-Kneapler, C.N.; Sigman, M.E. Applications of Laser Spectroscopy in Forensic Science. In *Laser Spectroscopy for Sensing: Fundamentals, Techniques and Applications*; Elsevier Ltd., 2014; pp. 461–495; ISBN 9780857092731.
27. Bell, S.; Morris, K. *An Introduction to Microscopy*; CRC Press, 2009; ISBN 9781439882436.
28. Dey, P. Electron Microscopy: Principle, Components, Optics and Specimen Processing. In *Basic and Advanced Laboratory Techniques in Histopathology and Cytology*; Springer Singapore, 2018; pp. 253–262.
29. Bhattacharjee, S. DLS and Zeta Potential - What They Are and What They Are Not? *J. Control. Release* **2016**, 235, 337–351. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.06.017>.
30. Malvern Instruments. *A Basic Guide to Particle Characterization*, 2012.
31. Instruments, M. Zetasizer Nano User Manual MAN0485 Issue 1.1 April 2013 English; Malvern Instruments. Grovewood Road, Malvern, Worcestershire, UK. 2007.
32. John Ddungu. Disponible en; <https://www.materials-talks.com/determining-the-particle-size-distribution-of-metal-powders/>
33. Lunardi, C.N.; Gomes, A.J.; Rocha, F.S.; De Tommaso, J.; Patience, G.S. Experimental methods in chemical engineering: zeta potential. *Can. J. Chem. Eng.* **2021**, 99, 627–639. <https://doi.org/10.1002/cjce.23914>.
34. Kosmulski, M. IEP as a parameter characterizing the pH-dependent surface charging of materials other than metal oxides. *Adv. Colloid. Interface Sci.* **2012**, 171–172, 77–86.

35. Menéndez, J.A.; Illán-Gómez, M.J.; y León, C.A.L.; Radovic, L.R. On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons. *Carbon N. Y.* **1995**, *33*, 1655–1657.
36. Zhang, Z.; Flaherty, D.W. Modified potentiometric titration method to distinguish and quantify oxygenated functional groups on carbon materials by pKa and chemical reactivity. *Carbon N. Y.* **2020**, *166*, 436–445. <https://doi:10.1016/j.carbon.2020.05.040>.



Anexo II

Publicaciones





Article

Hydrogen Production through Glycerol Photoreforming on TiO₂/Mesoporous Carbon: Influence of the Synthetic Method

Juan Carlos Escamilla ¹, Jesús Hidalgo-Carrillo ^{1,*}, Juan Martín-Gómez ¹, Rafael C. Estévez-Toledano ¹, Vicente Montes ², Daniel Cosano ¹, Francisco J. Urbano ¹ and Alberto Marinas ^{1,*}

¹ Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica (IUNAN), Edificio Marie Curie, Campus de Rabanales, Universidad de Córdoba, E-14071 Córdoba, Spain; qo2esmej@uco.es (J.C.E.); juanmartingomez@outlook.es (J.M.-G.); q72estor@uco.es (R.C.E.-T.); q92cohid@uco.es (D.C.); fj.urbano@uco.es (F.J.U.)

² Department of Chemical Engineering and Physical Chemistry, Faculty of Science University Institute of Water, Climate Change and Sustainability (IACYS), University of Extremadura, 06006 Badajoz, Spain; vmontes@unex.es

* Correspondence: yimo@hotmail.com (J.H.-C.); alberto.marinas@uco.es (A.M.); Tel.: +34-957-218-622 (A.M.)

Received: 1 August 2020; Accepted: 26 August 2020; Published: 28 August 2020



Abstract: This article explores the effect of the synthetic method of titanium dioxide (TiO₂)/C composites (physical mixture and the water-assisted/unassisted sol-gel method) on their photocatalytic activity for hydrogen production through glycerol photoreforming. The article demonstrates that, apart from a high surface area of carbon and the previous activation of its surface to favor titania incorporation, the appropriate control of titania formation is crucial. In this sense, even though the amount of incorporated titania was limited by the saturation of carbon surface groups (in our case, ca. 10 wt.% TiO₂), the sol-gel process without water addition seemed to be the best method, ensuring the formation of small homogeneously-distributed anatase crystals on mesoporous carbon. In this way, a ca. 110-fold increase in catalyst activity compared to Evonik P25 (expressed as hydrogen micromole per grams of titania) was achieved.

Keywords: TiO₂/carbon composites; sol-gel process; glycerol photoreforming; hydrogen production

1. Introduction

The use of fossil fuels as the main source of energy since the Industrial Revolution has led to a progressive increase in CO₂ emissions, largely responsible for global warming and the greenhouse effect. The increase in population and evolution of the world economy has also resulted in an increasing energy demand, while fossil fuels are being depleted [1–3]. Therefore, there is a need for a transition from a fossil fuel-based economy to one based on renewables, which would allow us to limit global warming to well below 2 °C, in line with the Paris Agreement on climate change [1,4]. Hydrogen has the potential to be one of the clean fuels of the future, since, compared to fossil fuels, it has a high energy yield per unit mass of 122 KJ/g (2.75 times higher than that of fossil fuels) [5] and the only by-product released after combustion is water. However, the most widespread hydrogen production methodology is hydrocarbon (mainly natural gas) steam reforming, with water electrolysis only accounting for 3.9% of total cases [5,6]. Therefore, in order to obtain green hydrogen, it should be produced from non-fossil fuels, with biomass representing an interesting option. In this sense, the photocatalytic reforming of oxygenated organic compounds has been presented as an attractive alternative for biohydrogen production [7–9].



Pt Preferential incorporation onto TiO₂ IN TiO₂-carbon composites for hydrogen production from glycerol photoreforming

Juan Carlos Escamilla-Mejía, Jesús Hidalgo-Carrillo*, Juan Martín-Gómez, Francisco J. López-Tenllado, Rafael C. Estévez-Toledano, Alberto Marinas, Francisco J. Urbano*

Departamento de Química Orgánica, Instituto Químico para la Energía y el Medioambiente (IQUEMA), Universidad de Córdoba, E 14071 Córdoba, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Glycerol photoreforming
Hydrogen production
Pt/TiO₂-carbon
Photodeposition
Deactivation

ABSTRACT

Platinum was incorporated onto titania-mesoporous carbon composite and tested for glycerol photoreforming. The relative high surface area of the mesoporous carbon favored the good dispersion of anatase titania during sol-gel process, whereas photodeposition led to preferential incorporation of platinum onto titania. Dispersion of titania (ca. 18.4 wt%) on mesoporous carbon and subsequent photodeposition of platinum (ca. 1.3 wt%) led to the Pt/TiO₂-MCH catalyst that exhibited a hydrogen production, expressed per gram of titania, three times higher than Pt/TiO₂ (863 mmol /gTiO₂ and 274 mmol /gTiO₂, respectively, after 12 h). Reutilisation studies showed that there is a progressive loss in activity accompanied by an increase in H₂/CO₂ ratio. This suggests that reaction intermediates adsorbed on titania hinder light absorption and thus promotion of electrons from its conduction to the valence band (and then to platinum) which leads to a decrease in both glycerol oxidation and hydrogen production. Reduction in CO₂ production is greater than that on H₂, thus accounting for the observed increase in H₂/CO₂ ratio with reuses. A study starting from different glycerol in water concentrations (in the 0.01–10% v/v range) showed that hydrogen production rate increases with concentration up to 1% v/v, higher values mainly resulting in an increase in H₂/CO₂ ratio.

1. Introduction

Hydrogen is an energy vector whose combustion only generates water. Its production from renewables would result in a reduction of CO₂ emissions generated by anthropogenic activities that are related to global warming and the greenhouse effect. In this sense, the photocatalytic reforming of biomass-derived oxygenated organic compounds has been presented as an attractive alternative for the production of biohydrogen [1]. Titanium dioxide is the main photocatalyst of choice due to its high stability and low cost [2]. The combination or doping of TiO₂ with noble (e.g. Pt, Au)[3], non-noble (e.g. Cu, Ni) [4,5] metals or non-metal elements (B, C, N, S)[6,7], just to cite a few examples, have improved some important characteristics of this semiconductor leading to (a) the extent of the light absorption range to the visible region and/or (b) the retard of the recombination of electron-hole pairs. Thus, the formation of composites of titania with carbonaceous materials can result in i) an increase in the active surface of the semiconductor, ii) an important photosensitizing effect that decreases the value of the band

gap of the semiconductor and iii) the reduction of the recombination of charges [8].

In a previous work, the synthesis of binary systems based on titania and mesoporous carbon was optimized for hydrogen production through photoreforming of aqueous glycerol solutions [9]. The results obtained evidenced the need for a surface functionalization of mesoporous carbon in conjunction with a TiO₂ incorporation procedure that leads to small homogeneously-distributed anatase crystals on mesoporous carbon. The synthesized solid that showed the best performance in hydrogen production was called SG1(25%)TiO₂/MCH, consisting of a solid based on functionalized mesoporous carbon (MCH) with 25% wt nominal content in TiO₂, incorporated by means of a sol-gel method from titanium isopropoxide, in the absence of water. Hydrogen production through glycerol photoreforming (expressed as mmol H₂ per gram of titania) was higher than that achieved with Evonik P25 usually taken as a reference. However, the hydrogen production level of this SG1(25%) /MCH composite is still far from the levels observed for catalysts with metals incorporated as co-catalysts (M/ type photocatalysts). The present work

* Corresponding authors.

E-mail addresses: jesus.hidalgo@uco.es (J. Hidalgo-Carrillo), FJ.Urbano@uco.es (F.J. Urbano).

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.11.004>

Available online 2 November 2022
0920-5861/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.



Article

Biochars from Olive Stones as Carbonaceous Support in Pt/TiO₂-Carbon Photocatalysts and Application in Hydrogen Production from Aqueous Glycerol Photoreforming

Juan Carlos Escamilla-Mejía, Jesús Hidalgo-Carrillo ^{*}, Juan Martín-Gómez, Francisco J. López-Tenllado, Rafael Estévez, Alberto Marinas and Francisco J. Urbano ^{*}

Departamento de Química Orgánica, Instituto Químico para la Energía y el Medioambiente (IQUEMA), Edificio Marie Curie, Campus de Rabanales, Universidad de Córdoba, E-14071 Córdoba, Spain; qo2esmej@uco.es (J.C.E.-M.); q92magoj@uco.es (J.M.-G.); b42lotief@uco.es (F.J.L.-T.); q72estor@uco.es (R.E.); alberto.marin@uco.es (A.M.)

* Correspondence: jesus.hidalgo@uco.es (J.H.-C.); f.j.urbano@uco.es (F.J.U.); Tel.: +34-957-218-638 (F.J.U.)

Abstract: Several biochars were synthesized from olive stones and used as supports for TiO₂, as an active semiconductor, and Pt as a co-catalyst (Pt/TiO₂-PyCF and Pt/TiO₂-AC). A third carbon-supported photocatalyst was prepared from commercial mesoporous carbon (Pt/TiO₂-MCF). Moreover, a Pt/TiO₂ solid based on Evonik P25 was used as a reference. The biochars used as supports transferred, to a large extent, their physical and chemical properties to the final photocatalysts. The synthesized catalysts were tested for hydrogen production from aqueous glycerol photoreforming. The results indicated that a mesoporous nature and small particle size of the photocatalyst lead to better H₂ production. The analysis of the operational reaction conditions revealed that the H₂ evolution rate was not proportional to the mass of the photocatalyst used, since, at high photocatalyst loading, the hydrogen production decreased because of the light scattering and reflection phenomena that caused a reduction in the light penetration depth. When expressed per gram of TiO₂, the activity of Pt/TiO₂-PyCF is almost 4-times higher than that of Pt/TiO₂ (1079 and 273 mmol H₂/g_{TiO₂}, respectively), which points to the positive effect of an adequate dispersion of a TiO₂ phase on a carbonaceous support, forming a highly dispersed and homogeneously distributed titanium dioxide phase. Throughout a 12 h reaction period, the H₂ production rate progressively decreases, while the CO₂ production rate increases continuously. This behavior is compatible with an initial period when glycerol dehydrogenation to glyceraldehyde and/or dihydroxyacetone and hydrogen predominates, followed by a period in which comparatively slower C-C cleavage reactions begin to occur, thus generating both H₂ and CO₂.

Keywords: glycerol photoreforming; hydrogen production; Pt/TiO₂-carbon; photodeposition; deactivation



Citation: Escamilla-Mejía, J.C.; Hidalgo-Carrillo, J.; Martín-Gómez, J.; López-Tenllado, F.J.; Estévez, R.; Marinas, A.; Urbano, F.J. Biochars from Olive Stones as Carbonaceous Support in Pt/TiO₂-Carbon Photocatalysts and Application in Hydrogen Production from Aqueous Glycerol Photoreforming. *Nanomaterials* **2023**, *13*, 1511. <https://doi.org/10.3390/nano13091511>

Academic Editors: Marco Stoller, Jian Qi and Hui Liu

Received: 28 March 2023

Revised: 21 April 2023

Accepted: 27 April 2023

Published: 28 April 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Hydrogen is an energy vector whose combustion only generates water as a by-product. Its production from renewables (green hydrogen) would allow for a reduction in the anthropogenic CO₂ emissions responsible for global warming. Regarding hydrogen synthetic procedures, the photocatalytic reforming (photoreforming) of biomass-derived oxygenated organic compounds is an interesting alternative for the production of green hydrogen [1].

Although titanium dioxide is the main photocatalyst of choice due to its high stability and low cost [2], there are still some major drawbacks that need to be solved, such as the recombination of photogenerated pairs, fast competitive backward reactions, and the inability to absorb visible light photons. Among the approaches to overcome these disadvantages, the combination or doping of TiO₂ with noble (e.g., Pt, Au) [3], non-noble (e.g., Cu, Ni) metals [4,5], or non-metal elements (B, C, N, S) [6,7] has been described. This would extend the light absorption range to the visible region and/or the electron-hole pair

