

Diego Sanz Carrillo

Desarrollo de fotocatalizadores activos bajo luz visible para la degradación de COVs

Departamento
Ingeniería Química y Tecnologías del Medio
Ambiente

Director/es
Mallada Viana, Reyes

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



Reconocimiento – NoComercial – SinObraDerivada (by-nc-nd): No se permite un uso comercial de la obra original ni la generación de obras derivadas.

© Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606



Universidad
Zaragoza

Tesis Doctoral

**DESARROLLO DE FOTOCATALIZADORES
ACTIVOS BAJO LUZ VISIBLE PARA LA
DEGRADACIÓN DE COVS**

Autor

Diego Sanz Carrillo

Director/es

Mallada Viana, Reyes

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

2019



Universidad
Zaragoza

Tesis Doctoral

Desarrollo de fotocatalizadores activos bajo luz visible para la degradación de COVs

Autor

Diego Sanz Carrillo

Directora

Dra. Reyes Mallada Viana

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio
Ambiente

Instituto Universitario de Investigación en Nanociencia de Aragón

Zaragoza, 2019

La Doctora **Reyes Mallada Viana**, Profesora Titular del *Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente* de la Universidad de Zaragoza, y miembro del grupo *Nanostructured Films and Particles (NFP)* del *Instituto Universitario de Investigación en Nanociencia de Aragón (INA)*,

INFORMA

que la presente memoria titulada:

**“Desarrollo de fotocatalizadores activos bajo
luz visible para la degradación de COVs”**

ha sido realizada por **Diego Sanz Carrillo** bajo su dirección en el *Instituto Universitario de Investigación en Nanociencia de Aragón (INA)*, autorizando su presentación.

Y para que así conste, firma este certificado en Zaragoza a 2 de Septiembre de 2019.

Fdo. Reyes Mallada Viana

*Chemistry without catalysis would be a sword without a handle,
a light without brilliance, a bell without sound.*

~**Alwin Mittasch**, químico alemán (1869-1953)

Resumen y esquema de la tesis

El presente trabajo se ha realizado en el **Instituto Universitario de Investigación en Nanociencia de Aragón (INA)**, dentro del grupo *Nanostructured Films and Particles* (NFP) perteneciente al Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza. La investigación ha sido llevada a cabo durante un periodo de 5 años (2014-2019) bajo la dirección de la Dra. Reyes Mallada Viana y gracias a una **subvención para la contratación de personal investigador predoctoral en formación de la Diputación General de Aragón (DGA C053/2014)**.

En este documento se investiga la utilización de fotocatalizadores basados en óxido de titanio (TiO_2) y en titanato de estroncio (SrTiO_3) para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) en corrientes de aire mediante un proceso de oxidación fotocatalítica (PCO).

Una de las limitaciones de los semiconductores más utilizados en fotocatálisis es la necesidad de utilizar luz UV, que es una fracción muy limitada de la luz solar (un 5%), por lo que habitualmente se recurre a fuentes de luz artificiales. La utilización de una mayor fracción de la luz solar supondría un mejor aprovechamiento de esta fuente “gratuita” de energía y la posibilidad de reducir costes energéticos al no depender de fuentes artificiales. Por ello, gran parte del contenido de este documento se dedica a la mejora de las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 y el SrTiO_3 buscando, principalmente, la extensión al rango visible de su absorción lumínica. Con este fin se utilizan diversas estrategias de síntesis o modificación de los catalizadores, como el dopaje con metales y con no-metales, la modificación superficial con óxidos metálicos, y la combinación de varias de estas estrategias buscando un efecto sinérgico.

La tesis se estructura en siete capítulos para facilitar la lectura:

- En el Capítulo 1 se proporciona una introducción sobre la importancia de la calidad del aire, fundamentos básicos de la fotocatálisis, el uso de TiO_2 como fotocatalizador y posibles estrategias para mejorar su actividad fotocatalítica.
- En el Capítulo 2 se describen los ensayos de deposición de catalizadores, el diseño y simulación de la celda para fotocatálisis, y el sistema experimental completo para los ensayos fotocatalíticos. La descripción de los equipos y técnicas de caracterización se incluye en el *Anexo 1*.
- El Capítulo 3 trata sobre los métodos de síntesis de TiO_2 y SrTiO_3 , y sus actividades fotocatalíticas limitadas al rango de luz UV.
- En el Capítulo 4 se exploran estrategias de modificación del catalizador con metales, desde dopaje a la modificación de la superficie con óxidos metálicos.

- En el Capítulo 5 se explora el dopaje de TiO_2 con no-metales, específicamente nitrógeno, mediante varios procedimientos de síntesis.
- En el Capítulo 6 se combinan las estrategias de dopaje con N y modificación superficial con óxidos metálicos buscando un catalizador con actividad fotocatalítica mejorada. Además se realiza un estudio cinético y se lleva a cabo la identificación cualitativa de intermedios de reacción.
- El Capítulo 7 contiene las conclusiones generales de esta tesis y establece las líneas de trabajo futuro a seguir.

Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría agradecer a **Reyes Mallada**, mi directora, la paciencia que ha tenido para dirigirme y corregirme la tesis. Gracias por el sentido del humor, ya sabes que es uno de los muchos motivos que me llevó a buscar hacer la tesis contigo. Y aunque a veces me hayas tenido que echar algún broncazo, *si te echas unas cuentas*, espero que en el cómputo global estés contenta conmigo.

Muchas gracias a **Jesús Santamaría**, por despertar mi curiosidad por la nanociencia en aquellas clases de la carrera, lo que finalmente me ha traído hasta aquí. También a los demás profesores del grupo NFP, **Pilar Pina, Víctor, Gema, José Luis, Paco, Silvia y Miguel**, por la ayuda y el feedback prestado durante estos años.

Gracias a **Nuria Navascués**, por ser *técnicamente* (jeje, juego de palabras) una de las personas más majas del mundo mundial. El laboratorio se derrumbaría sin ti. Yo creo que ya empecé a ver grietas en el techo durante tu baja...

Efusivos agradecimientos también al personal de administración y servicios, por la paciencia que han tenido conmigo y que tienen y tendrán con otros muchos. Con especialísima mención a **Marta Giménez** y a **Pilar Sánchez**, sois unos soles.

A todos mis compañeros de fatigas científicas, doctores y no doctores, que me han acompañado durante todo o parte del trayecto, gracias. Aquí no pretendo enumerar a todos porque no acabo y además seguro que me dejo a la mitad, porque soy así. Daos todos por agradecidos y aludidos. Pero sí que voy a hacer unas menciones especiales (los demás no seáis envidicas, ¿vale?): A **Marta**, la mejor compañera de *Ag-venturas*. Valoro especialmente que estuvieras ahí durante el momento más bajo de mi tesis; a **Robbie**, por traerse la alegría más pura desde Italia y compartirla; a **Charlie Good**, por todo lo que me ha enseñado, no ni ná; a **Nacherman**, por los 40 Principales Hacendado; y a **Alberto**, por inspirarme a ser más manitas.

Gracias a los Químicos Internacionales (**Merche, Chusa, César, Rafa, Leyre, Andrea, Alejandro, Juan**), que mientras algunos nos enrocamos en una tesis, otros os casáis o generáis descendencia, y aun así somos los mismos. Ojalá siempre que quedemos haya algo que celebrar.

Gracias a la Guardia de Hyrule (**Dani, Susi, Pablo, Cris**), por darme la oportunidad en estos tiempos de “reclusión” de largar de videojuegos desde mi casa y hacer que sea algo productivo.

A los Vacallerows (**Frank, Älx, Julx, Cla, Adri y Yaix**), gracias por acompañarme desde comienzos de la carrera, siempre contribuyendo a traer más cows al mundo. Muchos de nuestros caminos se han separado, pero todos llevan a Babilonia, ¿no? ¿o era a Roma?

A **Yisus, Guillerman, Picas, Karurosu, María, Bárbara** y todos los demás mataos de las Magic. Gracias por mantener vivo este y otros pasatiempos que me ayudan a disfrutar más de la vida. Seguro que os preguntáis si mi caída y posterior ascenso en el Doctorado no ha sido, acaso, mi plan desde el principio.

Terminando ya, gracias a mis padres, **Joaquín y Alicia**, por haberme educado como lo han hecho, inculcándome el amor a la lectura y desarrollando mi mente crítica, y por todas las facilidades que me han dado siempre para poder hacer con mi vida lo que yo más quisiera. A mi abuelo **Daniel**, por las mil batallitas de una vida dura de currante que de crío no entendía pero ahora comprendo y aprecio. A mis otros abuelos, que ya no están, **Julia, Trini y Cándido**. No creo que me estén viendo desde ningún sitio, pero no os olvido, ojalá pudierais ver esto. A la “familia por asociación” (que aún no es de ley), **Teresa, Nemesio, Ingrid, Pepis, Juanito, Daniel, Pablo, María y los Yayos Teresos**, por los buenos ratos de diversión en familia y por alimentarme como a un tocínico.

Y por último, y por ello precisamente la más importante, gracias a **Estela**, por una infinidad de motivos. Por ya casi 10 años de una relación peculiar pero maravillosa, ¿5? de ellos en convivencia, sin haber deseado matarme (bueno, o al menos no haberlo llevado a cabo) por ser tozudo, cansino, destroza-momentos-románticos y otros mil defectos más. Por saber hacerme reír con cualquier chorrada que hagas. Por ser capaz de emocionarte con cualquier nimiedad, pero incapaz de fingir ni media sonrisa cuando te suelto un chiste malo. Por ser ambiciosa y aventurera, aunque luego te arrepientas de ello o le veas mil problemas, pero siempre te atreves a dar el paso, y ya que no soy esas cosas, me alegra estar ahí para apoyarte en tus locos proyectos. Por desafiar el statu quo y adoptar a una indefensa gatita callejera, dando rienda suelta así a mi amor por los animales, lo que nos ha llevado con el tiempo a tener 4 gatetes (**Nala, Fiodor, Frosty y Gateja**) y encontrarles casa a otros 6 (**Choco, Biscote, Calcetines, Manchitas, Milkybar y Observer**), con todas las alegrías que esto nos ha dado, nos da y nos dará. Por todo eso y por ser, en definitiva, la mejor pareja que podría haber deseado.

Buff... escribir este mamotreto de tesis se ha hecho largo. Gracias reiteradas a todos por aguantarme durante este largo tiempo, y si me he olvidado de alguien, lo siento, ya me castigará el destino. Pero con otra tesis no, por favor.

Índice

Resumen y esquema de la tesis	I
Agradecimientos	III
Índice	V
Lista de abreviaturas	X
CAPÍTULO 1: Introducción y objetivos	1
1.1. Compuestos orgánicos volátiles (COVs)	1
1.1.1. COVs como contaminantes en ambientes de interior	1
1.1.1. Tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas	3
1.2. Fundamentos de fotocatalisis	4
1.2.1. Descripción de los procesos fotocatalíticos	5
1.2.1.1. Generación, separación y transferencia de cargas	5
1.2.1.2. Mecanismo de recombinación de cargas	6
1.2.2. Generación de especies reactivas de oxígeno	7
1.2.3. Rol de los huecos fotogenerados en la oxidación fotocatalítica	8
1.2.4. Fuentes de iluminación	9
1.3. Cinética de la foto-oxidación de COVs	10
1.3.1. Efecto de la concentración de COVs	11
1.3.2. Efecto de la temperatura	12
1.3.3. Efecto de la humedad relativa	12
1.3.4. Efecto de la intensidad de la luz incidente	14
1.4. Óxido de titanio como fotocatalizador	15
1.4.1. Influencia de la fase cristalina utilizada	16
1.4.2. Influencia del tamaño de partícula y la cristalinidad	19
1.5. Estrategias para mejorar la actividad fotocatalítica de TiO ₂	20
1.5.1. Dopaje con metales y no-metales	21
1.5.2. Modificación superficial con metales y óxidos metálicos	23
1.5.3. Acoplamiento con semiconductores de menor <i>band-gap</i>	24
1.5.4. Sensibilización con tintes	27
1.6. Otros semiconductores para oxidación fotocatalítica	28
1.6.1. Óxidos de perovskita como fotocatalizadores	28

1.6.1.1. SrTiO ₃ como alternativa al TiO ₂	29
1.6.2. Búsqueda de materiales por métodos <i>ab initio</i>	31
1.7. Objetivos.....	32
CAPÍTULO 2: Metodología Experimental	33
2.1. Deposición de catalizadores en superficies	33
2.1.1. Superficies y soportes	33
2.1.2. Métodos de deposición o recubrimiento	34
2.1.2.1. Recubrimiento por aerosol “Spray Coating”	34
2.1.2.2. Recubrimiento por inmersión “Dip Coating”	39
2.1.2.3. Recubrimiento por rotación “Spin Coating”	43
2.1.2.4. Deposición por filtración.....	46
2.1.3. Conclusiones del estudio de deposición en superficies	48
2.2. Sistema experimental para ensayos fotocatalíticos.....	50
2.2.1. Diseño y simulación del flujo de gases en la celda	50
2.2.2. Fabricación de la celda	57
2.2.3. Descripción del sistema experimental.....	57
2.2.4. Operación del sistema experimental.....	62
CAPÍTULO 3: Fotocatalizadores - TiO₂ y SrTiO₃.....	63
3.1. Introducción: Síntesis de semiconductores	63
3.1.1. Métodos de síntesis de TiO ₂	63
3.1.2. Métodos de síntesis de SrTiO ₃	64
3.2. Procedimiento experimental.....	67
3.2.1. Síntesis solvotermal de TiO ₂ asistida por microondas	67
3.2.2. Síntesis hidrotermal de SrTiO ₃	68
3.2.3. Síntesis solvotermal de SrTiO ₃ asistida por microondas	69
3.3. Resultados y discusión	69
3.3.1. Caracterización de TiO ₂ (MW), TiO ₂ (MW-C) y P25	69
3.3.2. Caracterización de SrTiO ₃	75
3.3.3. Ensayos fotocatalíticos de TiO ₂ y SrTiO ₃	79
3.4. Conclusiones.....	84
CAPÍTULO 4: TiO₂ y SrTiO₃ modificados con metales y óxidos metálicos	85
4.1. TiO ₂ dopado con óxido de Nd	85

4.1.1. Introducción: Dopaje con lantánidos, Nd-TiO ₂	85
4.1.2. Procedimiento experimental: Síntesis de Nd-TiO ₂	88
4.1.3. Resultados y discusión.....	89
4.1.3.1. Caracterización de Nd-TiO ₂ (MW).....	89
4.1.3.2. Ensayos fotocatalíticos de TiO ₂ y Nd-TiO ₂	95
4.2. TiO ₂ modificado superficialmente con co-catalizadores.....	98
4.2.1. Introducción: Modificación con óxidos metálicos en superficie.....	98
4.2.2. Procedimiento experimental: Impregnación con Cu o Fe.....	102
4.2.3. Resultados y discusión.....	103
4.2.3.1. Caracterización de Cu/P25 y Fe/P25.....	103
4.2.3.2. Ensayos fotocatalíticos con Cu/P25 y Fe/P25.....	108
4.3. SrTiO ₃ dopado con metales.....	114
4.3.1. Introducción: Metales como dopantes para SrTiO ₃	114
4.3.2. Procedimiento experimental: Dopaje simple del SrTiO ₃	115
4.3.3. Resultados y discusión.....	116
4.3.3.1. Caracterización del SrTiO ₃ dopado con metales.....	116
4.3.3.2. Ensayos fotocatalíticos con SrTiO ₃ dopado con Nb y Ce.....	123
4.4. Conclusiones de las modificaciones con metales y óxidos metálicos.....	126
CAPÍTULO 5: TiO₂ dopado con Nitrógeno.....	127
5.1. Introducción: Dopaje de TiO ₂ con no-metales, N-TiO ₂	127
5.1.1. Métodos de síntesis de N-TiO ₂	129
5.2. Procedimiento experimental: Síntesis de N-TiO ₂	133
5.2.1. Dopaje en la síntesis solvotermal asistida por microondas.....	133
5.2.2. Dopaje post-síntesis mediante tratamiento térmico.....	133
5.3. Resultados y discusión.....	134
5.3.1. N-TiO ₂ preparado por síntesis solvotermal.....	134
5.3.1.1. Caracterización de N-TiO ₂ (MW-C-X).....	134
5.3.1.2. Ensayos fotocatalíticos de N-TiO ₂ (MW-C-X).....	139
5.3.2. N-TiO ₂ preparado por tratamiento térmico.....	142
5.3.2.1. Caracterización de N-P25 (TT).....	142
5.3.2.2. Ensayos fotocatalíticos de N-P25 (TT).....	146
5.3.2.3. Caracterización de N-TiO ₂ (MW-C-TT).....	147

5.3.2.4. Ensayos fotocatalíticos de N-TiO ₂ (TT).....	151
5.3.3. Comparación de resultados con la literatura	154
5.4. Conclusiones.....	156
CAPÍTULO 6: N-TiO₂ modificado con óxidos metálicos	157
6.1. Introducción: Estrategias combinadas, ventajas del co-dopaje o la modificación con diversos elementos	157
6.2. Procedimiento experimental.....	158
6.2.1. Síntesis de Cu/N-TiO ₂ y Fe/N-TiO ₂	158
6.2.2. Análisis de los subproductos de reacción mediante GC-MS	159
6.3. Resultados y discusión	159
6.3.1. Optimización de la carga de Cu sobre N-TiO ₂	159
6.3.1.1. Caracterización de Cu/N-P25 con distintas cargas de Cu	159
6.3.1.2. Ensayos fotocatalíticos con distintas cargas de Cu.....	161
6.3.2. Cu y Fe cargados sobre distintos N-TiO ₂	164
6.3.2.1. Caracterización de Cu/N-TiO ₂ y Fe/N-TiO ₂	164
6.3.2.2. Ensayos fotocatalíticos de Cu/N-TiO ₂ y Fe/N-TiO ₂	168
6.3.3. Análisis cinético de los resultados experimentales	174
6.3.4. Foto-oxidación de una mezcla binaria de COVs	176
6.3.5. Estudio del espesor de la torta de catalizador	178
6.3.6. Estudio de los intermedios o subproductos de reacción	182
6.3.6.1. Mecanismo de foto-oxidación de acetaldehído	182
6.3.6.2. Análisis cualitativo de los intermedios mediante GC-MS.....	184
6.4. Conclusiones.....	186
CAPÍTULO 7: Conclusiones y trabajo futuro	188
7.1. Conclusiones generales	188
7.2. Trabajo futuro	190
Anexo 1: Equipos y técnicas de caracterización	192
Anexo 2: Potenciales de reducción seleccionados	201
Anexo 3: Planos de la celda de reacción.....	202
Referencias	204

Lista de abreviaturas

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> , Sociedad Americana para Pruebas y Materiales
BET	Brunauer-Emmet-Teller, modelo de ajuste para isothermas de adsorción
BJH	Barrett-Joyner-Halenda, método para determinar tamaños de poro
BSED	<i>Back-Scattered Electron Detector</i> , detector de electrones retrodispersados
BTEX	Refiere a mezclas de Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xilenos
CAD	<i>Computer Aided Design</i> , diseño asistido por ordenador
CB	<i>Conduction Band</i> , banda de conducción
CBM	<i>Conduction Band Minimum</i> , mínimo de la banda de conducción
COV	Compuesto orgánico volátil
DLS	<i>Dynamic Light Scattering</i> , dispersión dinámica de luz
DOS	<i>Density of States</i> , densidad de estados
DRS	<i>Diffuse Reflectance Spectroscopy</i> , espectroscopía de reflectancia difusa
e^-	Electrón
EDX	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i> , espectroscopía de dispersión de rayos X
EELS	<i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i> , espectroscopía de pérdida de energía de electrón
E_g	Energía del <i>band-gap</i>
EPR	<i>Electron Paramagnetic Resonance</i> , o resonancia de espín electrónico
ETD	<i>Everhardt-Thornley Detector</i> , detector de electrones secundarios
FEP	<i>Fluorinated ethylene-propylene</i> , polímero comercializado como Teflon
FTIR	<i>Fourier-Transformed Infra-Red Spectroscopy</i> , espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i> , anchura de pico a media altura
GC	<i>Gas Chromatography</i> , Cromatografía de gases, también usado para referirse a los equipos de cromatografía de gases
h^+	Hueco generado por la excitación de un electrón
HAADF	<i>High-Angle Annular Dark Field</i> , un modo de imagen TEM

HR	<i>High-Resolution</i> , alta resolución, aplicado a TEM o STEM
IAQ	<i>Indoor Air Quality</i> , calidad del aire de interiores
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i> , centro internacional de datos de difracción
IEC	<i>International Electrotechnical Commission</i> , Comisión Electrotécnica Internacional
IFCT	<i>Interfacial Charge Transfer</i> , transferencia interfacial de carga
IR	Infrarrojo, generalmente referido a la radiación infrarroja
ISO	<i>International Organization for Standardization</i> , Organización Internacional de Normalización
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> , Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
IWI	<i>Incipient Wetness Impregnation</i> , un método de impregnación
K-M	Kubelka-Munk, modelo de tratamiento de datos de reflectancia difusa
LED	<i>Light Emitting Diode</i> , diodo emisor de luz
L-H	Langmuir-Hinshelwood, un modelo cinético
MP-AES	<i>Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy</i> , espectroscopía de emisión atómica con plasma iniciado por microondas
MS	<i>Mass Spectrometry</i> , espectrometría de masas, también usado para referirse a los equipos de esta técnica, normalmente asociados a GC.
NHE	<i>Normal Hydrogen Electrode</i> , electrodo normal de hidrógeno
NO _x	Término genérico para los óxidos de nitrógeno NO y NO ₂
NREL	<i>National Renewable Energy Laboratory</i> , entidad de EEUU.
OMS	Organización Mundial de la Salud
ppb	Partes por billón
PCO	<i>Photo-catalytic Oxidation</i> , oxidación fotocatalítica
PEEK	<i>Polyether ether ketone</i> , polieteretercetona
ppm	Partes por millón
PVDF	<i>Polyvinylidene difluoride</i> , fluoruro de polivinilideno
RH	<i>Relative Humidity</i> , humedad relativa
ROS	<i>Reactive Oxygen Species</i> , especies reactivas de oxígeno
rpm	Revoluciones por minuto

SAI	Servicio general de Apoyo a la Investigación
SBS	<i>Sick Building Syndrome</i> , síndrome del edificio enfermo
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> , microscopía electrónica de barrido
STEM	<i>Scanning-Transmission Electron Microscopy</i> , microscopía electrónica de barrido-transmisión
TCD	<i>Thermal Conductivity Detector</i> , detector de conductividad térmica
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i> , microscopía electrónica de transmisión
TGA	<i>Thermo-Gravimetric Analysis</i> , análisis termogravimétrico
TTIP	<i>Titanium tetraisopropoxide</i> , isopropóxido de Ti(IV)
UNE	Una Norma Española, denomina las normas de la Asociación Española de Normalización y a la propia asociación (antes llamada AENOR)
UV	Ultravioleta, generalmente referido a la radiación ultravioleta
UV-Vis	Espectroscopía ultravioleta-visible
VB	<i>Valence Band</i> , banda de valencia
VBM	<i>Valence Band Maximum</i> , máximo de la banda de valencia
WHSV	Weight Hourly Space Velocity, velocidad espacial normalizada frente al peso de catalizador
WI	<i>Wet Impregnation</i> , un método de impregnación
WPE	<i>Wall Plug Efficiency</i> , medida de la eficiencia eléctrica de dispositivos
XANES	<i>X-ray Absorption Near Edge Structure</i> , un tipo de espectroscopía
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> , espectroscopía fotoelectrónica de rayos X
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i> , difracción de rayos X

CAPÍTULO 1: Introducción y objetivos

1.1. Compuestos orgánicos volátiles (COVs)

Las sustancias emitidas a la atmósfera por causa de las actividades humanas, en áreas urbanas o industriales, causan muchos problemas medioambientales como la degradación de la calidad del aire, el cambio climático, o la destrucción de la capa de ozono^[1]. Los **compuestos orgánicos volátiles (COVs)** son importantes contaminantes del aire, generados mayoritariamente en procesos industriales. Las fuentes de emisión de COVs además de industriales pueden ser otras, como sub-productos de combustión, materiales de construcción, equipamiento de oficina, o productos de consumo^[2]. De acuerdo a la definición de la Organización Mundial de la Salud (OMS, o WHO en sus siglas en inglés) los COVs son aquellos compuestos orgánicos con un punto de ebullición entre 50 y 260 °C, excluyendo los pesticidas^[2-4]. Muchos COVs son tóxicos y se consideran carcinogénicos, mutagénicos y teratogénicos^[2,4,5].

1.1.1. COVs como contaminantes en ambientes de interior

A raíz de los problemas asociados a la presencia de contaminantes como los COVs en atmósferas confinadas, como por ejemplo problemas de olores, surgió una nueva rama de las ciencias química y médica denominada **“calidad del aire de interiores”** (*Indoor Air Quality, IAQ*)^[1,2,6]. Se define “aire de interior” como el aire dentro de áreas no industriales como viviendas, oficinas, escuelas y hospitales^[2,3]. La población actual pasa el 80% de sus vidas en ambientes de interior^[1-4], como edificios o medios de transporte, y los niveles de contaminación en estos ambientes suelen ser superiores a los del aire de exteriores^[2,4]. Por ello, el impacto de la calidad del aire en la salud humana es de interés para muchas agencias y organizaciones nacionales e internacionales, de tal forma que muchas de estas organizaciones han estipulado normas, valores de referencia y guías para su gestión^[5-10]. En algunos países la legislación obliga a cumplir unas normas de IAQ, mientras que en otros países sólo se ofrecen valores de referencia como guía para reducir los efectos adversos de la contaminación del aire en la salud. Estos valores y normas se implementan con el consenso general de limitar la exposición de la población a ciertos contaminantes en el aire que respiramos^[6,7]. En Europa no hay valores de referencia oficiales para la IAQ ofrecidos por la Comisión Europea (CE)^[6] pero se utilizan los valores proporcionados por la OMS^[7]. La calidad del aire de interiores en España se rige por la norma UNE 171330^[11], e internacionalmente tienen vigor las normas ISO 16000^[12] para aire de interiores e ISO 12219^[13] para aire interior de vehículos de carretera.

El incumplimiento de las normativas establecidas puede llevar a **niveles de contaminantes elevados que pueden provocar malestar o ciertos problemas de salud** como mareos, náuseas, dolores de cabeza o falta de aliento, denominados en su

conjunto como **Síndrome del Edificio Enfermo** (SBS, *Sick Building Syndrome*)^[2,4,6]. Los síntomas del SBS suelen ser inespecíficos y particulares del edificio ocupado por los afectados. Entre trabajadores, los síntomas empeoran durante las horas de trabajo y mejoran o desaparecen tras abandonar el edificio^[4]. Análisis del aire en edificios afectados no suelen revelar concentraciones significativas de ningún contaminante concreto, por lo que el problema se atribuye al efecto combinado de muchos contaminantes en bajas concentraciones, complicado por otros factores ambientales^[8].

Los principales contaminantes de interior son óxidos de nitrógeno (NO_x) o de carbono (CO y CO₂), COVs y partículas en suspensión^[2,6]. Otros factores asociados con el rango de confort térmico, como la temperatura y velocidad del aire o los niveles de humedad son también de interés para la calidad del aire^[6]. En la *Tabla 1-1* se listan distintas clases de COVs identificadas en ambientes de interior, de las cuales los aromáticos, los aldehídos y los halocarburos son los más frecuentes. En concreto, el formaldehído es uno de los COVs más habituales y que se encuentra en mayores concentraciones^[4,6,14]. En la tabla también se indican los entornos donde se han encontrado dichos COVs o sus posibles fuentes de emisión. Las fuentes específicas de COVs varían mucho dependiendo del tipo edificio y son muy diversas para una clasificación simple, aunque los materiales de construcción se han identificado como una de las mayores fuentes de contaminantes^[2]. El promedio de concentración de cada COV en edificios suele encontrarse por debajo de 50 µg/m³, y tanto la concentración promedio como la total de COVs suele ser mayor en edificios de nueva construcción^[3,4]. La OMS estipula la concentración total máxima de COVs para un aire de buena calidad en 600 µg/m³ o 261 ppb, para un promedio de 8h^[6].

Tabla 1-1 – Clases de COVs y sus posibles fuentes de emisión^[2,15].

Clase de COV	Entorno y fuentes de emisión
Hidrocarburos alifáticos y cíclicos	1, 2, 4, 5, 7, 9-11
Hidrocarburos aromáticos	1-7, 9, 11, 12
Aldehídos	1-12
Terpenos	1-4, 7-10
Alcoholes	1-9, 11
Ésteres	1, 2, 4, 7-9
Halocarburos	1, 2, 7, 11
Glicoles/Glicoléteres/Glicolésteres	1-4, 7, 9
Cetonas	1-4, 6-12
Siloxanos	11
Alquenos	2, 7
Ácidos orgánicos	2, 3, 7-9, 11
Éteres	9
Otros COVs	1, 2, 4, 7, 11

1: Edificios, 2: edificios nuevos o renovados, 3: escuelas, 4: interiores de coches nuevos, 5: alfombras, 6: coberturas de suelo, 7: muebles y paneles de madera, 8: maderas sólidas, 9: pinturas, 10: productos de limpieza, 11: calentadores de gas y hornos eléctricos, 12: equipamiento de oficina.

Se han sugerido tres métodos para mejorar la calidad del aire en interiores y son: a) el **control de las fuentes de emisión**, lo que no suele ser posible en grandes ciudades; b) **aumentar la ventilación**, aunque puede darse el caso de introducir más contaminantes del ambiente externo; c) la **limpieza del aire**, con los métodos que se expondrán a continuación, que es la opción más factible cuando la ventilación y renovación del aire no es posible.

1.1.1. Tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas

Los métodos para la limpieza de aire contaminado industrial o de interior se pueden dividir en dos categorías, procesos de combustión y de no-combustión. En los procesos de no-combustión los COVs del gas residual son capturados, sea por filtración, condensación o filtración biológica, para ser tratados posteriormente o almacenados^[1]. En los procesos de combustión, la aproximación convencional para la eliminación de corrientes concentradas de COVs es la incineración térmica, que necesita operar en un rango alto de temperaturas (800-1200 °C) y tiene elevados costes de operación^[1,16]. Además, subproductos no deseados como dioxinas u óxidos de nitrógeno pueden producirse durante el proceso de incineración. Una alternativa es la combustión catalítica, que es una tecnología efectiva para la remoción de COVs que se puede aplicar en corrientes de efluentes diluidos (<1%) y a menores temperaturas (<600 °C), aunque también tiene un coste elevado^[1,16].

Muchas corrientes residuales contienen COVs diluidos en aire con concentraciones inferiores a los 1000 ppm^[17]. Para estas concentraciones, un método de remediación eficiente a baja temperatura es preferible a la oxidación catalítica a alta temperatura o a la incineración térmica por el elevado gasto que supone calentar toda la corriente gaseosa a alta temperatura^[18]. La **oxidación fotocatalítica (PCO, Photo-Catalytic Oxidation)** es capaz de eliminar de forma efectiva bajas concentraciones de contaminantes orgánicos a temperatura ambiente, tanto de corrientes gaseosas como líquidas, transformando las sustancias orgánicas en CO₂ y H₂O^[17,18]. La oxidación fotocatalítica ha demostrado ser más económica que la incineración, la adsorción en carbono activo o la bio-filtración para tratar corrientes con 500 ppm de COVs y caudales de hasta 600 m³/min^[1]. Debido a esto, la oxidación fotocatalítica es también la aproximación más razonable para la limpieza del aire de interiores, que contiene COVs en concentraciones muy bajas, en el rango de partes por billón (ppb)^[1,17].

En resumen, las ventajas que ofrece la oxidación fotocatalítica frente a las tecnologías competidoras para la limpieza del aire son^[1,17]: i) poder tratar corrientes de aire de bajo caudal y baja concentración de contaminantes a temperaturas y presiones ambientes; ii) la alta estabilidad y el bajo coste de los fotocatalizadores; iii) los reactores fotocatalíticos se pueden integrar en sistemas de ventilación, calefacción o aire acondicionado nuevos o pre-existentes, además de poder escalarse para una

variedad de aplicaciones para la calidad del aire de interiores; *iv*) la potencial utilización de la luz solar como fuente de energía.

Comparados con las reacciones fotocatalíticas en disolución, los procesos en fase gas tienen además las siguientes ventajas^[1]: *a*) se necesitan bajas intensidades de luz UV; *b*) la difusión de reactantes y productos está más favorecida; *c*) apenas hay sustancias que capturen radicales hidroxilo interfiriendo en la reacción; *d*) la cantidad de fotones absorbidos por el aire es despreciable; *e*) los valores de eficiencia cuántica en la fotodegradación son 10 veces mayores que en disolución acuosa; *f*) las reacciones en fase gas permiten la aplicación directa de herramientas analíticas para monitorizar la composición, estructura y estado electrónico del sustrato y los adsorbatos, y así poder elucidar los mecanismos de reacción.

Como limitaciones del método tenemos^[1]: 1) la mineralización incompleta de algunos aromáticos y otros compuestos recalcitrantes; 2) la generación de intermedios relativamente estables potencialmente más tóxicos que el contaminante inicial; 3) la desactivación del catalizador por la formación de intermedios o sub-productos, que tienden a acumularse en la superficie desactivándolo; 4) problemas de transporte de masa asociados a sistemas con altos caudales.

1.2. Fundamentos de fotocatalisis

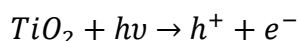
De acuerdo a la definición tradicional, un **catalizador** es una sustancia que acelera una reacción química sin sufrir ningún cambio químico neto en el proceso. Muchos catalizadores heterogéneos se activan mediante energía térmica, lo que se conoce como catálisis convencional^[17]. La **fotocatálisis** es un proceso que utiliza la energía de una radiación incidente para activar el catalizador, cuyas propiedades catalíticas superficiales se utilizan para acelerar ciertas reacciones químicas^[19]. El principio básico de la fotocatalisis involucra la **fotogeneración de electrones (e^-) y huecos (h^+)**, y su migración a la superficie del catalizador sirviendo como fuentes redox que reaccionen con las especies adsorbidas^[17,20,21]. La actividad fotocatalítica se entiende en términos de los potenciales redox de las reacciones químicas deseadas frente a la energía de las cargas fotogeneradas en las bandas de valencia (VB) y de conducción (CB) del fotocatalizador. La **separación entre las bandas de valencia y de conducción** se conoce como **band-gap**^[22]. Los límites de banda que lo delimitan, el mínimo de banda de conducción (CBM) y el máximo de banda de valencia (VBM), determinan el potencial reductor de los electrones y el potencial oxidante de los huecos fotogenerados, y su alineamiento con respecto a los potenciales de reducción para la generación de especies reactivas de oxígeno (tabulados en el *Anexo 2*) es la clave para dilucidar si un fotocatalizador tendrá una alta actividad fotocatalítica para la degradación de COVs^[1,22,23]. Por ello, para la degradación de compuestos orgánicos los fotocatalizadores más eficientes suelen ser **semiconductores de ancho band-gap**, porque el principal requisito para la foto-oxidación de COVs es que el potencial redox

del par $\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ se encuentre dentro del *band-gap* del fotocatalizador^[24]. Si esto se cumple, los huecos en la VB tendrán un alto poder oxidativo y podrán descomponer los COVs o generar radicales hidroxilo, también muy oxidantes, que lo hagan. A continuación se explican en detalle algunos aspectos fundamentales de los procesos fotocatalíticos.

1.2.1. Descripción de los procesos fotocatalíticos

1.2.1.1. Generación, separación y transferencia de cargas

Para iniciar el proceso de foto-excitación el semiconductor debe absorber fotones con una energía igual o mayor que la de su *band-gap*^[1,17,21,22]. La energía que necesita poseer el fotón dependerá del semiconductor utilizado, y para los ejemplos de esta sección se ha utilizado el TiO_2 cuyo *band-gap* (3.2 eV para la fase anatasa) implica que la luz debe tener una longitud de onda menor a 400 nm, es decir, debe ser luz ultravioleta. Cuando un fotón con suficiente energía es absorbido, se promueve un electrón desde la VB del catalizador hasta la CB. El electrón deja tras de sí un hueco cargado. Se ha fotogenerado lo que se conoce como **par electrón-hueco**^[1,17,20-22] (ver *Ecuación 1-1* y *Figura 1-1*).



Ecuación 1-1 – Generación de portadores de carga

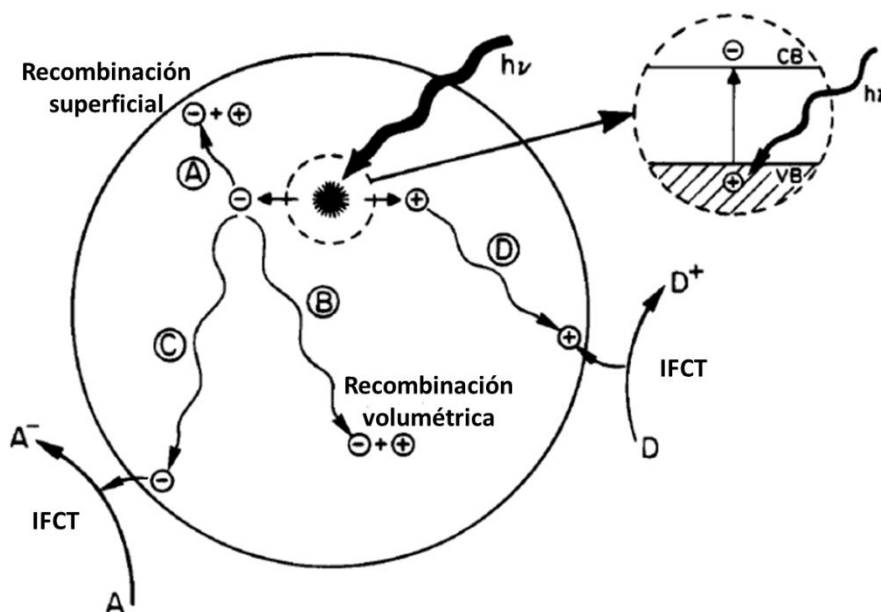
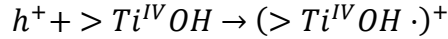
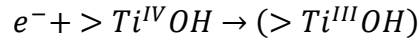


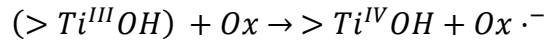
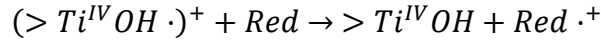
Figura 1-1 – Esquema del proceso de fotoexcitación. Tras la generación del par e^-/h^+ y la separación de cargas, estas pueden recombinarse (A y B) o ser transferidas interfacialmente a otras especies (C y D). Imagen adaptada de Linsebigler et al.^[22].

Una vez generado el par e^-/h^+ , se produce la **separación de cargas**, que es un proceso muy rápido que tiene lugar en femtosegundos^[17,25]. Después, el resultado deseado es que los portadores de carga migren a la superficie del semiconductor y reaccionen con las especies adsorbidas. Se deben producir dos procesos, la **captura de los portadores de carga** por grupos funcionales superficiales (ver *Ecuación 1-2*) y a

continuación la **transferencia interfacial de carga (IFCT, Interfacial Charge Transfer)** desde estos grupos funcionales a compuestos adsorbidos (ver *Ecuación 1-3* y *Figura 1-1*)^[1,20-22,24,25].



Ecuación 1-2 – Captura de los portadores de carga



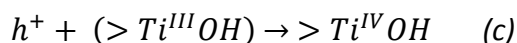
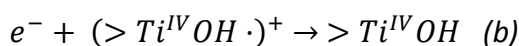
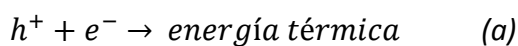
Ecuación 1-3 – Transferencia interfacial de carga

En estas ecuaciones $>Ti^{IV}OH$ representa un grupo funcional hidroxilo en la superficie, $(>Ti^{III}OH)$ es un e^{-} capturado en superficie, $(>Ti^{IV}OH \cdot)^{+}$ es un h^{+} capturado en superficie, *Red* es un reductor o dador de e^{-} y *Ox* un oxidante o aceptor de e^{-} .

En ausencia de especies externas que capturen los electrones y huecos, o si la transferencia a estos es lenta, el par e^{-}/h^{+} también puede sufrir un proceso no deseado llamado **recombinación**, en el cual los portadores se extinguen mutuamente disipando la energía almacenada^[1,24]. Los tiempos característicos usuales del proceso de transferencia de carga suelen ser, sobre todo para electrones, bastante mayores que los de los procesos de captura y recombinación^[20,25], y para que la transferencia sea cinéticamente competitiva los compuestos dadores o aceptores de carga deben estar preadsorbidos^[21]. Por ello, el principal cuello de botella en fotocatalisis reside en su bajo rendimiento cuántico, que depende de la relación entre la velocidad de transferencia de los portadores de carga superficiales y la velocidad de recombinación de los pares e^{-}/h^{+} ^[1,20,24], y una mala separación de cargas se traduce generalmente en baja fotoactividad. Para incrementar el rendimiento cuántico y por tanto la fotoactividad del catalizador hay que minimizar la recombinación, lo que generalmente se logra mediante la modificación del catalizador^[20]. Estas modificaciones introducen trampas de electrones o huecos. La captura de los portadores de carga en dichas trampas será beneficiosa si localiza dichos portadores en sitios importantes de transferencia interfacial y/o promueve la separación de cargas, pero también puede ser perjudicial si las trampas se encuentran lejos de los sitios de transferencia preferenciales o dan lugar a recombinación^[26].

1.2.1.2. Mecanismo de recombinación de cargas

Hay dos tipos distintos de recombinación, **radiativa** (con fotoluminiscencia) y **no-radiativa**. En el caso del TiO_2 la recombinación no-radiativa es predominante^[17,26], pero en otros fotocatalizadores, como ZnO , la recombinación radiativa puede ser más relevante^[17]. En cuanto a la dinámica de recombinación no-radiativa, este proceso puede desglosarse en dos categorías^[20], **recombinación volumétrica** [*Ecuación 1-4 a*] y **recombinación superficial** [*Ecuación 1-4 b y c*] (ver *Figura 1-1*).



Ecuación 1-4 – Recombinación de los portadores de carga

La **recombinación volumétrica** ocurre cuando el electrón excitado a la banda de conducción no es capturado por una especie superficial, sino por algún defecto interno de la red, donde recombina con un hueco liberando energía térmica. La **recombinación superficial** ocurre cuando, habiendo portadores de carga capturados en la superficie del semiconductor, se producen nuevos pares de portadores que se encuentran con un portador contrario ya atrapado en la superficie y se neutralizan. Este tipo de recombinación tiene muy poca relevancia en cristales grandes, pero adquiere mucha importancia en los fotocatalizadores nanoparticulados^[20].

1.2.2. Generación de especies reactivas de oxígeno

El término “**especies reactivas de oxígeno**”, o **ROS** (*Reactive Oxygen Species*), se acuñó para englobar, como su nombre indica, a especies químicas de oxígeno muy reactivas, como puedan ser el ozono o diversos radicales de oxígeno^[27].

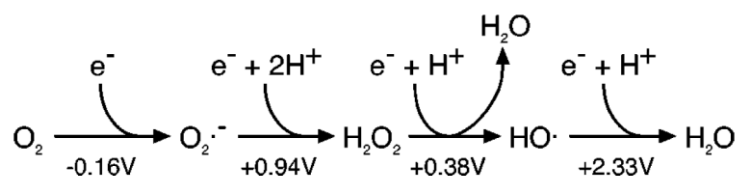
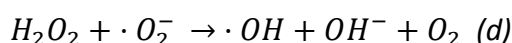
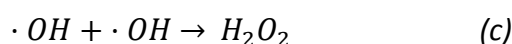
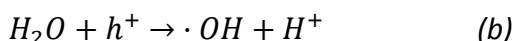


Figura 1-2 – Potenciales de reducción de las especies de oxígeno. Se utilizó O_2 1M como estado estándar para la primera etapa. Imagen tomada de Imlay et al.^[28].

La reducción de O_2 con un electrón da lugar al **radical superóxido** ($\cdot O_2^-$), y la reducción de este da lugar a **peróxido de hidrógeno** (H_2O_2). Reducir el H_2O_2 da lugar al **radical hidroxilo** ($\cdot OH$), que si sufre otra reducción produce H_2O u OH^- , como se muestra en la *Figura 1-2* (los valores de potencial de reducción de estas y otras especies se muestran en el *Anexo 2*)^[27]. Los potenciales de reducción de $\cdot O_2^-$, H_2O_2 y $\cdot OH$ dictan que, termodinámicamente hablando, son oxidantes mucho más fuertes que la molécula de oxígeno. Sin embargo, la carga aniónica del radical peróxido limita su efectividad como oxidante de moléculas ricas en electrones, mientras que la reactividad del peróxido de hidrógeno se ve disminuida por la estabilidad de su enlace oxígeno-oxígeno. En cambio, ninguna de estas dos limitaciones se aplica al radical hidroxilo, que reacciona virtualmente a velocidades limitadas por la difusión con casi cualquier molécula orgánica^[28].

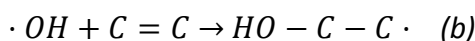
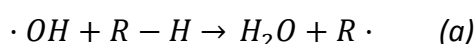
Estas especies son un subproducto natural del metabolismo normal del oxígeno en los organismos^[27,28] (ROS endógenos), pero también pueden producirse debido a procesos exógenos, como serían la irradiación con luz ultravioleta, la exposición a radiación ionizante, o la reacción con una variedad de contaminantes químicos que

favorezcan la formación de radicales^[27]. **En fotocatalisis, se producen radicales ·OH y radicales ·O₂⁻ mediante la irradiación con luz del fotocatalizador.** Los radicales se forman con la captura de los electrones y huecos fotogenerados por moléculas de O₂ y H₂O, respectivamente (*Ecuación 1-5 a y b*). Otras especies oxidantes, como el H₂O₂, pueden formarse por capturas sucesivas de electrones por parte del ·O₂⁻ o por reacciones entre radicales ·OH (*Ecuación 1-5 c*)^[28]. El radical superóxido y el H₂O₂ también pueden acabar formando radicales hidroxilo (*Ecuación 1-5 d*)^[28].



Ecuación 1-5 – Reacciones de formación de radicales hidroxilo y superóxido.

La reacción de los radicales ·OH con los enlaces de compuestos orgánicos lleva a la formación de radicales de carbono y comienza una reacción radicalaria en cadena que conduce finalmente a la mineralización de dichas sustancias a CO₂ y H₂O. Los radicales hidroxilo reaccionan de maneras conocidas con los compuestos orgánicos^[1,21,29], principalmente abstrayendo H de enlaces C-H, N-H u O-H (*Ecuación 1-6 a*), o insertándose en enlaces C=C o compuestos aromáticos (*Ecuación 1-6 b*).



Ecuación 1-6 – Reacciones del radical ·OH con compuestos orgánicos.

Los radicales ·OH, sin embargo, pueden disiparse reaccionando entre sí para formar H₂O₂ (*Ecuación 1-5 c*) o mediante una variedad de reacciones con otras especies, lo que da lugar a una degradación ineficiente de los contaminantes. Para una mejor degradación, el material orgánico debería estar pre-concentrado en la superficie del fotocatalizador para así poder atrapar con efectividad los radicales generados^[30,31].

1.2.3. Rol de los huecos fotogenerados en la oxidación fotocatalítica

Existe un debate mecanístico acerca del rol que tienen los huecos de la banda de valencia en las reacciones fotocatalíticas^[1,17,26]. Se postula que **los huecos pueden producir una oxidación directa de los COVs adsorbidos**^[26,32], o una **oxidación indirecta a través de los radicales hidroxilo**^[24,26]. Algunos autores postulan que la foto-oxidación del agua adsorbida está impedida termodinámica y cinéticamente en las reacciones en fase líquida^[32]. Sin embargo, los radicales hidroxilo están involucrados en la oxidación fotocatalítica pues se ha detectado la formación de ciertos intermedios hidroxilados en las reacciones de algunos COVs^[17,24], aunque estos radicales ·OH también podrían haberse producido por reducciones sucesivas de radicales ·O₂⁻^[32]. Los radicales hidroxilo, en teoría, pueden actuar a distancia al desorberse de la superficie e

interactuar con las moléculas del fluido circundante, mientras que la captura directa de huecos requiere de la adsorción del COV^[26].

Saber qué mecanismo se sigue es difícil, pues dependiendo de las condiciones de reacción ambos pueden tener lugar al mismo tiempo^[26], y pese a ser procesos muy diferentes, ambos dan lugar a distribuciones de productos muy similares en disoluciones acuosas oxigenadas^[1]. Parece que la interacción directa con el COV está favorecida cuando este se encuentra en concentraciones altas o cuando la superficie del sólido no está muy hidroxilada^[1,17]. En las reacciones en fase gas el mecanismo predominante de degradación dependerá de la cantidad de vapor de agua en la corriente gaseosa.

1.2.4. Fuentes de iluminación

En las reacciones fotocatalíticas es necesario irradiar con luz el catalizador para activarlo y comenzar el proceso. Para ello es necesaria una fuente de radiación apropiada, sea el sol o una fuente artificial.

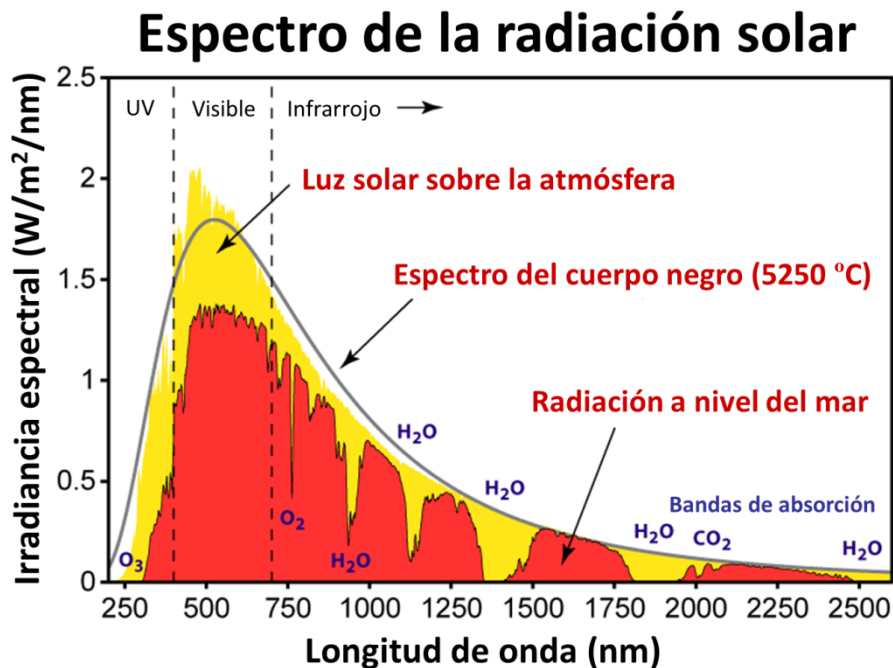


Figura 1-3 – Espectro de la radiación solar. Imagen adaptada de los datos del NREL^[33,34] y la ASTM^[35].

La **luz solar** es la fuente de energía más abundante en la Tierra, y su espectro (ver *Figura 1-3*) puede dividirse en tres regiones de longitud de onda^[17,36]: *i*) un ~5% de **radiación ultravioleta** (UV, $\lambda < 400$ nm); *ii*) un ~50% de **radiación visible** ($\lambda = 400-750$ nm); *iii*) un ~45% de **radiación infrarroja** (IR, $\lambda > 750$ nm). Aunque la cantidad de radiación solar recibida en la superficie de la Tierra depende, entre otros factores, de la hora, del clima atmosférico y de la altitud, se ha establecido como valor estándar de irradiación solar la unidad **Sol** o **constante solar**, que se define como el poder radiante recibido por unidad de área a nivel del mar en un día despejado y tomando 1 Sol valores de 1000 W/m^2 según la IEC (Comisión Electrotécnica Internacional)^[37], o como

el poder radiante recibido por unidad de área sobre la atmósfera de la Tierra y tomando valores de 1360 W/m^2 según la ASTM (Sociedad Americana para Pruebas y Materiales)^[35].

No obstante, la mayoría de fotocatalizadores son semiconductores de ancho *band-gap* que sólo pueden utilizar la fracción UV de la luz solar. Esto, junto con las limitaciones horarias, hace que en fotocátalisis se utilicen habitualmente fuentes de luz UV artificiales^[38]. Las lámparas de luz UV tradicionales pueden ser incandescentes o de descarga. La emisión de las **lámparas incandescentes** depende de la temperatura del filamento y son muy ineficientes^[39]. Las **lámparas de descarga** son habitualmente lámparas de mercurio, que son frágiles, contienen material tóxico, tienen una vida media corta (500-2000h) y tienen una WPE baja, de entre el 7 y el 23% (*Wall Plug Efficiency*, se define como la relación entre potencia óptica emitida y potencia eléctrica alimentada)^[38,39].

Los **diodos emisores de luz UV** (UV-LEDs) son una alternativa más segura a las lámparas de mercurio, tienen un tamaño mucho más reducido, costes de producción y operación bajos y WPEs del 16%, aunque se está trabajando para mejorar su eficiencia^[38,39]. Los LEDs tienen además una vida media de uso, entre 50000 y 100000h, muchísimo mayor que las lámparas tradicionales^[38,39]. La utilización de LEDs permite un diseño de reactor mucho más flexible, no estando limitado a la forma tubular de las lámparas de mercurio, aunque se debe optimizar la distribución de luz para obtener un sistema fotocatalítico efectivo^[40].

Con el desarrollo de catalizadores capaces de absorber luz visible de forma eficiente, las fuentes artificiales de luz blanca también son de interés, para el uso de estos catalizadores en ambientes de interior o para los experimentos en laboratorio. Se pueden utilizar lámparas de arco, muy potentes, filtrando la parte UV, pero habitualmente se utilizan lámparas halógenas y fluorescentes, cuyas irradiancias son relativamente bajas. El uso de LEDs de luz blanca de alta potencia presenta la ventaja de poder trabajar a intensidades de luz más altas, además de las otras ventajas de los LEDs ya mencionadas. A esto podemos sumar que la fabricación de LEDs de luz visible es más barata que la de UV-LEDs, por lo que su uso puede reducir el coste de los reactores fotocatalíticos^[38].

1.3. Cinética de la foto-oxidación de COVs

En términos generales, el proceso global de foto-oxidación de COVs se entiende como un proceso de adsorción del COV en la superficie del catalizador seguido de la propia reacción catalítica. La cinética del proceso fotocatalítico, como la de otros procesos de catálisis heterogénea que dependen de la fracción de superficie cubierta, puede definirse mediante una **ecuación cinética de tipo L-H (Langmuir-Hinshelwood)** (*Ecuación 1-7*)^[1,21,41,42], donde k es la constante cinética de la reacción, K es la constante de adsorción del COV, y C es la concentración del mismo.

$$r = -\frac{dC}{dt} = k \frac{KC}{1 + KC}$$

Ecuación 1-7 – Ecuación cinética de Langmuir-Hinshelwood.

La ecuación anterior describe el mecanismo de reacción en su forma más simple, proporcionando órdenes y constantes cinéticas aparentes. Sin embargo, además de las características del catalizador (fase cristalina, área superficial, etc.) hay parámetros externos que afectan a la cinética de la reacción fotocatalítica, como la humedad relativa del entorno, la temperatura o la intensidad de luz con la que se irradia el catalizador, de los que hablaremos a continuación. Con suficientes datos la reacción puede estudiarse en mayor profundidad ajustando los datos cinéticos a ecuaciones más complejas^[42].

1.3.1. Efecto de la concentración de COVs

La velocidad de degradación de compuestos orgánicos suele exhibir un comportamiento de saturación, es decir, la constante cinética decrece con el aumento de la concentración inicial de contaminante^[1]. Varios hechos permiten explicar este comportamiento: *i)* las etapas principales del proceso fotocatalítico ocurren en la superficie del catalizador y una concentración inicial alta implica que todos los sitios activos estarán ocupados, por lo que mayores aumentos de concentración no afectan a la concentración en superficie y pueden causar un descenso de la constante; *ii)* la generación y migración de los pares e^-/h^+ y su reacción con las moléculas orgánicas ocurren en serie, y cualquiera de estos pasos puede determinar la velocidad del proceso global. A bajas concentraciones la reacción domina el proceso y la velocidad aumenta linealmente con la concentración. A altas concentraciones, la generación de portadores será la etapa limitante y la velocidad aumentará lentamente, o no aumentará, con la concentración. *iii)* Una mayor concentración inicial de COV implica una mayor concentración de intermedios producidos en la reacción, que afectan a la constante cinética al competir por los sitios activos con el COV inicial^[1,42], como se muestra en la Ecuación 1-8, donde K_i y C_i son las constantes y concentraciones de los intermedios de reacción.

$$r = k \frac{KC}{(1 + KC + \sum_{i=1}^n K_i C_i)}$$

Ecuación 1-8 – Ecuación cinética de L-H teniendo en cuenta los productos de reacción.

Pese al aumento de la velocidad de reacción a mayores concentraciones del COV, la competencia de los intermedios implica una menor eficiencia en la eliminación, así como una mineralización más lenta de los contaminantes a CO_2 ^[42,43]. De igual forma, en situaciones reales el aire está contaminado con múltiples compuestos químicos, y la competencia que esto implica supone una disminución de las velocidades de degradación individuales en función de sus respectivas afinidades por el catalizador^[44,45].

1.3.2. Efecto de la temperatura

Los cambios de temperatura no afectan de forma importante a la velocidad de oxidación fotocatalítica. La débil dependencia de la velocidad de degradación con la temperatura se refleja en su baja energía de activación comparada con otras reacciones térmicas convencionales. Aun así, la catálisis convencional o térmica y la fotocatalisis no se excluyen mutuamente, y pueden trabajar cooperativamente para dar lugar a una mayor conversión^[17]. Se puede llegar a observar un aumento de la actividad fotocatalítica a temperaturas moderadas, ya que algunas etapas del proceso como la desorción de los productos están activadas térmicamente^[17,46], y una desorción más rápida del COV y sus intermedios puede llevar a un área superficial efectiva mayor para la reacción, suponiendo un aumento de velocidad de reacción, mientras que a temperaturas bajas la desorción puede ser una etapa limitante del proceso^[1,46]. Sin embargo, conforme aumenta la temperatura la eficiencia fotónica descende porque la agitación térmica favorece la recombinación y, paralelamente, la adsorción de los reactivos se dificulta^[17,42,46]. Por ello, después de la mejora inicial, aumentos posteriores de la temperatura son perjudiciales para la actividad.

1.3.3. Efecto de la humedad relativa

El agua es una molécula muy importante en los procesos fotocatalíticos, y suele estar siempre presente en estos como disolvente, reactivo o producto^[26]. El agua influye en la fotocatalisis de dos formas muy importantes^[1,2,26,43,47]: por una parte, la **presencia de agua es fundamental para la regeneración de los grupos hidroxilo** superficiales del catalizador, y por lo tanto para la formación de radicales hidroxilo que se ve favorecida en su presencia; por otra parte, el agua **compite por los sitios de adsorción** en la superficie del fotocatalizador, limitando la adsorción de COVs.

Se ha reportado que en ausencia de agua la actividad del TiO₂ descende al poco tiempo de irradiación pero que en presencia de agua la actividad se puede mantener indefinidamente^[48], lo que se debe al consumo de los grupos hidroxilo superficiales para producir radicales, que el agua ambiental permite regenerar. La propia foto-oxidación de los contaminantes produce agua, pero parece ser necesario un aporte mínimo en la corriente gaseosa para evitar la desactivación del catalizador^[1]. Adicionalmente, se ha observado que la presencia de agua puede provocar cambios en la selectividad de foto-oxidación de algunos COVs como el ácido acético, y que mediante la competencia por los sitios de adsorción asiste en la redistribución de reactivos, intermedios y productos cubriendo la superficie, lo cual puede ayudar a procesar ciertos intermedios poco reactivos que tienden a desactivar los fotocatalizadores^[26,43].

Los dos comportamientos del agua con efectos opuestos en cuanto a la actividad fotocatalítica se manifestarán en función de la humedad relativa (RH) del sistema, que puede variar considerablemente aunque sólo consideremos condiciones dentro del

rango de confort del ser humano (RH 20-70%)^[1]. La predominancia del rol promotor o inhibidor del agua en la actividad dependerá de las concentraciones relativas de agua y COV, de sus relativas adsorciones a la superficie y del mecanismo por el que el COV sea fotoquímicamente activado (oxidación directa con huecos o a través de ·OH)^[26,43]. Un ejemplo de esta última dependencia se puede ver en la *Figura 1-4*, donde se muestran las fotoactividades frente a la humedad relativa si la descomposición de un contaminante se produjera únicamente mediante una oxidación directa o una oxidación indirecta mediante radicales hidroxilo.

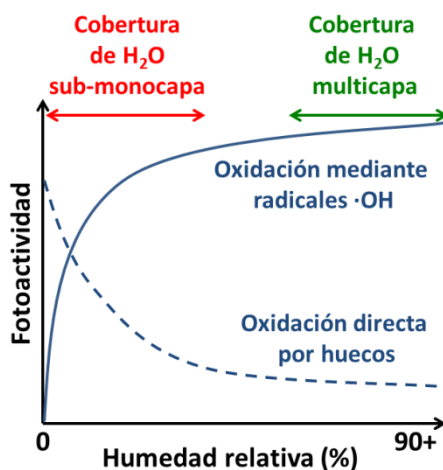


Figura 1-4 – Comportamientos ideales de la fotoactividad frente a la humedad relativa. Imagen adaptada de Henderson et al.^[26].

En una reacción fotocatalítica real, el contaminante será, muy probablemente, oxidado de forma mixta siguiendo ambos mecanismos. De esta forma, una cierta cantidad de agua es beneficiosa para la reacción fotocatalítica, pero por encima de determinada concentración, más vapor de agua no aumentaría la formación de radicales hidroxilo, y la adsorción de los COVs seguiría descendiendo por la competencia con esta, perjudicando a la reacción^[1,43,47]. Aun así, algunos contaminantes pueden ser degradados de forma preferencial por uno de estos mecanismos lo que ha resultado en información contradictoria respecto al efecto de la humedad relativa en la foto-oxidación en publicaciones con distinto COV modelo^[43,49].

La presencia de agua puede incluirse en la ecuación cinética de L-H, de igual forma que con los intermedios de reacción, tal y como se muestra en la *Ecuación 1-9*, donde K_w y C_w son la constante de adsorción y la concentración del agua^[42]. Esta ecuación permite contabilizar la competencia del agua por los sitios de adsorción, pero es muy simplista al no poder tener en cuenta los otros efectos de la presencia de agua que hemos mencionado.

$$r = k \frac{KC}{(1 + KC + K_w C_w)}$$

Ecuación 1-9 – Ecuación cinética de L-H teniendo en cuenta la presencia de agua.

1.3.4. Efecto de la intensidad de la luz incidente

La cantidad de luz incidente sobre el catalizador también tiene importancia, ya que se ha reportado una dependencia no lineal de la velocidad en la intensidad de luz para muchas reacciones de degradación^[24].

La velocidad de oxidación fotocatalítica de COVs sufre una transición de cinética de primer orden a cinética de medio orden al aumentar la intensidad de la luz incidente^[49-51]. La velocidad de reacción depende, por tanto, del flujo de fotones de luz siguiendo una ley potencial^[49,51] como la de la *Ecuación 1-10*, donde r' es la velocidad de reacción independiente del flujo de fotones, Φ es el flujo de fotones UV y α es el exponente u orden de la reacción, que será 0.5 o 1 según la intensidad de luz utilizada.

$$r = r' \Phi^\alpha$$

Ecuación 1-10 – Dependencia de la velocidad de reacción con el flujo de fotones.

De acuerdo a esto, la reacción fotocatalítica puede seguir dos regímenes distintos respecto al flujo de fotones con que se irradia el catalizador^[1,42,43,49]. El primero, para flujos de hasta 25 mW/cm², es un régimen de primer orden en el que aumentar la intensidad de luz causa un incremento de actividad de forma lineal. El segundo, para intensidades de luz superiores a los 25 mW/cm², es un régimen de medio orden donde aumentar la irradiación sobre el catalizador incrementa la actividad más lentamente, por la dependencia en raíz cuadrática.

La dependencia lineal del primer régimen se explica si los pares e⁻/h⁺ se consumen más rápidamente por las reacciones químicas superficiales que por las reacciones de recombinación. En ese caso, aumentar la cantidad de fotones que llega al catalizador implica mayor número de reacciones teniendo lugar en la superficie del mismo. La dependencia en raíz-cuadrática de la velocidad de reacción en el segundo régimen parece surgir de una mayor recombinación a mayores intensidades de luz. Superada cierta cantidad de fotones llegando al catalizador, la disponibilidad de portadores de carga implica que la velocidad de recombinación domina el proceso^[1,24,49,51]. Pese a que aumentar la intensidad de luz incrementa la eficiencia de eliminación del contaminante, un exceso de luz reduce la eficiencia cuántica y supone un gasto de energía innecesario^[43]. Se ha propuesto la existencia de un tercer régimen, de orden cero, para intensidades de luz muy altas y concentraciones de COV bajas, en el que la velocidad de degradación es independiente de la intensidad de luz y la conversión es constante, dependiente de la transferencia de materia^[42].

1.4. Óxido de titanio como fotocatalizador

El Titanio es el cuarto metal y el noveno elemento más abundante del mundo, y sus fuentes minerales (rutilo, ilmenita, leucóxeno...) están compuestas principalmente de óxido de titanio. A comienzos del siglo XX se comenzó la producción industrial de TiO_2 para reemplazar a los óxidos de plomo, tóxicos, como pigmentos en pinturas blancas. El uso como pigmento sigue siendo a día de hoy la principal aplicación comercial del TiO_2 ^[1]. Durante la crisis del petróleo de la década de 1970 hubo una búsqueda de fuentes de energía alternativas sin precedente, y en 1972 Fujishima y Honda publicaron un artículo en *Nature* sobre la fotólisis electroquímica del agua con un electrodo de rutilo expuesto a luz UV^[1,52]. Este artículo tuvo una importante influencia, aunque no inmediata, para consolidar el TiO_2 como referente entre los materiales fotoactivos por su estabilidad en disoluciones acuosas en condiciones muy variadas^[17]. No es hasta 1983 que el grupo de Ollis reportó uno de los primeros usos del TiO_2 como fotocatalizador para la degradación de compuestos orgánicos^[53]. Investigaciones posteriores han demostrado que el TiO_2 es más adecuado para una amplia variedad de aplicaciones medioambientales que otros semiconductores de elevado *band-gap* como WO_3 , SrTiO_3 o ZnO ^[1,17].

El TiO_2 se ha usado extensamente en reacciones catalíticas, actuando como promotor, portador de metales u óxidos metálicos, aditivo, o catalizador. Sus aplicaciones fotocatalíticas son variadas, como su uso en placas fotovoltaicas, la foto-reducción de CO_2 a compuestos orgánicos, la fotodescomposición de agua para producir H_2 , la fabricación de materiales auto-limpiables por el efecto de superhidrofilicidad, o la degradación de contaminantes inorgánicos, orgánicos o biológicos (desinfección). De estos, el campo más activo es el de la **oxidación fotocatalítica de compuestos orgánicos**^[1].

Entre sus ventajas, el TiO_2 es biológica y químicamente inerte, es estable frente a la fotocorrosión y la corrosión química, y además es un material barato^[1,24]. Su toxicidad es tan baja que ha sido aprobado incluso para su uso como colorante alimentario (código E-171) por la Unión Europea^[17]. No obstante, con el uso de TiO_2 nanoparticulado y otros nanomateriales han surgido nuevas preocupaciones respecto a sus posibles riesgos o efectos adversos, especialmente por inhalación, y la información al respecto es, de momento, muy limitada^[17].

El óxido de titanio tiene tres polimorfos naturales comunes: **anatasa** (estructura tetragonal), **rutilo** (tetragonal) y **brookita** (ortorrómbica). Estructuralmente hablando, las tres fases cristalinas pueden describirse como una serie de octaedros TiO_6 ligeramente deformados conectados por sus vértices o aristas con el oxígeno en coordinación triple^[1,17,54]. Sus estructuras cristalinas difieren en la distorsión de los octaedros y en los patrones de unión de las cadenas de octaedros (ver *Figura 1-5*).

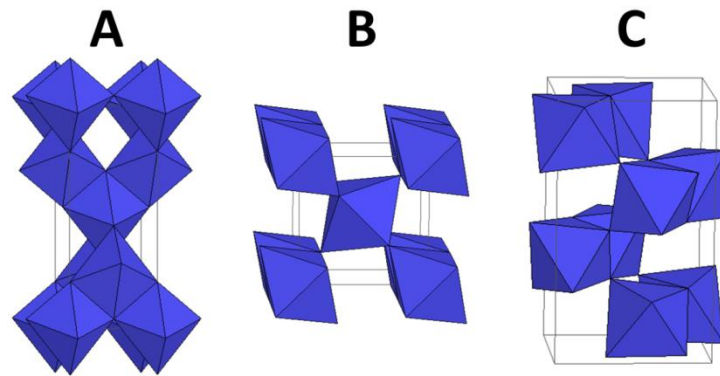


Figura 1-5 – Estructuras de anatasa (A), rutilo (B) y brookita (C)^[55].

El rutilo es el polimorfo termodinámicamente más estable a escala macroscópica a todas las temperaturas y presiones, mientras que anatasa y brookita son productos cinéticos metaestables^[1,17,56]. A temperaturas inferiores a 600 °C la transformación de anatasa a rutilo no ocurre a una velocidad apreciable, lo que permite la obtención de este polimorfo con tratamientos a baja temperatura^[1,17]. Al no existir un equilibrio entre los polimorfos de TiO₂, no hay una temperatura específica para los cambios de fase, que se han reportado que ocurren en un amplio rango de temperaturas dependiendo de muchos factores^[54,57], pudiendo aparecer el rutilo a temperaturas moderadas (300-500 °C) pero siendo más común que sea la fase predominante a temperaturas altas (>600 °C)^[1,17,54]. La estabilidad termodinámica también es dependiente del tamaño de partícula, y para partículas de las tres fases con el mismo tamaño se ha observado que la anatasa es la fase más estable para tamaños menores a 11 nm, entre 11 y 35 nm la brookita es teóricamente la más estable, y por encima de 35 nm es el rutilo^[1,56]. La fase menos estudiada de TiO₂ es la brookita, debido a que no parece tener actividad para la degradación de contaminantes orgánicos y es más complicada de sintetizar, además de requerir temperaturas más altas para su obtención^[54,58].

Las distintas etapas de una reacción fotocatalítica se ven afectadas por las propiedades y estructuras masiva, superficial y electrónica del fotocatalizador^[59]. Esto implica una gran cantidad de **factores que afectan a la eficiencia de la fotocatalisis** sólo en lo relativo al propio catalizador, como la composición de fases cristalinas y la cristalinidad de las partículas, así como su tamaño y su área superficial, la capacidad de adsorción del material, su acidez o hidrofobicidad, etc. Muchos de estos parámetros están interrelacionados entre sí. A continuación, detallaremos algunos de ellos.

1.4.1. Influencia de la fase cristalina utilizada

La **estructura electrónica** presentada por los distintos polimorfos es clave para su actividad fotocatalítica. La VB del TiO₂ está formada primordialmente por orbitales O 2p superpuestos, mientras que la parte más baja de la CB está constituida principalmente por orbitales Ti 3d^[17]. Si observamos las estructuras electrónicas concretas de anatasa y rutilo (*Figura 1-6*), podemos ver que la principal diferencia

entre ambas se encuentra en su *band-gap* óptico, que es de 3.2 eV para anatasa y de 3.0 eV para rutilo, siendo la energía del CBM de anatasa ~ 0.2 eV mayor^[60]. Debido a la estructura del rutilo, este es más denso ($\rho = 4.25 \text{ cm}^3/\text{g}$) que la anatasa ($\rho = 3.89 \text{ cm}^3/\text{g}$) y tiene interacciones metal-metal con menor distancia entre átomos lo que le proporciona una mayor anchura a sus bandas y por tanto un menor *band-gap*^[1,23]. Por la posición de las bandas, ambas fases cristalinas tienen un poder oxidativo elevado y muy similar, siendo capaces de oxidar el agua a radicales hidroxilo, el requisito principal para la foto-oxidación de compuestos orgánicos de forma eficiente^[24]. El poder reductor del TiO_2 es más limitado y, debido a la diferencia en el *band-gap*, sólo la anatasa es capaz de reducir el O_2 adsorbido en su superficie a radicales superóxido.

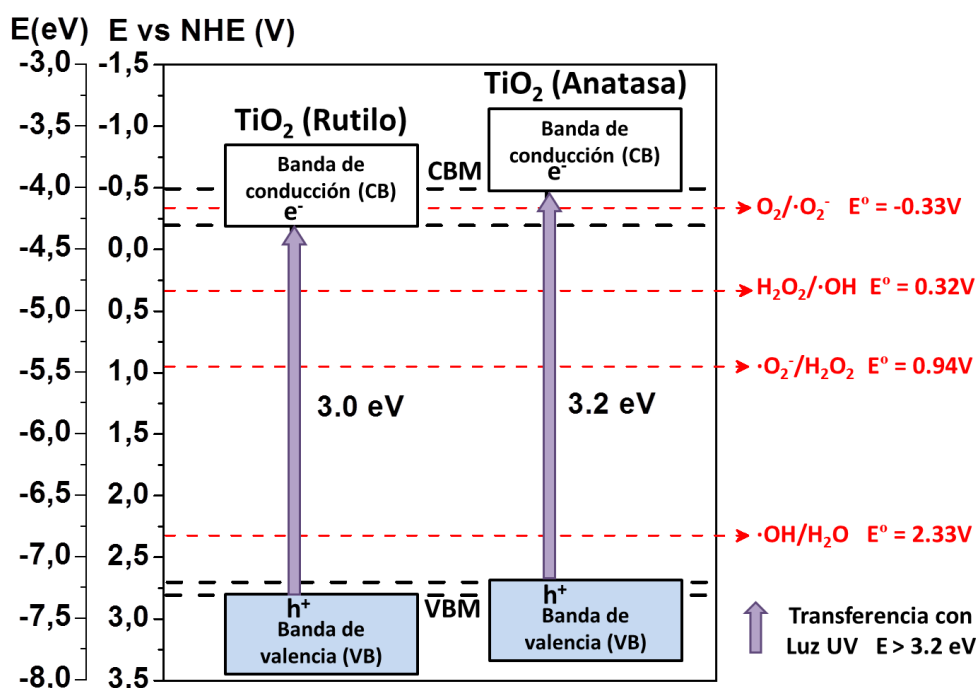


Figura 1-6 – Diagrama de bandas TiO_2 Rutilo y Anatasa. Escala izquierda: energía relativa al vacío; Escala derecha: potencial de reducción relativo al electrodo normal de hidrógeno (NHE). Potencial redox de ROS y límites de banda de anatasa y rutilo obtenidos de las referencias^[27,60,61].

Aunque el elemento fundamental para la foto-oxidación de sustancias orgánicas sea la capacidad de producir radicales hidroxilo, es importante retirar los electrones excitados a la banda de conducción, para reducir las posibilidades de recombinación^[26]. La formación de radicales $\cdot\text{O}_2^-$ permite retirar electrones y, como beneficio añadido, participan en las reacciones de degradación de COVs o producen, con sucesivas reducciones, otros compuestos o radicales más oxidantes.

Se ha observado una diferencia significativa de reactividad entre los polimorfos anatasa y rutilo, siendo la **anatasa** la **fase cristalina más activa** para la mayoría de reacciones fotocatalíticas^[1,24,62,63], postulándose que el motivo principal es la incapacidad del rutilo para reducir O_2 , que se traduce en una mayor recombinación en dicha fase. La percepción de que la anatasa es el polimorfo más fotocatalíticamente activo suele verse reforzada por la mayor estabilidad de esta fase cristalina en forma

de nanopartículas de alta área superficial^[26]. Más allá de eso, se ha observado que los fotocatalizadores con una **fase cristalina mixta anatasa-rutilo** tienen propiedades fotocatalíticas interesantes no presentes en ninguna de las dos fases individuales, y **mayor actividad** que ambas^[1,26,64]. La mejorada actividad de estos fotocatalizadores mixtos suele atribuirse a un efecto cooperativo entre las dos fases que radica en las propiedades de la interfase entre ambos polimorfos. Dado el distinto *band-gap* que presentan y las diferentes posiciones de sus CBM, existe la posibilidad de formar una heterounión entre anatasa y rutilo a través de la cual se produzcan transferencias de electrones, para lo cual es necesario el contacto entre las fases^[26,65,66]. Se han reportado evidencias directas por HR-TEM de la formación de estas uniones en sistemas anatasa-rutilo^[64,65], así como de la transferencia de carga entre las fases^[17,67]. La manipulación del ratio anatasa-rutilo permite variar el grado de mejora de la actividad en el fotocatalizador mixto, y aunque el contenido óptimo en rutilo puede ser distinto en función del método de preparación o la reacción fotocatalítica de interés, el rango de mayor efecto sinérgico ocurre entre un 40 y un 80% de anatasa^[26,63].

Todo lo anterior es aplicable al **fotocatalizador comercial TiO₂ P25**, una mezcla anatasa-rutilo con composiciones del 75-85% de anatasa y 15-25% de rutilo (aunque también puede contener hasta un 10% de fase amorfa^[62,65]) formada por partículas no porosas con un área superficial BET de 50-60 m²/g y tamaños de partícula de 20-30 nm^[24,26,62,65,68]. El P25 es considerado como el **material de referencia por excelencia** con el que otros fotocatalizadores basados en TiO₂ se suelen comparar^[26], y su excepcional actividad fotocatalítica suele relacionarse con su composición de fases, considerada óptima^[26].

Sin embargo, cómo se produce la transferencia de cargas ha supuesto un debate que ha llevado a replantearse la posición de los niveles electrónicos del TiO₂. La posición tradicionalmente aceptada de los CBMs, teniendo el de anatasa mayor energía^[60] como se muestra en la *Figura 1-6*, es favorable para la transferencia de electrones fotoexcitados desde anatasa a rutilo (ver *Figura 1-7 A*), lo que unido a la mayor fotoactividad de anatasa hacía pensar que el rutilo actuaba como un pozo de electrones pasivo^[65,66]. No obstante, algunos autores han propuesto que el rutilo puede actuar como “antena”, dando lugar a actividad en el visible por inyección de carga^[17,66]. Se produciría en realidad una transferencia electrónica desde rutilo a anatasa, postulándose que los sitios de captura de electrones son más estables en la anatasa, resultando en una mayor estabilización de la transferencia de carga y permitiendo que los huecos generados en el rutilo reaccionen, en lugar de recombinarse^[26,64,66,67]. Como esto no parecía concordar con los valores de las bandas, varios autores realizaron estudios teóricos y experimentales mediante diversas técnicas del estado del arte llegando a resultados que indican que es la banda de conducción del rutilo la que se encuentra 0.2 eV por encima de la de anatasa (ver *Figura 1-7 B*)^[69-71]. Esto tiene implicaciones también para la banda de valencia de

rutilo, que se encontraría entonces unos 0.4 eV por encima de la de anatasa^[69-71]. Así, en una heterounión entre anatasa y rutilo, los electrones migrarían a anatasa mientras los huecos migrarían al rutilo, teniendo el material compuesto un menor poder oxidante. De acuerdo a estos datos, la mayor fotoactividad de anatasa frente a rutilo en materiales con una única fase cristalina se debería a un mayor poder oxidante de anatasa y a una mayor recombinación en rutilo, pese a ser este capaz de reducir O₂.

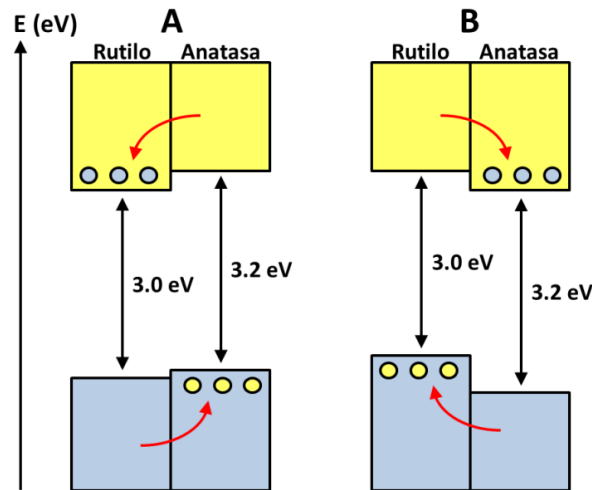


Figura 1-7 – Transferencia de cargas entre anatasa y rutilo propuesta según su estructura electrónica tradicionalmente aceptada (A) y según los nuevos hallazgos (B). Las flechas rojas indican el flujo de electrones (azul) o huecos (amarillo).

1.4.2. Influencia del tamaño de partícula y la cristalinidad

El tamaño de partícula es un factor fundamental que afecta a la fotoactividad del TiO₂ de diversas formas. Por ejemplo, el tamaño de partícula dicta el área superficial, debido a la relación superficie/volumen. A menor tamaño de partícula, mayor es el área superficial del fotocatalizador y por lo tanto mayor el número de sitios activos disponibles en la superficie. Sin embargo, la actividad del fotocatalizador no es necesariamente dependiente de su área superficial, sino de la disponibilidad de sus sitios activos, y otras propiedades como la acidez de la superficie, la cantidad de grupos hidroxilo o las características de adsorción/desorción pueden afectar a esa disponibilidad y jugar un papel mayor en la eficiencia fotocatalítica^[1].

Por otra parte, la reducción del tamaño debería producir un incremento de la eficiencia fotónica o el rendimiento cuántico, debido a la mayor velocidad de transferencia interfacial de cargas. Sin embargo, cuando las partículas son muy pequeñas entran otros efectos en juego, que tienen que ver con la recombinación de cargas^[1,20]. En la *subsección 1.2.1.2* se han expuesto dos tipos de recombinación posibles, recombinación volumétrica y recombinación superficial. La recombinación volumétrica es el proceso dominante en las partículas grandes y bien cristalizadas^[20]. Sin embargo, al reducirse el tamaño de partícula (en la escala de nm) la recombinación superficial se vuelve un proceso importante. Para tamaños de partícula muy pequeños, la mayoría de los pares e⁻/h⁺ se generan muy cerca de la superficie. La pueden alcanzar

rápidamente, y con igual rapidez sufrir recombinación debido a la elevada presencia de sitios de captura y la ausencia de una fuerza que impulse la separación. Al ser los tiempos de recombinación mucho más cortos que los de transferencia de carga, la mejora en este último proceso se verá sobrepasada por el incremento en la recombinación^[20]. De todo esto se extrae que **existe un tamaño de partícula óptimo** para obtener la mejor eficiencia fotocatalítica, que oscilará en torno a los ~10 nm para el caso del TiO₂^[1,20].

La fotoactividad del TiO₂ amorfo es prácticamente despreciable, comparado con TiO₂ anatasa o rutilo, lo que indica que el grado de cristalinidad tiene una importante influencia en la actividad fotocatalítica del TiO₂^[1]. La correlación entre fotoactividad y cristalinidad es especialmente relevante en las nanopartículas de anatasa, al ser el polimorfo de baja temperatura. En la literatura podemos observar como los materiales de anatasa con baja cristalinidad sintetizados se suelen someter de forma rutinaria a tratamientos térmicos para mejorar su cristalinidad (y su rendimiento fotocatalítico)^[26]. La mejora en la actividad fotocatalítica asociada al aumento de cristalinidad se atribuye a la eliminación de enlaces colgantes o estructuras de red distorsionadas que actúan como trampas o sitios de recombinación^[26].

1.5. Estrategias para mejorar la actividad fotocatalítica de TiO₂

Los semiconductores con elevado *band-gap* como el TiO₂ suelen presentar una muy alta actividad bajo irradiación con luz ultravioleta, por el alto poder oxidativo y reductor de sus bandas de valencia y de conducción, respectivamente. Sin embargo, el mayor impedimento para el desarrollo de tecnologías más eficientes y/o económicas con estos fotocatalizadores es el ancho *band-gap* que impide la absorción y utilización de luz visible^[1,17]. Considerando que la luz solar, como fuente ideal de excitación por motivos medioambientales, se compone en su mayor parte por luz del rango visible y del rango infrarrojo con tan sólo un 5% de luz UV^[36], la búsqueda de fotocatalizadores con un *band-gap* adecuado que permita el aprovechamiento de la fracción visible es un objetivo crucial^[1,17]. Además, en el caso de fotocatalizadores para su uso en ambientes interiores, en los que la iluminación no tiene fracción UV, la capacidad de utilizar luz visible es indispensable.

Por ello, las **estrategias para mejorar la actividad** de TiO₂ suelen consistir tanto en **reducir la recombinación de cargas** como en **extender la absorción de luz al visible**. Entre ellas, además del control de la morfología y el tamaño de partícula que afectan principalmente a la separación de cargas, tenemos otras que permiten reducir el *band-gap*, como el dopaje de la estructura cristalina con metales y no-metales, la sensitización con tintes, la deposición superficial de metales u óxidos metálicos, y el acoplamiento del TiO₂ en heterouniones con otros semiconductores de menor *band-gap*. En esta sección trataremos brevemente algunas de estas aproximaciones, aunque varias de ellas se explicarán en detalle en capítulos posteriores.

1.5.1. Dopaje con metales y no-metales

Mediante la introducción de elementos dopantes en la red cristalina, se generan niveles electrónicos cerca de las bandas o dentro del *band-gap* que permiten la excitación de electrones mediante luz de mayores longitudes de onda^[1,17,50]. En función del tamaño del dopante puede producirse un **dopaje intersticial**, si el radio iónico del dopante es inferior al espaciado de la red, o un **dopaje sustitutivo**, sustituyéndose un ion de la red, lo cual es más favorable para radios iónicos similares aunque pueden producirse sustituciones por elementos más pequeños o más grandes, generalmente provocando distorsiones en la red cristalina^[72,73].

En ocasiones, tras modificar la estructura electrónica para extender la absorción del fotocatalizador hacia el visible y poder absorber mayor número de fotones, se adquiere capacidad fotocatalítica en el visible pero la actividad general o en el UV se deteriora^[59]. Varios efectos pueden ser responsables de este comportamiento. Por una parte, la presencia de estados electrónicos discretos en el *band-gap* o el desplazamiento de los límites de las bandas de valencia y de conducción por la hibridación con dichos estados pueden disminuir las capacidades reductoras u oxidativas del semiconductor, resultando en una menor actividad^[59]. Por otra parte, **los dopantes introducidos pueden actuar como centros de recombinación**, dependiendo de la localización de sus estados electrónicos y de la cantidad de dopante, o generar defectos que actúen como tales^[1,17,59,74]. La cantidad de dopante introducido es importante, pues un exceso del mismo no es deseable. Una alta concentración de dopante puede causar que el portador de carga sea capturado varias veces en su camino a la superficie, reduciendo su movilidad aparente y haciendo más probable la recombinación^[20,50], que aumenta exponencialmente con la concentración porque decrece la distancia promedio entre sitios de captura al aumentar el número de átomos dopantes confinados en una misma partícula^[50]. El tamaño de partícula también afecta significativamente al dopaje, puesto que en nanopartículas pequeñas se puede considerar que todo el dopante se encuentra cercano a la superficie, resultando sencilla la transferencia de carga, mientras que en partículas grandes o aglomerados los dopantes quedan aislados de la superficie con mayor dificultad para transferir las cargas capturadas, y mayor probabilidad de actuar como centros de recombinación que como sitios de captura para la transferencia interfacial de carga^[50].

La modificación del *band-gap* para lograr la sensibilización ante luz visible debe diseñarse teniendo todo esto en cuenta y atendiendo a la estructura electrónica y a las energías de las bandas y niveles introducidos. Podemos plantear tres formas de modificar el *band-gap* de TiO₂ mediante dopaje para lograr la absorción de luz visible (ver *Figura 1-8*) resultando en: *a*) un desplazamiento del CBM a mayores potenciales de reducción; *b*) un desplazamiento del VBM a menores potenciales de reducción; *c*) la introducción de estados discretos de las impurezas en el *band-gap*^[23].

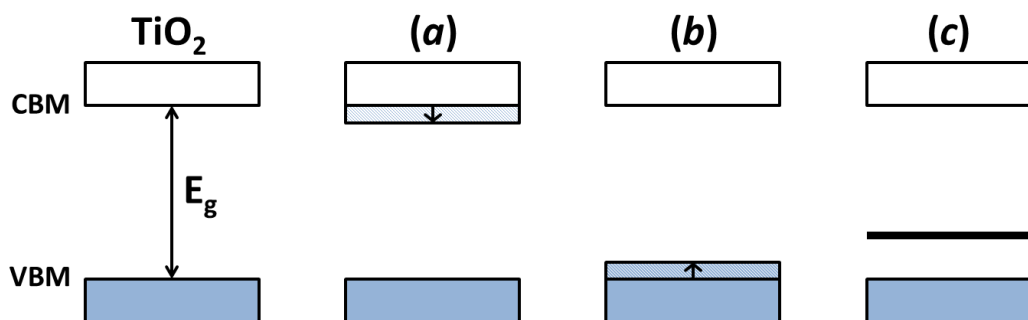


Figura 1-8 – Diagrama de los tipos de modificación del *band-gap* para lograr absorción visible. Imagen adaptada de la referencia ^[23].

La posición de los niveles de energía de los dopantes utilizados es muy importante, por lo que conviene establecer los siguientes requerimientos^[23]: *i)* el CBM debería estar por encima del potencial redox del par $O_2/O_2^{\cdot-}$, y el VBM por debajo del par $\cdot OH/H_2O$, para asegurar la actividad fotocatalítica para la degradación de COVs; *ii)* los estados electrónicos introducidos en el *band-gap* deben ser poco profundos o estar hibridados con las bandas, para permitir la transferencia de las cargas fotogeneradas a sitios activos de la superficie del catalizador mediante excitación térmica, preferiblemente antes de que se genere un nuevo par e^-/h^+ en la misma partícula^[1,20,23]. De esta forma se consiguen separar los tiempos de llegada de los portadores a la superficie, quedando uno atrapado mientras el otro migra a la superficie y se transfiere al adsorbato, migrando el portador capturado poco después y minimizando la recombinación. Si el dopaje produce niveles localizados lejos de los límites de banda, el portador queda profundamente atrapado, actuando los niveles del dopante como centros de recombinación de cargas^[20,23]. Esto implica que la aproximación (c) puede resultar poco apropiada para obtener fotocatalizadores con absorción visible y que además sean muy activos, dependiendo del tipo de niveles introducidos.

El dopaje de TiO_2 con metales ha sido una de las aproximaciones más exploradas para la mejora de sus propiedades fotocatalíticas^[1,17,23]. Para ello se han utilizado principalmente metales de transición^[17,20,50,74-77] como el Fe o el Cr. Dado que la banda de conducción del TiO_2 está formada por estados Ti 3d, el dopaje sustitucional de Ti por otros metales de transición introduce, en la mayoría de los casos, niveles d inferiores a la CB. Estaríamos hablando por tanto de los supuestos (a) o (c) de la Figura 1-8, en función de la profundidad de estos niveles en el *band-gap* o de las interacciones con los orbitales de Ti^[23]. No obstante, la introducción del metal dopante puede suponer una pérdida de poder reductor y de la capacidad de reaccionar con O_2 adsorbido para dar lugar a radicales superóxido. Esto extiende la vida media de los electrones, aumentando la recombinación. Esta posibilidad, sumada a la de los propios centros metálicos actuando como centros de recombinación, depende del metal utilizado y explican que haya numerosas publicaciones en las que se muestra un efecto favorable del dopaje con metales mientras que en otras se obtuvo una actividad

reducida del fotocatalizador tras la adición del dopante^[75,78,79]. Los distintos métodos de preparación del catalizador y las distintas reacciones de degradación empleadas para evaluarlos sólo incrementan la controversia al respecto de estas modificaciones^[1].

Más recientemente, el dopaje con no-metales ha cobrado mucha importancia como método para extender la absorción de luz del TiO₂ al visible. Al dopar con especies aniónicas estaremos sustituyendo O de la red, cuyos estados electrónicos componen la banda de valencia y por lo tanto modificaremos el VBM o introduciremos niveles discretos por encima de este, logrando la absorción visible con las aproximaciones (b) o (c) de la *Figura 1-8*. De los no-metales como sustituyentes, sólo N o S serían capaces de cumplir con los requisitos (i) y (ii), mientras que C y P, por ejemplo, introducirían niveles muy profundos en el band-gap, incumpliendo el requisito (iii)^[23,80]. Mediante este tipo de dopaje el TiO₂ pierde poder oxidante al reducirse el potencial de los huecos fotogenerados pero, salvo que se reduzca mucho el *band-gap*, seguirá siendo capaz de producir radicales hidroxilo. Por otra parte, el poder reductor del TiO₂ no se verá alterado salvo que se formen un elevado número de vacantes de oxígeno con energías por debajo del CBM, defectos generados al equilibrarse las cargas. Estas vacantes, además, actúan principalmente como centros de recombinación por lo que son perjudiciales para la actividad fotocatalítica. Los catalizadores dopados de esta manera presentan, por todo lo anterior, una menor actividad fotocatalítica bajo luz UV que el TiO₂ sin dopar, pero se logra de manera reproducible la absorción y actividad fotocatalítica con luz visible, lo que no es tan sencillo en el dopaje con metales.

Dado que la introducción de dopantes genera defectos en la red del TiO₂ por el desequilibrio de cargas, y dichos defectos suelen ser perjudiciales para la actividad fotocatalítica, muchos autores han dedicado sus investigaciones al **co-dopaje** de la estructura cristalina buscando un **efecto sinérgico**^[17]. Mediante la introducción de dos dopantes adecuados, que compensen sus cargas entre sí, puede reducirse drásticamente la generación de defectos como las vacantes de oxígeno, mejorando significativamente la separación de cargas y por tanto la actividad fotocatalítica frente al TiO₂ mono-dopado^[23]. Sin embargo, el éxito de las estrategias de co-dopaje depende de la elección, cantidad y localización de los dopantes introducidos, por lo que son necesarias una gran cantidad de investigaciones teóricas y experimentales para avanzar en este campo^[17].

1.5.2. Modificación superficial con metales y óxidos metálicos

En algunos casos se ha logrado la mejora de la actividad fotocatalítica del TiO₂ u otros semiconductores, mediante la deposición de metales u óxidos metálicos en la superficie de las NPs de catalizador. La presencia del metal en superficie suele mejorar la separación de cargas incrementando el tiempo de vida de los portadores de carga al actuar como trampa de electrones (ver *Figura 1-9*), y en algunos casos, puede incluso cambiar las propiedades de adsorción o reducir barreras energéticas de algunas reacciones en la superficie actuando como co-catalizador^[1,17,22,23,26]. Ciertos metales

como el Cu o el Fe, depositados como óxidos metálicos, actúan como co-catalizadores, bien reduciendo el O_2 adsorbido en el catalizador o dando lugar a una reacción de tipo foto-Fenton, además de proporcionar absorción visible al catalizador. Esto se explicará en detalle más adelante en el *Capítulo 4*.

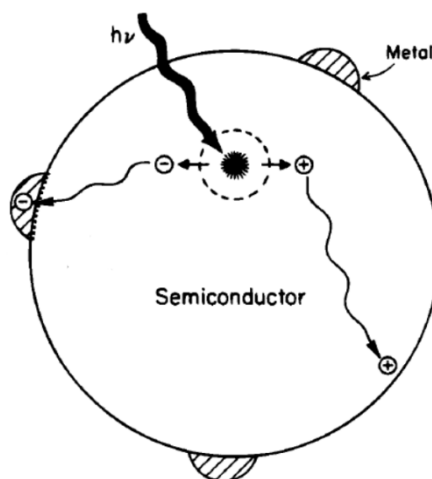


Figura 1-9 – Metal en superficie actuando como trampa de electrones y facilitando la separación de cargas. Imagen adaptada de Linsebigler et al.^[22].

También actúan como co-catalizadores algunos metales nobles, depositados como NPs metálicas en la superficie del semiconductor. Al decorar la superficie con NPs plasmónicas de Ag o Au, no sólo se produce la transferencia de cargas a las mismas para reducir la recombinación, sino también la extensión de la absorción visible gracias al plasmón de resonancia superficial^[17,81,82]. Al irradiar el catalizador con luz en la frecuencia de resonancia del plasmón, los electrones producidos en el metal (*hot electrons*) pueden ser inyectados en la banda de conducción del semiconductor. Estos “electrones calientes” tienen larga vida y son capturados por especies de Ti superficiales produciendo radicales O_2^- , mientras que, para mantener la neutralidad de carga, electrones de la banda de valencia se transfieren a las nanopartículas plasmónicas dejando huecos que pueden reaccionar con las especies hidroxilo superficiales formando radicales $\cdot OH$ ^[81,82].

1.5.3. Acoplamiento con semiconductores de menor *band-gap*

Acoplar diferentes semiconductores entre sí es una estrategia que ha resultado exitosa para obtener fotocatalizadores más activos^[1,17,83]. Esta estrategia se diseñó para aliviar la recombinación de portadores de carga, lo cual se consigue mediante la separación física de estos siempre y cuando las energías relativas de las bandas y el contacto entre los dos componentes sean adecuados^[1,17,83]. Mediante la unión de un semiconductor de ancho *band-gap* con un semiconductor de menor *band-gap* también puede lograrse la sensibilización del primero a la luz del espectro visible^[17,83].

La heterounión implica un equilibrio de los niveles de Fermi de ambos semiconductores, por lo que los electrones migran de la banda de conducción más energética a la menos energética, mientras que los huecos se desplazan,

inversamente, de la banda de valencia menos energética a la de mayor energía^[1,17,83]. Pueden darse dos casos, esquematizados en la *Figura 1-10*: A) que los dos semiconductores tengan un *band-gap* similar, o la luz sea lo suficientemente energética, de forma que ambos se excitan y se produce una transferencia de electrones y huecos, acumulándose los electrones en la CB de menor energía y los huecos en la VB del otro componente; B) que los semiconductores tengan *band-gaps* distintos y sólo uno de ellos sea excitado, transfiriendo los electrones al otro semiconductor, que debe tener una CB menos energética. En cualquiera de estos dos supuestos, la separación de cargas debería reducir la velocidad de recombinación incrementando el tiempo de vida de los portadores y, por tanto, la actividad fotocatalítica^[17]. Las posibles combinaciones de semiconductores y sus modos de acoplamiento se pueden predecir de las energías o potenciales de sus bandas.

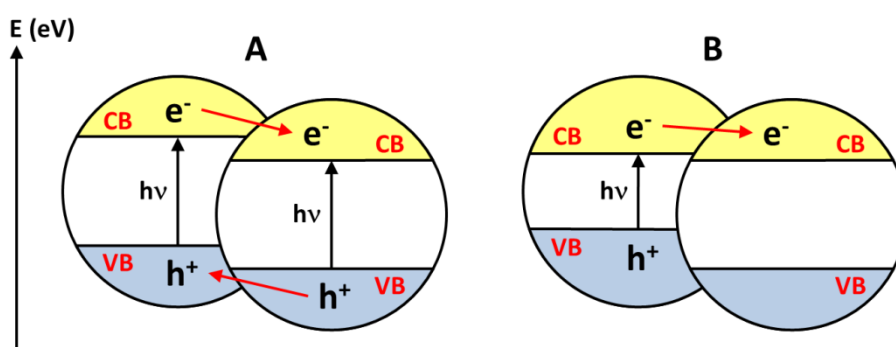


Figura 1-10 – Separación de cargas en semiconductores acoplados cuando ambos son excitados (A) o sólo uno de ellos es excitado (B).

Acoplando el TiO₂ sobre otro semiconductor, que actúe como soporte (o viceversa) se puede generar una heterounión en la interfase de los semiconductores que promueva la separación de cargas a través de dicha interfase^[26]. El ejemplo más común de heterounión con TiO₂ ya lo hemos tratado previamente al hablar del catalizador comercial P25, que debido a la unión entre los dos polimorfos de TiO₂, anatasa y rutilo, posee una actividad fotocatalítica excepcional^[17]. Lo ideal es que el segundo semiconductor utilizado en la heterounión tenga menor *band-gap* para permitir la absorción de luz visible en el fotocatalizador. Con este requisito y el de que el sistema generado sea estable se reduce bastante la lista de posibilidades, descartando la formación de heterouniones de TiO₂ con algunos óxidos semiconductores habituales como ZnO o SrTiO₃^[25,83]. Se debería buscar la unión con óxidos que tengan una CB a menores potenciales que la de anatasa, de tal forma que puedan aceptar la carga proveniente de esta^[26]. Esto implica una pérdida de poder reductor, impidiendo probablemente la formación de radicales ·O₂⁻, pero la menor recombinación podría sobrecompensar esa desventaja. La otra posibilidad, acoplar TiO₂ a un semiconductor con bandas a mayor energía, supone una pérdida de poder oxidante y limita la reactividad del catalizador, por lo que una heterounión de esas características, a priori, no es de interés para la foto-oxidación de COVs.

Además de óxidos, los materiales de carbono también son interesantes para acoplar con el TiO_2 . Grafito, grafeno, nanotubos de carbono y otros alótropos de carbono presentan un sistema deslocalizado de electrones π conjugados, que se ha probado que causa una rápida separación de cargas en procesos foto-inducidos de transferencia de electrones^[17,84,85]. Algunos de estos alótropos, además, sirven para sensibilizar el TiO_2 a la luz visible. Un derivado del carbono que ha despertado mucho interés en los últimos años es el nitruro de carbono grafítico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$)^[86], un material laminar estructuralmente similar al grafito y al grafeno formado por grupos heptazina (tri-s-triazina) unidos entre sí (ver *Figura 1-11 A*). El band-gap del $\text{g-C}_3\text{N}_4$ es de 2.7 eV lo que le permite absorber luz visible, aunque el poder oxidativo de sus huecos es limitado dada la posición de sus bandas^[86].

En este material, la deslocalización de los electrones también puede ocurrir con facilidad, lo que sumado a su bajo *band-gap* lo convierte en un buen candidato para formar heterouniones con TiO_2 . No obstante, la gran diferencia de energía entre las bandas de valencia de TiO_2 y $\text{g-C}_3\text{N}_4$ impide la formación de una heterounión típica como las descritas previamente. En su lugar, tiene lugar la formación de una heterounión de tipo **esquema Z** (ver *Figura 1-11 B*) muy favorable para la actividad fotocatalítica bajo luz UV, en la cual los electrones excitados a la CB del TiO_2 son transferidos directamente a la VB del $\text{g-C}_3\text{N}_4$ eliminando así los huecos generados en esta, impidiéndose la recombinación en ambas partes del fotocatalizador mixto, y siendo los electrones excitados hasta la CB del $\text{g-C}_3\text{N}_4$, mucho más reductores, los encargados de la reducción del O_2 ^[86-88]. Este fotocatalizador mixto TiO_2 - $\text{g-C}_3\text{N}_4$ también presentará actividad en el visible, pero estará limitada al poder oxidante y reductor del nitruro de carbono, al no activarse el TiO_2 en esas condiciones. Muchos de los sistemas fotocatalíticos de tipo esquema Z reportados se centran en la descomposición fotocatalítica del agua, pero el TiO_2 - $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ha mostrado una excelente actividad para la degradación de formaldehído en fase gas^[87].

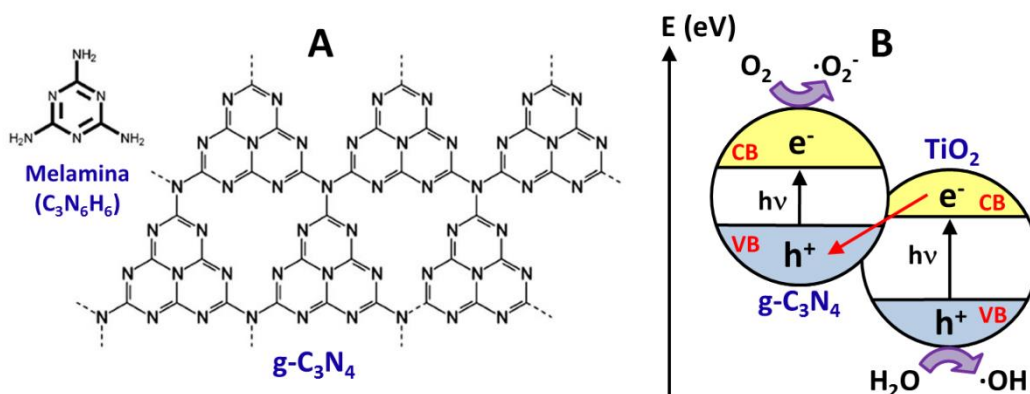


Figura 1-11 – Estructura molecular del $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (A) y diagrama de la heterounión de tipo esquema Z formada con TiO_2 (B).

1.5.4. Sensibilización con tintes

Además de las modificaciones estructurales que provocan distintos efectos electrónicos, existe la posibilidad de modificar la superficie del catalizador con una sustancia que absorba energía lumínica y la transfiera en condiciones favorables al sustrato, que de otra forma sería inactivo o poco activo^[17]. A este tipo de sustancias, cuyo uso permite extender la respuesta fotocatalítica del TiO₂ al rango visible, se las denomina **fotosensibilizadores**, y las más frecuentes son tintes orgánicos o metalo-orgánicos^[1,17,89]. Para que la fotosensibilización tenga lugar, las moléculas sensibilizadoras deben estar bien ancladas en la superficie del catalizador. Este anclaje puede ocurrir por enlace covalente, puentes de hidrógeno, fuerzas electrostáticas, etc., dependiendo de los grupos funcionales de anclaje que tenga cada tinte orgánico^[17,89].

El mecanismo de fotosensibilización consiste en la absorción de luz con una energía adecuada por parte del fotosensibilizador, seguida por la inyección de electrones desde el estado excitado del sensibilizador hasta la banda de conducción del semiconductor. En contraste a lo que habitualmente ocurre en fotocatalisis, la banda de conducción del TiO₂ sólo es un mediador para transferir los electrones desde las moléculas de tinte hasta los aceptores de electrones (O₂) en la superficie del catalizador, permaneciendo la banda de valencia inafectada^[17,26,90]. Una vez transferidos los electrones al O₂, se forman las especies oxidantes que darán lugar a la degradación de compuestos orgánicos. Tras la transferencia de electrones el sistema debe regenerarse, lo que en el caso de las reacciones fotocatalíticas puede lograrse mediante un reactivo de sacrificio que done electrones al sensibilizador y lo restaure a su estado original. Si la etapa de regeneración no se produce o se limita, se producirá la degradación fotocatalítica del propio tinte orgánico^[17].

Estos mismos tintes orgánicos que se utilizan para fotosensibilizar el TiO₂ u otros semiconductores también se usan ampliamente en la literatura como compuestos modelo para evaluar la actividad fotocatalítica en disoluciones acuosas^[90]. Esto presenta un problema, pues utilizarlos para evaluar la actividad fotocatalítica en el visible puede dar lugar a “falsos positivos”. Así, catalizadores no activos en el rango visible presentarían fotoactividad debido a la fotosensibilización con el propio compuesto a degradar. Esto es irrelevante si la aplicación estudiada es la degradación de los propios tintes u otros contaminantes coloreados en aguas residuales^[17], pero los resultados reportados en ensayos con estos compuestos deben ser interpretados con cuidado al repasar la literatura si la aplicación deseada para el fotocatalizador es otra. En relación con la aplicación industrial de catalizadores, la actividad fotocatalítica para la degradación de COVs deberá ser evaluada de acuerdo a estándares internacionales adecuados, como la ISO 22197^[91], y no siguiendo la metodología de estándares para fase acuosa con tintes sensibilizantes, como la ISO 10678^[92] utilizada en estudios recientes^[93].

1.6. Otros semiconductores para oxidación fotocatalítica

Aunque el TiO_2 sea el material más comúnmente utilizado y gran parte de la investigación relativa a fotocatalisis se centre en mejorar sus propiedades, hay otros candidatos, y siempre hay espacio para la búsqueda de nuevos materiales con propiedades prometedoras.

1.6.1. Óxidos de perovskita como fotocatalizadores

Los óxidos de tipo perovskita son una familia de óxidos con la fórmula general ABO_3 , donde A es un metal alcalino-térreo o una “tierra rara” y B es un metal de transición del primer periodo (Periodo 4). En la estructura de perovskita, el catión que ocupa el sitio A se coordina con 12 átomos de oxígeno mientras que el catión que ocupa el sitio B tiene coordinación 6 (ver *Figura 1-12*)^[94,95]. Una perovskita ideal tiene una estructura cristalina cúbica (grupo espacial $Pm\bar{3}m$) con una red de octaedros BO_6 que comparten vértices y el ion A en un sitio dodecaédrico en mitad del cubo^[96]. Las perovskitas reales pueden presentar distintos grados de distorsión de la red, a causa de diferencias en los radios iónicos de los elementos constituyentes o de los dopantes así como en su electronegatividad, lo que provoca la inclinación de los octaedros alrededor del centro de la celda y llevando a la transformación de la fase cristalina a estructuras de menor simetría, como la ortogonal, tetragonal, etc.^[19,73,94,97]. Esta rotación de los octaedros de oxígeno tiene un impacto importante en el campo cristalino y cambia la estructura electrónica de bandas, por lo que afecta al comportamiento de los portadores de carga y los procesos relacionados con ellos^[19,73,94,97].

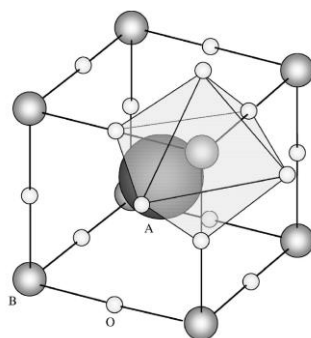


Figura 1-12 – Estructura de una perovskita (ABO_3). Imagen tomada de la Tanaka et al.^[95].

Las perovskitas son semiconductores que se pueden formar a partir de una amplia variedad de elementos constituyentes manteniendo estructuras básicas similares, y sus valencias y estequiometría pueden variarse ampliamente, motivo por el cual la estructura cristalina de perovskita ofrece un marco excelente sobre el que realizar modificaciones para lograr valores de *band-gap* que permitan la absorción de luz visible así como potenciales de límite de banda que se adecúen a reacciones fotocatalíticas específicas^[19,25,94,95]. Los óxidos de perovskita aún no han sido aplicados como fotocatalizadores comerciales, y se debe prestar atención a la obtención de compuestos de este tipo que presenten una fotocatalisis eficiente para uso

industrial^[94]. Las investigaciones sobre este tipo de materiales se centran sobre todo en su uso para descomposición del agua (*water splitting*)^[73], pero en esta tesis se investigará el uso de un óxido de perovskita, el **titanato de estroncio (SrTiO₃)**, para la descomposición de compuestos orgánicos volátiles, junto con algunas estrategias para mejorar su fotoactividad.

1.6.1.1. SrTiO₃ como alternativa al TiO₂

Las perovskitas titanato, ATiO₃ (A = Ca, Sr, Ba, etc.), son materiales semiconductores de ancho *band-gap* (generalmente mayor de 3.0 eV) con interesantes propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas, y con excelentes propiedades fotocatalíticas bajo radiación UV^[19]. Los titanatos son prometedores para su uso en procesos fotocatalíticos debido a su excelente resistencia a la fotocorrosión y su alta estabilidad térmica^[94,98,99]. De entre ellos, el SrTiO₃ es uno de los más prometedores al poseer una de las bandas de conducción más negativas de esta serie de materiales, cuya mayor diferencia respecto al potencial de reducción del agua lo convierte en un excelente candidato para la generación de H₂ en reacciones de *water splitting*^[19]. Desde que en 1976^[100] se demostró su capacidad para descomponer el agua bajo luz UV tanto a H₂ como a O₂ sin necesidad de aplicar una diferencia de potencial externa^[96,100,101], el SrTiO₃ ha sido un foco de investigación tanto experimental como teórica.

El SrTiO₃ es una perovskita cúbica simple (grupo espacial *Pm3m*, $a = 3.9 \text{ \AA}$), sin deformaciones de la red. Según datos de densidad de estados (DOS, *density of states*) la parte superior de la banda de valencia del SrTiO₃ está compuesta por orbitales híbridos O 2p + Sr 5s + Ti 3d^[102,103], siendo O 2p el orbital predominante, con algunos estados Ti 3d dispersos, reflejando el componente covalente del enlace Ti-O, y sólo unos pocos estados electrónicos de Sr, por la relación estrictamente iónica entre Sr y TiO₆^[104,105]. Mientras tanto, la parte inferior de la banda de conducción está formada exclusivamente por el orbital Ti 3d^[102-104]. Dada la poca prevalencia de los estados electrónicos de Sr, se puede deducir que el elemento en la posición A no afecta a la estructura electrónica cercana al nivel de Fermi^[106], mientras que el elemento en el sitio B determina la actividad catalítica, puesto que sus orbitales participan en la banda de valencia y constituyen la banda de conducción, afectando por lo tanto de forma importante al *band-gap*^[107]. Al tratarse de un semiconductor, el nivel de Fermi cae en una banda prohibida, teniendo el SrTiO₃ un ***band-gap* indirecto de** en torno a **3.20 eV** (ver *Figura 1-13*)^[19,94,102]. Debido al *band-gap* relativamente grande, este material tiene la misma desventaja principal que el TiO₂, y es que sólo puede absorber luz UV. No obstante, la posición de los límites de banda del SrTiO₃ es distinta de la de TiO₂ como podemos ver en la *Figura 1-13*. Al encontrarse el CBM a mayor energía los electrones excitados hasta la banda de conducción tienen mayor poder reductor que los de anatasa o rutilo, pero los huecos generados en la banda de valencia son menos oxidantes al encontrarse el VBM también a mayor energía. Esta posición de los límites de banda es muy adecuada para la descomposición del agua, teniendo un mayor

equilibrio entre poder reductor y poder oxidante que los polimorfos de TiO_2 , motivo por el que esta es la principal aplicación fotocatalítica del SrTiO_3 . Para su aplicación en la descomposición de COVs estos límites de banda son menos adecuados que los de anatasa, puesto que aunque el mayor poder reductor de los electrones excitados es beneficioso para la formación de radicales superóxido, son los huecos o los radicales hidroxilo los principales promotores de la foto-oxidación de COVs, y la posición del VBM es muy cercana al potencial de reducción $\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ limitando el poder oxidante de los huecos y la capacidad de producción de radicales hidroxilo.

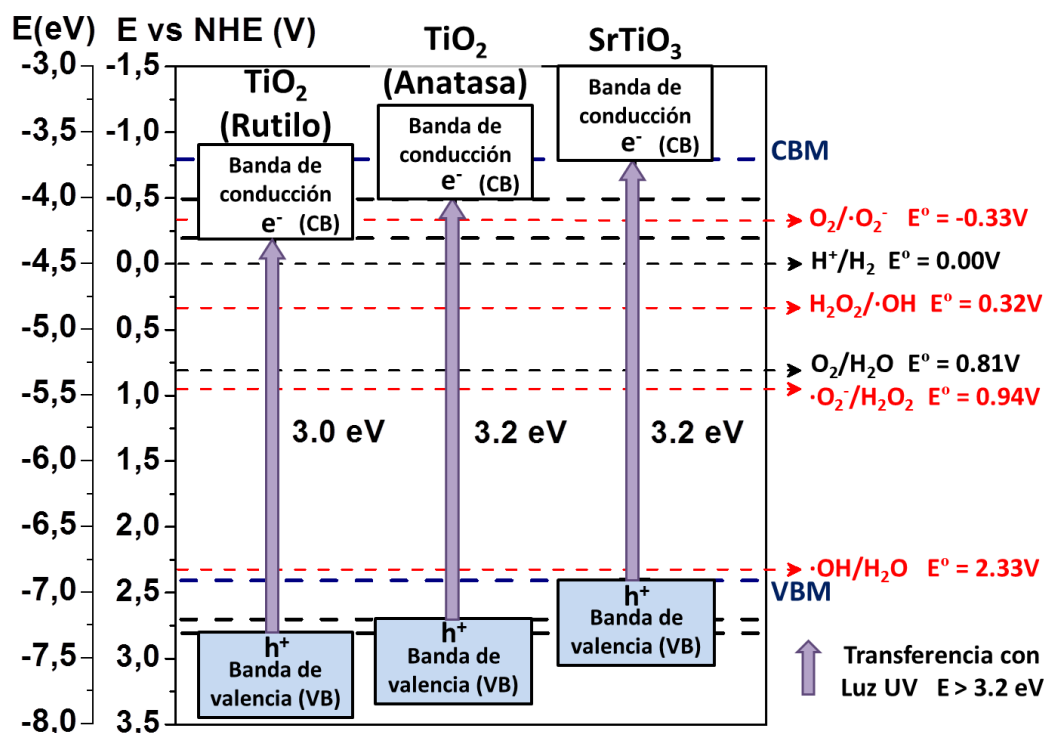


Figura 1-13 – Diagrama de bandas de SrTiO_3 comparado con TiO_2 . Escala izquierda: energía relativa al vacío; Escala derecha: potencial de reducción relativo al electrodo normal de hidrógeno (NHE). Potencial redox de ROS y límites de banda de anatasa, rutilo y SrTiO_3 obtenidos de las referencias [27,60,61,108].

Para mejorar la eficiencia fotocatalítica de este material los enfoques más populares son, como para otros semiconductores, el dopaje con distintos elementos para reducir el *band-gap* y lograr la absorción visible, y la carga superficial con metales nobles o de transición para reducir la velocidad de recombinación de electrones y huecos [94,109]. El dopaje con elementos como el $\text{N}^{[110,111]}$, que introduce niveles electrónicos cerca de la banda de valencia, lo descartamos para la aplicación de foto-oxidación de COVs por la pérdida de poder oxidante que provoca. El dopaje con metales, en cambio, parece más prometedor para SrTiO_3 que en el caso de TiO_2 , puesto que en este caso al introducir niveles electrónicos por debajo de la banda de conducción la pérdida de poder reductor no impide la formación de radicales superóxido, permitiendo obtener un menor *band-gap* sin aumentar la recombinación.

1.6.2. Búsqueda de materiales por métodos *ab initio*

Dada la necesidad de materiales con propiedades diversas para expandir las aplicaciones de los semiconductores, el limitado número de materiales semiconductores usados en la industria y la extensa variedad de posibles semiconductores sin explorar, el uso de metodologías computacionales, en particular el cribado utilizando cálculos de primeros principios o *ab initio*, permite explorar eficientemente materiales prometedores. Debido a los avances en las teorías relevantes junto con la mejora en el rendimiento de los ordenadores, es ahora factible predecir una variedad de propiedades de los materiales mediante métodos *ab initio* con el nivel de precisión requerido para la comprensión detallada y el diseño elaborado de semiconductores. Estas propiedades de los materiales que se pueden calcular incluyen propiedades fundamentales como el *band-gap*, la constante dieléctrica o el coeficiente de absorción óptica, las propiedades de defectos puntuales como defectos nativos, impurezas o dopantes, y las posiciones absolutas y relativas de las bandas^[112]. Además, para el estudio de propiedades que son difíciles de evaluar mediante métodos experimentales, como los defectos de la red cristalina a niveles electrónicos o atómicos, las aproximaciones computacionales complementan muy bien la investigación experimental^[112].

Así, mediante el análisis por métodos computacionales, se pueden seleccionar los elementos constituyentes más adecuados para ciertos tipos de semiconductores poco explorados, como los metalatos y otros óxidos mixtos con los que se pretenden superar las limitaciones de los óxidos binarios. También se pueden explorar los posibles dopantes a emplear con dichos fotocatalizadores. De esta forma, las pruebas experimentales pueden reducirse a un mínimo limitándose a aquellos fotocatalizadores y dopantes que hayan cumplido los requisitos mínimos establecidos en el cribado^[17,106,108].

1.7. Objetivos

Como se ha señalado más arriba, la oxidación fotocatalítica es una interesante alternativa a otros métodos de eliminación de COVs utilizados industrialmente, ya que es un proceso eficiente para eliminación de contaminantes en corrientes diluidas que se puede utilizar a temperatura ambiente conllevando un importante ahorro energético.

Dado que una utilización más eficiente de la luz solar es uno de los puntos clave en la fotocatalisis, el objetivo primordial de esta tesis es **desarrollar fotocatalizadores con elevada actividad bajo iluminación en el rango visible**. Para ello, la presente tesis cubrirá los siguientes objetivos:

- 1) **Diseñar una celda de reacción y simular el flujo de gases** en su interior para su uso experimentos de oxidación fotocatalítica, así como **explorar distintos métodos de deposición** del catalizador en superficies.
- 2) **Sintetizar fotocatalizadores (TiO₂ y SrTiO₃) nanoparticulados** y estudiar sus propiedades fotocatalíticas, comparándolos con un fotocatalizador comercial (TiO₂ P25).
- 3) Investigar **distintas estrategias** para lograr una **mejor separación de cargas en los catalizadores** y **extender su absorción al rango de luz visible**. Entre estas estrategias están el dopaje con metales, el dopaje con no-metales y la deposición superficial de óxidos metálicos.
- 4) **Buscar un efecto sinérgico entre las estrategias estudiadas** que mejor resultado proporcionen, con la intención de maximizar la eficiencia fotocatalítica.
- 5) Estudiar ciertos aspectos de la oxidación fotocatalítica como la **cinética de la reacción** o el **mecanismo de foto-degradación** de COVs.

CAPÍTULO 2: Metodología Experimental

2.1. Deposición de catalizadores en superficies

Con el fin de utilizar los catalizadores en el sistema experimental detallado más adelante, primero se deben depositar adecuadamente sobre una superficie. En esta sección hablaremos de las superficies y métodos de deposición utilizados, así como el soporte y método de deposición seleccionado finalmente para nuestros catalizadores.

2.1.1. Superficies y soportes

Se seleccionaron dos tipos de soportes cuyo requisito fundamental era que fueran inertes a la reacción fotocatalítica a estudiar. Por una parte se eligieron membranas porosas comerciales de fluoruro de polivinilideno (PVDF) y por otra, láminas de acero inoxidable. Para ambas superficies se trabajó en todo momento con discos de 47 mm de diámetro.

Las láminas de acero eran **Acero Inoxidable (Cr 18, Ni 9)** de *RECORD Metall-Folien*, con un espesor de 0.25 mm. Para comprobar el efecto de la rugosidad en los discos, se realizó un tratamiento con chorro de arena (*sandblasting*). Los discos tratados se analizaron en un perfilómetro y se obtuvieron rugosidades promedio (R_a) de $22.0 \pm 16.9 \mu\text{m}$. En la *Figura 2-1* se pueden observar las diferencias entre las láminas antes y después del tratamiento, observadas al SEM.

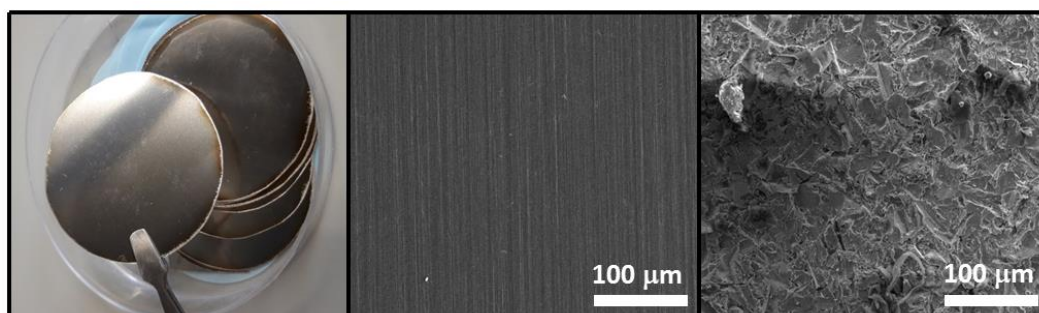


Figura 2-1 – Fotografía de los discos de acero (izquierda) e imágenes de SEM de las láminas de acero comercial sin tratar (centro) y tras tratamiento con chorro de arena (derecha).

Las membranas empleadas eran **filtros de membrana Durapore PVDF**, que son hidrófilos por un tratamiento durante su fabricación. La estructura superficial de estas membranas porosas observadas al SEM se muestra en la *Figura 2-2*, y tienen un tamaño de poro de $0.10 \mu\text{m}$. Las membranas se utilizaron sin ningún tratamiento adicional. Para todos los métodos de deposición, a excepción de la filtración, se fijó la membrana sobre un soporte de acero con “cinta scotch” antes de realizar los procedimientos.

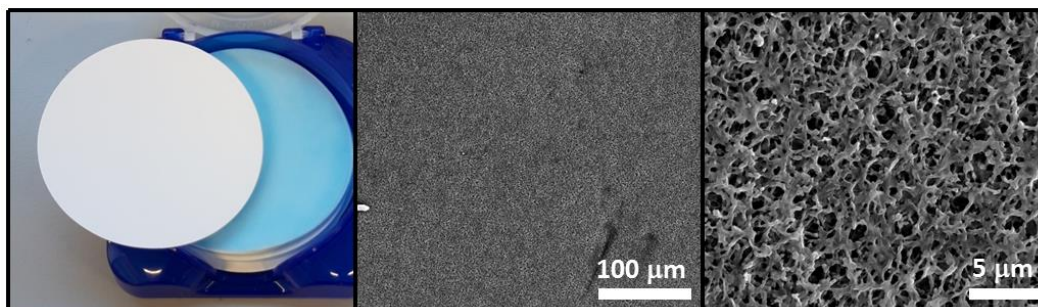


Figura 2-2 – Fotografía de las membranas de PVDF (izquierda) e imágenes de SEM de las membranas a distintas magnificaciones.

2.1.2. Métodos de deposición o recubrimiento

A continuación se detallan los distintos métodos de deposición con los que se ha experimentado, en busca de una deposición homogénea y reproducible. Para la selección del método de deposición se utilizó **TiO₂ Aeroxide P25** comercial, que es el catalizador de referencia con el que se comparan todos los catalizadores sintetizados en esta tesis.

2.1.2.1. Recubrimiento por aerosol “Spray Coating”

Esta técnica, en cuanto al mecanismo de deposición, la podemos dividir en varias etapas o procesos importantes: *i) generación del aerosol; ii) transporte del aerosol; iii) agregación del aerosol con crecimiento de película.*

La **generación de un aerosol** consiste en la dispersión de un líquido, en nuestro caso una suspensión de nanopartículas, formando un conjunto de pequeñas gotas esféricas. Para generar el aerosol, hay que suministrar suficiente energía como para romper las fuerzas de tensión superficial. En nuestro caso se utilizó un aerógrafo y la generación fue por atomización neumática, cortando una corriente de la suspensión de nanopartículas con un flujo de aire comprimido para formar las partículas de aerosol. La presión del gas alimentado afecta a la distribución de tamaños del aerosol y es el tamaño de las gotas generadas el parámetro principal que gobierna los sub-procesos posteriores de transporte del aerosol y deposición^[113].

El **transporte del aerosol** es el proceso en el cual las gotas de aerosol se transportan en el medio fluido hasta la superficie del sustrato. Durante el transporte las partículas de aerosol se ven sometidas a diversas fuerzas tanto internas como externas. Las fuerzas internas son, por ejemplo, aquellas ejercidas sobre la partícula por el medio fluido que la rodea. Las fuerzas externas son aquellas que actúan de forma independiente al medio fluido, como la gravedad. Todas estas fuerzas varían en magnitud relativa dependiendo del tamaño e inercia de la gota y del entorno ambiental del aerosol. Un aerosol generado por atomización neumática se ve arrastrado por un flujo de gas creado por el gas comprimido utilizado. La presión utilizada en esta técnica suele estar en la vecindad de la presión atmosférica, por lo que el proceso tendrá lugar en régimen de flujo viscoso y la fuerza ejercida por este

flujo será proporcional a la velocidad del flujo de gas relativa a la de la partícula de aerosol. En función del tamaño de las partículas del aerosol, la deposición puede ser exitosa o no. Las partículas grandes tienen más inercia y siguen un camino marcado principalmente por la dirección inicial del gas alimentado, de tal forma que cuando se aproximan al sustrato abandonan la trayectoria seguida por el gas e impactan en el sustrato incorporándose a la película delgada. Las partículas más pequeñas tenderán a seguir las líneas de flujo del gas, perdiéndose sin contribuir con nada de material a la película. El tamaño, por tanto, afecta la eficiencia de la deposición y define dos regímenes de transporte: la deposición inercial de aerosoles con partículas de radios mayores a $10\ \mu\text{m}$ se conoce como **deposición spray**, mientras que la deposición de partículas menores a $10\ \mu\text{m}$ se denomina **deposición neblina**. Se puede modificar la velocidad del gas introducido para cambiar el punto de transición entre estos dos regímenes. Al aumentar la velocidad del gas aumenta la eficiencia de recolección de las partículas más pequeñas, a costa de provocar que la mayor parte del material se deposite en el centro del sustrato^[113].

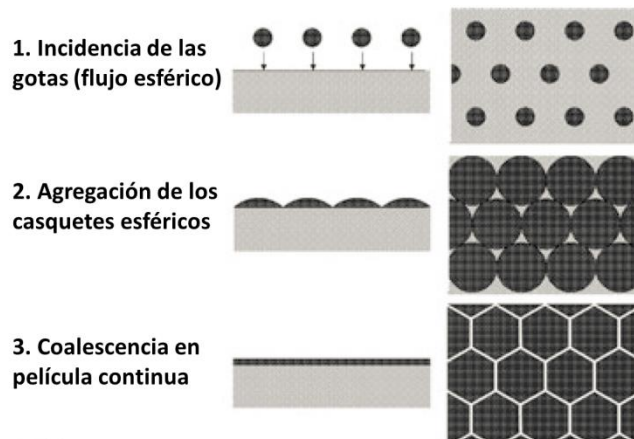


Figura 2-3 – Diagrama del comportamiento de nucleación ideal, mostrando las etapas de incidencia, agregación y unión de las partículas de aerosol. Imagen adaptada de Schneller et al.^[113].

El **crecimiento de películas** por aerosol ocurre vía nucleación por adsorción de gotas individuales, que se acumulan hasta unirse formando una capa continua de líquido (ver *Figura 2-3*). Las gotas o la película líquida pueden fluir buscando minimizar la energía libre superficial, lo que puede dar lugar a un mojado incompleto o a efectos de migración, afectando a la deposición final. La fase inicial de nucleación puede ser explicada mediante la teoría de ángulos de contacto. La gota se adsorbe en el sustrato formando un casquete esférico, y el ángulo interno entre sustrato y superficie de la gota se denomina ángulo de contacto. Si este ángulo es bajo o igual a cero, la gota se extiende cubriendo una gran área y se dice que “moja” la superficie. Cuando dos gotas individuales hacen contacto físico durante la deposición, coalescen formando una única gota con menor área superficial. Hacia el final de la etapa de nucleación, se incrementa la frecuencia a la que coalescen las gotas, hasta que todas se hayan combinado formando una película líquida continua. De nuevo, el tamaño de gota del aerosol es un parámetro crítico que determina el grosor alcanzado por la película en el

punto de coalescencia final^[113]. Tras la formación final de la película delgada del aerosol, la evaporación del solvente dejará una película más pequeña de las nanopartículas contenidas en las gotas de aerosol.

Para la deposición por aerosol se prepararon suspensiones de P25 del 1% en peso en EtOH, que se habían sometido a sonicación durante 10 minutos. Se usaron 30 mL de suspensión por experimento. Para generar el aerosol a partir de estas suspensiones, se utilizó un **aerógrafo Vega 2000** de doble acción, del fabricante *Badger Air-Brush Co.* Los aerógrafos de doble acción se caracterizan por un gatillo que permite separar las acciones de toma de aire y toma de “pintura”, en función del movimiento del mismo. Se alimentó aire sintético al aerógrafo a una sobrepresión constante de 1 bar. Los sustratos fueron fijados a la pared de una campana de extracción funcionando a mínima potencia. Véase en la *Figura 2-4* un esquema del proceso y sus variables.

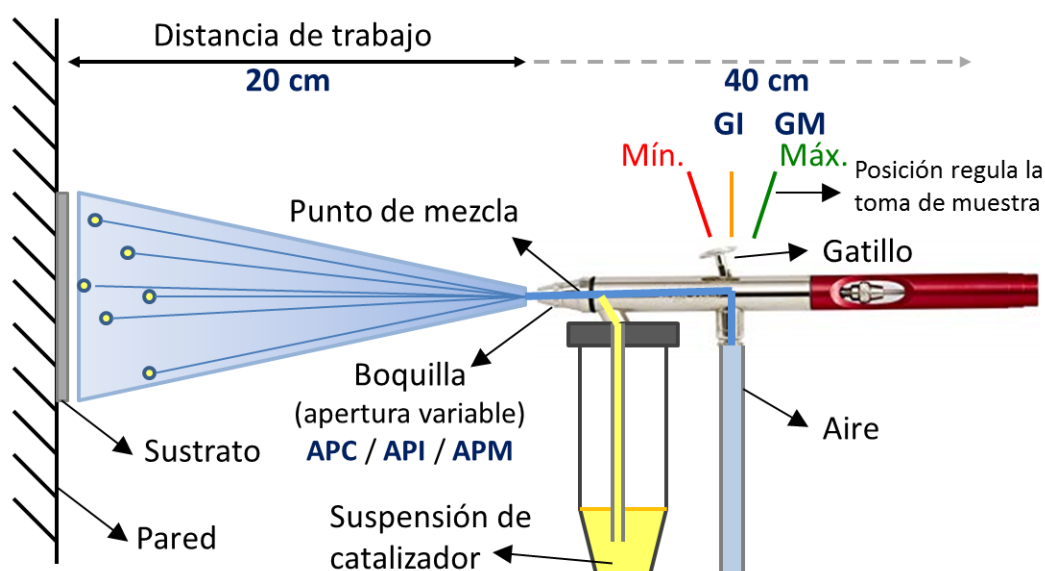


Figura 2-4 – Esquema del proceso de recubrimiento por aerosol mediante aerógrafo. Las variables estudiadas se indican en color azul.

Las variables que se estudiaron fueron: *i*) la apertura de la boquilla del aerógrafo (AP), que puede ser mínima o cerrada (APC), intermedia (API) o máxima (APM); *ii*) la posición del gatillo (G) que regula la “toma de pintura”, que puede ser intermedia (GI) o máxima (GM); *iii*) la distancia de trabajo, 20 o 40 cm (véase *Tabla 2-1* y *Figura 2-4*).

Los experimentos para estudiar las variables se realizaron con láminas de acero sin modificar, pues permitían realizar un análisis visual preliminar de la calidad de la deposición de P25. Un resumen de los resultados obtenidos se muestra en la *Tabla 2-1*, dónde si no se muestra un valor de carga es porque el recubrimiento tenía problemas apreciables a simple vista. El código de colores empleado es: Rojo – Se formaban gotas grandes en el proceso provocando mala distribución de la carga; Amarillo – Carga insuficiente o deposición muy heterogénea; Verde – Buena carga y deposición homogénea. En la *Figura 2-5* se muestran imágenes de SEM de varias de las muestras de la *Tabla 2-1*.

Tabla 2-1 – Cargas de catalizador obtenidas por *spray coating* con diferentes parámetros del aerógrafo.

Distancia de trabajo	20 cm						40 cm		
Apertura de la Boquilla	APC		API		APM		APC	APM	
Posición del Gatillo	GI	GM	GI	GM	GI	GM	GI	GM	GM
Carga (mg)	5,1	10	6,5	-	1,4	5,9	-	2,1	-

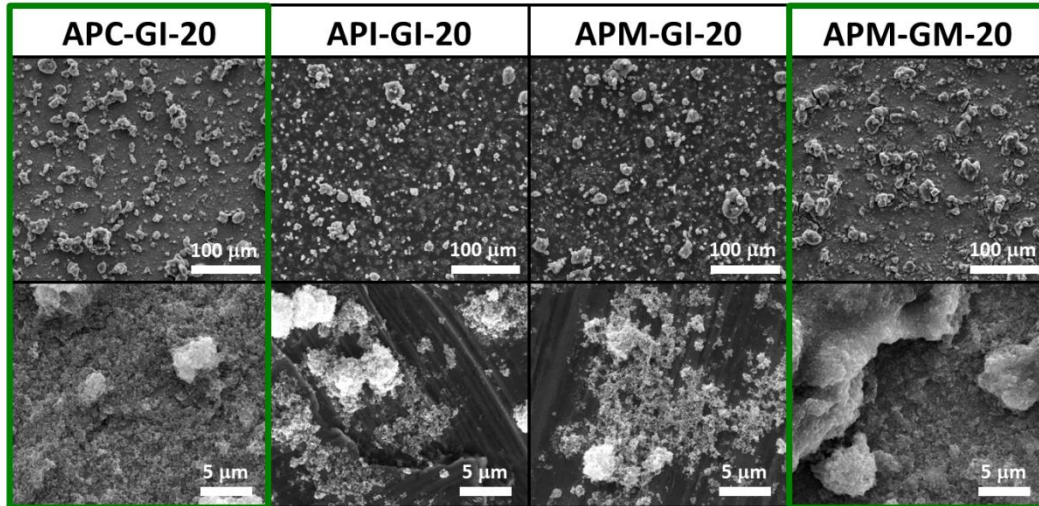


Figura 2-5 – Imágenes de SEM de las deposiciones de P25 sobre láminas de acero sin modificar, obtenidas por *spray coating* variando parámetros de trabajo. Código: Apertura de boquilla – Posición de gatillo – Distancia de trabajo.

En términos generales, la distancia de trabajo de 40 cm daba lugar a coberturas insuficientes, probablemente porque el aerosol no llegaba con suficiente velocidad a la superficie del sustrato, afectando a la etapa de transporte y reduciendo la eficiencia de recolección de gotas con catalizador. Trabajando a 20 cm, la apertura de boquilla intermedia (API) generaba gotas grandes. La apertura mínima daba lugar a una buena cobertura si no usábamos mucha toma de pintura (APC-GI-20), pero aumentando la toma (APC-GM-20) la carga incrementaba a costa de la calidad de la deposición por la formación de gotas grandes, al estar dirigido todo el aerosol hacia la superficie y estar aerosolizando la suspensión más rápido. Con apertura máxima el aerosol era dispersado sobre mayor área y la carga lograda era insuficiente salvo que utilizásemos la máxima toma de pintura (APM-GM-20). Los mejores resultados se obtuvieron, por tanto, para los parámetros **APC-GI-20** y **APM-GM-20**, consiguiendo una buena carga (5-6 mg) con cobertura completa de la lámina de acero de forma homogénea, aunque en ambos casos una parte de la masa de catalizador se encontraba formando agregados sobre la fina capa de TiO₂ formada. Se eligió finalmente **APM-GM-20** (distancia de trabajo de 20 cm, apertura de boquilla máxima y posición de gatillo máxima) como **procedimiento optimizado**.

Con este procedimiento se llevó a cabo la deposición sobre acero rugoso y membranas de PVDF (ver *Tabla 2-2*). Se obtuvieron cargas mucho menores que en el acero sin tratar tanto en el acero rugoso como en las membranas de PVDF. En las deposiciones observadas, la carga era escasa y estaba en forma de aglomerados en

casi su totalidad, dejando al descubierto la superficie del soporte (ver *Figura 2-6*). Una posible explicación para esta diferencia sería que al tratarse de superficies con una rugosidad alta, la formación de una capa continua se vea muy dificultada, formándose en su lugar gotas aisladas entre sí por las propias rugosidades del sustrato. La etapa de agregación de casquetes esféricos se vería afectada, favoreciéndose la formación de gotas más grandes y los ya mencionados efectos de migración. En el caso de las membranas de PVDF, debería tenerse en cuenta además la posible infiltración del solvente en la membrana impidiéndose la formación de la película.

Tabla 2-2 – Cargas de catalizador obtenidas para distintas superficies estudiadas por el método de *spray coating*, con los parámetros APM-GM-20.

Método de deposición	Carga de catalizador (mg)		
	Acero	Acero Rugoso	PVDF
Spray Coating	5.9 ± 0.3	1.8 ± 0.3	1.2 ± 0.1

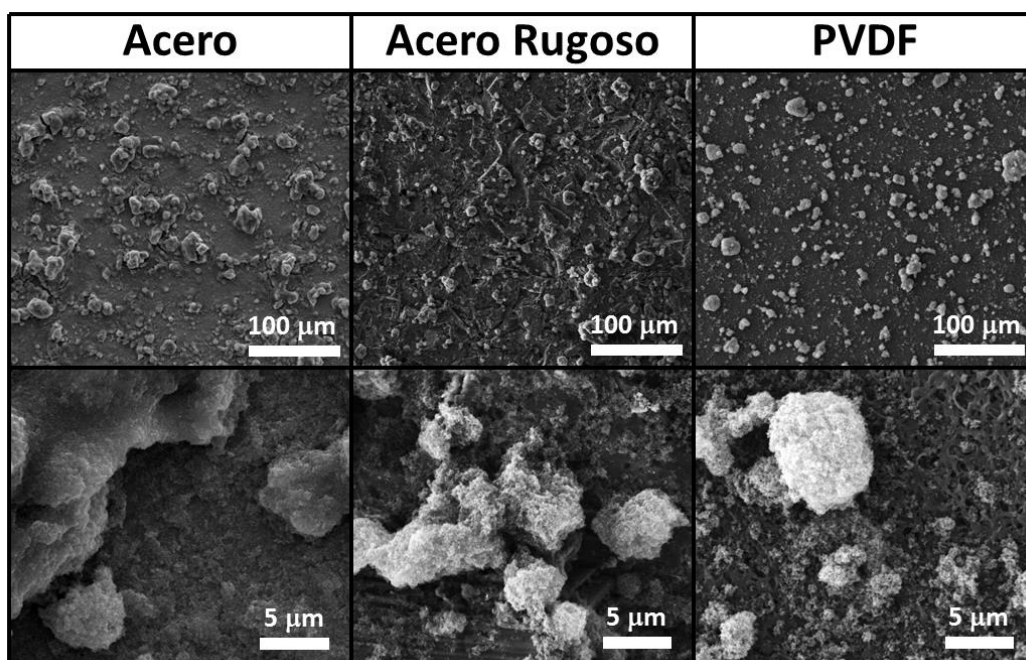


Figura 2-6 – Imágenes de SEM de las deposiciones de P25 obtenidas por *spray coating* con los parámetros APM-GM-20 en varias superficies.

La tendencia que observamos a obtener aglomerados no se limita a las superficies rugosas y ya se observaba en el acero sin tratar. Este fenómeno tendría sentido según la bibliografía^[113] pues si el flujo de material que llega a la superficie del sustrato se constituyera principalmente de partículas de aerosol parcialmente secas, en nuestro caso por la evaporación del etanol de las microgotas, la estructura de la “película” resultante favorecerá la presencia de agregados de las especies depositadas.

2.1.2.2. Recubrimiento por inmersión “Dip Coating”

El proceso de “*dip coating*”^[113,114] consiste en la inmersión del sustrato en una suspensión o disolución y su posterior retirada de la misma a velocidad controlada. Este proceso se puede dividir en tres etapas importantes^[113]: *i) Inmersión y tiempo de reposo; ii) Deposición y drenaje; iii) Evaporación del solvente.*

En la primera etapa el sustrato se sumerge en la suspensión con el sólido a velocidad constante, y se debe dejar reposar durante el tiempo suficiente para que haya una buena interacción entre sustrato y disolución, dando lugar al mojado completo del primero. Esta primera etapa no tiene más interés, siendo las dos siguientes las etapas críticas para obtener una buena capa de catalizador depositado.

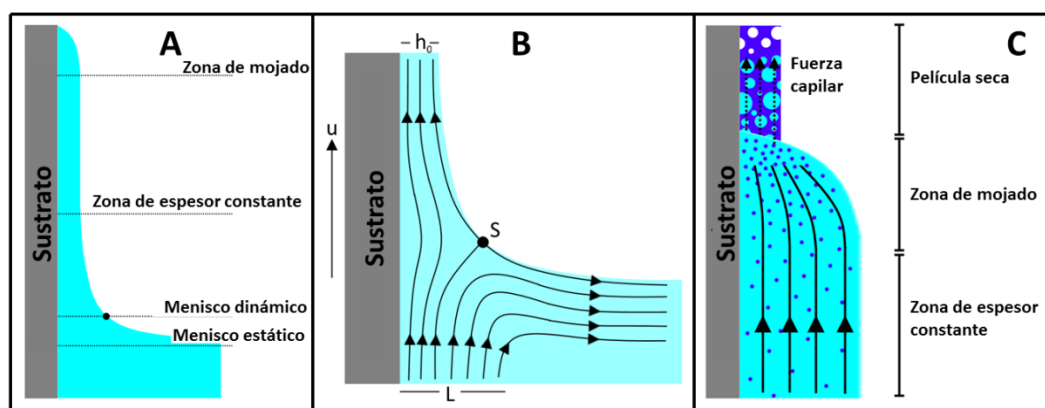


Figura 2-7 – A) Regiones durante la formación de la película líquida sobre el sustrato; B) Flujo de la disolución, determinado por el balance entre fuerzas de drenaje y fuerzas de arrastre; C) Dinámicas y regiones durante el proceso de secado. Imágenes adaptadas de Ossila.com^[115].

Nuestro principal interés reside en la etapa de **deposición y drenaje**, que sucede al retirar el sustrato de la disolución a velocidad constante formándose una fina película de líquido sobre el mismo, drenándose el exceso de líquido de la superficie. Mientras se produce la formación de la película delgada, podemos dividir esta en varias regiones^[113,115] detalladas en la *Figura 2-7 A*, de las cuales nos interesan especialmente la zona de espesor constante y el menisco dinámico, por los procesos que ocurren en ellas. Al retirarse el sustrato se ponen en conflicto dos tipos de fuerza, las **fuerzas de drenaje** y las **fuerzas de arrastre**^[113,115]. Las fuerzas de drenaje intentan devolver el líquido al seno de la disolución, mientras que las de arrastre trabajan para retener el fluido sobre el sustrato, como se esquematiza en la *Figura 2-7 B*. Estas fuerzas se encuentran en equilibrio en el **punto de estancamiento (s)**, en torno al cual se encuentra el menisco dinámico. El balance entre estas fuerzas determinará el espesor de la película de fluido cubriendo el sustrato en la zona de espesor constante. Según qué fuerzas dominen el comportamiento del recubrimiento, podemos encontrarnos tres regímenes distintos: **de flujo viscoso, de drenaje, o capilar**^[115]. El régimen de flujo viscoso ocurre a velocidades muy altas o en medios de gran viscosidad, dominando el proceso las fuerzas viscosas y la atracción gravitatoria. El régimen capilar ocurre a velocidades pequeñas, inferiores a 6 mm/min, y en él la velocidad a la que el líquido es

arrastrado sobre el sustrato es menor que la velocidad de evaporación, por lo que las dinámicas de secado son mucho más importantes para entender este régimen. Cuando ni la viscosidad de la disolución ni la velocidad de retirada son muy altas, las fuerzas viscosas se debilitan, y si la velocidad no es tan baja como para encontrarnos en flujo capilar, entonces el balance entre fuerzas de arrastre y de drenaje también depende del movimiento de la disolución provocado por la tensión superficial. Bajo estas condiciones se dice que el recubrimiento sucede en régimen de drenaje.

Si tenemos en cuenta que por encima del punto de estancamiento (“s” en la *Figura 2-7 B*) el líquido fluye hacia arriba, todo el material inorgánico que lo acompañe acabará incorporado en la película seca final^[113]. El proceso de secado o **evaporación del disolvente** suele dividirse en varias sub-etapas o regiones^[115]: a) el frente de secado; b) el periodo de velocidad constante; c) el periodo de velocidad en caída. El **frente de secado**, que implica los procesos más complejos, tiene lugar en la interfase entre la película líquida y el sustrato, en la **zona de mojado** (ver *Figura 2-7 C*). Debido a la mayor relación superficie-volumen, la evaporación ocurre más rápidamente formándose una película fina con mayor concentración que atrae disolución colindante debido a efectos de tensión superficial. Una vez la película está seca, si nos encontramos en régimen capilar, esta ejercerá una fuerza capilar sobre la disolución. El **periodo de velocidad constante** ocurre en la **zona de espesor constante** (ver *Figura 2-7 C*), durante y tras el proceso de recubrimiento, ocurriendo la evaporación del disolvente en la superficie de la película húmeda y uniformemente a lo largo de esta, salvo en los límites del sustrato donde ocurre el frente de secado. Tras un tiempo, casi todo el disolvente se habrá eliminado de la película húmeda y quedará una película tipo gel, y es cuando tiene lugar el **periodo de velocidad en caída**. En este periodo, el poco disolvente que queda estará atrapado en el “gel” y su evaporación vendrá determinada por su difusión hacia la superficie.

Para velocidades suficientemente altas, la velocidad a la que se retira el frente de secado es significativamente menor que la velocidad de formación de la zona de espesor constante, por lo que las dinámicas de formación de la película seca se ven dominadas por el periodo de velocidad constante, con la evaporación del disolvente ocurriendo en toda la superficie de la película húmeda uniformemente, por lo que **el espesor final de sólido depende directamente del espesor de la película húmeda inicial**^[115]. Este espesor de la película húmeda se puede calcular, y depende del régimen que regule la etapa de deposición y drenaje. En nuestros experimentos, al trabajar con velocidades de 100 mm/min y en medios poco viscosos, **nos encontraremos trabajando en régimen de drenaje**, y hay que considerar los efectos de la tensión superficial. Una **relación entre el espesor de la película húmeda y la velocidad de extracción nos viene dada por la ecuación de Landau-Levich**^[113,115] (*Ecuación 2-1*), donde μ es la viscosidad, U_0 es la velocidad de extracción, γ_{LV} es la tensión superficial, la fuerza de drenaje viene dada por la densidad de la solución, ρ , y

la constante gravitatoria, g , siendo c una constante de curvatura del menisco dinámico que suele tener valores en torno a 0.8 para todos los líquidos Newtonianos. De acuerdo con esta ecuación, aumentar la velocidad de extracción nos proporcionará mayor espesor de la película húmeda.

$$h_0 = c \frac{(\mu U_0)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}}$$

Ecuación 2-1 – Ecuación de Landau-Levich

Para la deposición por inmersión se prepararon suspensiones acuosas de P25, que se sometieron a sonicación durante 10 minutos. El proceso se llevó a cabo con un **KSV NIMA Dip Coater Single Vessel Small** de *Biolin Scientific*. La velocidad de inmersión se mantuvo fija en un valor de 100 mm/min, y el tiempo que permanecía sumergido el sustrato fue de 1 min. Los parámetros que se investigaron fueron: *i*) la velocidad de extracción (60 y 100 mm/min); *ii*) la concentración de catalizador en la suspensión (2% y 4% en peso). Tras la extracción de cada sustrato de la disolución, se dejó secar durante al menos 5 minutos.

Se comenzó comprobando el efecto de la velocidad de retirada del sustrato en un procedimiento de inmersión simple con suspensiones del 4% en peso. Los resultados obtenidos para las membranas de PVDF se muestran en la *Tabla 2-3* y se pudo comprobar que una mayor velocidad de extracción resultaba en una mayor carga, lo cual concuerda con la ecuación de Landau-Levich. Dado que **100 mm/min** es la velocidad máxima a la que puede operar nuestro equipo, **fijamos ese parámetro** para el resto de experimentos.

Tabla 2-3 – Efecto de la velocidad de extracción en el recubrimiento por inmersión de membranas de PVDF con una suspensión del 4% en peso de P25.

Procedimiento	N° de Inmersiones	Carga (mg)	
		$v_{ext} = 60$ mm/min	$v_{ext} = 100$ mm/min
Inmersión simple	1	2.6 ± 0.1	3.2 ± 0.1
	2	4.6 ± 0.6	5.4 ± 0.2

A continuación, se realizaron inmersiones sucesivas para estudiar la evolución del crecimiento de la capa utilizando una suspensión menos concentrada (2% en peso). Los valores de carga y espesor de capa obtenidos (ver *Figura 2-8*) son lógicos, pues era de esperar que con una disolución de menor concentración la carga obtenida fuera menor para el mismo número de etapas de inmersión. En la *Figura 2-9* se muestran imágenes de SEM de algunos de estos recubrimientos. Para un valor de carga de en torno a 5 mg (4%-2 frente a 2%-3), no parece haber diferencias grandes en la homogeneidad del recubrimiento. Para valores de carga menores (~3 mg, 4%-1 frente a 2%-2) sí que se observa la presencia de calvas más grandes en la deposición realizada con 2% en peso de P25, como se muestra en las imágenes de electrones retrodispersados. Además, como podemos ver en la *Figura 2-8*, la variabilidad en la

carga final obtenida aumenta con el número de etapas realizadas, por lo que utilizar disoluciones concentradas para hacer menor número de etapas es beneficioso no sólo por economía temporal, sino también en términos de reproducibilidad del método. Por estos motivos **se eligió la suspensión del 4% en peso** para el procedimiento optimizado.

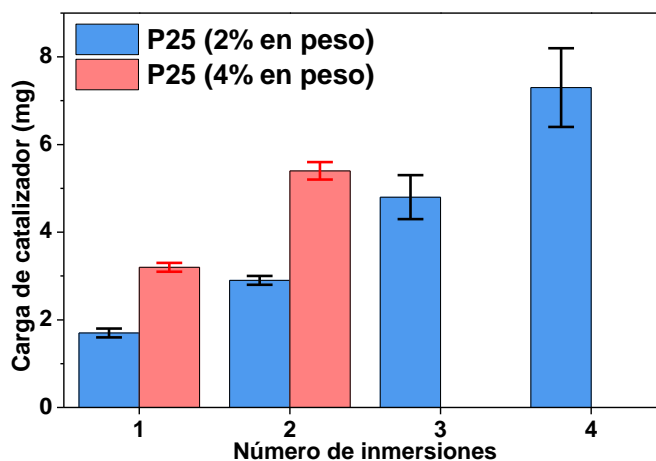


Figura 2-8 – Influencia del número de inmersiones y la concentración de la suspensión en la carga de P25 obtenida en el recubrimiento por inmersión de membranas de PVDF con una $v_{ext} = 100$ mm/min.

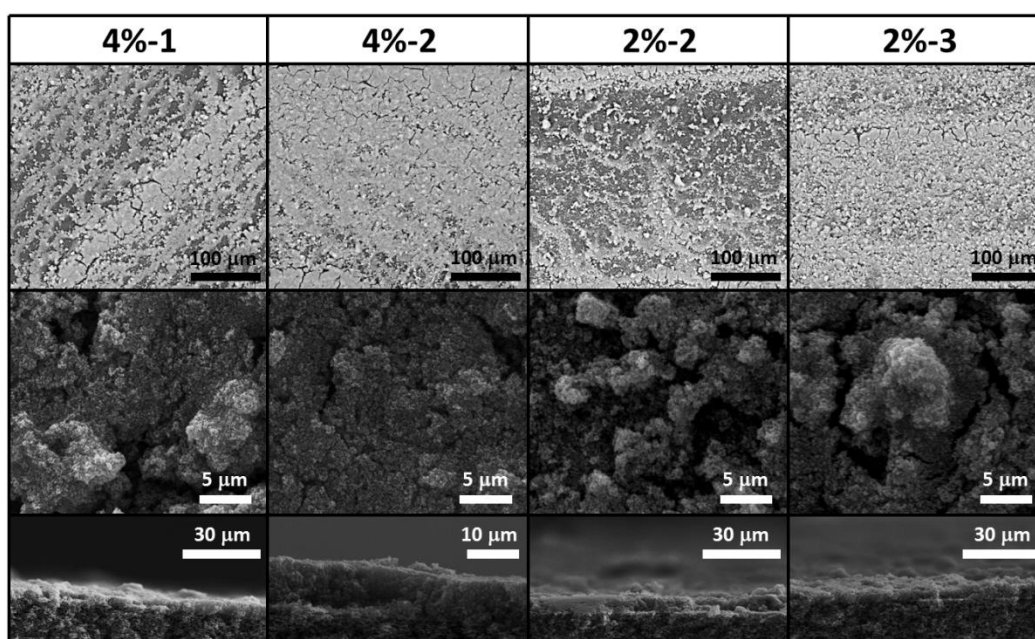


Figura 2-9 – Imágenes de SEM de las deposiciones de P25 sobre membranas de PVDF obtenidas con distinto número de inmersiones y concentración de sólido en la suspensión. Código: % en peso de P25 en la suspensión - número de inmersiones. Se incluye vista transversal de las tortas de catalizador. 1ª fila: imágenes de electrones retrodispersados, 2ª y 3ª fila: electrones secundarios.

De acuerdo a los experimentos previamente discutidos, se estableció un **procedimiento optimizado** de trabajo consistente en **Inmersión simple**, con $v_{ext} = 100$ mm/min, suspensión acuosa con **4% en peso** de catalizador y **nº de inmersiones variable** en función de la masa deseada.

2.1.2.3. Recubrimiento por rotación “Spin Coating”

El proceso conocido como *spin coating* consiste en cubrir con una disolución del material deseado un sustrato mientras este rota y por acción combinada de la fuerza centrípeta y la tensión superficial de la disolución, el líquido se extiende formando una película homogénea, y tras evaporarse deja el material formando un recubrimiento homogéneo. Este proceso consta de tres etapas^[113,116,117]: *i) adición de la solución o suspensión*, donde se añade una cantidad suficiente de líquido con el material a depositar como para que cubra la totalidad del sustrato, normalmente con el “*spin coater*” funcionando a baja velocidad para ayudar a la distribución y mojado de la superficie; *ii) reducción de la película dominada por el flujo de fluido*, donde, por efecto de la fuerza centrípeta, al aumentar la velocidad de rotación, la capa de líquido se va haciendo más fina y uniforme. El espesor final y la homogeneidad de la cobertura dependen tanto de la velocidad alcanzada como de la rampa de aceleración utilizada para conseguirla; *iii) evaporación del solvente y asentamiento del recubrimiento*, etapa final en la cual manteniendo esa velocidad la combinación de flujo de líquido y la evaporación del disolvente dejan sólo una fina capa del material de recubrimiento. En función del disolvente utilizado y su volatilidad, la segunda y tercera etapas pueden ocurrir por separado, pero en la mayoría de situaciones estas etapas ocurren simultáneamente.

La física básica del flujo de fluidos sobre un sustrato rotatorio fue descrita en detalle por Emslie, Bonner y Peck^[116], que desarrollaron una ecuación diferencial representando la velocidad a la que disminuye la película, que depende de las propiedades del fluido y de la velocidad de giro (primer término de la *Ecuación 2-2*). Esta ecuación fue mejorada por Meyerhofer^[118], que introdujo la contribución de la evaporación del disolvente (segundo término de la *Ecuación 2-2*). Dado que ambas contribuciones ocurren simultáneamente aunque tengan importancia variable con el tiempo, la velocidad a la que disminuye la película de fluido sigue la fórmula que se muestra a continuación^[113]:

$$\frac{dh}{dt} = -2 \frac{\rho \omega^2}{3\eta} h^3 - C\sqrt{\omega}$$

Ecuación 2-2 – Fórmula de la velocidad de adelgazamiento.

En dicha fórmula h representa el espesor del fluido, ρ es la densidad del fluido, η es la viscosidad del fluido, ω es la velocidad angular y C es una constante de proporcionalidad. El término $(\rho\omega^2/3\eta)$ también se define como K o constante de flujo, y el término $(C\sqrt{\omega})$ como e o constante de evaporación. La contribución de la evaporación no depende del espesor de la película sino de la difusión del vapor a través de la capa límite aerodinámica sobre la superficie del sustrato, y esta capa límite cambia de espesor con la velocidad de giro. Cuando el primer término de la *Ecuación 2-2* domina el proceso, estará en vigor la etapa 2 antes descrita. Al depender del espesor al cubo, este término se hace pequeño rápidamente, y cuando el segundo

término domine estará en vigor la etapa 3. Como acabamos de ver, ambas etapas ocurren durante todo el proceso, pero sus contribuciones relativas van cambiando^[113]. Meyerhofer se basó en estos hechos para proporcionar una fórmula que permite estimar el espesor final del recubrimiento^[113,118] basándose en las características de la disolución (ver *Ecuación 2-3*), donde e y K son las constantes de evaporación y flujo, antes definidas, y x es el contenido volumétrico de sólidos en la disolución.

$$h_f = x \left(\frac{e}{2(1-x)K} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Ecuación 2-3 – Fórmula para la estimación del espesor final de recubrimiento obtenido por spin coating.

En resumen, si utilizamos el mismo disolvente en todo momento, las únicas **variables a estudiar** que afectarán al espesor de nuestro recubrimiento serán la **velocidad de giro** y el **contenido de catalizador en la suspensión**.

Para la deposición por centrifugación se prepararon suspensiones de P25 del 2% en peso en EtOH, que se sometieron a sonicación durante 10 minutos. Las superficies a depositar se introdujeron en un **Spin Coater modelo WS-400BZ-6NPP/LITE** de *Laurell Technologies*. Para realizar la deposición, se tomó 1 mL de suspensión y se añadió sobre la superficie ya en rotación (esto es especialmente importante para las membranas de PVDF porque al ser porosas, el líquido se infiltra y no se distribuye si lo adicionamos antes de poner en marcha el rotor), constituyendo esto una “etapa”. Se repitió el proceso tantas veces como fue necesario hasta lograr una carga de catalizador adecuada. Un diagrama del proceso se muestra en la *Figura 2-10*.

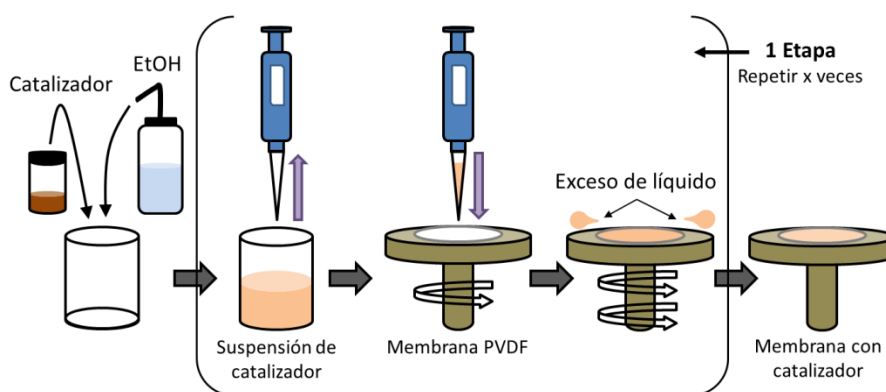


Figura 2-10 – Diagrama del proceso de deposición por spin coating.

Se comenzó realizando un cribado de velocidades (200 a 500 rpm) y comprobando las distribuciones obtenidas. A velocidades muy bajas la suspensión se evaporaba o infiltraba en la membrana impidiendo una buena distribución. A velocidades de 500 rpm o mayores se formaban estelas dejando zonas sin cobertura. El valor más prometedor fue el de 400 rpm, y tras 2 o 3 etapas consecutivas de 1 min se lograba un recubrimiento homogéneo. Se incluyó en el método un segundo paso a mayor velocidad para facilitar el secado del líquido una vez distribuido, investigándose velocidades entre 1000 y 2000 rpm y tiempos entre 20 y 60 s. 20 segundos a 2000 rpm resultó ser la configuración óptima para el secado de la membrana. Se estableció así

como **procedimiento optimizado** el siguiente programa de velocidades: **Paso 1 - 400 rpm, 1 min; Paso 2 - 2000 rpm, 20 s.**

Se realizaron deposiciones con distinto número de etapas, cuyos resultados se muestran en la *Tabla 2-4*, sin observarse una menor ganancia de masa al aumentar el número de etapas. Mediante este procedimiento somos capaces de alcanzar cargas bastante mayores (~20 mg) que con los métodos anteriores. El recubrimiento de la membrana es homogéneo, sin aglomeraciones, como puede verse en la *Figura 2-11*. Para la muestra con mayor carga (SP15) se observa la aparición de grietas en la superficie, probablemente generadas durante el secado de la membrana. Aunque las imágenes de sección transversal mostradas son de una zona muy limitada, en la *Tabla 2-4* se presenta un valor promedio del espesor, resultado de la medida de al menos 8 imágenes. La desviación en la medida es elevada debido a la dificultad para realizar el corte de la membrana.

Tabla 2-4 – Resultados del recubrimiento por rotación de membranas de PVDF siguiendo el procedimiento optimizado, con distinto número de etapas de deposición.

Procedimiento	Nº de etapas	Carga (mg)	Espesor de la deposición (μm)
Spin Coating	5	6.1 ± 0.8	3.7 ± 1.5
	10	10.1 ± 2.2	-
	15	18.3 ± 1.4	9.3 ± 2.3

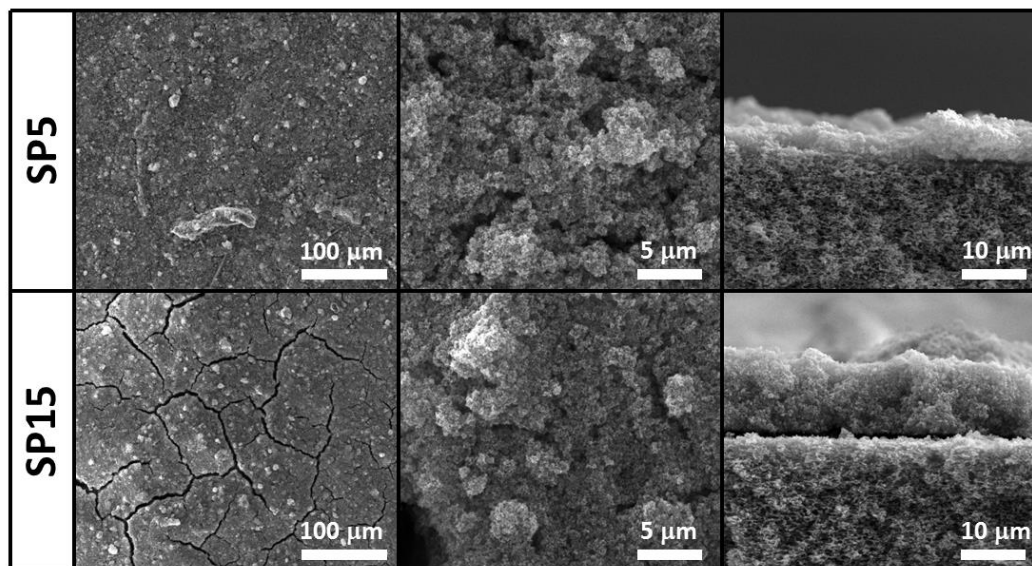


Figura 2-11 – Imágenes de SEM de las deposiciones de P25 sobre membranas de PVDF obtenidas por *spin coating* con distinto número de etapas (SP5: 5 etapas; SP15: 15 etapas). Se incluye vista transversal de las tortas de catalizador.

El método de **deposición por *spin coating*** para la preparación de superficies con catalizador, es un **método robusto y reproducible**, aunque difícil de escalar, que permite obtener **deposiciones muy homogéneas** independientemente de la carga de catalizador, y que permite alcanzar altas cargas sin disminución de su efectividad.

2.1.2.4. Deposición por filtración

Un método sencillo para obtener una capa de catalizador sobre membranas porosas es la **filtración**. De acuerdo a la literatura^[119] los mecanismos en que las nanopartículas interaccionan con membranas porosas pueden clasificarse en cuatro categorías esquematizadas en la *Figura 2-12*: *a)* las NPs son más grandes que el poro y ocurre una exclusión por tamaño; *b)* las NPs son más pequeñas que los poros y atraviesan la membrana; *c)* las NPs son más pequeñas que los poros pero las interacciones de adsorción provocan un bloqueo; *d)* las NPs son más pequeñas que los poros, pero estos son tan grandes que aun habiendo adsorción las NPs atraviesan la membrana.

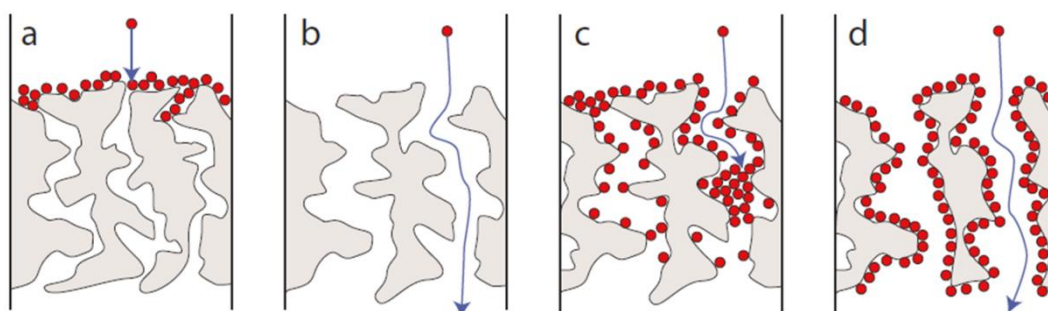


Figura 2-12 – Categorías ideales de interacción de nanopartículas con membranas porosas^[119].

El tamaño de NP de nuestro catalizador de referencia TiO_2 P25 (20-30 nm) y el tamaño de poro de la membrana de PVDF (0.1 μm) parece indicar que ocurrirá el supuesto (*b*). Sin embargo, la formación de aglomerados de las partículas del catalizador es habitual, como muestran las medidas de DLS de la *Figura 2-13*, y su tamaño es muy superior al tamaño de poro de la membrana por lo que son retenidos sobre la misma como en el supuesto (*a*). Aún en el caso de que no se formasen aglomerados, Ladner et al.^[119,120] sugieren que la afinidad de adsorción causada por la interacción electrostática de las nanopartículas de TiO_2 (potencial Z de 29.4 ± 4.2 mV en EtOH para P25) con la superficie de la membrana (potencial Z de -17 mV para el PVDF^[119]) sería suficiente para bloquear los poros de la misma como en el supuesto (*c*). Además, en este proceso de filtración una vez se han bloqueado los poros de la membrana y ha comenzado a formarse la torta de catalizador, esta actúa a su vez como una segunda membrana, pasando a ser la propia torta la que determina el tamaño de las partículas retenidas independientemente de la estructura porosa de la membrana original^[121].

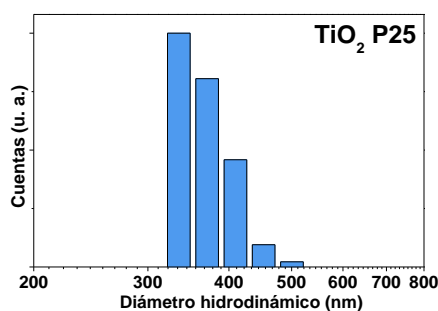


Figura 2-13 – Medidas de DLS de TiO_2 P25 en suspensión de etanol.

El procedimiento para la deposición por filtración fue el siguiente: se preparó una suspensión con 15 mL de EtOH y una masa de catalizador ligeramente superior a la que se quería cargar en la membrana de PVDF (~1-2 mg de exceso, si queríamos depositar al menos 10 mg, usábamos 12 mg) y se sonicó en un baño de ultrasonidos durante 10 min antes de la deposición. La membrana se colocó en un **sistema de filtración Sterifil** de *Millipore*, que se conectó a vacío. La membrana se humedeció primero con etanol para generar succión con el vacío y posteriormente se añadió la suspensión. Cuando se hubo filtrado todo el disolvente, la membrana se retiró del sistema de filtración y se colocó sobre papel de laboratorio, dejando secar en campana de extracción unos 5-10 minutos. En ningún caso se observó catalizador en el filtrado. Los resultados de espesor y carga se muestran en la *Tabla 2-5* y las imágenes de SEM en la *Figura 2-14*.

Tabla 2-5 – Resultados de la deposición de P25 en membranas de PVDF por filtración.

Procedimiento	mg de catalizador en la suspensión	Carga (mg)	Espesor de la deposición (μm)
Filtración	10	9.9 ± 0.8	7.9 ± 0.8
	12	10.9 ± 0.7	-
	15	14.4 ± 0.3	16.3 ± 1.7

Los espesores obtenidos por filtración son bastante mayores que los obtenidos por *spin coating*, lo cual puede deberse varios factores. Uno de ellos es la presencia de amplias grietas en la capa de catalizador, como puede observarse en la *Figura 2-14*, pues la misma masa ocupando menor superficie (por el espacio vacío de las grietas) implicaría mayor espesor de capa. Otro factor es que en el proceso de *spin coating*, el catalizador está sometido a fuerzas que lo empaquetan densamente, mientras que en la filtración estas fuerzas son mucho más débiles y el empaquetamiento será, por tanto, menos denso.

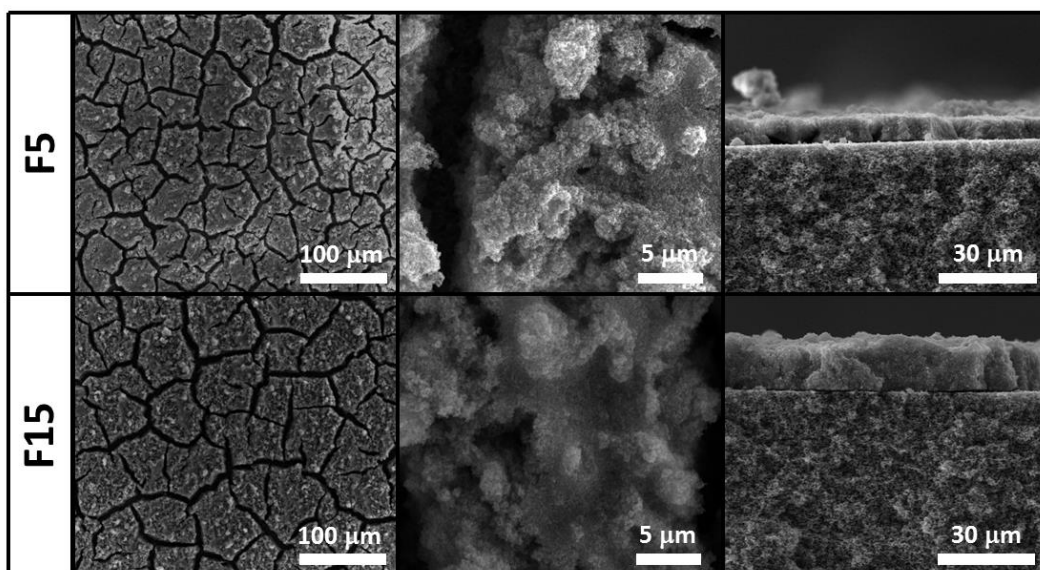


Figura 2-14 – Imágenes de SEM de las deposiciones de P25 sobre membranas de PVDF obtenidas por filtración con distinta masa de catalizador en la suspensión (F5: 5 mg; F15: 15 mg). Se incluye vista transversal de las tortas de catalizador.

La presencia de grietas en la torta de catalizador no es extraña, sino que es habitual en la filtración de TiO₂ nanoparticulado utilizando membranas poliméricas^[122]. Se deben a que conforme la película depositada se va secando, se reduce su volumen, pero al estar adherida al sustrato no puede encogerse en esa dirección por lo que la reducción de volumen se logra mediante una reducción del espesor. Cuando la película finalmente se ha secado y no puede aliviar las tensiones mediante el flujo de los componentes líquidos, estas se pueden liberar mediante la formación de grietas en la deposición. Dichas grietas sólo se producen si el espesor de la película es mayor que un determinado espesor crítico, que dependerá del material y del empaquetado de la torta^[113]. Además, conforme aumenta el espesor de la película, también aumenta el espaciado de las grietas, comportamiento atribuido a un mecanismo de delaminación parcial que acompaña a la propagación de las grietas. En el caso concreto de películas particuladas, se ha observado que el espesor máximo sin aparición de grietas que puede obtenerse decrece linealmente con la reducción del tamaño de partícula^[113].

2.1.3. Conclusiones del estudio de deposición en superficies

Las principales conclusiones que se derivan del estudio de deposición en diferentes superficies con las cuatro técnicas estudiadas son:

- Para las láminas de acero se consiguieron cargas muy bajas de catalizador con todos los métodos a excepción del *spray coating*, como se muestra en la *Tabla 2-6*. Aumentar la rugosidad mediante *sand-blasting* no logró mejorar las cargas obtenidas por los otros métodos y limitó la efectividad del *spray coating*, por lo que la rugosidad añadida no supuso ningún beneficio para la deposición.

Tabla 2-6 – Tabla resumen de cargas de catalizador obtenidas para las superficies estudiadas con los distintos métodos de deposición, con los respectivos procedimientos optimizados.

Método de deposición (n° etapas)	Carga de catalizador (mg)		
	Acero	Acero rugoso	PVDF
Spray Coating (x1)	5.9 ± 0.3	1.8 ± 0.3	1.2 ± 0.1
Dip Coating (x4)	0.1 ± 0.1	0.1 ± 0.1	7.3 ± 0.9
Spin Coating (x5)	0.8 ± 0.5	1.6 ± 0.5	6.1 ± 0.8
Filtración (x1)	-	-	*Variable ± 0.8

- Las membranas poliméricas son un soporte mucho más versátil para los catalizadores tanto por su flexibilidad como por la posibilidad de realizar experimentos tanto en flujo paralelo como en flujo a través, dada su porosidad. Como se muestra en la *Tabla 2-6*, también es más sencillo obtener buena carga de catalizador con varios de los métodos estudiados, y la porosidad permite utilizar el método de filtración. Por todo esto, **el soporte elegido para depositar nuestros sólidos fotocatalíticos fueron las membranas de PVDF.**

Capítulo 2: Metodología Experimental

- El método de *spray coating* es adecuado para la deposición sobre superficies lisas, pero no sobre superficies rugosas o porosas pues la carga lograda es escasa y poco uniforme. Sin embargo, de los métodos estudiados este sería el más fácilmente escalable para uso industrial o comercial.
- Los métodos de deposición por *spin coating* y por filtración son los procedimientos que dieron mejor resultado en la deposición sobre PVDF. Con ambos se logró una buena carga de catalizador depositado de forma homogénea. La carga de catalizador pudo ser regulada variando la cantidad de catalizador en suspensión, en el caso de filtración, o aumentando el número de etapas de *spin coating*.
- El método de *spin coating*, sin embargo, tiene dos desventajas importantes frente a la filtración:
 - 1) Para lograr deposiciones con una carga determinada por *spin coating* necesitamos al menos 10 veces esa cantidad de catalizador, siendo el rendimiento del proceso menor al 5%. La mayor parte del catalizador se pierde en la operación, pues recuperarlo del equipo no es viable. El método de filtración, en cambio, tiene pérdidas mínimas y podemos variar la carga de la membrana con facilidad simplemente cambiando la cantidad de catalizador en la suspensión filtrada.
 - 2) Para lograr una carga determinada por *spin coating* es necesario realizar múltiples etapas de deposición, mientras que mediante filtración sólo es necesaria una etapa, independientemente de la carga de catalizador deseada, resultando en un ahorro importante de tiempo.

Por todo lo anterior, el **soporte elegido** para depositar nuestros sólidos fotocatalíticos fueron las **membranas de PVDF**. Respecto al método, por su sencillez y el excelente aprovechamiento de catalizador y tiempo, escogimos el **método de filtración** para realizar las deposiciones en membranas de PVDF para los experimentos de fotocatalisis llevados a cabo en esta investigación.

2.2. Sistema experimental para ensayos fotocatalíticos

2.2.1. Diseño y simulación del flujo de gases en la celda

Para el diseño de la celda se utilizó el software *Inventor Professional 2014*, una suite de CAD 3D (*Computer-aided design*), de la empresa *Autodesk*.

La celda consta de dos piezas, la base y la cubierta, cada una con una cavidad de 6 mm de profundidad y 40 mm de diámetro. Cada pieza cuenta también con una hendidura para alojar una junta tórica. La membrana porosa con el catalizador soportado se debe colocar entre las dos piezas, de forma que separa las cavidades y queda sujeta por las juntas tóricas que sellan el volumen interno de la celda. La cubierta de la celda tiene otra cavidad en la cara externa destinada a acomodar la ventana de vidrio por la que se ilumina la membrana. La celda permite trabajar en dos modalidades de flujo de gas, f. Para ello, en la cubierta hay cinco orificios dispuestos en abanico alrededor de una de sus esquinas y un sexto en la contraria. El orificio central del abanico es para introducir un termopar y los otros cuatro para entrada de gases, siendo el orificio opuesto para la salida de gas en **experimentos con flujo de gas paralelo a la superficie del catalizador**. La base de la celda tiene un único orificio, destinado a la salida de gases para **experimentos con flujo de gas a través del catalizador**. Los diseños de las piezas de la celda se muestran en la *Figura 2-15*. Se incluyen planos detallados de la celda en el *Anexo 3*.

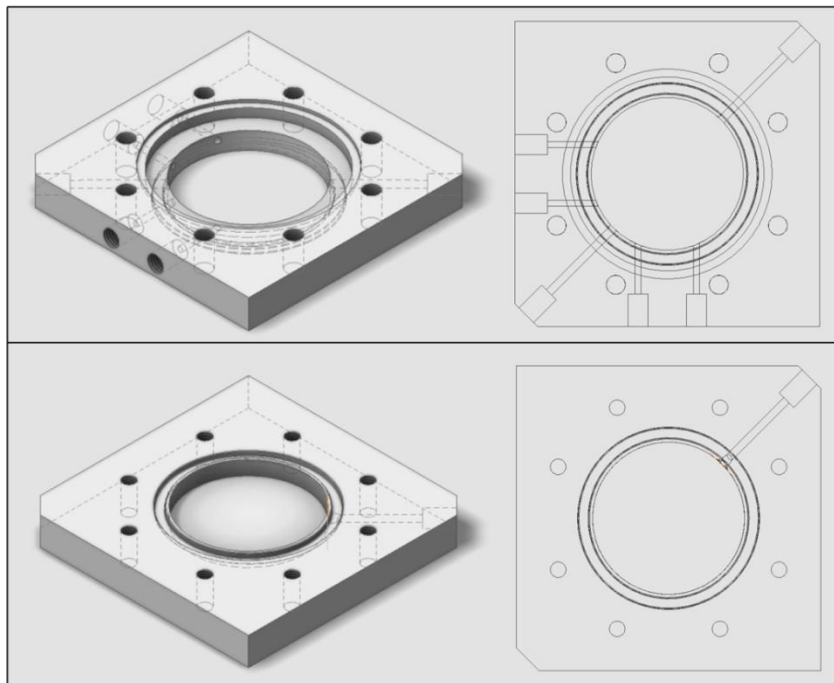


Figura 2-15 – Diseño de las piezas de la celda para superficies fotocatalíticas: cubierta (imagen superior) y base (imagen inferior).

Para simular los flujos de gas dentro de la celda se utilizaron varios programas: **Workbench 14.5** (para geometría y mallado), **Fluent 14.5** (para la simulación) y **CFD-Post 14.5** (para análisis de la simulación), todos ellos de **ANSYS Inc.**

Se realizó un ensamblaje de las dos piezas de la celda y se generó un cuerpo que se correspondía con el volumen interno de la celda a simular (ver *Figura 2-16*). Este nuevo sólido se dividió en dos en el plano entre las dos piezas donde se encontraría la membrana. Se utilizó esa división para poder aplicar un “salto poroso” en las simulaciones.

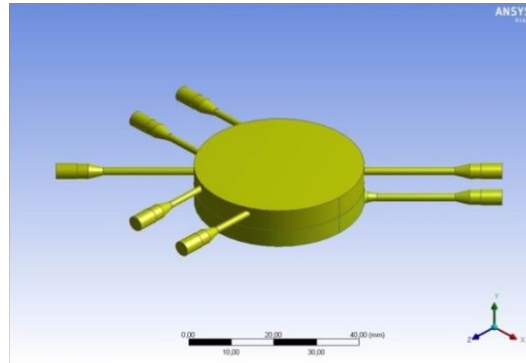


Figura 2-16 – “Sólido” correspondiente al volumen interno de la celda.

Para llevar a cabo la simulación en Fluent, se debieron especificar algunos parámetros. La superficie generada al dividir el sólido en dos, en la posición que ocuparía la membrana, se asignó como **Salto Poroso**. En esencia, es una simplificación 1D del modelo de medios porosos disponible en Fluent. Se utiliza para modelar de forma sencilla las pérdidas de carga a través de membranas finas (como es nuestro caso) siempre que se conozcan ciertos datos. En los términos de esta aproximación, el medio poroso tiene un espesor finito sobre el cual el cambio de presión se define como una combinación de la Ley de Darcy con un término de pérdida de inercia adicional (*Ecuación 2-4*), en la cual μ es la viscosidad dinámica del fluido ($1.86 \cdot 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ para el aire), α la permeabilidad del medio poroso, C_2 el coeficiente de salto de presión, ρ la densidad del fluido ($1.2041 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ para el aire a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm), v la velocidad normal a la superficie porosa y Δm el espesor del medio ($110 \text{ } \mu\text{m}$ para las membranas de PVDF).

$$\Delta P = - \left(\frac{\mu}{\alpha} v + C_2 \frac{1}{2} \rho v^2 \right) \Delta m$$

Ecuación 2-4 – Ley de Darcy-Weissbach

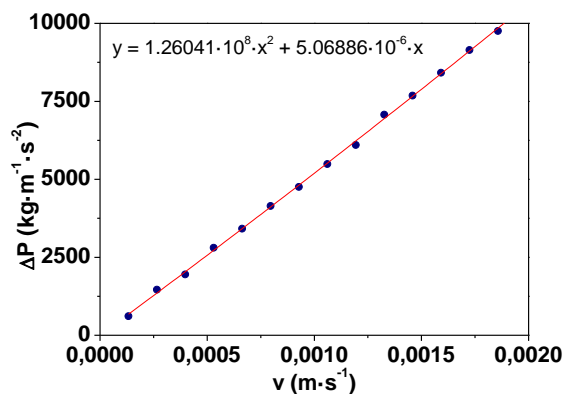


Figura 2-17 – Ajuste polinómico de los datos de velocidad de gas frente a pérdida de carga para nuestra celda cargada con una membrana de PVDF.

Los valores de α y C_2 se obtuvieron experimentalmente de la *Ecuación 2-4* midiendo la pérdida de carga a través de la membrana para distintos caudales de alimentación. Representando ΔP frente a v y ajustando los datos a un polinomio de segundo grado (ver *Figura 2-17*), se obtuvieron los valores $\alpha = 4.04 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$ y $C_2 = 1.90 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$, siendo ese valor de permeabilidad próximo a lo esperado para tamaños de poro tan pequeños^[123].

Para las entradas de gas a la celda se utilizaron dos valores distintos de flujo másico, $1 \cdot 10^{-7}$ y $5 \cdot 10^{-7} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ (para cada una de las cuatro entradas), correspondientes a experimentos con un caudal volumétrico de 20 y 100 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ respectivamente. La salida operativa según el modo de flujo se asignó como “*Outflow*” con una ponderación de flujo de 1 (entradas = salida).

Una vez definidos los parámetros de la simulación se probaron varios métodos de mallado con este sólido, eligiéndose el **método Patch Conforming Tetrahedrons**, método de mallado con tetraedros que respeta todas las caras, ejes y vértices del sólido, por no producir errores al reducir tamaños de celdilla y resultar en menores tiempos de cálculo.

Un factor importante del mallado es el **tamaño de celdilla**. Cuanto más pequeñas sean estas, más verosímil será la simulación. En la *Figura 2-18* puede observarse el efecto que tiene reducir el tamaño de celdilla en las líneas de flujo obtenidas tras el análisis con Fluent. Celdillas grandes dan lugar a líneas de flujo erráticas, mientras que celdillas pequeñas nos permiten obtener recorridos más suavizados.

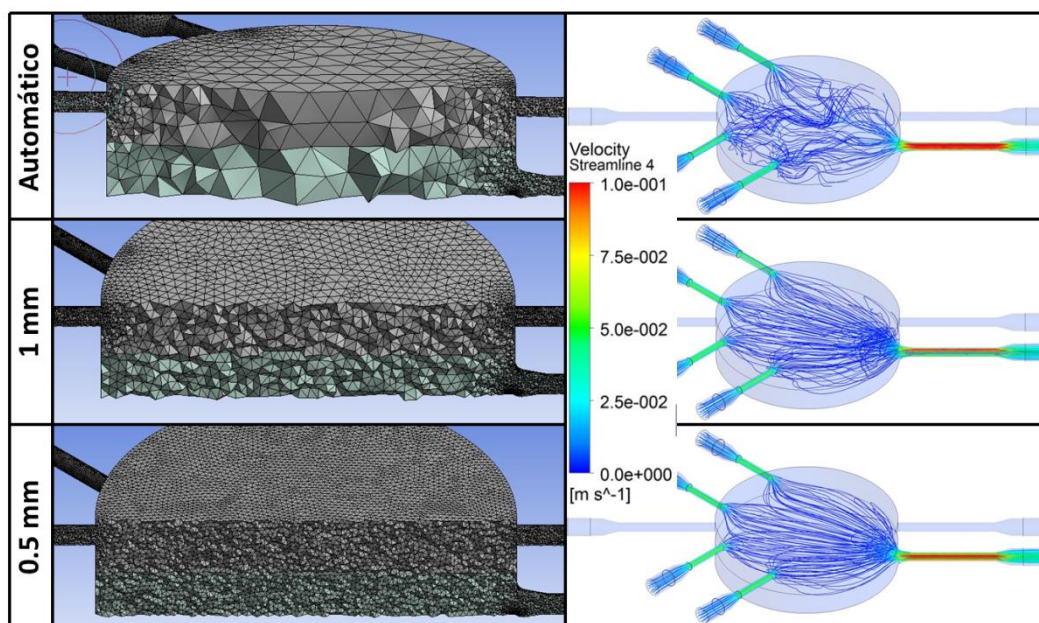


Figura 2-18 – Mallado tetragonal usando distintos tamaños de celdilla. Se muestra una sección vertical de la celda (izquierda) y las líneas de flujo del gas en modo flujo a través con $Q=20\text{mL}/\text{min}$ (derecha).

Otro parámetro útil para obtener simulaciones más realistas es la “*inflación*”, consistente en reducir el grosor de las celdas próximas a las paredes del sólido, permitiendo simular mejor las interacciones de las “*partículas*” con dichas paredes.

Mostramos imágenes del mallado con inflación y sus líneas de flujo en la *Figura 2-19*, donde podemos ver que si aplicamos inflación a todas las paredes de la celda se producen turbulencias en las líneas de flujo, que están provocadas por errores de mallado debidos a la geometría compleja en las entradas de la celda. Para evitar dichos errores se limitó la inflación a la pared de la membrana, que es la zona de mayor interés. Comparando las líneas de flujo para las celdillas sin inflación (*Figura 2-18*) y con inflación en la membrana (*Figura 2-19*) se observan pocas diferencias.

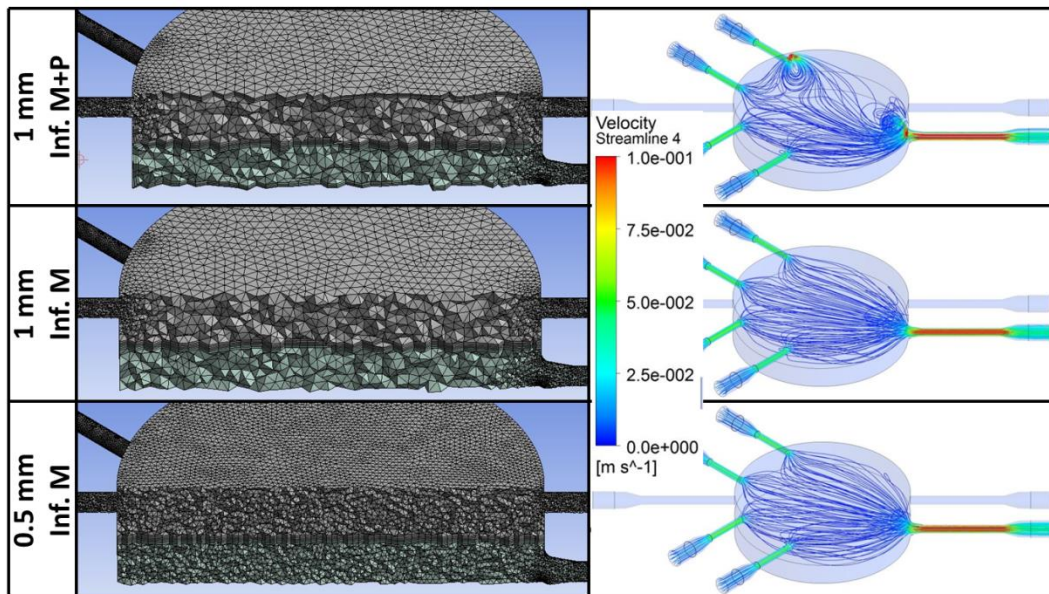


Figura 2-19 – Mallados con distintos tamaños de celdilla e inflación (M+P: Inflación en las paredes y membrana; M: Inflación en la membrana). Se muestra una sección vertical de la celda (izquierda) y las líneas de flujo del gas en modo flujo a través con $Q=20\text{mL}/\text{min}$ (derecha).

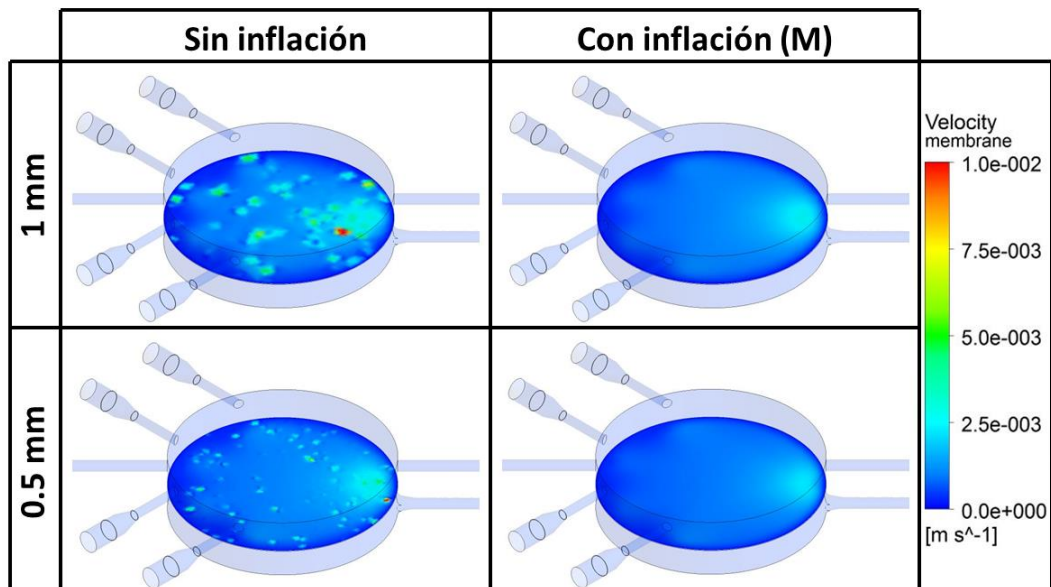


Figura 2-20 – Velocidad absoluta del gas en modo flujo a través con $Q=20\text{mL}/\text{min}$ en el plano de la membrana para mallados sin y con inflación en la membrana.

Un diagrama de la velocidad absoluta del gas atravesando el plano donde se sitúa la membrana (ver *Figura 2-20*) muestra más claramente las ventajas de la inflación, ya

que para el mallado sin inflación encontramos puntos o inconsistencias localizadas de mayor velocidad, mientras que con inflación en la membrana las velocidades siguen un gradiente bastante homogéneo.

A la hora de hacer este tipo de simulaciones es conveniente reducir el tamaño de celdilla hasta que no se observen diferencias en la simulación. No obstante, reducir el tamaño de celdilla suele conllevar tiempos de cálculo exponencialmente mayores y es necesario llegar a un compromiso. Los tiempos de cálculo aumentaron de ~4 min para celdas de 1 mm a ~10 min para celdas de 0.5 mm. Sin embargo, las diferencias entre usar celdillas de 1 o 0.5 mm con inflación en la membrana no son muy significativas, como puede verse en la *Figura 2-19* y la *Figura 2-20*, por lo que no se consideró necesario reducir más el tamaño y se decidió utilizar celdillas de 0.5 mm para mayor precisión, pues los tiempos de cálculo eran razonables.

Por lo expuesto anteriormente, el **método definitivo de mallado** que se utilizó fue el de **Patch Conforming Tetrahedrons**, con **tamaño de celdilla 0.5 mm**, e **inflación en la pared de la membrana**.

Definido el mallado, pasamos a estudiar el comportamiento de los gases en la celda para distintos modos de flujo y caudales de gas. Si nos fijamos en la velocidad absoluta del gas en el plano de la membrana (*Figura 2-21*) vemos que el gas aumenta de velocidad cerca de las salidas, debido a que los flujos provenientes de las cuatro entradas convergen en uno sólo, siendo este comportamiento más marcado para el caudal de 100 mL/min. No se aprecian diferencias entre las dos modalidades de flujo para un caudal de 20 mL/min, y para 100 mL/min la única diferencia parece ser una mayor velocidad cerca de las entradas de la celda en el modo de flujo a través.

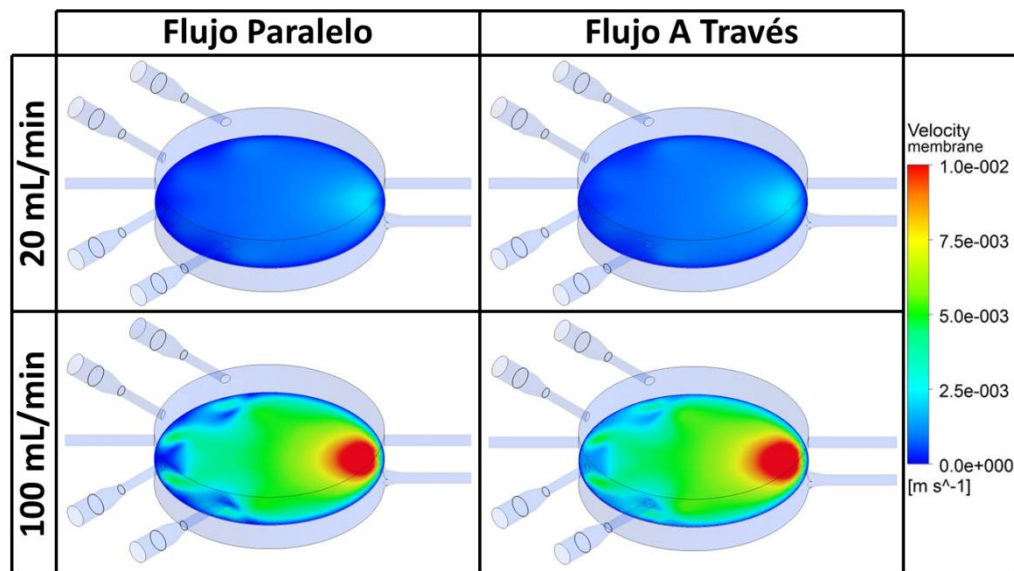


Figura 2-21 – Velocidad absoluta del gas en el plano de la membrana para experimentos en flujo paralelo o flujo a través para dos caudales de gas, 20 y 100 mL/min.

Pese a que la distribución de velocidades absolutas sea muy similar para los dos modos, en flujo paralelo esta velocidad tiene una componente mayoritaria en el plano

horizontal, mientras que en flujo a través la contribución vertical es mayor, como se puede ver en la *Figura 2-22* donde se muestra la velocidad del gas en el eje vertical. En flujo paralelo la velocidad vertical es prácticamente nula en la membrana, aunque a caudal alto se observan algunas zonas que indican que parte del gas atraviesa la membrana. En flujo a través se observan velocidades verticales homogéneas, lo que nos indica que el gas se desplaza desde la cavidad superior a la inferior sin zonas de paso preferenciales en la membrana.

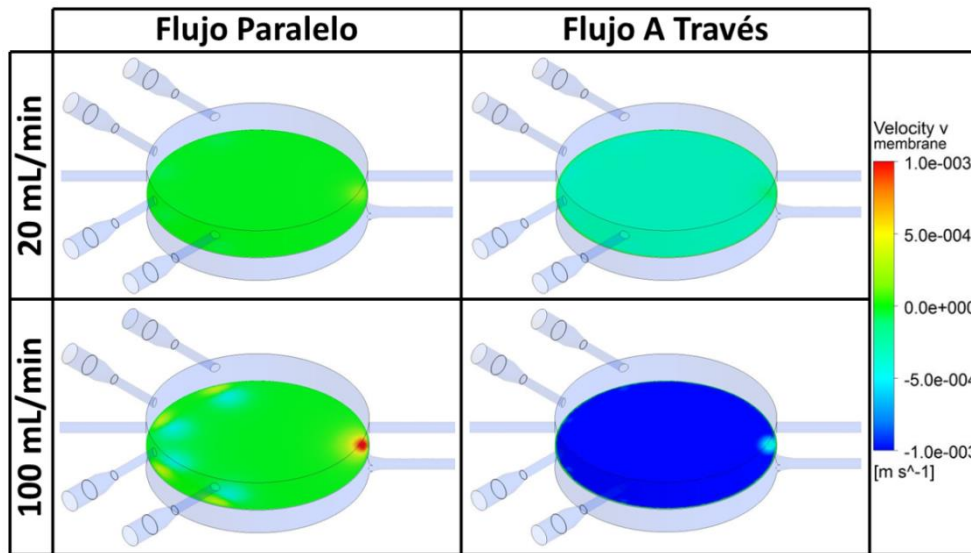


Figura 2-22 – Velocidad vertical del gas en el plano de la membrana para experimentos en flujo paralelo o flujo a través para dos caudales de gas, 20 y 100 mL/min.

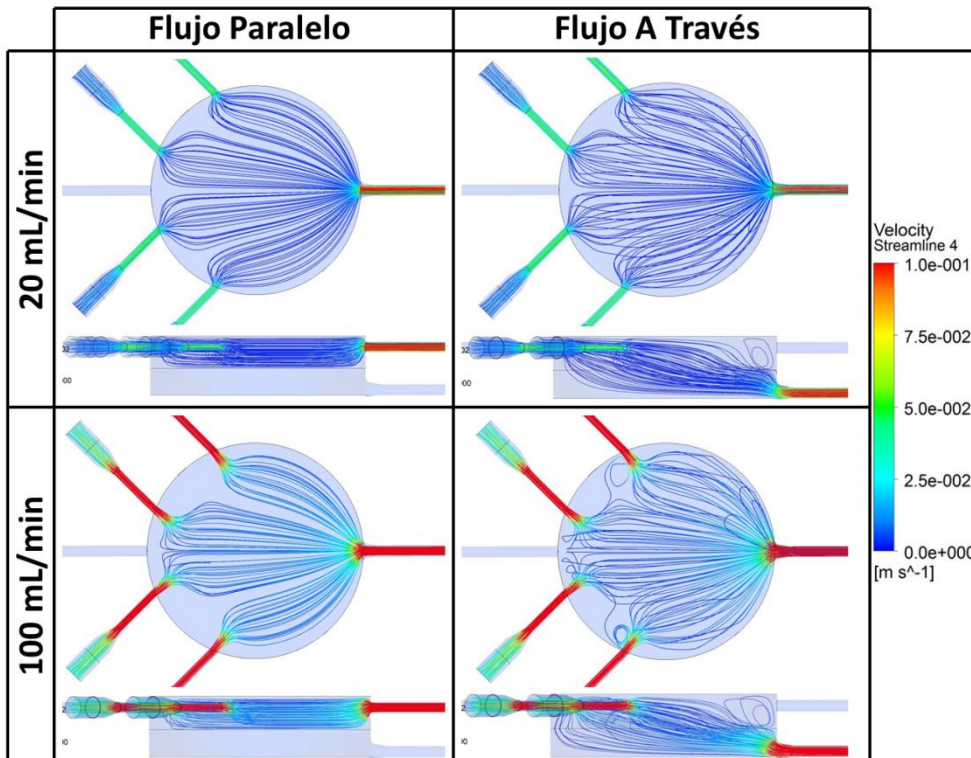


Figura 2-23 – Líneas de flujo del gas recorriendo la celda, tanto en perspectiva superior como lateral, para experimentos en flujo paralelo o flujo a través para dos caudales de gas, 20 y 100 mL/min.

Por último mostramos las líneas de flujo para los distintos modos y caudales (*Figura 2-23*). Podemos ver que, pese a las zonas puntuales de la membrana con velocidad vertical que aparecían en flujo paralelo a caudal elevado, la corriente del gas está confinada en la cavidad superior para este modo de flujo. En flujo a través el gas avanza atravesando la membrana a lo largo de toda su superficie, lo que concuerda con lo mostrado en la *Figura 2-22*. En la vista vertical de la celda se observa la existencia de pequeñas zonas de “*bypass*”, donde la corriente no parece llegar a hacer contacto con la membrana, que aumentan de tamaño con la velocidad del gas introducido y tienen mayor área en el modo de flujo paralelo.

Este comportamiento del gas parece indicar que los tiempos de contacto con el catalizador serán muy distintos según el modo de flujo. Para flujo paralelo, dado el régimen laminar observado (valores del número de Reynolds entre 1 y 5 según el caudal empleado), sólo una pequeña parte del gas entraría en contacto con el catalizador, pasando el resto de la corriente gaseosa a cierta distancia. En estas condiciones, para obtener una buena conversión sería necesario que el analito fuera capaz de difundir hasta la membrana en un tiempo menor al tiempo de residencia dentro de la celda. Operando en modo de flujo paralelo, una mayor velocidad del gas implica un menor tiempo de contacto del COV con el catalizador, que desciende de 10 a 5 s para los caudales empleados, lo que podría causar un descenso en la actividad fotocatalítica dados los tiempos de difusión de los COVs^[124] mostrados en la *Tabla 2-7*.

Tabla 2-7 – Difusividades (D), velocidades de difusión, y tiempos máximos de difusión (teniendo en cuenta las dimensiones de la celda) para los COVs utilizados^[124].

	D (cm²/s)	v_{dif} (mm/s)	t_{dif} máx (s)
Acetaldehído	0.124	0.99	6
Hexano	0.073	0.76	8

Para el modo de operación en flujo a través, dado que toda la corriente gaseosa atraviesa la membrana asegurando el contacto con el catalizador, la difusividad del analito no sería tan relevante para una buena conversión aunque se aumente la velocidad del gas. Sin embargo, pese a las diferencias observadas en la simulación, experimentalmente apenas se observaron diferencias de conversión entre los dos modos de flujo, como se verá en el *Capítulo 6 sección 6.3.5*. Además, si consideramos la aplicación final del desarrollo de fotocatalizadores, su deposición en una superficie no permeable (paredes, suelos, etc.) será lo más común y **el modo de operación en flujo paralelo simulará mejor el comportamiento real de las superficies fotocatalíticas**, en las que difícilmente habrá flujo a través.

2.2.2. Fabricación de la celda

La celda se encargó al **Servicio de Mecánica de Precisión** de los *Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI)* de la *Universidad de Zaragoza*, para su fabricación en aluminio. Una imagen de la misma se muestra en la *Figura 2-24*.

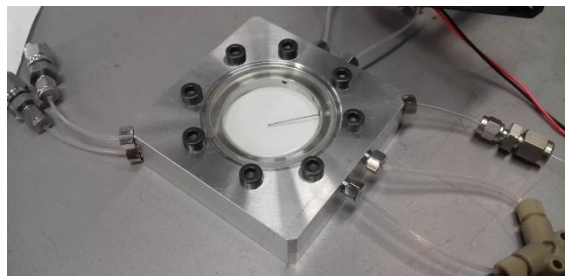


Figura 2-24 – Celda de reacción, fabricada en aluminio.

Para las entradas y salidas de la celda, se utilizaron racores de acero con férula plana, tuberías de Teflón FEP (Etileno Propileno Fluorado) con 1/16" de diámetro externo y 0.5 mm de diámetro interno, y para las ramificaciones de las tuberías se emplearon racores y conectores en Y de PEEK (Poliéter éter cetona), obtenidos de *IDEX-HS*. Para la ventana de la celda se utilizó un disco de **vidrio borosilicato 3.3 Schott-Duran**, de 50 mm de diámetro y 3 mm de grosor, fabricado por *VidraFOC*, que se fijó en la pieza superior de la celda utilizando resina epoxi. Este tipo de vidrio tiene buena transmitancia óptica en el rango de 300 a 400 nm^[125] por lo que es adecuado para utilizar radiación solar, que incluye fracción ultravioleta. Para su uso rutinario, se colocó la membrana con catalizador en su interior y la celda se cerró con tornillos M5 hasta que las juntas tóricas sellaron el interior.

2.2.3. Descripción del sistema experimental

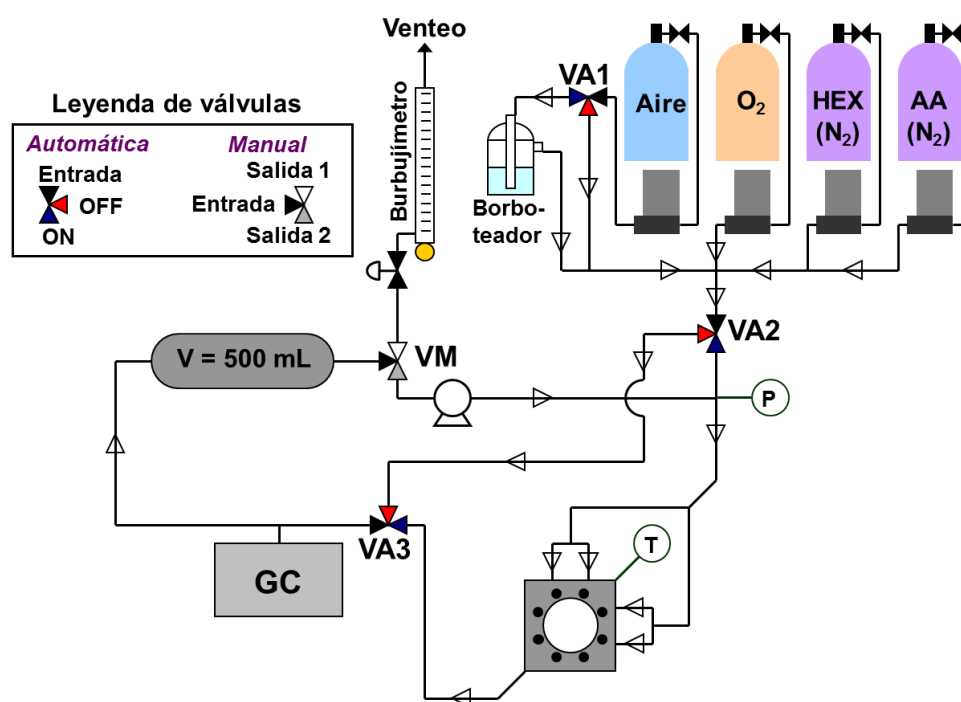


Figura 2-25 – Diagrama del sistema experimental, apto para experimentos continuos o discontinuos.

La distribución del sistema experimental para fotocatalisis se muestra en el diagrama de la *Figura 2-25*, y los distintos componentes se describen a continuación.

- **Reactor fotocatalítico**

En la *Figura 2-26* se muestra un diagrama con los elementos de la celda, los modos de flujo y las fuentes de luz. Mientras la corriente de gas con el COV atraviesa la celda, el catalizador se irradia a través de la ventana con una de las fuentes de luz, activándolo y produciéndose la foto-oxidación del COV. Salvo que se especifique lo contrario, todos los experimentos de esta tesis fueron llevados a cabo en **modo de flujo paralelo**, por los motivos antes expuestos.

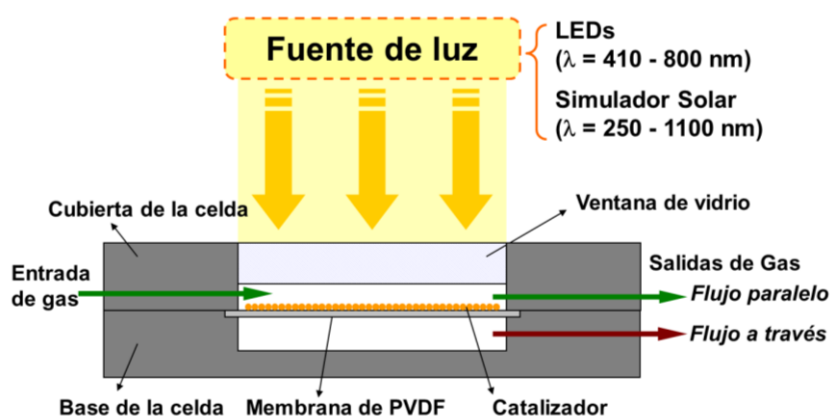


Figura 2-26 – Diagrama de operación de la celda de gases.

- **Gases y controladores de flujo**

Los gases empleados para las corrientes de reacción fueron: Aire sintético; Oxígeno (99.999%); Hexano 1000 ppm (balance N₂); Acetaldehído 650 ppm (balance N₂). Todos los gases fueron proporcionados por *Praxair*.

El caudal de los gases alimentados al sistema se reguló con unos **controladores de flujo másico Brooks 5850 TR Series**: Medidor de 0-150 mL/min para el Aire sintético; Medidor de 0-5 mL/min para el O₂; Medidor de 0-100 mL/min para el Hexano; Medidor de 0-150 mL/min para el Acetaldehído. Los controladores fueron debidamente calibrados para los gases pertinentes.

Para todos los experimentos realizados en esta tesis, la **concentración de contaminantes** fue de **200 ppm** (o 200 ppm de cada COV para un total de 400 ppm en los experimentos con mezclas de COVs), manteniéndose una **concentración de O₂ del 21%** en la corriente de gas, para poder simular la descomposición en aire en condiciones ambientales.

- **Válvulas y medidores de presión y temperatura**

En nuestro sistema, la válvula VA1 (ver *Figura 2-25*) nos permite alternar entre utilizar aire seco o utilizar aire húmedo, al hacer pasar la corriente de aire seco a través de un borboteador con agua destilada. Todos los experimentos de esta tesis, salvo que se indique lo contrario, fueron llevados a cabo con una **humedad relativa del 60%**.

Las válvulas VA2 y VA3 (ver *Figura 2-25*) en posición OFF dirigen la corriente de gas directamente al cromatógrafo (*bypass* del reactor). En posición ON la corriente de gas atraviesa el reactor, pasando también por un medidor de presión y por un termopar que mide la temperatura en el interior de la celda de reacción. Por último, se dispone de una válvula manual (VM en la *Figura 2-25*) que dirige la corriente de gas al venteo o de vuelta al reactor para los experimentos discontinuos.

La operación de los controladores de flujo y de las válvulas automáticas, así como la toma de datos de presión y temperatura se realizan mediante una caja de control y un software diseñados por el **Servicio de Instrumentación Electrónica** de los SAI de la *Universidad de Zaragoza*.

- **Cromatógrafos de gases**

Los gases de entrada y salida se analizaron en un **micro-cromatógrafo de gases Varian CP-4900**. Este micro-GC se sirve de módulos, cada uno con una columna de gases y un detector de conductividad térmica (TCD). El módulo utilizado para analizar acetaldehído y n-hexano tiene una **columna PoraPLOT Q (PPQ)**, que permite analizar tanto compuestos polares como apolares sin que el tiempo de retención se vea afectado por la presencia de agua en la muestra. Las condiciones de trabajo de la columna PPQ se muestran en la *Tabla 2-8*, y los **tiempos de retención fueron de 0.63 y 3.29 minutos para acetaldehído y n-hexano respectivamente**. La respuesta del cromatógrafo fue calibrada utilizando una botella de gases con certificado de calibración y relacionando área de pico con concentración de analito en ppm.

Tabla 2-8 – Condiciones de operación del micro-GC Varian CP-4900 y la columna PPQ.

Tiempo de muestreo = 10 s	Volumen de muestreo = 2 mL
Tiempo de inyección = 50 ms	Presión de columna = 220 kPa
Temperatura del inyector = 110 °C	Temperatura de columna = 150 °C

Para los ensayos fotocatalíticos, se definió la conversión del COV estudiado como la diferencia entre la concentración inicial del mismo y la concentración a un tiempo t dividida por la concentración inicial (*Ecuación 2-5*).

$$X_{COV} (\%) = \frac{(C_{0,COV} - C_{COV})}{C_{0,COV}} \cdot 100$$

Ecuación 2-5 – Definición de conversión (%).

En el texto se mencionarán los valores de conversión, pero en las gráficas de los ensayos fotocatalíticos se representará C/C_0 frente al tiempo. Los balances de carbono no pudieron ser calculados con el cromatógrafo del sistema experimental por la imposibilidad de separar correctamente el pico de CO_2 del frente de gases.

- **Elementos adicionales para experimentos discontinuos**

Una microbomba de diafragma (*RS Amidata*) se utilizó para recircular los gases en los experimentos discontinuos con el sistema cerrado. En función del voltaje aplicado, el caudal de recirculación era regulable entre 60 y 160 mL/min. El sistema también contaba con un pulmón de acero inoxidable de 500 mL para poder considerar despreciable el volumen de muestreo del micro-GC (2 mL por medida) frente al **volumen total del sistema (523 mL)** en los experimentos discontinuos.

- **Fuentes de iluminación**

En nuestros experimentos se utilizaron dos tipos de fuentes de luz distintas para activar los fotocatalizadores: *i)* **simulador solar**; *ii)* **LEDs de alta potencia**. Las irradiancias de luz visible proporcionadas por estas fuentes fueron medidas experimentalmente mediante un **luxómetro PCE-SPM Solar Power Meter**, que mide luz entre 400 y 1000 nm, en un rango de señal de 0.1 W/m² a 2000 W/m².

El simulador solar utilizado fue un **Sirius SS150** de *Zolix*. Contenía una lámpara de arco de Xenón capaz de emitir un amplio espectro electromagnético (ver *Figura 2-27*), del ultravioleta al infrarrojo ($\lambda = 300-1100$ nm), que nos permitía emular la luz del sol. Colocando el catalizador a la distancia de trabajo adecuada (15 cm) de la lente del simulador la **irradiancia obtenida fue de 1050 ± 20 W/m²**, cercana al valor de 1 Sol (1000 W/m² según la IEC^[37]; 1360 W/m² según la ASTM^[35]) que se usa como referencia de irradiación solar a nivel del mar en un día despejado.

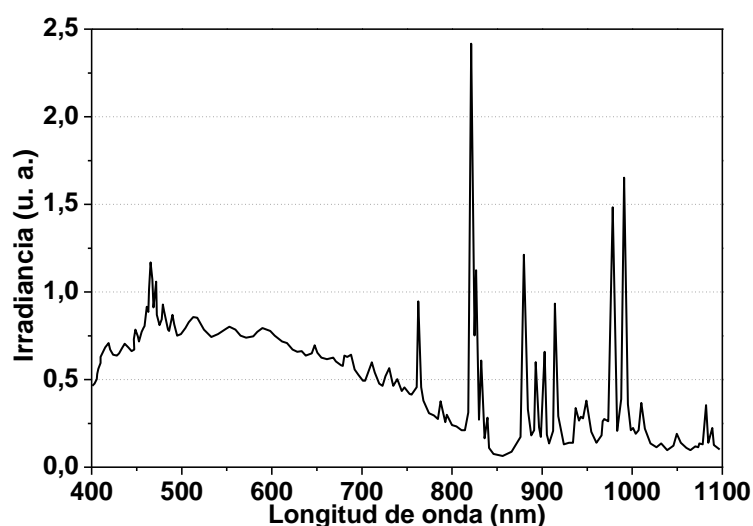


Figura 2-27 – Espectro electromagnético emitido por la lámpara de arco de Xenón del simulador solar Sirius SS150. Figura adaptada de las especificaciones del fabricante.

Los LEDs utilizados fueron LEDs de alta potencia del fabricante *LED Engin*, suministrados por *RS Amidata*. Se utilizaron un **LED UV 365 nm (LZ4-04UV00)** y un **LED Blanco (LZ4-00CW00)** ($\lambda = 420-775$ nm). Las distribuciones de potencia emitida a cada longitud de onda para estos LEDs pueden verse en la *Figura 2-28*. Los LEDs se controlaron mediante una fuente de alimentación programable ISO-TECH IPS 405.

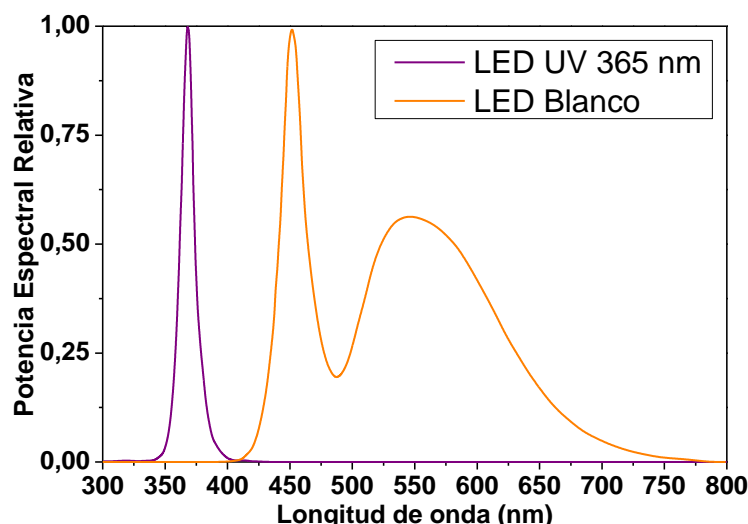


Figura 2-28 – Distribución de potencia espectral relativa para los LEDs UV 365 nm y Blanco. Figura adaptada de las especificaciones del fabricante.

Con el ángulo de emisión de cada LED, que nos permite conocer el área iluminada a una distancia de trabajo determinada, y con los datos de potencia radiante, todo ello obtenido de las especificaciones proporcionadas por el fabricante, podemos calcular la distancia necesaria para obtener una determinada irradiancia. El LED UV 365 nm se utilizó trabajando a una distancia de 3.4 cm del catalizador estimándose una irradiancia de 80 W/m^2 , un poco por encima del valor de radiación UV asociado a 1 Sol, que se suele tomar como un 5% de la irradiación total^[36] y por lo tanto oscilaría en torno a los 50 W/m^2 . El LED Blanco se utilizó trabajando a una distancia de 2.5 cm, para la que se estimó una irradiancia de 760 W/m^2 , un poco por debajo del valor de 1 Sol, que fue comprobada con el luxómetro obteniéndose una **irradiancia de $736 \pm 77 \text{ W/m}^2$** . Para posicionar los LEDs a estas distancias se utilizaron unos espaciadores fabricados por impresión 3D (ver *Figura 2-29 A*) con una impresora 3D **Zortrax M200** con filamento **Z-ULTRAT**. Para evitar el sobrecalentamiento de los LEDs, estos se fijaban a un disipador con ventilador integrado y, además, se generaba una corriente de aire sobre el LED mediante un ventilador adicional (ver *Figura 2-29 B*).



Figura 2-29 – Distintos espaciadores para variar la distancia del LED al catalizador (A); Montaje del LED en su disipador con un espaciador, sobre la celda de reacción y con ventilación externa (B).

2.2.4. Operación del sistema experimental

A continuación se describe el procedimiento de operación del sistema experimental para los ensayos fotocatalíticos continuos y discontinuos.

Para algunos catalizadores se llegó a observar una ligera desactivación a lo largo del tiempo, y para otros una leve activación, con los consiguientes cambios en la conversión. Para evitar que diferencias en el estado de activación afectasen a los experimentos discontinuos, se estableció un **procedimiento para estabilizar la actividad de los catalizadores**. Cada membrana cargada de catalizador se sometió primero a reacción en continuo bajo irradiación con el simulador solar durante al menos 8h, tiempo tras el que la mayoría de los catalizadores proporcionaron resultados de actividad estables, para posteriormente realizarse los ensayos discontinuos pertinentes. Todos los catalizadores de esta tesis se ensayaron siguiendo este procedimiento.

- **Experimentos continuos**

Para operar en continuo, la válvula VM se posicionó hacia el venteo y se tomaron medidas de alimentación por fuera (VA2 y VA3 en posición OFF) y después por dentro del reactor (VA2 y VA3 en posición ON) hasta alcanzar valores de concentración estables. Por último, se encendió el Simulador Solar o el LED y se tomaron **medidas cada 4 minutos** durante el tiempo deseado. El caudal utilizado en experimentos continuos se ajustaba en función de la masa de catalizador para trabajar siempre que fuera posible a la **misma velocidad espacial, WHSV** (*Weight Hourly Space Velocity*).

- **Experimentos discontinuos**

Para operar en discontinuo, se comenzó midiendo la alimentación por fuera y por dentro del reactor como en la operación en continuo hasta que esta fue estable. Una vez lograda la estabilidad se cambió la válvula VM hacia el reactor, se conectó la microbomba, y cuando se alcanzó 0.1 bar de sobrepresión en el sistema se cerró el circuito de la planta (se cortó el flujo de gases, se dejó VA2 en posición OFF y VA3 en ON). Se tomaron 4 medidas de tiempo cero y se encendió el Simulador Solar o el LED, tomándose **medidas cada 10 minutos** hasta un máximo de 24h. Los experimentos discontinuos se realizaron siempre con un **caudal de recirculación de 63 mL/min**.

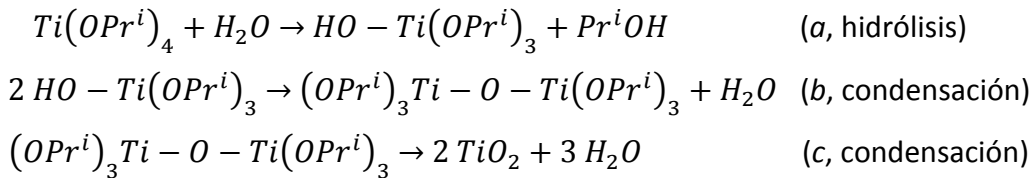
CAPÍTULO 3: Fotocatalizadores - TiO₂ y SrTiO₃

3.1. Introducción: Síntesis de semiconductores

3.1.1. Métodos de síntesis de TiO₂

Para la preparación de TiO₂ nanoparticulado existen métodos en fase gas o en disolución. De los procedimientos en fase gas, la pirólisis de llama es uno de los más efectivos y permite preparar partículas de TiO₂ muy cristalinas y homogéneas con alta área superficial. Consiste en quemar un aerosol con el precursor de titanio, y es el método empleado para fabricar el TiO₂ P25^[17].

Las metodologías en disolución se basan en la utilización de alcóxidos de titanio como el TTIP, que en presencia de agua reacciona siguiendo el proceso indicado en la Ecuación 3-1^[17]:



Ecuación 3-1 – Reacciones de hidrólisis y condensación del TTIP en agua.

El proceso de hidrólisis suele estar catalizado por la adición de ácidos^[17,1], al estar la reacción (a) promovida por el ataque electrofílico de H⁺. La presencia del ácido en la etapa de hidrólisis induce la peptización de los óxidos precipitados, rompiendo los agregados en partículas de tamaño coloidal^[17]. Sin embargo, también se han descrito preparaciones en medio básico^[1,17]. La preparación de TiO₂ a pH bajos suele resultar en polvos más cristalinos, mientras que si el pH del medio es alto el resultado es un sólido amorfo con ligandos alcóxido sin hidrolizar^[1]. Las velocidades relativas de nucleación y crecimiento de partícula se pueden controlar ajustando la relación agua-alcóxido. Mayores cantidades de agua favorecen la nucleación, mientras que poco agua o un exceso de alcóxido en el medio favorecen el crecimiento de partícula^[17].

Una gran parte de los métodos de fabricación de nanopartículas de TiO₂ reportados consisten en **síntesis sol-gel**^[47,58,72,126-140], que permite obtener coloides del semiconductor con pequeños tamaños de partícula, alta pureza y elevadas áreas superficiales. Estas reacciones pueden llevarse a cabo a temperatura ambiente o incluso en frío, y aunque generalmente necesitan largos tiempos de síntesis, son una forma fácil, barata, y reproducible de obtener TiO₂. Sin embargo, el TiO₂ que se obtiene tiene una cristalinidad baja por lo que, tanto para incrementarla como para eliminar completamente los residuos orgánicos de la síntesis, la calcinación a temperaturas moderadas (350-450 °C) es una etapa frecuente en la preparación de estos materiales^[1,17,58,141,142]. No obstante, la calcinación causará inevitablemente un descenso del área superficial, una pérdida de grupos hidroxilo superficiales, e incluso

puede inducir la transformación de fases, aunque a dichas temperaturas la anatasa es el polimorfo obtenido habitualmente^[128,141].

La siguiente aproximación más popular a la síntesis de TiO₂ son las **síntesis hidro- o solvotermales**^[78,142–146]. El término “síntesis hidrotermal” normalmente se refiere a la cristalización de sustancias mediante reacciones heterogéneas en medio acuoso por encima de 100 °C y 1 bar. El término “síntesis solvotermal” se puede considerar como una generalización del método hidrotermal para incluir las reacciones en las que parte o la totalidad del agua es reemplazada por un disolvente orgánico^[147]. Los materiales obtenidos por tratamiento solvotermal suelen tener una mayor estabilidad frente a transformaciones de fase cristalina no deseadas, como la transición anatasa-rutilo, y frente al crecimiento de cristalita^[57,141,142]. Debido a esto, mediante síntesis solvotermal se pueden obtener partículas de menor tamaño, y por lo tanto con mayor área superficial, que mediante síntesis sol-gel^[141,142]. Además, el tamaño de partícula se puede controlar con la composición alcohol-agua, y la temperatura y tiempo de tratamiento sirven para asegurar la cristalinidad del producto y afinar el tamaño final. Los métodos solvotermales son, por tanto, una alternativa a los tratamientos de calcinación para promover la cristalización a temperaturas bajas^[1,17].

En estudios comparativos entre la síntesis sol-gel y la solvotermal, se encontró que los catalizadores de TiO₂ obtenidos por el método solvotermal mostraban mayor actividad fotocatalítica^[142,144]. Esta mayor actividad era debida al menor tamaño de cristalita, a la menor presencia de vacantes de oxígeno y otros defectos que promovían la recombinación de pares e⁻/h⁺, y a la mayor cantidad de grupos hidroxilo en superficie^[144]. Una hipótesis propuesta en esos estudios es que los fotocatalizadores preparados por el método sol-gel contienen menos grupos hidroxilo que los obtenidos por método solvotermal, resultando en una menor actividad fotocatalítica de los primeros bajo irradiación UV-Vis^[144].

3.1.2. Métodos de síntesis de SrTiO₃

Muchos materiales de tipo perovskita se siguen fabricando a día de hoy mediante reacciones de estado sólido convencionales^[96,101,148–150] que permiten escaso control y reproducibilidad sobre las propiedades del material. Estos procesos requieren de altas temperaturas (>900 °C), con su correspondiente elevado consumo energético, y el resultado son polvos con baja área superficial y partículas de gran tamaño (~1 μm), lo que favorece la recombinación, por lo que no son apropiados para aplicaciones fotocatalíticas^[73,94,147,151]. En la literatura podemos encontrar métodos alternativos de preparación (método de Pechini, sol-gel, coprecipitación, sal fundida, etc.)^[151], pero de entre estas otras rutas de preparación destaca el **método hidro- o solvotermal**^[81,82,103,159–167] como uno de los más utilizados. Esta metodología presenta dos ventajas: *i)* permite la preparación de polvos de SrTiO₃ muy puros y extremadamente finos con altas áreas superficiales en una sola operación y sin necesidad de tratamientos térmicos posteriores para mejorar la cristalinidad^[73,94,147],

ii) el tamaño de partícula y su morfología se pueden controlar fácilmente cambiando condiciones de la reacción como la temperatura, el tiempo, y la naturaleza o concentración de los precursores^[147]. Estas ventajas permiten un control excelente de las características del catalizador, en particular del tamaño, forma y cristalinidad de las nanopartículas, así como de las superficies cristalográficas expuestas, todas ellas con gran impacto en las propiedades fotocatalíticas. En algunos artículos se realiza la comparación entre SrTiO₃ preparado por métodos solvotermales frente al mismo catalizador preparado por reacción de estado sólido, observándose siempre mayor actividad fotocatalítica para los primeros^[111,155–157,163].

- **Efecto de las condiciones de síntesis solvotermal**

La síntesis solvotermal de SrTiO₃ suele implicar la reacción de TiO₂ en polvo con una sal soluble de Sr en un medio muy alcalino. Las condiciones de síntesis, como por ejemplo la **alcalinidad del medio**, juegan un papel importante en las propiedades físico-químicas y la actividad fotocatalítica del material obtenido^[73]. Lencka y Riman desarrollaron un modelo termodinámico de reacciones hidrotermales para predecir los rangos de condiciones de síntesis en los que se podían obtener perovskitas termodinámicamente estables^[168–170], y experimentalmente comprobaron la validez de este modelo para varios compuestos, entre ellos el SrTiO₃. Al analizar las mejores condiciones de síntesis, pusieron énfasis en minimizar la temperatura de reacción y evitar la presencia de subproductos (SrCO₃) o precursores sin reaccionar (TiO₂). De acuerdo a los diagramas de estabilidad y rendimiento obtenidos con este modelo, la formación de SrTiO₃ depende más del pH que de la temperatura, y para el sistema hidrotermal Sr-Ti se necesita un pH alto para la síntesis de cristales de SrTiO₃ de alta pureza^[169]. Debido a este requerimiento de pH, suele ser necesario añadir una base fuerte como NaOH o KOH^[147,169,171]. Si el pH no es lo suficientemente alto (pH 10), se puede obtener parcial o totalmente TiO₂ como producto final en lugar del deseado SrTiO₃^[156]. Según algunos investigadores, parece que una concentración 1-2M de NaOH es suficiente para obtener SrTiO₃ con buena cristalinidad pero manteniendo un tamaño de partícula pequeño con alta área superficial^[152,162]. Sin embargo otros investigadores indican el uso de concentraciones de NaOH mayores, de entre 5 y 10M^[154,156,172]. Debido al elevado pH de las disoluciones, los hidróxidos pueden reaccionar con CO₂ atmosférico dando lugar a la formación de carbonatos como SrCO₃ si el sistema está en contacto con el aire^[169]. Para evitar la contaminación con CO₂ es necesario minimizar los tiempos de contacto con el aire o trabajar en atmósfera inerte^[147,169].

Como **fuentes de titanio** puede emplearse TiO₂ comercial o un compuesto soluble de Ti como un alcóxido, que se hidroliza rápidamente formando un TiO₂ hidratado amorfo o “hidróxido de Ti”^[147]. El pH tiene un fuerte efecto cinético en la reacción solvotermal, afectando a la solubilidad del precursor de Ti, lo que determina la fuerza motriz (supersaturación) y la velocidad de cristalización del producto. Debido a la mayor

solubilidad del “hidróxido de Ti”, la cristalización de SrTiO₃ obtenido a partir de él debería ocurrir en tiempos más cortos o a menor temperatura que utilizando anatasa o rutilo^[147], por lo que el uso de compuestos solubles de Ti como precursores es favorable para optimizar las condiciones de síntesis.

La **temperatura de síntesis y/o calcinación** son factores importantes que deben optimizarse para obtener un buen balance entre área superficial y cristalinidad^[73,94]. Mayores temperaturas de síntesis llevan a mayor tamaño de partícula^[152], y de acuerdo a los diagramas de estabilidad de Lencka y Riman, temperaturas de 100-200 °C son suficientes para poder obtener SrTiO₃ de alta pureza^[169]. El SrTiO₃ obtenido de esta forma tiene buena cristalinidad, por lo que la etapa de calcinación puede ser prescindible salvo que sea necesario eliminar compuestos orgánicos de la síntesis remanentes en el producto final.

El **tiempo de síntesis** es otro parámetro importante. Si se prolonga el tratamiento hidrotermal, el tamaño de partícula promedio aumentará con el tiempo de síntesis debido un fenómeno conocido como **maduración de Ostwald**^[147,152], consistente en que las partículas pequeñas son menos estables que las partículas grandes, debido a efectos cinéticos y termodinámicos, creciendo estas últimas a costa de las primeras. El uso de hornos microondas ha atraído bastante atención al ser el calentamiento por microondas un proceso rápido y eficiente energéticamente^[158,172]. Las microondas proporcionan un calentamiento homogéneo, mejorando la velocidad de nucleación y cristalización, permitiendo acortar los tiempos de síntesis de forma drástica^[73,158,160,162,172].

- **Control de la morfología en síntesis solvotermal**

La morfología más habitual del SrTiO₃ reportada en la síntesis solvotermal es la de nanopartículas cúbicas^[81,147,152,154,157,158,163,164,173], debido la estructura cristalina cúbica. Sin embargo, también pueden obtenerse nanopartículas esféricas^[147,163] o nano- o microesferas formadas por agregación de NPs de menor tamaño^[82,147,156,160,161,172], así como nanocopos^[147,160,163], nanobastones^[147] y nanocables^[147,165]. Estas morfologías rara vez se ven afectadas por la presencia de elementos dopantes, y suelen obtenerse con tamaños de entre 50 y 300 nm. Si se sintetizan nanopartículas más pequeñas (~20 nm), sin utilizar agentes de *capping*, se obtiene una morfología pseudo-esférica no muy definida^[156,162,166,174], que se va aproximando a la morfología cúbica conforme el tamaño se incrementa hacia los 50 nm^[175]. La morfología de las nanopartículas de SrTiO₃ también afecta a la actividad fotocatalítica^[152], y se ha propuesto que las diferencias de actividad se deben a las características de las caras cristalinas expuestas, teniendo los nanocopos (caras {1 1 0}) una mayor densidad de sitios de reducción y los nanocubos (caras {1 0 0}) una mayor densidad de sitios oxidativos^[163]. Por ello, los nanocubos podrían ser la opción más favorable para la degradación oxidativa de compuestos orgánicos, pero los nanocopos suelen presentar la mayor área superficial de estas morfologías^[163], y algunos autores encontraron que los copos eran la

morfología más activa para la degradación de azul de metileno^[160], con mayor actividad que el P25, por lo que la capacidad oxidativa de esta morfología sería relativamente alta.

La cristalización en agua del titanato, en ausencia de aditivos que afecten al crecimiento, produce partículas cúbicas cuyo tamaño se puede controlar en función de la concentración, temperatura y tiempo de reacción. El uso de determinados disolventes (trietilenglicol) o aditivos (PVP) permite la obtención de suspensiones monodispersas de nanocubos de muy pequeño tamaño, al suprimir el crecimiento e impedir la agregación^[147,164]. La composición de los disolventes también tiene un efecto significativo tanto en el tamaño como en la forma de partícula. La reacción solvotermal en mezclas de poliol-agua produce partículas cuyo tamaño y forma se puede controlar mediante la relación de volúmenes de los disolventes, pues distintos polioles se adsorben en distintas facetas cristalinas. En mezclas ricas en etilenglicol (EG), este provoca un crecimiento anisotrópico de los cristales produciendo nanocopos^[147,160,163].

3.2. Procedimiento experimental

Por las razones expuestas previamente se decidió utilizar una **metodología solvotermal para la síntesis de TiO₂**, con **calentamiento por microondas**, que permite acortar los tiempos de síntesis^[176]. El procedimiento empleado inicialmente se adaptó de una publicación de nuestro grupo de investigación^[145]. Posteriormente se modificó este procedimiento alterando la composición del gel de síntesis y añadiendo un proceso de calcinación.

Para la **síntesis de SrTiO₃** se decidió utilizar también una síntesis solvotermal, pero se emplearon dos procedimientos distintos para explorar el efecto que tenían en las propiedades del catalizador: una **síntesis hidrotermal con calentamiento convencional**, basada en una modificación del procedimiento originalmente utilizado por Karaphun et al.^[154]; una **síntesis solvotermal con calentamiento por microondas**, utilizando tiempos más cortos, etilenglicol como disolvente y menor cantidad de hidróxido, basada en el procedimiento empleado por Zheng et al.^[160].

3.2.1. Síntesis solvotermal de TiO₂ asistida por microondas

- **Reactivos**

El **isopropóxido de titanio** (TTIP, Ti[OCH(CH₃)₂]₄, 97% pureza), **ácido acético** (CH₃COOH, 99.8%) y **etanol absoluto** (EtOH, CH₃CH₂OH, 99.8%) se obtuvieron de *Sigma-Aldrich*.

- **Procedimiento de síntesis solvotermal asistida por microondas**

Se sintetizaron **dos catalizadores TiO₂ diferentes**. Para ello se prepararon dos geles de síntesis con diferente cantidad de ácido y agua para controlar la etapa de hidrólisis. Las composiciones molares de los geles fueron **1 Ti : 78 EtOH : 42 H₂O : 8 HAc** para el gel (**MW**), con **pH 3.6**, y **1 Ti : 78 EtOH : 6 H₂O : 2 HAc** para el gel (**MW-C**), con **pH 5.2**, donde MW hace referencia al método de síntesis y C a que el producto de este gel se calcinó. El procedimiento experimental es el mismo para los dos catalizadores y se detalla a continuación, incluyendo cantidades de reactivos, para el gel (MW-C).

Para sintetizar TiO₂ (MW-C), en un vaso de precipitados de 50 mL se introdujeron 30 mL de EtOH absoluto a los que se añadieron 2 mL de TTIP y después 0.75 mL de ácido acético. Se dejó la disolución agitando a ~700 rpm durante 5 min, tras los cuales se añadieron 0.7 mL de H₂O. Esta mezcla se introdujo en un autoclave, que fue sellado e introducido en un horno microondas, **calentando la muestra a 120 °C**, con una rampa de 50 °C/min, **durante 15 min**. La suspensión obtenida se centrifugó y lavó 2 veces con EtOH a 21000 rpm en cada ocasión. El sólido se secó en estufa durante toda la noche a 80 °C y se machacó en un mortero.

Por último, **en el caso de TiO₂ (MW-C) el sólido se calcinó a 400 °C**, con una rampa de 2 °C/min, **durante 2h**. **TiO₂ (MW)**, en cambio, **se utilizó sin calcinar**.

3.2.2. Síntesis hidrotermal de SrTiO₃

- **Reactivos**

El **óxido de titanio** (TiO₂, Anatasa, 99.8%), **nitrate de estroncio (II)** hexahidratado (Sr(NO₃)₂·6H₂O, 99%) e **hidróxido de potasio** (KOH, 85%) se obtuvieron de *Sigma-Aldrich*.

- **Procedimiento de síntesis hidrotermal convencional (HT)**

En vasos de precipitados de 50 mL se prepararon tres disoluciones con agitación, una con 2.913 g de Sr(NO₃)₂ en 5 mL de H₂O, otra con 1.092 g de TiO₂ en 5 mL de H₂O y la última con 5.387 g de KOH en 10 mL de H₂O. La disolución de Sr se añadió sobre la de Ti, formándose un gel muy denso. Por último se añadió la disolución de KOH sobre la mezcla. El gel obtenido tenía una **composición molar 1 Sr : 1 Ti : 6 KOH : 81.5 H₂O** y una concentración de hidróxido 4M, resultando en un **pH = 12**. Este gel se mantuvo en agitación durante 1h y, posteriormente, se introdujo en un autoclave que se selló y **se calentó en un horno a 220 °C durante 24h**. Tras la reacción, se enfrió el autoclave y el precipitado obtenido tras el tratamiento hidrotermal se lavó 3 veces con agua por centrifugación a 13000 rpm durante 10 min. Tras los lavados, se secó a 100 °C durante la noche y se molió el material obtenido en un mortero cerámico hasta obtener un polvo fino, que **se calcinó en aire a 350 °C durante 2h**, con una rampa de 2 °C/min, y se volvió a moler para obtener el catalizador final.

3.2.3. Síntesis solvotermal de SrTiO₃ asistida por microondas

- **Reactivos**

El **isopropóxido de titanio** (TTIP, Ti[OCH(CH₃)₂]₄, 97% pureza), **nitrate de estroncio (II)** hexahidratado (Sr(NO₃)₂·6H₂O, 99%) e **hidróxido de sodio** (NaOH, 98%) se obtuvieron de *Sigma-Aldrich*. El **etilenglicol** (EG, HOCH₂CH₂OH, 99%) se obtuvo de *Fisher Scientific*.

- **Procedimiento de síntesis solvotermal asistida por microondas (ST-MW)**

En vasos de precipitados de 50 mL se prepararon dos disoluciones con agitación, una con 2.33 g de Sr(NO₃)₂ en 25 mL de H₂O y otra con 3.33 mL de TTIP en 25 mL de EG. La disolución de Sr se añadió sobre la de Ti, formándose un gel denso sobre el que se añadieron 0.89 g de NaOH. El gel obtenido tenía una **composición molar 1 Sr : 1 Ti : 2 NaOH : 127.5 H₂O : 37 EG** y una concentración de hidróxido 0.44M, resultando en un **pH = 8**. Este gel se mantuvo en agitación durante 5 min y se introdujo en un autoclave que se selló y **se calentó en un horno microondas a 200 °C**, con una rampa de 50 °C/min, **durante 10 min**. Se dejó enfriar el autoclave hasta temperatura ambiente y el precipitado obtenido tras el tratamiento solvotermal se lavó una vez con agua por centrifugación a 13000 rpm durante 10 min, y otras dos veces con EtOH. Tras los lavados, se secó a 100 °C durante la noche y se molió el material obtenido en un mortero cerámico hasta obtener un polvo fino, que **se calcinó en aire a 350 °C durante 2h**, con una rampa de 2 °C/min, y se volvió a moler para obtener el catalizador final.

3.3. Resultados y discusión

3.3.1. Caracterización de TiO₂ (MW), TiO₂ (MW-C) y P25

El motivo de estudiar un segundo gel de síntesis, modificando el gel de TiO₂ (MW) original para reducir la cantidad de agua y ácido, era que el TiO₂ (MW-C) sintetizado con una hidrólisis más lenta y controlada consistiera en nanopartículas con menor tendencia a la aglomeración que el producto del gel original y que estas se pudieran dispersar y depositar mejor sobre la superficie de PVDF. Estos cambios en el gel de síntesis aumentaron el pH del mismo y provocaron que el TiO₂ obtenido fuera amorfo en lugar de cristalino^[1], y por lo tanto inactivo fotocatalíticamente. Fue necesario someterlo a un proceso de calcinación para cristalizar el TiO₂ amorfo, para lo que suelen ser necesarias temperaturas de al menos 400 °C^[58,141]. Además, para comprobar a qué temperatura mínima se eliminarían completamente los restos de precursores de la síntesis, se realizó un análisis TGA del TiO₂ (MW-C) antes de la etapa de calcinación (ver *Figura 3-1*). Como se puede observar en dicho análisis, a partir de 400 °C no se observa ninguna pérdida de masa, implicando que ya se ha eliminado cualquier rastro de precursores o de especies adsorbidas volátiles. Con el fin de minimizar la pérdida de área superficial se eligió esa temperatura, 400 °C, para la etapa de calcinación del procedimiento (MW-C), al no ser necesarias temperaturas mayores.

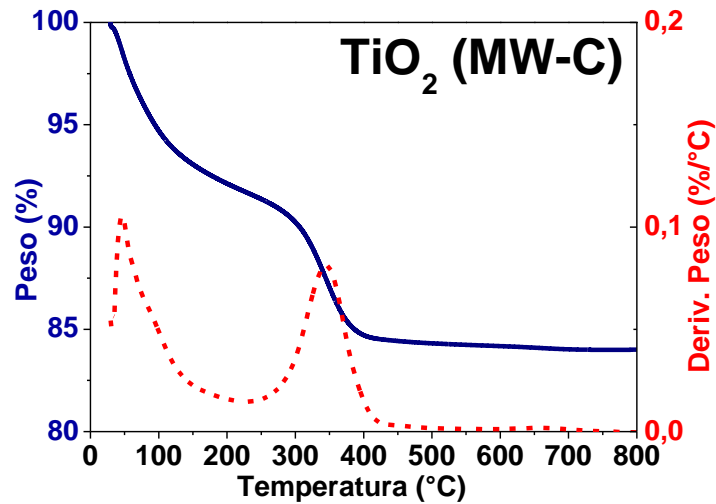


Figura 3-1 – Análisis termogravimétrico de TiO₂ (MW-C) antes de ser sometido a calcinación.

En la *Tabla 3-1* se muestran comparados los resultados de caracterización de TiO₂ del procedimiento original (MW), TiO₂ del proceso modificado y con calcinación (MW-C), y finalmente TiO₂ P25 comercial.

Tabla 3-1 – Resultados de caracterización de TiO₂ (MW), TiO₂ (MW-C) y P25.

Catalizador	UV-Vis	XRD	TEM	Adsorción de N ₂
	Band-gap (eV)	Tamaño de cristalita (nm)	Tamaño de partícula (nm)	Área superficial [BET] (m ² /g)
TiO ₂ (MW)	3.09	6.6	8.8 ± 1.0	275
TiO ₂ (MW-C)	3.11	10.2	12.3 ± 1.7	78
P25	3.05	18.7	20.0 ± 6.9	57

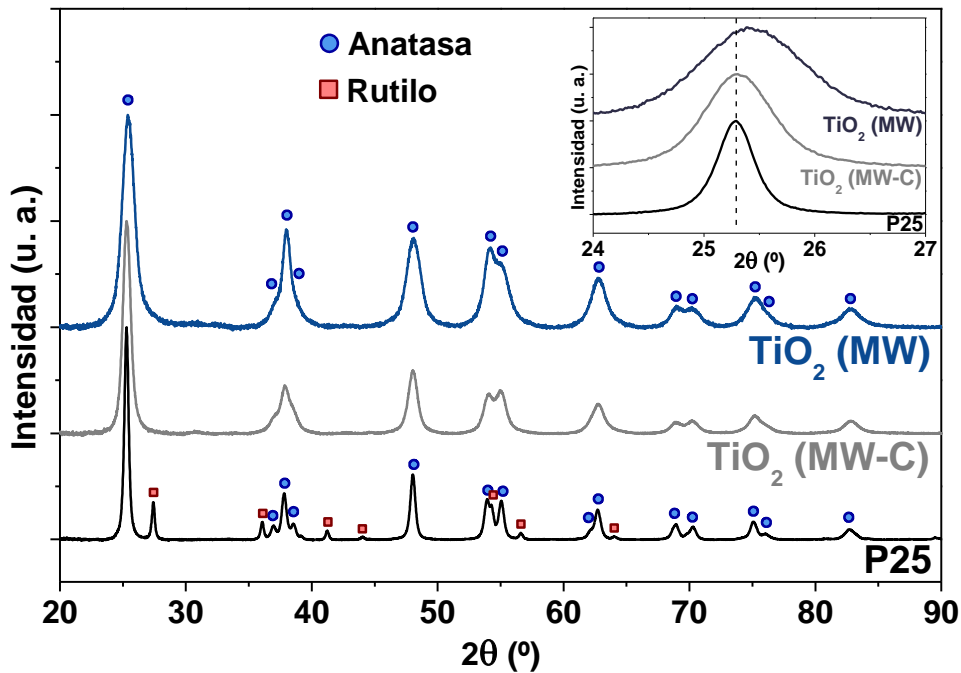


Figura 3-2 – Difractogramas de rayos X de TiO₂ (MW), TiO₂ (MW-C) y P25. En la ampliación se muestra la reflexión (1 0 1) de TiO₂.

Los análisis de difracción de rayos X (ver Figura 3-2) revelaron que tanto TiO₂ (MW) como TiO₂ (MW-C) estaban compuestos únicamente por **anatasa** (sistema cristalino tetragonal, grupo espacial I41/amd [n° 141]; COD ID: 9015929)^[54,177], sin la presencia de otras fases cristalinas. TiO₂ P25, en cambio, estaba compuesto por dos fases, **anatasa y rutilo** (sistema cristalino tetragonal, grupo espacial P42/mnm [n° 136]; COD ID: 9015662)^[54,177], en una proporción en peso del 82% de anatasa y el 18% de rutilo, dentro del rango marcado por el fabricante^[68].

Mediante la fórmula de Scherrer se calculó el tamaño aproximado de cristalita para los catalizadores que se muestra en la *Tabla 3-1*. Acordes a las anchuras de pico observadas, TiO₂ (MW) era poco cristalino, con un tamaño de cristalita de 6.6 nm. TiO₂ (MW-C) presentó tamaños de cristalita mayores, de 10.1 nm, por la etapa de calcinación añadida, aunque el aumento de tamaño no fue muy drástico. El P25, material comercial fabricado mediante procesos de pirólisis a temperaturas superiores a 800 °C, presentó el mayor tamaño de cristalita, 18.7 nm.

De los difractogramas se calcularon los parámetros de celda de anatasa para los tres catalizadores, así como los parámetros de celda de rutilo para P25 (ver *Tabla 3-2*). Los valores de parámetros de celda y volumen de celda unidad calculados para P25 y TiO₂ (MW-C) son muy similares a los reportados en bibliografía para estas fases cristalinas^[54,177]. TiO₂ (MW), en cambio, tiene una celda algo distinta a lo reportado en bibliografía para anatasa ($a = 3.78 \text{ \AA}$, $c = 9.51 \text{ \AA}$, $V = 136.0 \text{ \AA}^3$)^[54], encontrándose la principal discrepancia en el parámetro c que es bastante más corto de lo esperado. Esta diferencia de valores podría deberse a la menor cristalinidad de nuestra muestra, al no haberse sometido a tratamientos térmicos.

Tabla 3-2 – Parámetros determinados a partir de los análisis de XRD de TiO₂ (MW), TiO₂ (MW-C) y P25.

Catalizador	Anatasa				Rutilo			
	% en peso	Parámetros de celda (Å)		Volumen de celda (10 ⁶ pm ³)	% en peso	Parámetros de celda (Å)		Volumen de celda (10 ⁶ pm ³)
		a	c			a	c	
TiO ₂ (MW)	100%	3.78	9.25	132.2	-	-	-	-
TiO ₂ (MW-C)	100%	3.79	9.47	135.8	-	-	-	-
P25	82%	3.79	9.51	136.3	18%	4.60	2.96	62.6

Los imágenes de microscopía electrónica de transmisión (*Figura 3-3*) mostraron unos tamaños de nanopartícula promedio de $8.8 \pm 1.0 \text{ nm}$ para TiO₂ (MW), $12.3 \pm 1.7 \text{ nm}$ para TiO₂ (MW-C), y $20.0 \pm 6.9 \text{ nm}$ para P25, bastante acorde a los tamaños de cristalita calculados. La distribución de tamaños de P25 era la esperada en base a las especificaciones del fabricante^[68]. Puede observarse cómo las nanopartículas primarias de TiO₂ (MW) parecen formar aglomerados más compactos que las de TiO₂ (MW-C), mientras que los aglomerados de P25 son los más abiertos.

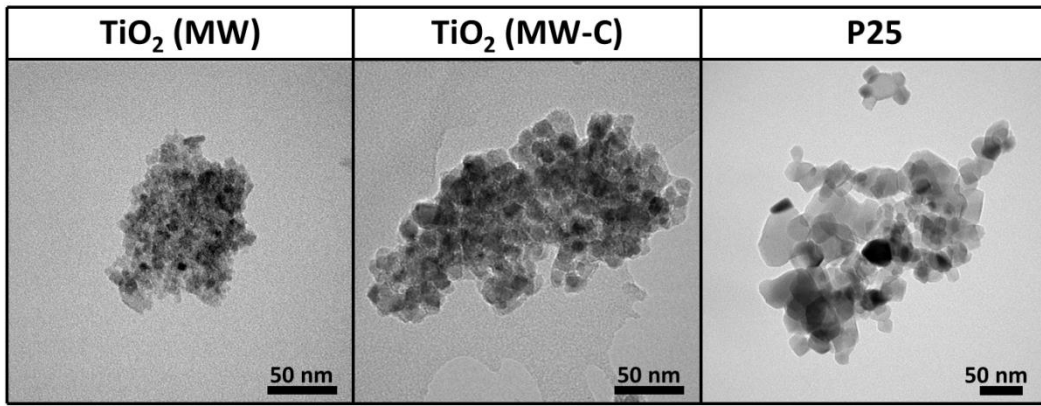


Figura 3-3 – Imágenes de TEM de TiO₂ (MW), TiO₂ (MW-C) y P25.

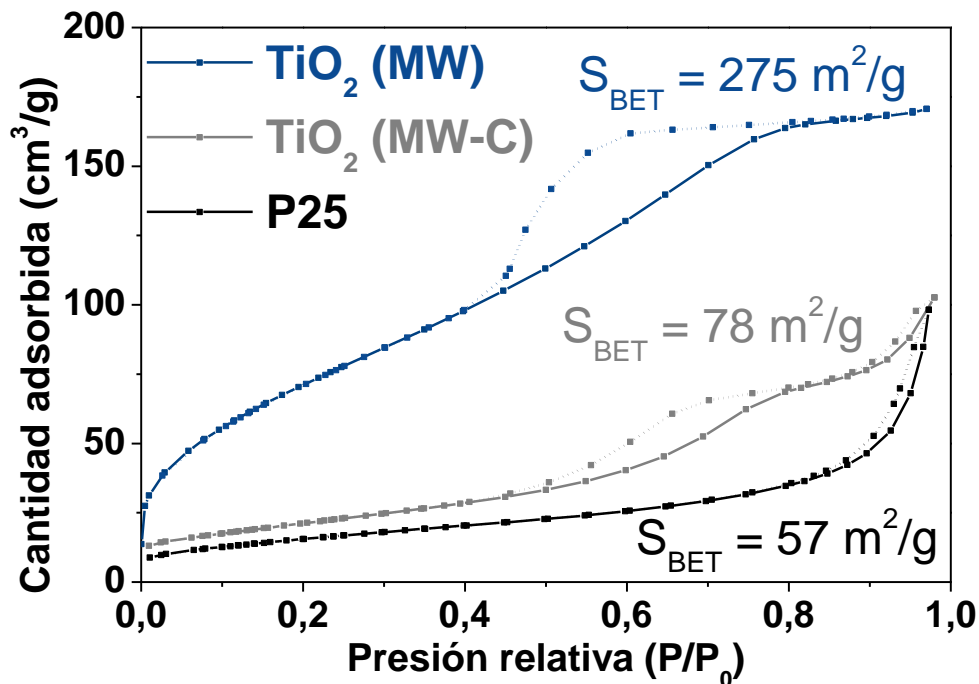


Figura 3-4 – Isothermas de adsorción de N₂ para TiO₂ (MW), TiO₂ (MW-C) y P25. Las líneas continuas son las ramas de absorción y las discontinuas las de desorción.

Las isothermas de adsorción de N₂, mostradas en la *Figura 3-4*, son de distinta naturaleza para TiO₂ y P25. Mientras P25 presentó una **isoterma de tipo II**, característica de materiales no porosos^[178], tanto TiO₂ (MW) como TiO₂ (MW-C) presentaron isothermas con bucles de histéresis bien definidos, representativas de los materiales mesoporosos, llamadas **isothermas de tipo IV** de acuerdo a la clasificación de la IUPAC^[178]. Las **histéresis** de estas isothermas son **de tipo H2**^[178], lo que nos revela que no se trata de una estructura mesoporosa ordenada, pues se asocian a materiales en los que la distribución de formas y tamaños de poro no está bien definida^[178,179]. Para el óxido de titanio estas isothermas son habituales, y la histéresis observada no se debe a una mesoporosidad propia de las nanopartículas, sino al espaciado entre nanopartículas en los aglomerados que estas forman^[47]. El área superficial de TiO₂ (MW), 275 m²/g, es la más alta de los tres catalizadores por su reducido tamaño de nanopartícula. La calcinación a la que fue sometido el TiO₂ (MW-C) implicó una

reducción del área superficial, hasta 78 m²/g, acorde al aumento en el tamaño de partícula. El área superficial obtenida para P25 (57 m²/g) entra en el rango de áreas superficiales indicado por el fabricante^[68].

Los resultados de XPS de estos fotocatalizadores de TiO₂ se muestran en la *Tabla 3-3* y la *Figura 3-5*. Las dos señales observadas en la región de Ti 2p (*Figura 3-5 A*), situadas a 458.9 eV (Ti 2p_{3/2}) y 464.7 eV (Ti 2p_{1/2}), confirmaron para los tres catalizadores la existencia del titanio como Ti⁴⁺ exclusivamente^[180,181].

La señal en la región de O 1s (*Figura 3-5 B*) situada a 530.1 eV corresponde al oxígeno de la red. La asimetría de la señal para TiO₂ (MW) en el rango de 529 a 533 eV sugería la presencia de especies de oxígeno adicionales existentes en la superficie, y las contribuciones a 530.9 eV y 532.0 eV se asignaron a terminaciones Ti-O y a hidroxilos superficiales, respectivamente^[137,143]. La presencia de hidroxilos en la superficie era mucho más limitada para TiO₂ (MW-C) y P25 por los procesos térmicos a los que estos catalizadores fueron sometidos, resultando en una señal poco perceptible. La relación O/Ti tan elevada observada para TiO₂ (MW) se debe a la abundante presencia de hidroxilos superficiales. En TiO₂ (MW-C) y P25, los valores de la relación O/Ti bajan, acercándose al valor teórico de 2, aunque siguen siendo algo superiores por la presencia de terminaciones Ti-O superficiales.

Tabla 3-3 – Resultados obtenidos del análisis de XPS de TiO₂ (MW), TiO₂ (MW-C) y P25.

Catalizador	Energía de enlace (eV)			Relación O/Ti
	% atómico			
	O 1s	Ti 2p	C 1s	
TiO ₂ (MW)	530.1	458.9	285.0	2.49
	53.48%	21.47%	25.06%	
TiO ₂ (MW-C)	530.0	458.7	285.0	2.28
	53.69%	23.52%	22.79%	
P25	529.9	458.7	285.0	2.20
	51.83%	23.54%	24.63%	

En la región de C 1s (*Figura 3-5 C*), además de la señal correspondiente al carbono adventicio contaminante, situada a 285.0 eV (enlaces C-C), se observó otra señal a 288.9 eV (enlaces C=O) que se atribuye a la presencia de carbonatos o CO₂ adsorbidos sobre la superficie del catalizador^[143,181]. Esta señal es algo habitual en muestras no sometidas a un proceso de calcinación, motivo de la significativa intensidad de este pico en el TiO₂ (MW). En los otros dos catalizadores, esta señal es mínima pero aún está presente.

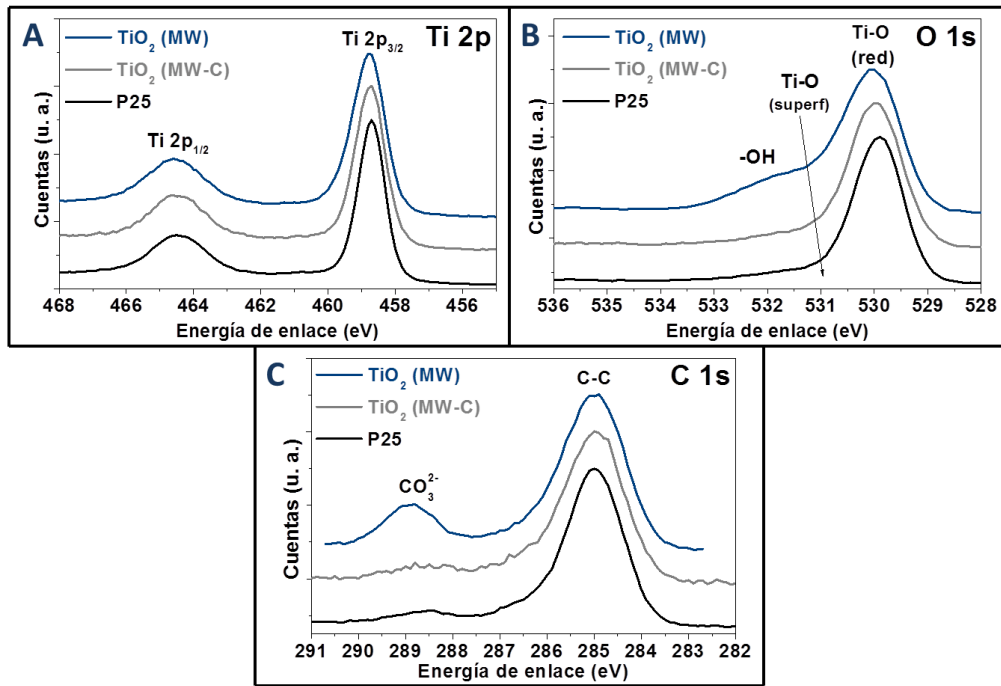


Figura 3-5 – Espectros de XPS de TiO₂ (MW), TiO₂ (MW-C) y P25.

Para verificar la presencia de grupos hidroxilo en los catalizadores se obtuvieron sus espectros de IR (ver *Figura 3-6*). Los tres catalizadores presentaron una señal ancha de intensidad media o fuerte situada entre 3500 y 2700 cm⁻¹, correspondiente a enlaces O-H de los hidroxilos^[182], siendo TiO₂ (MW) el catalizador con la señal de OH más intensa, confirmando lo observado en los espectros de XPS. Además, en TiO₂ (MW) se observó la presencia de una serie de picos agudos e intensos a 1530, 1440 y 1420 cm⁻¹, señales asociadas con enlaces C-O de grupos isopropóxido^[182], reactivos remanentes de la síntesis. TiO₂ (MW-C), al haber sido calcinado no mostró estas señales.

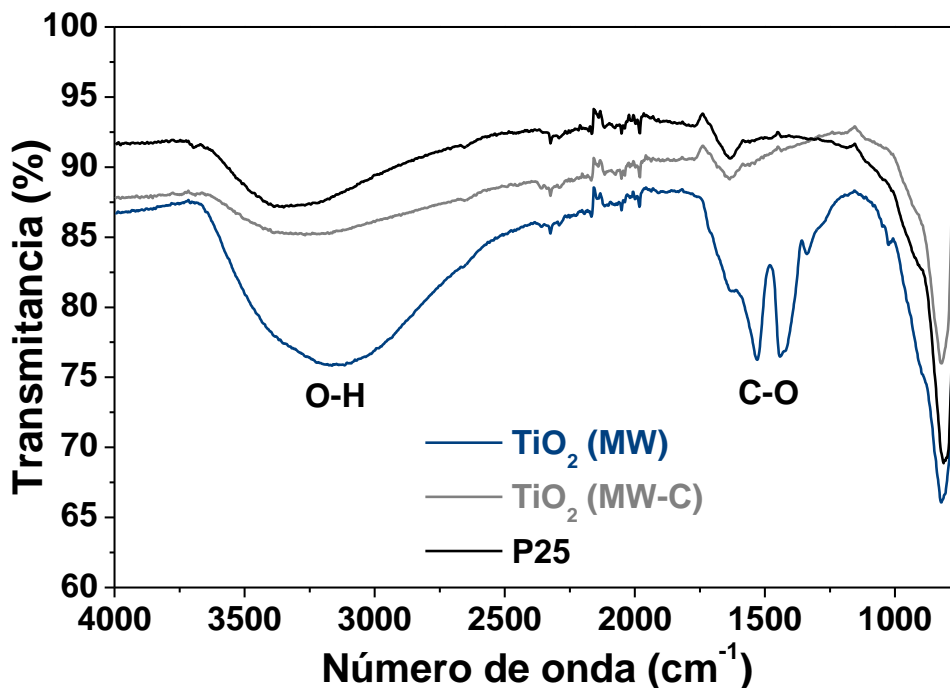


Figura 3-6 – Espectros de FTIR de TiO₂ (MW), TiO₂ (MW-C) y P25.

La absorción óptica del TiO₂ en el UV, con un límite de absorción cercano a 390 nm se atribuye a la excitación de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Esta transferencia de carga entre bandas se produce en el ultravioleta debido al band-gap de ~3.2 eV para la anatasa, que limita la luz capaz de excitar un electrón a aquella con longitud de onda menor que ~390 nm. En el caso concreto de nuestros catalizadores (ver *Figura 3-7*), los límites de absorción estaban próximos a los 400 nm y los *band-gaps* calculados eran de 3.09 eV para TiO₂ (MW), 3.11 eV para TiO₂ (MW-C) y 3.05 eV para P25, valores muy próximos entre sí. TiO₂ (MW) muestra una absorción de poca intensidad en la región visible de 400 a 500 nm, probablemente debida a los restos orgánicos remanentes de la síntesis observados en el espectro IR, mientras que TiO₂ (MW-C) muestra una absorción basal ligeramente mayor que la de TiO₂ (MW) y P25, que podría deberse a restos de C procedentes de la combustión de los isopropóxidos en la etapa de calcinación.

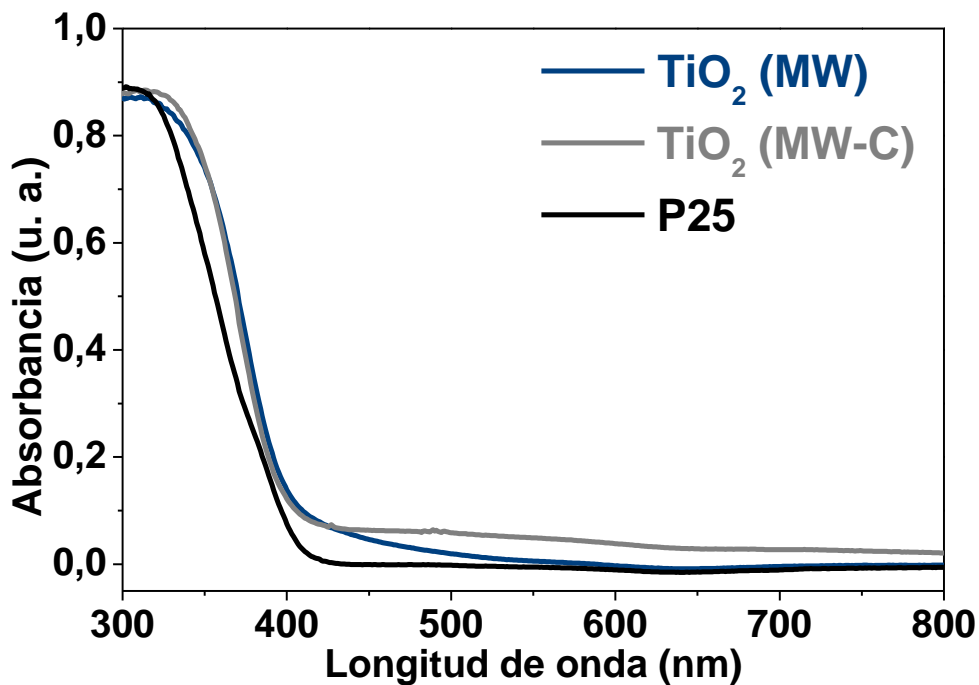


Figura 3-7 – Espectros de absorción UV-Vis de TiO₂ (MW), TiO₂ (MW-C) y P25.

3.3.2. Caracterización de SrTiO₃

Respecto a la síntesis del titanato de estroncio, se evaluaron las propiedades de las nanopartículas obtenidas por los dos métodos de síntesis estudiados, la síntesis hidrotérmica y la síntesis solvotérmica por microondas, cuyas caracterizaciones se muestran en la *Tabla 3-4*.

Tabla 3-4 – Resultados de caracterización del SrTiO₃ sintetizado por el método hidrotérmico (HT) frente al método solvotérmico asistido por microondas (ST-MW).

Catalizador	Condiciones de Síntesis		UV-Vis	XRD	TEM	Adsorción N ₂
	Método de síntesis	Precursor de Ti	Band-gap (eV)	Tamaño de cristalita (nm)	Tamaño de partícula (nm)	Área superficial [BET] (m ² /g)
SrTiO ₃	HT	TiO ₂	3.18	28	69.8 ± 14.2	7
	ST-MW	TTIP	3.29	13	-	84

Con el método HT se obtuvo un material de alta cristalinidad, observándose en el difractograma de la *Figura 3-8* picos de difracción cuya posición e intensidades relativas permitían asignarlos a la estructura cristalina del **SrTiO₃** (sistema cristalino cúbico, grupo espacial Pm3m [n° 221]; COD ID: 1512124)^[108,183], junto con trazas de otra fase cristalina, el **carbonato de estroncio** (SrCO₃, fase ortorrómbica, grupo espacial Pmcn [n° 62]; COD ID: 5000093)^[184]. Con el método ST-MW, se obtuvo un material con menor cristalinidad pero con las mismas fases cristalinas, aunque la contribución de SrCO₃ es ligeramente superior, observándose mayor número de picos y mayor intensidad de los mismos. La presencia de SrCO₃ se debe a la introducción de CO₂ del aire en la disolución como CO₃²⁻, que reacciona con el Sr²⁺ formando SrCO₃ en el proceso de síntesis. Dado el elevado pH del gel de síntesis, la captura de CO₂ se ve favorecida^[169], y la formación de SrCO₃ es bastante común en el procesamiento solvotermal ya que precipita a valores de pH inferiores a los necesarios para la precipitación del SrTiO₃^[152]. La menor concentración de hidróxido en el procedimiento ST-MW, que resultó en un pH 8 del gel, hizo que nuestro sistema de reacción se encontrara fuera de la zona de alta estabilidad y pureza para la precipitación de SrTiO₃, según los diagramas de estabilidad que propusieron Lencka et al. en su modelo teórico^[169], lo que pudo causar una mayor precipitación del carbonato. Este carbonato, además, no es eliminado en la etapa de calcinación pues no comienza a descomponerse hasta cerca de los 900 °C^[185].

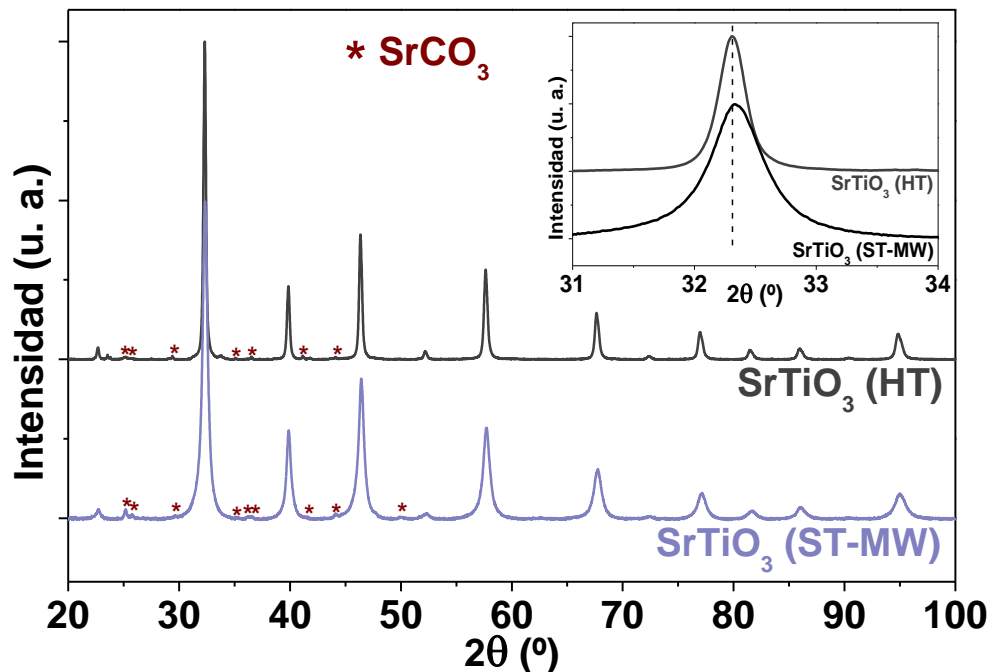


Figura 3-8 – Difractogramas de rayos X de SrTiO₃ (HT) y SrTiO₃ (ST-MW). En la ampliación se muestra la reflexión (1 1 0) de SrTiO₃.

De los análisis de XRD se calcularon los tamaños de cristalita mediante la fórmula de Scherrer. El SrTiO₃ obtenido por el método HT tenía un tamaño de cristalita de 28 nm, mientras que el obtenido con el método ST-MW mostró un tamaño de cristalita

reducido, de 13 nm. Estos resultados son lógicos si tenemos en cuenta tiempo de síntesis considerablemente más largo del método HT (24h) frente al del método ST-MW (10 min), a lo que hemos de sumar el hecho de que en el método HT se parte de partículas de TiO₂ pre-formadas, con tamaños de ~20 nm, mientras que en el ST-MW se parte de un alcóxido de Ti soluble.

El análisis TEM (ver *Figura 3-9*) nos desvela que la morfología de las NPs obtenidas por los dos métodos es muy distinta. **Con el método HT se obtuvieron NPs pseudo-esféricas de SrTiO₃** con un tamaño promedio de 69.8 ± 14.2 nm, aunque estas partículas estaban muy compactadas, formando aglomerados de en torno a 1 μ m y superiores. **De la síntesis solvotermal asistida por microondas se obtuvieron nanocopos**, tal y como se ha reportado en bibliografía para mezclas de agua-etilenglicol^[147,160,163]. Estos nanocopos son estructuras alargadas sin forma muy definida, bastante anchas y muy finas, como puede apreciarse en la imagen.

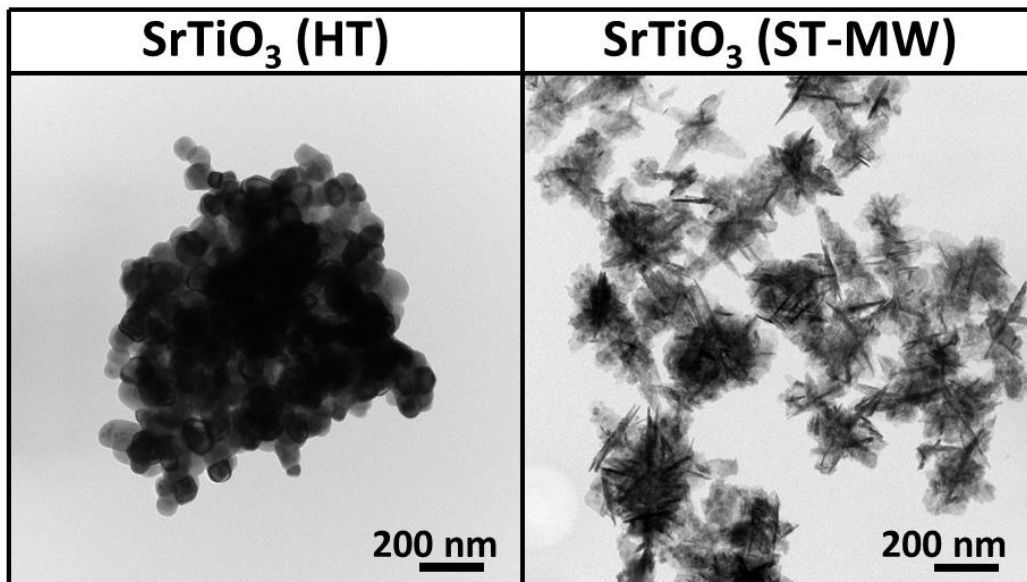


Figura 3-9 – Imágenes de TEM de SrTiO₃ (HT) y SrTiO₃ (ST-MW), calcinados a 350 °C.

Los análisis de adsorción de N₂ (*Figura 3-10*) mostraron isothermas de tipo II, típicas de materiales no porosos^[178], con una pequeña histéresis producto del espacio entre nanopartículas. El SrTiO₃ (HT) tenía un área superficial muy baja, de 7 m²/g, debido al elevado tamaño de nanopartícula y a la aglomeración de las mismas. El SrTiO₃ (ST-MW), en cambio, presentó un área superficial más alta, de 84 m²/g, coherente con la gran cantidad de área del cristal expuesta en la morfología de nanocopos, y la histéresis que presenta se asemeja al tipo de histéresis H3, típica de los agregados de partículas planas formando espacios en forma de ranura entre las partículas^[178].

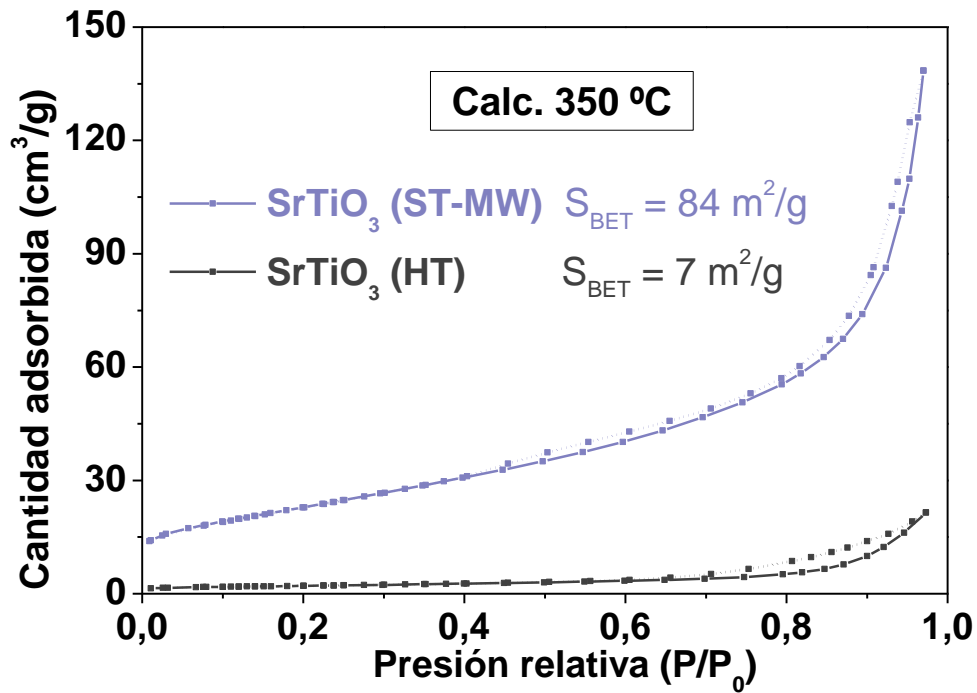


Figura 3-10 – Isotermas de adsorción de N₂ para SrTiO₃ (HT) y SrTiO₃ (ST-MW), calcinados a 350 °C. Las líneas continuas son las ramas de adsorción y las discontinuas las de desorción.

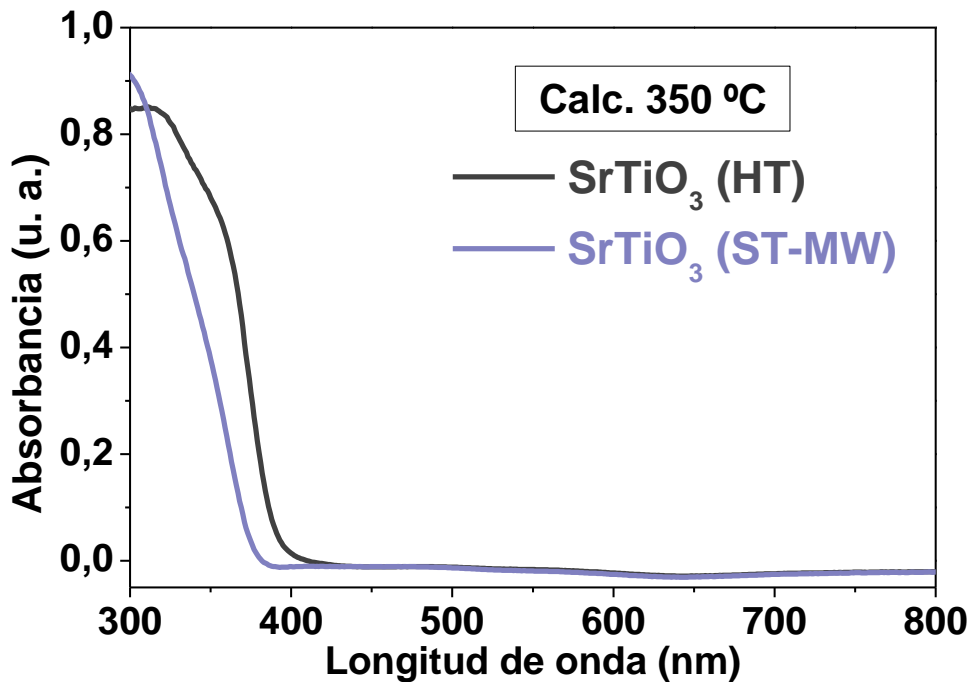


Figura 3-11 – Espectros de absorción UV-Vis de SrTiO₃ (HT) y SrTiO₃ (ST-MW), calcinados a 350 °C.

Los espectros de absorción UV-Vis de los SrTiO₃ obtenidos se muestran en la Figura 3-11. El límite de absorción tiene una posición diferente según el método de síntesis, resultando en *band-gaps* diferentes. SrTiO₃ (HT) presentó un límite de absorción cercano a 400 nm con un *band-gap* de 3.18 eV, mientras que para SrTiO₃ (ST-MW) el límite de absorción se encontraba en ~380 nm, correspondiendo a un *band-gap* de 3.29 eV. Estas diferencias se deben a la distinta cristalinidad de las muestras, siendo la muestra hidrotermal más cristalina, como se ha mostrado en los difractogramas de

rayos X. Al tener la estructura electrónica de bandas más definida, su *band-gap* es ligeramente menor. Como se esperaba, ninguno de los dos catalizadores muestra ningún tipo de absorción visible.

En resumen, los nanocopos son una de las morfologías conocidas del SrTiO₃ nanoparticulado que más área superficial presentan^[163], lo que la convierte en una de las mejores candidatas para la aplicación de este material como fotocatalizador. El SrTiO₃ obtenido por el método ST-MW presentó esta morfología, además de un reducido tamaño de cristalita. Ambos factores dieron lugar a una elevada área superficial, aunque el *band-gap* se vio ligeramente afectado por la limitada cristalinidad de la muestra. Por último, el procedimiento para obtener este fotocatalizador era considerablemente más corto que la síntesis hidrotermal, y la suma de todos estos factores nos motivó a elegir la **síntesis solvotermal asistida por microondas como procedimiento para las síntesis posteriores de materiales dopados.**

3.3.3. Ensayos fotocatalíticos de TiO₂ y SrTiO₃

Para llevar a cabo los ensayos fotocatalíticos de degradación de acetaldehído, los catalizadores se depositaron por filtración sobre membranas de PVDF, utilizando una masa de catalizador de 12 mg. En la *Tabla 3-5* se muestran las cargas de catalizador depositadas y los espesores de las tortas así obtenidas.

Tabla 3-5 – Cargas de catalizador de las deposiciones de TiO₂ (MW), TiO₂ (MW-C), P25 y SrTiO₃ (ST-MW) sobre membranas de PVDF realizadas por filtración.

Catalizador	Deposición	Carga (mg)	Espesor (μm)
TiO ₂ (MW)		9.6	-
TiO ₂ (MW-C)	Filtración (12 mg)	9.8	1.1 ± 0.2
P25		10.3	7.9 ± 0.9
SrTiO ₃ (ST-MW)		11.4	7.0 ± 0.9

El aspecto de estas deposiciones puede verse en las imágenes de SEM de la *Figura 3-12*. Como puede observarse, el recubrimiento obtenido para TiO₂ (MW) era muy poco homogéneo, encontrándose la práctica totalidad de la masa del catalizador como aglomerados de partículas con tamaños superiores a los 10 μm. De las imágenes parece intuirse la existencia de una torta del catalizador por debajo de los aglomerados, con buena cobertura de la superficie, pero en los cortes transversales no pudo medirse el espesor de capa. Con el cambio de composición molar del gel de síntesis de TiO₂ (MW-C) no se logró una mejora significativa de la deposición del catalizador, que mostró una distribución muy similar, aunque sí parece haber una menor cantidad de aglomerados, y el espesor de la capa subyacente era de 1.1 ± 0.2 μm. En la deposición de P25 comercial, toda la masa de catalizador se encontraba formando una torta de grosor homogéneo, 7.9 ± 0.9 μm, a lo largo de la membrana, que presentaba amplias grietas producidas durante el secado de la membrana. El aspecto de la deposición de SrTiO₃ (ST-MW) era también muy homogéneo,

obteniéndose una capa de titanato con un espesor de $7.0 \pm 0.9 \mu\text{m}$. La torta del titanato, pese a ser tan gruesa como la de P25, no presentaba grietas. Esto puede deberse a que la morfología de las NPs de SrTiO₃ cause un empaquetamiento menos compacto que sufre menor tensión durante el secado.

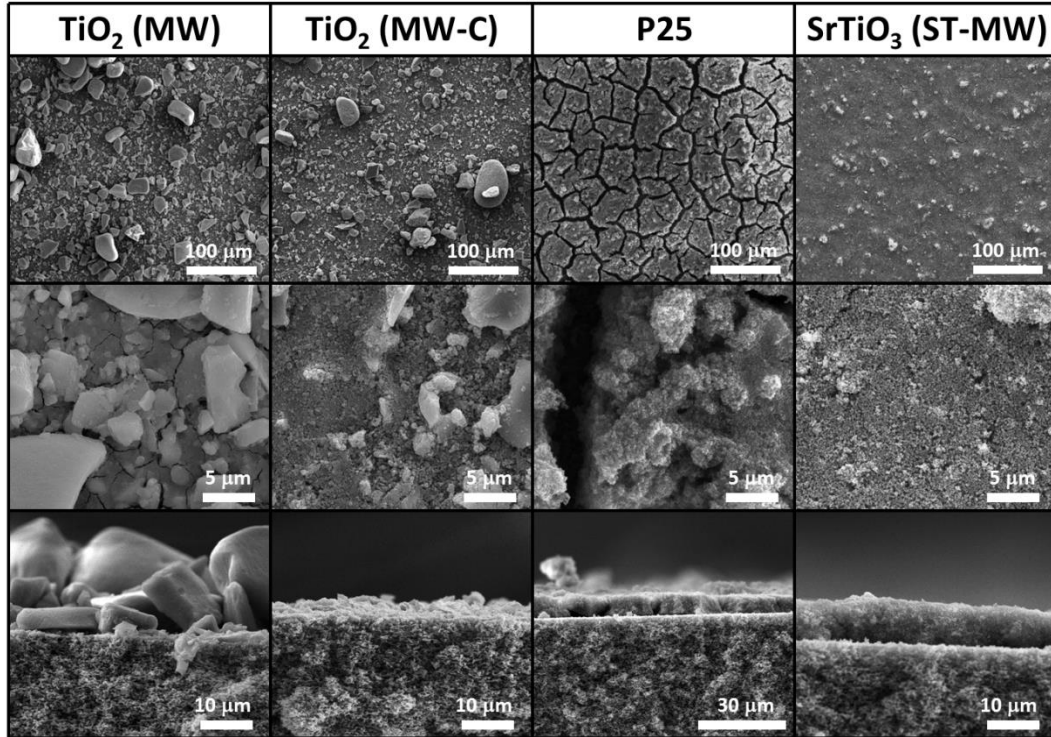


Figura 3-12 – Imágenes de SEM de los recubrimientos de TiO₂ (MW), TiO₂ (MW-C), P25 y SrTiO₃ (ST-MW) depositados por filtración sobre membranas de PVDF. Se incluye vista transversal de las tortas de catalizador.

Como ya se ha mencionado en el *Capítulo 1 sección 1.3.3*, la presencia de vapor de agua puede tener diversos efectos sobre los fotocatalizadores y su actividad, como favorecer la regeneración de grupos hidroxilo superficiales, o competir con el COV por los sitios activos del catalizador. A mayor humedad relativa, mayor presencia o disponibilidad del vapor de agua y mayor la posibilidad de que provoque un efecto adverso en la foto-oxidación de COVs. Con el fin de evaluar el efecto concreto de la presencia de agua en nuestro sistema de reacción, se llevó a cabo un ensayo fotocatalítico con TiO₂ (MW) y P25 irradiados con luz UV en ausencia (RH 0%) y presencia de agua (RH 60%) que se muestra en la *Figura 3-13*. La presencia de agua en la corriente gaseosa no tuvo un efecto significativo sobre la actividad de P25, que mostró conversiones superiores al 95% tanto a RH 0% como a RH 60%, aunque con la corriente húmeda la actividad era ligeramente mayor. Para TiO₂ (MW), en cambio, la conversión del 99% en la corriente seca se veía reducida a menos de un 70% en la corriente húmeda. Esta diferencia se puede explicar teniendo en cuenta la mayor superficie específica ($275 \text{ m}^2/\text{g}$) y presencia de grupos hidroxilo superficiales del TiO₂ (MW) frente a la menor superficie ($57 \text{ m}^2/\text{g}$) e hidrofiliidad del P25. El agua es adsorbida de forma más fuerte en el TiO₂ (MW) y compite en mayor medida con el COV por los sitios activos del catalizador. Si además, debido a los aglomerados

mesoporosos de TiO₂ (MW), el agua condensa ocupando los poros o forma una película multicapa en el catalizador por su hidrofiliidad, la difusión del COV a la superficie del catalizador se puede ver impedida^[43]. Para todos los demás ensayos fotocatalíticos mostrados en esta tesis, se usó una corriente gaseosa con una humedad relativa del 60%, más representativa de una corriente real.

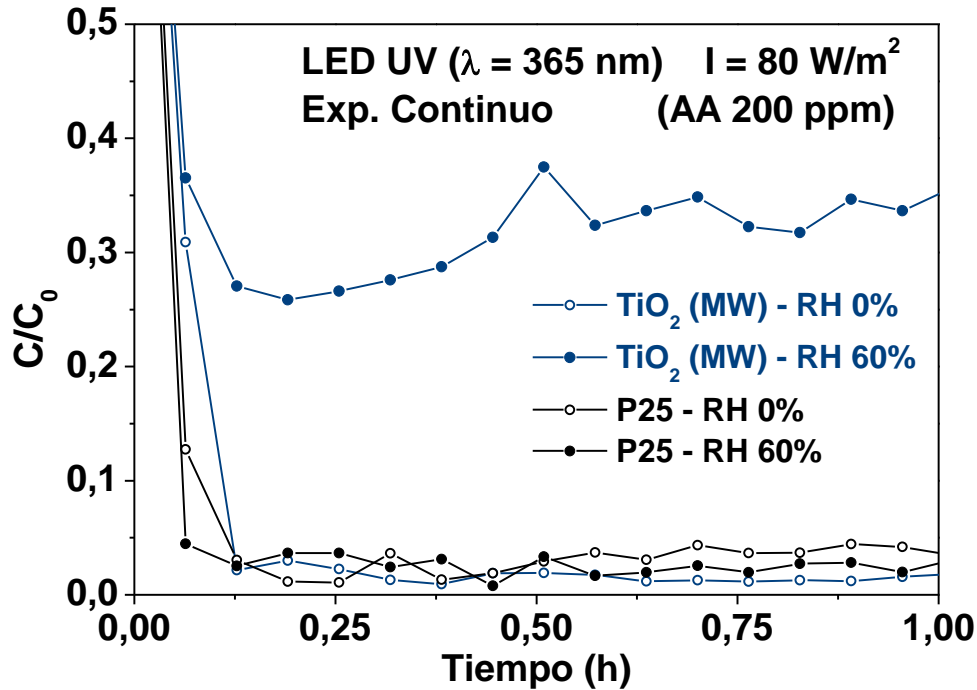


Figura 3-13 – Degradación de acetaldehído (200 ppm) en experimento continuo bajo luz UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$, $I = 80 \text{ W/m}^2$) con distinta humedad relativa, utilizando TiO₂ (MW) y P25 como catalizadores. WHSV = 210 L/g·h.

Los resultados de los ensayos fotocatalíticos en experimento continuo con luz solar simulada, con las condiciones habituales especificadas en el *Capítulo 2 sección 2.2.3* y que se usaran durante el resto de la tesis, se muestran en la *Figura 3-14*. El fotocatalizador comercial P25 alcanzó una conversión estable del 80% para estas condiciones de reacción, valor algo superior al del catalizador TiO₂ (MW-C) que se estabilizó en el 68%. El mejor comportamiento del P25 comercial se atribuye a la mayor eficiencia en la separación de cargas debido a la combinación de fases anatasa y rutilo. Una menor recombinación permite un mayor aprovechamiento de la irradiación proporcionada al fotocatalizador, generando un mayor número de radicales para la fotooxidación del COV. Por otra parte, el TiO₂ (MW) alcanza una conversión bastante menor, del 33%. El pequeño tamaño (~9 nm) de las NPs del TiO₂ (MW) podría causar un descenso de actividad al incrementarse la recombinación superficial^[20], comparadas con las NPs de TiO₂ (MW-C) y P25. Así mismo, polvos con muy alta área superficial suelen asociarse con muchos defectos cristalinos, lo que también favorece la recombinación^[1]. Sin embargo, la elevada actividad mostrada por el TiO₂ (MW) a RH 0% (*Figura 3-13*), similar a la de P25, nos permite descartar estas hipótesis y atribuir este comportamiento únicamente al efecto del vapor de agua sobre este fotocatalizador, mencionado anteriormente.

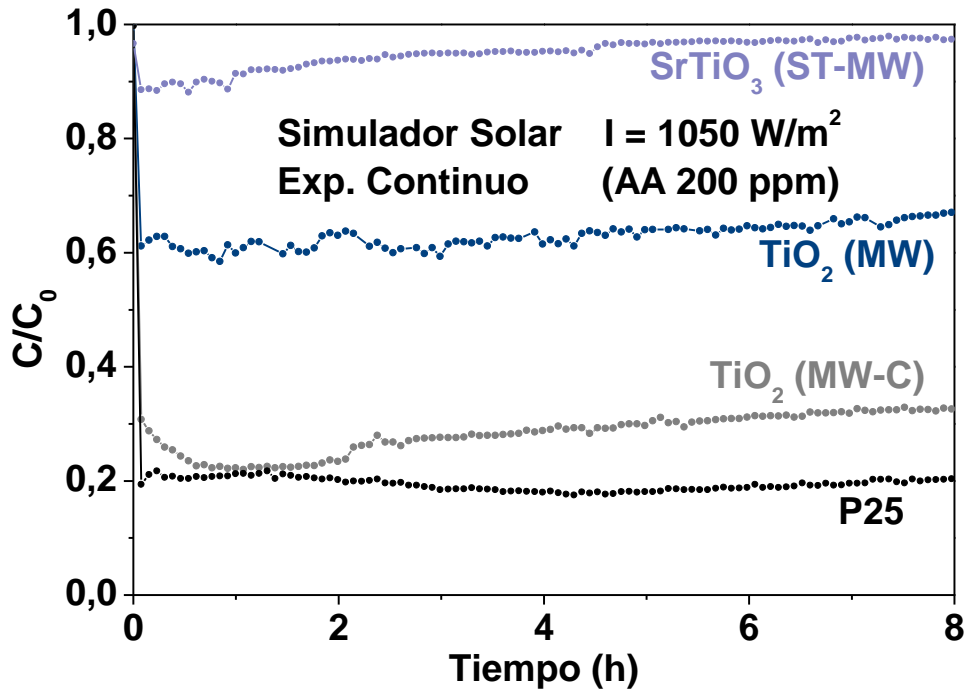


Figura 3-14 – Degradación de acetaldehído (200 ppm) en experimento continuo bajo luz solar (UV + visible, $I = 1050 \text{ W/m}^2$) utilizando TiO₂ (MW), TiO₂ (MW-C), P25 y SrTiO₃ (ST-MW) como catalizadores. RH 60%. WHSV = 300 L/g·h, salvo para SrTiO₃ (ST-MW), que se usaron 250 L/g·h.

Por último, el SrTiO₃ (ST-MW) mostró la menor actividad de todos los fotocatalizadores empleados. La conversión de acetaldehído alcanzada apenas llegó al 3%, demostrando que la capacidad oxidativa de la banda de valencia del titanato es insuficiente para la degradación de COVs en fase gas. Es necesario mejorar sus propiedades y estructura electrónica mediante el dopaje si queremos alcanzar valores de degradación aceptables.

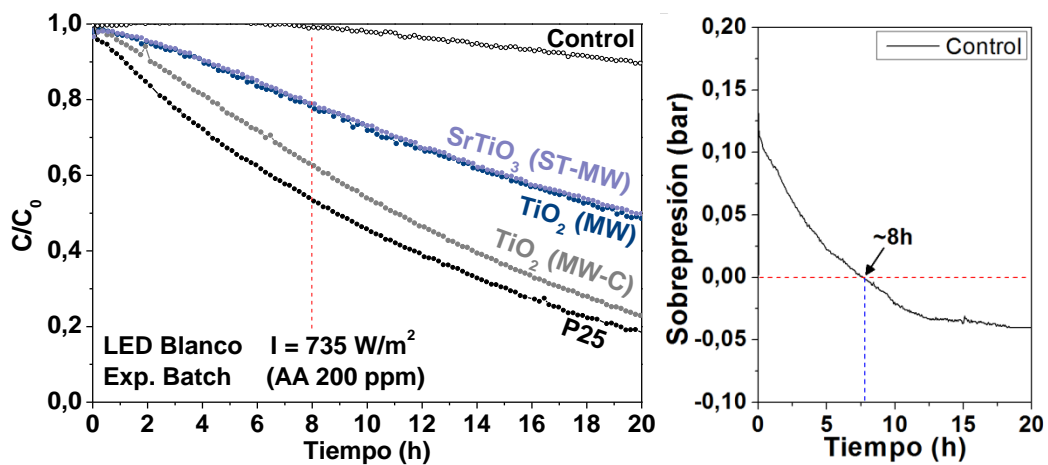


Figura 3-15 – Degradación de acetaldehído (200 ppm) en experimento discontinuo bajo luz blanca ($\lambda > 410 \text{ nm}$, $I = 735 \text{ W/m}^2$) utilizando TiO₂ (MW), TiO₂ (MW-C), P25 y SrTiO₃ (ST-MW) como catalizadores. RH 60%. A la derecha se muestra la evolución de la presión con el tiempo en el experimento de control.

En la *Figura 3-15* se muestran los ensayos fotocatalíticos realizados en experimento discontinuo bajo luz blanca. En base a los espectros UV-Vis, de ninguno de los cuatro catalizadores se esperaba ningún tipo de actividad fotocatalítica. Sin embargo, para todos ellos se observó una degradación paulatina del acetaldehído, alcanzándose tras 20h de reacción conversiones del 82%, 78%, 52% y 50%, para P25, TiO₂ (MW-C), TiO₂ (MW) y SrTiO₃ (ST-MW), respectivamente. Para comprobar que el descenso en el área de acetaldehído detectada con el cromatógrafo no se debía a un efecto volumétrico por la retirada de muestra del sistema con cada medida, se realizó un experimento de control. En dicho control, se utilizó el sistema recirculando el gas como en un experimento discontinuo habitual, pero sin catalizador en la membrana, obteniéndose una conversión del 10% tras 20h. La conversión aparente provocada por la disminución del volumen y presión del sistema es despreciable a tiempos inferiores a 8h. La conversión observada para estos fotocatalizadores bajo luz visible la atribuimos a un **efecto fototérmico**. Las temperaturas alcanzadas en la superficie del fotocatalizador fueron de 50 °C (ver *Tabla 3-6*), suficientes para proporcionar una reactividad limitada para la descomposición de la molécula de acetaldehído. El orden de conversiones observado es el mismo que para los experimentos con irradiación solar, indicando que la presencia de agua tiene un efecto similar sobre la reacción térmica.

Tabla 3-6 – Temperaturas obtenidas de los experimentos con TiO₂ (MW), TiO₂ (MW-C), P25 y SrTiO₃ (ST-MW).

Catalizador	Exp. Continuo	Exp. Discontinuo
	(Sim. Solar)	(LED Blanco)
	Temperatura del catalizador (°C)	
TiO ₂ (MW)	33	50
TiO ₂ (MW-C)	35	50
P25	36	50
SrTiO ₃ (ST-MW)	50	55

La temperatura alcanzada en el experimento con LED Blanco debería ser menor que la del experimento con simulador solar, teniendo en cuenta las irradiancias de dichas fuentes de luz (735 y 1050 W/m² respectivamente), y que el simulador también proporciona luz UV que sí es absorbida de forma eficiente por el catalizador. El calentamiento excesivo del catalizador en el experimento con LEDs debemos achacarlo a un calentamiento de la celda de reacción por el calor generado por el LED de alta potencia, que no es totalmente disipado por la ventilación utilizada en el montaje.

3.4. Conclusiones

Las conclusiones que podemos extraer de los resultados mostrados en este capítulo son las siguientes:

- El TiO₂ sintetizado mediante el procedimiento modificado **(MW-C)** **mostró una mejor actividad fotocatalítica que** el del método **(MW)**, logrando prácticamente duplicar la conversión de acetaldehído en experimento continuo bajo luz solar. Por la menor hidrofiliidad y área superficial, el TiO₂ (MW-C) **mostró una menor sensibilidad a la presencia de agua en la corriente gaseosa.**
- El fotocatalizador comercial **P25 muestra la mayor actividad** de entre todos los catalizadores sin absorción visible mostrados en este capítulo, por la **mayor eficiencia en la separación de cargas de la heterounión anatasa-rutilo.**
- El SrTiO₃ **(ST-MW)** tiene mejores propiedades que el SrTiO₃ (HT) de cara a las reacciones fotocatalíticas, gracias a la morfología de nanocopos lograda con la reacción solvotermal en mezclas de EG/H₂O, pero aun así tiene un **poder oxidativo muy reducido**, lo que hace necesaria su modificación o dopaje si se desea lograr de forma eficiente la degradación de COVs.
- Aunque los fotocatalizadores estudiados en este capítulo no deberían presentar actividad ninguna al ser **irradiados con luz visible**, pues carecen de absorción en ese rango del espectro electromagnético, se observa la **degradación de acetaldehído debido a un efecto fototérmico.**

CAPÍTULO 4: TiO₂ y SrTiO₃ modificados con metales y óxidos metálicos

4.1. TiO₂ dopado con óxido de Nd

4.1.1. Introducción: Dopaje con lantánidos, Nd-TiO₂

En contraste con los resultados variables y conflictivos obtenidos al dopar con metales de transición, como vimos en el *Capítulo 1 sección 1.5.1*, los **efectos del dopaje con lantánidos** en la fotocatalisis **son positivos** debido a la absorción de luz visible y la mejor separación de cargas logradas mediante la introducción de múltiples niveles de los orbitales 4f en el band-gap del TiO₂^[17,47,72,78,79,90,126,127,131,133,186–193]. Además, el uso de lantánidos como dopantes también afecta a la **temperatura de transición de anatasa a rutilo**, que se ve **incrementada**^[128,193–195] permitiendo conservar la fase anatasa más activa tras los tratamientos térmicos, y a la capacidad de adsorción en el catalizador, pues los lantánidos **facilitan la adsorción de bases de Lewis** como alcoholes, ácidos carboxílicos, etc.^[30,31,90,131,190,193], permitiendo una interacción más eficiente entre algunos COVs como el acetaldehído y los radicales generados, favoreciendo su foto-oxidación.

Otro fenómeno reportado en el dopaje con lantánidos es la obtención **propiedades luminiscentes**, puesto que los iones lantánidos trivalentes pueden emitir luz visible o ultravioleta tras la absorción secuencial de fotones del IR cercano o del visible. Esta luminiscencia surge de las transiciones electrónicas f-f dentro de los orbitales 4f parcialmente ocupados, transiciones que no sufren perturbaciones al estar escudadas por los orbitales 5s y 5p totalmente ocupados. Varios autores han postulado que este fenómeno podría dar lugar a actividad fotocatalítica en las muestras de TiO₂ dopadas con estos metales^[189,190,196]. De todos los lantánidos, sólo 4 (concretamente Neodimio, Holmio, Erblio y Tulio) serían teóricamente capaces de activar el TiO₂ mediante este **proceso de “up-conversion” Visible-a-UV o NIR-a-UV**^[189]. No obstante, un análisis del espectro de acción del Nd-TiO₂ reportado en bibliografía mostró que el catalizador se activa con luz visible sólo en el rango de 400 a 480 nm sin presentar actividad en las bandas de absorción típicas del Nd, lo cual sugiere que la actividad mostrada bajo luz visible por este fotocatalizador no se debe al proceso de “up-conversion” Vis-a-UV^[143]. Hay ejemplos de experimentos similares para alguno de los otros lantánidos candidatos^[139,142,190], con resultados similares que indican que el fenómeno de “up-conversion” no tiene impacto en la fotoactividad de los catalizadores dopados con tierras raras.

De entre los lantánidos, el Nd ha sido ampliamente estudiado como dopante, fundamentalmente en aplicaciones en fase líquida. Se ha reportado que el dopaje con Nd tiene los siguientes efectos en el catalizador: *i)* **reducir el tamaño de cristalita**^[47,72,127,129,131,133,135-137,143-145,186,187,195] **incrementando el área superficial**^[47,72,129,131,134,135,143-145,187]; *ii)* favorecer la formación nanopartículas con **tamaños y formas más uniformes**^[72] y agregados más pequeños^[126,143]; *iii)* **extender el espectro de absorción del TiO₂ a la región visible** reduciendo su *band-gap* por la introducción de niveles intermedios 4f del Nd, lo que se ha observado experimentalmente^[58,72,197,198,126,131,133,139,144,145,186,187]; *iv)* **mejorar la separación de cargas** reduciendo la recombinación^[47,126,127,143,144,186,199].

Teniendo en cuenta el tamaño del ion neodimio (**Nd³⁺**, $r_i = 0.98 \text{ \AA}$, coord. VI)^[200], que es casi dos veces más grande que el de titanio que debe sustituir en la red de TiO₂ (**Ti⁴⁺**, $r_i = 0.60 \text{ \AA}$, coord. VI)^[200], **parecen muy poco probables tanto la sustitución en la red como la introducción del dopante en huecos intersticiales de la misma**. El dopaje sustitutivo parece ser factible con determinados métodos de síntesis, como CVD (*Chemical Vapor Deposition*)^[76,197,201], pero para métodos de síntesis en disolución lo más probable es que el Nd dopante se encuentre fuera de la estructura del óxido de titanio, en la superficie de las nanopartículas de TiO₂^[72,126,199,127,131,134,139,145,186,188,195]. De acuerdo a la literatura, este Nd se encontraría como ion Nd³⁺^[136,145,199], específicamente como **clústeres de su óxido**^[72,126,131,134,139,186,188,195,198], Nd₂O₃. De hecho, Parnicka et al. proponen que pequeños grupos de iones Nd³⁺ se encontrarían formando un complejo superficial^[143] como el mostrado en la *Figura 4-1*. La presencia de este complejo tiene efectos favorables para la actividad fotocatalítica: *i)* su formación favorece la interacción del Nd con los COVs, mejorando la adsorción de los mismos en la superficie del catalizador^[31]; *ii)* los clústeres con enlaces Ti-O-Nd permiten la transferencia de carga desde la banda de valencia de TiO₂ a varios niveles discretos 4f del Nd situados bajo la banda de conducción (ver *Figura 4-2*), extendiendo la absorción del TiO₂ al visible^[126,127,186,188,193,198]; *iii)* aunque por el superior tamaño del ion Nd³⁺ frente al Ti⁴⁺ el primero no puede entrar como sustituyente en la red del TiO₂, el segundo sí puede sustituir al primero en la red de Nd₂O₃, sustitución que genera un desequilibrio de cargas en la superficie de catalizador que se ve compensada con una mayor presencia de grupos hidroxilo, que sirven como sitios de captura de huecos produciendo radicales hidroxilo y mejorando también la fotocatalisis^[79,131,138,193].

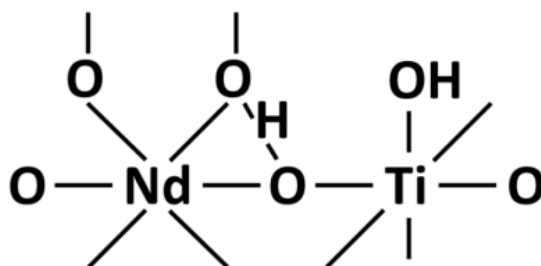


Figura 4-1 – Complejo superficial de Nd en las partículas de Nd-TiO₂ propuesto por Parnicka et al.^[143].

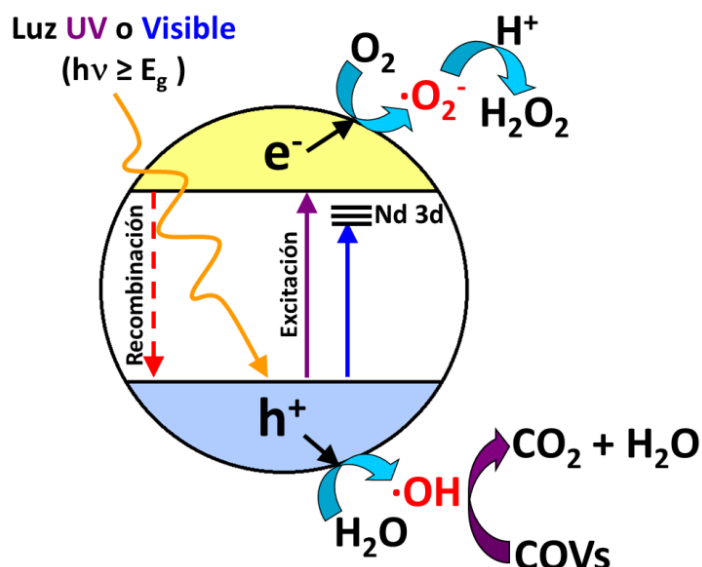


Figura 4-2 – Diagrama del proceso de activación y fotodegradación de COVs en un catalizador Nd-TiO₂.

Se ha observado que con cargas altas de dopante la actividad fotocatalítica desciende^[47,58,126,131,136,143,186,187,189,199], pudiendo llegar incluso a niveles inferiores a los de TiO₂ sin dopar^[58,72,143,189]. Esto podría atribuirse a varios fenómenos, como un “efecto máscara” del exceso de Nd sobre la superficie del TiO₂ que limite tanto la absorción de luz del catalizador, al tener Nd₂O₃ absorbancia propia, como la transferencia de portadores de carga a las especies adsorbidas al haber menos sitios activos disponibles^[31,126,127]. Otros autores han observado experimentalmente un descenso del área superficial del catalizador al incrementar la carga de Nd por encima de ciertos valores^[47,131,145,187], que suele ir parejo al descenso de actividad fotocatalítica y en disonancia con los tamaños de cristalita, que son menores cuanto mayor sea la carga de dopante^[145,187]. Esta reducción del área superficial podría explicarse si el exceso de dopante provocase una aglomeración más compacta de las NPs reduciendo el tamaño del espacio inter-partícula en dichos aglomerados^[74,145,191]. Por último, como ya se ha explicado en el *Capítulo 1 sección 1.5.1*, un exceso de carga de dopantes metálicos puede hacer que actúen como centros de recombinación de los pares e⁻/h⁺, lo cual también sugieren algunos autores para el caso concreto del Nd y otros lantánidos^[131,186].

De lo anteriormente descrito se deduce que debe existir una carga óptima de Nd para obtener el máximo incremento posible de la actividad fotocatalítica. En la literatura no parece haberse llegado a un consenso sobre esta carga óptima, pues en distintos artículos se indican cantidades óptimas muy dispares que varían entre el 0.1 y el 18% en peso (ver *Tabla 4-1*)^[47,72,186,187,195,197,199,126,127,129-131,136,143,145]. Esta cantidad óptima de Nd podría ser muy dependiente de condiciones experimentales. No obstante, el valor de carga óptima de Nd reportado más comúnmente es de en torno al 1% en peso.

Tabla 4-1 – Cantidades de Nd como dopante del TiO₂ estudiadas en la literatura y cantidad óptima del mismo determinada de los ensayos fotocatalíticos correspondientes (en verde).

Referencia	Cantidades de Nd estudiadas (% en peso)				
<i>Bokare 2013</i> ^[72]	0.50	1.00	2.50	5.00	
<i>Chen 2012</i> ^[129]	0.89	1.77	5.14	8.28	
<i>Gómez 2012</i> ^[145]	0.89	1.77	5.14	9.78	
<i>Khalid 2013</i> ^[136]	3.17	6.17	9.96		
<i>Koci 2018</i> ^[199]	0.20	0.50	0.80	1.00	1.50
<i>Kralchevska 2012</i> ^[137]	0.05	0.10	1.50	10.00	
<i>Li 2003</i> ^[197]	3.17	5.19	7.62		
<i>Li 2005</i> ^[47]	1.07	3.68	6.17	8.10	9.96
<i>Parida 2008</i> ^[193]	0.36	0.72	1.08	1.44	
<i>Parnicka 2017</i> ^[143]	0.18	0.45	0.90	1.79	
<i>Stengl 2009</i> ^[187]	5.20	8.72	14.98	15.42	16.27
<i>Wang 2010</i> ^[186]	5.19	9.96	18.42	25.70	
<i>Whang 2005</i> ^[130]	5.19	9.96	22.19		
<i>Wojcieszak 2014</i> ^[126]	5.19	14.35	25.70		
<i>Xu 2002</i> ^[131]	0.10	0.50	1.00	2.0	
<i>Yang 2012</i> ^[127]	0.18	0.89	1.77		
<i>Yuan 2011</i> ^[195]	0.50	3.00			

4.1.2. Procedimiento experimental: Síntesis de Nd-TiO₂

Para la fabricación de NPs de Nd-TiO₂ se han reportado numerosos métodos de **síntesis sol-gel**^[47,58,133–140,72,126–132], así como de **síntesis solvotermal**^[78,142–146], pero estudios comparativos entre ambas metodologías encontraron que los catalizadores obtenidos por el método solvotermal mostraban mayor actividad fotocatalítica, independientemente del lantánido utilizado como dopante^[142,144]. Debido a esto y a las demás ventajas de las síntesis solvotermales expuestas en el *Capítulo 3 sección 3.1.1*, se decidió utilizar la **síntesis solvotermal asistida por microondas** previamente detallada para la síntesis de TiO₂. El procedimiento empleado se adaptó de una publicación de nuestro grupo de investigación^[145].

- **Reactivos**

El **isopropóxido de titanio** (TTIP, Ti[OCH(CH₃)₂]₄, 97% pureza), **ácido acético** (CH₃COOH, 99.8%), **nitrato de neodimio (III)** hexahidratado (Nd(NO₃)₃·6H₂O, 99.9%) y **etanol absoluto** (EtOH, CH₃CH₂OH, 99.8%) se obtuvieron de *Sigma-Aldrich*.

- **Procedimiento de síntesis solvotermal asistida por microondas (MW)**

Para sintetizar Nd-TiO₂ (MW) se siguió el procedimiento de síntesis solvotermal detallado en el *Capítulo 3 sección 3.2.1*, con un gel de **composición molar 1 Ti : 78 EtOH : 42 H₂O : 8 HAc** y sin calcinación posterior, pero se añadieron 16.1 mg de nitrato de neodimio al mismo tiempo que el ácido acético. Esta cantidad de sal de Nd corresponde a un catalizador con una **carga teórica del 1% en peso** (0.2% atómico, ratio atómico Nd/Ti = 0.006).

4.1.3. Resultados y discusión

4.1.3.1. Caracterización de Nd-TiO₂ (MW)

Los resultados de la caracterización de Nd-TiO₂ (MW) se muestran resumidos en la *Tabla 4-2*. Los análisis de MP-AES revelaron que **el contenido en Nd de la muestra era del 0.50% en peso**, una cantidad algo menor de la esperada al haberse perdido Nd en las paredes de los vasos de precipitados de la síntesis.

Tabla 4-2 – Resultados de caracterización de las muestras de TiO₂ (MW) y Nd-TiO₂ (MW).

Catalizador	MP-AES % en peso de Nd	UV-Vis Band-gap (eV)	XRD Tamaño de cristalita (nm)	TEM Tamaño de partícula (nm)	Adsorción de N ₂ Área superficial [BET] (m ² /g)
TiO ₂ (MW)	-	3.09	6.6	8.8 ± 1.0	275
Nd-TiO ₂ (MW)	0.50 ± 0.10	3.10	6.6	7.1 ± 1.2	327

Los análisis de difracción de rayos X revelaron que Nd-TiO₂ (MW) mostraba el mismo patrón de difracción que el TiO₂ sin dopar (ver *Figura 4-3*), correspondiente a la fase cristalina **anatasa**. No se observaron otras fases cristalinas como el Nd₂O₃ que podría haberse esperado. Esto es habitual para estas cantidades de agente dopante, como puede comprobarse en la bibliografía [72,134–137,143–145,186,199]. La ausencia de señal del óxido de neodimio puede implicar que el tamaño de sus clústeres es suficientemente pequeño para no producir reflexiones o bien que se encuentra muy bien distribuido en el catalizador. Los picos de difracción de anatasa observados son bastante anchos, señal de tamaños de cristalita muy pequeños, 6.6 nm según la ecuación de Scherrer.

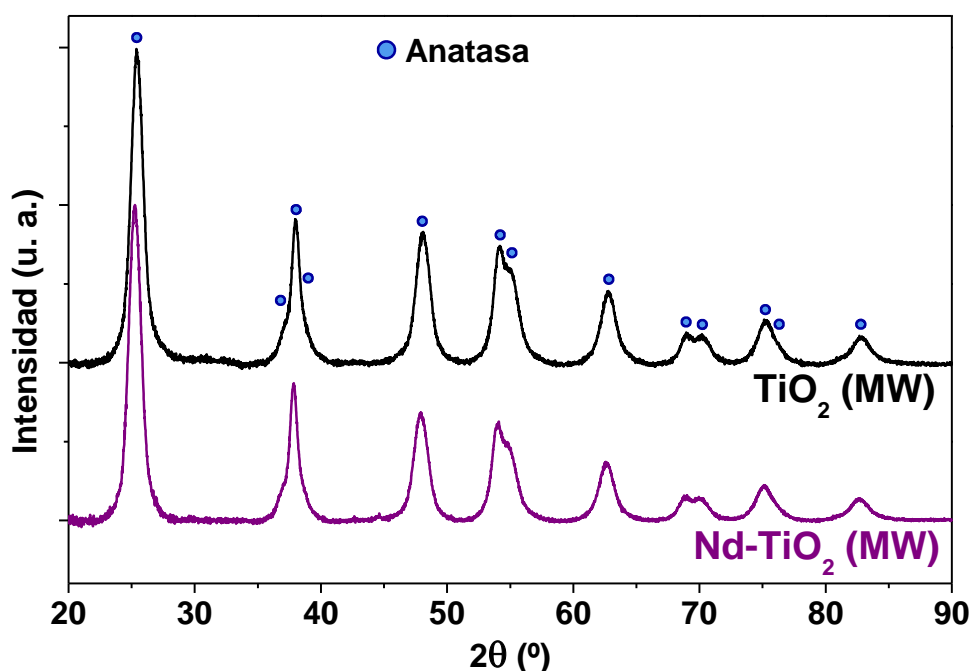


Figura 4-3 – Difractogramas de rayos X de TiO₂ (MW) y Nd-TiO₂ (MW).

La isoterma de adsorción de Nd-TiO₂ (MW), mostrada en la *Figura 4-4*, es una **isoterma de tipo IV con histéresis de tipo H2**^[178], como la obtenida para TiO₂ (MW), que como ya hemos comentado es habitual para el óxido de titanio y cuya histéresis suele atribuirse a los espacios inter-partícula^[47]. El aumento de superficie en el Nd-TiO₂ (MW), 327 m²/g frente a 275 m²/g de TiO₂ (MW), se debe a una menor aglomeración y a una disminución del tamaño de partícula, según los valores calculados con TEM (*Tabla 4-2* y *Figura 4-5*).

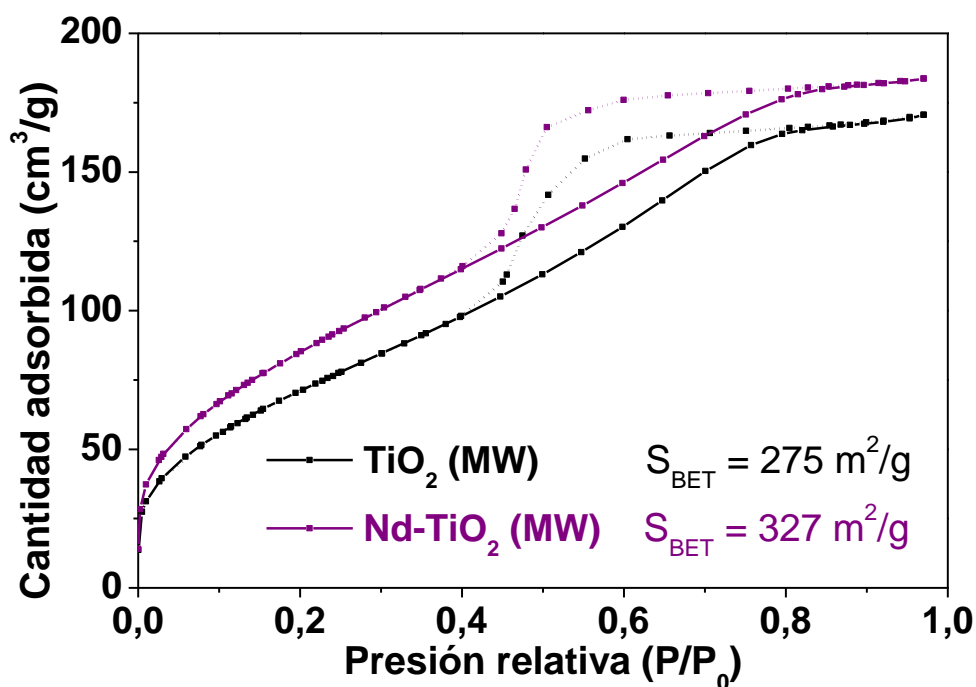


Figura 4-4 – Isotermas de adsorción de N₂ de TiO₂ (MW) y Nd-TiO₂ (MW). Las líneas continuas son las ramas de adsorción y las discontinuas las de desorción.

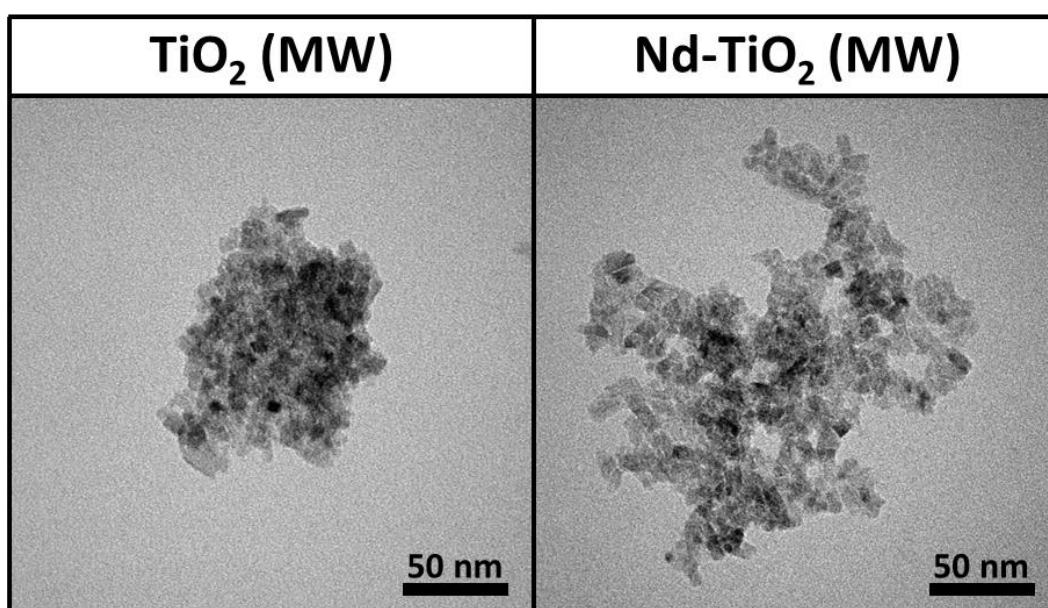


Figura 4-5 – Imágenes de TEM de TiO₂ (MW) y Nd-TiO₂ (MW).

En un análisis de mayor resolución por HR-TEM (*Figura 4-6*) de las NPs de Nd-TiO_2 se pudieron apreciar los planos cristalininos de las nanopartículas de anatasa, pero no se pudieron distinguir los clústeres superficiales de Nd_2O_3 , debido a la baja carga del Nd (0.2% atómico) en el catalizador. No obstante, el análisis de EDX en modo TEM (*Figura 4-7*) confirmó la existencia del Nd en las NPs de Nd-TiO_2 , aunque la escasa cantidad del mismo hacía muy difícil su identificación por la poca señal proporcionada y el solapamiento parcial con la señal de Cu perteneciente a la rejilla.

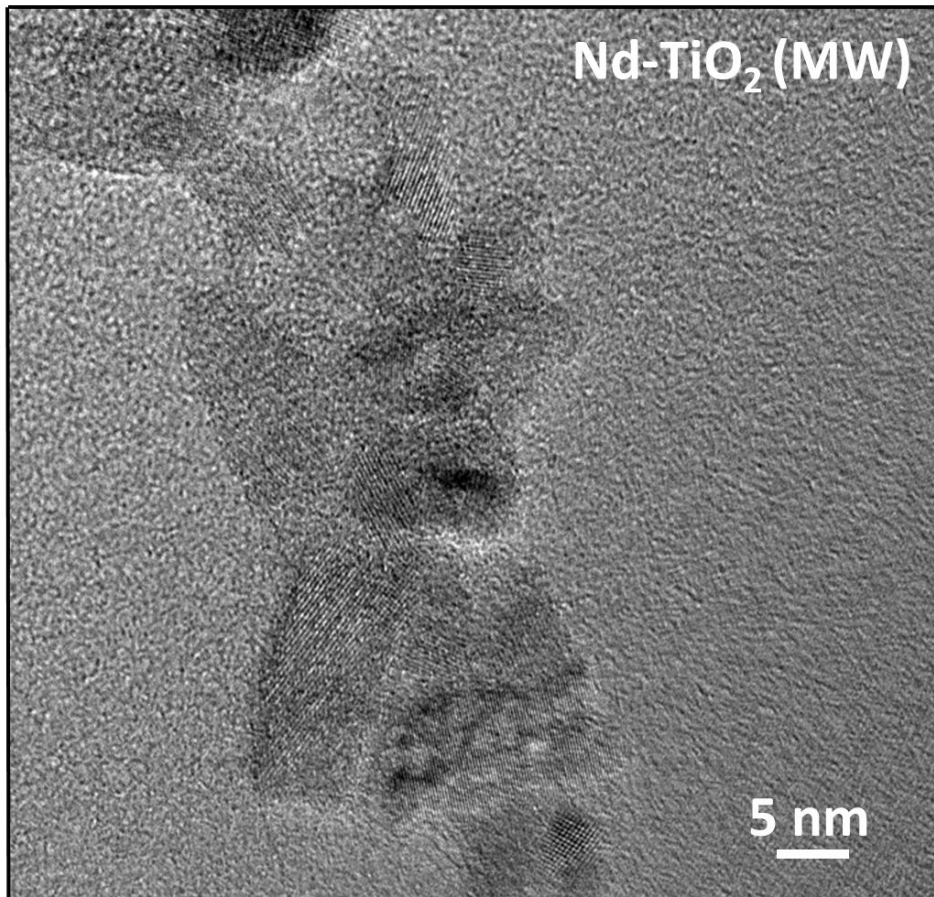


Figura 4-6 – Imagen de HR-TEM de Nd-TiO_2 (MW) mostrando los planos cristalininos de las NPs.

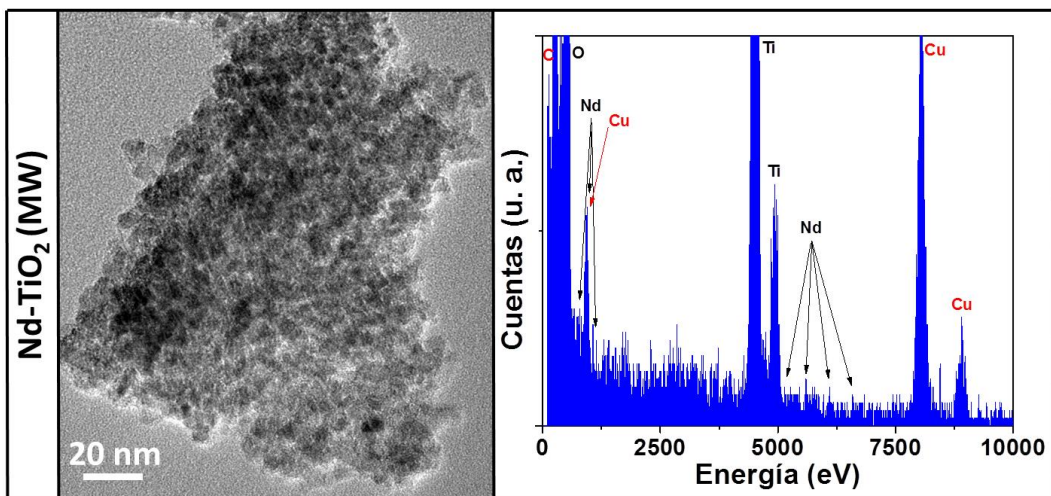


Figura 4-7 – Imagen de TEM de Nd-TiO_2 (MW) y su espectro de EDX correspondiente.

Por último, se intentó localizar el Nd superficial mediante el uso del modo STEM con imagen HAADF (*High-Angle Annular Dark Field*), y se **observaron pequeñas nanopartículas o clústeres de 1.1 ± 0.1 nm sobre la superficie de las partículas de Nd-TiO₂** (Figura 4-8). El diferente contraste presentado por estos clústeres en la imagen de STEM reveló que su composición era distinta a la de las partículas de TiO₂ sobre las que reposaban, y dada la ausencia de otros elementos en el catalizador confirmada por los análisis de EDX, parece seguro afirmar que se trataba del Nd₂O₃ superficial.

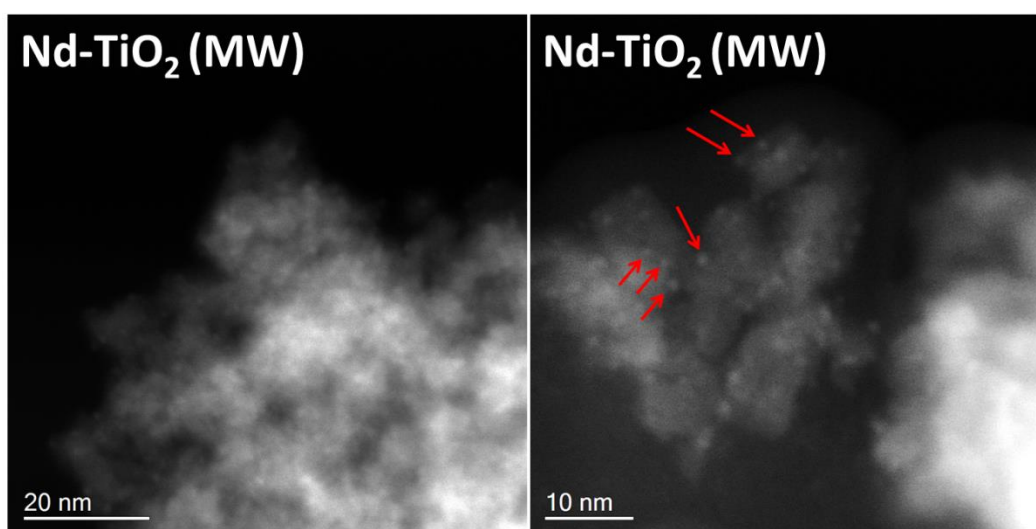


Figura 4-8 – Imágenes de STEM HAADF de Nd-TiO₂ (MW). En la imagen derecha se señalan con flechas rojas algunos de los clústeres, que se aprecian como puntos brillantes sobre las NPs de TiO₂.

Los resultados de XPS de Nd-TiO₂ (MW) se muestran en la *Tabla 4-3* y la *Figura 4-9*. Las dos señales observadas en la región de Ti 2p (*Figura 4-9 A*), situadas a 458.7 eV (Ti 2p_{3/2}) y 464.6 eV (Ti 2p_{1/2}), coinciden con las de TiO₂ (MW) y confirmaron la existencia del titanio como Ti⁴⁺ exclusivamente^[180,181]. Si el Nd dopante se hubiera visto incluido en la red como sustituyente, se debería observar en el espectro de Ti 2p un ensanchamiento de las señales, que podríamos deconvolucionar para obtener varios picos, los correspondientes a Ti⁴⁺ y teóricamente otros dos con un desplazamiento de entre 0.2 a 0.5 eV respecto a Ti⁴⁺ correspondientes a Ti³⁺ y al enlace Nd-Ti^[58,199].

Como en el TiO₂ (MW), además de la señal de O 1s correspondiente al oxígeno de la red a 530.0 eV (*Figura 4-9 B*), el hombro situado a 532.0 eV sugería la presencia de hidroxilos en la superficie del Nd-TiO₂ (MW)^[137,143]. Se ha postulado que una sustitución parcial de Ti en el Nd₂O₃ superficial provoca una mayor presencia de grupos hidroxilo, lo cual es coherente con el aumento en la relación O/Ti observado para Nd-TiO₂ (MW) como se muestra en la *Tabla 4-3*. La señal de O 1s correspondiente a Nd₂O₃ suele encontrarse a 530.9 eV^[195,202], lo cual unido a la escasa cantidad de dopante hizo que no fuese discernible de las señales observadas para TiO₂.

En la región de C 1s (*Figura 4-9 C*), además de la señal correspondiente al carbono adventicio contaminante, situada a 285.0 eV (enlaces C-C), se observó otra señal a 288.9 eV (enlaces C=O) atribuida a especies carbonato o a CO₂ adsorbidos sobre la

superficie del catalizador^[143,181], presentes al igual que para TiO₂ (MW) por no haberse llevado a cabo ninguna calcinación.

Tabla 4-3 – Resultados obtenidos del análisis de XPS de TiO₂ (MW) y Nd-TiO₂ (MW).

Catalizador	Energía de enlace (eV) % atómico				Relación O/Ti	Relación Nd/Ti
	O 1s	Ti 2p	C 1s	Nd 4d		
TiO ₂ (MW)	530.1	458.9	285.0		2.49	
	53.48%	21.47%	25.06%			
Nd-TiO ₂ (MW)	530.0	458.7	285.0	123.2	2.59	0.006
	55.53%	21.43%	22.93%	0.12%		

Es difícil estudiar el entorno químico del Nd ya que las señales de Nd 3d se solapan con las líneas Auger O KLL^[143,181,199,202]. Para evitar esta interferencia puede utilizarse la señal de Nd 4d, pero esta puede ser de muy baja intensidad y difícil de distinguir^[144,199]. Para nuestro fotocatalizador Nd-TiO₂ (MW) hemos podido distinguir un pico de muy poca intensidad a 123 eV en la región de Nd 4d (*Figura 4-9 D*), con un desplazamiento positivo frente a la posición que tendría el Nd⁰ metálico (118 eV), lo que sugeriría que el Nd se encuentra presente como el ion Nd³⁺, lo que es consecuente con la presencia de Nd₂O₃ en la superficie del catalizador^[140,188,195]. La presencia del Nd exclusiva o principalmente en la superficie del catalizador también justificaría los valores de relación Nd/Ti = 0.006 observados para el Nd-TiO₂ (MW) (*Tabla 4-3*), ligeramente mayores que los valores experimentales de Nd/Ti = 0.003, como el % atómico observado (0.12%) respecto al valor experimental (0.1% atómico).

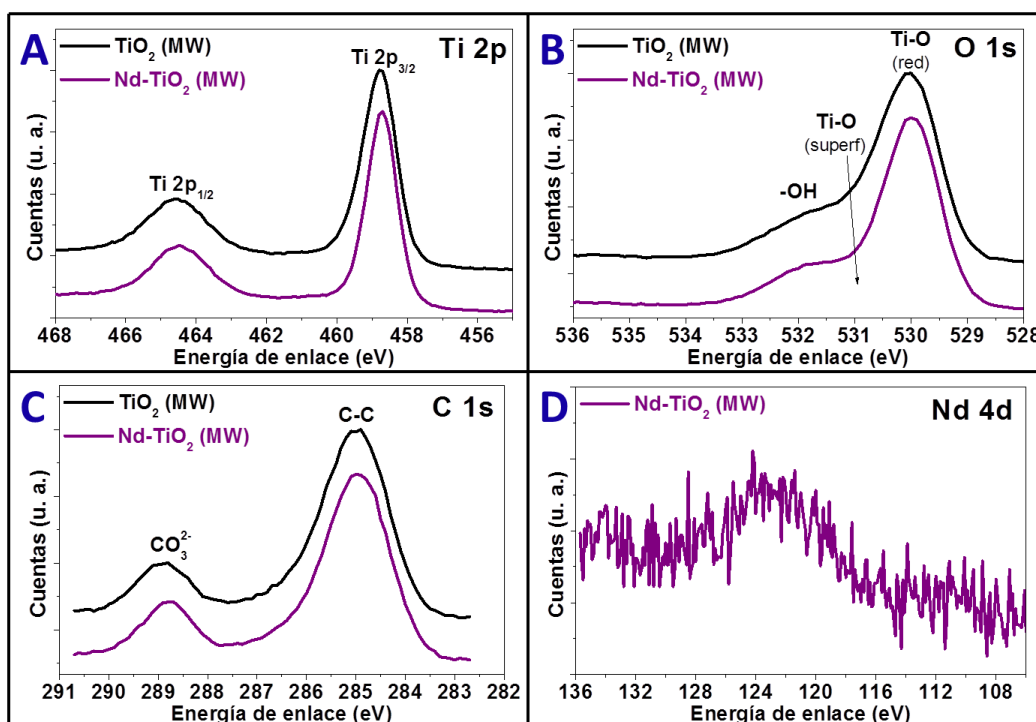


Figura 4-9 – Espectros de XPS de TiO₂ (MW) y Nd-TiO₂ (MW).

Respecto a la absorción UV-Vis del Nd-TiO₂, en la literatura se reporta un desplazamiento al rojo de la absorción, es decir, una reducción del *band-gap* de TiO₂ cuando introducimos lantánidos como dopantes^[58,72,191,197,127,131,135,136,139,144,186,187]. Varios autores atribuyen este desplazamiento a los clústeres superficiales del lantánido, que introducen niveles multi-energía discretos justo por debajo de la banda de conducción del TiO₂ y cuya presencia permite una transición desde la banda de valencia del TiO₂ a estos niveles 4f que requiere menor energía que la transición habitual desde la banda de valencia a la banda de conducción^[72,126,131,186-188,191,198]. No obstante, como puede observarse en la *Figura 4-10*, para Nd-TiO₂ (MW) la adición del dopante no provocó ningún cambio en el *band-gap*, que conserva un valor de 3.10 eV como el de TiO₂. La ausencia de cambio en el *band-gap* ha sido reportada también por varios autores^[135,145,199].

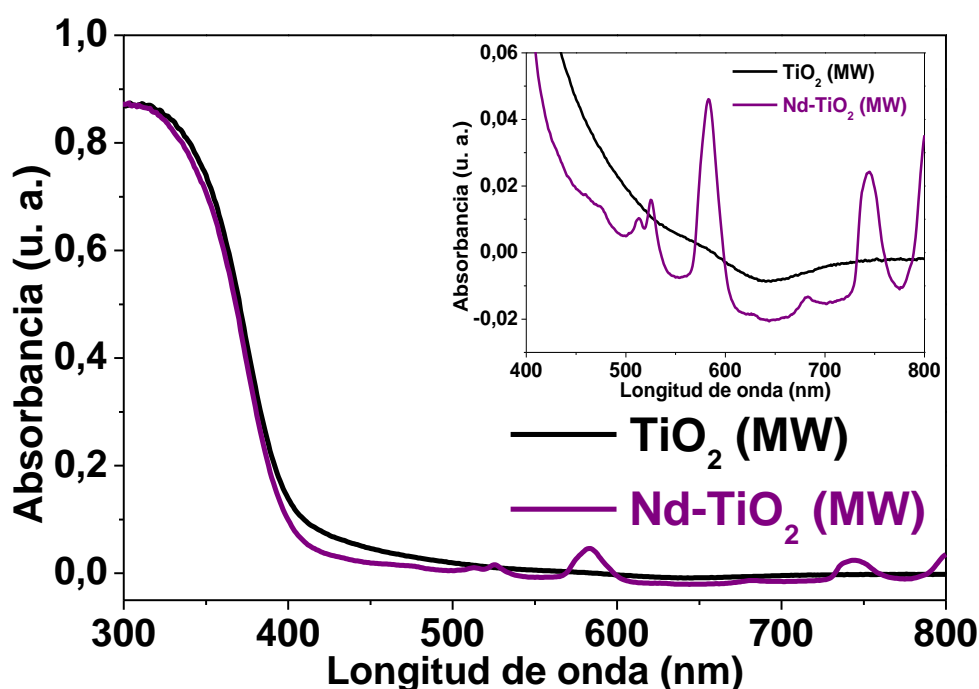


Figura 4-10 – Espectros de absorción UV-Vis de TiO₂ (MW) y Nd-TiO₂ (MW). En la ampliación se muestran las bandas de absorción asignadas al Nd.

Aunque no produjera ningún desplazamiento del límite de absorción, la presencia de Nd en las NPs de TiO₂ sí provocó la aparición de bandas de absorción a lo largo del espectro visible, típicas del Nd y que se suelen relacionar con transiciones f-f de sus electrones 4f^[186]. De esta forma, el Nd-TiO₂ (MW) presentaba características comunes al espectro de Nd₂O₃^[137,187] observándose bandas de absorbancia localizadas a 513, 525, 583, 744 y 805 nm^[137,143,186,187], de las cuales las cuatro últimas se atribuyen a la transición del estado basal ⁴I_{9/2} a los estados excitados de neodimio ⁴G_{7/2} y ²K_{13/2}, ⁴G_{5/2} y ²G_{7/2}, ⁴S_{3/2} y ⁴F_{7/2}, ⁴F_{5/2} y ⁴H_{9/2}^[143]. Se ha propuesto que estas bandas de absorción inherentes al Nd podrían dar lugar a un proceso de “*up-conversion*” Vis-a-UV, pero se ha demostrado mediante espectros de acción que no son capaces de proporcionar

actividad fotocatalítica al Nd-TiO₂^[143], por lo que su presencia no nos proporciona una absorción visible útil en cuanto a la fotooxidación de COVs.

4.1.3.2. Ensayos fotocatalíticos de TiO₂ y Nd-TiO₂

Nd-TiO₂ (MW) se depositó por filtración sobre membranas de PVDF utilizando una masa inicial de 12 mg de catalizador y obteniéndose una **carga de 9.7 mg**, que se compara con la de deposición de TiO₂ (MW) con una carga de 9.6 mg en la *Figura 4-11*. Como puede observarse en las imágenes de SEM, el recubrimiento obtenido para Nd-TiO₂ (MW) era menos homogéneo que el de TiO₂ (MW), pese a obtenerse menos aglomerados de gran tamaño (superiores a 5 μm), por la menor cobertura de la superficie de la membrana, apreciándose grandes zonas sin catalizador. En las vistas transversales no se observó la formación de una película de catalizador, y parece que este estaba distribuido totalmente en forma de los aglomerados ya mencionados.

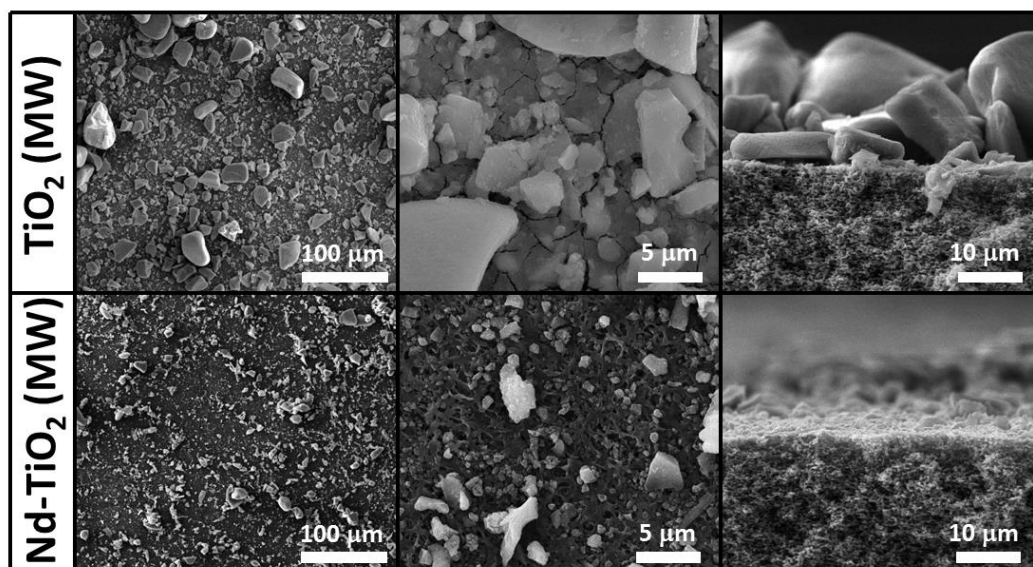


Figura 4-11 – Imágenes de SEM de los recubrimientos de TiO₂ (MW) y Nd-TiO₂ (MW) depositados por filtración sobre membranas de PVDF. Se incluye vista transversal de las tortas de catalizador.

Los resultados de los ensayos fotocatalíticos de degradación de acetaldehído en experimento continuo bajo luz solar se muestran en la *Figura 4-12*. **TiO₂ (MW) alcanzó una conversión estable del 32%**, debida a la contribución UV de la luz solar, mientras que **Nd-TiO₂ (MW) se estabilizó en valores de conversión de en torno al 45%**. Este aumento significativo de la conversión al dopar el TiO₂ con Nd concuerda con lo observado en ensayos de fotoluminiscencia reportados en la literatura^[136], que muestran que la intensidad de luminiscencia se redujo al dopar el TiO₂ con Nd, lo que significa que las cargas se separaron de forma más efectiva. **La mejora en la separación de cargas es debida a la presencia de los clústeres de Nd₂O₃** en la superficie que actúan como trampas de electrones, lo que se traduce en una mejora de la actividad fotocatalítica. Así mismo, la mayor área superficial de Nd-TiO₂ (MW) implica una mayor disponibilidad de sitios activos, lo cual también pudo contribuir al aumento de la actividad.

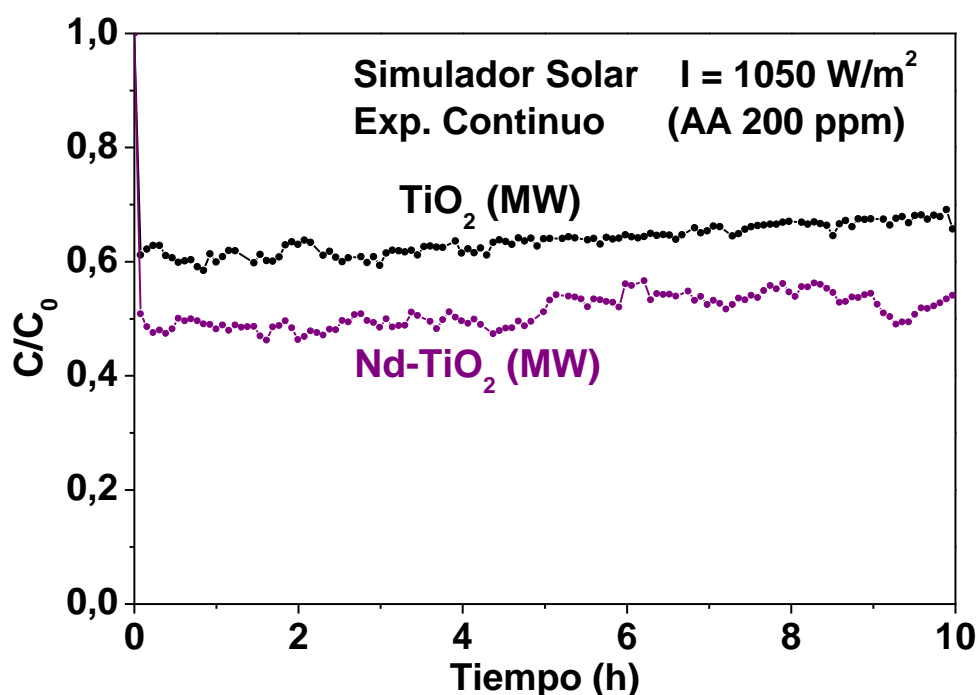


Figura 4-12 – Degradación de acetaldehído (200 ppm) en experimento continuo con simulador solar (UV + visible, $I = 1050 \text{ W/m}^2$) utilizando TiO₂ (MW) y Nd-TiO₂ (MW) como catalizadores. RH 60%. WHSV = 300 L/g·h.

Los experimentos en discontinuo con luz blanca para los mismos catalizadores se muestran en la *Figura 4-13*. Tras 20h de irradiación continuada el TiO₂ (MW) alcanzó una conversión de acetaldehído del 51%. Tras ese mismo tiempo, el Nd-TiO₂ (MW) alcanzó una conversión del 97%, una mejora de la actividad en el visible sorprendente teniendo en cuenta la ausencia de absorción visible del catalizador, exceptuando las transiciones f-f del Nd. Según su espectro de absorción UV-Vis, la luz con longitud de onda superior a 420 nm no debería ser capaz de excitar al Nd-TiO₂ (MW), y habiéndose descartado que el fenómeno de “up-conversion” se produzca y sea de utilidad para la reacción fotocatalítica, el catalizador parece incapaz de aprovechar eficientemente la luz visible. La mejora en la actividad fotocatalítica del Nd-TiO₂ (MW) frente al TiO₂ (MW) sólo puede explicarse, de nuevo, por un **efecto fototérmico**. En la *Tabla 4-4* se muestran las temperaturas alcanzadas en los experimentos, que en el caso del experimento discontinuo son idénticas para ambos catalizadores. La temperatura no aumenta en presencia de Nd porque aunque este presenta bandas de absorción puede liberar la energía absorbida mediante emisión en otras longitudes de onda^[203]. Sin embargo, la presencia de óxido de Nd en la superficie del TiO₂, incrementando la afinidad de adsorción de acetaldehído, puede ser suficiente para rebajar la barrera energética de su descomposición térmica, favoreciendo la degradación.

Tabla 4-4 – Temperaturas obtenidas de los experimentos fotocatalíticos de TiO₂ (MW) y Nd-TiO₂ (MW).

Catalizador	Exp. Continuo	Exp. Discontinuo
	(Sim. Solar)	(LED Blanco)
Temperatura del catalizador (°C)		
TiO ₂ (MW)	33	50
Nd-TiO ₂ (MW)	37	50

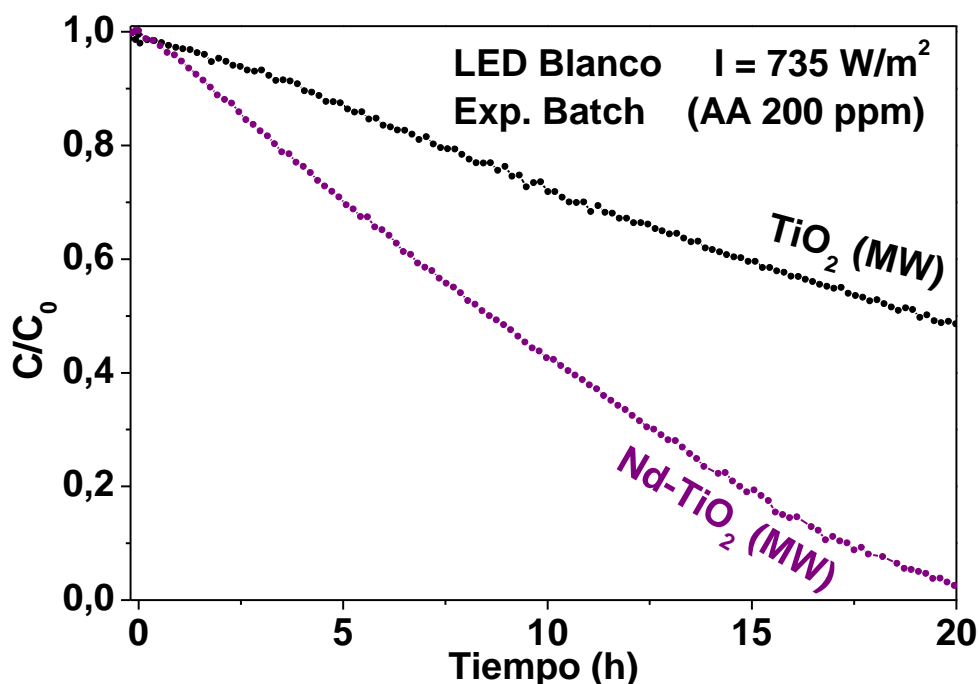


Figura 4-13 – Degradación de acetaldehído (200 ppm) en experimento discontinuo bajo luz blanca ($\lambda > 410$ nm, $I = 735$ W/m²) utilizando TiO₂ (MW) y Nd-TiO₂ (MW) como catalizadores. RH 60%.

En la mayor parte de publicaciones sobre TiO₂ dopado con neodimio referenciadas en este capítulo se aplicó el catalizador a reacciones de fotocatalisis en fase acuosa, para la descomposición de tintes^[58,72,136,137,145,186,187,193,195,78,126,127,129,132-135] como naranja de metilo o azul de metileno entre otros, o para la degradación de otros compuestos orgánicos^[76,130,131,138,139,199] como el fenol^[139,143-145,188,198]. De entre estas publicaciones, hay abundantes ensayos que muestran una mejora de la actividad fotocatalítica del Nd-TiO₂ utilizando luz blanca^[58,127,198,133,136,138,139,143,144,186,187]. Sin embargo, apenas se ha investigado la aplicación del Nd-TiO₂ en la degradación de COVs en fase gaseosa, siendo los dos únicos ejemplos que hemos encontrado la degradación de BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno, o-xileno)^[47] con luz UV y la degradación de tolueno^[144] con luz de $\lambda = 415$ nm, por lo que no disponemos de datos con los que comparar adecuadamente nuestros resultados.

4.2. TiO₂ modificado superficialmente con co-catalizadores

4.2.1. Introducción: Modificación con óxidos metálicos en superficie

La principal causa de la fotoactividad de muchos materiales semiconductores son los huecos fotogenerados, que tienen un fuerte poder oxidativo, y los radicales hidroxilo que se generan por reacción de los huecos con agua. Sin embargo, **los electrones fotogenerados también tienen un papel importante en la actividad fotocatalítica**. En el TiO₂ los electrones se consumen en la reducción de O₂ a otra especie capaz de producir la degradación oxidativa, el radical superóxido. Este radical tiene un poder oxidativo muy limitado, pero su formación tiene el beneficio de la captura de los electrones del TiO₂ por parte del O₂, evitando así la recombinación de estos con los huecos de la banda de valencia. Dependiendo de las modificaciones realizadas al TiO₂, los electrones excitados desde la VB con luz visible pueden no tener un potencial adecuado para la reducción de O₂^[204]. Si se dopa el TiO₂ con metales que introduzcan niveles energéticos profundos por debajo de la banda de conducción (CB), se puede lograr la absorción de luz visible pero los electrones no darán lugar a la reducción de O₂, quedando localizados en los niveles del dopante que actuarán como centros de recombinación. Una solución apropiada para lograr una absorción en el visible evitando este problema puede ser buscar la transferencia directa de los e⁻ desde la VB del TiO₂ a un **co-catalizador en la superficie**, como óxidos metálicos capaces de reducir el O₂^[204]. No todos los metales depositados en superficie serán apropiados. Por ejemplo, el neodimio tratado anteriormente, al tener un estado de oxidación muy estable (Nd³⁺) no es adecuado para la reducción de O₂. Se necesitan metales capaces de alternar entre varios estados de oxidación y cuyo potencial redox sea adecuado para producir alguna de las reacciones de reducción de oxígeno, de forma que los electrones fotogenerados puedan ser capturados reduciendo la recombinación en el catalizador. Con este tipo de modificación el incremento de la absorción visible dependerá de la posición del par redox del metal elegido^[204]. De entre los metales estudiados como co-catalizadores para mejorar la actividad fotocatalítica de TiO₂ mediante la modificación superficial de sus nanopartículas, se ha observado que **cobre, hierro y platino son todos capaces de mejorar la velocidad de oxidación de compuestos orgánicos volátiles**^[204-210]. El platino es un metal noble de coste elevado, por lo que parece razonable recurrir en su lugar a cobre y hierro, que son buenos candidatos con precios más bajos.

El cobre, además de poseer la ventaja de ser un metal benigno ambiental y toxicológicamente^[207], es un buen candidato para la modificación superficial de TiO₂ pues se ha comprobado que el ion Cu⁺ es muy versátil en cuanto a la capacidad de reducción de O₂, ya que da lugar a reacciones bi, tri o tetraelectrónicas. La reacción debe ser multielectrónica porque el par Cu²⁺/Cu⁺ tiene un E₀ = 0.16 V que no permite la reacción monoelectrónica de reducción de O₂ (E₀ = -0.33 V, vs NHE)^[204]. El **mecanismo de fotosensibilización del Cu/TiO₂** (ver *Figura 4-14*) consiste en que la luz visible inicia

la transferencia interfacial de carga desde la VB hasta los iones Cu²⁺ (posible por el potencial redox del par Cu²⁺/Cu⁺), formándose huecos y reduciéndose el Cu²⁺ a Cu⁺ al capturar los electrones^[204]. Los huecos formados producen radicales que descomponen compuestos orgánicos, y los iones Cu⁺ se vuelven a oxidar rápidamente al estado 2+ en presencia de O₂, reduciéndolo, por lo que el proceso redox en el Cu es reversible y por tanto catalítico^[204,207]. Análisis químicos y estructurales realizados al Cu/TiO₂ por Irie et al. (mediante XANES, XPS y otras técnicas) revelaron que el Cu depositado en la superficie de TiO₂ se encontraba como Cu²⁺, pero la identidad de la especie de Cu, bien Cu(OH)₂ o CuO, no se pudo esclarecer con seguridad^[207]. Propusieron que el Cu se encontraría en coordinación 5 con una disposición piramidal cuadrada posiblemente distorsionada, formando clústeres sobre la superficie del TiO₂, y dado que la reducción de O₂ tiene lugar mediante reacciones multielectrónicas, el Cu no estaría atómicamente aislado sino formando clústeres de 2, 3 o 4 átomos al menos, lo cual a su vez también mejoraría la eficiencia de la transferencia interfacial de carga. Además, los óxidos de Cu en el catalizador se encontraban en forma parcialmente amorfa, hecho que permitía la reversibilidad del proceso^[207].

Irie et al. investigaron también otros metales que pudieran actuar como catalizadores de la reducción de oxígeno una vez depositados en la superficie del semiconductor. Un metal con un potencial redox más positivo que el de Cu podría absorber luz con mayores longitudes de onda logrando un uso más eficiente de la irradiación recibida. Establecieron como requisitos que el metal no fuera tóxico y se encontrara de forma abundante en fuentes naturales, lo que les llevó a estudiar la actividad fotocatalítica del **sistema Fe/TiO₂**^[206]. Se ha reportado que el Fe²⁺ es inestable y se transforma con facilidad a Fe³⁺ a través de la reducción de O₂ en condiciones ambientales, además de ser un catalizador redox que participa en múltiples reacciones enzimáticas, como la de la citocromo c oxidasa, reduciendo O₂ a H₂O a través de una reducción de 4 electrones^[206]. La inclusión de iones Fe³⁺ sobre la superficie de TiO₂ proporciona, por tanto, un sistema fotocatalítico cuyo **mecanismo de fotosensibilización es análogo al de Cu/TiO₂**. En el caso del Fe/TiO₂, la transferencia interfacial de carga es factible incluso con longitudes de onda tan altas como 580 nm^[206] pues el potencial del par redox Fe³⁺/Fe²⁺, E⁰ = 0.7 V, implica un salto de tan sólo ~2.0 eV desde la VB (ver *Figura 4-14*)^[211]. De los análisis químicos y estructurales de Fe/TiO₂, Irie et al. observaron que el Fe se encontraba como Fe³⁺, y por analogía con el sistema Cu/TiO₂, dedujeron que formaba clústeres amorfos de FeO(OH) sobre la superficie de TiO₂^[206], lo cual fue confirmado por Nishikawa et al.^[210], quienes también verificaron mediante espectroscopía de resonancia de espín electrónico (EPR) que la irradiación de Fe/TiO₂ con luz visible generaba huecos en la banda de valencia y que los electrones fotoexcitados eran transferidos directamente al Fe. Así mismo, en ensayos de quimiluminiscencia no se detectó formación de ·O₂⁻, lo cual era esperado, pero sí de H₂O₂, lo cual podría indicar el Fe es capaz de la reducción

de O₂ con dos electrones y que por tanto su potencial de reducción en el Fe/TiO₂ podría ser bastante menor a 0.7 V ($E^0 = 0.14$ V para el par FeO₂⁻,H⁺/HFeO₂⁻)^[210].

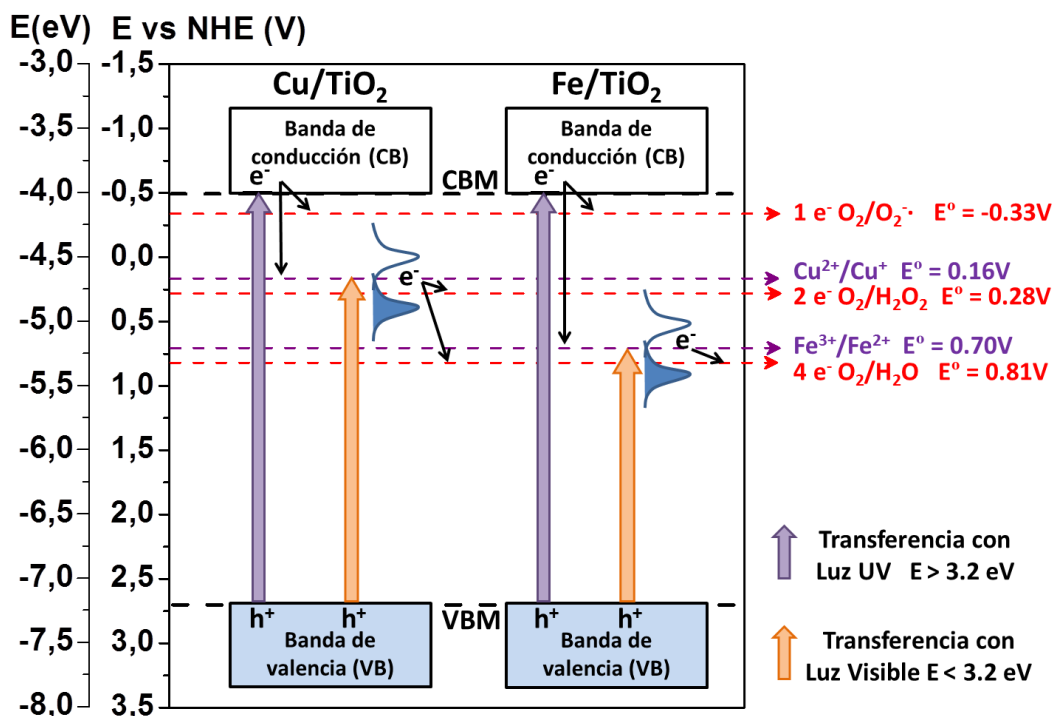
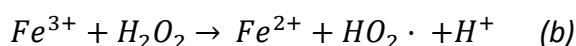
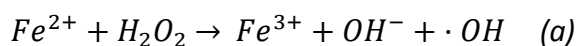


Figura 4-14 – Diagrama de bandas de Cu/TiO₂ y Fe/TiO₂ y sus mecanismos de activación con luz UV y visible, así como las posibles reacciones de reducción de O₂. Escala izquierda: energía relativa al vacío; Escala derecha: potencial de reducción relativo al electrodo normal de hidrógeno (NHE). Potenciales redox de O₂, Cu y Fe obtenidos de las referencias^[206,207,211,212].

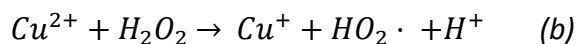
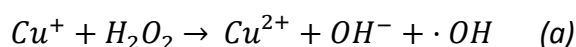
Aunque el uso de óxidos de hierro depositados en la superficie de TiO₂ se ha demostrado que mejora significativamente la actividad fotocatalítica con luz visible, este catalizador tiene una desventaja crítica que es su estabilidad química. Los iones Fe³⁺ son bastante vulnerables al ataque por parte de otras especies químicas, de tal forma que la presencia de otras impurezas, los tratamientos térmicos o incluso largos periodos de almacenaje podrían deteriorar la eficiencia de la fotocatalisis del Fe/TiO₂^[211].

- **Mejora de la fotocatalisis por efecto foto-Fenton**

Como alternativa al mecanismo de mejora de la actividad fotocatalítica propuesto por Irie et al., Morikawa y sus colaboradores de *Toyota R&D* sugirieron que la actividad fotocatalítica mejorada obtenida al modificar la superficie de TiO₂ con Cu y Fe podía deberse a un incremento en la producción de radicales hidroxilo (-OH) por un **proceso foto-Fenton** en fase gas^[205,208]. El proceso Fenton generalmente tiene lugar en disolución acuosa y requiere la presencia de sales de hierro y peróxido de hidrógeno para producir radicales hidroxilo^[29] (ver Ecuación 4-1). En este caso, el proceso ocurriría en las deposiciones de hierro sobre la superficie del Fe/TiO₂. De igual forma, el mismo tipo de reacción de tipo Fenton puede ocurrir sobre el TiO₂ modificado con Cu (ver Ecuación 4-2), otro metal que se ha reportado es capaz de dar lugar a este proceso de formación de radicales hidroxilo^[205,208].

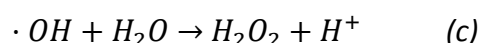
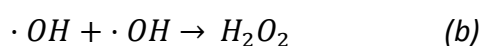
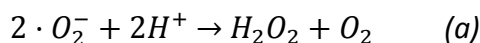


Ecuación 4-1 – Reacciones del proceso Fenton con hierro.



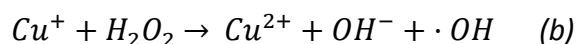
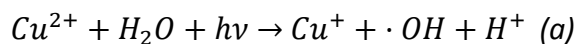
Ecuación 4-2 – Reacciones del proceso Fenton con cobre.

Un proceso foto-Fenton podría operar en una interfase gas-sólido si el fotocatalizador es capaz de producir H₂O₂^[213]. El H₂O₂ necesario puede generarse sobre el catalizador de distintas maneras que requieren la irradiación de luz. Un electrón excitado hasta la banda de conducción del TiO₂ generará un radical superóxido ($\cdot O_2^-$) al reaccionar con O₂ adsorbido, y este radical puede ser reducido otra vez o reaccionar con las moléculas de agua adsorbidas en el catalizador para producir H₂O₂^[27] (Ecuación 4-3 a). También puede generarse H₂O₂ mediante la reducción bielectrónica de O₂ por reacción con el metal^[204,207,210,213] (Figura 4-14). Por último, el H₂O₂ puede generarse por la reacción de radicales hidroxilo con otros radicales hidroxilo o con agua^[27] (Ecuación 4-3 b y c). Esta formación de H₂O₂ por la disipación de radicales es un proceso perjudicial para la fotocatalisis, al disminuir la cantidad de radicales disponibles dando lugar a un compuesto con menor poder oxidativo. Las reacciones de tipo Fenton permiten devolver el H₂O₂ generado a una forma más activa y oxidante como es el radical hidroxilo, incrementando por tanto la actividad fotocatalítica.



Ecuación 4-3 – Reacciones de formación de H₂O₂ a partir de radicales.

Una vez tenemos H₂O₂ en el medio, las reacciones Fenton pueden tener lugar. El H₂O₂ puede tanto reducir Fe³⁺ o Cu²⁺ generando un radical $\cdot O_2^-$, como oxidar Fe²⁺ o Cu⁺ generando un radical $\cdot OH$. De estas dos posibilidades, la reacción Fenton del metal en su estado reducido (Ecuación 4-1 a o Ecuación 4-2 a) es la que mejor rendimiento fotocatalítico proporcionaría, al ser $\cdot OH$ el radical más oxidante. Pese a que Fe³⁺ o Cu²⁺ sería el estado inicial del metal en el catalizador, la reacción Fenton del metal en estado oxidado (Ecuación 4-1 b o Ecuación 4-2 b) se ve minimizada, pues la reducción del metal ocurre con mayor rapidez al producirse en él la captura de los electrones excitados en el TiO₂ por la absorción de luz, de tal forma que el proceso foto-Fenton que tendría lugar sería el ejemplificado en la Ecuación 4-4 para Cu/TiO₂, con el cual la producción de radicales hidroxilo se ve muy favorecida. Las reacciones y procesos más relevantes del sistema Cu/TiO₂ se esquematizan en la Figura 4-15.



Ecuación 4-4 – Reacciones del proceso foto-Fenton en Cu/TiO₂.

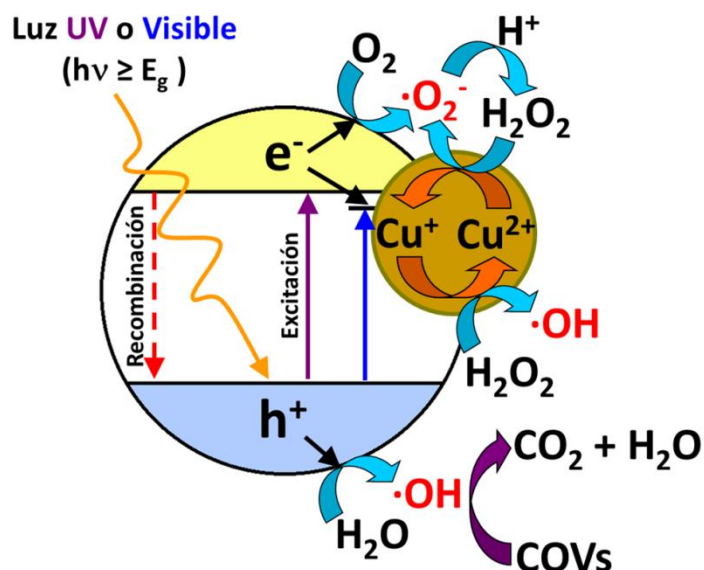


Figura 4-15 – Esquema de las reacciones que tienen lugar en la superficie del catalizador tras la irradiación del mismo de acuerdo al mecanismo de mejora fotocatalítico por efecto foto-Fenton. Esquemático para Cu/TiO₂ pero aplicable a Fe/TiO₂.

4.2.2. Procedimiento experimental: Impregnación con Cu o Fe

La actividad fotocatalítica del material es muy dependiente de que la distribución del co-catalizador sea óptima^[1,17]. Un factor clave para controlar dicha distribución es el método de carga o deposición, entre los cuales se encuentran:

i) Impregnación por humedad incipiente (Incipient Wetness Impregnation, IWI)^[17], en la que el semiconductor se moja con un volumen de disolución del precursor metálico igual a su volumen de poro. Si la disolución se añade en exceso, se trata de **impregnación húmeda (Wet Impregnation, WI)**^[17]. Tras la impregnación, el catalizador se seca y se calcina para completar la deposición.

ii) Deposición-precipitación^[1,17], en la que el co-catalizador se deposita mediante la adición de un agente precipitante a la disolución.

iii) Deposición fotoquímica in-situ^[1,17], método en el que se dispersa el semiconductor en una disolución del precursor metálico, y posteriormente se irradia la suspensión para lograr la reducción de los cationes al estado metálico.

Para la deposición de Cu o Fe en la superficie del catalizador se llevó a cabo la impregnación húmeda de P25 comercial con los precursores adecuados de Cu y Fe, al ser este el procedimiento más habitualmente reportado para depositar óxidos de estos metales^[204-211,214]. Uno de los parámetros que pueden afectar al proceso de impregnación es el pH de la disolución. Si no se ajusta el pH, estos metales pueden ser algo inestables en disolución acuosa, formando partículas o precipitados de sus óxidos

durante el proceso de impregnación. A valores bajos de pH (pH < 3), la formación de estos óxidos se ve inhibida resultando en una deposición más homogénea de los metales, que se oxidarán posteriormente en el proceso de calcinación, dando lugar a una mejor interacción con TiO₂ y una mayor actividad fotocatalítica^[206].

- **Reactivos**

Para la impregnación se utilizó el catalizador comercial **TiO₂ Aeroxide P25** obtenido de *ACROS Organics*. El **nitrate de cobre (II)** trihidratado (Cu(NO₃)₂·3H₂O, 98%), **nitrate de hierro (III)** nonahidratado (Fe(NO₃)₃·9H₂O, 98%) y **ácido nítrico** (HNO₃, 65%) se obtuvieron de *Sigma-Aldrich*.

- **Procedimiento de impregnación y calcinación**

Se tomaron 300 mg de P25 en un vaso de precipitados de 25 mL. Se añadieron 4 mL de H₂O y 0.1 mL de HNO₃ comercial a dicho vaso, resultando en una suspensión con pH≈2. Se añadieron a esta suspensión 5.7 mg de nitrate de cobre o bien 10.9 mg de nitrate de hierro, para sintetizar Cu/P25 o Fe/P25 respectivamente, con un **valor teórico del metal de 0.5% en peso**. Se agitó la suspensión final durante 1h a ~700 rpm. Posteriormente se introdujo la suspensión en una estufa a **150 °C durante toda la noche** hasta obtener un sólido seco. El sólido obtenido se machacó en un mortero y se introdujo en un crisol cerámico con tapa para someterlo a una **calcinación de 2h a 300 °C**, con una rampa de 2 °C/min.

4.2.3. Resultados y discusión

4.2.3.1. Caracterización de Cu/P25 y Fe/P25

Los resultados de la caracterización de P25 modificado superficialmente con Cu o Fe mediante impregnación se muestran resumidos en la *Tabla 4-5*. Los análisis de MP-AES revelaron que la muestra de **Cu/P25 contenía un 0.26% en peso de Cu** y la muestra de **Fe/P25 contenía un 0.31% en peso de Fe**. Estas cantidades de metal modificando la superficie son inferiores al valor teórico de partida por la deposición de parte de los metales en las paredes del material de vidrio de la síntesis.

Tabla 4-5 – Resultados de caracterización de P25, Cu/P25 y Fe/P25.

Catalizador	MP-AES % en peso de metal	UV-Vis Band-gap (eV)	XRD Tamaño de cristalita (nm)	TEM Tamaño de partícula (nm)	Adsorción de N ₂ Área superficial [BET] (m ² /g)
P25	-	3.05	18.7	20.0 ± 6.9	57
Cu/P25	0.26 ± 0.00	2.99	18.3	22.1 ± 7.6	62
Fe/P25	0.31 ± 0.01	2.94	18.5	22.8 ± 5.3	58

En los análisis de difracción de rayos X de Cu/P25 y Fe/P25 (ver *Figura 4-16*) se observaron, como era de esperar, los mismos planos cristalográficos que para TiO₂ P25, correspondientes a las fases cristalinas **anatasa** y **rutilo**. No pudieron localizarse señales pertenecientes a los óxidos de Cu o Fe, lo cual puede deberse a que estos se

encontraban muy bien distribuidos por el catalizador, o a que estos óxidos eran parcial o totalmente amorfos. Los tamaños de cristalita de Cu/P25 y Fe/P25 se calcularon utilizando la reflexión principal de anatasa y no difieren del valor obtenido para P25.

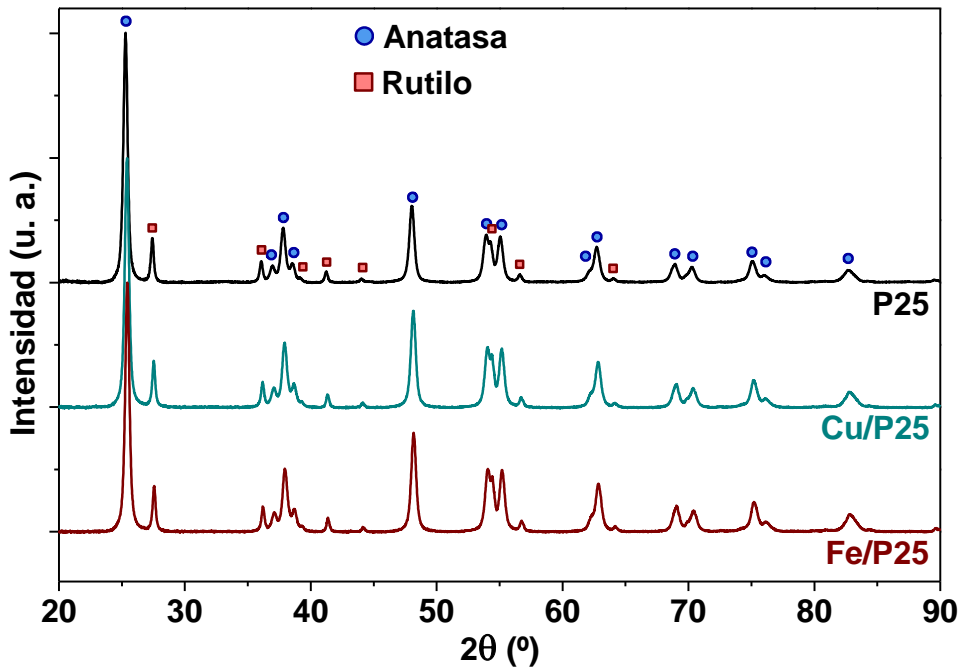


Figura 4-16 – Difractogramas de rayos X de P25, Cu/P25 y Fe/P25.

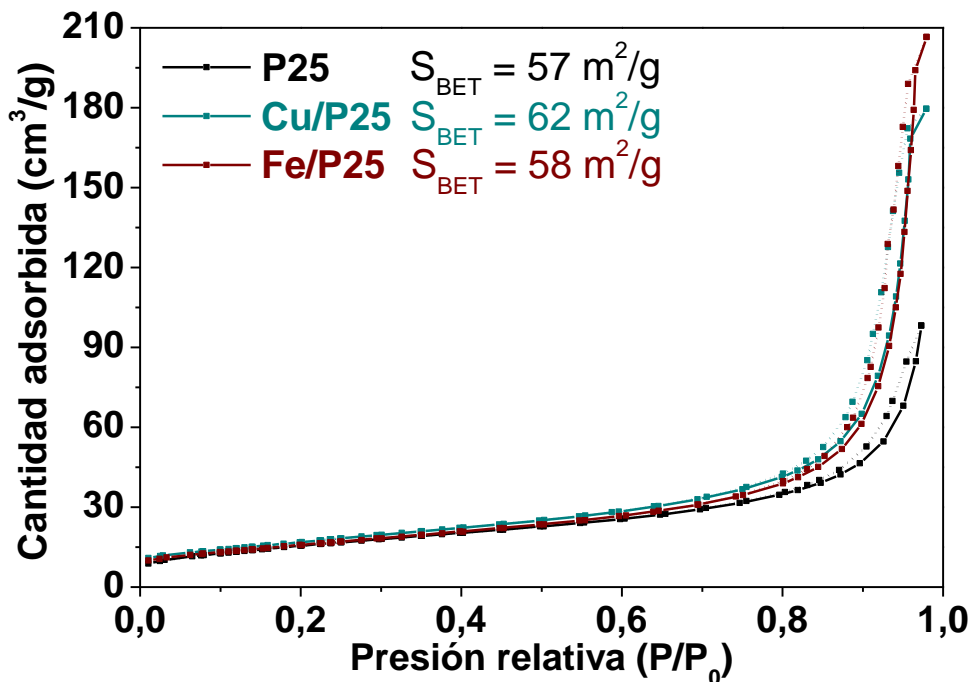


Figura 4-17 – Isothermas de adsorción de N₂ para P25, Cu/P25 y Fe/P25. Las líneas continuas son las ramas de adsorción y las discontinuas las de desorción.

Las isothermas de adsorción de N₂ de Cu/P25 y Fe/P25 (ver *Figura 4-17*) eran análogas a la de P25 comercial, siendo también isothermas de tipo II^[178], con una ligera histéresis atribuida al espaciado entre nanopartículas^[178,179]. Como puede observarse en la gráfica, tras la impregnación el área superficial no se vio significativamente

afectada, aunque la histéresis de adsorción por los espacios inter-partícula se vio incrementada. Esto lo atribuimos a una mayor tendencia a la formación de aglomerados, lo cual se observó en la deposición de los catalizadores sobre el PVDF.

Debido a que el TiO₂ P25 se fabrica mediante procesos a muy alta temperatura, no era de esperar que el tratamiento de impregnación, realizado a temperatura ambiente y seguido de una calcinación a temperatura relativamente baja (300 °C), produjera ningún cambio en el tamaño o distribución de las NPs. Los tamaños de NP promedio observados para Cu/P25 y Fe/P25 (22.1 ± 7.6 y 22.8 ± 5.3 nm, respectivamente) concordaron con esto. Respecto al Cu y Fe depositados por impregnación, se esperaba que estuvieran bien dispersos por la superficie en forma de pequeños clústeres de óxidos metálicos. Para verificar la presencia de estos elementos se tomaron imágenes STEM de Cu/P25 y Fe/P25, y se realizaron medidas de EDX (ver *Figura 4-18*). Para ninguno de los dos catalizadores se pudo observar mediante la técnica de STEM la presencia de clústeres que pudieran identificarse como óxidos de Cu o Fe, lo cual casa con los análisis de TEM reportados en la literatura^[205,209,215]. La cantidad depositada de ambos metales (0.15% atómico para Fe, 0.11% atómico para Cu) se encuentra por debajo del límite de detección del equipo (se recomienda que la muestra tenga un 0.5% atómico del analito para una detección fiable), sin embargo, se pudo verificar la presencia de Cu en el Cu/P25 mediante los análisis de EDX, aunque no la presencia de Fe en el Fe/P25.

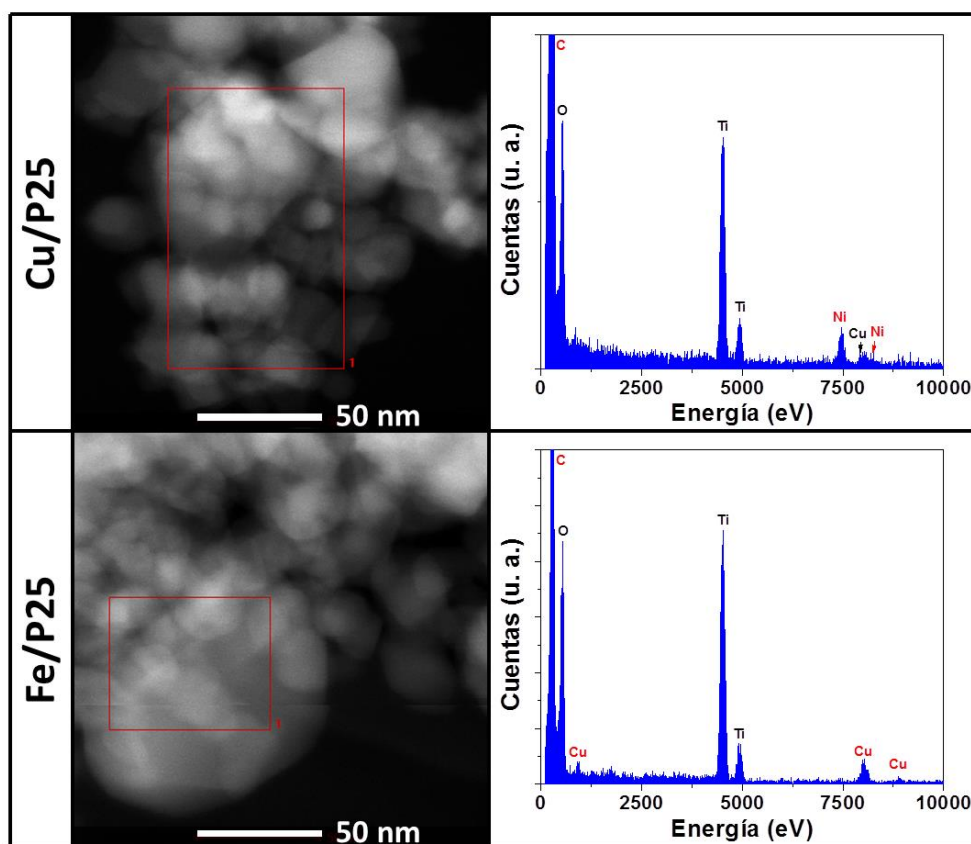


Figura 4-18 – Imágenes de STEM HAADF de Cu/P25 y Fe/P25 junto con los espectros de EDX correspondientes a las zonas indicadas.

Los resultados de XPS se muestran en la *Tabla 4-6* y en la *Figura 4-19*. Las señales observadas para Cu/P25 y Fe/P25 en la región de Ti 2p (*Figura 4-19 A*) y en la región de O 1s (*Figura 4-19 B*) eran las mismas que para P25 comercial. Las señales de Ti 2p estaban situadas a 458.7 eV (Ti 2p_{3/2}) y 464.5 eV (Ti 2p_{1/2}), valores típicos para Ti⁴⁺ de TiO₂. La señal de O 1s era bastante simétrica, con un pico a 529.9 eV correspondiente al oxígeno de la red cristalina en enlaces Ti-O, y un hombro muy poco marcado entre 531 y 532 eV que indica una escasa presencia de grupos hidroxilo superficiales. El oxígeno correspondiente a óxidos de Cu o Fe suele dar señal a valores de 529-530 eV^[181], lo que lo haría indistinguible del O de TiO₂. No observar diferencias en estas regiones tras la impregnación es razonable, al tratarse de una deposición superficial que no afectó a la estructura de la red de TiO₂ como haría el dopaje. Cu/P25 y Fe/P25 presentaron valores similares de la relación atómica O/Ti aunque ligeramente superiores al de P25 comercial, lo cual es plausible al considerar la presencia de óxidos de los metales en la superficie. El rango de valores de la relación O/Ti (2.20-2.30) es aceptable para TiO₂.

Tabla 4-6 – Resultados obtenidos del análisis de XPS de P25, Cu/P25 y Fe/P25.

Catalizador	Energía de enlace (eV)					Relación O/Ti	Relación M/Ti
	O 1s	Ti 2p	% atómico				
			C 1s	Cu 2p	Fe 2p		
P25	529.9	458.7	285.0			2.20	
	51.83%	23.54%	24.63%				
Cu/P25	529.9	458.7	285.0	932.8		2.24	0.03
	49.81%	22.24%	27.29%	0.66%			
Fe/P25	529.9	458.7	285.0		709.9	2.27	0.04
	51.07%	22.50%	25.42%		1.01%		

Para Cu/P25 se analizó la región de Cu 2p (*Figura 4-19 C*) y se observaron dos señales, una bastante clara a 932.8 eV (Cu 2p_{3/2}) y otra mucho menos intensa, casi en el límite señal-ruido, a 952.5 eV (Cu 2p_{1/2}). Estas señales sugerían la presencia de óxidos o hidróxidos de Cu en la superficie del catalizador^[214]. La especie en cuestión se identificó como Cu₂O (Cu⁺), que suele presentar su señal en torno a 932.5 eV^[181,207]. La señal que se esperaba en el catalizador, por los precursores utilizados, era de Cu²⁺, pero las señales características de CuO y Cu(OH)₂ aparecen a 934 eV y 935 eV respectivamente^[207]. La presencia de Cu⁺ puede explicarse si consideramos que el Cu pudo reducirse en las condiciones de medida a alto vacío del XPS^[207]. El Cu²⁺ de muestras cristalinas no es capaz de reducirse en estas condiciones, de lo que se deduce que el óxido de cobre en la superficie del catalizador se encuentra en forma parcialmente amorfa, tal y como se sugiere en la literatura, lo cual a su vez justifica la reversibilidad del proceso de transferencia de carga^[207].

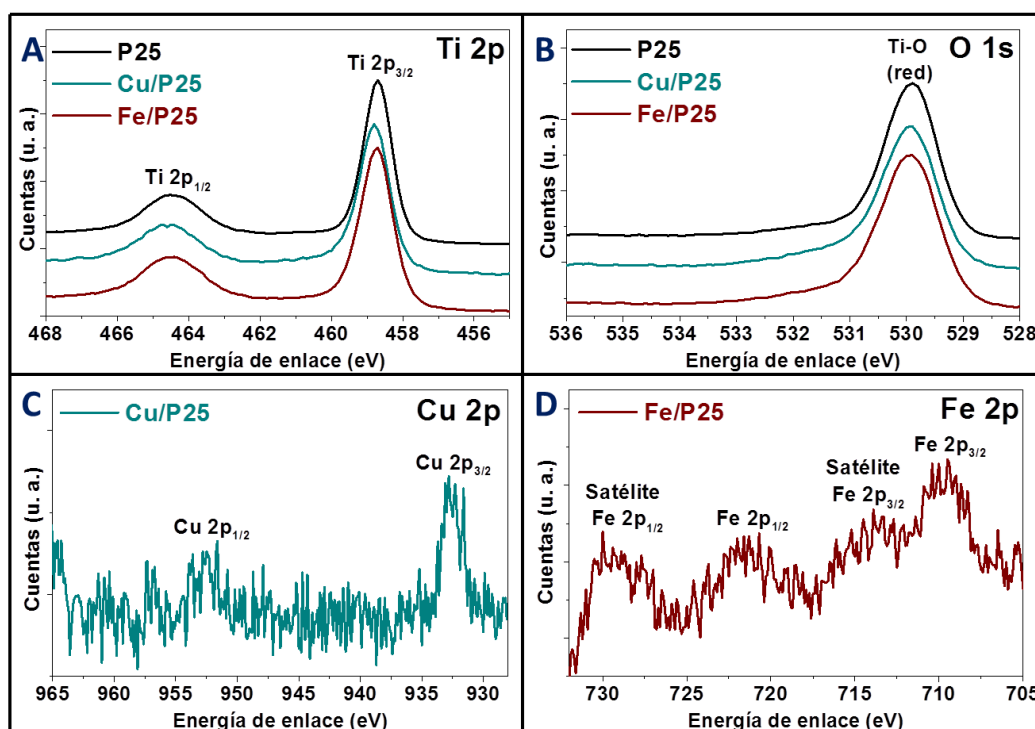


Figura 4-19 – Espectros de XPS de P25, Cu/P25 y Fe/P25.

En la muestra de Fe/P25 se analizó la región de Fe 2p (*Figura 4-19 D*) y se observaron cuatro señales, a 709.5 eV ($2p_{3/2}$), ~714.0 eV (satélite de $2p_{3/2}$), 721.5 eV ($2p_{1/2}$) y ~729.5 eV (satélite de $2p_{1/2}$). La posición de estas señales indicaba la presencia de Fe²⁺ proveniente de FeO^[181,205,206]. Lo esperado en base a los precursores de Fe utilizados era observar señales de Fe³⁺, cuya señal principal (Fe $2p_{3/2}$) aparece a 710.8 eV para Fe₂O₃ y a 711.5 eV para FeOOH^[181,206,211]. Esta diferencia en el estado de oxidación del Fe puede explicarse de la misma forma que la observada para Cu, debido a las condiciones de alto vacío del equipo de XPS y a que los óxidos de Fe superficiales sean parcialmente amorfos^[206].

Los porcentajes atómicos de Cu (0.66%) y Fe (1.01%) así como los valores de la relación M/Ti para Cu/P25 y Fe/P25 (0.030 y 0.045 respectivamente) obtenidos en los análisis de XPS eran 10 veces mayores que los valores experimentales obtenidos de MP-AES (0.11 y 0.15% atómico, 0.003 y 0.004 M/Ti, para Cu y Fe respectivamente), lo que es coherente con que los metales se encuentren en la superficie del catalizador.

Las propiedades ópticas tanto de Cu/P25 como de Fe/P25 indicaron una clara capacidad de absorción de luz visible tras la deposición de los óxidos metálicos. Tras modificar con cobre la superficie del P25 se observó la aparición de una banda de absorción de 600 a 800 nm y un hombro entre 400 y 500 nm, aparte de la absorción UV propia del TiO₂ (ver *Figura 4-20*). La absorción a 600-800 nm, propia de los óxidos de cobre, corresponde a transiciones d-d en el Cu^[204,207], y se ha comprobado que no contribuye a la actividad fotocatalítica^[214]. El hombro entre 400 y 500 nm, en cambio, sólo aparece cuando los clústeres de Cu están incluidos en la superficie del TiO₂ y se asignó a la transición directa desde la VB de TiO₂ al Cu²⁺ ^[204,207]. Además, el límite de

absorción asignado a la transferencia de cargas entre las bandas de TiO₂ se vio ligeramente desplazado hacia valores correspondientes a un band-gap de 2.99 eV.

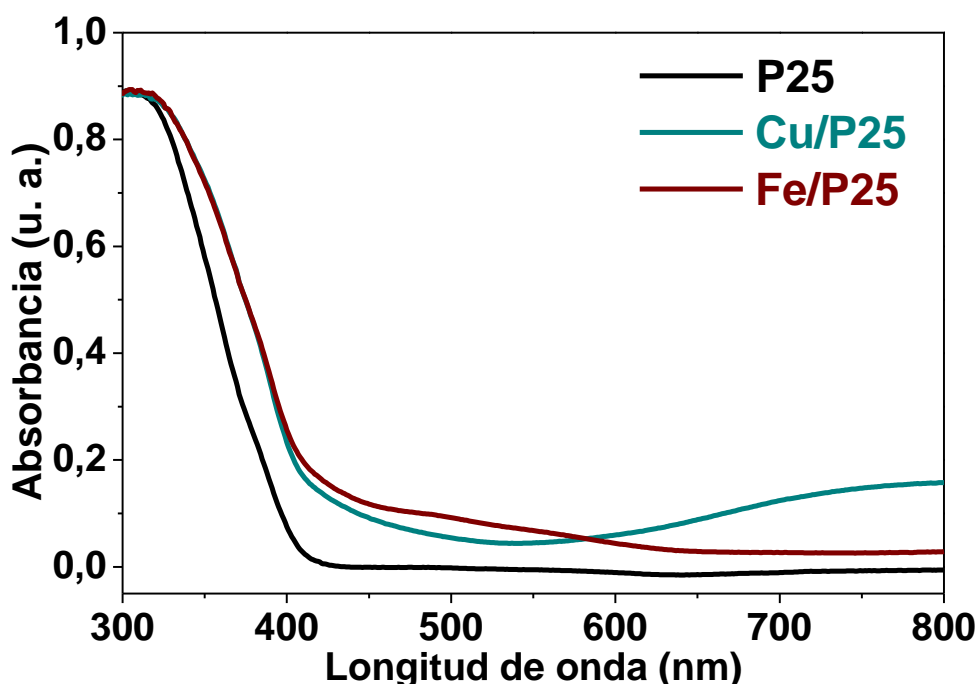


Figura 4-20 – Espectros de absorción UV-Vis de P25, Cu/P25 y Fe/P25.

Fe/P25, en cambio, presentaba un único hombro de absorción bastante más extenso que el observado para el Cu/P25, abarcando de 400 a 650 nm y correspondiente a la transferencia interfacial de carga desde VB hasta los iones Fe³⁺ cuyos estados electrónicos están situados en mitad del band-gap de TiO₂^[205,206,211]. El límite de absorción asignado a la excitación del band-gap también sufrió un leve desplazamiento al rojo en este catalizador, resultando en un band-gap de 2.94 eV.

4.2.3.2. Ensayos fotocatalíticos con Cu/P25 y Fe/P25

Las cargas y espesor de capa obtenidos para las deposiciones de Cu/P25 y Fe/P25 se muestran en la *Tabla 4-7*, y el aspecto de estos recubrimientos se muestra en las imágenes de SEM de la *Figura 4-21*. Mientras en la deposición de P25 comercial la práctica totalidad de la masa de catalizador se encontraba formando una torta de grosor homogéneo en toda la membrana, presentando amplias grietas producidas durante el secado de la membrana, en las deposiciones de Cu/P25 y Fe/P25 la torta era de menor grosor, con una gran parte de la masa de catalizador formando aglomerados de gran tamaño (hasta 20 μm de diámetro), y sin aparente presencia de grietas. La ausencia de grietas se puede explicar al no haberse alcanzado el espesor de capa crítico para su aparición^[113], debido a la acumulación de masa en los aglomerados. La formación de aglomerados, no observada en el P25, probablemente se deba a un cambio en la carga superficial de las partículas por la presencia de los óxidos metálicos, siendo las NPs más propensas a la aglomeración, tal y como indican los valores de

potencial Z de Cu/P25 y Fe/P25, de 21.1 ± 2.9 y 20.6 ± 3.4 mV respectivamente, frente a los 29.4 ± 4.2 mV de P25.

Tabla 4-7 – Cargas de catalizador y espesores de capa de las deposiciones de P25, Cu/P25 y Fe/P25 realizadas por filtración sobre membranas de PVDF.

Catalizador	Deposición	Carga (mg)	Espesor (μm)
P25	Filtración (12 mg)	10.3	7.9 ± 0.9
Cu/P25		9.3	3.2 ± 0.8
Fe/P25		11.3	3.8 ± 0.8

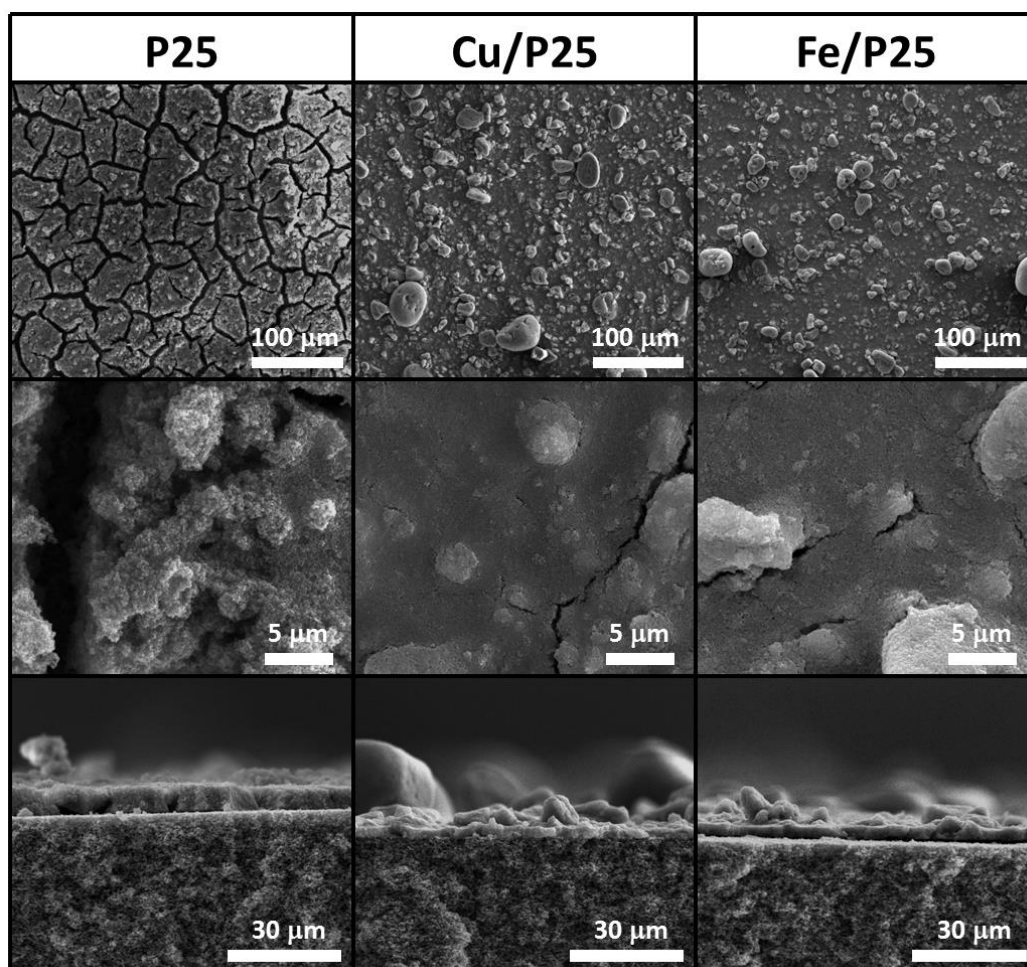


Figura 4-21 – Imágenes de SEM de los recubrimientos de P25, Cu/P25 y Fe/P25 depositados por filtración sobre membranas de PVDF. Se incluye vista transversal de las tortas de catalizador.

Los resultados de los ensayos fotocatalíticos en experimento continuo bajo luz solar simulada se muestran en la *Figura 4-22*. Con Cu/P25 se obtuvo una conversión de acetaldehído un 14% superior a la de P25 bajo irradiación solar simulada (94% frente a 80%, respectivamente), mientras que con Fe/P25 la conversión fue un 15% inferior que la de P25 (65% frente a 80%).

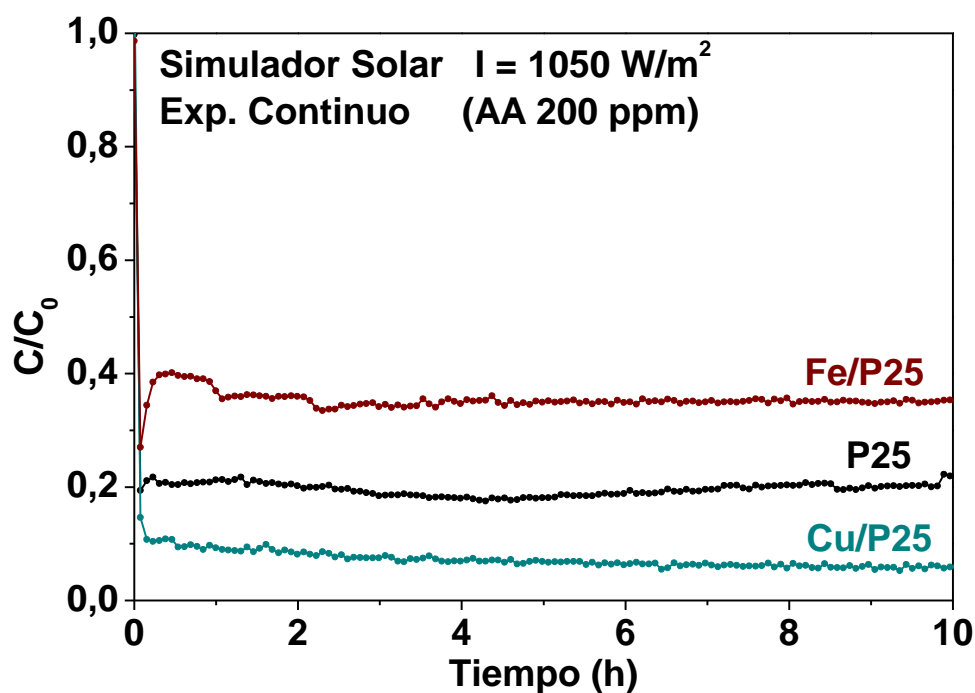


Figura 4-22 – Degradación de acetaldehído (200 ppm) en experimento continuo con simulador solar (UV + visible, $I = 1050 \text{ W/m}^2$) utilizando P25, Cu/P25 y Fe/P25 como catalizadores. RH 60%. WHSV = 300 L/g·h.

Bajo irradiación con luz solar, el componente UV proporciona la principal contribución a la foto-oxidación de COVs, como puede deducirse de la alta conversión obtenida con P25. La presencia de clústeres metálicos en la superficie del catalizador actuando como trampas de electrones debería mejorar la separación de cargas, como se ha reportado en distintos estudios de movilidad de cargas tanto para Cu como para Fe^[215,216], resultando en una actividad fotocatalítica mejorada. Este resultado es el que se observa para el catalizador Cu/P25, pero no así para Fe/P25. El peso de la foto-oxidación de los COVs recae en los huecos de la banda de valencia y en los radicales hidroxilo que estos generan. La eficiencia del catalizador, no obstante, depende de su capacidad para reducir O₂ eliminando los electrones excitados antes de que se produzca la recombinación. En el P25 la captura de electrones se produce mediante la reducción monoeléctrica de O₂, produciendo radicales superóxido que también tienen un papel en la fotodegradación del COV. En Cu/P25 y Fe/P25, la formación de radicales superóxido se ve muy reducida por la transferencia de los electrones a los óxidos metálicos, que en su lugar realizan reducciones multielectrónicas de O₂. El Cu, por el potencial redox del par Cu²⁺/Cu⁺, puede dar lugar a reducciones bielectrónicas o tetraelectrónicas de O₂. El ion Cu⁺, además, es muy inestable y por lo tanto muy reactivo. Cuando los clústeres de Cu actúan como trampa de electrones, son incapaces de retener estos por mucho tiempo, oxidándose rápidamente a Cu²⁺. Debido a esta alta reactividad, el resultado es una menor recombinación de los portadores de carga en el Cu/P25^[214]. En cambio, elementos como el Fe, con distintos estados de oxidación estables, pueden actuar como centros de recombinación^[148]. En este caso, y debido al potencial redox del par Fe³⁺/Fe²⁺, los clústeres de Fe sólo parecen capaces de realizar la reducción tetraelectrónica de O₂. Aunque capturen eficientemente los electrones

fotoexcitados hasta la banda de conducción, aumentan su tiempo de vida y estos permanecen localizados hasta que se produzca la reducción, incrementando las posibilidades de recombinación. Esto, sumado a la menor formación de radicales superóxido, justificaría la menor actividad fotocatalítica del Fe/P25 frente a P25 en presencia de luz UV.

Los experimentos discontinuos bajo luz blanca se muestran en la *Figura 4-23*. La absorción visible del Cu/P25 permitió obtener una importante actividad fotocatalítica con luz blanca, observándose una reducción de cerca del 90% del tiempo de degradación de acetaldehído frente a P25, llegando a 100% de conversión en poco menos de 5h. Con Fe/P25 la mejora en la actividad fue de la misma magnitud que la de Cu/P25, llegando también al 100% de conversión de acetaldehído a las 5h.

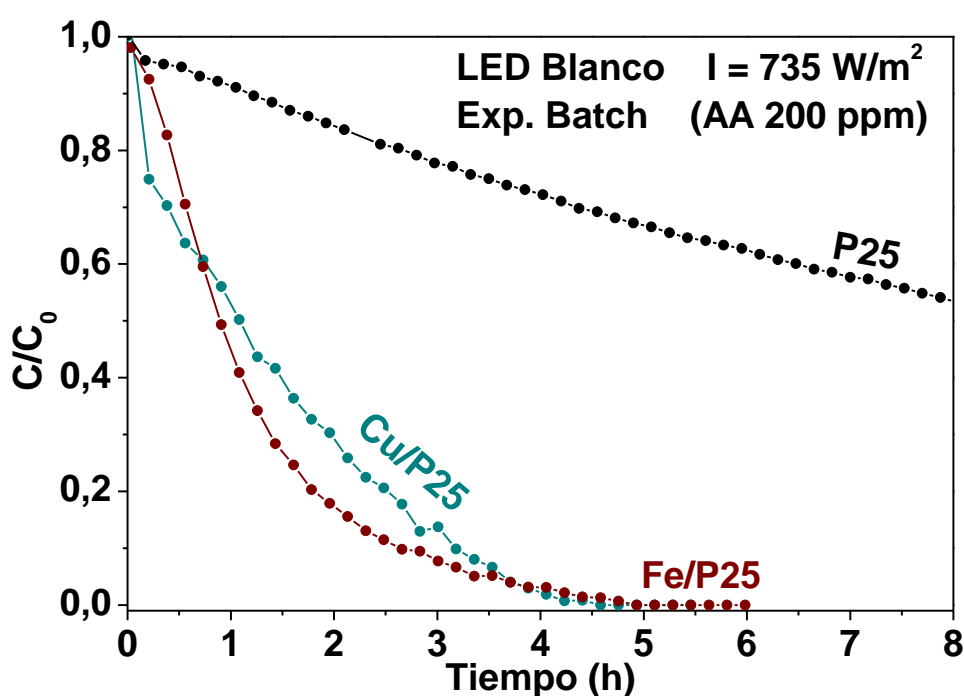


Figura 4-23 – Degradación de acetaldehído (200 ppm) en experimento discontinuo bajo luz blanca ($\lambda > 410$ nm, $I = 735 \text{ W/m}^2$) utilizando P25, Cu/P25 y Fe/P25 como catalizadores. RH 60%.

Bajo irradiación con luz blanca, toda la actividad fotocatalítica se debe atribuir a la excitación directa desde la VB hasta los niveles electrónicos del metal en la superficie. Puesto que la absorción de luz visible es mucho menos eficiente que la de luz ultravioleta, el aumento en la recombinación asociado a la menor reactividad de los clústeres de Fe se ve compensado por la mayor capacidad de absorción visible del Fe/P25. Debido a la posición del potencial redox del Fe, Fe/P25 es capaz de aprovechar un mayor rango de longitudes de onda, dando lugar a una mayor generación de huecos y radicales hidroxilo. El resultado final es que tanto Cu/P25 como Fe/P25 presentan una actividad fotocatalítica muy similar bajo luz blanca, a pesar de las diferencias mostradas bajo luz solar.

Además, debido a la absorción de luz por parte de los óxidos de Cu y Fe, estos almacenan bastante energía y, al no ser buenos emisores de luz, gran parte de ella se

libera en forma de calor^[203,217]. Esto provoca que el catalizador alcance temperaturas 10 °C más altas que sin los co-catalizadores, como se muestra en la *Tabla 4-8*, lo cual también puede contribuir a la mejorada actividad fotocatalítica. No obstante, consideramos que la contribución de la temperatura es despreciable comparada con los otros efectos de estos co-catalizadores sobre el mecanismo de oxidación fotocatalítica.

Tabla 4-8 – Temperaturas obtenidas de los experimentos fotocatalíticos de P25, Cu/P25 y Fe/P25.

Catalizador	Exp. Continuo (Sim. Solar)	Exp. Discontinuo (LED Blanco)
	Temperatura del catalizador (°C)	
P25	36	50
Cu/P25	45	61
Fe/P25	41	63

En una revisión bibliográfica del uso de catalizadores de TiO₂ con Cu o Fe depositados en su superficie encontramos pocas publicaciones, pero en ellas los catalizadores se han investigado principalmente aplicados a fotocatalisis en fase gas con luz visible ($\lambda > 410 \text{ nm}$)^[204,206,207,209,210]. En la *Tabla 4-9* se comparan nuestras condiciones del experimento y la conversión obtenida con Cu/P25 con los de otros catalizadores Cu/TiO₂. La *Tabla 4-10* es análoga pero para Fe/P25 y los Fe/TiO₂ reportados.

Tabla 4-9 – Comparativa de los resultados en experimento fotocatalítico discontinuo en fase gas bajo luz visible de Cu/P25 frente a catalizadores Cu/TiO₂ de la literatura (* indica degradación incompleta a acetona).

COV	Referencia	C _{COV} (ppm)	RH	I (W/m ²)	V (mL)	m cat (mg)	Conversión a las 5h
Acetaldehído	<i>Este trabajo</i>	200	60%	735	523	9.3	100%
2-propanol	<i>Irie 2008</i> ^[204]	300	0%	10	500	300	2%
	<i>Irie 2009</i> ^[207]	300	0%	10	500	300	2%
	<i>Nogawa 2012</i> ^[209]	700	0%	-	500	40	38% *

Tabla 4-10 – Comparativa de los resultados en experimento fotocatalítico discontinuo en fase gas bajo luz visible de Fe/P25 frente a catalizadores Fe/TiO₂ de la literatura (* indica degradación incompleta a acetona).

COV	Referencia	C _{COV} (ppm)	RH	I (W/m ²)	V (mL)	m cat (mg)	Conversión a las 5h
Acetaldehído	<i>Este trabajo</i>	200	60%	735	523	11.3	100%
	<i>Nishikawa 2012</i> ^[210]	100	0.2%	200	260	150	19%
2-propanol	<i>Yu 2010</i> ^[206]	300	0%	10	500	300	64% *

Como se puede ver en la *Tabla 4-9*, los experimentos reportados para Cu/TiO₂ consisten en la degradación de 2-propanol, que a tiempos cortos e irradiancias bajas como las mostradas ocurre de forma incompleta dando lugar a acetona, que es un intermedio bastante estable. Para tiempos considerablemente más largos (~100h), la acetona se degrada eventualmente a CO₂, pero la velocidad de conversión es muy

baja. Para Fe/TiO₂ (Tabla 4-10) encontramos también ensayos fotocatalíticos de degradación de 2-propanol, con similar resultado, y de degradación de acetaldehído. La conversión obtenida por los autores de dicho ensayo^[210] es una quinta parte de la lograda con nuestro catalizador, para unas condiciones de experimento relativamente similares en cuanto a concentración del COV y volumen de reactor, que se encuentran dentro del mismo orden de magnitud. Como diferencias, la masa de catalizador usada en dicho artículo es 10 veces mayor, la cantidad de agua en la corriente gaseosa es mínima, y la irradiancia es 4 veces menor a la de nuestro experimento, siendo estos dos últimos factores probablemente los elementos clave que justifican la diferencia de conversiones. En ausencia de agua el catalizador depende en mayor medida de la oxidación directa con los huecos, y la menor irradiancia limita la cantidad de portadores de carga fotogenerados y por tanto la actividad.

En la literatura, además, se ha reportado la alta estabilidad de los catalizadores Cu/TiO₂, demostrando ser capaces de funcionar con una actividad fotocatalítica estable durante al menos 1200h, además de haberse comprobado que el catalizador no sufre cambios durante ni tras la reacción en fase gas de descomposición de 2-propanol bajo luz visible^[207]. En nuestros experimentos, los catalizadores fueron evaluados en experimento continuo durante 12h sin observar ninguna tendencia a la desactivación, aunque ensayos fotocatalíticos a tiempos considerablemente mayores serían necesarios para confirmar su estabilidad.

En resumen, la modificación de TiO₂ con clústeres de óxidos metálicos actuando como co-catalizadores, sean de Cu o de Fe, es un método muy efectivo para lograr la absorción visible del catalizador y la consiguiente actividad fotocatalítica bajo luz blanca. Los catalizadores así preparados presentan una actividad muy elevada, siendo el Cu el metal cuyos óxidos parecen producir una mejora más marcada si tenemos en cuenta las dos modalidades de irradiación, visible y solar (UV+Vis).

4.3. SrTiO₃ dopado con metales

4.3.1. Introducción: Metales como dopantes para SrTiO₃

Se han reportado múltiples metales que, como dopantes sustituyentes en la estructura del titanato, son capaces de extender la absorción de luz del SrTiO₃ al rango visible y mejorar de esta forma su actividad fotocatalítica. En el SrTiO₃ la sustitución puede producirse en los sitios A y B, con distinto entorno local de red, y el sitio donde se introduzca el catión dopante tendrá influencia en la actividad fotocatalítica^[73]. Ya que el elemento del sitio B determina gran parte de la capacidad de absorción lumínica y propiedades oxidativas del material^[107], es de esperar que el dopaje en la posición B sea más favorable para lograr la absorción visible de SrTiO₃ que el dopaje en el sitio A. Sin embargo, hay que tener en cuenta otros factores, como los estados de valencia del dopante, pudiendo ser más favorable el dopaje en el sitio A para ciertos elementos^[101].

Como sustituyentes de Ti en el sitio B de la perovskita se suelen emplear metales de transición, como por ejemplo Cr^[101,103,109,153,156,162,174], Mn^[148], Fe^[161], Co^[99], Y^[99], Ru^[148,157], Rh^[148,155,157] e Ir^[148,157] entre otros. Casi todos ellos presentan uno de los problemas habituales asociados al dopaje con metales, que es la introducción de niveles electrónicos profundos por debajo de la banda de conducción que actúan como centros de recombinación reduciendo la eficacia del proceso fotocatalítico. Se han realizado muchos estudios por métodos *ab initio* sobre el efecto en las propiedades del SrTiO₃ de otros metales de transición que aún no han sido investigados experimentalmente como dopantes en tanta profundidad y que podrían tener potencial para la aplicación en fotocatalisis^[108,183,218]. De entre los metales de transición contemplados en estudios teóricos buscando catalizadores prometedores, V, Nb y Ta son de los más prominentes^[105,108,183,218,219]. El niobio es un elemento que puede sustituir al Ti⁴⁺ ($r_i = 0.60 \text{ \AA}$ en coordinación VI^[200]) debido a su similar tamaño (Nb⁵⁺ $r_i = 0.64 \text{ \AA}$ y Nb⁴⁺ $r_i = 0.68 \text{ \AA}$ en coordinación VI^[200]), lo que respaldan los cálculos teóricos de estabilidad y entalpías de formación^[183,219]. Los átomos de Nb introducen niveles parcialmente ocupados en la banda de conducción del sistema cristalino, desplazando el nivel de Fermi del SrTiO₃ dopado con Nb a la parte inferior de dicha banda, por lo que el sistema es un semiconductor de tipo n^[108,183,218,219] habiendo sufrido una transición aislante-a-metal^[219,220]. De acuerdo a un estudio teórico de las propiedades ópticas del Nb-SrTiO₃, el dopante es capaz de provocar una reducción del band-gap permitiendo al SrTiO₃ absorber luz en el rango visible convirtiéndolo en un buen candidato a material fotocatalítico, si se utiliza una cantidad óptima de Nb de en torno a un 1% atómico^[183]. El dopaje con Nb y la transición aislante-a-metal asociada provocan un incremento en la reactividad química de la superficie del Nb-SrTiO₃^[220], lo cual también es positivo para la fotocatalisis. Sin embargo, otros autores indican que no es de esperar una mejora de la actividad con luz visible al dopar SrTiO₃ con Nb, pues los niveles Nb 4d se introducen dentro de la banda de conducción en lugar de en el gap^[105,108,218].

Como sustituyentes de Sr en el sitio A de la perovskita, el uso de lantánidos para mejorar la actividad fotocatalítica del SrTiO₃ es una aproximación relativamente reciente que ha generado bastante interés, y ya se dispone de múltiples estudios teóricos del efecto de estos dopantes^[104,106,221,222]. Al utilizar iones Ln³⁺ grandes (radios iónicos de **1.36 a 1.24 Å**, de La³⁺ a Sm³⁺ en coordinación XII^[200]), estos se introducen en el sitio A sustituyendo al Sr²⁺ ($r_i = 1.44 \text{ Å}^{[200]}$) por la similitud de tamaños^[221,222]. En condiciones oxidantes, la carga positiva extra de los iones Ln³⁺ se compensa con vacantes de Sr^[82,221]. En condiciones reductoras, en cambio, la compensación podría darse mediante reducción de algunos Ti⁴⁺ a Ti³⁺, aunque este método de compensación es menos favorable energéticamente^[221]. Al igual que el Sr²⁺ al que sustituyen, algunos iones como La³⁺ tienen poco efecto en la estructura electrónica pues los estados electrónicos de La no se encuentran cerca del VBM ni del CBM sino dentro de las bandas^[106], aunque sí provocan un desplazamiento del nivel de Fermi hacia la banda de conducción transformando el material en un semiconductor degenerado tipo n por los electrones adicionales que poseen e introducen en la banda de conducción^[105,106]. Otros lantánidos, en cambio, además de elevar el nivel de Fermi son capaces de conseguir una reducción del band-gap mediante la introducción de niveles electrónicos cercanos al CBM, como es el caso del Ce, que sufre una hibridación de su orbital Ce 4f con el Ti 3d^[106,222]. Estos estados electrónicos de los lantánidos creados dentro o cerca de la banda de conducción, no obstante, son estados ocupados (de ahí el desplazamiento del nivel de Fermi) por lo que pueden incrementar la recombinación y suprimir la actividad fotocatalítica^[106].

Tanto Nb, como sustituyente en el sitio B del SrTiO₃, como Ce, en el sitio A, parecen dopantes prometedores para obtener una mejora de la absorción visible y la actividad fotocatalítica de SrTiO₃, aunque hay debate en la bibliografía sobre el uso general de metales como dopantes individuales.

En cuanto a la degradación fotocatalítica de COVs en fase gas con SrTiO₃ hay muy poca información en la literatura, pues sólo hemos encontrado un estudio de degradación de tolueno bajo luz UV usando SrTiO₃ hidroxilado^[166], y varios estudios de degradación de 2-propanol comparando la actividad bajo luz UV o luz solar frente a luz blanca con los respectivos titanatos dopados: Y-SrTiO₃^[99]; Cr-SrTiO₃^[153]; La,N-SrTiO₃^[223]. No parece haberse investigado todavía el uso de Nb o Ce como dopantes del SrTiO₃ para la degradación de COVs, sólo sus propiedades a nivel teórico^[104-106,108,183,218,219,221,222], por lo que nuestros experimentos son los primeros en proporcionar información experimental sobre estos dopantes.

4.3.2. Procedimiento experimental: Dopaje simple del SrTiO₃

La forma más habitual de dopar el SrTiO₃ con elementos metálicos como sustituyentes de la red es añadir el precursor adecuado al gel de la síntesis solvotermal en el propio procedimiento de síntesis^[82,101,109,155,156,160-162,224]. Por lo tanto, para el

dopaje con metales del SrTiO₃ en la síntesis solvotermal sólo debemos tener la precaución de que el precursor del dopante sea soluble en los disolventes utilizados.

- **Reactivos**

El **isopropóxido de titanio** (TTIP, Ti[OCH(CH₃)₂]₄, 97% pureza), **nitrate de estroncio (II)** hexahidratado (Sr(NO₃)₂·6H₂O, 99%), **hidróxido de sodio** (NaOH, 98%), **nitrate de cerio (III)** hexahidratado (Ce(NO₃)₃·6H₂O, 99%) y **cloruro de niobio (V)** (NbCl₅, 99%) se obtuvieron de *Sigma-Aldrich*. El **etilenglicol** (EG, HOCH₂CH₂OH, 99%) se obtuvo de *Fisher Scientific*.

- **Dopaje con Niobio y Cerio en síntesis solvotermal asistida por microondas**

Se siguió el procedimiento de síntesis solvotermal asistida por microondas de SrTiO₃ con calcinación a 350 °C detallado en el *Capítulo 3 sección 3.2.3*, indicado como ST-MW, con la adición del precursor de Nb o Ce en las disoluciones iniciales. En la *Tabla 4-11* se muestran las cantidades de precursor utilizadas y los porcentajes atómicos y en peso teóricos obtenidos con estas cantidades. Para asegurar la introducción del elemento dopante, se redujeron estequiométricamente en un 5% los moles de precursor del elemento sustituido, según el dopante. El nitrate de cerio es un compuesto muy soluble, pero el cloruro de niobio es un compuesto poco soluble que además libera vapores de HCl, por lo que es necesario utilizarlo con precaución y dejar un tiempo suficiente de agitación para su correcta disolución.

Tabla 4-11 – Cantidades de precursor utilizadas para el dopaje de SrTiO₃. El ratio atómico D/M representa la relación entre el dopante (D = Nb o Ce) y el metal no sustituido de la red (M = Sr, para Nb; M = Ti, para Ce).

Catalizador deseado	Ratio D/M	Precursor del dopante	mg de precursor	% atómico de dopante	% en peso de dopante
SrNb _{0.05} Ti _{0.95} O ₃	0.05	NbCl ₅	147.0	1.00	2.50
Ce _{0.05} Sr _{0.95} TiO ₃	0.05	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	236.0	1.00	3.76

4.3.3. Resultados y discusión

4.3.3.1. Caracterización del SrTiO₃ dopado con metales

En la *Tabla 4-12* se muestran los resultados de caracterización del SrTiO₃ (ST-MW) sin dopar y dopado con un 1% atómico teórico de Nb o de Ce.

Tabla 4-12 – Resultados de caracterización del SrTiO₃, SrNb_{0.05}Ti_{0.95}O₃ y Ce_{0.05}Sr_{0.95}TiO₃ (ST-MW).

Catalizador	UV-Vis	XRD		Adsorción de N ₂
	Band-gap (eV)	Tamaño de cristalita (nm)	Parámetro de celda <i>a</i> (Å)	Área superficial [BET] (m ² /g)
SrTiO ₃ (ST-MW)	3.29	12	3.913	84
SrNb _{0.05} Ti _{0.95} O ₃ (ST-MW)	3.22	13	3.902	91
Ce _{0.05} Sr _{0.95} TiO ₃ (ST-MW)	2.80	14	3.911	87

En los análisis de XRD (*Figura 4-24*) de los titanatos dopados, los picos de mayor intensidad corresponden a la **estructura del SrTiO₃**. Además, se observa la presencia de otra fase cristalina, el **SrCO₃**, con señales de mayor intensidad que en el espectro de SrTiO₃ sin dopar, reflejando que el contaminante se encuentra en mayor concentración. La formación de mayor cantidad de SrCO₃ durante la síntesis del titanato dopado con Nb se debe a una reducción del pH final de la disolución por la introducción del precursor dopante. El NbCl₅, al contener HCl, redujo el pH 8 inicial del gel de SrTiO₃ a pH 5 para el SrNb_{0.05}Ti_{0.95}O₃. Esto causó que el gel se encontrara todavía más lejos de la zona de alta estabilidad y pureza indicada en los diagramas de estabilidad de Lencka et al.^[169], que recomendaban pH superiores a 8. Para Ce_{0.05}Sr_{0.95}TiO₃, sin embargo, también se observó una mayor presencia de SrCO₃, pese a haber mantenido su gel un valor de pH 8. La única explicación para esta diferencia sería que este catalizador tuvo un tiempo de contacto más largo con aire antes de la síntesis solvotermal, capturando más CO₂.

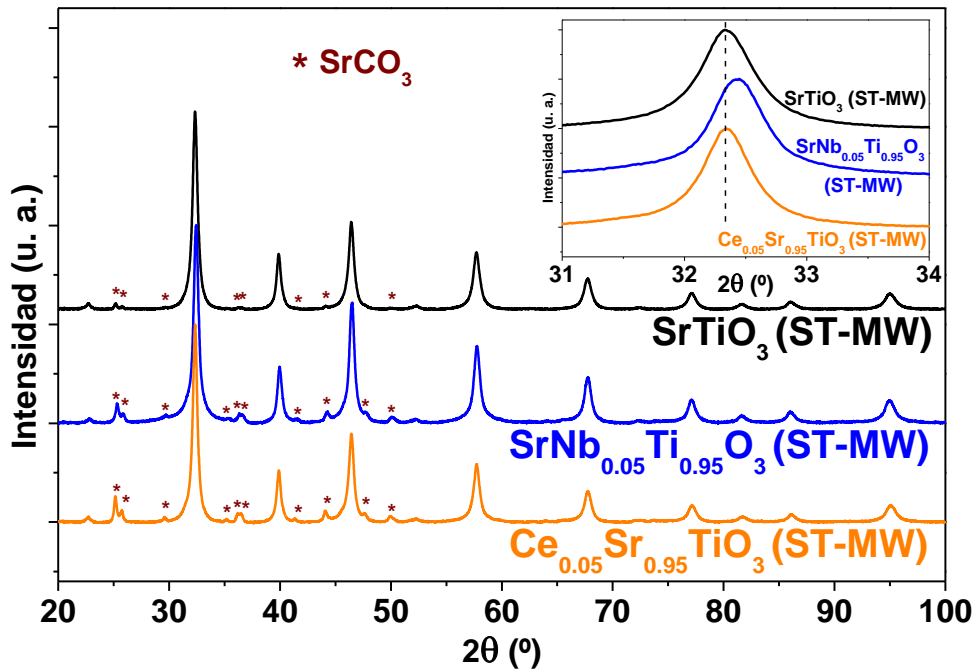


Figura 4-24 – Difractogramas de rayos X de SrTiO₃, SrNb_{0.05}Ti_{0.95}O₃ y Ce_{0.05}Sr_{0.95}TiO₃ (ST-MW). En la ampliación se muestra el desplazamiento de la reflexión principal tras el dopaje.

De acuerdo al **factor de tolerancia de Goldschmidt**^[16,96], que mide la desviación de una perovskita respecto a la estructura de perovskita ideal, no se esperaba ninguna distorsión significativa de la estructura cúbica del titanato de estroncio al introducir los dopantes en las cantidades utilizadas, lo cual concuerda con los ligeros desplazamientos observados para la reflexión principal de la estructura cristalina en los difractogramas (ver ampliación en la *Figura 4-24*) y con los valores de parámetros de celda (ver *Tabla 4-12*), que coinciden con lo reportado en bibliografía^[108,183]. El catalizador dopado con Nb presenta una ligera contracción de la red, en lugar de un aumento del volumen de celdilla que hubiera sido lo esperado al tener Nb un tamaño

superior al del Ti que sustituye ($\text{Nb}^{5+} r_i = 0.64 \text{ \AA}$ frente a $r_i = 0.60 \text{ \AA}$ de Ti^{4+} [200]). La contracción observada podría deberse, por lo tanto, a la ocurrencia de vacantes de Ti o Sr para compensar el exceso de carga del Nb. El dopaje tampoco parece haber afectado a la cristalinidad del titanato sintetizado, presentando tanto SrNb_{0.05}Ti_{0.95}O₃ como Ce_{0.05}Sr_{0.95}TiO₃ tamaños de cristalita muy similares a los de SrTiO₃ sin dopar.

Al igual que el SrTiO₃ (ST-MW), los catalizadores dopados con Nb y con Ce muestran una **isoterma de adsorción de tipo II** (ver Figura 4-25), típica de materiales no porosos. La histéresis observada se debe a las nanopartículas planas de SrTiO₃ formando espacios inter-partícula en forma de ranura^[178]. Al no haber afectado al tamaño de cristalita, el dopaje no afecta significativamente a la capacidad de adsorción del catalizador, como muestran los valores de área superficial muy similares al del SrTiO₃, pero sí que se observa un aumento del espaciado entre partículas para el SrNb_{0.05}Ti_{0.95}O₃, probablemente debido a un empaquetado menos compacto de las NPs, aunque esto último no pudo verificarse con las imágenes de TEM.

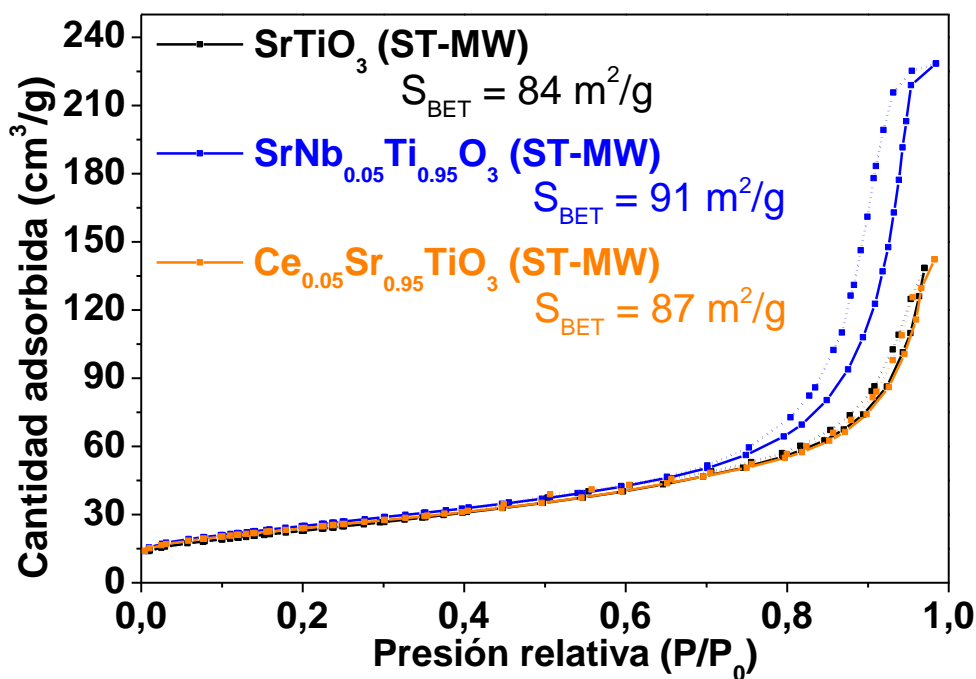


Figura 4-25 – Isotermas de adsorción de N₂ para SrTiO₃, SrNb_{0.05}Ti_{0.95}O₃ y Ce_{0.05}Sr_{0.95}TiO₃ (ST-MW). Las líneas continuas son las ramas de adsorción y las discontinuas las de desorción.

En las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (Figura 4-26) pudimos observar cómo tanto SrNb_{0.05}Ti_{0.95}O₃ como Ce_{0.05}Sr_{0.95}TiO₃ presentaban la misma morfología de nanocopos, agrupados formando “erizos”, que se había obtenido para el titanato sin dopar. Tampoco parecía haber una diferencia significativa en los tamaños de los nanocopos, que era difícil de cuantificar, lo cual es coherente con que los distintos catalizadores presentaran áreas superficiales similares, siendo los tamaños de cristalita también muy similares.

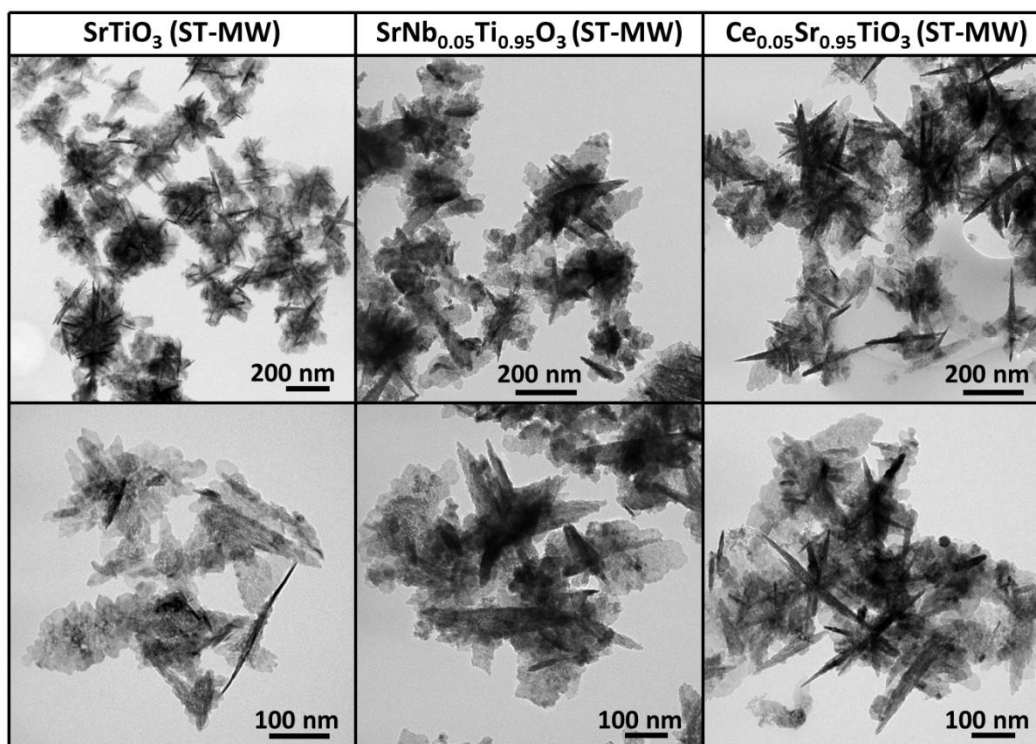


Figura 4-26 – Imágenes de TEM del SrTiO₃, SrNb_{0.05}Ti_{0.95}O₃ y Ce_{0.05}Sr_{0.95}TiO₃ (ST-MW).

Los resultados de los análisis de XPS se muestran en la *Tabla 4-13* y los espectros en la *Figura 4-27*. De las relaciones atómicas mostradas en dicha tabla pudimos observar que nuestros titanatos no respetaban la estequiometría esperada, al menos en su superficie, siendo las relaciones Sr/Ti de ~0.7 en vez de 1, y teniendo valores muy distintos las relaciones O/Sr y O/Ti entre sí. De esto se deduce que todos nuestros fotocatalizadores tenían superficies con defecto de Sr, lo cual podría ser plausible si en la superficie se concentran terminaciones de Ti para poder formar grupos hidroxilo. Las variaciones de estos valores entre los distintos catalizadores parecen razonables. La relación atómica Nb/Sr (0.06) es muy similar a la teórica (0.05), obteniendo un contenido superficial de Nb del 0.43%. La relación Ce/Ti, sin embargo, es mucho mayor de lo esperado (0.23) para las cantidades de precursor utilizadas cuya relación teórica era de 0.05, y el contenido superficial de Ce es del 3.08%, lo que parece indicar que el Ce no se introdujo correctamente en la red, sino que quedó dopado en la superficie.

Tabla 4-13 – Resultados obtenidos del análisis de XPS de SrTiO₃, SrNb_{0.05}Ti_{0.95}O₃ y Ce_{0.05}Sr_{0.95}TiO₃ (ST-MW).

Catalizador	Energía de enlace (eV)						Relaciones atómicas			
	Sr 3d	Ti 2p	O 1s	C 1s	Nb 3d	Ce 3d	Sr/Ti	O/Sr	O/Ti	M/A o M/B
SrTiO ₃ (ST-MW)	133.1	458.5	529.7	285.0			0.68	4.71	3.22	
	10.56%	15.45%	49.70%	24.29%						
SrNb _{0.05} Ti _{0.95} O ₃ (ST-MW)	133.2	458.6	529.9	285.0	207.1		0.61	5.19	3.16	0.06
	7.56%	12.44%	39.27%	40.30%	0.43%					
Ce _{0.05} Sr _{0.95} TiO ₃ (ST-MW)	132.9	458.3	529.5	285.0		885.6	0.71	5.46	3.88	0.23
	9.54%	13.43%	52.05%	21.90%		3.08%				

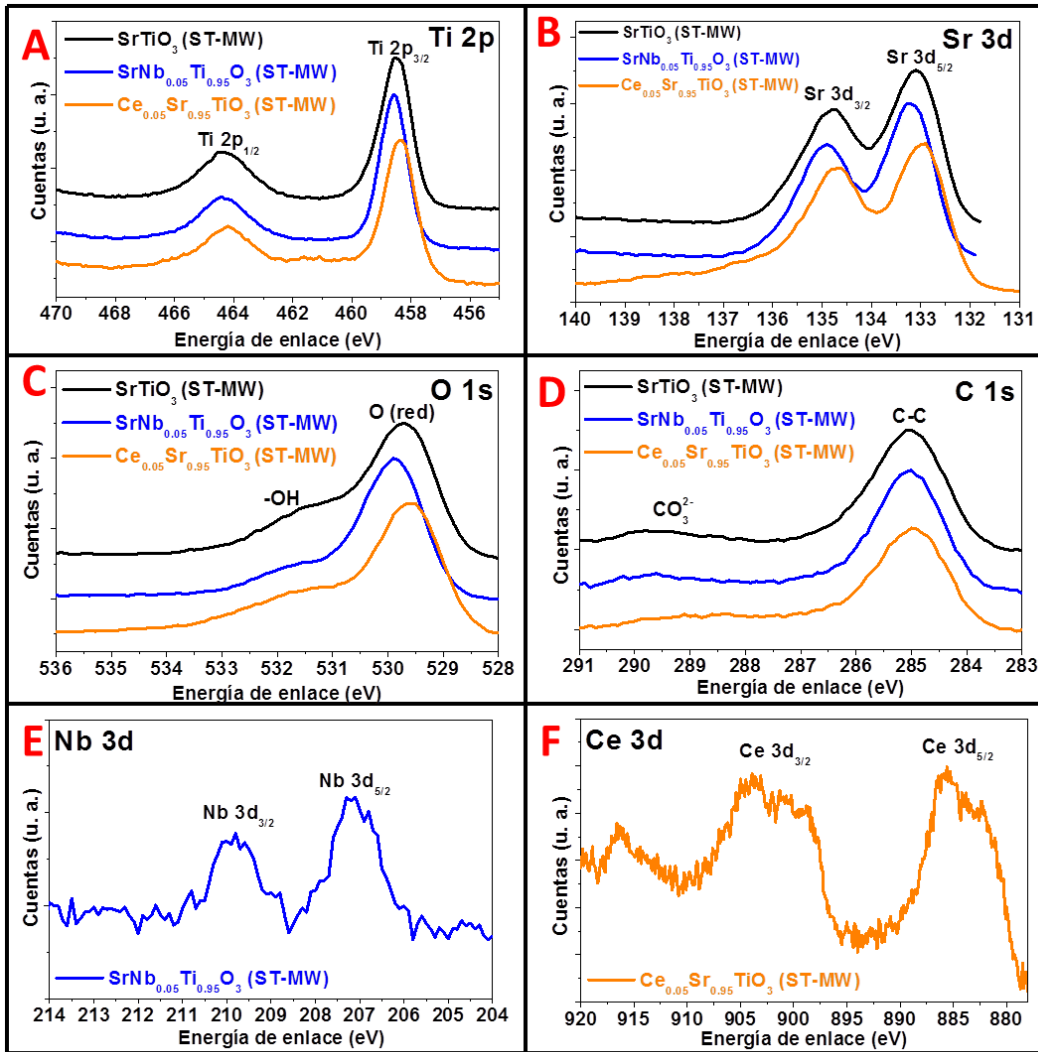


Figura 4-27 – Espectros de XPS de SrTiO₃, SrNb_{0.05}Ti_{0.95}O₃ y Ce_{0.05}Sr_{0.95}TiO₃ (ST-MW).

Las dos señales observadas en la región de Ti 2p (*Figura 4-27 A*) a 458.5 eV (2p_{3/2}) y 464.3 eV (2p_{1/2}) son indicativas de la presencia de iones Ti⁴⁺ en una red de óxido como la de SrTiO₃^[81,99,152,225], y no se observan señales relacionadas con la presencia de Ti³⁺, presente en ocasiones como defecto cuando hay vacantes de otros elementos o es necesaria la compensación de cargas.

La forma y posición de las señales de la región Sr 3d (*Figura 4-27 B*), 133.1 eV (3d_{5/2}) y 134.8 eV (3d_{3/2}), es consistente con la presencia de Sr²⁺ y la formación del titanato de estroncio^[81,99,152,225]. Las señales del Sr²⁺ asociado al SrCO₃ suelen encontrarse en valores de energía de 132.7 y 134.4 eV^[226], y dado el poco porcentaje de carbonato en las muestras de titanato y lo ancho de las señales de Sr 3d observadas, estos picos podrían quedar enmascarados en los de Sr²⁺ del titanato.

La señal principal observada a energías de enlace de 529.7 eV en la región de O 1s (*Figura 4-27 C*) se corresponde bien con los valores reportados en bibliografía para SrTiO₃^[99,152,225]. Un componente minoritario de la señal en torno a 531-532 eV podría asignarse a la carbonatación parcial de la superficie del titanato^[99,162,226], o bien a los

grupos hidroxilo superficiales del catalizador o al agua adsorbida sobre este^[81,152,162,166] según distintos autores. En nuestro caso esta contribución a la señal se observa a 531.5 eV y su intensidad es relativamente alta, incluso para el SrTiO₃ sin dopar que tenía la menor cantidad de carbonatos a juzgar por la intensidad de los picos de XRD, lo que nos lleva a asignar esta contribución a los grupos hidroxilo superficiales del catalizador.

Según algunos autores para sustituciones de los iones Sr²⁺ se espera mayor desplazamiento del pico de Sr 3d que del Ti 2p, mientras que para sustituciones del Ti⁴⁺ se espera lo contrario^[156]. No es esto lo observado en nuestros catalizadores, pues en el caso de SrNb_{0.05}Ti_{0.95}O₃ observamos un muy ligero desplazamiento (0.1 eV) de las señales de Ti 2p, Sr 3d y O 1s a mayores energías de enlace pero de la misma magnitud para todas ellas, lo cual coincide con lo indicado por otros autores que no encontraron diferencias significativas en los espectros de SrTiO₃ tras el dopaje con Nb^[227]. Algo similar ocurre en el caso del Ce_{0.05}Sr_{0.95}TiO₃, para el que observamos un leve desplazamiento (0.15 eV) de las señales de Ti 2p, Sr 3d y O 1s, de nuevo de la misma magnitud para todas ellas aunque en este caso a menores energías de enlace. Estos cambios tan pequeños observados en las energías de enlace son coherentes con los resultados de XRD mostrados previamente y la escasa distorsión de la red producida por nuestros dopantes.

En la región de energías correspondiente a C 1s (*Figura 4-27 D*) encontramos además de la señal intensa a 285.0 eV del carbono adventicio, una señal muy débil y ancha en torno a 289.4 eV para SrTiO₃ y SrNb_{0.05}Ti_{0.95}O₃, aunque parece que no para Ce_{0.05}Sr_{0.95}TiO₃. Esta señal corresponde al carbonato de la fase SrCO₃, pues las señales asociadas a este grupo funcional pueden aparecer en torno a 288.8-289.5 eV^[99,226]. La presencia de esta señal es coherente con los resultados de XRD, aunque dada la intensidad de los picos de SrCO₃ en los análisis de difracción, habría sido de esperar una señal más marcada que la de SrTiO₃ (ST-MW) en ambos titanatos dopados.

Para SrNb_{0.05}Ti_{0.95}O₃, observamos las señales de Nb 3d (*Figura 4-27 E*) a energías de enlace de 207.1 eV (3d_{5/2}) y 209.8 eV (3d_{3/2}), que corresponderían a Nb con valencia 5^[227], el estado de oxidación más estable del Nb^[108]. Podría haberse dado una sustitución del ion Ti⁴⁺ por Nb⁴⁺ que al tener la misma valencia no provocaría un desequilibrio de cargas, pero el Nb⁴⁺ es poco estable y además, si tenemos en cuenta los radios iónicos de Nb⁵⁺, Nb⁴⁺ y Ti⁴⁺ (0.64, 0.68 y 0.60 Å, respectivamente^[200]), el catión Nb⁵⁺ puede sustituir al titanio con mayor facilidad que el Nb⁴⁺, que generaría mayores distorsiones en la red^[227]. Los parámetros de celda del SrNb_{0.05}Ti_{0.95}O₃ obtenidos de los análisis de XRD refuerzan la hipótesis de Nb como Nb⁵⁺.

En la *Figura 4-27 F* se muestra la región correspondiente a la señal de Ce 3d del espectro fotoelectrónico de Ce_{0.05}Sr_{0.95}TiO₃. Las señales observadas son dos dobletes, el primero con picos en 882.3 y 885.7 eV (3d_{5/2}) y el segundo con picos en 899.0 y 903.9 eV (3d_{3/2}). Esta distribución de la señal en forma de dos dobletes con picos de intensidad similar en cada doblete es característica del Ce en estado de oxidación

III^[181]. La posición de la primera de estas señales está un poco desplazada respecto a lo indicado en bibliografía (~822 eV observados frente a los ~820 eV tabulados^[181]) pero el resto de las señales coinciden con lo esperado para el Ce³⁺. Podemos descartar además la presencia de Ce⁴⁺, el otro estado de oxidación estable del Ce, pues su señal característica en la región de Ce 3d son dos tripletes con el primer y último pico de cada triplete presentando intensidades altas y el pico intermedio teniendo intensidad media o baja^[181], lo cual no se corresponde con el espectro fotoelectrónico observado.

En el espectro de absorción UV-Vis de SrNb_{0.05}Ti_{0.95}O₃ (Figura 4-28) puede observarse un claro desplazamiento del límite de absorción correspondiente a la transferencia de carga hacia los 400 nm, debido a una reducción del band-gap de 3.29 a 3.22 eV. Dicho band-gap, no obstante, sigue sin permitir la absorción de luz visible. Este catalizador también presenta una mayor absorción en el rango de 400-600 nm en comparación con el SrTiO₃, un efecto no esperado del dopaje con Nb que creemos puede deberse a los carbonatos presentes en la superficie. La presencia de Ce en la red del SrTiO₃, en cambio, no provocó un desplazamiento del límite de absorción, sino un significativo aumento de la absorción de luz visible mediante la aparición de un hombro de absorción en el rango de 400 a 600 nm, indicando por tanto la introducción de niveles discretos de los dopantes en el *band-gap*. Debido a este hombro de absorción, el Ce_{0.05}Sr_{0.95}TiO₃ tiene un *band-gap* aparente de 2.80 eV, por lo que sería capaz de captar eficientemente luz del rango visible.

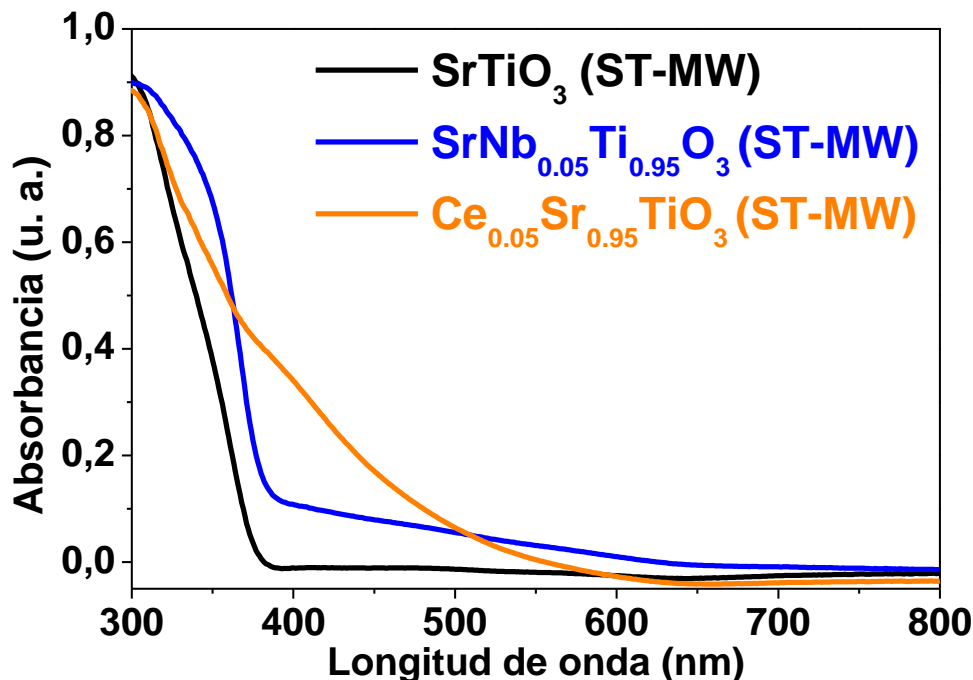


Figura 4-28 – Espectros de absorción UV-Vis de SrTiO₃, SrNb_{0.05}Ti_{0.95}O₃ y Ce_{0.05}Sr_{0.95}TiO₃ (ST-MW).

4.3.3.2. Ensayos fotocatalíticos con SrTiO₃ dopado con Nb y Ce

Los catalizadores SrTiO₃, SrNb_{0.05}Ti_{0.95}O₃ y Ce_{0.05}Sr_{0.95}TiO₃ (ST-MW) se depositaron sobre membranas de PVDF por filtración y las cargas y espesores obtenidos se muestran en la *Tabla 4-14*.

Tabla 4-14 – Cargas de catalizador y espesores de capa de las deposiciones de titanatos realizadas por filtración sobre membranas de PVDF.

Catalizador	Deposición	Carga (mg)	Espesor (μm)
SrTiO ₃ (ST-MW)	Filtración (12 mg)	11.4	7.0 ± 0.9
SrNb _{0.05} Ti _{0.95} O ₃ (ST-MW)		11.8	9.5 ± 1.2
Ce _{0.05} Sr _{0.95} TiO ₃ (ST-MW)		11.7	11.0 ± 1.8

Para los tres catalizadores se lograron cargas superiores a 11 mg, y el aspecto de las deposiciones (Imágenes de SEM en la *Figura 4-29*) era muy homogéneo, obteniéndose capas del titanato depositado con un espesor de entre 7 y 11 μm que se mantenía relativamente constante a lo largo de toda la superficie. Se observó la presencia de aglomerados sobre la superficie de la torta, aunque de tamaño inferior a 5 μm y sin afectar a la calidad de la deposición, a diferencia de lo observado para algunos catalizadores de TiO₂ y P25 mostrados previamente. Al igual que para SrTiO₃, no se observaron grietas en las tortas de los titanatos dopados, pese al aumento del espesor de capa.

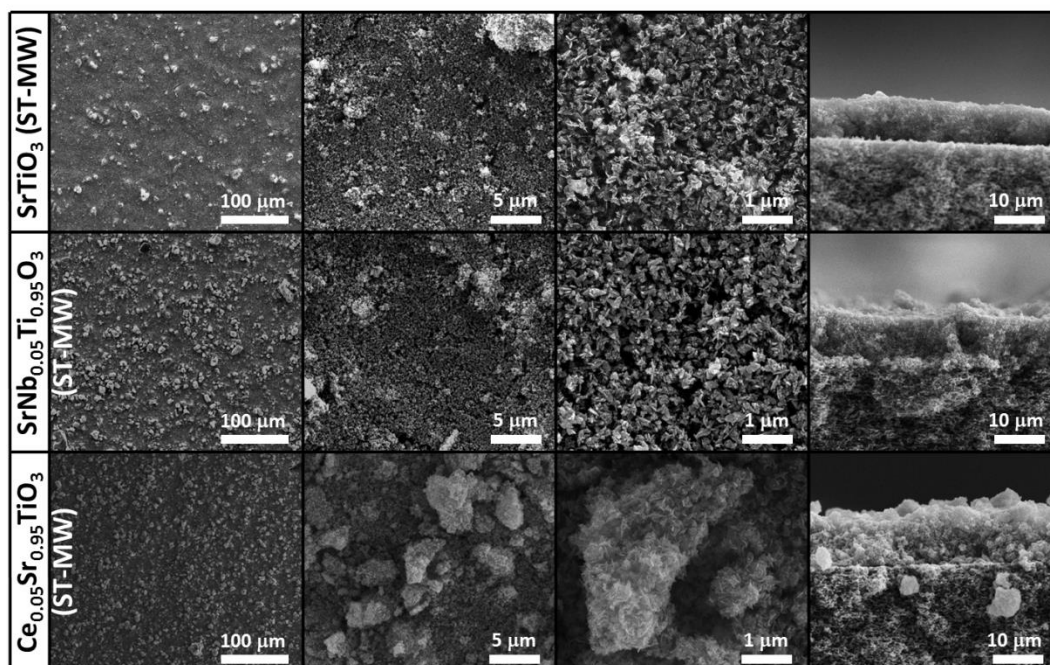


Figura 4-29 – Imágenes de SEM de los recubrimientos de SrTiO₃, SrNb_{0.05}Ti_{0.95}O₃ y Ce_{0.05}Sr_{0.95}TiO₃ (ST-MW) depositados por filtración sobre membranas de PVDF. Se incluye vista transversal de la torta de catalizador.

Los experimentos de degradación en experimento discontinuo bajo luz visible se muestran en la *Figura 4-30*. Como se puede observar, la mayor velocidad de degradación de acetaldehído la proporciona el propio SrTiO₃ (ST-MW), que alcanza un

50% de conversión de acetaldehído tras 20h de reacción, mientras que SrNb_{0.05}Ti_{0.95}O₃ alcanza un 44% y Ce_{0.05}Sr_{0.95}TiO₃ apenas un 36% para el mismo tiempo de irradiación. Pese a haberse reducido ligeramente el band-gap de SrNb_{0.05}Ti_{0.95}O₃ y presentar el Ce_{0.05}Sr_{0.95}TiO₃ una considerable absorción visible, no hay actividad fotocatalítica con luz blanca, pues la lenta degradación observada para SrTiO₃ era debida al efecto fototérmico y tras el dopaje, la velocidad de degradación es incluso menor. Dado que las temperaturas en los 3 catalizadores fueron similares (ver *Tabla 4-15*), el dopaje con Nb y Ce debió provocar algún cambio superficial en el catalizador que actuara en detrimento de la degradación. En el caso del Ce, de acuerdo a la caracterización, este se encuentra en la superficie pudiendo causar un efecto pantalla, pero no da lugar a ningún efecto beneficioso como en el caso de Nd, Cu o Fe en las modificaciones del TiO₂. Su absorción visible no da lugar a actividad fotocatalítica puesto que no está integrado en la estructura electrónica del TiO₂, y consiste en transiciones de electrones internas del óxido de Ce.

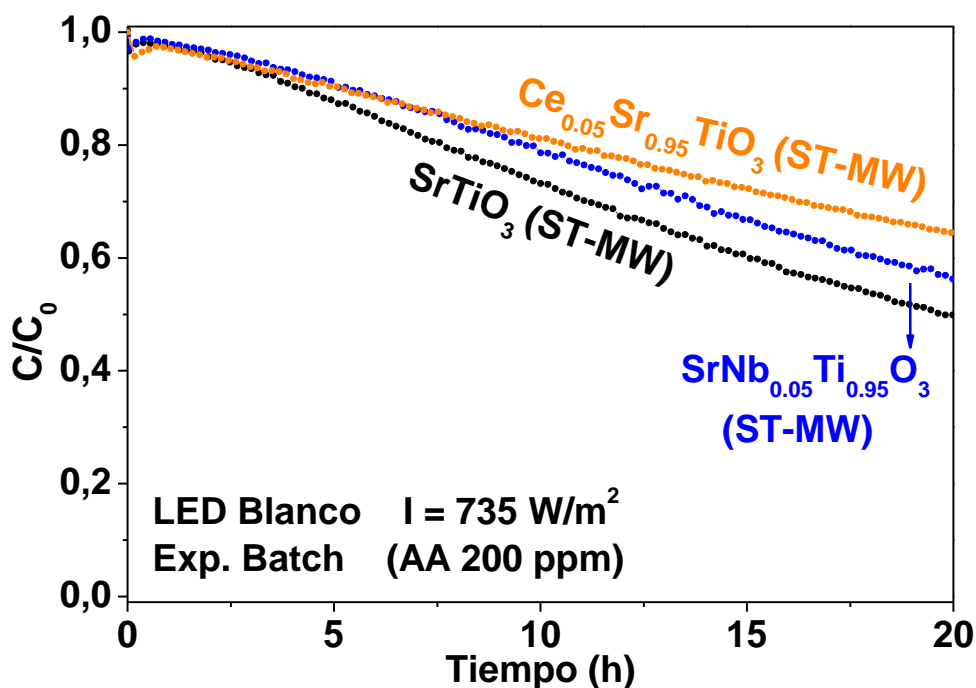


Figura 4-30 – Degradación de acetaldehído (200 ppm) en experimento discontinuo bajo luz blanca ($\lambda > 410$ nm, $I = 735$ W/m²) utilizando SrTiO₃, SrNb_{0.05}Ti_{0.95}O₃ y Ce_{0.05}Sr_{0.95}TiO₃ (ST-MW) como catalizadores.

Tabla 4-15 – Temperaturas obtenidas de los experimentos fotocatalíticos de SrTiO₃, SrNb_{0.05}Ti_{0.95}O₃ y Ce_{0.05}Sr_{0.95}TiO₃ (ST-MW).

Catalizador	Exp. Continuo (Sim. Solar)	Exp. Discontinuo (LED Blanco)
Temperatura del catalizador (°C)		
SrTiO ₃ (ST-MW)	50	55
SrNb _{0.05} Ti _{0.95} O ₃ (ST-MW)	40	50
Ce _{0.05} Sr _{0.95} TiO ₃ (ST-MW)	44	55

En los experimentos en continuo bajo luz solar (*Figura 4-31*) observamos también una actividad limitada, siendo el SrTiO₃ el catalizador con mayor actividad fotocatalítica en presencia de luz UV durante el comienzo del experimento aunque finalmente se estabiliza en valores de conversión de acetaldehído de en torno al 4%, que también es el valor final al que se estabilizó el SrNb_{0.05}Ti_{0.95}O₃. Ce_{0.05}Sr_{0.95}TiO₃ presentó una actividad fotocatalítica casi nula en estas condiciones de reacción. El descenso en actividad de estos catalizadores en presencia de luz UV podemos atribuirlo al aumento en la recombinación producido por los estados electrónicos de los metales dopantes, de los que los electrones excitados no pueden escapar ni ser capturados por otras especies, dificultando el proceso fotocatalítico.

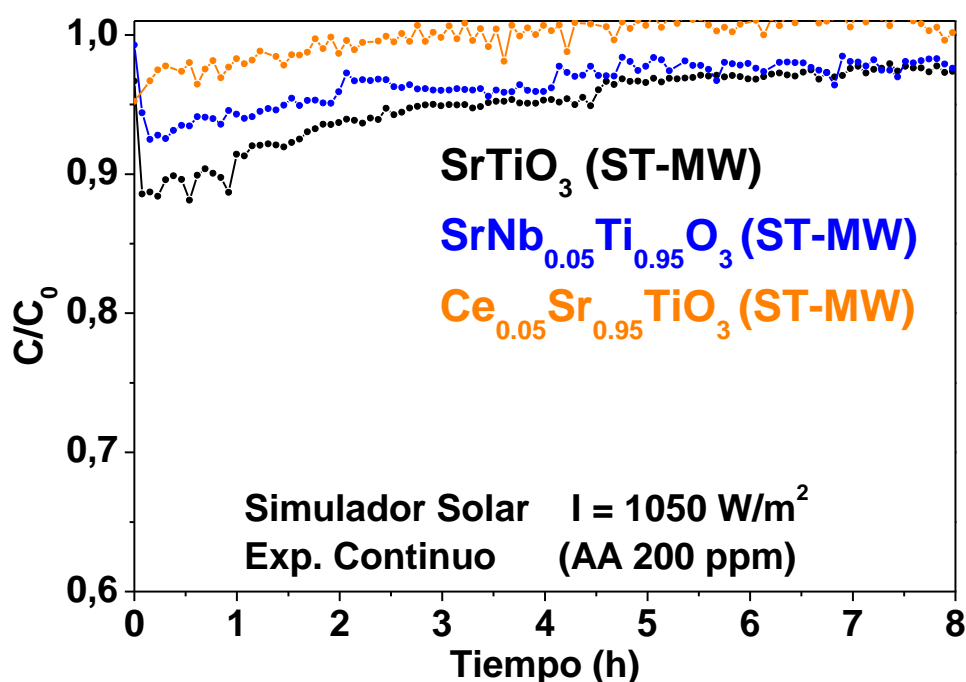


Figura 4-31 – Degradación de acetaldehído (200 ppm) en experimento continuo bajo luz solar (UV + visible, I= 1050 W/m²) utilizando SrTiO₃, SrNb_{0.05}Ti_{0.95}O₃ y Ce_{0.05}Sr_{0.95}TiO₃ (ST-MW) como catalizadores. WHSV = 250 L/g·h.

En base a la limitada actividad fotocatalítica observada tanto para SrTiO₃ como para los titanatos dopados con Nb y Ce, llegamos a la conclusión de que los titanatos, o al menos **los titanatos de estroncio, no son materiales útiles para la degradación fotocatalítica de COVs**, aunque tengan su aplicación en otros campos de la fotocatalisis. Como hemos indicado previamente en el *Capítulo 1 sección 1.5.1*, el uso combinado de varios dopantes o co-dopaje, podría facilitar la pasivación de los defectos generados en el dopaje simple, o minimizar la recombinación. No obstante, en el caso del SrTiO₃ la introducción de un dopante como el N disminuirá el poder oxidativo de los huecos generados en el catalizador, que ya es bastante limitado para la producción de radicales hidroxilo como hemos podido observar en los resultados experimentales. Por todo ello, la actividad fotocatalítica que se obtendría con el uso de co-dopantes no esperamos que sea superior ni próxima a la actividad presentada por TiO₂ y sus catalizadores derivados.

4.4. Conclusiones de las modificaciones con metales y óxidos metálicos

- El **dopaje de TiO₂ con Nd**, que resulta en una modificación superficial en forma de pequeños clústeres Nd₂O₃, da lugar a un catalizador con **mayor actividad fotocatalítica** tanto bajo luz UV, al actuar los clústeres como **trampas de electrones**, como bajo luz blanca, por el incremento de temperatura favoreciendo la **reacción fototérmica**, aunque la mejora es limitada.
- La **deposición de óxidos de Cu sobre TiO₂** permite obtener un fotocatalizador con **actividad mejorada** en el ultravioleta, por el aumento en la separación de cargas logrado por el Cu actuando como **trampa de electrones** y llevando a cabo reducciones de O₂ adsorbido, así como una elevada actividad en el visible, por la **absorción de luz** provocada por **transferencia directa de electrones al par redox Cu²⁺/Cu⁺**.
- La **deposición de óxidos de Fe sobre TiO₂** permite obtener un fotocatalizador con elevada actividad en el visible, por la **absorción de luz** en la **transferencia directa de electrones al par Fe³⁺/Fe²⁺**. La actividad **en el ultravioleta**, en cambio, es menor que para el catalizador sin modificar debido a la **poca reactividad de los clústeres de Fe**, que causan un **aumento en la recombinación**.
- El uso de **Nb y Ce como metales dopantes en la estructura de SrTiO₃**, pese a facilitar la absorción visible en el titanato dopado con Ce, **no aporta actividad en el visible** y es **perjudicial para la actividad fototérmica** del titanato. La actividad en presencia de luz UV también se ve reducida por un incremento del fenómeno de recombinación de pares electrón-hueco.
- **El SrTiO₃ no es un catalizador adecuado para la oxidación fotocatalítica de COVs**, y el dopaje con metales no es un procedimiento que mejore sus características respecto a esta aplicación. El dopaje con no-metales y gran parte de las estrategias de co-dopaje quedan descartadas por la propia estructura electrónica del catalizador, ya que no es deseable reducir aún más el poder reductor de sus huecos fotogenerados.
- **La modificación superficial de semiconductores con metales u óxidos metálicos que actúen como co-catalizadores es mucho más efectiva que el dopaje con metales**. En el dopaje, se ha de seleccionar cuidadosamente el dopante para que los niveles introducidos permitan la absorción de luz visible y no actúen como centros de recombinación. En la modificación superficial, en cambio, muchos metales permiten reducir la recombinación simplemente retirando electrones de la banda de conducción. Si además el metal u óxido puede actuar como co-catalizador, la actividad fotocatalítica se ve muy mejorada.

CAPÍTULO 5: TiO₂ dopado con Nitrógeno

5.1. Introducción: Dopaje de TiO₂ con no-metales, N-TiO₂

Uno de los primeros ejemplos de TiO₂ presentando absorción visible por el dopaje con no-metales fue reportado por Sato y colaboradores en 1986, con un proceso de nitrificación del TiO₂ cuya absorción mejorada se atribuyó a especies NO_x^[228]. En el año 2001, Asahi y colaboradores calcularon mediante densidad de estados (DOS) los efectos del dopaje con C, N, P y S en la red de TiO₂ anatasa, sustituyendo al O^[80]. Encontraron que los estados 2p del N (N³⁻, r_i = 1.46 Å, coord. IV)^[200] podían hibridarse con los estados 2p del O (O²⁻, r_i = 1.36 Å, coord. III)^[200], dando lugar a una banda de valencia con un límite de banda desplazado a menores potenciales de reducción, reduciendo así el *band-gap* del TiO₂. Con S ocurría una reducción del *band-gap* similar, pero al ser el radio iónico del S mucho mayor (S²⁻, r_i = 1.84 Å, coord. VI)^[200], la energía de formación es mucho mayor para la sustitución con S que para la sustitución con N, lo que hace difícil su introducción en la red. C y P introducían niveles electrónicos en el *band-gap* tan profundos que las cargas fotogeneradas no podían ser fácilmente transferidas a la superficie del catalizador antes de sufrir recombinación, por lo que son dopantes mucho menos efectivos^[23,59,80]. En base a esta información, los esfuerzos de muchos investigadores se centraron en la utilización del N como dopante, aunque también se han investigado otros no-metales, principalmente C^[229–231] y S^[230,232,233].

Estudios posteriores confirmaron la capacidad de absorción de luz visible así como la actividad fotocatalítica en ausencia de luz UV de los catalizadores N-TiO₂. No obstante, ha habido un amplio debate respecto a cómo el dopaje con N logra dicha absorción y actividad, y desacuerdos en las conclusiones extraídas de los resultados^[234]. Uno de los puntos de debate concierne a la estructura electrónica del material dopado y al cambio en el *band-gap*. Algunos estudios se posicionaron inicialmente a favor de que el dopaje con N desplazaba el límite de la banda de valencia^[232,235] como indicó Asahi, mientras otros autores argumentaban que la introducción del N generaba estados N 2p aislados sobre la banda de valencia^[59,236–240], lo que se llegó a determinar experimentalmente mediante rendimientos cuánticos^[236] y también mediante cálculos de DFT^[237–239]. Una tercera teoría sugería que la absorción visible del N-TiO₂ provenía de las vacantes de oxígeno generadas al dopar con N, y no de los estados del N en sí^[241,242]. Como se calculó un tiempo después, el dopaje con N reduce la energía de formación de las vacantes de O de 4.2 a 0.6 eV, haciendo muy probable la generación de defectos de O durante el dopaje con N^[234,237,243], pero dichos defectos no son los principales responsables de la absorción visible sino que es el N, como terminaron de confirmar estudios experimentales y teóricos posteriores^[59,234,240,243]. La cantidad de dopante introducida parece ser un factor clave que causaría una transición desde la existencia de niveles discretos de N

VBM^[23,234,237]. Las especies NO_x también introducirían niveles discretos en el *band-gap*^[23,244]. Todas estas especies, en teoría, serían capaces de incrementar la absorción visible, aunque su actividad fotocatalítica no se puede evaluar mediante estos cálculos^[23,247]. Algunos autores defienden que la actividad fotocatalítica en el visible proviene exclusivamente de la especie (N)_o^[80,236], pero las especies intersticiales también parecen tener un papel fotocatalítico^[248,249].

5.1.1. Métodos de síntesis de N-TiO₂

Uno de los posibles orígenes de las discrepancias observadas en la literatura son las distintas estrategias utilizadas para incorporar N al TiO₂, que pueden dar lugar a materiales con propiedades diferentes^[234,249]. Los métodos de preparación de N-TiO₂ se pueden clasificar como^[23,59,250-252]:

i) **Técnicas de sputtering e implantación**, entre las que se incluyen la implantación de iones, *pulsed laser deposition* (PLD) o *physical vapor deposition* (PVD)^[80,252].

ii) **Métodos húmedos**, que incluyen **síntesis sol-gel**^[234,237,247,248,250,253-265] y **síntesis solvotermal**^[246,249,266-271].

iii) **Tratamientos térmicos** de TiO₂ a altas temperaturas en atmósfera de NH₃^[44,80,247,249,272-279,205,280,208,211,214-216,232,236].

En este trabajo nos centraremos en las dos últimas categorías, por ser métodos relativamente económicos y sencillos, y porque la primera categoría es más adecuada para obtener películas finas en lugar de nanopartículas.

Las generalidades de las **síntesis sol-gel y solvotermiales** ya han sido tratadas en el *Capítulo 3 sección 3.1.1*. Brevemente, en estos métodos se hidroliza una solución de precursor de Ti, como por ejemplo TiCl₄ o TTIP, añadiendo un precursor de N para la obtención de N-TiO₂. El precursor de N puede ser muy variado, desde una solución de NH₃ o sales de amonio^[234,237,260,263-265,269,270,241,246-248,253,256,257,259] a compuestos más complejos como urea^[249,257,261,266-269], hidrazina^[264,267], etilendiamina^[271], trietilamina^[255,257,261,262,264,267,269], etc. En las síntesis sol-gel se recoge el precipitado pasado un tiempo, y en las síntesis solvotermiales se somete el gel formado por la mezcla a una reacción solvotermal a temperaturas de en torno a 80-150 °C. Para ambos métodos de síntesis, el precipitado obtenido se suele calcinar para eliminar los restos orgánicos de disolventes o precursores, generalmente a 400 °C^[23,241,247,257,259,263,265,266]. Con calcinaciones a temperaturas mayores a 400 °C los catalizadores habitualmente perdían las características obtenidas mediante el dopaje^[246].

El **tratamiento térmico** es una operación post-síntesis en la que el TiO₂ se introduce en una atmósfera con N, generalmente de NH₃, y se calienta a alta temperatura (>400 °C). Este procedimiento de dopaje con N se ha reportado tanto en atmósfera de NH₃ puro^[205,208,275-277,279,280,211,214,216,232,236,249,272,274] como en mezclas NH₃(67%)/Ar^[80,215,247,273,278]. Con este proceso se introducen mayor cantidad de vacantes de oxígeno de las necesarias para la compensación de cargas, debido a que el NH₃ se descompone

a temperaturas a partir de 550 °C en N₂ e H₂, generando una atmósfera muy reductora. Así, al calentar en atmósfera de NH₃, el N se introduce en el TiO₂ y este se reduce al mismo tiempo^[23]. Se utilizan habitualmente temperaturas en el rango de 400-650 °C [80,205,272-274,276-280,208,211,214,216,232,236,247,249], siendo las temperaturas entre 550 y 600 °C las que permiten obtener catalizadores más activos^[80,236,278,280]. La cantidad de N dopado en el TiO₂ se puede controlar variando la temperatura, aunque a mayor temperatura se genera mayor cantidad de vacantes de oxígeno^[23]. A temperaturas superiores a los 400 °C, además, pueden ocurrir transformaciones de fase anatasa a rutilo durante el tratamiento^[272]. Con la intención de minimizar la presencia de defectos en el catalizador, algunos autores realizaron una segunda etapa de tratamiento térmico en aire^[205,214-216,272,273,277-279]. Esta segunda etapa en aire permitía eliminar tanto el exceso de vacantes de oxígeno como especies adsorbidas en la superficie del catalizador, y para temperaturas menores a 400 °C no alteraba significativamente la absorción visible del catalizador. Para temperaturas mayores a 400 °C, se perdía parte de la absorción visible al reemplazarse de nuevo por O los N dopados, y la actividad fotocatalítica disminuía por el descenso de área superficial y el incremento en la proporción de rutilo^[272]. La temperatura más utilizada para esta segunda etapa es de 300 °C^[205,214-216,273,278,279].

Haciendo una revisión de la literatura, podemos encontrar cantidades muy diversas de N dopante utilizadas para lograr obtener actividad catalítica en el visible, desde un 0.2-0.3% atómico^[205,208,214,216,241,265,273,279], pasando por valores cercanos al 1-2% atómico^[80,248], hasta llegar a dopajes altos entre un 4% y un 8% atómico^[254,255,261,262,264]. Debido a la mayor formación de vacantes de oxígeno para cantidades crecientes del dopante, varios autores han investigado el valor óptimo de N para obtener un fotocatalizador que maximice la absorción visible pero minimizando la recombinación, obteniendo así la mejor actividad fotocatalítica. Un estudio teórico sitúa este valor óptimo de N en el 2% atómico^[239], mientras que varios estudios experimentales lo sitúan en el 0.25% atómico^[236,278] o en torno al 1% atómico^[266,267], respectivamente, si bien los rangos de dopante investigados en estos estudios no son muy amplios. Hay que tener en cuenta también que la cantidad de dopante introducida en el catalizador es más fácil de controlar y permite un rango más amplio en las síntesis sol-gel o solvotermales, regulando la cantidad de precursor utilizada, que en el tratamiento térmico post-síntesis con NH₃, puesto que para obtener mayor dopaje hay que elevar la temperatura lo que provoca un mayor exceso de defectos.

Respecto a las propiedades del catalizador, en la literatura encontramos resultados diversos en cuanto a la **absorción visible** obtenida tras el dopaje de TiO₂ con N. Algunos autores reportan un desplazamiento al rojo del límite de absorción^[80,214,232,248,262,264,267,270], producto de la excitación banda a banda y usualmente acompañado de una mayor absorción en el visible en forma de hombro, mientras que otros reportan simplemente la aparición de dicho hombro

[205,208,272,275,277–279,234,236,249,256,263,265,266,271]. Estas diferencias podrían explicarse en base a las dos posibilidades anteriormente mencionadas, el desplazamiento del límite de banda o la introducción de niveles discretos N 2p, pero también pueden explicarse en función de los métodos de síntesis empleados para la fabricación del N-TiO₂^[59,257]. La distribución del N en el material final podría ser crucial para sus características de absorción, y por tanto la técnica de preparación empleada es muy importante. Para conseguir el desplazamiento del límite de absorción se debe realizar un dopaje homogéneo de las nanopartículas. Cuando el dopaje no es homogéneo y se dopa, por ejemplo, la superficie del catalizador, se obtienen sólo pequeños hombros de absorción^[59]. Así, mediante el dopaje *in situ* durante las síntesis de tipo sol-gel o solvotermales debería poder lograrse un dopaje homogéneo, al estar presente el dopante durante el proceso de formación de las NPs del TiO₂, mientras que en el tratamiento térmico post-síntesis, salvo que las NPs utilizadas sean muy pequeñas (<10 nm), el dopaje será superficial al tener el TiO₂ una estructura cristalina no porosa^[59].

La actividad fotocatalítica del N-TiO₂ parece depender de las especies de N introducidas en la red, que a su vez dependen del proceso de síntesis^[23,244,249,250,257], en especial de la cantidad de O₂ disponible en la reacción^[237]. Una de las técnicas más utilizadas para estudiar la naturaleza química de estas especies es la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), pues la estructura electrónica del N es muy sensible al entorno químico^[23,250]. En la *Tabla 5-1* se muestran las energías de enlace para la señal de N 1s de algunas de las especies dopantes de N. El N³⁻ sustituyente, (N)_o, al ser la especie más reducida que puede estar presente en la red de TiO₂, posee la menor energía de enlace con una señal a 396 eV análoga los enlaces de nitruro Ti-N. La señal que aparece a 398 eV se asigna a N³⁻ intersticial, (N)_i, que enlaza con O de la red, y pese a formar enlaces N-O, es una especie distinta a las de NO sustitucional que presenta una configuración distinta pero una energía de enlace muy similar^[247]. Las señales a ~400 eV se atribuyen a otras especies NO_x dentro de la red. También se reportan habitualmente señales a 401 o 402 eV, correspondientes a enlaces N-O, que algunos autores atribuyen a especies intersticiales^[248,267,270] y otros a especies superficiales^[23,234,247]. Por último, podrían también observarse señales en la región de N 1s situadas a ~407 eV, las cuales se atribuyen a especies nitrato (NO_x) adsorbidas en la superficie del catalizador^[281].

Tabla 5-1 – Energías de enlace para las distintas posibles especies dopantes de N en la red de TiO₂. Datos tomados de Asahi et al.^[247].

Especie dopante	Enlaces asignados	Energía de enlace (eV)
(N) _o	Ti-N-Ti	395.70 ± 0.17
(N) _i	Ti-N-O	397.66 ± 0.11
(NO) _o	Ti-N-O	398.10 ± 0.12
(NO ₂) _o	Ti-N-O	399.81 ± 0.03
(NO) _i	Ti-N-O	399.85 ± 0.10

Capítulo 5: TiO₂ dopado con Nitrógeno

Tabla 5-2 – Señales observadas en los análisis de XPS reportados en la literatura para diferentes métodos de dopaje con N o síntesis de N-TiO₂. En verde la señal deseada asignada a (N)_o, en amarillo las señales correspondientes a (N)_i, (NO)_o y (NO)_i, y en rojo la señal asignada a especies NO_x superficiales no deseadas.

Referencia	Método de dopaje con N	~407 eV NO _x superficial	~402 eV N-O	~400 eV (NO) _i ; (NO ₂) _o Ti-N-O	~398 eV (N) _i ; (NO) _o Ti-N-O	~396 eV (N) _o Ti-N-Ti
Irie 2003 ^[236]	Trat. Térmico					
Ozaki 2007 ^[277]	Trat. Térmico					
Chen 2008 ^[272]	Trat. Térmico					
Kurtoglu 2011 ^[276]	Trat. Térmico					
Kachina 2012 ^[274]	Trat. Térmico					
Rawal 2013 ^[211]	Trat. Térmico					
Asahi 2007 ^[247]	Trat. Térmico					
	Sol-gel					
Peng 2008 ^[249]	Trat. Térmico					
	Sol-gel					
Gole 2004 ^[264]	Sol-gel					
Kumar 2005 ^[255]	Sol-gel					
Sato 2005 ^[248]	Sol-gel					
Chen 2005 ^[262]	Sol-gel					
Di Valentin 2007 ^[234]	Sol-gel					
Jagadale 2008 ^[254]	Sol-gel					
Li 2008 ^[256]	Sol-gel					
Yokosuka 2009 ^[258]	Sol-gel					
Ananpattarachai 2009 ^[261]	Sol-gel					
Ma 2010 ^[259]	Sol-gel					
Kuvarega 2011 ^[260]	Sol-gel					
Kralchevska 2012 ^[137]	Sol-gel					
Lo Presti 2014 ^[257]	Sol-gel					
Giannakas 2017 ^[263]	Sol-gel					
Chi 2007 ^[266]	Solvotermal					
Cong 2007 ^[267]	Solvotermal					
Tian 2009 ^[270]	Solvotermal					
Yang 2010 ^[271]	Solvotermal					
Senthilnathan 2010 ^[269]	Solvotermal					
Jiang 2018 ^[268]	Solvotermal					

En un análisis de las caracterizaciones de N-TiO₂ reportadas en la bibliografía (ver *Tabla 5-2*) podemos observar que, de los tres procedimientos estudiados, el tratamiento térmico en atmósfera de NH₃ es para el que con más frecuencia se obtiene la señal de N 1s a 396 eV, asignada a la especie dopante (N)_o, la más reducida y con supuesta mayor actividad fotocatalítica. Además, a temperaturas de tratamiento superiores, la intensidad de la señal a 396 eV aumenta a costa de las otras señales^[247]. Para las muestras preparadas por procesos de síntesis sol-gel o solvotermal, las señales de XPS en torno a 400 eV son predominantes, como consecuencia del proceso de hidrólisis y el entorno rico en O^[23,247]. Estas señales (400-402 eV) se encuentran presentes en algunos TiO₂ comerciales y algunos autores argumentan que no tienen

por qué estar relacionadas con la actividad visible^[23,247]. De hecho, los resultados obtenidos por algunos autores sugieren que las especies químicas de N asociadas a las señales de 396 y 398 eV son químicamente más estables^[247] mientras que las de 400-402 eV podrían eliminarse mediante lavados^[234]. Sin embargo, los catalizadores N-TiO₂ con señales de N únicamente en 400-402 eV han mostrado de forma experimental una buena actividad bajo luz visible en experimentos en fase líquida^[248,249,253,254,261,262,266,267,269,271], demostrando pese al debate existente^[23,247] que la actividad fotocatalítica no está ligada necesariamente a la presencia de (N)₀.

5.2. Procedimiento experimental: Síntesis de N-TiO₂

Para el dopaje de TiO₂ con nitrógeno se siguieron dos metodologías, el dopaje durante la síntesis solvotermal y el tratamiento térmico en atmósfera de amoníaco. Los objetivos al explorar estas dos metodologías, cuyos procedimientos experimentales se detallan a continuación, eran tanto verificar los resultados reportados en bibliografía como la comparación del N-TiO₂ obtenido por estos métodos para averiguar si la actividad fotocatalítica era significativamente distinta.

5.2.1. Dopaje en la síntesis solvotermal asistida por microondas

- **Reactivos**

El **isopropóxido de titanio** (TTIP, Ti[OCH(CH₃)₂]₄, 97% pureza), **ácido acético** (CH₃COOH, 99.8%), **urea** (H₂NCONH₂, 98.0%), **etilendiamina** (EDA, H₂NCH₂CH₂NH₂, 99.0%), **trietilamina** (TEA, N(CH₂CH₃)₃, 99.5%) y **etanol absoluto** (EtOH, CH₃CH₂OH, 99.8%) se obtuvieron de *Sigma-Aldrich*.

- **Procedimiento de síntesis solvotermal asistida por microondas (MW-C)**

Para sintetizar N-TiO₂ se siguió el procedimiento de síntesis solvotermal (MW-C) detallado en el *Capítulo 3 sección 3.2.1*, con un gel de **composición molar 1 Ti : 78 EtOH : 6 H₂O : 2 HAc** y con calcinación posterior a 400 °C, pero añadiendo un exceso de un reactivo fuente de N en el mismo paso que el ácido acético, siendo la relación molar **N/Ti = 2**^[267]. Se emplearon tres fuentes de N distintas (Urea, 0.4 g; EDA, 0.4 mL; TEA, 1.8 mL), dando lugar a los respectivos N-TiO₂. Debido a la distinta naturaleza de los precursores de N, los geles de síntesis presentaron distintos valores de pH: pH 5.5 para Urea; pH 7.2 para EDA; pH 7.0 para TEA.

5.2.2. Dopaje post-síntesis mediante tratamiento térmico

- **Reactivos**

El **amoníaco** gas (NH₃, 99.98%) se obtuvo de *Linde* y el **aire sintético** (99.999% se obtuvo de *Praxair*. Como TiO₂ en el que dopar el N se utilizaron tanto el catalizador comercial **TiO₂ Aeroxide P25** obtenido de *ACROS Organics*, como TiO₂ preparado por el método solvotermal asistido por microondas (MW-C).

- **Dopaje con N por tratamiento térmico en atmósfera de amoníaco**

Se tomaron 2 g del TiO₂ elegido y se preparó un lecho fijo dentro de un tubo de cuarzo con ayuda de lana de vidrio. Este tubo se introdujo en un horno tubular y tras purgar el sistema con N₂ se sometió al sólido a un **tratamiento térmico en atmósfera de NH₃ a 550 °C o 600 °C**, con una rampa de 5 °C/min y Q_{NH₃} = 20 mL/min, durante 3h. Tras el tratamiento, se dejó enfriar el horno a temperatura ambiente, purgando el sistema con N₂ cuando la temperatura bajó de 300 °C antes de abrirlo al aire. Algunos de los sólidos se sometieron a continuación a un **segundo tratamiento térmico, en aire a 300 °C**, con una rampa de 5 °C/min y Q_{aire} = 20 mL/min, durante 2h.

5.3. Resultados y discusión

5.3.1. N-TiO₂ preparado por síntesis solvotermal

5.3.1.1. Caracterización de N-TiO₂ (MW-C-X)

Del procedimiento de síntesis solvotermal utilizando distintas fuentes de N se obtuvieron varios N-TiO₂, nombrados como N-TiO₂ (MW-C-X), donde X puede ser U, EDA o TEA. Un resumen de los resultados de caracterización de estos catalizadores se muestra en la *Tabla 5-3*.

Tabla 5-3 – Resultados de caracterización de TiO₂ (MW-C) y N-TiO₂ (MW-C-X) sintetizado con Urea, EDA o TEA.

Catalizador	UV-Vis Band-gap (eV)	XRD Tamaño de cristalita (nm)	TEM Tamaño de partícula (nm)	Adsorción de N ₂ Área superficial [BET] (m ² /g)
TiO ₂ (MW-C)	3.11	10.2	12.3 ± 1.7	78
N-TiO ₂ (MW-C-U)	3.11	10.4	10.5 ± 1.9	88
N-TiO ₂ (MW-C-EDA)	2.76	11.3	12.5 ± 3.3	64
N-TiO ₂ (MW-C-TEA)	2.84	10.6	13.6 ± 2.8	39

Los análisis de XRD (*Figura 5-2*) mostraron que, al igual que TiO₂ (MW-C), los tres N-TiO₂ (MW-C-X) presentaban reflexiones cristalográficas correspondientes a **anatasa** sin observarse la presencia de otras fases cristalinas. Los tamaños de cristalita no se vieron significativamente afectados tras el dopaje con N, manteniéndose en valores cercanos a 10 nm como en TiO₂ (MW-C).

En cuanto a los parámetros de celda (ver *Tabla 5-4*), los valores obtenidos son muy similares para los cuatro fotocatalizadores. Incrementos pequeños de los parámetros de celda de entre el 0.3 y el 0.5% para los productos dopados con N respecto a la muestra sin dopar, como se observó en el parámetro *c* para N-TiO₂ (MW-C-U) y (MW-C-TEA), podrían ser indicativos de N en posiciones intersticiales de la red^[137]. No obstante, los valores obtenidos son aproximaciones realizadas mediante una ecuación sencilla y, dada la poca cantidad de dopante introducida, para extraer información significativa sería necesario realizar un análisis más riguroso de los espectros de rayos

X mediante el método de refinamiento Rietveld, o incluso obtener espectros de alta resolución para resultados más precisos^[257].

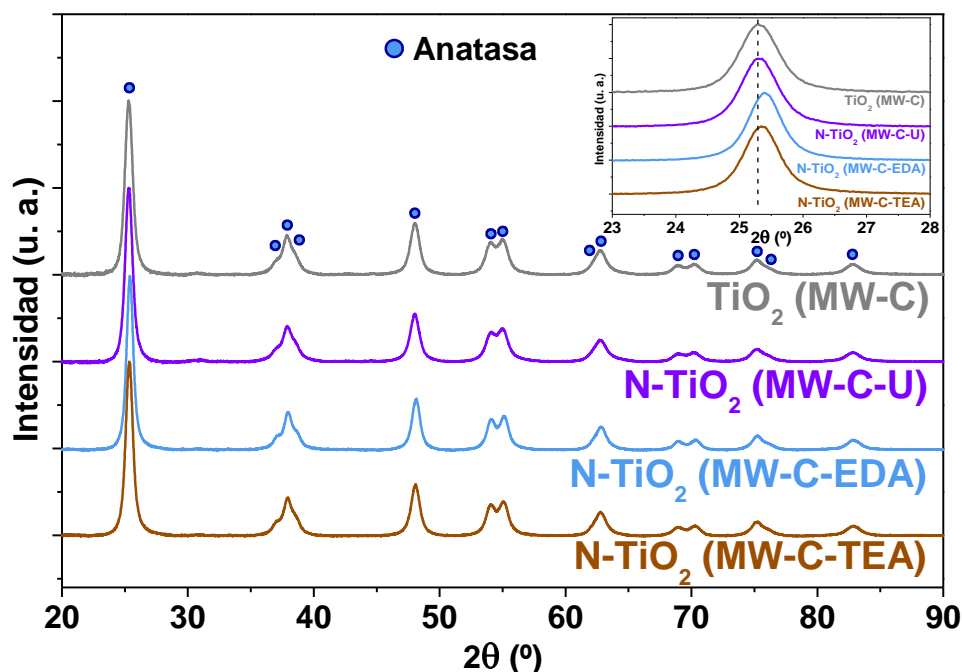


Figura 5-2 – Difractogramas de rayos X de TiO₂ (MW-C) y N-TiO₂ (MW-C-X) sintetizado con Urea, EDA o TEA. En la ampliación se muestra el desplazamiento de la reflexión principal tras el dopaje con N.

Tabla 5-4 – Parámetros determinados a partir de los análisis de XRD de TiO₂ (MW-C) y N-TiO₂ (MW-C-X) sintetizado con Urea, EDA o TEA.

Catalizador	Anatasa		
	Parámetros de celda (Å)		Volumen de celda (10 ⁶ pm ³)
	<i>a</i>	<i>c</i>	
TiO ₂ (MW-C)	3.79	9.47	135.8
N-TiO ₂ (MW-C-U)	3.78	9.52	136.3
N-TiO ₂ (MW-C-EDA)	3.78	9.39	134.0
N-TiO ₂ (MW-C-TEA)	3.78	9.49	135.5

Las isotermas de adsorción de N₂ de estos materiales son todas de **tipo IV con histéresis H2** (ver Figura 5-3)^[178]. La histéresis observada se debe a los espacios entre partículas de anatasa en los aglomerados de dichas NPs. Tras el dopaje, N-TiO₂ (MW-C-U) aumentó ligeramente su área superficial mientras que N-TiO₂ (MW-C-TEA) y (MW-C-EDA) sufrieron una reducción de la superficie específica, siendo esta reducción más marcada para N-TiO₂ (MW-C-TEA).

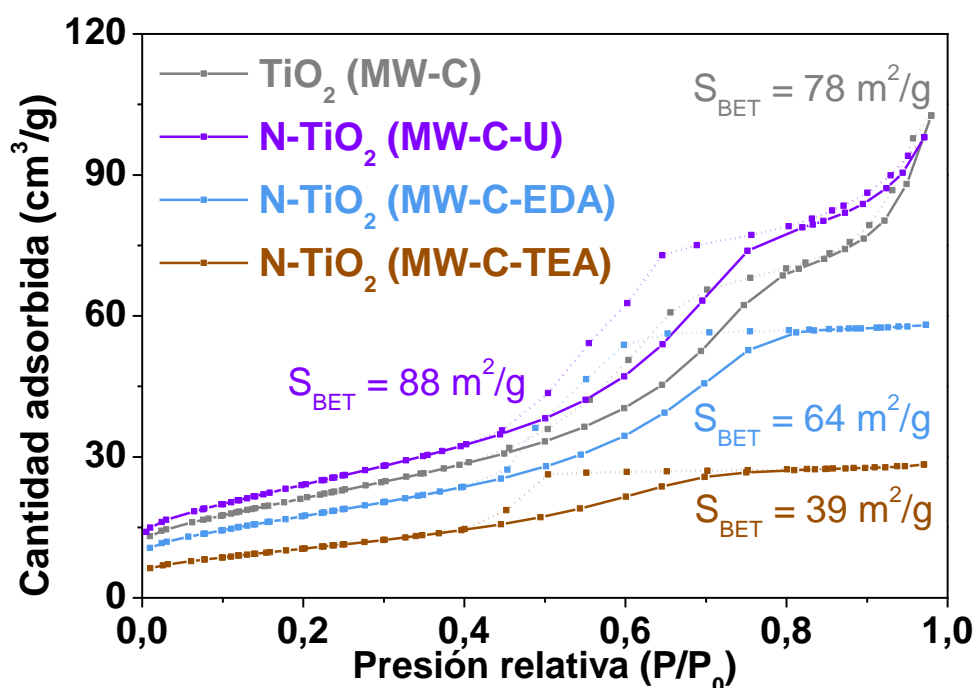


Figura 5-3 – Isotermas de adsorción de N₂ para TiO₂ (MW-C) y N-TiO₂ (MW-C-X) sintetizado con Urea, EDA o TEA. Las líneas continuas son las ramas de absorción y las discontinuas las de desorción.

El dopaje con N no tuvo efectos significativos en el tamaño de partícula, pero los cambios observados en el área superficial indican que sí lo tuvo en el tamaño y densidad de sus aglomerados. Los tamaños de NPs primarias observados en las imágenes de TEM (ver Figura 5-4) son bastante similares para los tres N-TiO₂ (10.5 ± 1.9 nm para Urea; 12.5 ± 3.3 nm para EDA; 13.6 ± 2.8 nm para TEA), pero los aglomerados que estas partículas forman aparentan ser más compactos para N-TiO₂ (MW-C-EDA) y (MW-C-TEA), quizá habiendo llegado a la sinterización de las NPs. Esta diferencia en la aglomeración de los catalizadores es la razón del descenso de área superficial, y la aparente sinterización puede atribuirse a temperaturas locales elevadas producidas por la combustión de las cadenas orgánicas del precursor durante la calcinación^[257].

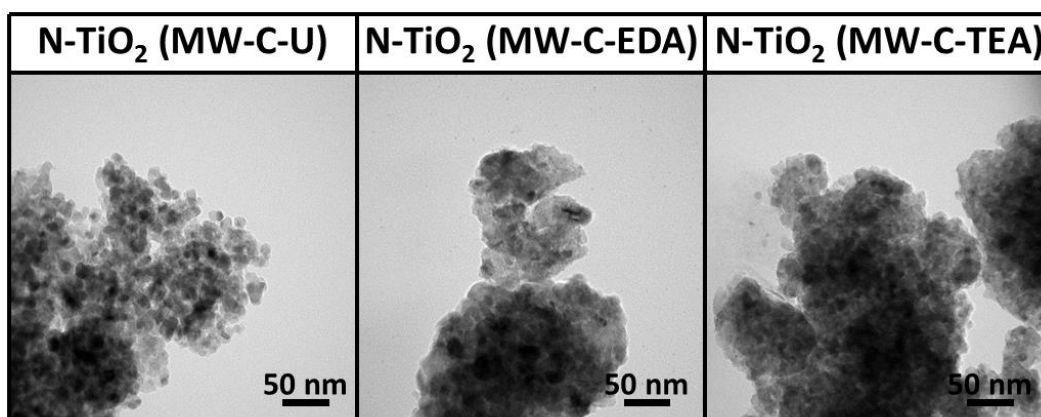


Figura 5-4 – Imágenes de TEM de N-TiO₂ (MW-C-X) sintetizado con Urea, EDA o TEA.

Los resultados de los análisis de XPS se muestran en la *Tabla 5-5*, y en la *Figura 5-5* se muestran las señales de las regiones Ti 2p, O 1s y N 1s de TiO₂ (MW-C) y N-TiO₂ (MW-C-X). Las señales observadas para los tres N-TiO₂ (MW-C-X) en la región de Ti 2p (*Figura 5-5 A*), situadas a 458.7 eV (Ti 2p_{3/2}) y 464.6 eV (Ti 2p_{1/2}), son análogas a las de TiO₂ (MW-C) y correspondían a la presencia de Ti⁴⁺. No se observan tampoco diferencias respecto a TiO₂ (MW-C) en la señal en la región de O 1s (*Figura 5-5 B*) observándose un pico a 530.0 eV correspondiente al oxígeno de la red cristalina y un pequeño hombro en torno a 532.0 eV que puede relacionarse con la presencia de grupos hidroxilo superficiales, pero también se ha asociado con el proceso de nitrificación^[255]. Dado que la única diferencia entre las señales de los distintos catalizadores eran desplazamientos de 0.1 eV, pudimos deducir que el dopaje con N no había tenido un efecto significativo en la estructura de enlace de la red, lo cual es razonable para N introducido en posiciones intersticiales. Las relaciones O/Ti para las muestras dopadas resultaron ser muy similares a la del TiO₂ sin dopar, lo cual también concuerda con que la estructura no resultara modificada. Los valores O/Ti son mayores que el valor teórico de 2 pero plausibles dada la presencia de terminaciones hidroxilo en la superficie de los catalizadores. El espectro en la región de C 1s (*Figura 5-5 C*) reveló la presencia de especies carbonato en todos los N-TiO₂, por la señal ancha y débil observada a 288.8 eV.

Tabla 5-5 – Resultados obtenidos del análisis de XPS de TiO₂ (MW-C) y N-TiO₂ (MW-C-X) sintetizado con Urea, EDA o TEA.

Catalizador	Energía de enlace (eV)				Relación O/Ti	Relación N/Ti
	O 1s	Ti 2p	C 1s	N 1s		
TiO ₂ (MW-C)	530.0	458.7	285.0		2.28	
	53.69%	23.52%	22.79%			
N-TiO ₂ (MW-C-U)	530.1	458.8	285.0	400.3	2.30	0.04
	49.22%	21.37%	28.57%	0.84%		
N-TiO ₂ (MW-C-EDA)	530.1	458.8	285.0	400.2	2.35	0.06
	52.38%	22.32%	23.97%	1.33%		
N-TiO ₂ (MW-C-TEA)	530.1	458.9	285.0	400.1	2.32	0.03
	48.27%	20.83%	30.23%	0.67%		

Analizando la región de N 1s (ver *Figura 5-5 D*) se observó que todos los N-TiO₂ (MW-C-X) sintetizados presentaban una señal localizada en 400 eV correspondiente a especies (NO)_i, confirmando que el dopaje había tenido lugar satisfactoriamente. Esta única señal nos indica que el N se introdujo en la red cristalina de forma intersticial y, acorde a lo reportado en literatura sobre las síntesis en fase líquida de N-TiO₂, no se observó la señal correspondiente al (N)_o a ~396 eV. Se descartó que la señal a 400 eV pudiera pertenecer a la especie (NO₂)_o, otra posible candidata, porque esta especie en posición sustitucional debería haber provocado importantes distorsiones en los parámetros de celda, lo cual no se ha observado. Según estos análisis, se logró dopar el

TiO₂ con un 0.84% atómico de N utilizando urea (N/Ti = 0.04), un 1.33% utilizando EDA (N/Ti = 0.06) y un 0.67% utilizando TEA (N/Ti = 0.03), pero hay que tener en cuenta que son medidas superficiales y no absolutas.

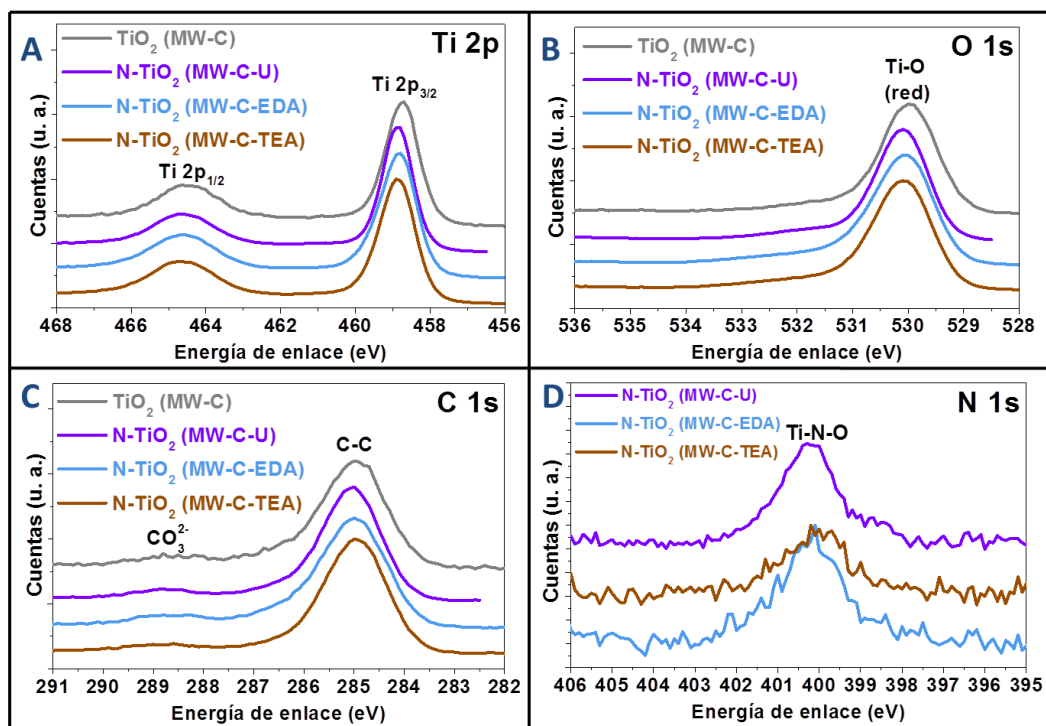


Figura 5-5 – Espectros de XPS de TiO₂ (MW-C) y N-TiO₂ (MW-C-X) sintetizado con Urea, EDA o TEA.

En los espectros de absorción UV-Vis (*Figura 5-6*) pudo observarse como el dopaje con N introdujo unos hombros de absorción en la región de 400 a 600 nm^[137], más importantes para EDA o TEA y de menor intensidad para Urea, lo cual también se reflejó visualmente en la coloración marrón de las muestras. El dopaje utilizando urea no causó una modificación del límite de absorción del TiO₂, pero para los dopajes utilizando EDA y TEA, la intensidad de los hombros provocó un desplazamiento de dicho límite resultando en *band-gaps* aparentes de 2.74 y 2.86 eV para N-TiO₂ (MW-C-EDA) y (MW-C-TEA) respectivamente, menores que el *band-gap* de 3.11 eV presentado por TiO₂ (MW-C) y N-TiO₂ (MW-C-U). Es posible que la mayor absorción obtenida con EDA y TEA se deba a la presencia de especies o centros de color, como por ejemplo compuestos de C, procedentes de los precursores cuyas cadenas orgánicas son más difíciles de eliminar que la urea, que se descompone fácilmente produciendo CO₂ al ser inestable a la temperaturas de calcinación^[257]. Esta mayor absorción visible y aparente reducción del *band-gap* vino acompañada de una reducción de la absorción en el rango UV para los catalizadores preparados con EDA y TEA, lo cual puede estar relacionado con la presencia de dichas especies de color en la superficie del catalizador impidiendo la absorción de luz UV.

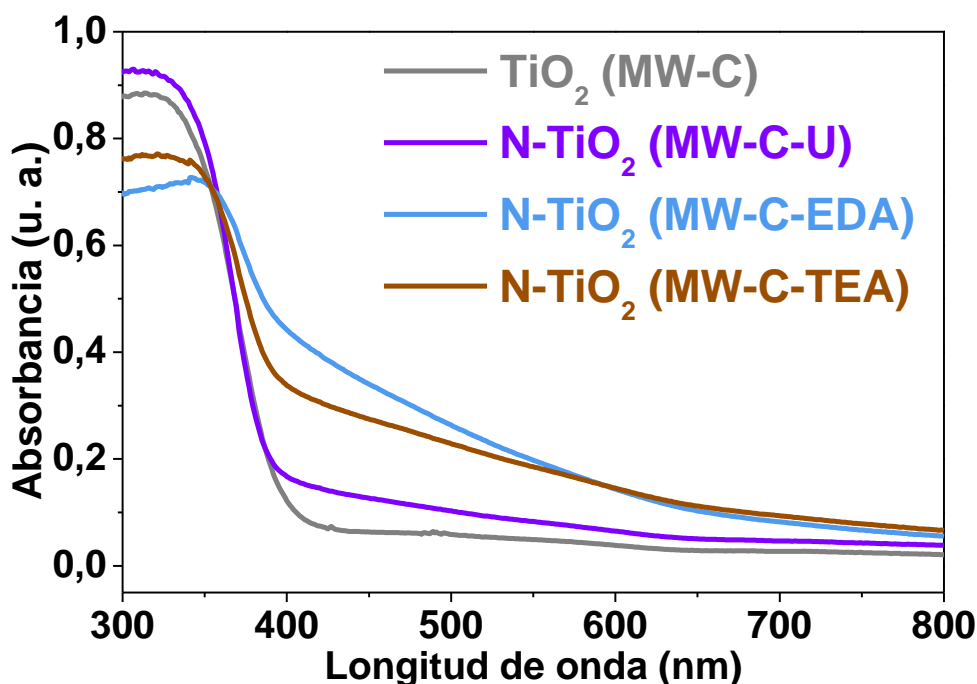


Figura 5-6 – Espectros de absorción UV-Vis de TiO₂ (MW-C) y N-TiO₂ (MW-C-X) sintetizado con Urea, EDA o TEA.

5.3.1.2. Ensayos fotocatalíticos de N-TiO₂ (MW-C-X)

La caracterización no fue concluyente para determinar cuál de los precursores permitía obtener el catalizador N-TiO₂ (MW-C-X) más activo fotocatalíticamente, pues en todos ellos se había introducido el N de forma satisfactoria en los intersticios de la red cristalina. Aunque el N-TiO₂ preparado con urea presentaba la mayor área superficial, también era el que tenía menor absorbancia en el rango visible. Mientras tanto, los preparados con EDA y TEA tenían áreas superficiales más limitadas pero una absorción visible sobresaliente.

Observando el resultado de los ensayos en experimento discontinuo con luz blanca (Figura 5-7), todos los catalizadores N-TiO₂ sintetizados mostraron una actividad catalítica superior a la de TiO₂ (MW-C), debido a la absorción en el visible obtenida tras el dopaje con N. El fotocatalizador con mayor actividad resultó ser N-TiO₂ (MW-C-U), pese a mostrar la menor capacidad de absorción visible de esta serie de catalizadores. Con él se consiguió degradar completamente el acetaldehído en 8 horas, mientras que con N-TiO₂ (MW-C-TEA) y N-TiO₂ (MW-C-EDA) se necesitaron 12 y 13 h, respectivamente, para alcanzar la degradación total. Como se ha mencionado antes, si la absorción visible tan elevada observada con TEA y EDA se debe a la presencia de especies coloreadas basadas en C, posiblemente localizadas en la superficie del catalizador, parece razonable concluir que dichas especies no contribuyen a la actividad fotocatalítica, en vista a los resultados obtenidos. Además, la misma causa de la aparición de estas especies coloreadas, que es la combustión de las cadenas orgánicas presentes en los precursores^[257], es también la causa aparente de la sinterización observada en los aglomerados de NPs y del descenso en área superficial.

Por todo ello, la mayor absorción visible presentada por estos catalizadores no reporta una ventaja frente al N-TiO₂ (MW-C-U), y sus menores áreas superficiales llevan a una menor actividad fotocatalítica. N-TiO₂ (MW-C-TEA), sin embargo, tiene menor área superficial que N-TiO₂ (MW-C-EDA) pero una actividad ligeramente superior. Este hecho puede explicarse en base a que el N-TiO₂ preparado con EDA tiene un mayor contenido de N dopante, y por tanto una mayor cantidad de vacantes de O, además de mayor cantidad de especies de C. Las temperaturas observadas en los catalizadores dopados (Tabla 5-6) son ligeramente superiores a la de TiO₂ (MW-C), pero los valores son similares con los distintos precursores de N, por lo que el efecto de la temperatura no es relevante para explicar los distintos comportamientos observados.

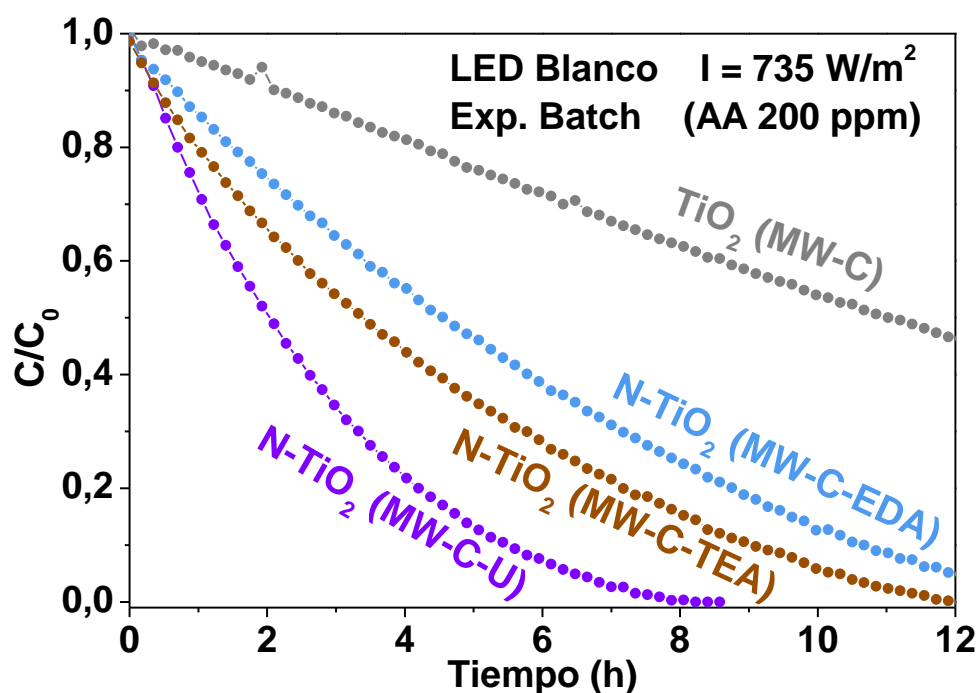


Figura 5-7 – Degradación de acetaldehído (200 ppm) en experimento discontinuo bajo luz blanca ($\lambda > 410$ nm, $I = 735$ W/m²) utilizando TiO₂ (MW-C) y N-TiO₂ (MW-C-X) como catalizadores.

Tabla 5-6 – Temperaturas obtenidas de los experimentos fotocatalíticos de TiO₂ (MW-C) y N-TiO₂ (MW-C-X).

Catalizador	Exp. Continuo	Exp. Discontinuo
	(Sim. Solar)	(LED Blanco)
Temperatura del catalizador (°C)		
TiO ₂ (MW-C)	35	50
N-TiO ₂ (MW-C-U)	44	56
N-TiO ₂ (MW-C-EDA)	39	55
N-TiO ₂ (MW-C-TEA)	39	57

Según lo reportado por varios autores, los catalizadores N-TiO₂ preparados con trietilamina presentaban actividades fotocatalíticas más altas que los preparados con otros precursores^[267,269], ya que al ser la TEA un ligando tridentado, este puede formar un complejo estable con el titanio que estabilizaría las NPs y evitaría su crecimiento y aglomeración^[269]. Otros artículos mencionan una menor actividad de la urea frente a

otros precursores debido a la inestabilidad de la urea a las temperaturas de calcinación utilizadas^[261]. Sin embargo, en nuestros resultados hemos podido observar lo contrario. No sólo la TEA no parece ejercer su supuesto papel evitando la aglomeración del catalizador, sino que de la urea obtenemos el catalizador con la mayor actividad fotocatalítica. Esta discrepancia puede explicarse si tenemos en cuenta que muchos de los artículos relativos a la síntesis sol-gel o solvotermal de N-TiO₂ realizan la evaluación de la fotocatalisis mediante ensayos en fase líquida^[253,254,261,262,264,266,267,269,271], con tintes como el naranja de metilo u otros contaminantes como el tolueno. El comportamiento del catalizador en fase líquida o en fase gas puede ser bien distinto, e incluso es posible que las especies de C coloreadas obtenidas con TEA y DEA que no aportan ventajas en la fotocatalisis en corriente gaseosa, sean beneficiosas para la fotocatalisis en medio líquido. En el apartado 5.3.3, comparamos nuestros resultados en la foto-degradación de acetaldehído con los reportados en la bibliografía para este y otros COVs.

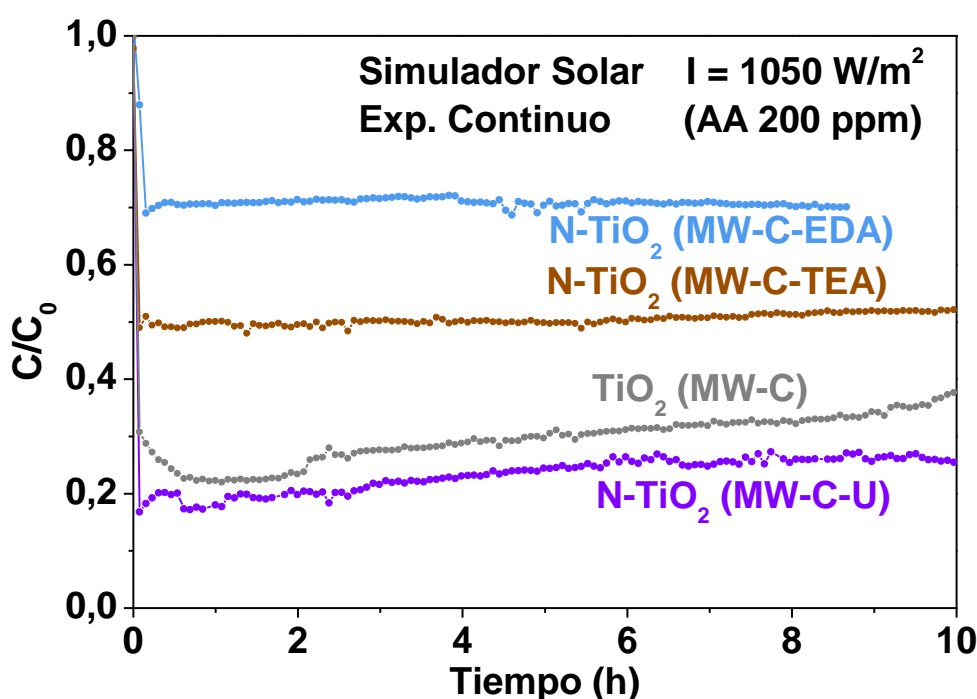


Figura 5-8 – Degradación de acetaldehído (200 ppm) en experimento continuo con simulador solar (UV + visible, $I = 1050 \text{ W/m}^2$) utilizando TiO₂ (MW-C) y N-TiO₂ (MW-C-X) como catalizadores. WHSV = 300 L/g·h.

Los experimentos continuos con luz solar simulada (Figura 5-8) mostraron que N-TiO₂ (MW-C-U), alcanzando un 74% de conversión, tenía una actividad fotocatalítica superior a la de TiO₂ (MW-C) y muy superior a la de sus análogos preparados con EDA o TEA, que alcanzaron un 30% y un 48% de conversión respectivamente. De la elevada actividad observada para N-TiO₂ (MW-C-U) en presencia de luz UV podemos deducir que el dopaje en la síntesis solvotermal no generó aparentemente una cantidad muy significativa de vacantes de oxígeno, y que la absorción visible generada por el dopante contribuía a mejorar la actividad fotocatalítica bajo luz solar. La marcada caída en actividad observada para N-TiO₂ (MW-C-EDA) y (MW-C-TEA) puede atribuirse a la

menor capacidad de absorción en el rango UV observada para estos catalizadores, que puede estar causada por la presencia de especies de C coloreadas superficiales, a lo que hay que sumar la menor área superficial de estos catalizadores, que dificulta el acceso de los COVs a los sitios activos del catalizador.

En base a los resultados de los ensayos fotocatalíticos, podemos concluir que la síntesis utilizando urea como precursor es la más efectiva para obtener TiO₂ dopado con N por método solvotermal, pues se logra obtener un fotocatalizador con elevada área superficial, absorción en el rango visible y muy buenas actividades fotocatalíticas tanto con luz solar como con luz blanca. La síntesis con EDA o con TEA es menos satisfactoria pues ambos reactivos parecen promover la formación de aglomerados y la sinterización de los mismos durante el proceso de calcinación, además de la formación de especies de C coloreadas responsables de parte de la absorción, resultando en catalizadores con área superficial y actividad catalítica reducidas.

5.3.2. N-TiO₂ preparado por tratamiento térmico

5.3.2.1. Caracterización de N-P25 (TT)

En la *Tabla 5-7* y en las figuras subsiguientes se muestran las caracterizaciones de catalizadores N-P25 preparados mediante distintos tratamientos térmicos (TT).

Tabla 5-7 – Resultados de caracterización de P25 comercial y N-P25 sintetizado mediante diferentes tratamientos térmicos.

Catalizador	Tratamiento térmico	UV-Vis	XRD	Adsorción de N ₂
		Band-gap (eV)	Tamaño de cristalita (nm)	Área superficial [BET] (m ² /g)
P25		3.05	18.7	57
N-P25	550 °C NH ₃	3.03	20.0	51
	600 °C NH ₃	3.01	20.6	50
	600 °C NH ₃ / 300 °C Aire	3.01	19.8	48

En los análisis de difracción de rayos X (*Figura 5-9*) se observaron las dos fases cristalinas que componen el TiO₂ P25, **anatasa** y **rutilo**. No se observó ninguna otra fase adicional. Los tamaños de cristalita aumentaron ligeramente, entre 1 y 2 nm, respecto al P25 comercial debido a las altas temperaturas del tratamiento térmico. Los parámetros de red no se vieron afectados por la introducción del N en la estructura cristalina, como se refleja en la ausencia de desplazamiento de la señal en la ampliación de la *Figura 5-9*. El tratamiento térmico, en cambio, sí provocó una variación en la composición de fases del catalizador consistente en un aumento del porcentaje en peso de rutilo. El aumento en la cantidad de rutilo del catalizador resultó ser mayor cuanto mayor fue la temperatura del tratamiento^[54], y es consistente con la introducción de vacantes de oxígeno que desestabilizan la red cristalina y favorecen la transformación de fase^[54]. Así el P25 inicial tenía un 18% de rutilo, un 22% el N-P25 preparado a 550 °C, y un 25% el N-P25 preparado a 600 °C. En el catalizador sometido

a dos etapas de tratamiento no se observaron mayores cambios en la composición, al tener lugar la segunda etapa del tratamiento a temperaturas más bajas.

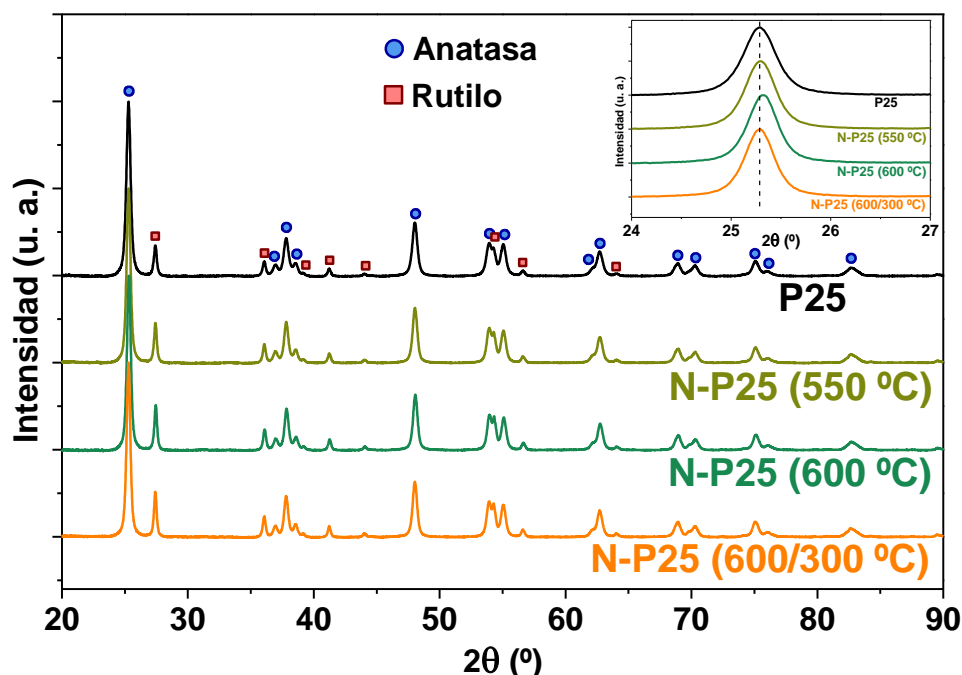


Figura 5-9 – Difractogramas de rayos X de P25 y N-P25 preparado por los diferentes tratamientos térmicos. En la ampliación se muestra el desplazamiento de la reflexión principal tras el dopaje con N.

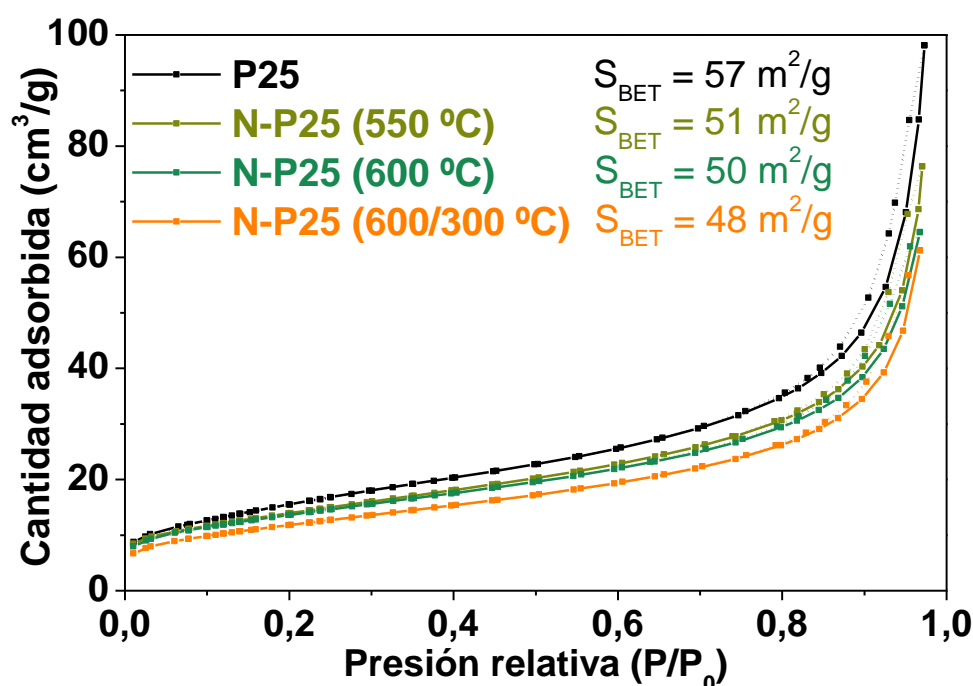


Figura 5-10 – Isothermas de adsorción de N₂ para P25 y N-P25 preparado por los diferentes tratamientos térmicos. Las líneas continuas son las ramas de absorción y las discontinuas las de desorción.

Las isothermas de adsorción de N₂ de P25 y N-P25 son de **tipo II**^[178] (ver Figura 5-10), como corresponde a materiales no porosos. La limitada histéresis observada se debe al espaciado entre las nanopartículas. Debido a las elevadas temperaturas a las que se sintetiza el P25 comercial, los tratamientos térmicos realizados para el dopaje con N no

causan una disminución importante del área superficial, aunque sí se observa que esta es menor para mayor temperatura o tiempo de tratamiento, siendo la muestra de N-P25 del tratamiento en dos etapas la que presenta un menor valor de área superficial.

Los resultados de los análisis de XPS se muestran en la *Tabla 5-8*, y en la *Figura 5-11* se muestran las señales de las regiones Ti 2p, O 1s y N 1s de P25 y N-P25 preparados con distintos tratamientos. Las señales observadas para N-P25 en la región de Ti 2p (*Figura 5-11 A*), situadas a 458.8 eV (Ti 2p_{3/2}) y 464.4 eV (Ti 2p_{1/2}), coinciden con las observadas para P25, correspondiendo a la presencia de Ti⁴⁺. La formación de vacantes de oxígeno, favorecida con este procedimiento, podría provocar la aparición de hombros en la región de Ti 2p a menores energías de enlace, correspondientes a Ti³⁺ [240,243,249], pero no se han observado estas señales. La señal en la región de O 1s (*Figura 5-11 B*) es simétrica como la de P25, con un pico a 530.0 eV correspondiente al oxígeno de la red cristalina y un pequeño hombro en torno a 532.0 eV asignado a la presencia de grupos hidroxilo superficiales. Las relaciones O/Ti obtenidas para N-P25 son ligeramente mayores que para P25 pero manteniéndose en valores razonables que reflejan la presencia superficial de grupos hidroxilo.

Tabla 5-8 – Resultados obtenidos del análisis de XPS de P25 y N-P25 preparado por los diferentes tratamientos térmicos.

Catalizador	Energía de enlace (eV)				Relación O/Ti	Relación N/Ti
	O 1s	Ti 2p	C 1s	N 1s		
P25	529.9	458.7	285.0		2.20	
	51.83%	23.54%	24.63%			
N-P25 (550 °C)	530.0	458.8	285.0	400.2	2.25	0.05
	48.99%	21.82%	28.20%	0.99%		
N-P25 (600 °C)	530.0	458.8	285.0	400.2	2.28	0.06
	50.54%	22.10%	25.98%	1.38%		
N-P25 (600/300 °C)	529.9	458.7	285.0	400.2	2.27	0.03
	48.70%	21.41%	29.25%	0.64%		

Los espectros de la región N 1s (*Figura 5-11 C*) nos indican que con el tratamiento simple a 550 °C se logra el dopaje con N, tal y como indica el pico a 400.2 eV correspondiente a la especie (NO)_i; e indicativo de la introducción del N en posiciones intersticiales. A una temperatura de 600 °C la señal de N 1s se ensanchó, pudiendo ser deconvolucionada en dos picos, uno a 400.2 eV correspondiente a (NO)_i y otro a 401.1 eV que se puede asignar también a especies con enlaces N-O. Este ensanchamiento de la señal puede deberse al incremento en la cantidad de N dopado en el catalizador, que aumentó del 0.99% al 1.38% atómico al subir la temperatura de 550 a 600 °C. Al concentrarse el dopante en la superficie de las NPs por las limitaciones del método y del catalizador de partida, el exceso de especies NO se encuentra fuera de la red provocando una señal a mayor energía de enlace. En la muestra sometida a una etapa posterior de tratamiento térmico en aire, el ensanchamiento de la señal debida al pico

a 401.1 eV desapareció, pero el pico a 400.2 eV se retuvo, implicando que la re-oxidación del catalizador eliminó los excesos de dopante superficiales. Esto se vio reflejado en una disminución del contenido de N hasta el 0.64% atómico. Como dicha cantidad de N es menor que la obtenida a 550 °C, se puede deducir que además de eliminarse especies superficiales también se introdujeron iones O²⁻ en las vacantes previamente generadas, desplazando alguna de las especies dopantes introducidas intersticialmente en la red pero sin llegar a neutralizarlas totalmente. Pese a haber logrado la introducción de especies de N en el catalizador, para ninguna de las muestras se observó la señal de la especie (N)_O a 396 eV, como se esperaba de acuerdo a lo reportado en bibliografía para los tratamientos térmicos en NH₃ [211,236,247,249,272,276,277]

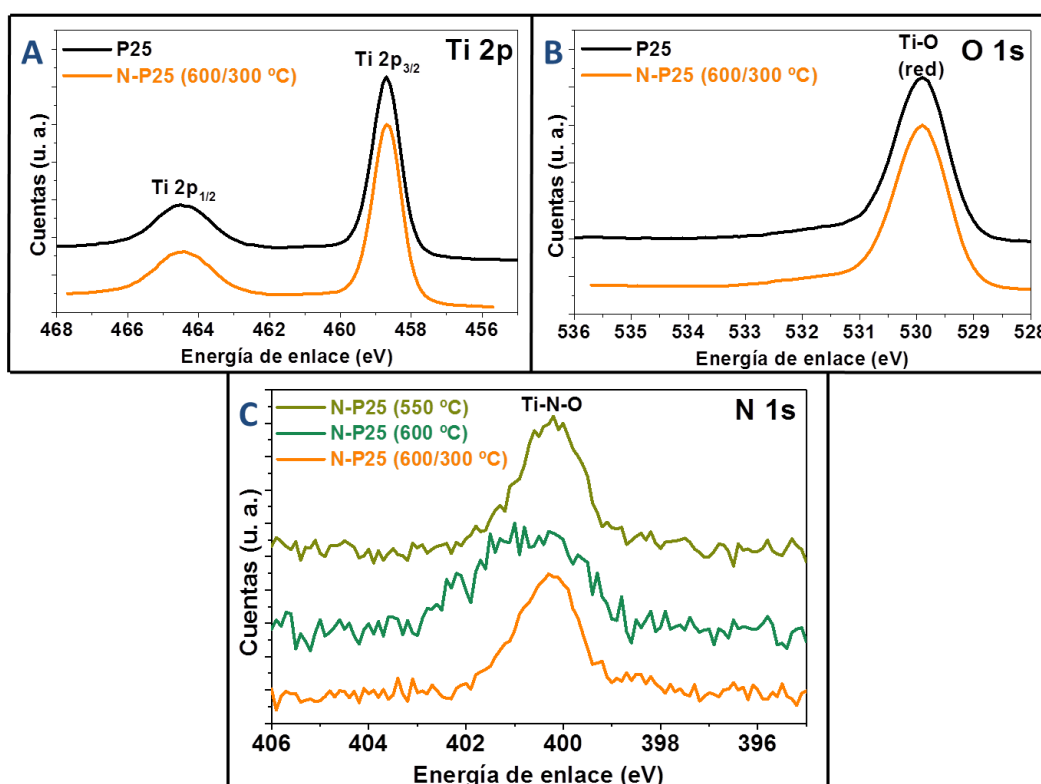


Figura 5-11 – Espectros de XPS de P25 y N-P25 preparado por los diferentes tratamientos térmicos.

Los espectros de absorción UV-Vis de los N-P25 preparados por diferente tratamiento térmico (ver Figura 5-12) mostraron la aparición de un hombro de absorción bien delimitado en la región visible entre 400 y 550 nm, no presente en el P25, y cuya intensidad aumentó al incrementar la temperatura del tratamiento de 550 a 600 °C. La introducción del N, sin embargo, no produjo ningún cambio relevante en el *band-gap* de los catalizadores. El tratamiento térmico en aire no pareció afectar a la capacidad de absorción UV-Vis del catalizador, que se mantuvo constante pese a la reducción en el contenido de dopante observada en XPS. Debido a estos hombros de absorción, los catalizadores N-P25 presentaban una coloración amarillenta, muy ligera en el caso de 550 °C y más intensa para 600 °C, tanto el simple como el de dos etapas, en contraste con el color blanco del P25 de partida.

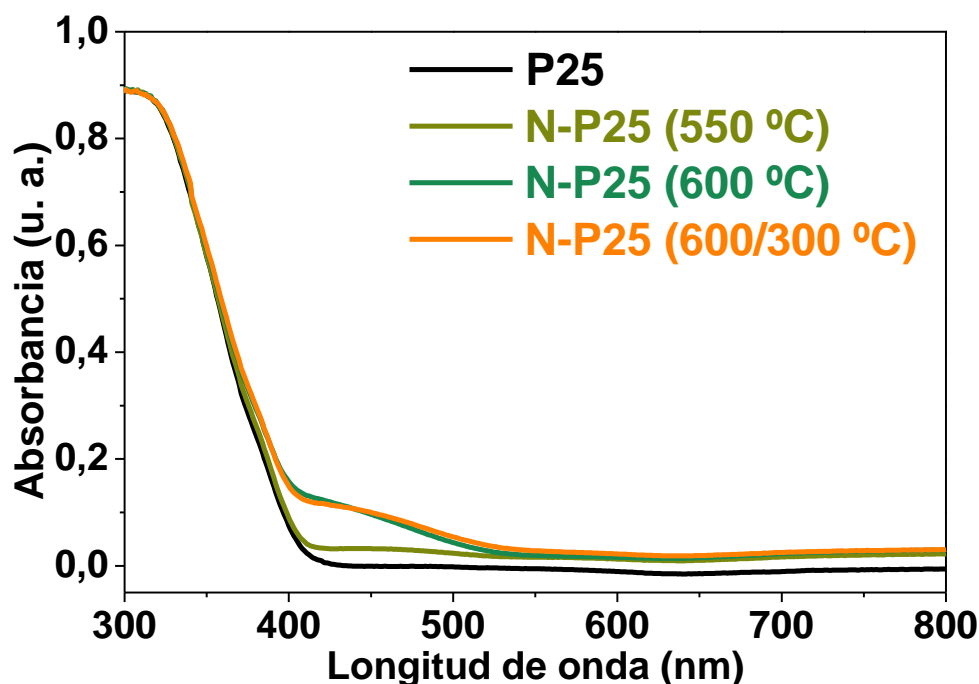


Figura 5-12 – Espectros de absorción UV-Vis de P25 y N-P25 preparado por los diferentes tratamientos térmicos.

5.3.2.2. Ensayos fotocatalíticos de N-P25 (TT)

De los catalizadores de N-P25 preparados por diferentes tratamientos, el preparado a 550 °C se descartó para los ensayos fotocatalíticos por su escasa absorción visible. Con los otros dos N-P25 sintetizados se realizó un breve experimento en continuo utilizando un LED UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$) como fuente de luz (ver Figura 5-13). Para el N-P25 preparado en una única etapa a 600 °C se obtuvieron conversiones estables del 35%. Al añadir al tratamiento una segunda etapa en aire a 300 °C, la actividad fotocatalítica del N-P25 aumentaba hasta alcanzar conversiones estables del 58%. Como ya se ha explicado, el dopaje con N provoca la aparición de vacantes de oxígeno en la red cristalina por la compensación de cargas. Con este procedimiento, debido a la atmósfera reductora, se facilita especialmente la formación de vacantes pudiendo dar lugar a un exceso de estos defectos. En vista de los resultados obtenidos podemos confirmar que la adición de la segunda etapa al tratamiento tiene un efecto positivo sobre la actividad del fotocatalizador eliminando el exceso de vacantes de oxígeno y favoreciendo la separación de cargas. Debido a ello, se estableció el **tratamiento térmico en dos etapas** como **procedimiento óptimo** para la obtención de catalizadores dopados con N mediante esta metodología, tratamiento que se indicará con el **sufijo TT**. Así, N-P25 (600/300 °C) pasa a ser N-P25 (TT) en adelante.

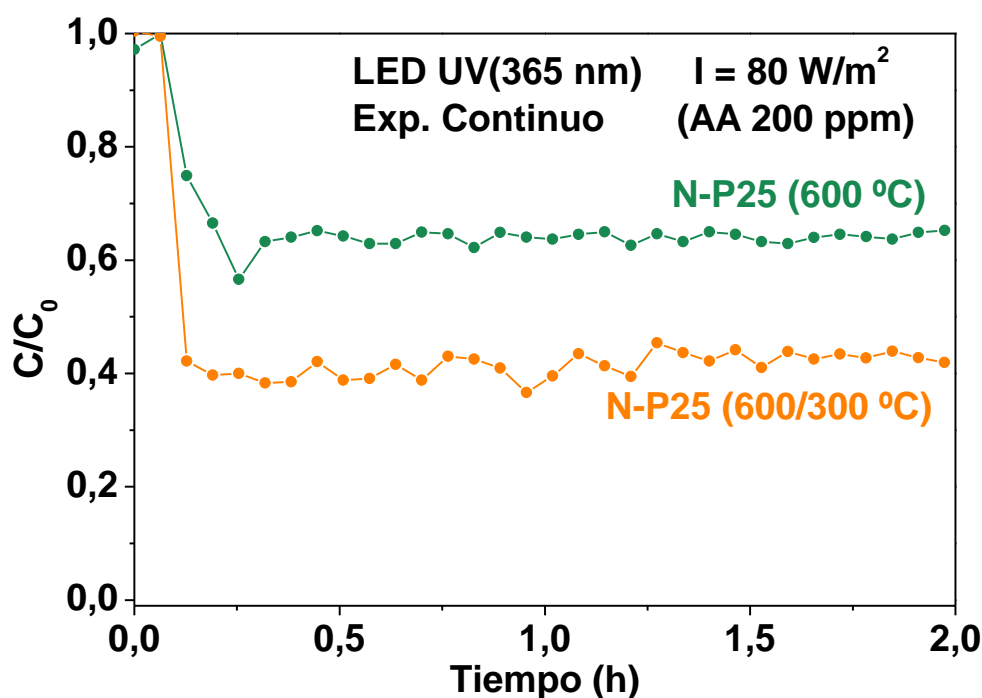


Figura 5-13 – Degradación de acetaldehído (200 ppm) en experimento continuo con luz UV ($I = 80 \text{ W/m}^2$) utilizando N-P25 preparados con distintos tratamientos térmicos como catalizadores. $\text{WHSV} = 210 \text{ L/g}\cdot\text{h}$.

5.3.2.3. Caracterización de N-TiO₂ (MW-C-TT)

Además de preparar N-P25 (TT), también se utilizó este procedimiento para dopar NPs de TiO₂ (MW-C). Los resultados de las caracterizaciones realizadas a este catalizador N-TiO₂ (MW-C-TT) se muestran en la *Tabla 5-9* y en las figuras subsiguientes.

Tabla 5-9 – Resultados de caracterización de N-TiO₂ (MW*-TT) comparado con el catalizador de partida.

Catalizador	UV-Vis	XRD	TEM	Adsorción de N ₂
	Band-gap (eV)	Tamaño de cristalita (nm)	Tamaño de partícula (nm)	Área superficial [BET] (m ² /g)
TiO ₂ (MW-C)	3.11	10.2	12.3 ± 1.7	78
N-TiO ₂ (MW-C-TT)	2.97	26.2	33.4 ± 14.6	20

El análisis de XRD de N-TiO₂ (MW-C-TT) (ver *Figura 5-14*) reveló la presencia de una pequeña cantidad de **rutilo** (~7%). De la misma forma que la cantidad de rutilo en el P25 aumentó tras el tratamiento térmico, para N-TiO₂ (MW-C-TT) se observó la aparición de esta fase debido a la transición anatasa-rutilo que tiene lugar a temperaturas superiores a los 500 °C^[54]. Al igual que habíamos visto para N-P25, la introducción del dopante no causó ningún cambio en los parámetros de celda. Sí observó un aumento importante en los tamaños de cristalita debido a las altas temperaturas, desde 10.2 a 26.2 nm, lo que se refleja en la menor anchura de los picos de difracción.

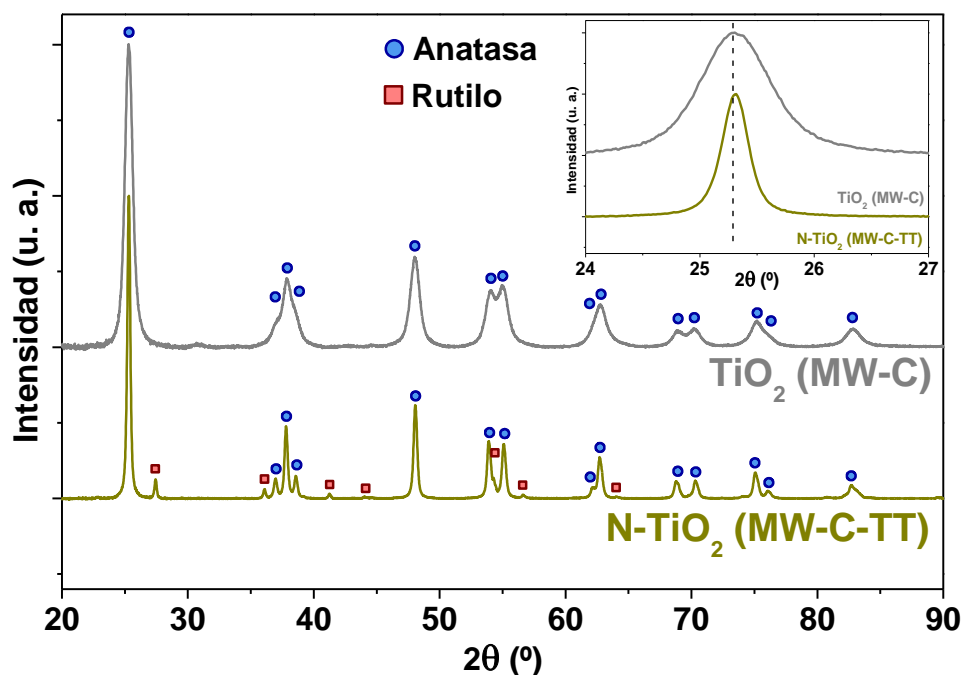


Figura 5-14 – Difractogramas de rayos X de TiO₂ (MW-C) y N-TiO₂ (MW-C-TT). En la ampliación se muestra el desplazamiento de la reflexión principal tras el dopaje con N.

La isoterma de adsorción de N₂ de N-TiO₂ (MW-C-TT) es de **tipo IV con histéresis H2** al igual que la de TiO₂ (MW-C) (ver Figura 5-15)^[178]. De nuevo, la mesoporosidad observada hay que atribuirla a los espacios entre las nanopartículas en los aglomerados que estas forman, y no a una porosidad intrínseca de las propias NPs de TiO₂. Se observó un severo descenso del área superficial del catalizador, que se vio reducida del valor inicial de 78 m²/g a tan solo 20 m²/g tras el dopaje.

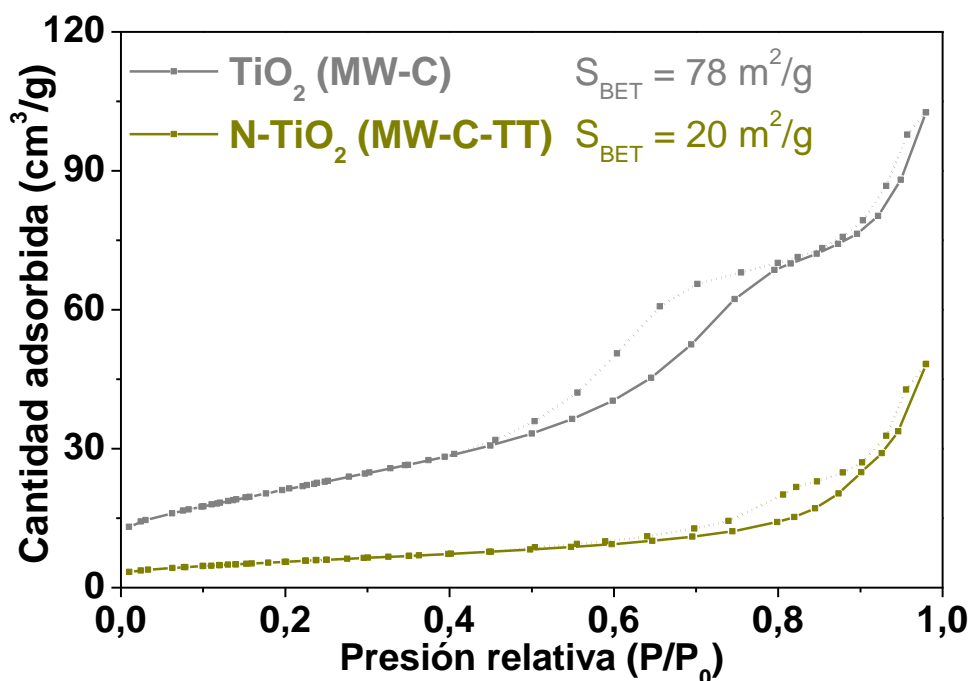


Figura 5-15 – Isothermas de adsorción de N₂ para TiO₂ (MW-C) y N-TiO₂ (MW-C-TT). Las líneas continuas son las ramas de adsorción y las discontinuas las de desorción.

Las imágenes de TEM (*Figura 5-16*) muestran un claro aumento del tamaño de nanopartícula con el tratamiento térmico a alta temperatura, desde los 12.3 ± 1.7 nm de TiO₂ (MW-C) hasta los 33.4 ± 14.6 nm de N-TiO₂ (MW-C-TT). Al estar el TiO₂ (MW-C) de partida calcinado a una temperatura máxima de 400 °C, el tratamiento en atmósfera de NH₃ a mayor temperatura causó el aumento del tamaño de cristalita y de partícula, lo que a su vez provocó el descenso de área superficial observado.

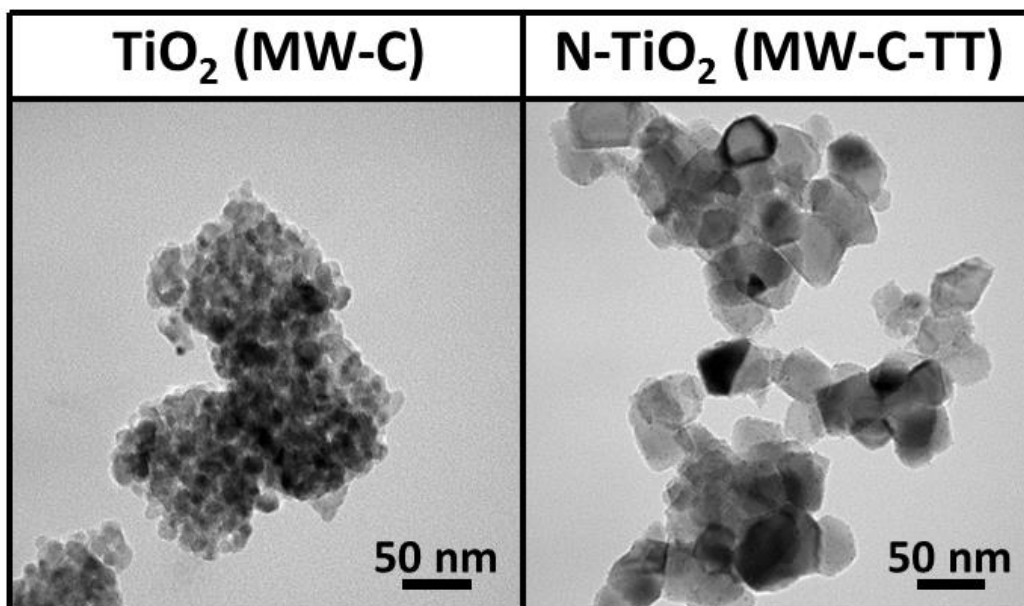


Figura 5-16 – Imágenes de TEM de TiO₂ (MW-C) y N-TiO₂ (MW-C-TT).

Los resultados de los análisis de XPS del N-TiO₂ (MW-C-TT) se muestran en la *Tabla 5-10* y la *Figura 5-17*, y no muestran ninguna diferencia significativa en las regiones de Ti 2p u O 1s respecto al TiO₂ (MW-C). La región de N 1s muestra una única señal de N a 400.3 eV tal y como se había observado para el N-P25 sometido al mismo tratamiento térmico, correspondiente a la especie (NO)_i. El dopaje con N logrado en este caso es de un 0.59% atómico.

Tabla 5-10 – Resultados obtenidos del análisis de XPS de TiO₂ (MW-C) y N-TiO₂ (MW-C-TT).

Catalizador	Energía de enlace (eV)				Relación O/Ti	Relación N/Ti
	% atómico					
	O 1s	Ti 2p	C 1s	N 1s		
TiO ₂ (MW-C)	530.0	458.7	285.0		2.28	
	53.69%	23.52%	22.79%			
N-TiO ₂ (MW-C-TT)	530.0	458.8	285.0	400.3	2.28	0.03
	48.50%	21.27%	29.64%	0.59%		

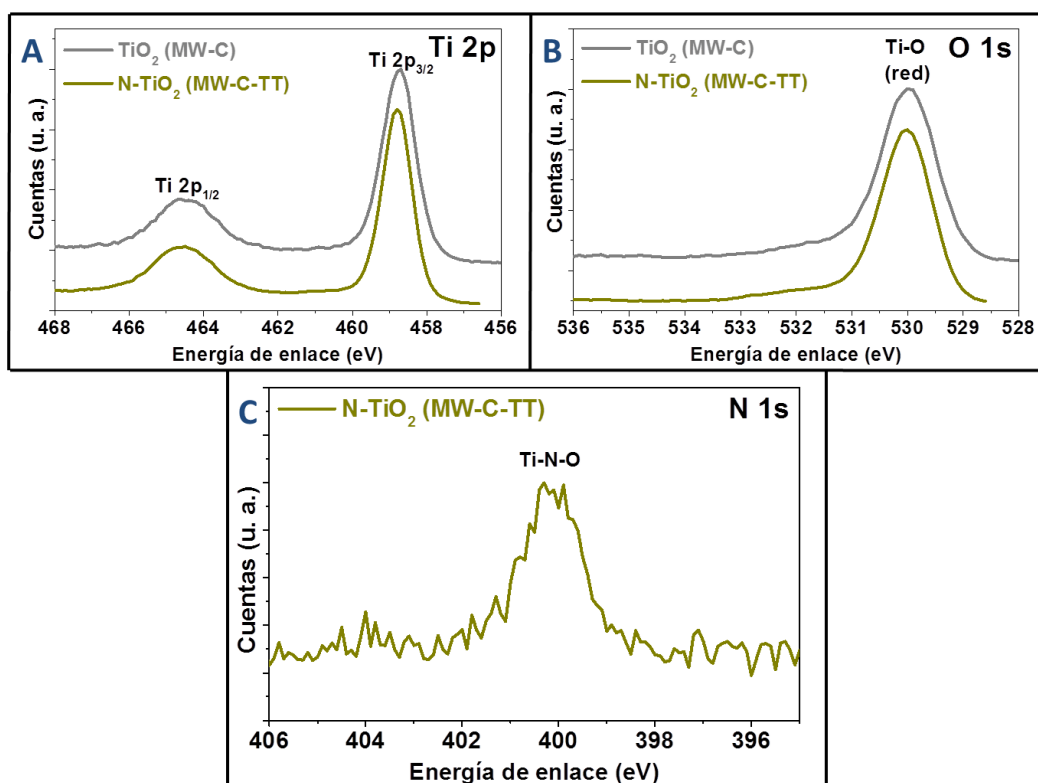


Figura 5-17 – Espectros de XPS de TiO₂ (MW-C) y N-TiO₂ (MW-C-TT).

El espectro de absorción UV-Vis de N-TiO₂ (MW-C-TT) (Figura 5-18) mostró, al igual que N-P25, la aparición de un hombro de absorción bien delimitado en la región visible entre 400 y 550 nm, además de una mayor absorción general en todo el visible, teniendo la muestra una coloración amarillenta-marrón. En este caso, la introducción de N en la red provocó una pequeña extensión del límite de absorción UV dando lugar a un *band-gap* aparente de 2.97 eV, menor que el de TiO₂ (MW-C).

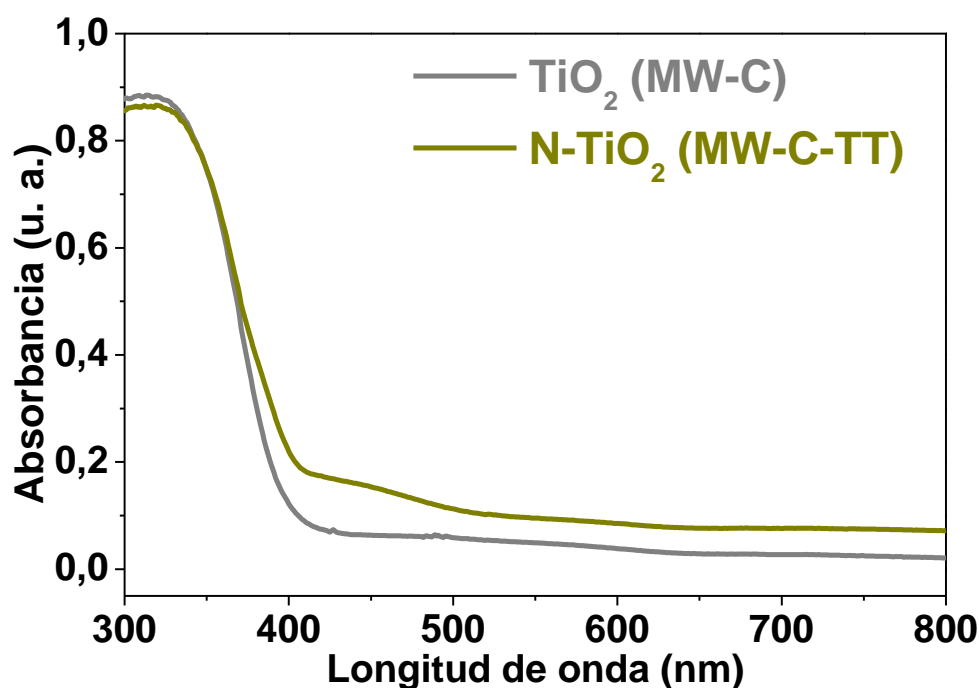


Figura 5-18 – Espectros de absorción UV-Vis de TiO₂ (MW-C) y N-TiO₂ (MW-C-TT).

5.3.2.4. Ensayos fotocatalíticos de N-TiO₂ (TT)

Los catalizadores N-TiO₂ y N-P25 sintetizados se depositaron por filtración sobre membranas de PVDF para los ensayos fotocatalíticos, y las imágenes de SEM de algunas de estas deposiciones se muestran en la *Figura 5-19*, mientras las cargas de catalizador y espesores de torta se listan en la *Tabla 5-11*.

Tabla 5-11 – Cargas de catalizador y espesores de capa de las deposiciones de N-TiO₂ (MW-C-U), N-TiO₂ (MW-C-TT) y N-P25 (TT) realizadas por filtración sobre membranas de PVDF.

Catalizador	Deposición	Carga (mg)	Espesor (mm)
N-TiO ₂ (MW-C-U)	Filtración (12 mg)	10.9	1.9 ± 0.6
N-TiO ₂ (MW-C-TT)		7.9	1.1 ± 0.1
N-P25 (TT)		11.4	9.6 ± 1.0

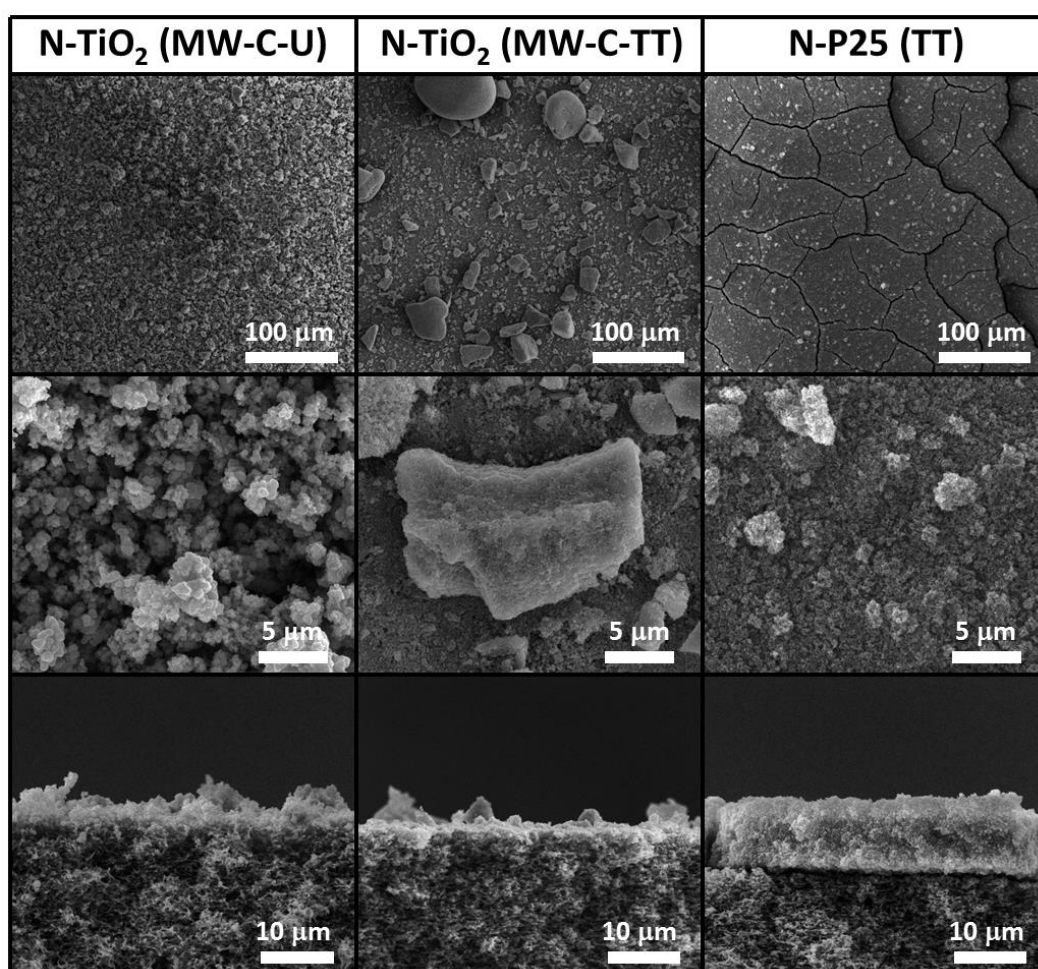


Figura 5-19 – Imágenes de SEM de los recubrimientos de N-TiO₂ (MW-C-U), N-TiO₂ (MW-C-TT) y N-P25 (TT) depositados por filtración sobre membranas de PVDF. Se incluye vista transversal de las tortas de catalizador.

Se puede observar que la deposición de N-TiO₂ (MW-C-U) es mucho más homogénea que la de N-TiO₂ (MW-C-TT), que presenta una elevada cantidad de aglomerados de gran tamaño. Pese a esa diferencia, el espesor de capa del N-TiO₂ (MW-C-U) no es muy elevado para la carga lograda. La superficie obtenida para N-P25 (TT) es muy homogénea, aunque presenta grietas como el propio P25 comercial. El espesor de capa de este catalizador es significativamente mayor que el de los otros

catalizadores dopados con N, de nuevo de forma análoga a lo observado para P25 comparado con TiO₂ (MW-C).

Los resultados de los ensayos fotocatalíticos de N-P25 (TT) y N-TiO₂ (MW-C-TT) frente a los catalizadores de partida en los experimentos discontinuos bajo luz blanca se muestran en la *Figura 5-20*. Podemos observar cómo ambos catalizadores dopados con N muestran una mejora significativa de la actividad fotocatalítica frente a los catalizadores sin dopar por la absorción visible que proporciona el N introducido. N-TiO₂ (MW-C-TT) alcanza la conversión total de acetaldehído tras 11 h de irradiación, mientras que N-P25 (TT) lo consigue tras sólo 7 h. La diferencia de actividad entre los dos catalizadores con N puede atribuirse principalmente a la menor área superficial del N-TiO₂ (MW-C-TT). Las temperaturas medidas en la superficie de los catalizadores con N son equivalentes a las mostradas por los catalizadores sin dopar (ver *Tabla 5-12*), por lo que de nuevo se puede descartar una influencia de la temperatura en la mejora de la degradación de acetaldehído.

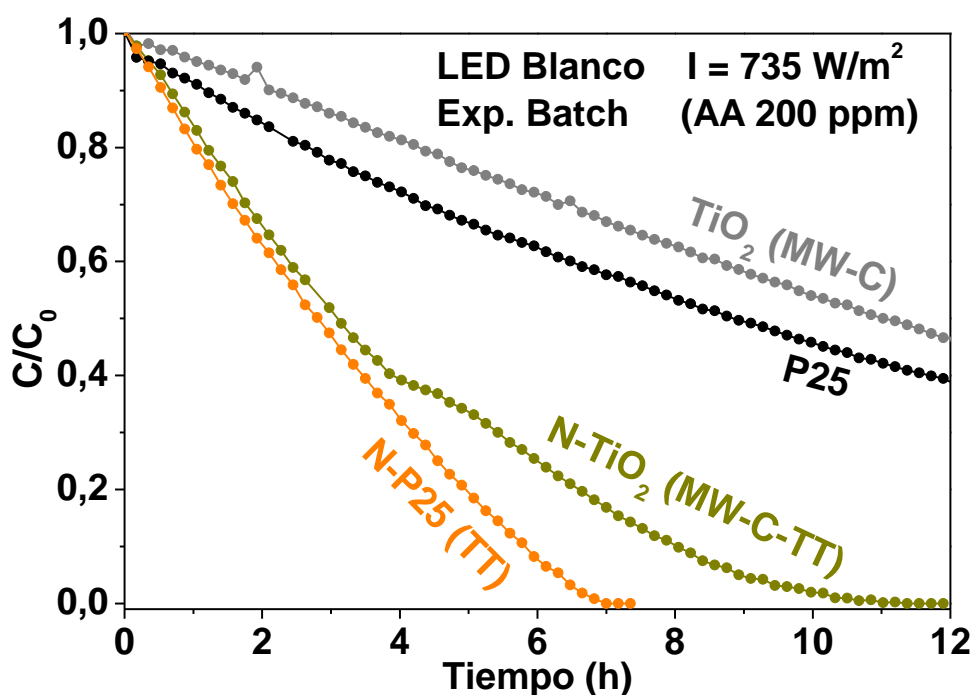


Figura 5-20 – Degradación de acetaldehído (200 ppm) en experimento discontinuo bajo luz blanca ($\lambda > 410 \text{ nm}$, $I = 735 \text{ W/m}^2$) utilizando P25, N-P25 (TT), TiO₂ (MW-C) y N-TiO₂ (MW-C-TT) como catalizadores.

Tabla 5-12 – Temperaturas obtenidas de los experimentos fotocatalíticos de P25, N-P25 (TT), TiO₂ (MW-C) y N-TiO₂ (MW-C-TT).

Catalizador	Exp. Continuo	Exp. Discontinuo
	(Sim. Solar)	(LED Blanco)
Temperatura del catalizador (°C)		
P25	36	50
N-P25 (TT)	38	50
TiO ₂ (MW-C)	35	50
N-TiO ₂ (MW-C-TT)	36	53

Los experimentos continuos con luz solar simulada se muestran en las *Figura 5-21*. Lo primero que podemos observar es que la actividad fotocatalítica de estos catalizadores dopados con N en presencia de luz UV es mucho menor que la de sus contrapartidas sin dopar. Mientras TiO₂ (MW-C) presenta una conversión de acetaldehído del 63% en la reacción en continuo, la de N-TiO₂ (MW-C-TT) desciende y se empieza a estabilizar en torno a valores del 36%. La diferencia entre P25 y N-P25 (TT) es mayor, con valores estables del 80% de conversión para el primero, y tan apenas un 28% de conversión para el catalizador dopado con N. En este caso el descenso de actividad no ha de atribuirse al área superficial, puesto que N-P25 (TT) tiene un área casi idéntica a la de P25, y además presenta menor actividad que el N-TiO₂ (MW-C-TT). El principal motivo de la menor actividad fotocatalítica con esta iluminación es el incremento en la recombinación de pares electrón-hueco debido a la elevada presencia de vacantes oxígeno, a pesar de haber minimizado la presencia de las mismas mediante la etapa de tratamiento en aire. Las dinámicas de captura y separación de cargas en el N-TiO₂ han sido estudiadas por algunos autores^[215,216,278], y los resultados de estos estudios de movilidad de cargas revelan que la población de electrones atrapados en superficie decrece más rápido para N-TiO₂ que para TiO₂ por la captura de estos en niveles profundos correspondientes a vacantes de O^[278], lo cual afecta a la actividad fotocatalítica pues quedan localizados sin posibilidad de reaccionar, dando lugar a recombinación. Otro motivo para la menor actividad es que con luz solar parte de los fotones incidentes provocarán transiciones desde los niveles electrónicos de N, y los huecos generados en ellos tienen menor poder oxidante que los generados en la VB^[251], lo que también puede limitar la oxidación fotocatalítica de los COVs y del agua para dar radicales.

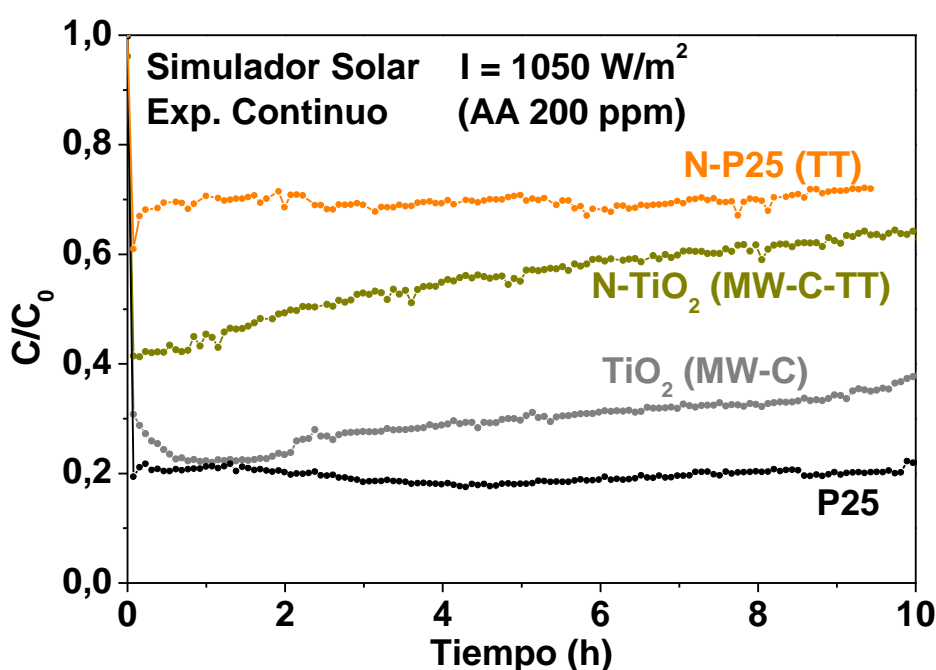


Figura 5-21 – Degradación de acetaldehído (200 ppm) en experimento continuo con simulador solar (UV + visible, $I = 1050 \text{ W/m}^2$) utilizando P25, N-P25 (TT), TiO₂ (MW-C) y N-TiO₂ (MW-C-TT) como catalizadores. WHSV = 300 L/g·h.

La captura de electrones por las vacantes de O es incluso más rápida cuando el catalizador es irradiado con luz visible, por la posibilidad de la captura directa en las vacantes^[278]. Y con luz visible los huecos serán mayoritariamente generados en niveles de N, con menor poder oxidante^[251]. Todo esto hace que la eficiencia de la separación de cargas en N-TiO₂ iluminado con luz blanca sea un tercio de la observada bajo luz UV^[216], aunque, como hemos visto en los experimentos discontinuos, es suficiente para obtener una buena actividad fotocatalítica.

El tratamiento térmico en NH₃ es, en resumen, un buen método para proporcionar absorción visible a catalizadores de TiO₂, especialmente para su uso con luz blanca, aunque la elevada cantidad de vacantes de oxígeno generadas en el proceso limite la efectividad de estos materiales bajo luz solar o UV.

5.3.3. Comparación de resultados con la literatura

Aunque gran parte de los ensayos de actividad fotocatalítica para N-TiO₂ en la literatura se han realizado en fase líquida, hay un mayor número de investigaciones relativas a la degradación fotocatalítica de COVs en corrientes gaseosas que para TiO₂ dopado con metales. Un resumen de los parámetros de reacción y resultados obtenidos por varios autores en la degradación de distintos COVs se muestra en la *Tabla 5-13*.

Un aspecto importante de esta tabla que hay que recalcar es que la mayor parte de los resultados existentes para la degradación de COVs en corrientes gaseosas se han obtenido de catalizadores N-TiO₂ preparados por tratamiento térmico en atmósfera de NH₃. Para muchos de estos catalizadores, como se mostró en la *Tabla 5-2* en la introducción de este capítulo, se pudo identificar la presencia de una señal de XPS a 396 eV indicativa de la existencia del ion N³⁻ en posición sustitucional. Esto llevó a algunos autores a afirmar que la presencia de la especie (N)_O era fundamental para la actividad fotocatalítica en el visible^[23,236,247]. Que se puede lograr la actividad fotocatalítica con luz visible en medio líquido en ausencia de la especie (N)_O ya ha sido demostrado por numerosos autores^[248,249,253,254,261,262,266,267,269,271], pero en corrientes gaseosas, en las cuales el funcionamiento del catalizador podría ser distinto, hay pocos resultados que lo confirmen^[241]. Sin embargo, nuestros resultados ponen fuera de toda duda la capacidad fotocatalítica de las especies de N, en nuestro caso (NO)_i, que proporcionan señal a 400 eV en el XPS. Para ninguno de nuestros catalizadores dopados con N se logró introducir N en la red de forma sustitucional, ni siquiera mediante el tratamiento térmico en atmósfera de NH₃, y sin embargo todos ellos presentan una elevada actividad fotocatalítica con luz visible, siendo la mayor actividad a las 5h la del N-TiO₂ (MW-C-U), dopado en el propio proceso de síntesis solvotermal con urea.

Capítulo 5: TiO₂ dopado con Nitrógeno

Tabla 5-13 – Comparativa de los resultados en experimento fotocatalítico discontinuo en fase gas bajo luz visible de los distintos N-TiO₂ sintetizados frente a catalizadores análogos de la literatura (** indica experimento continuo).

COV	Referencia	Catalizador / Preparación	C _{COV} (ppm)	RH	I (W/m ²)	V (mL)	m cat (mg)	Conversión a las 5h
Acetaldehído	<i>Este trabajo</i>	N-TiO ₂ (MW-C-U)					10.9	87%
		N-TiO ₂ (MW-C-TT)	200	60%	735	523	7.9	67%
		N-P25 (TT)					11.4	81%
	<i>Asahi 2001</i> [80]	Trat. Térmico (NH ₃)	485	0%	9	-	-	46%
	<i>Li 2005</i> [282]	Pirólisis en spray (NH ₄ F)	930	0%	200	-	50	60%
	<i>Ozaki 2007</i> [277]	Trat. Térmico (NH ₃)	4500	-	-	1000	200	0,3%
	<i>Rawal 2013</i> [211]	Trat. Térmico (NH ₃)	117	0.2%	-	200	8	10%
	<i>Khalilzadeh 2014</i> [283]	Trat. Térmico (NH ₄ OH)	1000	0%	-	198	70	60% **
Ácido fórmico	<i>Morikawa 2006</i> [214]	Trat. Térmico (NH ₃)	500	0%	9	1000	100	17%
								9%
Ácido acético								5%
Acetona	<i>Ihara 2003</i> [241]	Síntesis sol-gel (NH ₃)	540	0%	28	550	200	10%
Etileno	<i>Chen 2008</i> [272]	Trat. Térmico (NH ₃)	705	0%	-	-	1100	25%
2-propanol	<i>Irie 2003</i> [236]	Trat. Térmico (NH ₃)	300	0%	6	500	300	4%
	<i>Rawal 2013</i> [211]	Trat. Térmico (NH ₃)	117	0,2%	-	200	8	6%
Tricloroetileno	<i>Li 2005</i> [282]	Pirólisis en spray (NH ₄ F)	943	0%	200	-	50	35%
	<i>Morikawa 2008</i> [205]	Trat. Térmico (NH ₃)	300	0%	9	1000	100	2%
Tolueno	<i>Irokawa 2006</i> [273]	Trat. Térmico (NH ₃)	20	5%	43	-	3	88%
								65% **
Benceno	<i>Jo 2009</i> [284]	Trat. mecano-térmico (urea)	0.1	50-60%	19	255	330	24% **
Etil-benceno								92% **
o,m,p-xilenos								90-95% **

Nuestros catalizadores presentan unos valores de conversión de acetaldehído a las 5h de reacción bastante elevados comparados con las conversiones obtenidas por otros autores para acetaldehído y para otros COVs con cadena orgánica de tamaño similar y grupos funcionales aldehído, ácido, alcohol o cetona, a pesar de que varios de dichos experimentos se realizan con masas de catalizador o concentraciones de COV

muy superiores^[80,205,211,214,236,241,277,282]. El principal factor diferenciador que nos permite obtener resultados tan favorables parece ser el elevado valor de irradiancia visible (735 W/m²) utilizado en nuestros experimentos, casi dos órdenes de magnitud mayor al utilizado en muchos de los experimentos reportados en la literatura. Por otra parte, nuestros experimentos se han llevado a cabo en presencia de una elevada cantidad de agua, mientras que los reportados se han realizado en ausencia de agua. Pese a que altas humedades relativas pueden ser perjudiciales para el desempeño de algunos catalizadores, la presencia de agua es positiva para la oxidación fotocatalítica y fundamental para evitar la desactivación del catalizador.

5.4. Conclusiones

Las conclusiones que podemos extraer de los resultados mostrados en este capítulo son las siguientes:

- De los tres **precursores de N** estudiados para el dopaje en **síntesis solvotermal**, la **urea** fue el único que no promovió la formación de aglomerados y la sinterización de los mismos, más allá de la tendencia propia del TiO₂ (MW-C). Por ello, su uso resultó en el N-TiO₂ (MW-C-X) con **mayor actividad fotocatalítica** tanto en presencia de luz UV al utilizar luz solar simulada como con luz blanca.
- En la síntesis de **N-TiO₂ por tratamiento térmico**, un proceso de **dos etapas** con una temperatura de 600 °C en la etapa inicial en atmósfera de NH₃ y una temperatura de 300 °C en aire para la etapa final resultó en un catalizador que mantuvo la misma absorción que el del proceso simple en una etapa pero lográndose **reducir el número de vacantes de oxígeno** y la recombinación de cargas asociada, incrementándose así la actividad del fotocatalizador.
- Pese a que con ninguno de los dos métodos se logró obtener **N** dopado como sustituyente en la red cristalina, sino que **se incorporó al catalizador como dopante intersticial**, todos los N-TiO₂ preparados mostraron actividad fotocatalítica con luz visible demostrando que **las especies de N sustitutivas no son necesarias para la fotocatalisis** en corrientes gaseosas.
- La actividad bajo luz UV se ve disminuida por efecto de las vacantes de O introducidas, por lo que el **método de síntesis solvotermal con urea**, que introduce menor número de defectos, **permite obtener un catalizador más versátil**, al poder utilizarse también bajo luz solar o UV sin perjuicio a la actividad fotocatalítica.
- La **elevada intensidad de la luz visible** en nuestros experimentos nos permite obtener **velocidades de degradación muy superiores a las reportadas** en la literatura.

CAPÍTULO 6: N-TiO₂ modificado con óxidos metálicos

6.1. Introducción: Estrategias combinadas, ventajas del co-dopaje o la modificación con diversos elementos

Como ya se ha tratado previamente, el dopaje de semiconductores puede presentar ciertas desventajas. En el caso del dopaje simple con metales de transición o lantánidos, los niveles del dopante pueden actuar como centros de recombinación de cargas al atrapar los electrones fotogenerados lejos de la superficie del catalizador, especialmente si estos niveles electrónicos son “profundos”, es decir, se encuentran lejos de las bandas de valencia o de conducción^[23,59]. Dopando con no-metales como el N, se logra de forma fiable la absorción visible con una importante actividad fotocatalítica asociada, pero se generan vacantes de oxígeno que actúan como trampas de electrones incrementando la recombinación^[23,59,251], y los huecos generados en los niveles de N tienen menor poder oxidativo que los huecos fotogenerados en la banda de valencia^[251].

Mediante el **co-dopaje**, la utilización de varios dopantes simultáneamente, se pueden evitar algunos de los inconvenientes previamente descritos. Mediante la elección de dos dopantes adecuados, sean metal/metal, no-metal/no-metal, o metal/no-metal, jugando con la valencia de los elementos dopantes puede evitarse la generación de defectos producidos por la compensación de cargas, como las vacantes de oxígeno, al compensarse las cargas directamente entre los dopantes^[23,59,251]. La cantidad de dopantes, no obstante, es un factor clave, pues a niveles bajos de dopaje se produce una efectiva separación de cargas, mientras que en exceso los dopantes actúan como centros de recombinación de cargas en detrimento de la actividad fotocatalítica^[251], lo cual también es algo a tener en cuenta a la hora de diseñar un catalizador co-dopado. En la literatura podemos encontrar múltiples estudios experimentales que confirman la mejora de la actividad fotocatalítica al realizar el co-dopaje de TiO₂ con metales y no-metales^[232,251,276,277] frente a los catalizadores mono-dopados. El N es el no-metal más utilizado y con mejores resultados para fotocátalisis con luz visible, pero debido a la gran variedad de posibles co-dopantes, es difícil juzgar o predecir que combinación producirá la mejor actividad fotocatalítica, especialmente teniendo en cuenta las diferencias introducidas por factores como los propios métodos de síntesis^[23].

Otra forma de mejorar la actividad fotocatalítica es el uso de metales u óxidos metálicos como co-catalizadores, cargados en la superficie del N-TiO₂. Higashimoto y sus colaboradores realizaron un extensivo cribado de posibles metales que, depositados sobre el catalizador, pudieran mejorar la efectividad del N-TiO₂,

encontrando que las mayores actividades fotocatalíticas se obtenían con Fe, Cu, Pt y V^[265]. Encontramos una variedad de publicaciones sobre la mejorada actividad del fotocatalizador N-TiO₂ al depositar metales como Cu^[205,208,214,285], Fe^[205,208,211,279], Pt^[205,214,256,263,279], Ag^[268] y Au^[270] en su superficie, debido a la combinación de absorciones en el visible proporcionadas tanto por el N dopante como por los metales u óxidos metálicos en superficie. Mediante esta aproximación, además, se consigue una mayor separación de cargas por la captura de los electrones fotogenerados en dichos co-catalizadores^[23,215,216], y en ocasiones se puede obtener además una mayor selectividad en la adsorción y desorción de reactivos, intermedios y productos^[23].

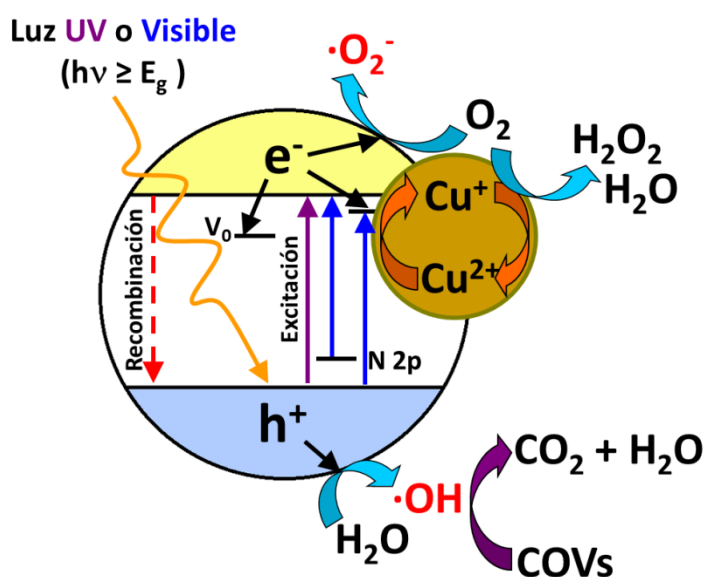


Figura 6-1 – Esquema de las reacciones que tienen lugar en la superficie del catalizador tras la irradiación del mismo con luz UV o Visible.

Esta estrategia combinada de dopaje con N y modificación superficial, cuyo funcionamiento se esquematiza en la *Figura 6-1*, es en la que nos centraremos en este capítulo en vista de los buenos resultados obtenidos con sendas estrategias aplicadas de forma individual. La carga de óxidos metálicos en la superficie de N-TiO₂ es, además, el método más realista para mejorar su actividad fotocatalítica bajo luz visible teniendo en cuenta los métodos de síntesis y los costes de producción industrial^[205].

6.2. Procedimiento experimental

6.2.1. Síntesis de Cu/N-TiO₂ y Fe/N-TiO₂

- **Reactivos**

Como material de partida para la impregnación se utilizaron los catalizadores N-P25 (TT), N-TiO₂ (MW-C-TT) y N-TiO₂ (MW-C-U) sintetizados previamente mediante los procedimientos detallados en el *Capítulo 5 sección 5.2*. El **nitrate de cobre (II)** trihidratado (Cu(NO₃)₂·3H₂O, 98%), **nitrate de hierro (III)** nonahidratado (Fe(NO₃)₃·9H₂O, 98%) y **ácido nítrico** (HNO₃, 65%) se obtuvieron de *Sigma-Aldrich*.

- **Procedimiento de impregnación y calcinación**

Para la síntesis de cada uno de los catalizadores con modificación mixta Cu/N o Fe/N se tomaron 300 mg del catalizador N-TiO₂ correspondiente y se siguió el procedimiento de impregnación detallado en el *Capítulo 4 sección 4.2.2* para Cu/P25 y Fe/P25. Para obtener Fe/N-P25 (TT) con un valor teórico de 0.5% en peso de Fe se utilizaron 10.9 mg de nitrato de hierro en la impregnación. Para obtener Cu/N-TiO₂ (MW-C-TT) y Cu/N-TiO₂ (MW-C-U) con un valor teórico de 0.5% en peso de Cu se utilizaron 5.7 mg de nitrato de cobre en la impregnación, y en el caso del Cu/N-P25 (TT), se prepararon catalizadores con distintas cargas teóricas de Cu: 0.25%, 0.5%, 1.0% y 2.0% en peso, utilizándose 2.9, 5.7, 11.4 y 22.8 mg de nitrato de cobre respectivamente.

6.2.2. Análisis de los subproductos de reacción mediante GC-MS

Para estudiar la formación de intermedios de reacción en la degradación fotocatalítica de acetaldehído se llevó a cabo un experimento discontinuo con los **parámetros de reacción habituales**: 200 ppm de acetaldehído; $Q_{\text{recirculación}} = 63 \text{ mL/min}$; Iluminación con LED Blanco usando $I = 735 \text{ W/m}^2$. Para este experimento se utilizó el catalizador **Cu/N-P25 (TT) [0.5%]**. De este experimento se tomaron alícuotas del sistema de reacción a tiempo 0 y tras 1h, 2h y 2.5h, utilizando para ello una jeringa *Hamilton* para gases. Estas alícuotas se llevaron a un **cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2010 Plus con espectrómetro de masas GCMS-QP2010**. Este cromatógrafo estaba equipado con una columna SH-Rt-Q-BOND, una columna apolar útil para analizar hidrocarburos C1 a C3, incluyendo alcanos hasta C10, compuestos oxigenados, disolventes, etc. Dicha columna se operó usando las condiciones reflejadas en la *Tabla 6-1*, y con el espectrómetro de masas se siguieron las **relaciones m/z 15, 29, 30, 31, 32 y 44**.

Tabla 6-1 – Condiciones de operación del cromatógrafo Shimadzu GC-2010 Plus y la columna SH-Rt-Q-BOND.

<i>Inyección manual</i>	<i>Presión de columna = 225 kPa</i>
<i>Temperatura del inyector = 250 °C</i>	<i>Temperatura de columna = 120 °C</i>

6.3. Resultados y discusión

6.3.1. Optimización de la carga de Cu sobre N-TiO₂

6.3.1.1. Caracterización de Cu/N-P25 con distintas cargas de Cu

Para explorar la cantidad óptima de Cu como co-catalizador sobre la superficie de TiO₂, se prepararon catalizadores Cu/N-P25 con distintas cargas teóricas de Cu. Los resultados de caracterización de esta serie se muestran en la *Tabla 6-2*.

Tabla 6-2 – Resultados de caracterización de Cu/N-P25 (TT) con distintas cargas de Cu (0.25, 0.5, 1 y 2%).

Catalizador	MP-AES	UV-Vis
	% en peso de metal	Band-gap (eV)
Cu/N-P25 (TT) [0.25%]	0.18 ± 0.04	2.97
Cu/N-P25 (TT) [0.5%]	0.43 ± 0.00	2.96
Cu/N-P25 (TT) [1%]	0.79 ± 0.02	2.94
Cu/N-P25 (TT) [2%]	1.87 ± 0.39	2.90

Los porcentajes en peso de metal que contienen realmente los catalizadores son bastante próximos a los valores teóricos, según el análisis por MP-AES (Tabla 6-2), siendo las diferencias debidas a la deposición del metal en las paredes del material de vidrio durante la impregnación.

Para los catalizadores Cu/P25 y Fe/P25 con cargas del 0.5% en peso de los metales, cuya caracterización se detalla en el *Capítulo 4 sección 4.2.3.1*, se había intentado detectar los clústeres de óxido metálico en la superficie del P25 mediante distintas técnicas de TEM, sin éxito. Sólo se pudo determinar la presencia de Cu mediante análisis de EDX. De forma análoga, no se esperaban llegar a detectar estos clústeres en el Cu/N-P25 cargado con un 0.25 o un 0.5% de Cu. Se llevaron a cabo análisis HR-TEM y STEM-HAADF del catalizador con un 2% de Cu, esperando que con mayor carga se pudieran detectar los clústeres, pero al igual que para el 0.5% de Cu, los óxidos metálicos no se pudieron distinguir de la superficie del TiO₂. Esto se debe a la escasa cantidad de planos cristalográficos de Cu y la cercanía de su número atómico al de Ti, que hacen muy difícil su distinción mediante contraste en las imágenes de TEM y STEM. Todo esto es consistente con la literatura, pues no se ha reportado haber observado clústeres o nanopartículas de Cu o Fe depositados con este procedimiento de impregnación^[205,208]. Un análisis de TEM EDX realizado al catalizador Cu/N-P25 (TT) [2%] (Figura 6-2) revela claramente la presencia de Cu, como era de esperar al haberse detectado un 0.5% de Cu en Cu/P25.

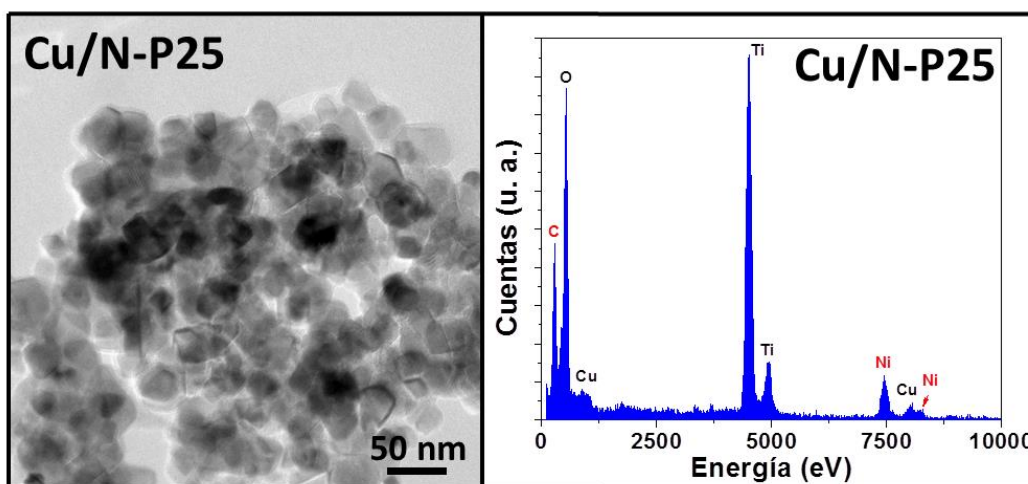


Figura 6-2 – Imagen de TEM de Cu/N-P25 (2% Cu) y su espectro de EDX correspondiente.

En los espectros de absorción UV-Vis (*Figura 6-3*) se observa como al aumentar la carga de Cu en el catalizador aumenta la absorción visible en el hombro entre 400 y 500 nm y en la banda de 600 a 800 nm. El hombro de absorción se debe tanto a la transición electrónica desde los niveles electrónicos de N hasta la banda de conducción (proporcionando la misma absorción a toda la serie de catalizadores) como a la transición desde la banda de valencia al Cu²⁺ [204,207]. La banda entre 600 y 800 nm se debe íntegramente al Cu, pero como ya explicamos previamente, corresponde a transiciones d-d en el Cu y no contribuye a la actividad fotocatalítica [204,207,214]. Con mayor carga de Cu en el catalizador, mayor es la absorción visible que este presenta.

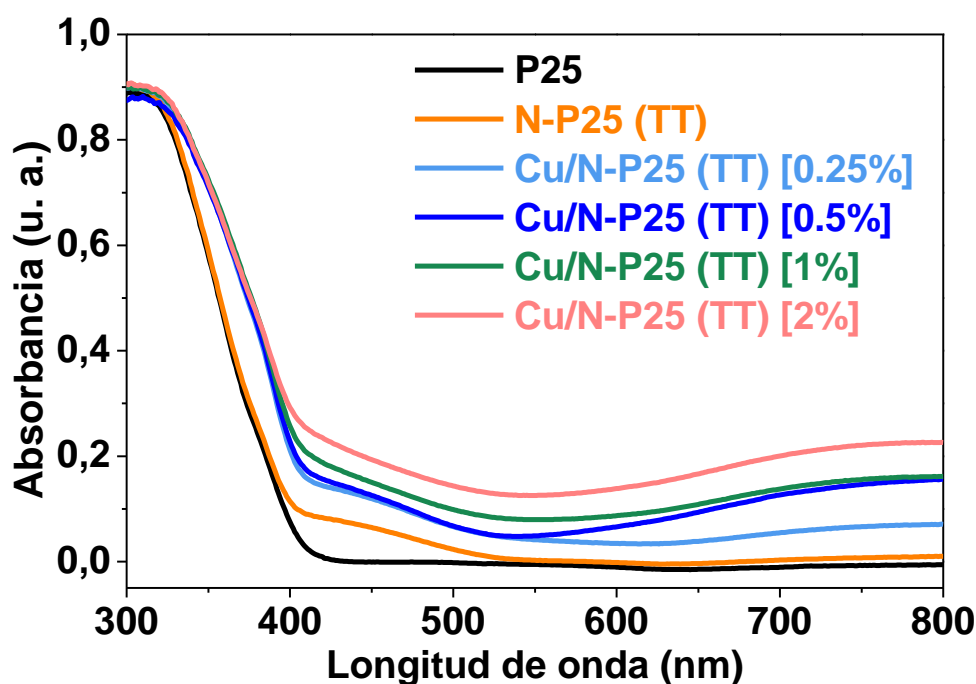


Figura 6-3 – Espectros de absorción UV-Vis de Cu/N-P25 (TT) con distintas cargas de Cu (0.25, 0.5, 1 y 2%).

6.3.1.2. Ensayos fotocatalíticos con distintas cargas de Cu

Con esta serie de Cu/N-P25 (TT), se llevaron a cabo varios ensayos fotocatalíticos. En el primero de ellos, mostrado en la *Figura 6-4*, se realizó un experimento continuo de degradación de n-hexano con iluminación UV. Se utilizó n-hexano en lugar de acetaldehído porque la conversión de acetaldehído obtenida bajo luz UV con el Cu/N-P25 era muy alta incluso para valores elevados de velocidad espacial, lo que dificultaba la evaluación de la actividad fotocatalítica con las distintas cargas de Cu. Como puede observarse, las mayores conversiones de hexano (~70%) las obtuvieron los catalizadores con un 0.25 y un 0.5% en peso de Cu. Con un 1% de Cu la conversión era sólo ligeramente menor (~60%), pero al aumentar la carga hasta el 2% la actividad fotocatalítica se vio severamente reducida, bajando a conversiones de hexano del 30%.

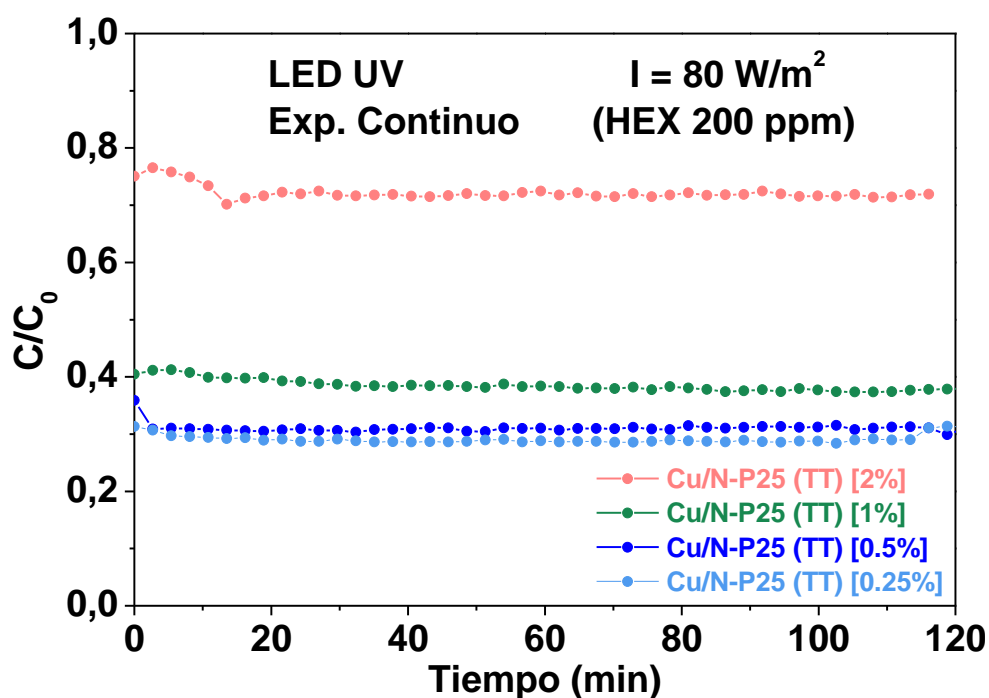


Figura 6-4 – Degradación de n-hexano (200 ppm) en experimento continuo bajo luz UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$, $I = 80 \text{ W/m}^2$) utilizando Cu/N-P25 (TT) con distintas cargas de Cu (0.25, 0.5, 1 y 2%) como catalizador. RH 60%. WHSV = 450 L/g·h.

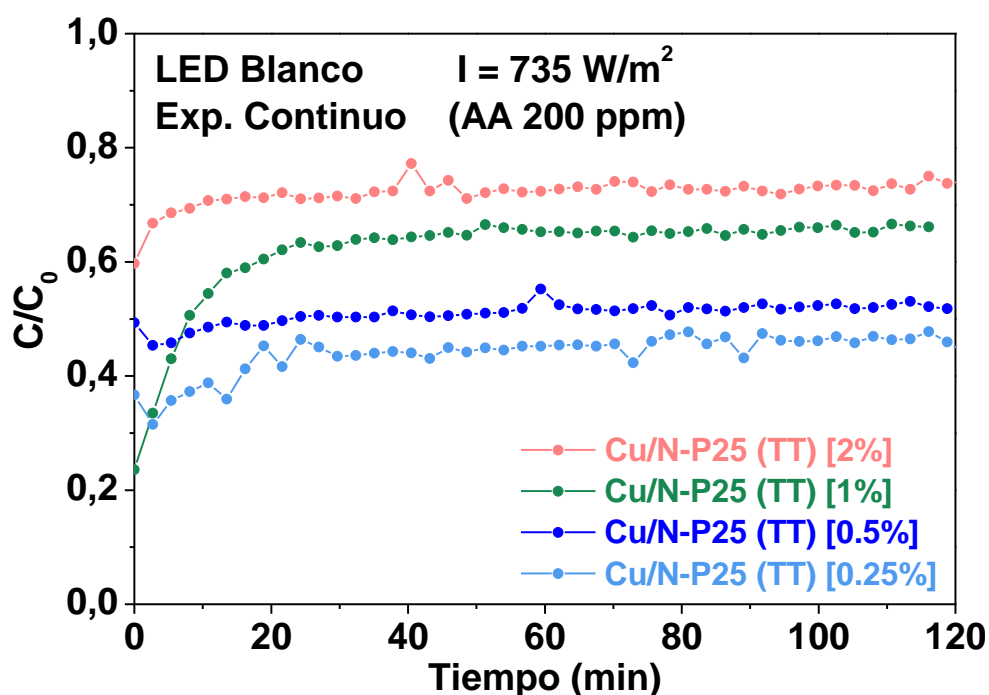


Figura 6-5 – Degradación de acetaldehído (200 ppm) en experimento continuo bajo luz blanca ($\lambda > 410 \text{ nm}$, $I = 735 \text{ W/m}^2$) utilizando Cu/N-P25 (TT) con distintas cargas de Cu (0.25, 0.5, 1 y 2%) como catalizador. RH 60%. WHSV = 130 L/g·h.

Se realizó otro experimento continuo, esta vez con acetaldehído, luz blanca y una menor velocidad espacial (ver *Figura 6-5*). El orden de actividades observado fue el mismo que para el experimento con hexano y luz UV, siendo el Cu/N-P25 con un 0.25% de Cu el más activo, con actividad decreciente conforme aumenta la carga de Cu en el catalizador. Hay dos explicaciones para esta tendencia en la actividad fotocatalítica. La

primera es que conforme incrementamos la carga de óxidos de cobre sobre el N-P25, dado que estos tienen absorción propia, podríamos estar provocando un efecto pantalla en el que dichos óxidos de cobre impiden o entorpecen la absorción de luz por parte del TiO₂^[1]. La segunda explicación es que, al igual que con el uso de dopantes, un exceso de Cu provoca un aumento en la recombinación de pares electrón-hueco. En este caso, cuantos más clústeres de óxido de cobre haya repartidos por la superficie de las partículas de catalizador y dado que capturan eficientemente los electrones excitados, más probable será que cuando un hueco migre a la superficie del catalizador se encuentre con alguno de estos clústeres y los electrones capturados en ellos, dando lugar a recombinación^[1].

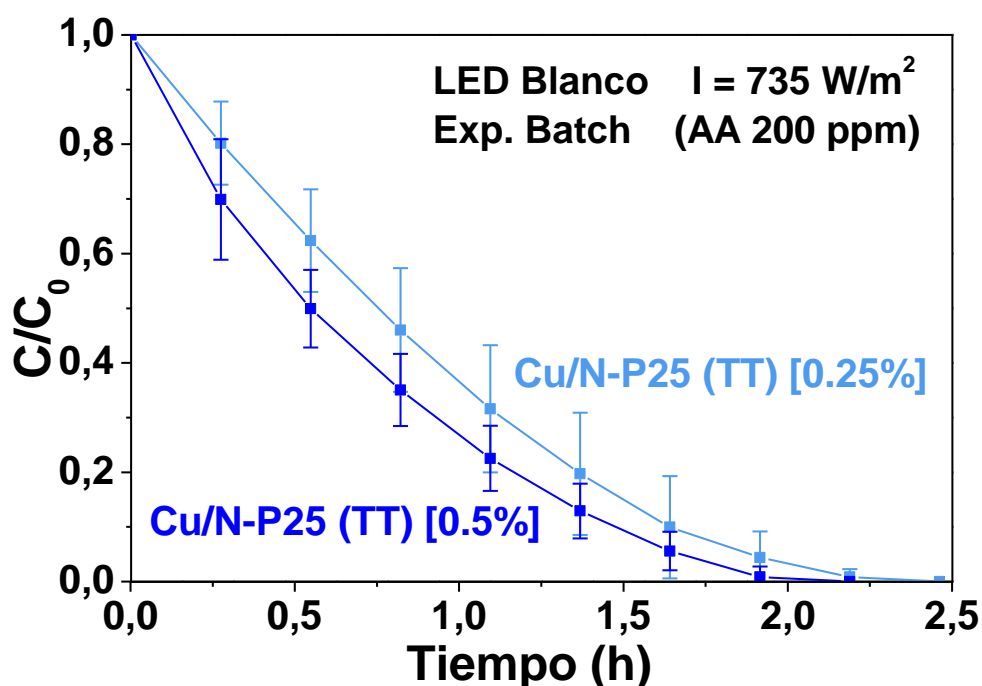


Figura 6-6 – Promedio de la degradación de acetaldehído (200 ppm) en 6 experimentos discontinuos bajo luz blanca ($\lambda > 410 \text{ nm}$, $I = 735 \text{ W/m}^2$) utilizando Cu/N-P25 (TT) con distintas cargas de Cu (0.25 y 0.5%). RH 60%.

Las actividades mostradas por Cu/N-P25 (TT) con un 0.5% de Cu en los experimentos continuos son muy cercanas a las del 0.25%, y dentro del margen de variabilidad que habíamos observado para estos catalizadores. Para determinar cuál de estas dos cargas de Cu era la óptima, se realizaron experimentos con catalizadores preparados en diferentes síntesis y que se probaron en varios ciclos discontinuos consecutivos utilizando luz blanca. En la *Figura 6-6* se muestran los valores promedio de al menos 6 experimentos y su desviación estándar. Como puede observarse, en el experimento discontinuo el catalizador con un 0.5% de Cu mostró una actividad promedio ligeramente superior a la del 0.25% de Cu. Además, la variabilidad entre experimentos para el catalizador con un 0.5% de Cu era significativamente menor que para el catalizador con un 0.25% de Cu. **Una carga del 0.5% de Cu es por tanto la óptima** para una actividad fotocatalítica elevada y reproducible, y por ello para el resto de catalizadores que preparamos posteriormente se utilizaron valores teóricos del 0.5% en peso durante el proceso de impregnación. Estos resultados son coherentes

con los experimentos publicados en la literatura, en los que se utilizan distintas cargas de Cu o Fe sobre la superficie del TiO₂, variando desde el 0.1% al 10% en peso^[204,205,207,208,211,214,279,285] y encontrándose los valores óptimos reportados entre el 0.2% y el 0.5% en peso^[205,211,214].

6.3.2. Cu y Fe cargados sobre distintos N-TiO₂

6.3.2.1. Caracterización de Cu/N-TiO₂ y Fe/N-TiO₂

Se impregnaron distintos catalizadores N-TiO₂ con un 0.5% en peso teórico de Cu, habiéndose encontrado que era el valor óptimo, así como también se cargó un 0.5% de Fe sobre N-P25. Los resultados de caracterización de todos estos catalizadores se muestran en la *Tabla 6-3*. Los porcentajes en peso reales de Cu o Fe hallados en los catalizadores según el análisis de MP-AES son bastante próximos a los valores teóricos, debiéndose las diferencias, de nuevo, a la deposición de metal en el material de vidrio.

Tabla 6-3 – Resultados de caracterización de Cu/N-P25 (TT), Fe/N-P25 (TT), Cu/N-TiO₂ (MW-C-TT) y Cu/N-TiO₂ (MW-C-U) cargados con un 0.5% teórico de metal.

Catalizador	MP-AES % en peso de metal	UV-Vis Band-gap (eV)	XRD Tamaño de cristalita (nm)	TEM Tamaño de partícula (nm)	Adsorción de N ₂ Área superficial [BET] (m ² /g)
Cu/N-P25 (TT) [0.5%]	0.43 ± 0.00	2.96	19.7	26.2 ± 5.8	46
Fe/N-P25 (TT) [0.5%]	0.33 ± 0.02	2.91	19.8	23.0 ± 5.8	49
Cu/N-TiO ₂ (MW-C-TT) [0.5%]	0.42 ± 0.02	2.85	25.4	-	20
Cu/N-TiO ₂ (MW-C-U) [0.5%]	0.35 ± 0.00	3.13	10.8	-	77

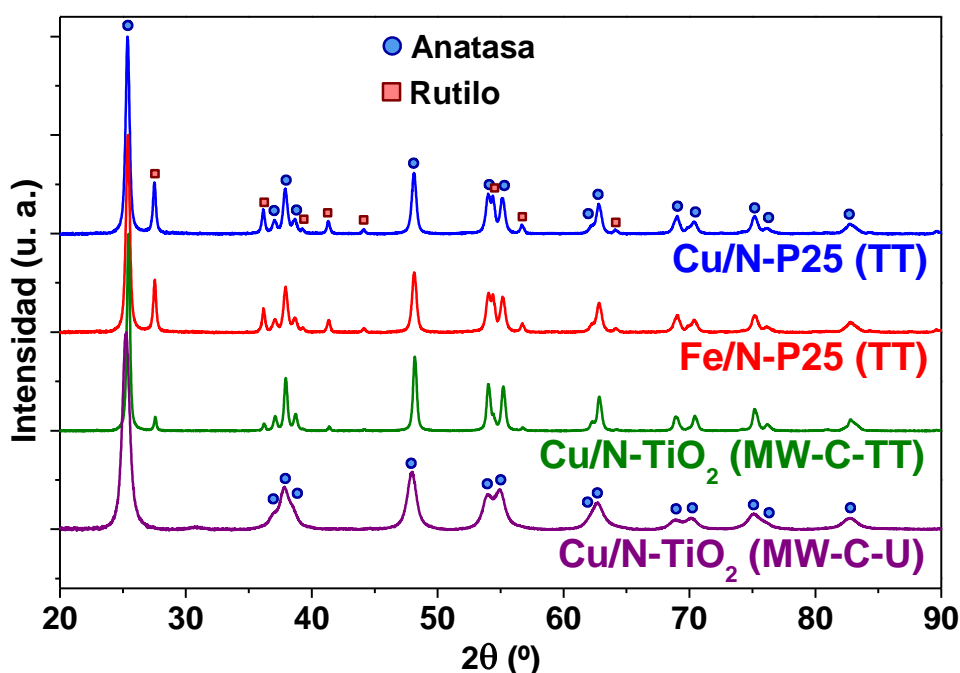


Figura 6-7 – Difractogramas de rayos X de Cu/N-P25 (TT), Fe/N-P25 (TT), Cu/N-TiO₂ (MW-C-TT) y Cu/N-TiO₂ (MW-C-U) cargados con un 0.5% teórico de metal.

Los difractogramas de rayos X (*Figura 6-7*) no mostraron ninguna diferencia notable frente a los catalizadores de partida N-P25, N-TiO₂ (MW-C-TT) o N-TiO₂ (MW-C-U), observándose las mismas fases cristalinas y tamaños de cristalita muy similares tras la impregnación. De nuevo, no se observó ninguna fase cristalina correspondiente a los óxidos de Cu o de Fe.

Las isothermas de adsorción de N₂ (*Figura 6-8*) son análogas a las de los N-TiO₂ de partida, sin observarse cambios en las áreas superficiales tras la impregnación para Fe/N-P25 (TT) o Cu/N-TiO₂ (MW-C-TT), y un descenso del área superficial del 5% para Cu/N-P25 (TT) y del 13% para Cu/N-TiO₂ (MW-C-U).

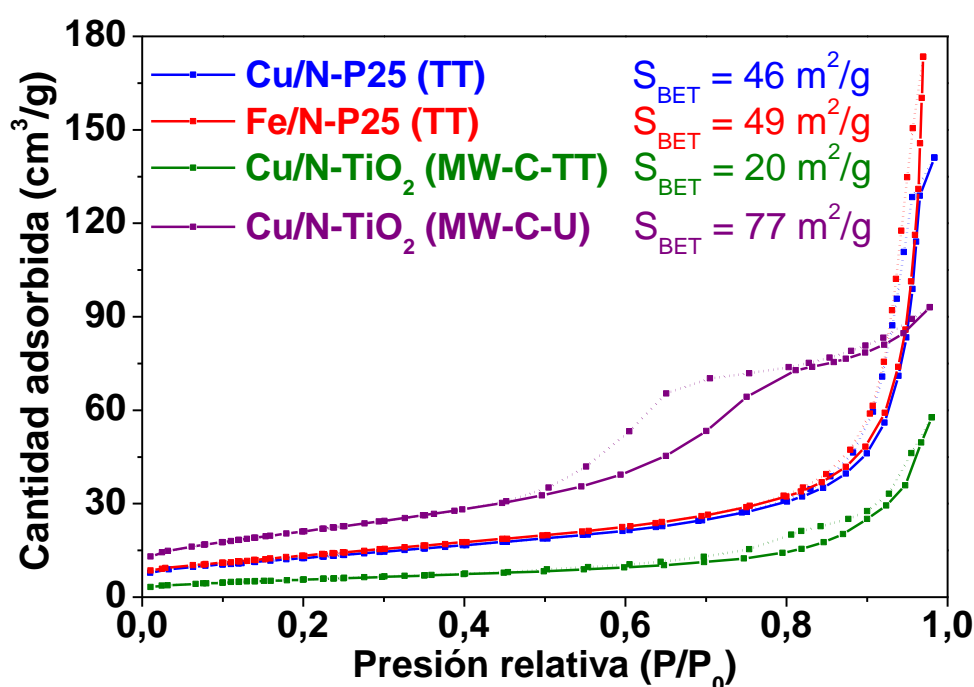


Figura 6-8 – Isothermas de adsorción de N₂ para Cu/N-P25 (TT), Fe/N-P25 (TT), Cu/N-TiO₂ (MW-C-TT) y Cu/N-TiO₂ (MW-C-U) cargados con un 0.5% teórico de metal. Las líneas continuas son las ramas de adsorción y las discontinuas las de desorción.

De las imágenes de TEM y STEM se realizaron análisis de EDX (*Figura 6-9*) en los que se pudo detectar el Cu, pero no se llegó a detectar el Fe, al igual que habíamos visto con Cu/P25 y Fe/P25. Esto es debido a la escasa cantidad del metal presente en el catalizador, que se encuentra por debajo del límite de detección del equipo.

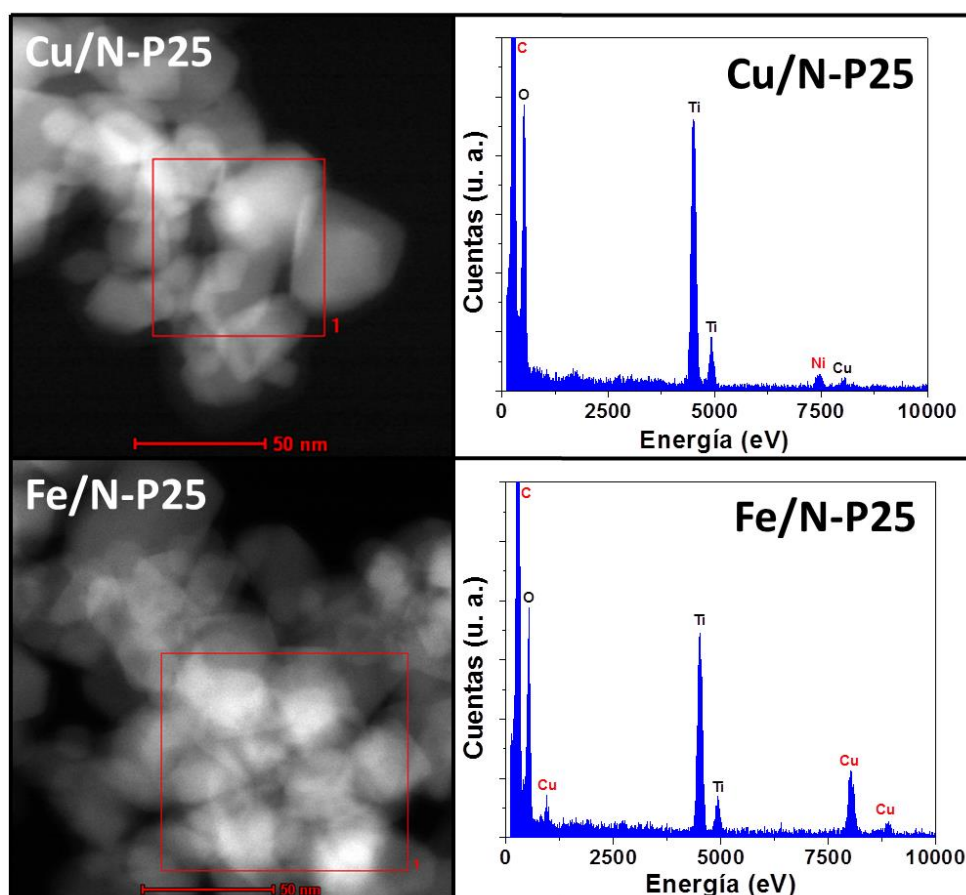


Figura 6-9 – Imágenes de STEM HAADF de Cu/N-P25 (TT) y Fe/N-P25 (TT) cargados con un 0.5% de metal, junto con los espectros de EDX correspondientes a las zonas indicadas.

Los resultados de XPS de estos catalizadores se muestran en la *Tabla 6-4*. Respecto a las regiones Ti 2p (*Figura 6-10 A*) y O 1s (*Figura 6-10 B*) del espectro, no hay nada relevante que comentar que no se haya explicado ya previamente, y las relaciones O/Ti tienen valores muy similares a los catalizadores sin impregnar.

Tabla 6-4 – Resultados obtenidos del análisis de XPS de Cu/N-P25 (TT), Fe/N-P25 (TT), Cu/N-TiO₂ (MW-C-TT) y Cu/N-TiO₂ (MW-C-U) cargados con un 0.5% teórico de metal.

Catalizador	Energía de enlace (eV)					Relación O/Ti	Relación N/Ti	Relación M/Ti
	O 1s	Ti 2p	C 1s	N 1s	Cu / Fe 2p			
Cu/N-P25 (TT)	530.1	458.8	285.0	400.1	932.5	2.27	0.02	0.04
	45.31%	19.95%	33.50%	0.46%	0.78%			
Fe/N-P25 (TT)	530.1	458.8	285.0	400.0	710.3	2.29	0.02	0.08
	46.85%	20.47%	30.61%	0.47%	1.60%			
Cu/N-TiO ₂ (MW-C-TT)	530.1	458.8	285.0	400.0	932.4	2.34	0.01	0.04
	47.05%	20.10%	31.51%	0.30%	0.90%			
Cu/N-TiO ₂ (MW-C-U)	530.1	458.9	285.0	400.3	932.4	2.20	0.04	0.02
	47.98%	21.77%	28.95%	0.86%	0.43%			

Las señales observadas en la región de Cu 2p (*Figura 6-10 C*) se corresponden a óxidos de Cu(I)^[181,214], tal y como se había observado en Cu/P25. En estos catalizadores, no obstante, las señales de Cu 2p son más claras y marcadas. En la región de Fe 2p (*Figura 6-10 D*) del Fe/N-P25 (TT) las señales son menos claras que las que se habían observado para Fe/P25, pero también parecen indicar la presencia de óxido de Fe(II)^[181,205]. Las relaciones M/Ti y los porcentajes atómicos observados con esta técnica son bastante superiores a los valores teóricos de metal utilizados, indicativo de que los metales se encuentran en la superficie del catalizador.

En la región de N 1s (*Figura 6-10 E*), al igual que para los catalizadores N-TiO₂ sin impregnar, la única señal observada es la asignada a la especie (NO)_i a 400 eV. Las relaciones N/Ti y los porcentajes atómicos observados para alguno de estos catalizadores son algo menores que las observadas en los N-TiO₂ sin impregnar. Esto puede deberse a la presencia de los metales en superficie para una misma profundidad de muestreo del catalizador, ya que también se observa un ligero descenso en los porcentajes atómicos de Ti y O.

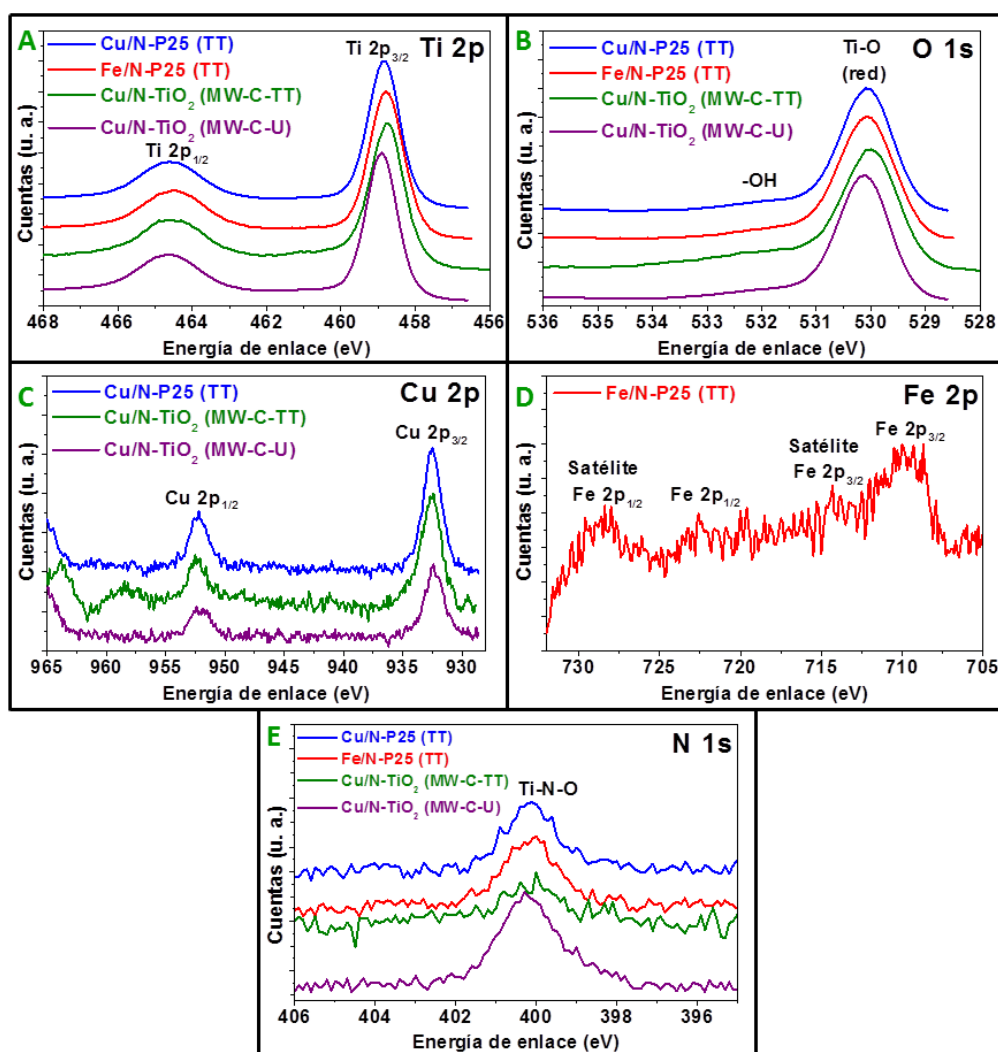


Figura 6-10 – Espectros de XPS de Cu/N-P25 (TT), Fe/N-P25 (TT), Cu/N-TiO₂ (MW-C-TT) y Cu/N-TiO₂ (MW-C-U) cargados con un 0.5% teórico de metal.

En los espectros de absorción UV-Vis (*Figura 6-11*) de todos los catalizadores impregnados con Cu se observa una notable absorción visible provocada tanto por el hombro de absorción de 400 a 500 nm, que combina los efectos del dopaje con N y del Cu en la superficie y es responsable de la actividad fotocatalítica visible, como por la banda de absorción de 600 a 800 nm, que no participa en el proceso fotocatalítico^[208,214]. Aunque estas dos contribuciones a la absorción de luz visible se distinguen fácilmente en el Cu/N-P25 (TT), en Cu/N-TiO₂ (MW-C-TT) y (MW-C-U) son más difíciles de diferenciar y estos catalizadores parecen presentar una absorción basal algo mayor. En el caso de Fe/N-P25 (TT), la combinación de Fe y N otorga al catalizador una absorción visible intensa en forma de hombro que se extiende desde 400 hasta 650 nm^[205,208,211].

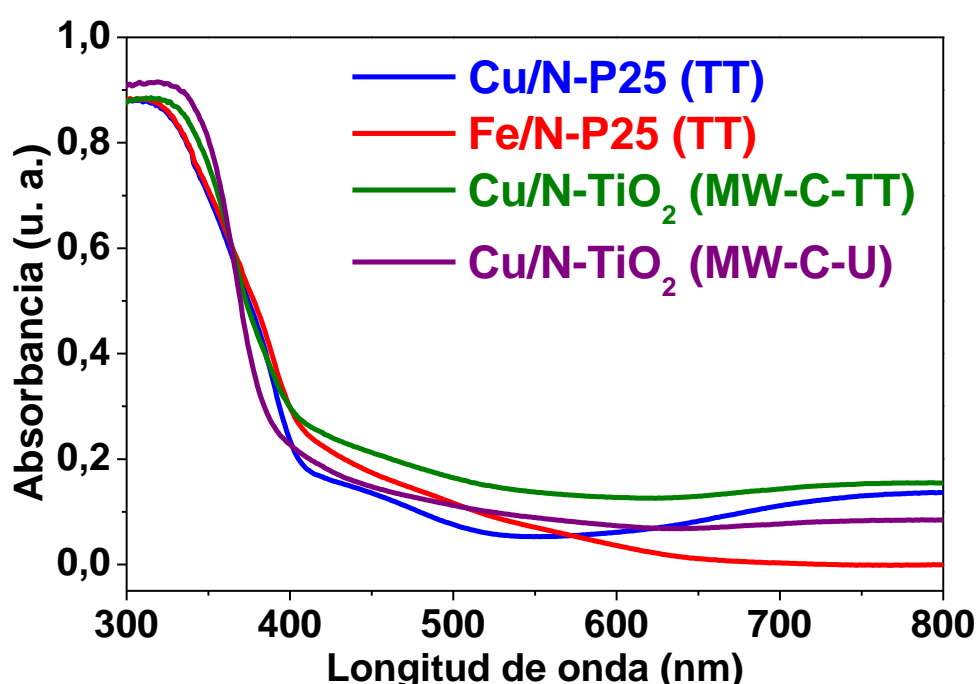


Figura 6-11 – Espectros de absorción UV-Vis de Cu/N-P25 (TT), Fe/N-P25 (TT), Cu/N-TiO₂ (MW-C-TT) y Cu/N-TiO₂ (MW-C-U) cargados con un 0.5% teórico de metal.

6.3.2.2. Ensayos fotocatalíticos de Cu/N-TiO₂ y Fe/N-TiO₂

Los distintos catalizadores preparados con cargas del 0.5% de metal fueron depositados por filtración, y las cargas y espesores obtenidos en estas deposiciones se muestran en la *Tabla 6-5*.

Tabla 6-5 – Cargas de catalizador y espesores de capa de las deposiciones de Cu/N-P25 (TT), Fe/N-P25 (TT), Cu/N-TiO₂ (MW-C-TT) y Cu/N-TiO₂ (MW-C-U) realizadas por filtración sobre membranas de PVDF.

Catalizador	Deposición	Carga (mg)	Espesor (μm)
Cu/N-P25 (TT)		11.3	4.1 ± 1.1
Fe/N-P25 (TT)	Filtración	9.7	3.0 ± 0.8
Cu/N-TiO ₂ (MW-C-TT)	(12 mg)	7.7	1.7 ± 0.7
Cu/N-TiO ₂ (MW-C-U)		11.2	2.2 ± 0.9

En la *Figura 6-12* se pueden ver imágenes de SEM de los recubrimientos obtenidos. Para Cu/N-P25 (TT) y Fe/N-P25 (TT) se observó un comportamiento similar del catalizador al observado con Cu/P25 y Fe/P25. Las nanopartículas formaron una torta de espesor relativamente homogéneo a lo largo de la membrana, pero sobre esta torta se produjeron aglomerados con tamaños de entre 5 y 15 μm . La deposición de Cu/N-TiO₂ (MW-C-U) fue muy similar a la de N-TiO₂ (MW-C-U), siendo esta bastante homogénea pero con escaso espesor. Para Cu/N-TiO₂ (MW-C-TT) se logró una deposición más homogénea que para N-TiO₂ (MW-C-TT), al reducirse la presencia de aglomerados de gran tamaño.

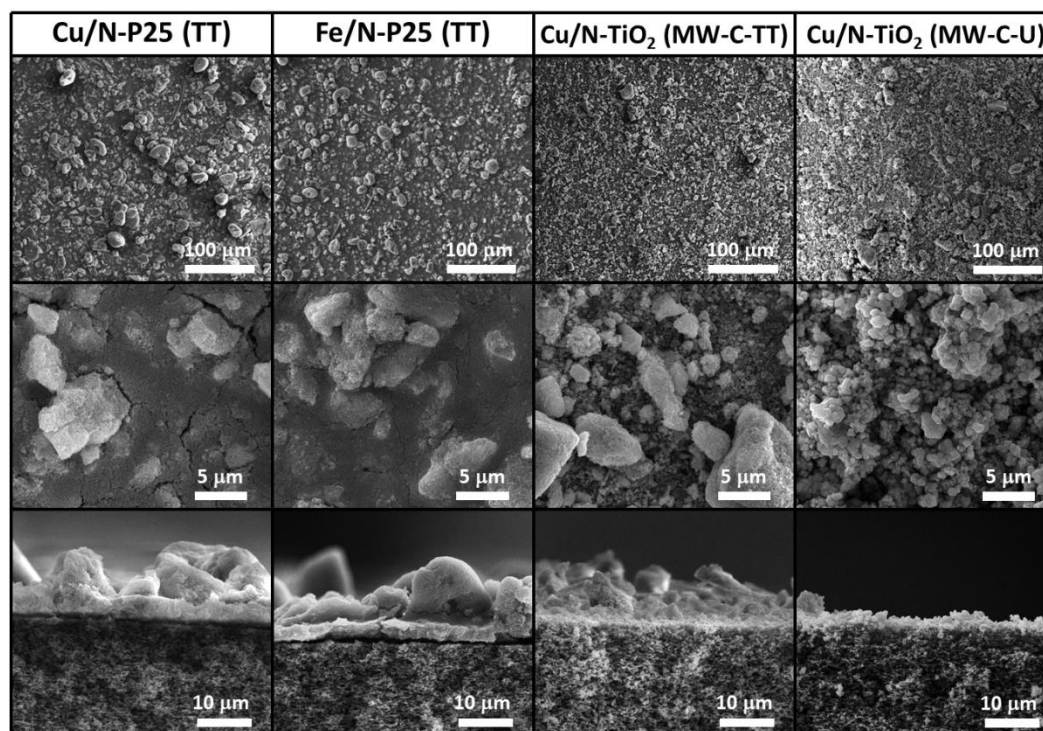


Figura 6-12 – Imágenes de SEM de los recubrimientos de Cu/N-P25 (TT), Fe/N-P25 (TT), Cu/N-TiO₂ (MW-C-TT) y Cu/N-TiO₂ (MW-C-U) depositados por filtración sobre membranas de PVDF. Se incluye vista transversal de las tortas de catalizador.

En las siguientes gráficas se muestran los ensayos fotocatalíticos realizados con estos catalizadores que combinan N y óxidos metálicos superficiales, pero para poder explicar las actividades observadas se muestran también los resultados de los ensayos de otros catalizadores previamente mostrados en los *Capítulos 3, 4 y 5*.

Los ensayos realizados en experimento discontinuo bajo luz blanca se muestran en la *Figura 6-13*. Tanto el dopaje con N como la modificación superficial con óxidos de cobre o hierro habían demostrado ser estrategias efectivas con las que obtener actividad fotocatalítica en el visible. La combinación de ambas estrategias en un mismo catalizador produjo un incremento de la actividad fotocatalítica visible, de tal forma que si N-P25 (TT) requería de 7h para la degradación total de acetaldehído, y Cu/P25 y Fe/P25 requerían ambos unas 5h de irradiación, Cu/N-P25 (TT) y Fe/N-P25 (TT) alcanzaban un 100% de conversión en menos de 2h (*Figura 6-13 A*). Para los

catalizadores basados en TiO₂ (MW-C) (Figura 6-13 B), la misma tendencia observada para N-TiO₂ (MW-C-U) y N-TiO₂ (MW-C-TT) se mantiene una vez impregnados con Cu, siendo Cu/N-TiO₂ (MW-C-U) el catalizador más activo y degradando el acetaldehído completamente en 2.5h, mientras Cu/N-TiO₂ (MW-C-TT) necesita 4.25h para ello. Estos resultados son muy positivos y reflejan la compatibilidad de estas dos estrategias. La excitación directa de electrones desde la banda de valencia hasta los niveles electrónicos de los clústeres de Cu o Fe es la principal contribución a esta actividad fotocatalítica, como se deduce de la comparación de Cu/P25 o Fe/P25 con N-P25 (TT) en la Figura 6-13 A. Esto es así porque en los N-TiO₂ hay una mayor recombinación de cargas por las vacantes de oxígeno introducidas en la red. Sin embargo, la presencia de los clústeres de óxidos metálicos en la superficie del catalizador permite retirar de la banda de conducción los electrones excitados por la luz visible desde los niveles de N. Al retirarse estos electrones de forma eficiente en el catalizador mixto, se reducen las posibilidades de recombinación respecto al catalizador dopado sólo con N y se dispone de un mayor número de huecos para producir las reacciones de foto-oxidación que en el catalizador modificado sólo con óxidos metálicos. Todos los catalizadores modificados con Cu o Fe y N mostraron temperaturas similares durante la reacción (ver Tabla 6-6) aunque en este caso las diferencias fueron más marcadas que con las modificaciones individuales. La contribución del efecto fototérmico se considera despreciable en base a la mejora observada para todos los catalizadores.

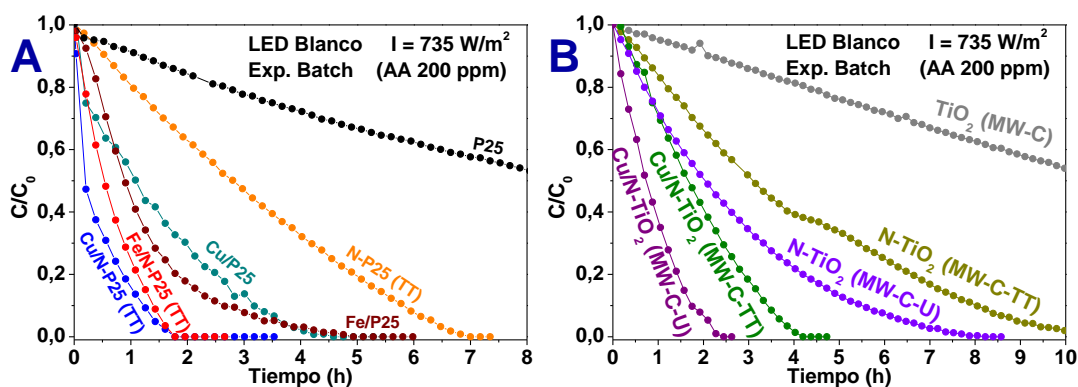


Figura 6-13 – Degradación de acetaldehído (200 ppm) en experimento discontinuo bajo luz blanca ($\lambda > 410$ nm, $I = 735 \text{ W/m}^2$) utilizando Cu/N-P25 (TT) [A], Fe/N-P25 (TT) [A], Cu/N-TiO₂ (MW-C-TT) [B] y Cu/N-TiO₂ (MW-C-U) [B], comparados con otros catalizadores estudiados previamente. RH 60%.

Tabla 6-6 – Temperaturas obtenidas de los experimentos fotocatalíticos con Cu/N-P25 (TT), Fe/N-P25 (TT), Cu/N-TiO₂ (MW-C-U) y Cu/N-TiO₂ (MW-C-TT).

Catalizador	Exp. Continuo	Exp. Discontinuo
	(Sim. Solar)	(LED Blanco)
Temperatura del catalizador (°C)		
Cu/N-P25 (TT)	41	61
Fe/N-P25 (TT)	38	66
Cu/N-TiO ₂ (MW-C-U)	46	69
Cu/N-TiO ₂ (MW-C-TT)	40	65

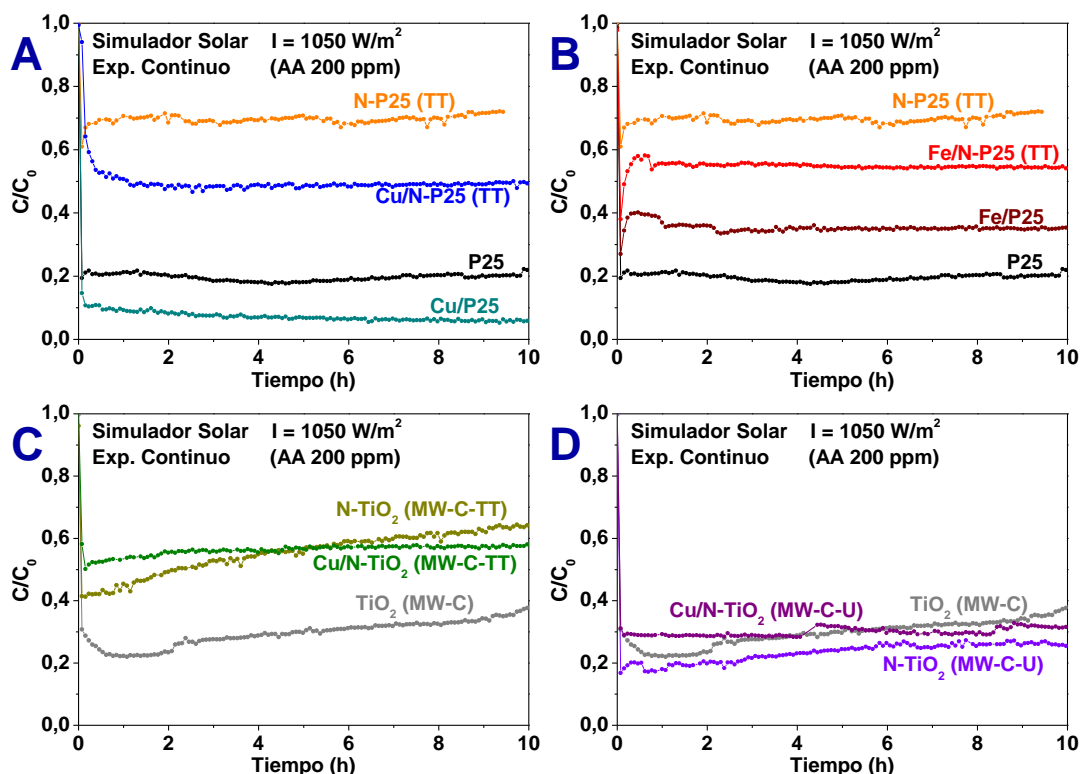


Figura 6-14 – Degradación de acetaldehído (200 ppm) en experimento continuo bajo luz solar (UV + visible, $I = 1050 \text{ W/m}^2$) utilizando Cu/N-P25 (TT) [A], Fe/N-P25 (TT) [B], Cu/N-TiO₂ (MW-C-TT) [C] y Cu/N-TiO₂ (MW-C-U) [D], comparados con otros catalizadores estudiados previamente. RH 60%. WHSV = 300 L/g·h.

Los ensayos en experimento continuo bajo luz solar se muestran en la *Figura 6-14*. La modificación de P25 con Cu (*Figura 6-14 A*) mejoraba la conversión obtenida en presencia de luz UV por la retirada eficiente de electrones de la banda de conducción minimizando la recombinación, mientras que el dopaje con N, al introducir numerosas vacantes de oxígeno, aumentaba la recombinación perjudicando la actividad fotocatalítica. El Cu/N-P25 (TT) en presencia de luz UV no llega a alcanzar los niveles de conversión observados para P25 o Cu/P25, pero la presencia de los óxidos de cobre en superficie reduce de forma clara la recombinación sufrida en el catalizador. En este tipo de catalizadores el proceso de transferencia de electrones a los metales compite con el proceso de captura intrínseco de los electrones fotoexcitados por defectos como las vacantes de oxígeno, lo cual puede suceder rápidamente al estar situados estos defectos adyacentes a los átomos de N donde se genera el electrón fotoexcitado^[215]. Sin embargo, los estudios de movilidad de cargas realizados por Katoh et al. muestran que los electrones móviles disponibles desaparecen completamente del volumen del catalizador mucho más rápido para Cu/N-TiO₂, al ser atrapados por el Cu en la superficie, que para N-TiO₂, en el cual las trampas de e⁻ son exclusivamente vacantes de oxígeno^[216]. Esta información es coherente con la mejora de la actividad de N-TiO₂ al depositar Cu sobre su superficie reportada en la literatura y observada en nuestros experimentos. En la modificación con Fe (*Figura 6-14 B*) se observa un comportamiento similar, reduciéndose la recombinación y obteniéndose conversiones de acetaldehído mayores con Fe/N-P25 (TT) que con N-P25 (TT), pese a

que Fe/P25 había mostrado en un principio menor actividad que el P25. La actividad de Cu/N-TiO₂ (MW-C-TT) es muy similar a la de N-TiO₂ (MW-C-TT), aunque aparentemente mucho más estable con el tiempo (*Figura 6-14 C*). Cu/N-TiO₂ (MW-C-U), en cambio, muestra menor actividad que N-TiO₂ (MW-C-U) en presencia de luz UV (*Figura 6-14 D*), lo que en este caso puede deberse a la pérdida de área superficial sufrida por este catalizador tras la impregnación.

La reproducibilidad en cuanto a la síntesis, deposición y actividad fotocatalítica de este tipo de catalizadores es bastante alta. En la *Figura 6-15* y en la *Figura 6-6*, mostrada previamente en la *sección 6.3.1.2*, se muestran los resultados promedio de 6 experimentos de degradación de acetaldehído realizados a 6 muestras de Cu/N-P25 (TT) [0.5%] de diferentes síntesis. Como puede observarse, la desviación estándar se mantiene en valores inferiores al 5%, indicando una excelente reproducibilidad de los catalizadores preparados.

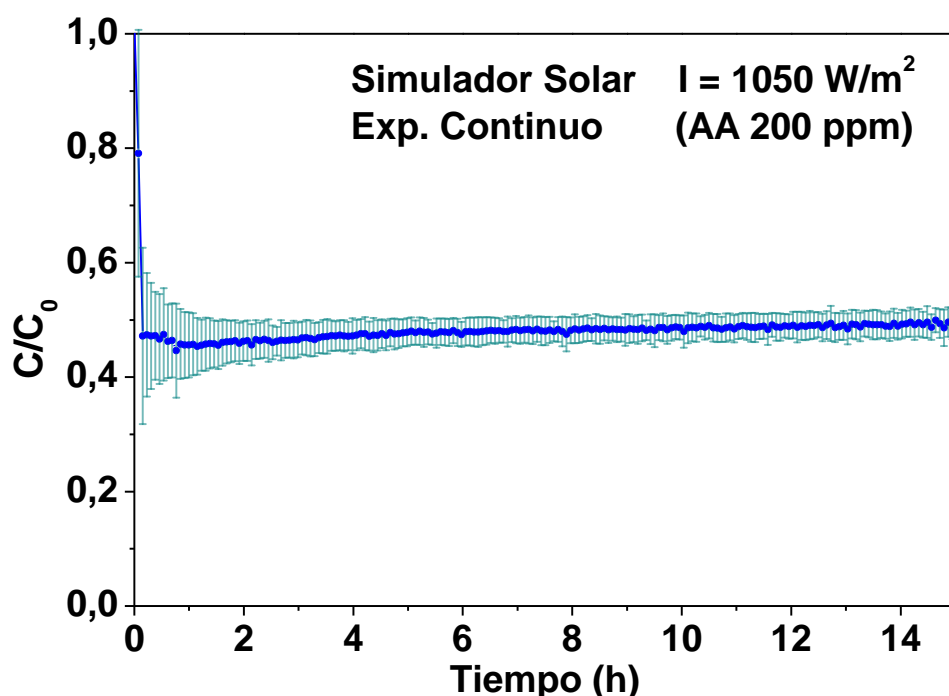


Figura 6-15 – Promedio de la degradación de acetaldehído (200 ppm) en 6 experimentos continuos bajo luz solar (UV + visible, $I = 1050 \text{ W/m}^2$) utilizando distintas muestras de Cu/N-P25 (TT). RH 60%. WHSV = 260 L/g·h.

Con nuestros catalizadores se han realizado pruebas de hasta 18h de irradiación, sin observarse ninguna desactivación del fotocatalizador, pero experimentos a tiempos considerablemente más largos serían necesarios para confirmar su estabilidad. No obstante, en la literatura se ha reportado la fotooxidación de acetaldehído durante 110 días consecutivos con Fe/N-TiO₂, observándose un descenso en la generación de CO₂ de sólo el 30%^[205]. En otro ensayo semidiscontinuo con repetidas adiciones de acetaldehído, tanto Cu/N-TiO₂ como Fe/N-TiO₂ lograban la fotooxidación completa incluso tras 100 días de experimentos^[208]. En base a esta información, la estabilidad de este tipo de catalizadores es prometedora.

Un resumen de los parámetros de reacción y resultados obtenidos por varios autores en la degradación de distintos COVs se muestra en la *Tabla 6-7* para catalizadores Cu/N y en la *Tabla 6-8* para catalizadores Fe/N, comparados con nuestros resultados. Las velocidades de foto-oxidación de acetaldehído con luz visible, así como las de otros COVs, reportadas en bibliografía con este tipo de catalizadores son considerablemente más bajas que con los catalizadores sintetizados en esta tesis, tanto en el caso de Cu como en el de Fe. Pese a que se utilizan masas de catalizador mucho más altas en alguna de las investigaciones reportadas, la baja irradiancia utilizada en las mismas es la razón de las bajas actividades fotocatalíticas. El uso de lámparas halógenas tradicionales no permite valores muy altos de intensidad de luz sobre el catalizador, lo que limita la cantidad de fotones que llegan al mismo y la velocidad de la reacción fotocatalítica. Mediante el uso de LEDs de alta potencia logramos irradiancias similares a las del sol incrementando la velocidad de degradación.

Tabla 6-7 – Comparativa de los resultados en experimento fotocatalítico discontinuo en fase gas bajo luz visible de los distintos Cu/N-TiO₂ sintetizados frente a catalizadores análogos de la literatura.

COV	Referencia	Catalizador / Preparación	C _{COV} (ppm)	RH	I (W/m ²)	V (mL)	m cat (mg)	Conversión a las 5h
Acetaldehído	Este trabajo	Cu/N-TiO ₂ (MW-C-U)	200	60%	735	523	11.2	100% *(2.5h)
		Cu/N-TiO ₂ (MW-C-TT)					7.7	100% *(4.2h)
		Cu/N-P25 (TT)					11.3	100% *(1.8h)
	Morikawa 2006 ^[214]	Trat. Térmico (NH ₃) Impregnación	500	0%	9	1000	100	57%
Ácido fórmico	Morikawa 2008 ^[205]	Trat. Térmico (NH ₃) Impregnación	300	0%	9	1000	100	28%
Ácido acético								58%
Tolueno								21%
								2%

Tabla 6-8 – Comparativa de los resultados en experimento fotocatalítico discontinuo en fase gas bajo luz visible de Fe/N-P25 frente a catalizadores análogos de la literatura.

COV	Referencia	Catalizador / Preparación	C _{COV} (ppm)	RH	I (W/m ²)	V (mL)	m cat (mg)	Conversión a las 5h
Acetaldehído	Este trabajo	Fe/N-P25 (TT)	200	60%	735	523	9.7	100% *(1.8h)
	Rawal 2013 ^[211]	Trat. Térmico (NH ₃) Impregnación	117	0.2%	-	200	8	38%
Ácido fórmico	Morikawa 2008 ^[205]	Trat. Térmico (NH ₃) Impregnación	300	0%	9	1000	100	27%
Ácido acético								48%
Tolueno								10%
2-propanol	Rawal 2013 ^[211]	Trat. Térmico (NH ₃) Impregnación	117	0.2%	-	200	8	16%

Si se comparan nuestras condiciones experimentales y actividades fotocatalíticas con el estado del arte en la oxidación fotocatalítica de COVs, los resultados obtenidos son muy favorables. No se han incluido tablas por falta de espacio y tiempo para homogeneizar los datos que presentan, pero consultando *reviews* de la literatura podemos observar cómo nuestros fotocatalizadores presentan mayores actividades que la mayoría de catalizadores basados en TiO₂ reportados, tanto bajo luz UV como bajo luz visible, en condiciones experimentales similares que, de nuevo, difieren principalmente en la intensidad de luz utilizada^[286].

6.3.3. Análisis cinético de los resultados experimentales

Con los datos mostrados previamente de experimentos fotocatalíticos discontinuos bajo luz visible se realizó un análisis de la cinética de la reacción. Para ello, los datos de concentración frente al tiempo se ajustaron a un modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood. Se utilizó la ecuación L-H más simple (ver *Ecuación 6-1*) con la constante de adsorción de acetaldehído, *K*, y la constante cinética, *k*, como únicas variables desconocidas. Los resultados de estos ajustes se muestran en la *Tabla 6-9*, y un ejemplo del ajuste en la *Figura 6-16*.

$$r = -\frac{dC}{dt} = k \frac{KC}{1 + KC}$$

Ecuación 6-1 – Ecuación cinética de Langmuir-Hinshelwood.

Tabla 6-9 – Constantes cinéticas y de adsorción de acetaldehído obtenidas del ajuste de datos al modelo L-H.

Catalizador	Exp. Discontinuo (LED Blanco)	Constante de adsorción, <i>K</i>	Constante cinética, <i>k</i>			Suma de residuos ² (SSR)
			Temperatura del catalizador (°C)	(m ³ /mol)	(mol/m ³ ·h)	
P25	50	70.2	1.56 · 10 ⁻³	7.29 · 10 ⁻⁵	1.28 · 10 ⁻⁶	14.7
N-P25 (TT)	50	1693.3	1.55 · 10 ⁻³	6.88 · 10 ⁻⁵	1.43 · 10 ⁻⁶	0.6
Cu/P25	61	1027.9	2.53 · 10 ⁻³	1.42 · 10 ⁻⁴	2.29 · 10 ⁻⁶	0.2
Cu/N-P25 (TT)	61	1019.8	4.57 · 10 ⁻³	2.11 · 10 ⁻⁴	4.60 · 10 ⁻⁶	0.1
Fe/P25	63	998.5	3.30 · 10 ⁻³	1.48 · 10 ⁻⁴	2.54 · 10 ⁻⁶	6.9
Fe/N-P25 (TT)	66	1102.3	7.23 · 10 ⁻³	2.99 · 10 ⁻⁴	6.11 · 10 ⁻⁶	0.1
TiO ₂ (MW)	50	347.9	3.13 · 10 ⁻⁴	1.70 · 10 ⁻⁵	6.19 · 10 ⁻⁸	12.8
Nd-TiO ₂ (MW)	50	1370.7	5.28 · 10 ⁻⁴	2.85 · 10 ⁻⁵	8.71 · 10 ⁻⁸	2.2
TiO ₂ (MW-C)	50	210.4	6.76 · 10 ⁻⁴	4.11 · 10 ⁻⁵	5.27 · 10 ⁻⁷	1.4
N-TiO ₂ (MW-C-U)	56	503.8	2.29 · 10 ⁻³	1.07 · 10 ⁻⁴	1.21 · 10 ⁻⁶	5.2
Cu/N-TiO ₂ (MW-C-U)	69	1004.5	5.69 · 10 ⁻³	2.66 · 10 ⁻⁴	3.45 · 10 ⁻⁶	0.1
N-TiO ₂ (MW-C-TT)	53	900.3	1.30 · 10 ⁻³	7.83 · 10 ⁻⁵	3.92 · 10 ⁻⁶	11.9
Cu/N-TiO ₂ (MW-C-TT)	65	1242.1	2.90 · 10 ⁻³	1.56 · 10 ⁻⁴	7.81 · 10 ⁻⁶	0.1

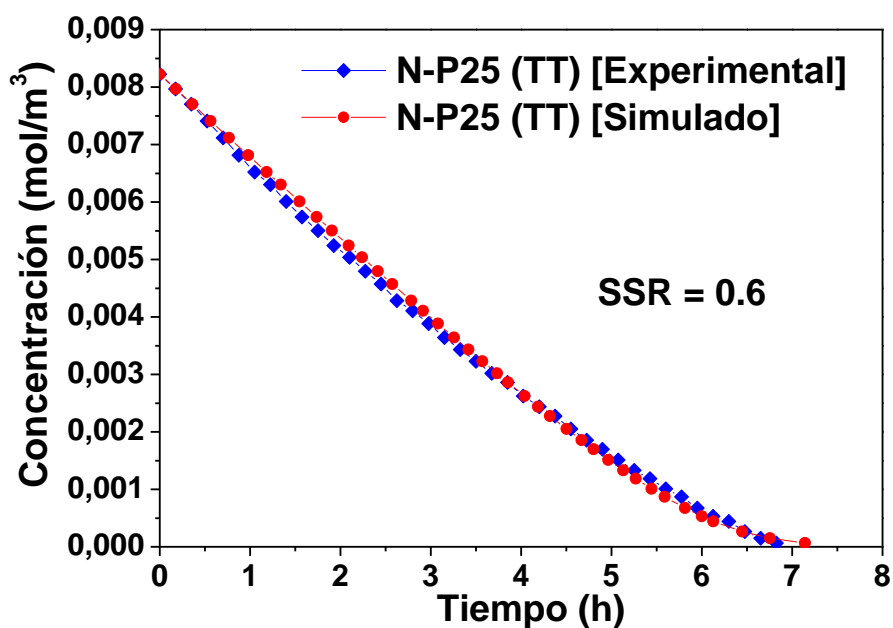


Figura 6-16 – Ejemplo del ajuste del modelo cinético L-H a los datos experimentales para N-P25 (TT).

Las constantes cinéticas obtenidas siguen el orden esperado en base a los tiempos de degradación total de acetaldéhidido observados experimentalmente. Es interesante cómo el orden de reactividad de algunos catalizadores se invierte cuando la constante cinética está normalizada frente a la masa de catalizador o frente a la superficie específica, como en los casos de N-TiO₂ (MW-C-U) y (MW-C-TT), lo que refleja que el método de síntesis de N-TiO₂ por tratamiento térmico podría ser bastante más efectivo que el dopaje in-situ si se lograra minimizar la pérdida de área superficial.

Las constantes de adsorción de acetaldéhidido también proporcionan información interesante. Si comparamos los tres catalizadores de TiO₂ sin dopar, el orden de constantes de adsorción, P25 < TiO₂ (MW-C) < TiO₂ (MW), viene dado por el área superficial del catalizador, ya que todos son TiO₂ anatasa total o mayoritariamente. Sin embargo, en el momento en que modificamos los catalizadores mediante dopaje o deposición de óxidos metálicos se observan aumentos considerables de las constantes de adsorción. La modificación con Nd no causa un aumento muy significativo de la constante cinética, pero cuadruplica la constante de adsorción de acetaldéhidido, en consonancia con la afinidad por bases de Lewis reportada para óxidos de lantánido en la superficie de catalizadores^[30,31]. El dopaje con N también provoca un incremento en las constantes de adsorción, que es mayor para el dopaje por tratamiento térmico que para el dopaje durante la síntesis. Esto parece razonable si tenemos en cuenta que el dopaje por tratamiento térmico es de carácter superficial, mientras que el dopaje en síntesis es más homogéneo. Por lo tanto, especies de N cerca de la superficie parecen tener cierta afinidad por el acetaldéhidido. La deposición de óxidos de Cu aumenta 10 veces la constante de adsorción de P25, pero sin embargo, la combinación de dopaje con N y deposición de Cu no provoca un aumento aditivo de *K*. Esto probablemente signifique que el valor máximo de *K* está limitado por el área superficial del catalizador.

Tanto nuestras constantes de adsorción como las constantes cinéticas se encuentran dentro del rango de valores reportados en la literatura para la degradación fotocatalítica de acetaldehído con TiO₂ ajustada a un modelo L-H^[51,283,287-290]. No obstante hay que indicar que los ajustes cinéticos reportados corresponden en su mayoría a experimentos realizados con luz UV, y que las irradiancias, concentraciones de acetaldehído, humedades relativas, caudales y masas de catalizador empleadas varían significativamente entre los distintos artículos. El resultado son rangos de valores muy amplios y, por ejemplo, las constantes de adsorción de acetaldehído oscilan entre 0.02 y 9800 m³/mol para TiO₂ con luz UV^[287-290], y entre 20 y 650 m³/mol para N-TiO₂ con luz visible^[51,283], mientras que las constantes cinéticas varían desde 2·10⁻⁴ a 9·10⁻² mol/m³·h para TiO₂ con luz UV^[287-290].

6.3.4. Foto-oxidación de una mezcla binaria de COVs

Para la oxidación fotocatalítica de una mezcla binaria de contaminantes, además de acetaldehído elegimos el n-hexano, que al tener una cadena más larga, carecer de grupos funcionales y ser hidrófobo tiene una velocidad de degradación bastante más limitada sobre el TiO₂. Se realizaron experimentos usando una corriente de alimentación con 200 ppm de acetaldehído, 200 ppm de hexano y una RH del 60%. En los experimentos continuos realizados con el simulador solar (*Figura 6-17*) se observa que la presencia de hexano reduce en un 20% la conversión de acetaldehído alcanzada en el Cu/N-P25 (TT) frente al COV individual, y la conversión de hexano se encuentra en valores cercanos al 10%.

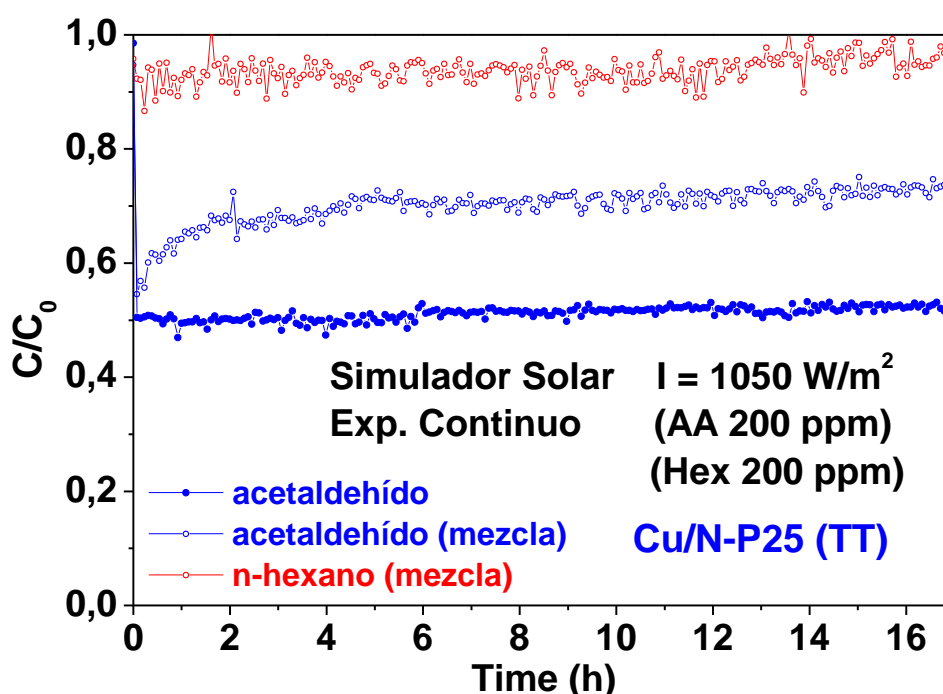


Figura 6-17 – Degradación de una mezcla de COVs (200 ppm de acetaldehído y 200 ppm de n-hexano) en experimento continuo bajo luz solar (UV + visible, $I = 1050 \text{ W/m}^2$) utilizando Cu/N-P25 (TT) [0.5%] como catalizador, frente a la degradación de un único COV (200 ppm de acetaldehído). RH 60%. WHSV = 300 L/g·h.

En los experimentos discontinuos utilizando luz blanca (Figura 6-18) se observa el mismo efecto. Mientras la degradación total del acetaldehído sobre Cu/N-P25 (TT) se lograba en apenas 2h, en la mezcla acetaldehído-hexano son necesarias 6h para alcanzar una conversión del 100% de acetaldehído. El hexano, por su parte, requiere de mucho más tiempo para lograr una degradación total, acorde a su baja velocidad de foto-oxidación. En experimentos previos no mostrados con n-hexano como único contaminante, la velocidad de degradación de este era ligeramente superior al no haber otro COV compitiendo por los sitios activos. De esto se deduce que las diferencias de afinidad y reactividad entre los dos compuestos no son suficientes para que el acetaldehído desplace completamente al hexano impidiendo su adsorción, en contraste con lo reportado para mezclas formaldehído-tolueno^[44]. En su lugar, aunque el hexano tiene una velocidad de degradación muy lenta, ambos COVs compiten por los sitios activos del catalizador resultando en una disminución de la velocidad de degradación del acetaldehído.

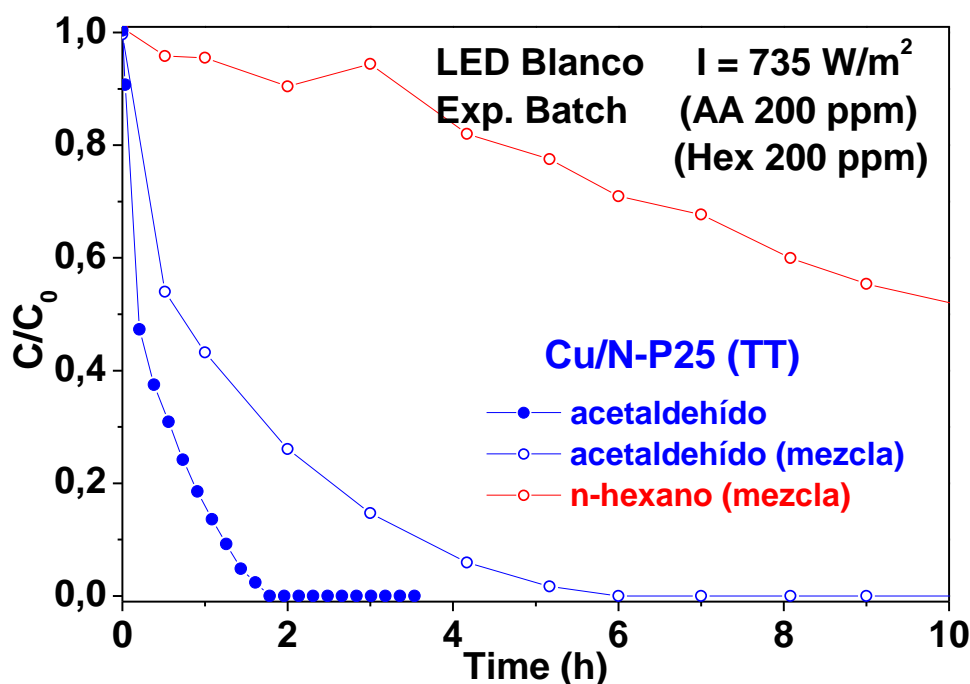


Figura 6-18 – Degradación de una mezcla de COVs (200 ppm de acetaldehído y 200 ppm de n-hexano) en experimento discontinuo bajo luz blanca ($\lambda > 410 \text{ nm}$, $I = 735 \text{ W/m}^2$) utilizando Cu/N-P25 (TT) [0.5%] como catalizador, frente a la degradación de un único COV (200 ppm de acetaldehído). RH 60%.

Tabla 6-10 – Constantes cinéticas y de adsorción de acetaldehído en ausencia y presencia de hexano.

Catalizador	Presencia de hexano	Exp. Discontinuo (LED Blanco) Temperatura del catalizador (°C)	Constante de adsorción, K (m ³ /mol)	Constante cinética, k		
				(mol/m ³ ·h)	(mol/g·h)	(mol/m ² ·h)
Cu/N-P25 (TT)	No	61	1019.8	$4.57 \cdot 10^{-3}$	$2.11 \cdot 10^{-4}$	$4.60 \cdot 10^{-6}$
Cu/N-P25 (TT)	Si	63	747.2	$2.03 \cdot 10^{-3}$	$9.39 \cdot 10^{-5}$	$2.04 \cdot 10^{-6}$

Se realizó un ajuste cinético de las curvas de degradación de acetaldehído al modelo de Langmuir-Hinshelwood obteniéndose las constantes cinéticas y de adsorción mostradas en la *Tabla 6-10*. Como puede verse, no es únicamente la constante cinética la que se ve reducida, sino también la constante de adsorción de acetaldehído, debido a que a la competencia del agua por los sitios de adsorción se añade la del hexano.

En resumen, salvo en casos muy concretos, la presencia de otros COVs que puedan ser foto-oxidados por el catalizador implicará menores velocidades de reacción para los compuestos implicados, por la competencia entre ellos por los sitios activos del catalizador^[45]. Para corrientes gaseosas con elevado número de contaminantes serán necesarios tiempos de tratamiento mayores o velocidades espaciales más lentas, si se quiere lograr una completa eliminación de todos los COVs presentes.

6.3.5. Estudio del espesor de la torta de catalizador

Para estudiar el efecto en la actividad fotocatalítica del espesor de la torta de catalizador se prepararon varias membranas con distintas masas de Cu/N-P25 (TT), cuyas cargas y espesores se muestran en la *Tabla 6-11*, y las imágenes de SEM en la *Figura 6-19*.

Tabla 6-11 – Cargas de catalizador y espesores de capa de las deposiciones de Cu/N-P25 (TT) realizadas por filtración sobre membranas de PVDF.

Catalizador	Deposición	Carga (mg)	Espesor (μm)
Cu/N-P25 (TT)	Filtración (12 mg)	11.3	4.1 ± 1.1
	Filtración (18 mg)	15.8	7.2 ± 1.4
	Filtración (24 mg)	21.1	9.6 ± 1.5

En nuestros experimentos se comparó la actividad con distintas cargas de catalizador manteniendo constante la velocidad espacial (WHSV = 300 L/g·h). Para flujos laminares como los observados en el interior de nuestra celda (valores del número de Reynolds entre 1 y 5 según el caudal empleado), las velocidades de reacción pueden ser dependientes de la transferencia de materia desde el seno del fluido al catalizador, lo que implicaría que la velocidad de degradación aumentaría con la velocidad del gas, hasta alcanzar un valor constante cuando la resistencia difusional fuera despreciable^[42,43,291]. No obstante, la velocidad del gas también tiene un efecto contrario, y es que conforme esta aumenta se reduce el tiempo de residencia de las moléculas de COV en el reactor, y es posible que este no sea suficiente como para que todas las moléculas alcancen toda la superficie del catalizador cuando trabajamos en flujo paralelo, lo que nos llevaría a una menor conversión^[42,43]. Lo que observamos en nuestros experimentos (*Figura 6-20*) es una aparente predominancia de este segundo efecto, ya que el comportamiento es el contrario al esperado cuando la reacción es controlada por la difusión externa. Conforme aumentamos la masa de catalizador y con ella la velocidad del gas, la conversión de acetaldehído desciende.

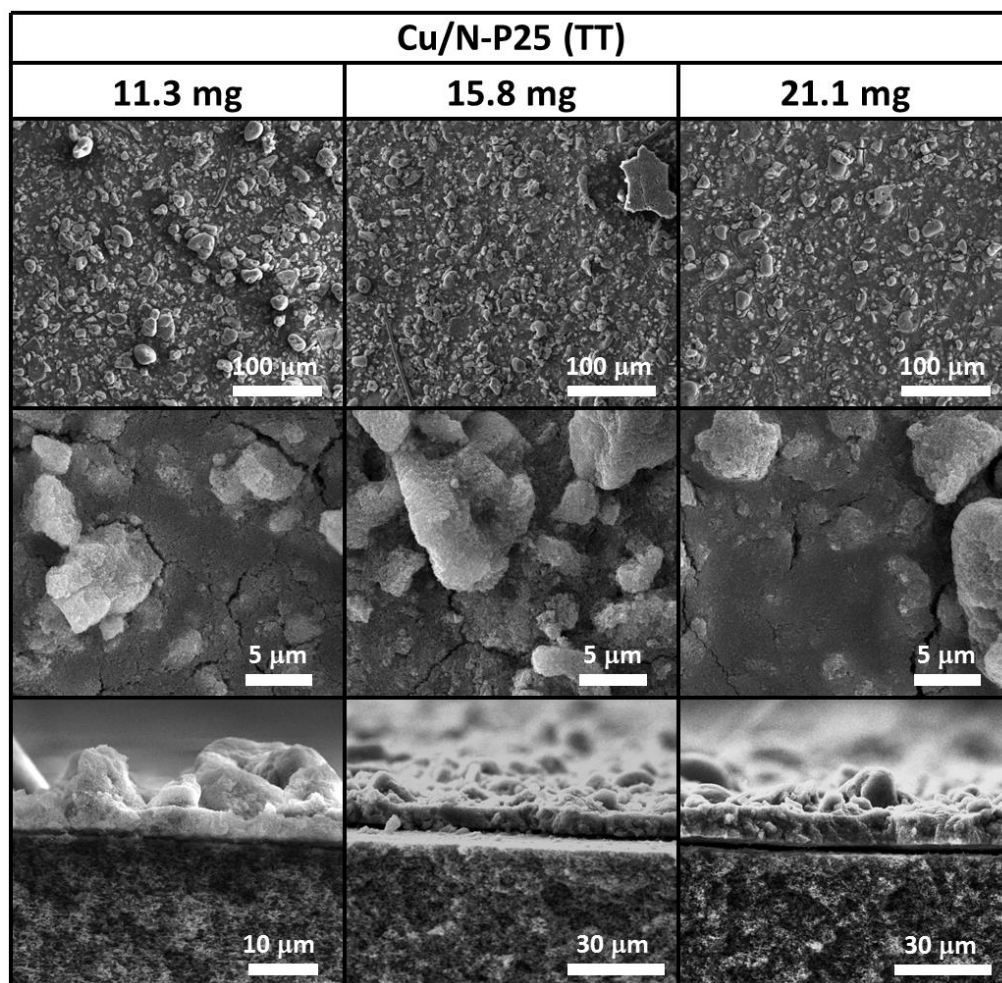


Figura 6-19 – Imágenes de SEM de los recubrimientos con distinta carga de Cu/N-P25 (TT) depositados por filtración sobre membranas de PVDF. Se incluye vista transversal de las tortas de catalizador.

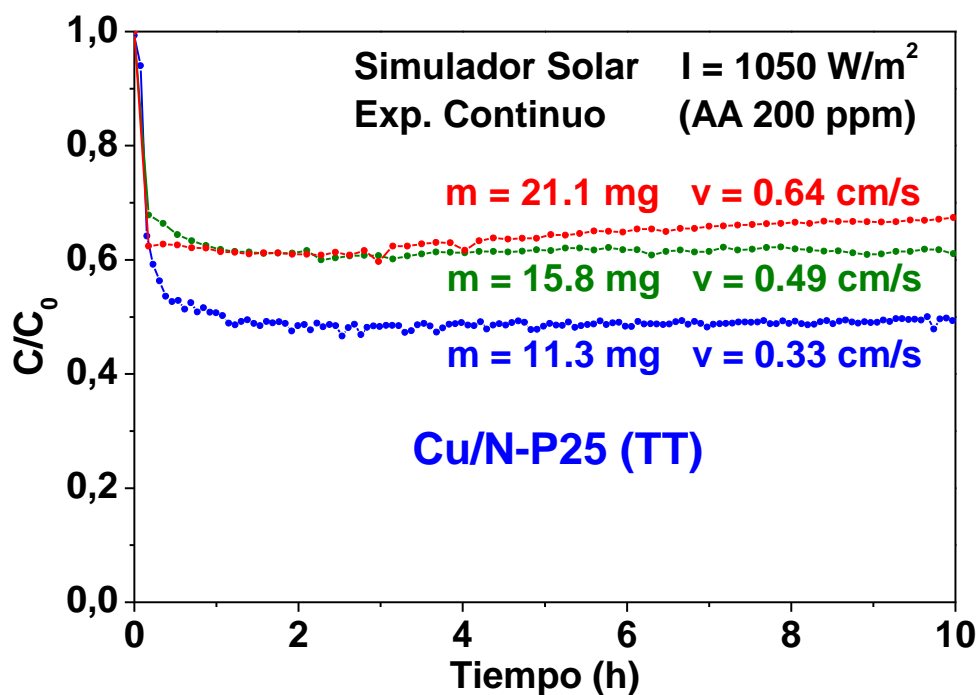


Figura 6-20 – Degradación de acetaldehído (200 ppm) en experimento continuo bajo luz solar (UV + visible, $I = 1050 \text{ W/m}^2$) utilizando distintas masas de Cu/N-P25 (TT). RH 60%. WHSV = 300 L/g·h.

Sin embargo, en las simulaciones del flujo de gas en el sistema del *Capítulo 2 sección 2.2.1*, al aumentar la velocidad del gas trabajando en flujo paralelo se observó un cierto “bypass” del catalizador en la región de entrada. Para comprobar si el contacto gas-sólido era bueno o dicho “bypass” podía ser responsable de la disminución de la conversión se realizaron dos experimentos continuos adicionales a la mayor velocidad del gas, alternando los modos de operación en flujo a través y flujo paralelo. Dichos experimentos se muestran en la *Figura 6-21* y, como puede observarse, el modo de flujo no tuvo aparentemente ningún efecto en la actividad fotocatalítica, por lo que el COV tiene buen contacto con el catalizador en ambos modos, pese a los distintos comportamientos del flujo de gas observados en las simulaciones.

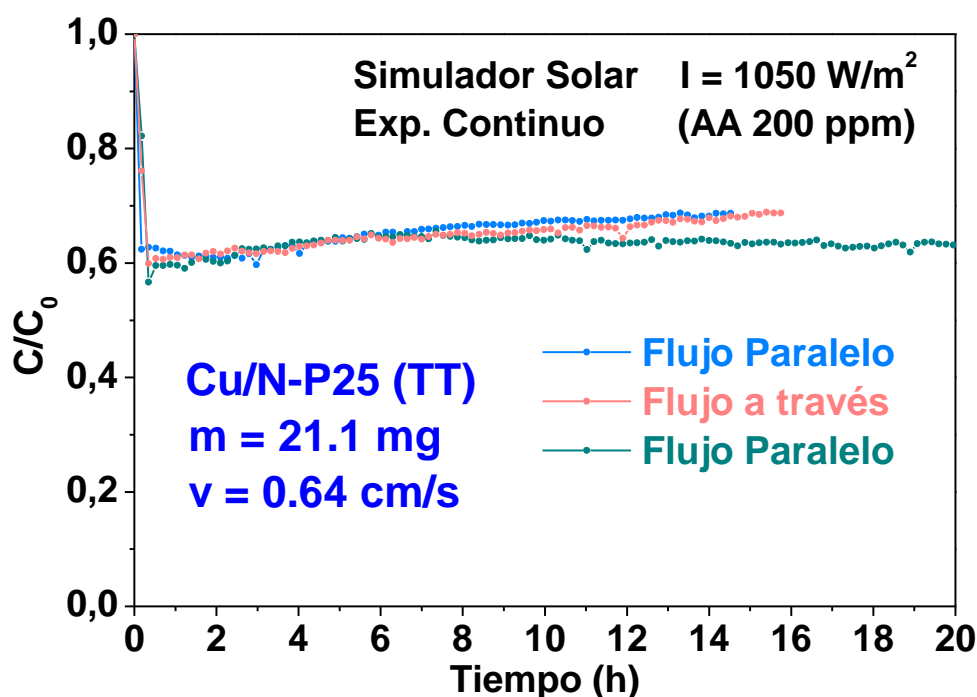


Figura 6-21 – Degradación de acetaldehído (200 ppm) en experimento continuo bajo luz solar (UV + visible, $I = 1050 \text{ W/m}^2$) utilizando Cu/N-P25 (TT) con distintos modos de flujo. WHSV = 300 L/g·h.

En base a estas observaciones, podemos afirmar que nuestro sistema no se ve afectado por problemas de difusión externa, de tal forma que al aumentar la velocidad del gas no se produce ninguna mejora en la actividad por una mejor transferencia de materia, sino que al reducirse el tiempo de residencia del COV en el reactor, la conversión desciende. Sin embargo, creemos que esta no es la única causa del descenso en la conversión.

Aunque, para una velocidad del gas constante, aumentar la carga de catalizador mejore la degradación de COVs, por disponer de más superficie donde adsorberse y reducirse los problemas de competitividad con otras sustancias por los sitios activos^[42,43], sobrepasada una cierta masa el espesor de capa de la deposición será tal que la luz incidente no podrá iluminar todo el catalizador^[42]. Cuando esto suceda, una mayor carga de fotocatalizador no producirá mejoras en la conversión del COV, sino

que puede perjudicarla, debido a una peor penetración lumínica y un mayor efecto de dispersión de la luz^[42]. Esta sería la segunda causa del descenso en la actividad, y de ella extraemos que debe existir un espesor óptimo para la capa de catalizador^[42]. Para averiguarlo serían necesarios experimentos adicionales realizados a una velocidad de gas constante, o recurrir a modelos teóricos.

En la literatura podemos encontrar diversos modelos teóricos que buscan estudiar la cinética de la reacción en función del espesor óptimo de catalizador para unas condiciones establecidas^[292-295]. Sin embargo, estos modelos presentan limitaciones, pues están diseñados para fotocatalisis en fase acuosa con iluminación UV y asumen reacciones de primer o pseudo-primer orden, en lugar de cinéticas de Langmuir-Hinshelwood. Para nuestros cálculos utilizamos el modelo de Padoin et al.^[293] (ver *Ecuación 6-2*), que era el más completo. En este modelo el espesor óptimo depende de la difusividad efectiva del compuesto orgánico (D_{eff}), de la constante cinética aparente ($k_{r,app} = k \cdot K$), del coeficiente de absorción del catalizador (κ_λ) y de la irradiancia de la luz incidente ($I_{\lambda,0}$)^[293].

$$\delta_{opt}(\mu m) = (13.9 \cdot \kappa_\lambda^{-0.2615} - 10.84) \cdot (-0.02651 \cdot \kappa_\lambda^2 + 0.08238 \cdot \kappa_\lambda + 0.9147)^{\sqrt{I_{\lambda,0}}} \cdot (-0.08895 \cdot k_{r,app}^{0.4255} + 1.047)^{\sqrt{I_{\lambda,0}}} \cdot (1.673 \cdot D_{eff}^{0.02192})^{\sqrt{I_{\lambda,0}}}$$

Ecuación 6-2 – Modelo para la predicción del espesor óptimo de catalizador de Padoin et al.^[293].

Los autores afirmaban la extrapolabilidad del modelo a reacciones en fase gas^[293], y al aplicarlo a nuestros datos cinéticos, obtuvimos los siguientes valores de espesor óptimo para Cu/N-P25: con una irradiación UV ($\lambda = 365$ nm) de 80 W/m² el espesor óptimo sería de 17 μ m; con una irradiación visible ($\lambda = 460$ nm) de 80 W/m² sería de 35 μ m, mientras que con una irradiación de 250 W/m² sería de 49 μ m. Estos valores de espesor óptimo teórico son bastante mayores que los espesores experimentales obtenidos en nuestras membranas, que en los ensayos fotocatalíticos de esta sección son de entre 4 y 10 μ m. Sin embargo, para estos espesores en aumento ya hemos observado un descenso de la actividad lo que nos lleva a pensar que el modelo teórico necesita ser reajustado y afinado para su aplicación en el cálculo de espesores óptimos para reacciones en fase gas. Por otra parte, los datos reportados en la literatura indican que la carga de catalizador óptima para obtener la máxima conversión se encuentra en valores de entre 5 y 20 g/m², en función del COV a degradar y de otros parámetros de operación^[43]. Estos valores son más próximos a nuestros datos, pues en las membranas con distinta masa de catalizador preparadas para este estudio las cargas de catalizador eran de 7.71, 10.88 y 14.53 g/m². Basándonos en los resultados experimentales, nuestra carga óptima de catalizador para la degradación de acetaldehído podría encontrarse en la parte baja de dicho rango, entre 5 y 8 g/m², con un espesor de capa de entre 3 y 4 μ m.

6.3.6. Estudio de los intermedios o subproductos de reacción

La foto-oxidación de COVs ocurre a través de intermedios de reacción y, en el caso de la oxidación fotocatalítica usando luz visible, la mineralización completa de los contaminantes no suele conseguirse, salvo que se utilicen tiempos de residencia muy largos^[296]. Por ello, es importante conocer los mecanismos de degradación de los COVs y qué compuestos intermedios se forman durante el proceso, ya que en según qué condiciones podrían formarse productos de oxidación parcial menos reactivos y más tóxicos que el contaminante de partida^[297]. Esto tiene especial importancia en el caso del N-TiO₂, porque los huecos generados en los niveles de N por la excitación visible poseen menor poder oxidativo que los huecos generados en la banda de valencia por la excitación UV^[216]. Algunos autores han mostrado que estos huecos no son capaces de producir la fotodegradación de ciertos compuestos en fase líquida^[280] como el ácido fórmico^[298], una sustancia muy importante pues la mayor parte de contaminantes orgánicos acaban formando este compuesto durante la fotodegradación antes de ser completamente foto-oxidados a CO₂ y H₂O^[205,273]. Aunque la oxidación de estos compuestos sí se produce en corrientes gaseosas, esta puede suponer una etapa limitante para el proceso de global de fotodegradación^[205,214,273]. Así, por ejemplo, la fotodegradación de 2-propanol a CO₂ en N-TiO₂, Cu/TiO₂ o Fe/TiO₂ iluminados con luz visible tiene lugar con la formación intermedia de acetona^[204,206,207,209,211], un compuesto bastante más estable y que puede persistir mucho más tiempo en presencia de los fotocatalizadores, por lo que, según la eficiencia de los mismos y las condiciones de reacción empleadas, la descomposición puede detenerse en esa etapa. Otros subproductos de reacción, en cambio, son más propensos a la degradación que el COV inicial por ser menos estables, o bien quedan fuertemente adsorbidos en el catalizador, y por lo tanto se encuentran en cantidades muy limitadas durante el proceso de reacción fotocatalítica, haciendo difícil su detección e identificación^[48].

6.3.6.1. Mecanismo de foto-oxidación de acetaldehído

Según lo reportado en diversas fuentes, la foto-oxidación de acetaldehído tiene lugar a través de varios intermedios como ácido acético^[205,214,296,299-302], metanol^[303], formaldehído^[205,296,299-302] y ácido fórmico^[205,296,299-302], antes de producirse el CO₂ como producto final. La acumulación de especies intermedias en el catalizador y la lenta evolución de CO₂ observadas por algunos autores sugieren que alguno de estos intermedios supone una etapa limitante en la foto-oxidación con N-TiO₂^[205].

Parece haber dos caminos paralelos de degradación del acetaldehído (ver *Figura 6-22*), sólo uno de los cuales tiene el ácido acético como intermedio^[300,303]. En la primera de estas rutas, un radical hidroxilo puede sustraer el H del aldehído, y el radical de acetaldehído formado da lugar a ácido acético. Entonces, mediante ataques radicalarios, el C en posición α se oxida directamente a CO₂ sin formar intermediarios mientras el C en posición β llega a CO₂ a través de sucesivas oxidaciones con la formación de metanol, formaldehído y ácido fórmico^[303]. El acetaldehído también

puede reaccionar de otra manera, dando lugar a la segunda ruta en la que se forman formaldehído a partir del C α y metanol a partir del C β mediante un ataque de un radical hidroxilo al enlace C-C^[301]. Estos compuestos, siguen oxidándose hasta formar CO₂ y H₂O.

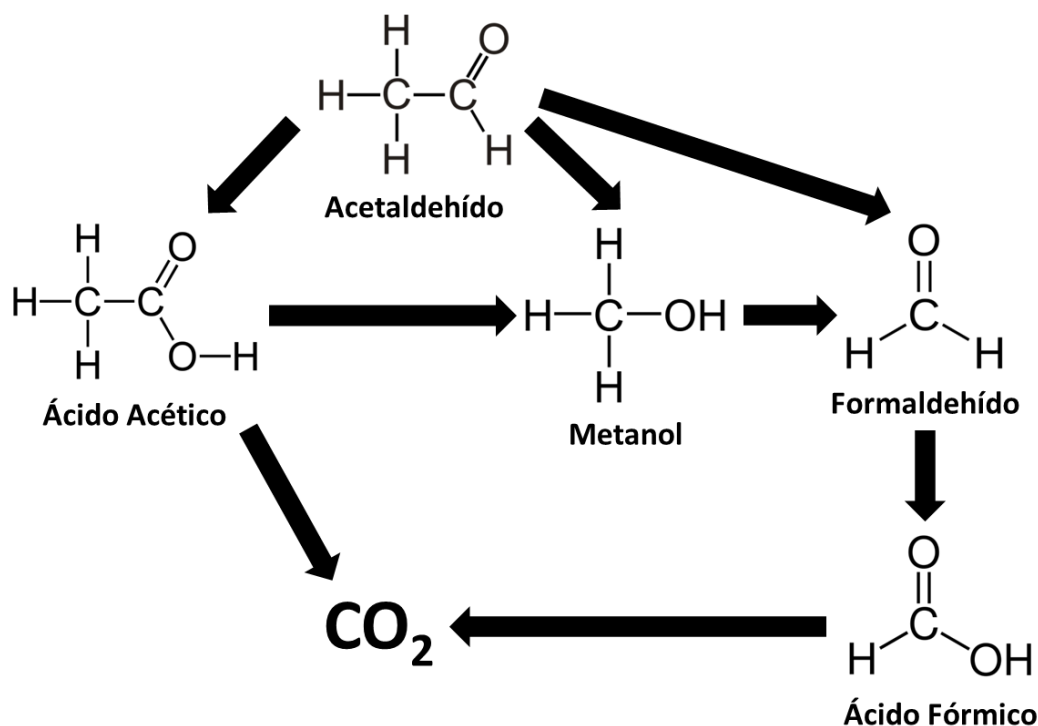


Figura 6-22 – Mecanismo propuesto para la foto-oxidación de acetaldehído, basado en la información recopilada de las referencias ^[299,300,303].

También se ha reportado la existencia de dos sitios activos distintos para la degradación de estos compuestos, unos más activos que otros^[46,303]. En aproximadamente un 30% de los sitios activos, en los que pueden formarse puentes de H con los grupos hidroxilo de la superficie, todos los compuestos de interés en este mecanismo pueden adsorberse molecularmente, mientras en el 70% restante, sitios con oxígenos puente donde puede producirse la disociación, sólo los ácidos pueden adsorberse formando formiato y acetato^[46,301-303]. El H₂O presente en el sistema desplaza las especies adsorbidas débilmente en los sitios activos de adsorción molecular favoreciendo la disociación a formiato y acetato al ser los ácidos capturados en los sitios con oxígenos puente^[46,303]. El agua también compite por los sitios de adsorción disociativa pero con menor eficacia^[46,303].

Ciertos estudios sugieren que los ácidos acético y fórmico se consumen rápidamente y no se acumulan, por lo que no inhiben la reacción de acetaldehído o de los otros intermedios y de ahí la dificultad de su detección^[46,299]. Sin embargo, otros estudios de estado estacionario indican que los ácidos acético y fórmico se acumulan en la superficie y reaccionan lentamente^[205,290,303]. Se ha comprobado que ácido acético y ácido fórmico quedan fuertemente unidos a la superficie y no se desorben

durante la oxidación fotocatalítica, lo que justificaría que sean difíciles de detectar incluso aunque reaccionen lentamente^[300].

Morikawa et al. analizaron las velocidades de generación de CO₂ para TiO₂ con distintas modificaciones en la foto-oxidación con luz visible de acetaldehído y de dos de los subproductos de su degradación, el ácido acético y el ácido fórmico^[205] (ver *Tabla 6-12*). El dopaje de TiO₂ con N provocó un aumento en la degradación de los 3 compuestos, como era de esperar por la absorción visible, aunque el aumento fue mucho más significativo para el acetaldehído que para los ácidos, indicando que la degradación de estos últimos sería la etapa limitante en N-TiO₂. La modificación superficial del N-TiO₂ con Fe o Cu causó mayores aumentos de la velocidad de degradación, en mayor medida para los ácidos haciendo que los 3 compuestos tuvieran velocidades de descomposición similares, probablemente debido a fenómenos de adsorción sobre los clústeres de óxidos metálicos que permitieran una mayor movilidad a los ácidos. Mientras que la degradación de acetaldehído tiene lugar a velocidades similares tanto para Fe/N-TiO₂ como para Cu/N-TiO₂, el catalizador dopado con Cu descompone con mayor velocidad los ácidos subproducto de dicha degradación, en especial el ácido acético, cuya degradación parece ser la etapa limitante en el caso del Fe/N-TiO₂^[205].

Tabla 6-12 – Velocidades de generación de CO₂ a partir de diferentes COVs, en distintos catalizadores basados en TiO₂ irradiados con luz visible. Datos extraídos de Morikawa et al.^[205].

COV	Generación de CO ₂ (ppm/h)			
	TiO ₂	N-TiO ₂	Fe/N-TiO ₂	Cu/N-TiO ₂
Acetaldehído	3.6	20.1	32.7	33.1
Ácido Fórmico	0.5	5.5	28.5	34.6
Ácido Acético	2.7	6.0	12.4	25.0

Las velocidades de foto-oxidación del acetaldehído son mayores que las de los ácidos pese a poder adsorberse en sólo una pequeña parte de los sitios activos. Los ácidos acético y fórmico, que pueden adsorberse disociativamente en un mayor número de sitios activos, reaccionan lentamente. De esta información podemos deducir que los sitios donde se produce la adsorción molecular mediante puentes de hidrógeno son los más activos del catalizador, mientras que los sitios de adsorción disociativa son menos activos y retienen las especies ácidas mediante uniones fuertes.

Así mismo, añadir Fe o Cu al catalizador, especialmente Cu, mejora mucho la velocidad de degradación global, como ya habíamos comprobado experimentalmente, al acelerar la degradación de los ácidos fórmico y acético que son la principal etapa limitante del proceso.

6.3.6.2. Análisis cualitativo de los intermedios mediante GC-MS

En los análisis realizados en el GC-MS con las alícuotas de un experimento discontinuo con Cu/N-P25 (TT) [0.5%] se separaron tres compuestos en la columna

cromatográfica, que aparecieron a tiempos de retención de 0.96, 1.30 y 1.54 min, identificados como formaldehído, metanol y acetaldehído, respectivamente. El orden de elución viene dado por los pesos moleculares, al tratarse de una columna apolar con la que los tres compuestos presentan interacciones similares. Otros intermedios de reacción reportados, como el ácido acético y el ácido fórmico, no fueron detectados, seguramente debido a la fuerte adsorción sobre el catalizador reportada en la literatura^[300].

Mediante las áreas normalizadas de las señales m/z características de los tres compuestos identificados, se pudo comparar su evolución con el tiempo con la evolución de la concentración de acetaldehído medida en el micro-GC (ver *Figura 6-23*). Como se puede observar, la evolución del área de acetaldehído medida en el GC-MS coincide razonablemente bien con la curva de foto-degradación.

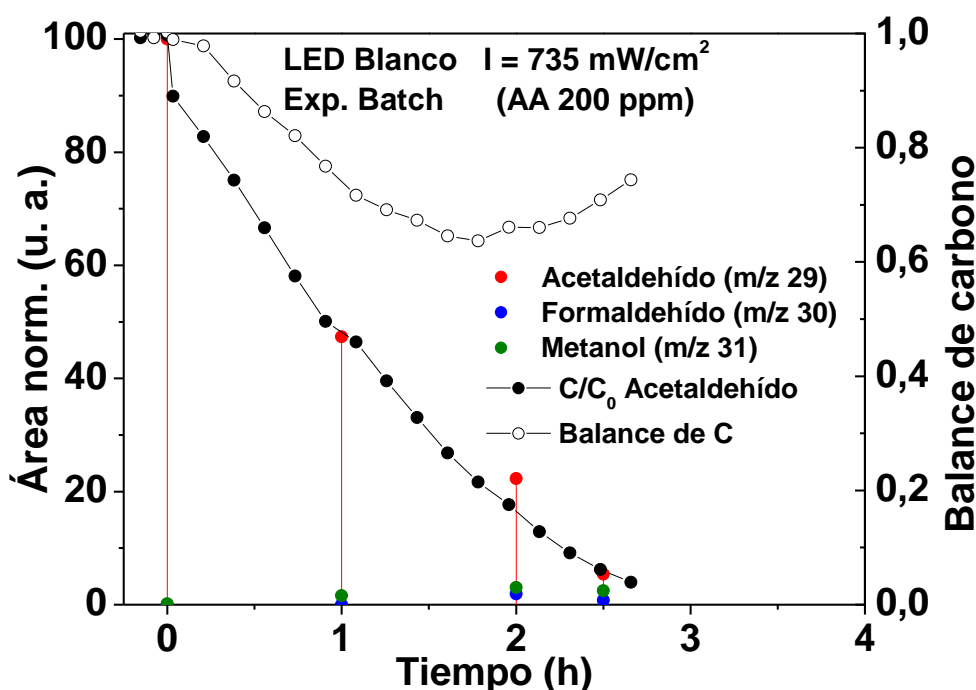


Figura 6-23 – Evolución de los COVs detectados en el GC-MS frente al tiempo, comparada con la evolución de la concentración de acetaldehído y del balance de carbono medidos en el micro-GC.

Los subproductos de reacción, metanol y formaldehído, se detectan en concentraciones muy bajas, y parecen empezar a acumularse tras la primera hora de reacción, llegando a un máximo a las 2h y consumiéndose después. Este comportamiento podría deberse al bloqueo de sitios activos del catalizador por los ácidos acético y fórmico, menos reactivos, que se van acumulando conforme el acetaldehído se degrada. Cuando la concentración de acetaldehído baja y hay menor competición por los sitios activos, se empiezan a consumir a mayor velocidad las especies acumuladas. Atendiendo al balance de carbono en el micro-GC, donde sólo podemos detectar acetaldehído y CO₂, este se desvía de la unidad conforme pasa el tiempo ya que se consume el acetaldehído pero no se produce la cantidad de CO₂ correspondiente, por la acumulación de especies intermedias sin reaccionar.

Aproximadamente a las 2h de reacción el balance de carbono llega a un valor mínimo, coincidiendo con el tiempo al que se detecta la mayor concentración de los intermedios. Pasadas las 2h, el consumo de metanol y formaldehído acumulados observado en el GC-MS también se ve reflejado en el balance de carbono, que retorna lentamente hacia valores cercanos a la unidad.

Los intermedios de reacción identificados y la evolución de sus concentraciones con el tiempo son consistentes con el mecanismo de foto-degradación propuesto previamente. En base a lo observado también podemos concluir que aunque en nuestros catalizadores más activos, con Cu y N, la degradación total del acetaldehído se consigue en unas 2 o 3h, la mineralización total a CO₂ requiere de un tiempo mayor, al tener que producirse la foto-oxidación de los otros COVs producidos en el proceso.

6.4. Conclusiones

Las conclusiones que podemos extraer de la información contenida en este capítulo son las siguientes:

- La **combinación de las estrategias de dopaje con N y modificación superficial** con óxidos metálicos de Cu o Fe en un mismo catalizador **permite reducir en más de un 50% los tiempos necesarios para la eliminación total de acetaldehído** con luz visible frente a las estrategias aplicadas individualmente. La actividad fotocatalítica se ve mejorada al incrementarse la absorción visible con ambas modificaciones y mejorarse la separación de los portadores de carga gracias a los óxidos metálicos.
- De entre los fotocatalizadores sintetizados combinando ambas estrategias, **Cu/N-P25 (TT) es el más activo bajo luz blanca**. Sin embargo, **Cu/N-TiO₂ (MW-C-U)** posee una **actividad visible muy similar** y una **mayor actividad en presencia de luz UV**, al tener menos vacantes de oxígeno en la red.
- **Tanto Cu como Fe proporcionan al N-TiO₂ una mejora de la actividad fotocatalítica similar**, pero Cu/N-P25 (TT) tiene una actividad ligeramente mayor que Fe/N-P25 (TT), al ser los clústeres de hierro menos reactivos.
- La **cantidad óptima de Cu** en el catalizador para obtener la máxima actividad fotocatalítica parece estar **entre el 0.25% y el 0.5% en peso**.
- El **análisis cinético** de nuestros resultados experimentales nos revela que **las modificaciones realizadas** al TiO₂, **además de mejorar la reactividad** retirando electrones o permitiendo captar mayor cantidad de luz, también **afectan a la afinidad del catalizador por el COV**, pues observamos aumentos considerables en las constantes de adsorción, no sólo en las constantes cinéticas.
- De los ensayos con distintas cargas de catalizador y distinto modo de flujo podemos deducir que **nuestro sistema no está limitado por la difusión externa**

del COV. Sin embargo, para velocidades altas del gas **la conversión desciende a causa del menor tiempo de residencia.** Además, **para grandes espesores de capa la luz incidente no penetra adecuadamente** en el catalizador limitando también la conversión obtenida.

- La **oxidación fotocatalítica de acetaldehído tiene lugar a través de diversos intermedios** como ácido acético, metanol, formaldehído y ácido fórmico. Los ácidos no han podido ser detectados y se hipotetiza que es por encontrarse fuertemente adsorbidos en el catalizador. Los intermedios generados **se acumulan** durante la degradación de acetaldehído, causando desviaciones en los balances de carbono, y el tiempo necesario para la mineralización total es superior al tiempo de eliminación de acetaldehído.

CAPÍTULO 7: Conclusiones y trabajo futuro

7.1. Conclusiones generales

El principal objetivo de esta tesis ha sido el **desarrollo de fotocatalizadores con elevada actividad bajo luz visible**, para su uso en la oxidación fotocatalítica de COVs como alternativa a otros métodos más costosos de limpieza del aire. Los resultados obtenidos durante esta tesis y la interpretación de los mismos nos han llevado a las siguientes conclusiones:

- Para el uso **a escala de laboratorio**, con membranas porosas como las utilizadas en este trabajo, encontramos que el **método más rápido y reproducible** de obtener una buena cobertura de catalizador era la **filtración a vacío**. Sin embargo, este método no es realista ni por escalado, ni por las superficies no porosas en las que probablemente se aplicarán los catalizadores. **A escala industrial**, un método como el **recubrimiento por spray** será más fácil de aplicar a grandes superficies.
- En base a la actividad mostrada por los distintos fotocatalizadores llegamos a la conclusión de que la calidad de la deposición tiene una influencia mínima en la actividad fotocatalítica, comparada con la influencia de las propiedades químicas o la estructura electrónica del catalizador.
- El TiO_2 P25 es un catalizador comercial muy activo, con muy buenas propiedades fotocatalíticas, pero su preparación requiere de muy altas temperaturas que limitan su área superficial y suponen elevado coste. En este trabajo hemos sintetizado TiO_2 mediante un **método solvotermal asistido por microondas, TiO_2 (MW-C)**, que posee una **actividad fotocatalítica muy similar a la de P25**, pero con un procedimiento de síntesis de menor coste energético. Un escalado de este tipo de síntesis podría ser de interés para la industria.
- El SrTiO_3 , aunque es un material muy prometedor para otras aplicaciones de la fotocatalisis, **no es un buen material para la oxidación fotocatalítica de compuestos orgánicos**, por su escaso poder oxidativo. La modificación del mismo con multitud de posibles dopantes no cambia este hecho, ya que su limitación está en la posición de sus límites de banda.
- De entre las estrategias de modificación del TiO_2 con metales, la más efectiva ha resultado ser la **deposición de óxidos metálicos**, tanto de Cu como de Fe, que actúan **como co-catalizadores**, capturando electrones y extendiendo la absorción visible al mismo tiempo, sin introducir defectos en la red cristalina del catalizador.

- El **dopaje con nitrógeno** es un método fiable de extender la absorción del TiO_2 al visible, y puede lograrse de diversas formas. Con el **dopaje in-situ** durante la síntesis del material se logra un **mayor control sobre la cantidad de dopante** introducido y un bajo número de vacantes de oxígeno, sin embargo, la **fuentes de N** utilizada afecta a las propiedades del catalizador dopado, y por tanto a la actividad fotocatalítica. Nuestros experimentos mostraron que la **urea** es el precursor que produce el catalizador más activo. El dopaje también puede lograrse sobre NPs pre-formadas mediante un **tratamiento térmico en atmósfera de NH_3** . Este procedimiento produce una **gran cantidad de vacantes de oxígeno**, que pueden minimizarse mediante un tratamiento térmico en aire. Con cualquiera de los dos métodos se obtienen fotocatalizadores activos en el visible, cuya actividad en presencia de luz UV se verá más o menos resentida en función de la cantidad de vacantes de oxígeno. La **actividad visible** se consigue **independientemente** de que las **especies de N** se hayan introducido de forma intersticial o como sustituyentes de O.
- La **combinación de dopaje con N** (independientemente del método de dopaje) **y la deposición de óxidos de Cu o Fe** produce un **efecto sinérgico** entre las ventajas de ambas estrategias, ya que los óxidos metálicos capturan los electrones fotogenerados antes de que puedan ser atrapados en las vacantes de oxígeno reduciendo la recombinación, y tanto N como los óxidos aportan absorción visible al fotocatalizador. El resultado son **fotocatalizadores con una actividad muy elevada** tanto en el visible como en presencia de luz UV.
- El uso de **LEDs de alta potencia** nos ha permitido obtener **irradiancias mucho más altas** (735 W/m^2) que las que se utilizan normalmente en la literatura ($0.1\text{-}10 \text{ W/m}^2$), resultando en **velocidades de degradación** de COVs considerablemente **superiores** a las reportadas con catalizadores análogos a los nuestros. Pese a la mayor intensidad de luz, hemos encontrado los mismos intermedios de reacción, señal de que el mecanismo de degradación no se ve alterado. Esto es interesante para la **aplicación de fotocatalizadores en reactores para el tratamiento de corrientes contaminadas** y en **dispositivos de limpieza del aire**, que gracias al uso de LEDs podrán ser más compactos y al mismo tiempo aumentar su efectividad al utilizar intensidades de luz mayores. Además, con catalizadores activos en el visible se puede evitar el uso de lámparas o LEDs UV, más caros y con riesgos para el usuario en el caso de dispositivos de limpieza del aire.

7.2. Trabajo futuro

En base a las conclusiones extraídas, ideas pendientes y temas de interés en la literatura, exponemos los siguientes puntos de trabajo para el futuro:

- En busca de una **mayor sinergia** en las modificaciones aplicadas a los fotocatalizadores, creemos que sería de interés explorar en mayor profundidad el co-dopaje del catalizador, logrando un equilibrio de cargas entre los dopantes, y combinarlo con la deposición superficial de co-catalizadores como óxidos de Cu o Fe. Un **fotocatalizador con esta triple modificación**, aunque más costoso de producir, podría suponer un incremento importante en la actividad fotocatalítica, sobre todo en el visible.
- La **formación de heterouniones** entre TiO_2 y otros compuestos semiconductores con actividad en el visible, como $\text{g-C}_3\text{N}_4$, también es prometedora y merece ser estudiada en detalle^[86,87]. Experimentos preliminares con una heterounión $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ mostraron una actividad fotocatalítica similar a la de N-P25 (TT). Si el TiO_2 utilizado para la heterounión se modificase con alguna de las estrategias presentadas en esta tesis, la actividad del fotocatalizador mixto se vería notablemente incrementada.
- Sería necesario un **análisis cinético más riguroso**, realizando experimentos a distintas humedades relativas e intensidades de luz incidente, o en presencia de otros COVs en concentraciones conocidas, con el fin de poder predecir el comportamiento del catalizador en distintas situaciones y ambientes.
- También consideramos necesario un **ensayo más riguroso de los subproductos o intermedios de degradación**, mediante más experimentos en GC-MS con cuantificación de los subproductos. De esta forma podrían estudiarse las velocidades de formación y degradación de los distintos intermedios, determinar cuáles son realmente las etapas limitantes y obtener un mayor conocimiento del mecanismo de oxidación fotocatalítica de aldehído. Así mismo, el análisis FTIR del catalizador tras la reacción podría permitirnos comprobar la presencia de compuestos fuertemente adsorbidos, como los ácidos acético y fórmico, siempre que estén en cantidades apreciables.
- El estudio de la degradación de **otros contaminantes** puede aportar más datos sobre la oxidación fotocatalítica, los sitios activos del fotocatalizador y los mecanismos de degradación. Sería de especial interés realizar experimentos con COVs menos reactivos y difíciles de mineralizar, como cadenas alifáticas más largas o compuestos aromáticos.

- De cara a la **aplicación de fotocatalizadores para la limpieza del aire en interiores**, una tarea pendiente es investigar la oxidación fotocatalítica de COVs en **condiciones reales de ambientes de interior**, es decir, en **concentraciones sub-ppm**^[1] y con **mezclas de contaminantes**. Hay que tener en cuenta que la extrapolación de datos de oxidación a concentraciones altas (100-1000 ppm) puede no ser válida para esta aplicación, al haberse reportado que la velocidad de fotodegradación aumenta con la concentración del contaminante en dicho rango^[1,2], por lo que es necesario investigar la degradación a niveles de ppb y con distintos contaminantes para comprobar si se verá reducida la efectividad de los fotocatalizadores. A pesar de ello, hay muy pocos estudios de fotodegradación de contaminantes a concentraciones típicas de interior^[1].
- En relación con el punto anterior y la evaluación de la actividad fotocatalítica en interiores, uno de los posibles puntos de **aplicación** de los fotocatalizadores son grandes superficies como **paredes o suelos**. Para una aplicación así, dada la baja concentración de contaminantes en ambientes de interior, incluso la **iluminación** comúnmente usada en habitaciones, **de escasa intensidad**, podría ser suficiente para purificar el aire de interiores^[1]. En este caso, sí sería de interés utilizar irradiancias bajas ($< 10 \text{ W/m}^2$) de luz visible como las que hemos visto reportadas habitualmente^[205,214].

Anexo 1: Equipos y técnicas de caracterización

A1.1. Microscopías electrónicas de transmisión y barrido

Para analizar la morfología y estructura de las nanopartículas sintetizadas se recurrió la **Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)**. Para ello se usaron tres microscopios, todos de *FEI Company*:

- El **TECNAI T20** es un microscopio con una fuente de electrones de filamento de LaB₆, capaz de trabajar con voltajes de aceleración entre 80 y 200 kV y una **resolución de 0.24 nm**, que fue utilizado para los análisis rutinarios de morfología.
- El **TECNAI F30** es un microscopio de alta resolución muy versátil con voltajes de trabajo entre 200 y 300 kV, capaz de trabajar en los modos de transmisión (**TEM y HR-TEM**) y barrido-transmisión (**STEM**), obteniendo imágenes con una **resolución de 0.19 nm**.
- El **TITAN Low-Base** es un microscopio mucho más potente, capaz de trabajar a voltajes entre 60 y 300 kV, y que cuenta con un corrector de aberración esférica en su lente condensadora, lo que nos permite obtener **imágenes de muy alta resolución** en modo barrido-transmisión (**HR-STEM**) con una **resolución de 0.09 nm**, con el contraste de la imagen dependiendo directamente del número atómico.
- Tanto el TECNAI F30 como el TITAN Low-base cuentan además con módulos para llevar a cabo **análisis químico** de muestras tanto por espectroscopía dispersiva de rayos X (**EDX**) como por espectroscopía de pérdida de energía de electrón (**EELS**).

La preparación de muestra para TEM implicó introducir ~1 mg de muestra en polvo dentro de un tubo eppendorf y suspenderla en 1 mL de etanol, sonicando en un baño de ultrasonidos. De esta suspensión se tomó una gota y se depositó en una rejilla para TEM, dejándola secar a temperatura ambiente. Las rejillas para uso rutinario fueron rejillas de **Cu 200 Mesh** con capa de **Formvar/Carbon**, mientras que las de uso para el F30 o el TITAN fueron rejillas de **Cu o Ni** (según la muestra) **200 Mesh** con capa de **Holey Carbon**.

También se estudiaron la posible agregación de las nanopartículas y su deposición sobre superficies mediante la **Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**, utilizando un microscopio **SEM-FEG INSPECT F50**, de *FEI Company*. Este equipo permite obtener imágenes tanto de **electrones secundarios y topografía**, por medio de un detector ETD (*Everhardt-Thornley Detector*), como de **electrones retrodispersados y composición**, empleando un detector BSED (*Back-scattered Electron Detector*). También dispone de un detector EDX (*Energy Dispersive X-ray*) para realizar **análisis químico**, permitiendo mapear imágenes de la muestra y comprobar si la distribución de sus elementos es

homogénea. La mayoría de imágenes de SEM de esta tesis se tomaron a un voltaje de aceleración de 15 kV y un “spot size” de 2.5.

La preparación de muestras para SEM en el caso de los catalizadores en polvo consistió en depositar la muestra sobre una tira de cinta de carbono adherida en un soporte metálico. Para las membranas de PVDF se recortó un fragmento de dicha membrana y se colocó sobre cinta de carbono en un soporte metálico para observar la homogeneidad de la deposición, y también se introdujo otro fragmento de la membrana en nitrógeno líquido hasta poder partirla manualmente en un corte limpio, colocando este corte verticalmente con cinta de carbono en el lateral del soporte metálico para comprobar el espesor de la capa de catalizador depositada. Como las membranas no son conductoras y se cargan al irradiarlas en SEM, fue necesario aplicarles un recubrimiento de Au/Pd de 0.5 o 1 nm de espesor previamente a su introducción al microscopio.

*Los análisis de microscopía electrónica se realizaron en el **Laboratorio de Microscopías Avanzadas**, del Instituto de Nanociencia de Aragón – Universidad de Zaragoza. Agradecemos al LMA el acceso a los instrumentos, y a los técnicos su paciencia y experiencia.*

Las imágenes obtenidas de SEM y TEM fueron tratadas y analizadas con el **software IMAQ Vision Builder** para obtener datos del tamaño promedio de las nanopartículas o del espesor de capa promedio de las deposiciones, utilizándose siempre para este fin las mediciones de al menos 100 partículas o zonas de la deposición ($N > 100$).

A1.2. Dispersión dinámica de luz y Análisis de Potencial Z

Se analizó el diámetro hidrodinámico de nanopartícula de nuestros catalizadores así como su carga superficial mediante la técnica de **dispersión dinámica de luz (DLS)** y el **análisis de Potencial Z mediante análisis de fase de dispersión de luz (ZetaPALS)** respectivamente, en las que se analizan suspensiones de las nanopartículas. Para ambos métodos de caracterización se utilizó un equipo **Brookhaven 90 Plus**. Las suspensiones de catalizador debían ser estables y con una dilución adecuada ($m_{\text{cat}} = 100$ mg/L o inferior), y para su uso en potencial Z, además, debía tener suficiente carga iónica lo que se consiguió utilizando KCl 1 mM en el caso de disoluciones acuosas.

A1.3. Espectroscopía UV-Vis

La **espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)** se emplea para evaluar la absorción de luz de disoluciones y suspensiones en el rango ultravioleta y visible. En el caso de la medida de materiales sólidos se utiliza un accesorio de **reflectancia difusa (DR)**. De los espectros de absorción o reflectancia se puede obtener información muy útil como el *band-gap* del material.

Para estos análisis se empleó un **espectrofotómetro V-670** de *Jasco*, en el rango de longitudes de onda de 250 a 850 nm, con un módulo **ISV-722** para DR, que tiene una esfera integradora de 60 mm. Al colocar nuestro sólido compactado en un soporte en la ventana de la esfera integradora, podemos medir el espectro reflejado por el sólido, que el propio equipo transforma matemáticamente a transmitancia o absorbancia. Como material de referencia o “blanco” se utilizó BaSO₄, un material de bajo coste históricamente usado como blanco en medidas de reflectancia^[304–306].

De la gráfica de absorbancia frente a longitud de onda obtenida del equipo podemos extraer fácilmente el valor del *band-gap* del material gracias a la relación de Planck-Einstein^[307] (*Ecuación A-1*) donde E es la energía de un fotón, h es la constante de Planck ($h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ J·s), ν es la frecuencia de onda electromagnética de ese fotón, c es la velocidad de la luz ($c = 3.0 \cdot 10^8$ m/s) y λ la longitud de onda asociada a esa energía.

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

Ecuación A-1 – Relación de Planck-Einstein.

Para calcular el band-gap debemos ajustar el tramo final del frente de absorción a una línea recta, y el valor de longitud de onda obtenido en la intersección de esta línea con el eje de abscisas (como se muestra en la *Figura A-1 A*) lo introduciremos en la *Ecuación A-1* pues corresponderá al valor mínimo de energía que necesitará un fotón para excitar un electrón en ese material, es decir, el valor de energía del band-gap (E_g).

Existen métodos más rigurosos para extraer el valor del *band-gap*. Por ejemplo, el band-gap puede obtenerse a partir de valores del coeficiente de absorción (k), que viene dado por la *Ecuación A-2*, y su relación con ν se muestra en la *Ecuación A-3* siendo κ el coeficiente de extinción del material, A una constante y n un exponente cuyo valor dicta si la transición es directa o indirecta. A las transiciones permitidas directas (band-gaps directos) corresponde un valor de $n = \frac{1}{2}$, y a las transiciones permitidas indirectas (band-gaps indirectos) un valor de $n = 2$ ^[308].

$$k = 4\pi\kappa/\lambda$$

Ecuación A-2 – Definición del coeficiente de absorción.

$$kh\nu = A(h\nu - E_g)^n$$

Ecuación A-3 – Relación entre el coeficiente de absorción y la frecuencia de onda electromagnética.

Extrapolando a cero un ajuste lineal obtenido de graficar $(kh\nu)^{1/n}$ frente a $h\nu$ (normalmente conocido como gráfica de Tauc^[309]) se puede obtener el *band-gap*. Obtener los valores de k de un material para cada longitud de onda no es una tarea sencilla, y aunque estos valores se pueden derivar de los datos de reflectancia difusa aplicando un método de inversión con el modelo de Kubelka-Munk^[310,311], el tratamiento es muy complejo para su aplicación a un elevado número de sólidos distintos. Sin embargo, se pueden tomar ciertas aproximaciones que simplifican en gran medida el modelo de Kubelka-Munk, como asumir que la muestra tiene un

“espesor infinito” (al menos 1-3 mm de espesor). Mediante esta asunción, todas las peculiaridades geométricas de la muestra no homogénea se concentran en un solo parámetro, el coeficiente de dispersión (s), de tal forma que la reflectancia difusa se expresaría como se muestra en la *Ecuación A-4*. Esa ecuación relativamente simple se resuelve para k/s dando lugar a la transformada K-M (*Ecuación A-5*)^[312].

$$R_{\infty} = 1 + \frac{k}{s} - \sqrt{\frac{k}{s} \left(2 + \frac{k}{s} \right)}$$

Ecuación A-4 – Fórmula de la reflectancia difusa en el modelo simple de Kubelka-Munk.

$$\frac{k}{s} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \equiv F(R_{\infty})$$

Ecuación A-5 – Transformada K-M.

Podemos aplicar esta transformada a la *Ecuación A-3*, obteniendo así la *Ecuación A-6*, análoga a la de la gráfica de Tauc, donde C es una constante. Representando el primer término de esta ecuación frente a $h\nu$ y extrapolando a cero el ajuste lineal pertinente (ver *Figura A-1 B*) podemos obtener el valor del *band-gap*^[312]. Para obtener el *band-gap* correcto es importante el parámetro n , antes mencionado. Los materiales semiconductores investigados en esta tesis se caracterizan por poseer *band-gaps* indirectos y debemos usar $n = 2$.

$$[F(R_{\infty})h\nu]^{1/n} = C(h\nu - E_g)$$

Ecuación A-6 – Fórmula para la gráfica de Tauc adaptada al modelo simple de Kubelka-Munk.

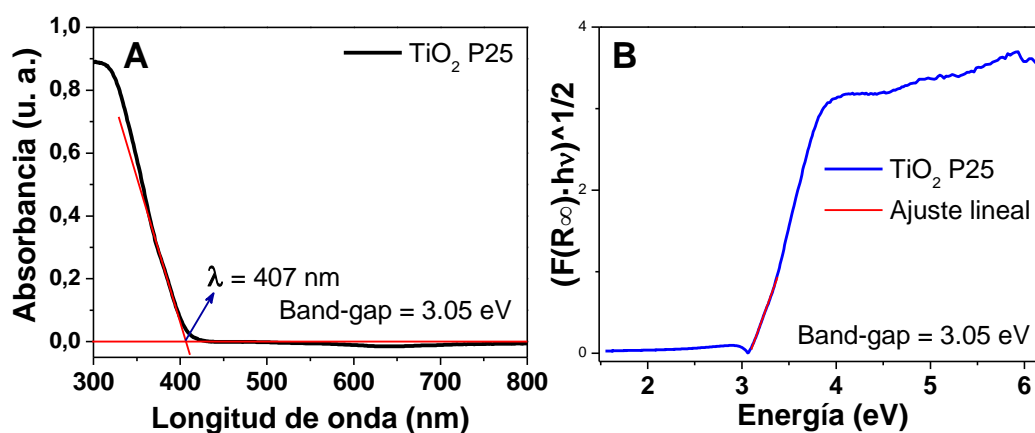


Figura A-1 – Ajustes lineales necesarios para obtener el valor del *band-gap* de P25 mediante: A) la relación de Planck-Einstein; B) la gráfica de Tauc tras aplicar el modelo simple de Kubelka-Munk.

La relación de Planck-Einstein a partir de medidas UV-Vis es un método menos riguroso para obtener el *band-gap* que la aplicación del modelo K-M y la gráfica de Tauc a datos de DRS, puesto que las medidas de absorbancia pueden ser imprecisas al verse afectadas por el espesor de la muestra^[310], o por fenómenos de dispersión si se realizan en fase líquida^[312]. No obstante, en nuestro caso los datos UV-Vis se han obtenido mediante transformación por parte del equipo de datos DRS por lo que la relación Planck-Einstein nos proporciona valores prácticamente idénticos, con

diferencias menores a 0.01 eV, a los obtenidos por Tauc y además es mucho más sencilla de aplicar, por lo que los *band-gaps* tabulados en esta tesis se han obtenido de dicha forma.

A1.4. Espectroscopía infrarroja

Para estudiar los grupos funcionales en la superficie de los catalizadores se utilizó la **espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)** con un equipo **Vertex 70** de *Bruker*, que tiene un rango espectral de 6000 a 400 cm^{-1} con una resolución espectral de 0.4 cm^{-1} . El equipo cuenta además con un microscopio **HYPERION** para realizar medidas de FTIR con mayor sensibilidad y resolución espacial e incluso poder hacer mapeos de superficies.

A1.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Se ha utilizado la **espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)** para estudiar la composición superficial de nuestros catalizadores y así poder tener datos semi-cuantitativos de la presencia de dopantes, y el entorno químico de los mismos. El equipo utilizado es un **espectrómetro de fotoelectrones AXIS Ultra DLD** de *Kratos Analytical*. El equipo utiliza una fuente monocromática de Al ($K_{\alpha} = 1486.6 \text{ eV}$) trabajando a 15 kV y 10 mA. Para los espectros de alta resolución se utilizó una energía de paso de 20 eV y, para los espectros generales, de 120 eV. Las muestras se dejaron a vacío en una precámara a temperatura ambiente antes de los análisis. Los espectros obtenidos se analizaron con el software CasaXPS, ajustando las curvas con sumas de funciones Lorentzianas y Gaussianas luego de la sustracción de la línea base. Usualmente el carbono siempre está presente en las medidas de XPS, tanto por el CO_2 del ambiente, como por la cinta de carbono utilizada para fijar las muestras en el equipo^[181]. La señal más intensa en la región de C 1s situada a 285.0 eV (enlaces C-C), se corresponde con el carbono adventicio contaminante y se utilizó como referencia para las energías de enlace del resto de señales.

A1.6. Difracción de rayos X

Con la intención de estudiar la estructura de nuestros catalizadores en cuanto a sus fases cristalinas, se utilizó la **difracción de rayos X (XRD)** usando un **difractómetro Empyrean** de *Malvern PANalytical* con un ánodo de Cu ($K_{\alpha} = 1.5405 \text{ \AA}$). Las muestras en polvo se colocaron en los soportes adecuados, sin ser necesaria ninguna preparación adicional, y se estudiaron para valores de 2θ entre 10 y 110°, con un tamaño de paso de 0.013°. Los espectros de difracción obtenidos se analizaron y trataron con el software **HighScore Plus**. Se realizaron operaciones de sustracción de línea base, para la representación posterior de los espectros, y ajustes de picos para identificar las fases cristalinas presentes en cada muestra utilizando la base de datos **PDF-2 2015** del *ICDD (International Centre for Diffraction Data)*.

Para las muestras analizadas se estimó el tamaño de cristalita mediante la Fórmula de Scherrer (*Ecuación A-7*), donde D es el tamaño de cristalita, λ es la longitud de onda de la radiación utilizada (0.15405 nm para los rayos X emitidos por el Cu), K es una constante (con un valor usual de 0.89), β es la anchura de pico a mitad de la altura máxima (*FWHM*) y θ es el ángulo de difracción (en radianes)^[313].

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos\theta}$$

Ecuación A-7 – Fórmula de Scherrer

Los parámetros de celda (a , b y c) de un material también pueden estimarse con los espectros de difracción obtenidos, a partir de las reflexiones ($h k l$). Esto es especialmente útil para determinar si los dopantes utilizados realmente se han introducido en la red cristalina puesto que, salvo que los radios iónicos de los dopantes sean muy parecidos a los de los iones sustituidos, provocarán distorsiones en la misma. Podemos extraer los parámetros de celda a partir de la fórmula del espaciado entre planos, que es distinta para cada tipo de sistema cristalino. Para un sistema tetragonal, como en el caso del TiO_2 , la fórmula apropiada es la que se muestra en la *Ecuación A-8*^[313]. Para un sistema cúbico, como en el caso del SrTiO_3 , se usaría la fórmula de la *Ecuación A-9*^[313]. Teniendo en cuenta que el valor del espaciado entre planos (d) para cada reflexión de XRD se puede determinar a partir de la posición de su pico (2θ) mediante la Ley de Bragg (*Ecuación A-10*, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$, θ en radianes)^[313], podremos determinar los parámetros de celda a partir de dos reflexiones ($h k l$) apropiadas que nos permitan resolver el sistema de ecuaciones, como por ejemplo los picos (1 0 1) y (2 0 0) de la anatasa o (1 1 0) y (1 0 1) del rutilo (TiO_2)^[128,132], o a partir de una única reflexión en el caso del SrTiO_3 .

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Ecuación A-8 – Fórmula del espaciado entre planos para un sistema cristalino tetragonal.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

Ecuación A-9 – Fórmula del espaciado entre planos para un sistema cristalino cúbico.

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin\theta}$$

Ecuación A-10 – Ley de Bragg

Para muestras compuestas de más de una fase cristalina, como el TiO_2 P25 comercial que es una mezcla de las fases anatasa y rutilo, la difracción de rayos X nos puede proporcionar información adicional como la fracción en peso de cada componente. En el caso concreto de mezclas de anatasa y rutilo, que se tratan más de una vez en esta tesis, Spurr y Myers averiguaron que, para una muestra concreta, la relación de intensidades entre las reflexiones más intensas de anatasa y de rutilo era independiente de cambios en las características del difractómetro^[314]. Del estudio de

mezclas con distintas composiciones llegaron a obtener una fórmula general (*Ecuación A-11*) para conocer fácilmente la composición de una mezcla^[314]. En esta fórmula x_A es la fracción en peso de anatasa, I_A e I_R son las intensidades del pico más intenso de anatasa y rutilo respectivamente, y K es una constante cuyo valor es 0.79 pues podemos despreciar su variación con la concentración.

$$x_A = \frac{1}{1 + \frac{1}{K} \frac{I_R}{I_A}}$$

Ecuación A-11 – Fórmula para obtener la fracción en peso de anatasa en una mezcla anatasa-rutilo.

A1.7. Análisis termogravimétrico

Con el fin de evaluar el comportamiento de determinados materiales en función de la temperatura se llevó a cabo el **análisis termogravimétrico (TGA)** de los mismos en los equipos disponibles, una termobalanza **TGA Q5000** de *TA Instruments*, que cuenta con auto-muestreador, o una termobalanza **TGA/SDTA 851e** de *Mettler Toledo*. Ambas termobalanzas son capaces de alcanzar los 1100 °C y de usar atmósferas tanto de aire como de N₂ para el experimento de análisis.

A1.8. Espectroscopía de emisión atómica con plasma inducido por microondas

Para cuantificar la cantidad de metal dopante, los catalizadores se sometieron a una digestión en agua regia asistida por temperatura (200 °C, 1h, utilizando un horno microondas). Tras la digestión las disoluciones resultantes aún contenían restos de las partículas iniciales, por lo que se filtraron mediante filtros de jeringa **Phenomenex** de 25 mm (Nylon, tamaño de poro 0.22 µm). Se realizaron las diluciones apropiadas de las muestras digeridas y se prepararon disoluciones para la calibración a partir de patrones comerciales. Estas disoluciones (calibrado y muestra) se alimentaron a un equipo **4200 MP-AES (espectroscopía de emisión atómica con plasma inducido por microondas)** de *Agilent*. Las disoluciones fueron succionadas por una bomba peristáltica y alimentadas a una cámara de nebulización ciclónica de pyrex para generar una niebla que fue conducida al plasma. La emisión de este plasma a distintas longitudes de onda (430.358 nm para el Nd, 324.754 nm para el Cu y 259.940 nm para el Fe) se detectó y relacionó con los valores de concentración en disolución para obtener los valores de porcentaje en peso de dopante en los catalizadores.

A1.9. Adsorción de N₂

Para caracterizar las áreas superficiales, volumen y tamaño de poro de nuestros catalizadores se ha empleado un equipo **TriStar 3000** de *Micromeritics*. Las muestras se someten a una desgasificación previa a vacío a una temperatura de 200 °C, durante 8h. Se registran isotermas de adsorción-desorción de N₂ a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (77 K). Los datos obtenidos con el equipo se trataron mediante el

software **MicroActive** v4.03 de *Micromeritics*. Se determinó el área superficial específica mediante el ajuste lineal de la isoterma al modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET) en el rango de presiones de 0.05 a 0.30 P/P₀ y utilizándose al menos cinco puntos de la isoterma en dicho rango, siguiendo las indicaciones la IUPAC^[178]. Para determinar la distribución de tamaños de poro se utilizó el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) en las ramas de desorción.

A1.10. Equipos auxiliares

- **Placas calefactoras y agitadoras**

Para la agitación y calentamiento rutinarios de disoluciones y preparados de síntesis se utilizaron núcleos de agitación magnética y placas calefactoras y agitadoras de diversas marcas: **Stuart CB162** de *Bibby Scientific*; **RCT basic** con controlador de temperatura **ETS-D5**, de *IKA*.

- **Balanzas y microbalanzas**

Para realizar las pesadas de reactivos, productos, y demás, se utilizaron una balanza **A&D GH-252** con precisión de ±0.1 mg y una microbalanza **RADWAG MYA 5/2Y** con precisión de ±1 µg.

- **Estufas y hornos**

Para el secado rutinario de muestras o para reacciones en autoclave a temperaturas no superiores a los **250 °C**, se utilizaron **estufas de laboratorio Memmert**.

Para la calcinación de muestras en aire se emplearon **hornos de mufla Hobersal**, modelo 10 PR/300 Serie 8B, capaces de alcanzar **temperaturas máximas de 1000 °C**.

Para la calcinación o tratamiento de muestras a altas temperaturas pero que requieran una atmósfera inerte o sencillamente distinta al aire se hizo uso de un **horno tubular Carbolite MTF 12/38/250** con un controlador *Eurotherm 3216*, capaz de alcanzar **temperaturas máximas de 1200 °C**. La muestra se introdujo, formando un lecho con lana de vidrio o en una barquilla cerámica, dentro de un tubo de cuarzo de 3.2 cm de diámetro interno que se colocó a su vez en el horno y mediante conexiones para vidrio se hicieron pasar los gases deseados por su interior.

- **Horno microondas**

Para varias reacciones de síntesis se utilizó un **horno microondas ETHOS PLUS**, de *Milestone Microwave Laboratory Systems*. El horno consta de una plataforma giratoria y una sonda de temperatura. Sobre la plataforma se colocaron los autoclaves de teflón en sus soportes, que se sellaron previamente con una llave dinamométrica. Uno de los autoclaves tiene un orificio para introducir la sonda de temperatura en su interior y que sirve para controlar la temperatura en función de la potencia suministrada. La potencia máxima es de 1000 W.

- **Sonicadores y centrifugas**

Para homogeneizar disoluciones y disgregar nanopartículas en suspensión se empleó un baño de ultrasonidos modelo **Ultrasons** de *JP Selecta*.

Para la separación de nanopartículas por centrifugación se usaron tanto una centrífuga **Heraeus Megafuge 16R** de *Thermo Scientific* que alcanza 13000 revoluciones por minuto (rpm), como una centrífuga **Allegra 64R** de *Beckman Coulter* que alcanza 21000 rpm.

- **pH-metro**

Los pH de las disoluciones y geles de síntesis relevantes se midieron utilizando un pH-metro **Cyberscan pH 2100** de *Eutech Instruments*, previamente calibrado.

- **Equipo de purificación de agua**

Se utilizó un equipo *Wasserlab Ecomatic* para la filtración y purificación de agua, obteniéndose agua con una conductividad igual o menor a 0.01 $\mu\text{S}/\text{cm}$ que fue utilizada en las distintas síntesis y tratamientos recogidos en esta tesis.

Anexo 2: Potenciales de reducción seleccionados

En la *Tabla A-1* se recogen las semirreacciones y potenciales de reducción de especies implicadas en los fenómenos fotocatalíticos discutidos en esta tesis, desde radicales y otras especies de oxígeno a metales utilizados en las modificaciones del catalizador. Los valores de dicha tabla se han compilado de diversas fuentes^[27,61,206,207,211,212]. No obstante, a la hora de interpretar estos datos hay que tener en cuenta varias cosas: *i)* los potenciales listados a continuación son para especies en medio acuoso, al no haber datos sobre dichas reacciones en fase gas; *ii)* los potenciales de reducción sólo ayudan a predecir cuándo una reacción es termodinámicamente favorable, no si esta ocurrirá. Una reacción favorable puede no tener lugar debido a una alta energía de activación, y una reacción desfavorable podría ser impulsada por la retirada de sus productos.

Tabla A-1 – Semirreacciones y sus potenciales de reducción relativos al electrodo normal de hidrógeno (NHE), a pH 7, 25 °C y con [O₂]=1M.

Semirreacción	E° (V)
$O_2(g) + e^- \rightarrow \cdot O_2^-$	-0.33
$O_2 + e^- + H^+ \rightarrow \cdot O_2H$	-0.046
$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	0.16
$O_2(g) + 2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2O_2$	0.28
$H_2O_2 + e^- + H^+ \rightarrow H_2O + \cdot OH$	0.32
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	0.70
$O_2(g) + 4e^- + 4H^+ \rightarrow H_2O$	0.81
$\cdot O_2^- + e^- + 2H^+ \rightarrow H_2O_2$	0.94
$\cdot O_2H + e^- + H^+ \rightarrow H_2O_2$	1.06
$\cdot OH + e^- + H^+ \rightarrow H_2O$	2.33

Anexo 3: Planos de la celda de reacción

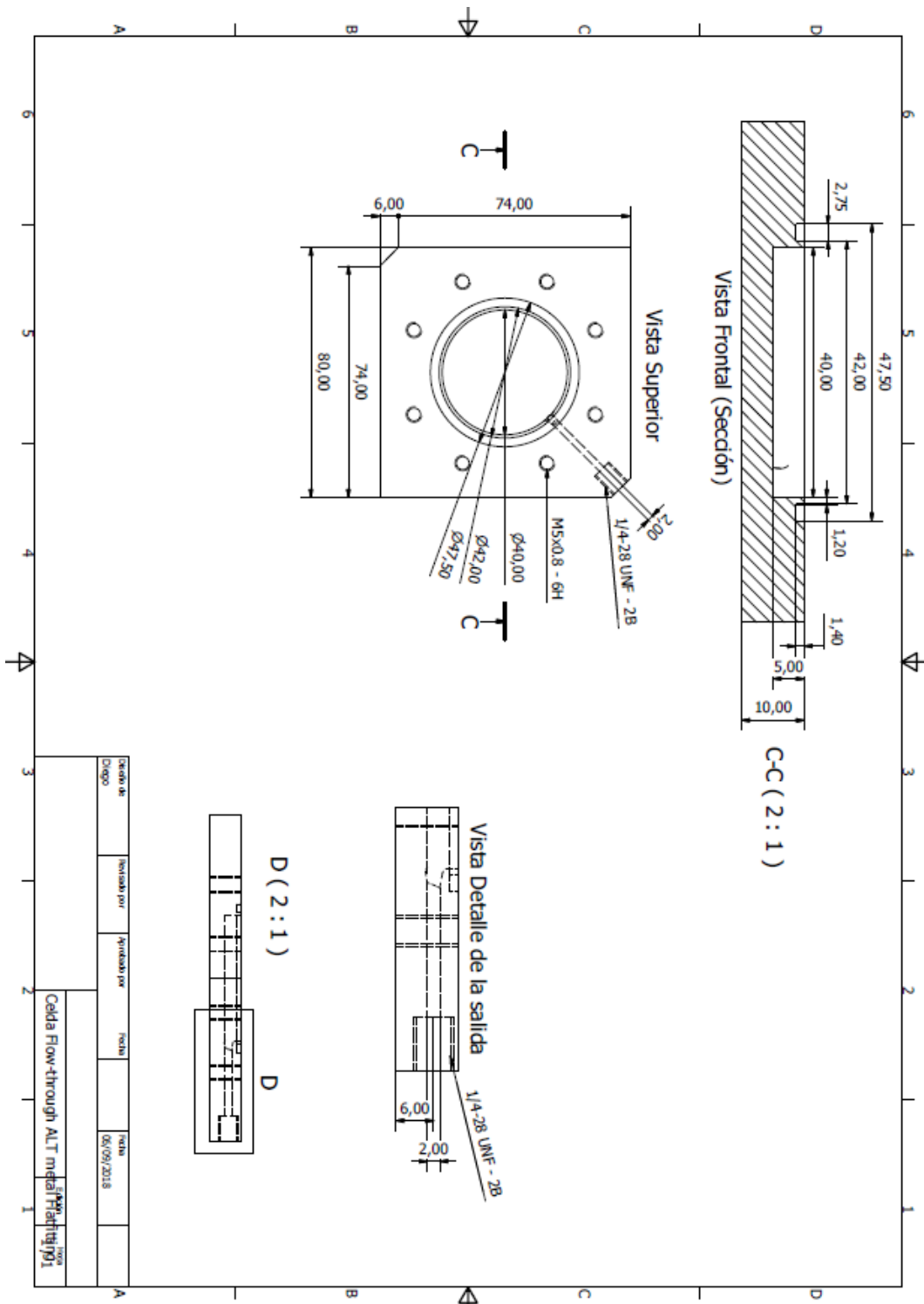


Figura A-2 – Plano de la base de la celda de reacción.

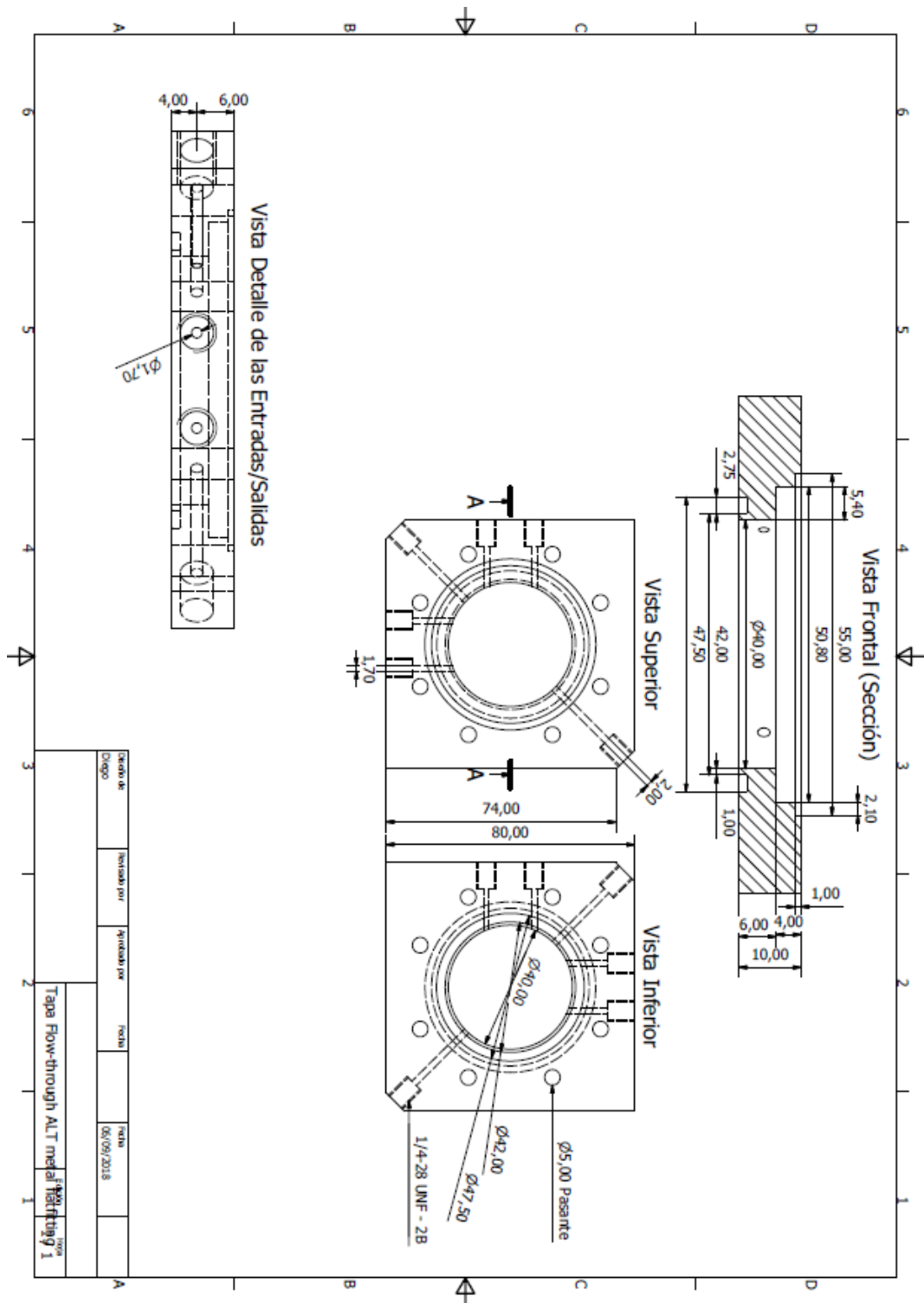


Figura A-3 – Plano de la cubierta de la celda de reacción.

Referencias

1. Carp, O., Huisman, C. L. & Reller, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog. Solid State Chem.* **32**, 33–177 (2004).
2. Wang, S., Ang, H. M. & Tade, M. O. Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: State of the art. *Environ. Int.* **33**, 694–705 (2007).
3. Brown, S. K., Sim, M. R., Abramson, M. J. & Gray, C. N. Concentrations of Volatile Organic Compounds in Indoor Air – A Review. *Indoor Air* **4**, 123–134 (1994).
4. Jones, A. P. Indoor air quality and health. *Atmos. Environ.* **33**, 4535–4564 (1999).
5. Tsai, W. T. A comparative study on the statutory and technical regulations for controlling indoor volatile organic compounds in Taiwan and Japan. *Atmosphere (Basel)*. **9**, (2018).
6. Ahmed Abdul-Wahab, S. A., En, S. C. F., Elkamel, A., Ahmadi, L. & Yetilmezsoy, K. A review of standards and guidelines set by international bodies for the parameters of indoor air quality. *Atmos. Pollut. Res.* **6**, 751–767 (2015).
7. WHO Regional Office for Europe. *Air quality guidelines for Europe. WHO Regional Publications, European Series* **91**, (2000).
8. Health Canada. *Indoor Air Quality in Office Buildings: A Technical Guide.* (1995).
9. The Government of the Hong Kong Special Administrative Region Indoor Air Quality Management Group. *A Guide on Indoor Air Quality Certification Scheme for Offices and Public Places.* 1–36 (2003).
10. United States Environmental Protection Agency. *The Benefits and Costs of the Clean Air Act 1990 to 2010 - EPA Report to Congress.* (1999).
11. Asociación Española de Normalización. Norma UNE 171330-1:2008 - Calidad ambiental en interiores. Parte 1: Diagnóstico de calidad ambiental interior. Available at: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma/?c=N0041499>. (Accessed: 23rd August 2019)
12. International Organization for Standardization. ISO 16000-1:2004 - Indoor air -- Part 1: General aspects of sampling strategy. Available at: <https://www.iso.org/standard/39844.html>. (Accessed: 20th August 2019)
13. International Organization for Standardization. ISO 12219-1:2012 - Interior air of road vehicles -- Part 1: Whole vehicle test chamber -- Specification and method for the determination of volatile organic compounds in cabin interiors. Available at: <https://www.iso.org/standard/50019.html>. (Accessed: 23rd August 2019)
14. Shah, J. J. & Singh, H. B. Distribution of volatile organic chemicals in outdoor and indoor air. *Environ. Sci. Technol.* **22**, 1381–1388 (1988).
15. Cheng, M. & Brown, S. K. VOCs identified in Australian indoor air and product emission environments. *Proc. Natl. Clean Air Conf.* 23–27 (2003).
16. Zhu, J. *et al.* Perovskite Oxides: Preparation, Characterizations, and Applications in Heterogeneous Catalysis. *ACS Catal.* **4**, 2917–2940 (2014).
17. Coronado, J. M., Fresno, F., Hernández-Alonso, M. D. & Portela, R. *Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications. Green Energy and Technology* **71**, (Springer London, 2013).

18. Muggli, D. S., Ding, L. & Odland, M. J. Improved catalyst for photocatalytic oxidation of acetaldehyde above room temperature. *Catal. Letters* **78**, 23–31 (2002).
19. Kanhere, P. & Chen, Z. A review on visible light active perovskite-based photocatalysts. *Molecules* **19**, 19995–20022 (2014).
20. Zhang, Z. B., Wang, C. C., Zakaria, R. & Ying, J. Y. Role of particle size in nanocrystalline TiO₂-based photocatalysts. *J. Phys. Chem. B* **102**, 10871–10878 (1998).
21. Fox, M. A. & Dulay, M. T. Heterogeneous photocatalysis. *Chem. Rev.* **93**, 341–357 (1993).
22. Linsebigler, A. L., Lu, G. & Yates, J. T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* **95**, 735–758 (1995).
23. Asahi, R., Morikawa, T., Irie, H. & Ohwaki, T. Nitrogen-doped titanium dioxide as visible-light-sensitive photocatalyst: Designs, developments, and prospects. *Chem. Rev.* **114**, 9824–9852 (2014).
24. M.R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi & D. W. Bahnemann. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* **95**, 69 (1995).
25. Kubacka, A., Fernández-García, M. & Colón, G. Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications. *Chem. Rev.* **112**, 1555–1614 (2012).
26. Henderson, M. A. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. *Surf. Sci. Rep.* **66**, 185–297 (2011).
27. Krumova, K. & Cosa, G. Chapter 1. Overview of Reactive Oxygen Species. in *Singlet Oxygen: Applications in Biosciences and Nanosciences* 1–21 (2016). doi:10.1039/9781782622208-00001
28. Imlay, J. A. Pathways of Oxidative Damage. *Annu. Rev. Microbiol.* **57**, 395–418 (2003).
29. Pignatello, J. J., Oliveros, E. & MacKay, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **36**, 1–84 (2006).
30. Ranjit, K. T., Cohen, H., Willner, I., Bossmann, S. & Braun, A. M. Lanthanide oxide-doped titanium dioxide: effective photocatalysts for the degradation of organic pollutants. *J. Mater. Sci.* **34**, 5273–5280 (1999).
31. Ranjit, K. T., Willner, I., Bossmann, S. H. & Braun, A. M. Lanthanide oxide doped titanium dioxide photocatalysts: Effective photocatalysts for the enhanced degradation of salicylic acid and t-cinnamic acid. *J. Catal.* **204**, 305–313 (2001).
32. Salvador, P. On the Nature of Photogenerated Radical Species Active in the Oxidative Degradation of Dissolved Pollutants with TiO₂ Aqueous Suspensions: A Revision in the Light of the Electronic Structure of Adsorbed Water. *J. Phys. Chem. C* **111**, 17038–17043 (2007).
33. NREL National Renewal Energy Laboratory. 2000 ASTM Standard Extraterrestrial Spectrum Reference E-490-00. Available at: <https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra-astm-e490.html>. (Accessed: 1st September 2019)
34. NREL National Renewable Energy Laboratory. Reference Air Mass 1.5 Spectra. Available at: <https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra-am1.5.html>. (Accessed: 1st September 2019)
35. American Society for Testing and Materials. Standard Solar Constant and Zero Air Mass Solar Spectral Irradiance Tables (ASTM E490 - 00a(2014)). Available at:

<https://www.astm.org/Standards/E490.htm>.

36. Escobedo, J. F., Gomes, E. N., Oliveira, A. P. & Soares, J. Modeling hourly and daily fractions of UV, PAR and NIR to global solar radiation under various sky conditions at Botucatu, Brazil. *Appl. Energy* **86**, 299–309 (2009).
37. International Electrotechnical Commission. IEC 60904-3:2016, Photovoltaic devices - Part 3: Measurement principles for terrestrial photovoltaic (PV) solar devices with reference spectral irradiance data. Available at: <https://webstore.iec.ch/publication/24534>.
38. Jo, W. K. & Tayade, R. J. New generation energy-efficient light source for photocatalysis: LEDs for environmental applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* **53**, 2073–2084 (2014).
39. Chen, D. H., Ye, X. & Li, K. Oxidation of PCE with a UV LED photocatalytic reactor. *Chem. Eng. Technol.* **28**, 95–97 (2005).
40. Martín-Sómer, M., Pablos, C., van Grieken, R. & Marugán, J. Influence of light distribution on the performance of photocatalytic reactors: LED vs mercury lamps. *Appl. Catal. B Environ.* **215**, 1–7 (2017).
41. Kumar, K. V., Porkodi, K. & Rocha, F. Langmuir-Hinshelwood kinetics - A theoretical study. *Catal. Commun.* **9**, 82–84 (2008).
42. Malayeri, M., Haghghat, F. & Lee, C. S. Modeling of volatile organic compounds degradation by photocatalytic oxidation reactor in indoor air: A review. *Build. Environ.* **154**, 309–323 (2019).
43. Mamaghani, A. H., Haghghat, F. & Lee, C. S. Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state-of-the-art. *Appl. Catal. B Environ.* **203**, 247–269 (2017).
44. Aoki, K., Morikawa, T., Ohwaki, T. & Taga, Y. Photocatalytic Degradation of Formaldehyde and Toluene Mixtures in Air with a Nitrogen-doped TiO₂ Photocatalyst. *Chem. Lett.* **35**, 616–617 (2006).
45. Kamal, M. S., Razzak, S. A. & Hossain, M. M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) - A review. *Atmos. Environ.* **140**, 117–134 (2016).
46. Muggli, D. S. & Backes, M. J. Two active sites for photocatalytic oxidation of formic acid on TiO₂: Effects of H₂O and temperature. *J. Catal.* **209**, 105–113 (2002).
47. Li, F. B., Li, X. Z., Ao, C. H., Lee, S. C. & Hou, M. F. Enhanced photocatalytic degradation of VOCs using Ln³⁺-TiO₂ catalysts for indoor air purification. *Chemosphere* **59**, 787–800 (2005).
48. Alberici, R. M. & Jardim, W. F. Photocatalytic destruction of VOCS in the gas-phase using titanium dioxide. *Appl. Catal. B Environ.* **14**, 55–68 (1997).
49. Kim, S. B. & Hong, S. C. Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO₂ photocatalyst. *Appl. Catal. B Environ.* **35**, 305–315 (2002).
50. Choi, W., Termin, A. & Hoffmann, M. R. The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. *J. Phys. Chem.* **98**, 13669–13679 (1994).
51. Lin, Y. H., Weng, C. H., Tzeng, J. H. & Lin, Y. T. Adsorption and Photocatalytic Kinetics of Visible-Light Response N-Doped TiO₂ Nanocatalyst for Indoor Acetaldehyde Removal under Dark and Light Conditions. *Int. J. Photoenergy* **2016**, (2016).

52. Fujishima, A. & Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **238**, 37–38 (1972).
53. Pruden, A. L. & Ollis, D. F. Photoassisted heterogeneous catalysis: The degradation of trichloroethylene in water. *J. Catal.* **82**, 404–417 (1983).
54. Hanaor, D. A. H. & Sorrell, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *J. Mater. Sci.* **46**, 855–874 (2011).
55. Smyth, J. & University of Colorado. TiO₂ Structures. Available at: <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>. (Accessed: 14th August 2019)
56. Zhang, H. & Banfield, J. F. Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂. *J. Phys. Chem. B* **104**, 3481–3487 (2000).
57. Ovenstone, J. & Yanagisawa, K. Effect of Hydrothermal Treatment of Amorphous Titania on the Phase Change from Anatase to Rutile during Calcination. *Chem. Mater.* **11**, 2770–2774 (1999).
58. Nassoko, D., Li, Y. F., Li, J. L., Li, X. & Yu, Y. Neodymium-doped TiO₂ with anatase and brookite two phases: Mechanism for photocatalytic activity enhancement under visible light and the role of electron. *Int. J. Photoenergy* **2012**, (2012).
59. Marschall, R. & Wang, L. Non-metal doping of transition metal oxides for visible-light photocatalysis. *Catal. Today* **225**, 111–135 (2014).
60. Kavan, L., Grätzel, M., Gilbert, S. E., Klemenz, C. & Scheel, H. J. Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 6716–6723 (1996).
61. Buettner, G. R. The Pecking Order of Free Radicals and Antioxidants: Lipid Peroxidation, α -Tocopherol, and Ascorbate. *Arch. Biochem. Biophys.* **300**, 535–543 (1993).
62. Ohtani, B., Prieto-Mahaney, O. O., Li, D. & Abe, R. What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **216**, 179–182 (2010).
63. Su, R. *et al.* How the Anatase-to-Rutile Ratio Influences the Photoreactivity of TiO₂. *J. Phys. Chem. C* **115**, 24287–24292 (2011).
64. Zhang, J., Xu, Q., Feng, Z., Li, M. & Li, C. Importance of the relationship between surface phases and photocatalytic activity of TiO₂. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **47**, 1766–1769 (2008).
65. Bickley, R. I., Gonzalez-Carreno, T., Lees, J. S., Palmisano, L. & Tilley, R. J. D. A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts. *J. Solid State Chem.* **92**, 178–190 (1991).
66. Hurum, D. C., Agrios, A. G., Gray, K. A., Rajh, T. & Thurnauer, M. C. Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR. *J. Phys. Chem. B* **107**, 4545–4549 (2003).
67. Quesada-Cabrera, R., Sotelo-Vazquez, C., Bear, J. C., Darr, J. A. & Parkin, I. P. Photocatalytic Evidence of the Rutile-to-Anatase Electron Transfer in Titania. *Adv. Mater. Interfaces* **1**, 1–7 (2014).
68. EVONIK Resource Efficiency GmbH. AEROXIDE® TiO₂ P25. 1–2 (2014). Available at: <https://products-re.evonik.com/www2/uploads/productfinder/AEROXIDE-TiO2-P-25-EN.pdf>.

69. Deák, P., Aradi, B. & Frauenheim, T. Band lineup and charge carrier separation in mixed rutile-anatase systems. *J. Phys. Chem. C* **115**, 3443–3446 (2011).
70. Scanlon, D. O. *et al.* Band alignment of rutile and anatase TiO₂. *Nat. Mater.* **12**, 798–801 (2013).
71. Nosaka, Y. & Nosaka, A. Y. Reconsideration of Intrinsic Band Alignments within Anatase and Rutile TiO₂. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 431–434 (2016).
72. Bokare, A., Pai, M. & Athawale, A. A. Surface modified Nd doped TiO₂ nanoparticles as photocatalysts in UV and solar light irradiation. *Sol. Energy* **91**, 111–119 (2013).
73. Shi, J. & Guo, L. ABO₃-based photocatalysts for water splitting. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **22**, 592–615 (2012).
74. Di Paola, A. *et al.* Preparation of Polycrystalline TiO₂ Photocatalysts Impregnated with Various Transition Metal Ions: Characterization and Photocatalytic Activity for the Degradation of 4-Nitrophenol. *J. Phys. Chem. B* **106**, 637–645 (2002).
75. Zhou, J., Zhang, Y., Zhao, X. S. & Ray, A. K. Photodegradation of benzoic acid over metal-doped TiO₂. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 3503–3511 (2006).
76. Shah, S. I., Li, W., Huang, C.-P., Jung, O. & Ni, C. Study of Nd³⁺, Pd²⁺, Pt⁴⁺, and Fe³⁺ dopant effect on photoreactivity of TiO₂ nanoparticles. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **99**, 6482–6486 (2002).
77. Sun, S. *et al.* Photocatalytic degradation of gaseous toluene on Fe-TiO₂ under visible light irradiation: A study on the structure, activity and deactivation mechanism. *Appl. Surf. Sci.* **258**, 5031–5037 (2012).
78. Wang, Y. *et al.* The preparation, characterization, photoelectrochemical and photocatalytic properties of lanthanide metal-ion-doped TiO₂ nanoparticles. *J. Mol. Catal. A Chem.* **151**, 205–216 (2000).
79. Weber, A. S., Grady, A. M. & Koodali, R. T. Lanthanide modified semiconductor photocatalysts. *Catal. Sci. Technol.* **2**, 683–693 (2012).
80. Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K. & Taga, Y. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science (80-.)*. **293**, 269–271 (2001).
81. Zhang, Q. *et al.* Visible-Light-Active Plasmonic Ag-SrTiO₃ Nanocomposites for the Degradation of NO in Air with High Selectivity. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 4165–4174 (2016).
82. Wang, G., Wang, P., Luo, H. K. & Andy Hor, T. S. Novel Au/La-SrTiO₃ microspheres: Superimposed effect of gold nanoparticles and lanthanum doping in photocatalysis. *Chem. - An Asian J.* **9**, 1854–1859 (2014).
83. Marschall, R. Semiconductor composites: Strategies for enhancing charge carrier separation to improve photocatalytic activity. *Adv. Funct. Mater.* **24**, 2421–2440 (2014).
84. Wang, H. *et al.* Semiconductor heterojunction photocatalysts: Design, construction, and photocatalytic performances. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 5234–5244 (2014).
85. Di Paola, A., García-López, E., Marci, G. & Palmisano, L. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. *J. Hazard. Mater.* **211–212**, 3–29 (2012).
86. Wen, J., Xie, J., Chen, X. & Li, X. A review on g-C₃N₄-based photocatalysts. *Appl. Surf. Sci.* **391**, 72–123 (2017).
87. Yu, J., Wang, S., Low, J. & Xiao, W. Enhanced photocatalytic performance of direct Z-scheme g-C₃N₄-TiO₂ photocatalysts for the decomposition of formaldehyde in air.

- Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 16883–16890 (2013).
88. Wang, S. *et al.* Recent Progress on Visible Light Responsive Heterojunctions for Photocatalytic Applications. *J. Mater. Sci. Technol.* **33**, 1–22 (2017).
 89. Reza, K. M., Kurny, A. & Gulshan, F. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review. *Appl. Water Sci.* **7**, 1569–1578 (2017).
 90. Bingham, S. & Daoud, W. A. Recent advances in making nano-sized TiO₂ visible-light active through rare-earth metal doping. *J. Mater. Chem.* **21**, 2041–2050 (2011).
 91. International Organization for Standardization. ISO 22197-2:2011 - Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials — Part 2: Removal of acetaldehyde. Available at: <https://www.iso.org/standard/45742.html>.
 92. International Organization for Standardization. ISO 10678:2010 - Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylene blue. Available at: <https://www.iso.org/standard/46019.html>. (Accessed: 20th August 2019)
 93. Galenda, A. *et al.* Evaluation of self-cleaning photocatalytic paints: Are they effective under actual indoor lighting systems? *Appl. Catal. B Environ.* **232**, 194–204 (2018).
 94. Grabowska, E. Selected perovskite oxides: Characterization, preparation and photocatalytic properties - A review. *Appl. Catal. B Environ.* **186**, 97–126 (2016).
 95. Tanaka, H. & Misono, M. Advances in designing perovskite catalysts. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **5**, 381–387 (2001).
 96. Peña, M. A. & Fierro, J. L. G. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. *Chem. Rev.* **101**, 1981–2018 (2001).
 97. Lüders, U., Li, Q.-R., Feyerherm, R. & Dudzik, E. The evolution of octahedral rotations of orthorhombic LaVO₃ in superlattices with cubic SrVO₃. *J. Phys. Chem. Solids* **75**, 1354–1360 (2014).
 98. Alammar, T., Hamm, I., Wark, M. & Mudring, A. V. Low-temperature route to metal titanate perovskite nanoparticles for photocatalytic applications. *Appl. Catal. B Environ.* **178**, 20–28 (2015).
 99. García-López, E. *et al.* SrTiO₃-based perovskites: Preparation, characterization and photocatalytic activity in gas-solid regime under simulated solar irradiation. *J. Catal.* **321**, 13–22 (2015).
 100. Wrighton, M. S. *et al.* Strontium Titanate Photoelectrodes. Efficient Photoassisted Electrolysis of Water at Zero Applied Potential. *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2774–2779 (1976).
 101. Wang, D., Ye, J., Kako, T. & Kimura, T. Photophysical and Photocatalytic Properties of SrTiO₃ Doped with Cr Cations on Different Sites. *J. Phys. Chem. B* **110**, 15824–15830 (2006).
 102. Van Benthem, K., Elsässer, C. & French, R. H. Bulk electronic structure of SrTiO₃: Experiment and theory. *J. Appl. Phys.* **90**, 6156–6164 (2001).
 103. Liu, J. W., Chen, G., Li, Z. H. & Zhang, Z. G. Electronic structure and visible light photocatalysis water splitting property of chromium-doped SrTiO₃. *J. Solid State Chem.* **179**, 3704–3708 (2006).
 104. Wei, W., Dai, Y., Guo, M., Yu, L. & Huang, B. Density Functional Characterization of the Electronic Structure and Optical Properties of N-doped, La-doped, and N/La-Codoped

- SrTiO₃. *J. Phys. Chem. C* **113**, 15046–15050 (2009).
105. Wei, W. *et al.* Codoping synergistic effects in N-doped SrTiO₃ for higher energy conversion efficiency. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 7612–7619 (2010).
 106. Wang, C., Qiu, H., Inoue, T. & Yao, Q. Highly active SrTiO₃ for visible light photocatalysis: A first-principles prediction. *Solid State Commun.* **181**, 5–8 (2014).
 107. Chen, J. *et al.* Visible-light-enhanced photothermocatalytic activity of ABO₃-type perovskites for the decontamination of gaseous styrene. *Appl. Catal. B Environ.* **209**, 146–154 (2017).
 108. Modak, B. & Ghosh, S. K. Enhancement of Visible Light Photocatalytic Activity of SrTiO₃: A Hybrid Density Functional Study. *J. Phys. Chem. C* **119**, 23503–23514 (2015).
 109. Yu, H., Wang, J., Yan, S., Yu, T. & Zou, Z. Elements doping to expand the light response of SrTiO₃. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **275**, 65–71 (2014).
 110. Zhang, C. *et al.* Effect of non-metal elements (B, C, N, F, P, S) mono-doping as anions on electronic structure of SrTiO₃. *Comput. Mater. Sci.* **79**, 69–74 (2013).
 111. Atkinson, I. *et al.* Influence of preparation method and nitrogen (N) doping on properties and photo-catalytic activity of mesoporous SrTiO₃. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **368**, 41–51 (2019).
 112. Oba, F. & Kumagai, Y. Design and exploration of semiconductors from first principles: A review of recent advances. *Appl. Phys. Express* **11**, (2018).
 113. Schneller, T., Waser, R., Kosec, M. & Payne, D. *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*. (Springer Vienna, 2013). doi:10.1007/978-3-211-99311-8
 114. Rio, E. & Boulogne, F. Withdrawing a solid from a bath: How much liquid is coated? *Adv. Colloid Interface Sci.* **247**, 100–114 (2017).
 115. Dip Coating Theory: Film Thickness. Available at: <https://www.ossila.com/pages/dip-coating-theory-film-thickness>. (Accessed: 18th October 2018)
 116. Emslie, A. G., Bonner, F. T. & Peck, L. G. Flow of a viscous liquid on a rotating disk. *J. Appl. Phys.* **29**, 858–862 (1958).
 117. Birnie, D. P. & Manley, M. Combined flow and evaporation of fluid on a spinning disk. *Phys. Fluids* **9**, 870–875 (1997).
 118. Meyerhofer, D. Characteristics of resist films produced by spinning. *J. Appl. Phys.* **49**, 3993 (1978).
 119. Ladner, D. A., Steele, M., Weir, A., Hristovski, K. & Westerhoff, P. Functionalized nanoparticle interactions with polymeric membranes. *J. Hazard. Mater.* **211–212**, 288–295 (2012).
 120. Ye, L., Yang, C., Tian, L., Zan, L. & Peng, T. Tunable photocatalytic selectivity of fluoropolymer PVDF modified TiO₂. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 8072–8077 (2011).
 121. Boerlage, S. F. E., Kennedy, M. D., Dickson, M. R., El-Hodali, D. E. Y. & Schippers, J. C. The modified fouling index using ultrafiltration membranes (MFI-UF): Characterisation, filtration mechanisms and proposed reference membrane. *J. Memb. Sci.* **197**, 1–21 (2002).
 122. Olabarrieta, J., Monzón, O., Belaustegui, Y., Alvarez, J. I. & Zorita, S. Removal of TiO₂ nanoparticles from water by low pressure pilot plant filtration. *Sci. Total Environ.* **618**, 551–560 (2018).

123. Ohji, T. Porous Ceramic Materials. in *Handbook of Advanced Ceramics* (Elsevier, 2013). doi:10.1016/C2010-0-66261-4
124. Lugg, G. A. Diffusion Coefficients of Some Organic and Other Vapors in Air. *Anal. Chem.* **40**, 1072–1077 (1968).
125. VIDRASA. Vidrio Duran (Borosilicato 3.3): Propiedades físicas y químicas. Available at: http://www.vidrasa.com/esp/productos/duran/duran_pf.html. (Accessed: 18th October 2018)
126. Wojcieszak, D. *et al.* Influence of Nd-doping on photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles and thin film coatings. *Int. J. Photoenergy* **2014**, 1–10 (2014).
127. Yang, L., Liu, P., Li, X. & Li, S. The photo-catalytic activities of neodymium and fluorine doped TiO₂ nanoparticles. *Ceram. Int.* **38**, 4791–4796 (2012).
128. Burns, A. *et al.* Neodymium ion dopant effects on the phase transformation in sol-gel derived titania nanostructures. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **111**, 150–155 (2004).
129. Chen, G. *et al.* Direct synthesis of Nd³⁺ doped mesoporous TiO₂ and investigation of its photocatalytic performance. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **64**, 564–570 (2012).
130. Whang, C. M., Kim, J. G., Kim, E. Y., Kim, Y. H. & Lee, W. I. Effect of Co, Ga, and Nd Additions on the Photocatalytic Properties of TiO₂ Nanopowders. *Glas. Phys. Chem.* **31**, 390–395 (2005).
131. Xu, A. W., Gao, Y. & Liu, H. Q. The preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare-earth-doped TiO₂ nanoparticles. *J. Catal.* **207**, 151–157 (2002).
132. Nithya, N., Bhoopathi, G., Magesh, G. & Kumar, C. D. N. Neodymium doped TiO₂ nanoparticles by sol-gel method for antibacterial and photocatalytic activity. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **83**, 70–82 (2018).
133. Bao, R. *et al.* Effects of Rare Earth Elements and Nitrogen Co-Doped on the Photocatalytic Performance of TiO₂. *Cryst. Res. Technol.* **53**, 1–8 (2018).
134. Hewan, T. L. R., Souza, E. C. C., Martins, T. S., Muccillo, E. N. S. & Freire, R. S. Influence of neodymium ions on photocatalytic activity of TiO₂ synthesized by sol-gel and precipitation methods. *J. Mol. Catal. A Chem.* **336**, 58–63 (2011).
135. El-Bahy, Z. M., Ismail, A. A. & Mohamed, R. M. Enhancement of titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye (Direct Blue). *J. Hazard. Mater.* **166**, 138–143 (2009).
136. Khalid, N. R. *et al.* Graphene modified Nd/TiO₂ photocatalyst for methyl orange degradation under visible light irradiation. *Ceram. Int.* **39**, 3569–3575 (2013).
137. Kralchevska, R., Milanova, M., Hristov, D., Pintar, A. & Todorovsky, D. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of neodymium, nitrogen and neodymium-nitrogen doped TiO₂. *Mater. Res. Bull.* **47**, 2165–2177 (2012).
138. Kralchevska, R. *et al.* Photocatalytic degradation of the herbicide iodosulfuron by neodymium or nitrogen doped TiO₂. *Mater. Chem. Phys.* **133**, 1116–1126 (2012).
139. Reszczyńska, J. *et al.* Lanthanide co-doped TiO₂: The effect of metal type and amount on surface properties and photocatalytic activity. *Appl. Surf. Sci.* **307**, 333–345 (2014).
140. Rengaraj, S. *et al.* Preparation, characterization and application of Nd-TiO₂ photocatalyst for the reduction of Cr(VI) under UV light illumination. *Appl. Catal. B*

- Environ.* **77**, 157–165 (2007).
141. Seck, E. I. *et al.* Comparative study of nanocrystalline titanium dioxide obtained through sol-gel and sol-gel-hydrothermal synthesis. *J. Colloid Interface Sci.* **400**, 31–40 (2013).
 142. Reszczyńska, J. *et al.* Photocatalytic activity and luminescence properties of RE³⁺-TiO₂ nanocrystals prepared by sol-gel and hydrothermal methods. *Appl. Catal. B Environ.* **181**, 825–837 (2016).
 143. Parnicka, P. *et al.* Preparation and photocatalytic activity of Nd-modified TiO₂ photocatalysts: Insight into the excitation mechanism under visible light. *J. Catal.* **353**, 211–222 (2017).
 144. Parnicka, P. *et al.* Influence of the preparation method on the photocatalytic activity of Nd-modified TiO₂. *Beilstein J. Nanotechnol.* **9**, 447–459 (2018).
 145. Gomez, V. *et al.* Microwave-assisted mild-temperature preparation of neodymium-doped titania for the improved photodegradation of water contaminants. *Appl. Catal. A Gen.* **441–442**, 47–53 (2012).
 146. Shahmoradi, B. *et al.* Photocatalytic treatment of municipal wastewater using modified neodymium doped TiO₂ hybrid nanoparticles. *J. Environ. Sci. Heal. Part A* **45**, 1248–1255 (2010).
 147. Canu, G. & Buscaglia, V. Hydrothermal synthesis of strontium titanate: thermodynamic considerations, morphology control and crystallisation mechanisms. *CrystEngComm* **19**, 3867–3891 (2017).
 148. Konta, R., Ishii, T., Kato, H. & Kudo, A. Photocatalytic activities of noble metal ion doped SrTiO₃ under visible light irradiation. *J. Phys. Chem. B* **108**, 8992–8995 (2004).
 149. Wang, J. *et al.* Preparation and characterization of nitrogen doped SrTiO₃ photocatalyst. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **165**, 149–156 (2004).
 150. Wang, J., Yin, S., Komatsu, M. & Sato, T. Lanthanum and nitrogen co-doped SrTiO₃ powders as visible light sensitive photocatalyst. *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 3207–3212 (2005).
 151. Makarova, M. *et al.* Soft chemistry preparation methods and properties of strontium titanate nanoparticles. *Opt. Mater. (Amst)*. **32**, 803–806 (2010).
 152. Huang, S.-T. *et al.* Hydrothermal synthesis of SrTiO₃ nanocubes: Characterization, photocatalytic activities, and degradation pathway. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **45**, 1927–1936 (2014).
 153. Guo, J. *et al.* A new heterojunction Ag₃PO₄/Cr-SrTiO₃ photocatalyst towards efficient elimination of gaseous organic pollutants under visible light irradiation. *Appl. Catal. B Environ.* **134–135**, 286–292 (2013).
 154. Karaphun, A., Hunpratub, S. & Swatsitang, E. Effect of annealing on magnetic properties of Fe-doped SrTiO₃ nanopowders prepared by hydrothermal method. *Microelectron. Eng.* **126**, 42–48 (2014).
 155. Niishiro, R., Tanaka, S. & Kudo, A. Hydrothermal-synthesized SrTiO₃ photocatalyst codoped with rhodium and antimony with visible-light response for sacrificial H₂ and O₂ evolution and application to overall water splitting. *Appl. Catal. B Environ.* **150–151**, 187–196 (2014).
 156. Yu, H. *et al.* Sol-gel hydrothermal synthesis of visible-light-driven Cr-doped SrTiO₃ for efficient hydrogen production. *J. Mater. Chem.* **21**, 11347–11351 (2011).

157. Bae, S. W., Borse, P. H. & Lee, J. S. Dopant dependent band gap tailoring of hydrothermally prepared cubic SrTi_xM_{1-x}O₃ (M=Ru,Rh,Ir,Pt,Pd) nanoparticles as visible light photocatalyst. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 90–93 (2008).
158. Da Silva, L. F. *et al.* Long-range and short-range structures of cube-like shape SrTiO₃ powders: Microwave-assisted hydrothermal synthesis and photocatalytic activity. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 12386–12393 (2013).
159. Xu, J. *et al.* Erbium and nitrogen co-doped SrTiO₃ with highly visible light photocatalytic activity and stability by solvothermal synthesis. *Mater. Res. Bull.* **70**, 114–121 (2015).
160. Zheng, J. Q. *et al.* Microwave-assisted rapid synthesis and photocatalytic activity of mesoporous Nd-doped SrTiO₃ nanospheres and nanoplates. *Mater. Lett.* **100**, 62–65 (2013).
161. Li, P. *et al.* Solvothermal synthesis and visible light-driven photocatalytic degradation for tetracycline of Fe-doped SrTiO₃. *RSC Adv.* **4**, 47615–47624 (2014).
162. Sulaeman, U., Yin, S. & Sato, T. Solvothermal synthesis and photocatalytic properties of chromium-doped SrTiO₃ nanoparticles. *Appl. Catal. B Environ.* **105**, 206–210 (2011).
163. Kimijima, T., Kanie, K., Nakaya, M. & Muramatsu, A. Solvothermal synthesis of SrTiO₃ nanoparticles precisely controlled in surface crystal planes and their photocatalytic activity. *Appl. Catal. B Environ.* **144**, 462–467 (2014).
164. Nakashima, K., Kera, M., Fujii, I. & Wada, S. A new approach for the preparation of SrTiO₃ nanocubes. *Ceram. Int.* **39**, 3231–3234 (2013).
165. Ma, T. Y., Li, H., Ren, T. Z. & Yuan, Z. Y. Mesoporous SrTiO₃ nanowires from a template-free hydrothermal process. *RSC Adv.* **2**, 2790–2796 (2012).
166. Kong, J., Rui, Z. & Ji, H. Enhanced Photocatalytic Mineralization of Gaseous Toluene over SrTiO₃ by Surface Hydroxylation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **55**, 11923–11930 (2016).
167. Xu, J. *et al.* Solvothermal synthesis nitrogen doped SrTiO₃ with high visible light photocatalytic activity. *Ceram. Int.* **40**, 10583–10591 (2014).
168. Lencka, M. M. & Riman, R. E. Thermodynamic modeling of hydrothermal synthesis of ceramic powders. *Chem. Mater.* **5**, 61–70 (1993).
169. Lencka, M. M. & Riman, R. E. Hydrothermal synthesis of perovskite materials: Thermodynamic modeling and experimental verification. *Ferroelectrics* **151**, 159–164 (1994).
170. Lencka, M. M. & Riman, R. E. Thermodynamics of the Hydrothermal Synthesis of Calcium Titanate with Reference to Other Alkaline-Earth Titanates. *Chem. Mater.* **7**, 18–25 (1995).
171. Kalyani, V. *et al.* Hydrothermal Synthesis of SrTiO₃: Role of Interfaces. *Cryst. Growth Des.* **15**, 5712–5725 (2015).
172. Moreira, M. L. *et al.* Quantum Mechanics Insight into the Microwave Nucleation of SrTiO₃ Nanospheres. *J. Phys. Chem. C* **116**, 24792–24808 (2012).
173. Rabuffetti, F. A., Stair, P. C. & Poeppelmeier, K. R. Synthesis-dependent surface acidity and structure of SrTiO₃ nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **114**, 11056–11067 (2010).
174. Chang, C. H. & Shen, Y. H. Synthesis and characterization of chromium doped SrTiO₃ photocatalyst. *Mater. Lett.* **60**, 129–132 (2006).
175. Xian, T., Yang, H., Di, L. J. & Dai, J. F. Enhanced photocatalytic activity of SrTiO₃ particles by surface decoration with Ag nanoparticles for dye degradation. *Phys. Scr.* **90**, (2015).

176. Hart, J. N., Cervini, R., Cheng, Y. B., Simon, G. P. & Spiccia, L. Formation of anatase TiO₂ by microwave processing. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **84**, 135–143 (2004).
177. Howard, C. J., Sabine, T. M. & Dickson, F. Structural and thermal parameters for rutile and anatase. *Acta Crystallogr. Sect. B* **47**, 462–468 (1991).
178. Sing, K. S. W. *et al.* Reporting Physisorption Data For Gas / Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem.* **57**, 603–619 (1985).
179. Gregg, S. J. & Sing, K. S. W. *Adsorption, surface area and porosity.* (Academic Press, 1982).
180. Atuchin, V. V., Kesler, V. G., Pervukhina, N. V. & Zhang, Z. Ti 2p and O 1s core levels and chemical bonding in titanium-bearing oxides. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **152**, 18–24 (2006).
181. Thermo Fisher Scientific Inc. Thermo Scientific XPS: Knowledge Base. Available at: <https://xpssimplified.com/periodictable.php>. (Accessed: 15th November 2018)
182. Simons, W. W. *The Sadtler Handbook of Infrared Spectra.* (1978).
183. Jiao, S., Yan, J., Sun, G. & Zhao, Y. Electronic structures and optical properties of Nb-doped SrTiO₃ from first principles. *J. Semicond.* **37**, (2016).
184. Antao, S. M. & Hassan, I. The orthorhombic structure of CaCO₃, SrCO₃, PbCO₃ and BaCO₃: Linear structural trends. *Can. Mineral.* **47**, 1245–1255 (2009).
185. Robbins, S. A., Rupard, R. G., Weddle, B. J., Maull, T. R. & Gallagher, P. K. Some observations on the use of strontium carbonate as a temperature standard for DTA. *Thermochim. Acta* **269–270**, 43–49 (1995).
186. Wang, C., Ao, Y., Wang, P., Hou, J. & Qian, J. Preparation, characterization and photocatalytic activity of the neodymium-doped TiO₂ hollow spheres. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 227–231 (2010).
187. Stengl, V., Bakardjieva, S. & Murafa, N. Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO₂ nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* **114**, 217–226 (2009).
188. Wojcieszak, D. *et al.* Photocatalytic properties of transparent TiO₂ coatings doped with neodymium. *Polish J. Chem. Technol.* **14**, 1–7 (2012).
189. Mazierski, P. *et al.* The role of lanthanides in TiO₂-based photocatalysis: A review. *Appl. Catal. B Environ.* **233**, 301–317 (2018).
190. Reszczyńska, J. *et al.* Visible light activity of rare earth metal doped (Er³⁺, Yb³⁺ or Er³⁺/Yb³⁺) titania photocatalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **163**, 40–49 (2015).
191. Kibombo, H. S., Weber, A. S., Wu, C., Reddy, K. & Koodali, R. T. Effectively dispersed europium oxide dopants in TiO₂ aerogel supports for enhanced photocatalytic pollutant degradation. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **269**, 49–58 (2013).
192. Liqiang, J. *et al.* The preparation and characterization of La doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity. *J. Solid State Chem.* **177**, 3375–3382 (2004).
193. Parida, K. M. & Sahu, N. Visible light induced photocatalytic activity of rare earth titania nanocomposites. *J. Mol. Catal. A Chem.* **287**, 151–158 (2008).
194. Nair, J., Nair, P., Mizukami, F., Oosawa, Y. & Okubo, T. MICROSTRUCTURE AND PHASE TRANSFORMATION BEHAVIOR OF DOPED NANOSTRUCTURED TITANIA. *Mater. Res. Bull.* **34**, 1275–1290 (1999).

195. Yuan, M. *et al.* Effect of Nd₂O₃ addition on the surface phase of TiO₂ and photocatalytic activity studied by UV Raman spectroscopy. *J. Alloys Compd.* **509**, 6227–6235 (2011).
196. Cao, Y. *et al.* Luminescence properties of Sm³⁺-doped TiO₂ nanoparticles: Synthesis, characterization, and mechanism. *J. Alloys Compd.* **554**, 12–20 (2013).
197. Li, W. *et al.* Band gap tailoring of Nd³⁺-doped TiO₂ nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4143–4145 (2003).
198. Xie, Y. & Yuan, C. Photocatalysis of neodymium ion modified TiO₂ sol under visible light irradiation. *Appl. Surf. Sci.* **221**, 17–24 (2004).
199. Kočí, K. *et al.* Nd/TiO₂ Anatase-Brookite Photocatalysts for Photocatalytic Decomposition of Methanol. *Front. Chem.* **6**, 1–11 (2018).
200. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751–767 (1976).
201. Li, W., Frenkel, A. I., Woicik, J. C., Ni, C. & Shah, S. I. Dopant location identification in Nd³⁺-doped TiO₂ nanoparticles. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **72**, 1–6 (2005).
202. Platau, A. Lanthanum, cerium, praseodymium, and neodymium metals and their interaction with oxygen studied by photoelectron spectroscopy. *Linköping Stud. Sci. Technol.* (1982).
203. Coronado, E. A., Encina, E. R. & Stefani, F. D. Optical properties of metallic nanoparticles: Manipulating light, heat and forces at the nanoscale. *Nanoscale* **3**, 4042–4059 (2011).
204. Irie, H., Miura, S., Kamiya, K. & Hashimoto, K. Efficient visible light-sensitive photocatalysts: Grafting Cu(II) ions onto TiO₂ and WO₃ photocatalysts. *Chem. Phys. Lett.* **457**, 202–205 (2008).
205. Morikawa, T., Ohwaki, T., Suzuki, K. ichi, Moribe, S. & Tero-Kubota, S. Visible-light-induced photocatalytic oxidation of carboxylic acids and aldehydes over N-doped TiO₂ loaded with Fe, Cu or Pt. *Appl. Catal. B Environ.* **83**, 56–62 (2008).
206. Yu, H. *et al.* An efficient visible-light-sensitive Fe(III)-grafted TiO₂ photocatalyst. *J. Phys. Chem. C* **114**, 16481–16487 (2010).
207. Irie, H. *et al.* Visible Light-Sensitive Cu(II)-Grafted TiO₂ Photocatalysts: Activities and X-ray Absorption Fine Structure Analyses. *J. Phys. Chem. C* **113**, 10761–10766 (2009).
208. Ohwaki, T., Saeki, S., Aoki, K. & Morikawa, T. Evaluation of photocatalytic activities and characteristics of Cu- or Fe-modified nitrogen-doped titanium dioxides for applications in environmental purification. *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 0–4 (2016).
209. Nogawa, T., Isobe, T., Matsushita, S. & Nakajima, A. Preparation and visible-light photocatalytic activity of Au- and Cu-modified TiO₂ powders. *Mater. Lett.* **82**, 174–177 (2012).
210. Nishikawa, M., Mitani, Y. & Nosaka, Y. Photocatalytic Reaction mechanism of Fe(III)-grafted TiO₂ studied by means of ESR spectroscopy and chemiluminescence photometry. *J. Phys. Chem. C* **116**, 14900–14907 (2012).
211. Rawal, S. B., Kim, H. J. & Lee, W. I. Enhanced visible-light photocatalytic properties of Fe³⁺-grafted N-doped TiO₂ nanoporous spheres. *Appl. Catal. B Environ.* **142–143**, 458–464 (2013).

212. Koppenol, W. H., Stanbury, D. M. & Bounds, P. L. Electrode potentials of partially reduced oxygen species, from dioxygen to water. *Free Radic. Biol. Med.* **49**, 317–322 (2010).
213. Li, Y. *et al.* Constructing Solid-Gas-Interfacial Fenton Reaction over Alkalinized-C₃N₄ Photocatalyst to Achieve Apparent Quantum Yield of 49% at 420 nm. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 13289–13297 (2016).
214. Morikawa, T., Irokawa, Y. & Ohwaki, T. Enhanced photocatalytic activity of TiO₂-xNx loaded with copper ions under visible light irradiation. *Appl. Catal. A Gen.* **314**, 123–127 (2006).
215. Yamanaka, K. I., Ohwaki, T. & Morikawa, T. Charge-carrier dynamics in Cu- or Fe-loaded nitrogen-doped TiO₂ powder studied by femtosecond diffuse reflectance spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **117**, 16448–16456 (2013).
216. Katoh, R., Furube, A., Yamanaka, K. I. & Morikawa, T. Charge separation and trapping in N-doped TiO₂ photocatalysts: A time-resolved microwave conductivity study. *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 3261–3265 (2010).
217. Govorov, A. O. & Richardson, H. H. Generating heat with metal nanoparticles. *Nano Today* **2**, 30–38 (2007).
218. Liu, H., Dong, H., Meng, X. & Wu, F. First-principles study on strontium titanate for visible light photocatalysis. *Chem. Phys. Lett.* **555**, 141–144 (2013).
219. Zhang, C. *et al.* Substitutional position and insulator-to-metal transition in Nb-doped SrTiO₃. *Mater. Chem. Phys.* **107**, 215–219 (2008).
220. Zhou, M., Feng, Y. P. & Zhang, C. Gold clusters on Nb-doped SrTiO₃: Effects of metal-insulator transition on heterogeneous Au nanocatalysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 9660–9665 (2012).
221. Dawson, J. A., Li, X., Freeman, C. L., Harding, J. H. & Sinclair, D. C. The application of a new potential model to the rare-earth doping of SrTiO₃ and CaTiO₃. *J. Mater. Chem. C* **1**, 1574–1582 (2013).
222. Zhang, C. *et al.* Towards high visible light photocatalytic activity in rare earth and N codoped SrTiO₃: a first principles evaluation and prediction. *RSC Adv.* **7**, 16282–16289 (2017).
223. Miyauchi, M., Takashio, M. & Tobimatsu, H. Photocatalytic Activity of SrTiO₃ Codoped with Nitrogen and Lanthanum under Visible Light Illumination. *Langmuir* **20**, 232–236 (2004).
224. Shi, J. *et al.* Site-selected doping of upconversion luminescent Er³⁺ into SrTiO₃ for visible-light-driven photocatalytic H₂ or O₂ evolution. *Chem. - A Eur. J.* **18**, 7543–7551 (2012).
225. Vasquez, R. P. SrTiO₃ by XPS. *Surf. Sci. Spectra* **1**, 129–135 (1992).
226. Vasquez, R. P. SrCO₃ by XPS. *Surf. Sci. Spectra* **1**, 112–116 (1992).
227. Shibagaki, S. & Fukushima, K. XPS analysis on Nb–SrTiO₃ thin films deposited with pulsed laser ablation technique. *J. Eur. Ceram. Soc.* **19**, 1423–1426 (1999).
228. Sato, S. Photocatalytic activity of NO_x-doped TiO₂ in the visible light region. *Chem. Phys. Lett.* **123**, 126–128 (1986).
229. Du, C. *et al.* Extremely fast dark adsorption rate of carbon and nitrogen co-doped TiO₂ prepared by a relatively fast, facile and low-cost microwave method. *Appl. Phys. A*

- Mater. Sci. Process.* **122**, 1–10 (2016).
230. Ivanov, S. *et al.* Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Properties of Sulfur- and Carbon-Codoped TiO₂ Nanoparticles. *Nanoscale Res. Lett.* **11**, (2016).
 231. Yang, X. *et al.* Synthesis of visible-light-active TiO₂-based photocatalysts by carbon and nitrogen doping. *J. Catal.* **260**, 128–133 (2008).
 232. Liu, H. & Gao, L. (Sulfur, Nitrogen)-Codoped Rutile-Titanium Dioxide as a Visible-Light-Activated Photocatalyst. *J. Am. Ceram. Soc.* **87**, 1582–1584 (2004).
 233. Zhang, Q., Wang, J., Yin, S., Sato, T. & Saito, F. Synthesis of a Visible-Light Active TiO₂-xS_x Photocatalyst by Means of Mechanochemical Doping. *J. Am. Ceram. Soc.* **87**, 1161–1163 (2004).
 234. Di Valentin, C. *et al.* N-doped TiO₂: Theory and experiment. *Chem. Phys.* **339**, 44–56 (2007).
 235. Morikawa, T., Asahi, R., Ohwaki, T., Aoki, K. & Taga, Y. Band-Gap Narrowing of Titanium Dioxide by Nitrogen Doping. *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 561–563 (2001).
 236. Irie, H., Watanabe, Y. & Hashimoto, K. Nitrogen-Concentration Dependence on Photocatalytic Activity of TiO₂-xN_x Powders. *J. Phys. Chem. B* **107**, 5483–5486 (2003).
 237. Di Valentin, C., Pacchioni, G., Selloni, A., Livraghi, S. & Giamello, E. Characterization of paramagnetic species in N-doped TiO₂ powders by EPR spectroscopy and DFT calculations. *J. Phys. Chem. B* **109**, 11414–11419 (2005).
 238. Di Valentin, C., Pacchioni, G. & Selloni, A. Origin of the different photoactivity of N-doped anatase and rutile TiO₂. *Phys. Rev. B* **70**, 085116 (2004).
 239. Yang, K., Dai, Y. & Huang, B. Study of the nitrogen concentration influence on N-doped TiO₂ anatase from first-principles calculations. *J. Phys. Chem. C* **111**, 12086–12090 (2007).
 240. Batzill, M., Morales, E. H. & Diebold, U. Influence of nitrogen doping on the defect formation and surface properties of TiO₂ rutile and anatase. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 1–4 (2006).
 241. Ihara, T., Miyoshi, M., Iriyama, Y., Matsumoto, O. & Sugihara, S. Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping. *Appl. Catal. B Environ.* **42**, 403–409 (2003).
 242. Serpone, N. Is the Band Gap of Pristine TiO₂ Narrowed by Anion- and Cation-Doping of Titanium Dioxide in Second-Generation Photocatalysts? *J. Phys. Chem. B* **110**, 24287–24293 (2006).
 243. Rumaiz, A. K. *et al.* Oxygen vacancies in N doped anatase TiO₂: Experiment and first-principles calculations. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 2–5 (2009).
 244. Wang, W., Tadé, M. O. & Shao, Z. Nitrogen-doped simple and complex oxides for photocatalysis: A review. *Prog. Mater. Sci.* **92**, 33–63 (2018).
 245. Okato, T., Sakano, T. & Obara, M. Suppression of photocatalytic efficiency in highly N-doped anatase films. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **72**, 3–8 (2005).
 246. D'Arienzo, M. *et al.* Solar light and dopant-induced recombination effects: Photoactive nitrogen in TiO₂ as a case study. *J. Phys. Chem. C* **114**, 18067–18072 (2010).
 247. Asahi, R. & Morikawa, T. Nitrogen complex species and its chemical nature in TiO₂ for visible-light sensitized photocatalysis. *Chem. Phys.* **339**, 57–63 (2007).

248. Sato, S., Nakamura, R. & Abe, S. Visible-light sensitization of TiO₂ photocatalysts by wet-method N doping. *Appl. Catal. A Gen.* **284**, 131–137 (2005).
249. Peng, F., Cai, L., Yu, H., Wang, H. & Yang, J. Synthesis and characterization of substitutional and interstitial nitrogen-doped titanium dioxides with visible light photocatalytic activity. *J. Solid State Chem.* **181**, 130–136 (2008).
250. Qiu, X. & Burda, C. Chemically synthesized nitrogen-doped metal oxide nanoparticles. *Chem. Phys.* **339**, 1–10 (2007).
251. Zhang, J., Wu, Y., Xing, M., Leghari, S. A. K. & Sajjad, S. Development of modified N doped TiO₂ photocatalyst with metals, nonmetals and metal oxides. *Energy Environ. Sci.* **3**, 715–726 (2010).
252. Bakar, S. A. & Ribeiro, C. Nitrogen-doped titanium dioxide: An overview of material design and dimensionality effect over modern applications. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **27**, 1–29 (2016).
253. Huang, L. *et al.* Facile and large-scale preparation of N doped TiO₂ photocatalyst with high visible light photocatalytic activity. *Mater. Lett.* **209**, 585–588 (2017).
254. Jagadale, T. C. *et al.* N-Doped TiO₂ Nanoparticle Based Visible Light Photocatalyst by Modified Peroxide Sol–Gel Method. *J. Phys. Chem. C* **112**, 14595–14602 (2008).
255. Kumar, S., Fedorov, A. G. & Gole, J. L. Photodegradation of ethylene using visible light responsive surfaces prepared from titania nanoparticle slurries. *Appl. Catal. B Environ.* **57**, 93–107 (2005).
256. Li, D. *et al.* A new route for degradation of volatile organic compounds under visible light: Using the bifunctional photocatalyst Pt/TiO₂-xNx in H₂-O₂ atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 2130–2135 (2008).
257. Lo Presti, L. *et al.* Role of the nitrogen source in determining structure and morphology of n-doped nanocrystalline TiO₂. *J. Phys. Chem. C* **118**, 4797–4807 (2014).
258. Yokosuka, Y. *et al.* Photocatalytic degradation of trichloroethylene using N-doped TiO₂ prepared by a simple sol-gel process. *Res. Chem. Intermed.* **35**, 43–53 (2009).
259. Ma, Y., Zhang, J., Tian, B., Chen, F. & Wang, L. Synthesis and characterization of thermally stable Sm,N co-doped TiO₂ with highly visible light activity. *J. Hazard. Mater.* **182**, 386–393 (2010).
260. Kuvarega, A. T., Krause, R. W. M. & Mamba, B. B. Nitrogen/palladium-codoped TiO₂ for efficient visible light photocatalytic dye degradation. *J. Phys. Chem. C* **115**, 22110–22120 (2011).
261. Ananpattarachai, J., Kajitvichyanukul, P. & Seraphin, S. Visible light absorption ability and photocatalytic oxidation activity of various interstitial N-doped TiO₂ prepared from different nitrogen dopants. *J. Hazard. Mater.* **168**, 253–261 (2009).
262. Chen, X., Low, Y., Samia, A. C. S., Burda, C. & Gole, J. L. Formation of oxynitride as the photocatalytic enhancing site in nitrogen-doped titania nanocatalysts: Comparison to a commercial nanopowder. *Adv. Funct. Mater.* **15**, 41–49 (2005).
263. Giannakas, A. E., Antonopoulou, M., Papavasiliou, J., Deligiannakis, Y. & Konstantinou, I. Photocatalytic performance of Pt-TiO₂, Pt-N-TiO₂ and Pt-N/F-TiO₂ towards simultaneous Cr(VI) reduction/benzoic acid oxidation: Insights into photogenerated charge carrier dynamics and catalyst properties. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **349**, 25–35 (2017).

264. Gole, J. L., Stout, J. D., Burda, C., Lou, Y. & Chen, X. Highly Efficient Formation of Visible Light Tunable TiO₂-xN_x Photocatalysts and Their Transformation at the Nanoscale. *J. Phys. Chem. B* **108**, 1230–1240 (2004).
265. Higashimoto, S. *et al.* Effective photocatalytic decomposition of VOC under visible-light irradiation on N-doped TiO₂ modified by vanadium species. *Appl. Catal. A Gen.* **340**, 98–104 (2008).
266. Chi, B., Zhao, L. & Jin, T. One-step template-free route for synthesis of mesoporous N-doped titania spheres. *J. Phys. Chem. C* **111**, 6189–6193 (2007).
267. Cong, Y., Zhang, J., Chen, F. & Anpo, M. Synthesis and characterization of nitrogen-doped TiO₂ nanophotocatalyst with high visible light activity. *J. Phys. Chem. C* **111**, 6976–6982 (2007).
268. Jiang, J. *et al.* Plasmon Ag decorated 3D urchinlike N-TiO₂-x for enhanced visible-light-driven photocatalytic performance. *J. Colloid Interface Sci.* **521**, 102–110 (2018).
269. Senthilnathan, J. & Philip, L. Photocatalytic degradation of lindane under UV and visible light using N-doped TiO₂. *Chem. Eng. J.* **161**, 83–92 (2010).
270. Tian, B., Li, C., Gu, F. & Jiang, H. Synergetic effects of nitrogen doping and Au loading on enhancing the visible-light photocatalytic activity of nano-TiO₂. *Catal. Commun.* **10**, 925–929 (2009).
271. Yang, G., Jiang, Z., Shi, H., Xiao, T. & Yan, Z. Preparation of highly visible-light active N-doped TiO₂ photocatalyst. *J. Mater. Chem.* **20**, 5301–5309 (2010).
272. Chen, X. *et al.* The effect of postnitridation annealing on the surface property and photocatalytic performance of N-doped TiO₂ under visible light irradiation. *J. Catal.* **255**, 59–67 (2008).
273. Irokawa, Y. *et al.* Photodegradation of toluene over TiO₂-xN_x under visible light irradiation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 1116–1121 (2006).
274. Kachina, A. *et al.* A new approach to the preparation of nitrogen-doped titania visible light photocatalyst. *Chem. Mater.* **24**, 636–642 (2012).
275. Kosowska, B. *et al.* The preparation of TiO₂-nitrogen doped by calcination of TiO₂-xH₂O under ammonia atmosphere for visible light photocatalysis. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **88**, 269–280 (2005).
276. Kurtoglu, M. E., Longenbach, T., Sohlberg, K. & Gogotsi, Y. Strong coupling of Cr and N in Cr-N-doped TiO₂ and its effect on photocatalytic activity. *J. Phys. Chem. C* **115**, 17392–17399 (2011).
277. Ozaki, H., Fujimoto, N., Iwamoto, S. & Inoue, M. Photocatalytic activities of NH₃-treated titanias modified with other elements. *Appl. Catal. B Environ.* **70**, 431–436 (2007).
278. Yamanaka, K. I. & Morikawa, T. Charge-carrier dynamics in nitrogen-doped TiO₂ powder studied by femtosecond time-resolved diffuse reflectance spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **116**, 1286–1292 (2012).
279. Yin, S. *et al.* Photocatalytic oxidation of NO_x under visible led light irradiation over nitrogen-doped titania particles with iron or platinum loading. *J. Phys. Chem. C* **112**, 12425–12431 (2008).
280. Tachikawa, T. *et al.* Visible light-induced degradation of ethylene glycol on nitrogen-doped TiO₂ Powders. *J. Phys. Chem. B* **110**, 13158–13165 (2006).
281. Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E. & Bomben, K. D. *Handbook of X-ray*

- Photoelectron Spectroscopy*. (1992).
282. Li, D., Haneda, H., Hishita, S. & Ohashi, N. Visible-light-driven nitrogen-doped TiO₂ photocatalysts: Effect of nitrogen precursors on their photocatalysis for decomposition of gas-phase organic pollutants. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **117**, 67–75 (2005).
 283. Khalilzadeh, A. & Fatemi, S. Modification of nano-TiO₂ by doping with nitrogen and fluorine and study acetaldehyde removal under visible light irradiation. *Clean Technol. Environ. Policy* **16**, 629–636 (2014).
 284. Jo, W. K. & Kim, J. T. Application of visible-light photocatalysis with nitrogen-doped or unmodified titanium dioxide for control of indoor-level volatile organic compounds. *J. Hazard. Mater.* **164**, 360–366 (2009).
 285. Doong, R. an & Liao, C. Y. Enhanced photocatalytic activity of Cu-deposited N-TiO₂/titanate nanotubes under UV and visible light irradiations. *Sep. Purif. Technol.* **179**, 403–411 (2017).
 286. Shayegan, Z., Lee, C. S. & Haghighat, F. TiO₂ photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase – A review. *Chem. Eng. J.* **334**, 2408–2439 (2018).
 287. Sopyan, I., Watanabe, M., Murasawa, S., Hashimoto, K. & Fujishima, A. An efficient TiO₂ thin-film photocatalyst: Photocatalytic properties in gas-phase acetaldehyde degradation. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **98**, 79–86 (1996).
 288. Batault, F. *et al.* Acetaldehyde and acetic acid adsorption on TiO₂ under dry and humid conditions. *Chem. Eng. J.* **264**, 197–210 (2015).
 289. Queffeuilou, A. *et al.* Kinetic study of acetaldehyde photocatalytic oxidation with a thin film of TiO₂ coated on stainless steel and CFD modeling approach. *Ind. Eng. Chem. Res.* **49**, 6890–6897 (2010).
 290. Obuchi, E., Sakamoto, T., Nakano, K. & Shiraishi, F. Photocatalytic decomposition of acetaldehyde over TiO₂/SiO₂ catalyst. *Chem. Eng. Sci.* **54**, 1525–1530 (1999).
 291. Perry, R. H., Green, D. W. & Maloney, J. O. *Perry's Chemical Engineer Handbook 7th Edition*. (1997).
 292. Visan, A., Rafieian, D., Ogieglo, W. & Lammertink, R. G. H. Modeling intrinsic kinetics in immobilized photocatalytic microreactors. *Appl. Catal. B Environ.* **150–151**, 93–100 (2014).
 293. Padoin, N. & Soares, C. An explicit correlation for optimal TiO₂ film thickness in immobilized photocatalytic reaction systems. *Chem. Eng. J.* **310**, 381–388 (2017).
 294. Nielsen, M. G. *et al.* A generic model for photocatalytic activity as a function of catalyst thickness. *J. Catal.* **289**, 62–72 (2012).
 295. Chen, D., Li, F. & Ray, A. K. External and internal mass transfer effect on photocatalytic degradation. *Catal. Today* **66**, 475–485 (2001).
 296. Ye, X., Chen, D., Gossage, J. & Li, K. Photocatalytic oxidation of aldehydes: Byproduct identification and reaction pathway. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **183**, 35–40 (2006).
 297. Muggli, D. S. & Falconer, J. L. Catalyst design to change selectivity of photocatalytic oxidation. *J. Catal.* **175**, 213–219 (1998).
 298. Mrowetz, M., Balcerski, W., Colussi, A. J. & Hoffmann, M. R. Oxidative Power of Nitrogen-Doped TiO₂ Photocatalysts under Visible Illumination. *J. Phys. Chem. B* **108**,

- 17269–17273 (2004).
299. Sauer, M. L. & Ollis, D. F. Photocatalyzed oxidation of ethanol and acetaldehyde in humidified air. *J. Catal.* **158**, 570–582 (1996).
 300. Muggli, D. S., McCue, J. T. & Falconer, J. L. Mechanism of the photocatalytic oxidation of ethanol on TiO₂. *J. Catal.* **173**, 470–483 (1998).
 301. Nimlos, M. R., Wolfrum, E. J., Brewer, M. L., Fennell, J. A. & Bintner, G. Gas-phase heterogeneous photocatalytic oxidation of ethanol: Pathways and kinetic modeling. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 3102–3110 (1996).
 302. Hauchecorne, B. *et al.* Elucidating the photocatalytic degradation pathway of acetaldehyde: An FTIR in situ study under atmospheric conditions. *Appl. Catal. B Environ.* **106**, 630–638 (2011).
 303. Backes, M. J., Lukaski, A. C. & Muggli, D. S. Active sites and effects of H₂O and temperature on the photocatalytic oxidation of ¹³C-acetic acid on TiO₂. *Appl. Catal. B Environ.* **61**, 21–35 (2005).
 304. Knighton, N. & Bugbee, B. A Mixture of Barium Sulfate and White Paint is a Low-Cost Substitute Reflectance Standard for Spectralon®. Available at: http://www.triticeacap.org/wp-content/uploads/2011/12/Barium_Sulfate.pdf.
 305. Weidner, V. R. & Hsia, J. J. Reflection properties of pressed polytetrafluoroethylene powder. *J. Opt. Soc. Am.* **71**, 856 (1981).
 306. Commission Internationale de l'Éclairage. A review of publications on properties and reflection values of material reflection standards (CIE 046-1979). Available at: https://www.techstreet.com/cie/standards/cie-046-1979?product_id=1209978.
 307. Dharma, J. & Aniruddha, P. Simple Method of Measuring the Band Gap Energy Value of TiO₂ in the Powder Form using a UV/Vis/NIR Spectrometer. *PerkinElmer Application Note* Available at: https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/APP_UVVISNIRMeasureBandGapEnergyValue.pdf.
 308. Koffyberg, F. P., Dwight, K. & Wold, A. Interband transitions of semiconducting oxides determined from photoelectrolysis spectra. *Solid State Commun.* **30**, 433–437 (1979).
 309. Tauc, J. Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors. *Mater. Res. Bull.* **5**, 721–729 (1970).
 310. Murphy, A. B. Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91**, 1326–1337 (2007).
 311. Murphy, A. B. Optical properties of an optically rough coating from inversion of diffuse reflectance measurements. *Appl. Opt.* **46**, 3133 (2007).
 312. Morales, A. E., Mora, E. S. & Pal, U. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Rev. Mex. Fis. S* **53**, 18–22 (2007).
 313. Cullity, B. D. & Cohen, M. *Elements of X-Ray Diffraction*. (Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1978).
 314. Spurr, R. A. & Myers, H. Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer. *Anal. Chem.* **29**, 760–762 (1957).

*Libre,
como el sol cuando amanece, yo soy libre,
como el mar.*

*Libre,
como el ave que escapó de su prisión
y puede al fin volar.*

*Libre,
como el viento que recoge mi lamento y mi pesar.
Camino sin cesar, detrás de la verdad,
y sabré lo que es al fin la libertad.*

~Libre, Nino Bravo