

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Máster Universitario en Investigación Química y
Química Industrial

María Moreno Pérez

**PREPARACIÓN DE ÓXIDOS
SEMICONDUCTORES COMO SOPORTES DE
CLÚSTERES CUÁNTICOS ATÓMICOS**

Tutores:

Carlos Vázquez Vázquez

David Buceta Fernández

Departamento de Química Física – Grupo Nanotecnología y
Magnetismo (NANOMAG) – Instituto de Cerámica

Julio 2021

Índice

Resumen	1
Abstract.....	2
1. Objetivos	3
2. Introducción	4
2.1. Óxidos semiconductores, los catalizadores tradicionales	4
2.2. Clústeres cuánticos atómicos, una nueva generación de semiconductores	6
2.3. Fotocatálisis	8
2.3.1. Fotodegradación de contaminantes en agua	9
2.3.2. Fotoproducción de hidrógeno.....	11
2.3.3. Binomio clúster/semiconductor, un nuevo enfoque en fotocatálisis ..	12
3. Materiales y métodos	14
3.1. Materiales.....	14
3.1.1. Reactivos	14
3.2. Métodos de síntesis.....	14
3.2.1. Precipitación química	14
3.2.2. Método Sol-Gel	16
3.3. Técnicas de caracterización	16
3.4. Impregnación seca (<i>Incipient wetness impregnation</i>)	17
3.5. Estudios preliminares de actividad fotocatalítica	18
4. Resultados y discusión	20
4.1. Difracción de rayos X en polvo	20
4.2. Espectroscopía infrarroja	24
4.3. Espectroscopía Raman.....	27
4.4. Análisis elemental.....	30
4.5. Microscopía electrónica de transmisión	30
4.6. Espectroscopía de reflectancia difusa	34

4.7. Área superficial específica.....	37
4.8. Estudios preliminares de actividad fotocatalítica	39
5. Conclusiones	44
Conclusions	45
6. Bibliografía.....	46
Anexo I.....	51
Anexo II.....	57
Anexo III	58

Hoja de autorización

Carlos Vázquez Vázquez, profesor titular del Departamento de Química Física de la Facultad de Química de la Universidad de Santiago de Compostela, y David Buceta Fernández, investigador post-doctoral, en calidad de tutores docentes del Trabajo Fin de Máster en Investigación Química y Química Industrial realizado por María Moreno Pérez,

AUTORIZAN la presentación de dicho trabajo que lleva por título “Preparación de óxidos semiconductores como soportes de clústeres cuánticos atómicos” como conclusión a la labor realizada por la alumna en el grupo de investigación Nanotecnología y Magnetismo (NANOMAG) de la Universidad de Santiago de Compostela durante el curso 2020/2021.

Para que así conste, firmamos la presente en Santiago de Compostela, a 5 de julio de 2021

Carlos Vázquez Vázquez

David Buceta Fernández

Índice de abreviaturas

AQCs	Clústeres cuánticos atómicos
ATR	Reflectancia total atenuada
DRX	Difracción de rayos X en polvo
E _g	Energía de la banda prohibida
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
HOMO	Orbital ocupado de más alta energía
ICDD	Centro Internacional de Datos de Difracción
IR	Infrarrojo
LUMO	Orbital desocupado de más baja energía
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TEM	Microscopía electrónica de transición
u.a.	Unidades arbitrarias
UV-Vis	Ultravioleta visible

Resumen

En el presente trabajo, se han sintetizado y caracterizado nanopartículas de SnO₂ y TiO₂ y materiales híbridos SnO₂/TiO₂ para utilizar en reacciones fotocatalíticas como sustratos para los clústeres cuánticos atómicos (AQC).

Los métodos de síntesis se han basado en aproximaciones *bottom-up* en fase líquida, como el método sol-gel o la precipitación química, los cuales son fáciles de escalar. Además, los materiales fueron caracterizados fisicoquímicamente por técnicas como difracción de rayos X en polvo (DRX), espectroscopías FTIR-ATR y Raman, análisis elemental (CHNS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) con el fin de determinar la estructura cristalina, morfología y composición química de estos materiales (es decir, cómo están los elementos distribuidos en los materiales híbridos y qué está adherido y protegiendo la superficie de las nanopartículas) así como predecir sus propiedades fotocatalíticas mediante espectroscopía de reflectancia difusa e isothermas de adsorción BET.

Un segundo objetivo de este Trabajo fin de máster fue la utilización de estas nanopartículas semiconductoras como sustrato para la deposición de AQC mediante impregnación seca o *incipient wetness impregnation*. Posteriormente, se estudió por espectroscopía UV-Vis cómo el proceso de deposición favorece las propiedades ópticas de los materiales, incrementando la absorción de luz visible mediante la aparición de *midgaps*, lo que hace a estos materiales muy interesantes para reacciones fotocatalíticas. Para ello, se llevaron a cabo estudios preliminares de actividad fotocatalítica con la degradación de un colorante en agua, a diferentes longitudes de onda y empleando un simulador solar.

Abstract

In this Master thesis, SnO₂ and TiO₂ nanoparticles and SnO₂/TiO₂ hybrid materials have been synthesized and characterized for use in photocatalytic reactions as substrates for atomic quantum clusters (AQCs).

Synthesis methods were based on bottom-up liquid phase approach such as sol-gel method or chemical precipitation, which are easy to scale up. Furthermore, materials were characterized by physicochemical techniques such as powder X-ray diffraction (XRD), ATR-FTIR and Raman spectroscopies, elemental analysis (CHNS) and transmission electron microscopy (TEM) in order to determinate the crystalline structure, the morphology and the chemical composition of these nanomaterials (i.e., how the elements are distributed in the hybrid materials and what is attached and protecting the nanoparticles surface) as well as predict the photocatalytic properties using reflectance diffuse spectroscopy and BET sorption isotherms.

A second objective of this Master thesis was the use of these semiconductor nanoparticles as substrate for the AQCs deposition using dry impregnation or incipient wetness impregnation. Then, it was studied by UV-Vis spectroscopy how deposition process improves the optical properties of the materials, increasing visible light absorption through the appearance of midgaps, which make these materials very interesting for photocatalytic reactions. For this, preliminary studies of photocatalytic activity were carried out to the dye degradation in water, at different wavelengths and using a solar simulator.

1. Objetivos

El primer objetivo del presente Trabajo fin de máster es sintetizar nuevos semiconductores híbridos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ que solventen los mayores problemas de los semiconductores tradicionales en materia de actividad fotocatalítica: la limitada absorción de la luz al rango UV y la recombinación de electrones y huecos. Con la formación de estos nuevos materiales se consigue una separación de cargas más efectiva, reduciendo la recombinación y, en consecuencia, incrementando la eficiencia fotocatalítica.

Un segundo objetivo es la deposición de clústeres sobre estas nanopartículas semiconductoras con el fin de potenciar aún más sus propiedades fotocatalíticas. La formación del binomio clúster/semiconductor crea nuevos estados electrónicos en la zona de energías prohibidas (*midgaps*) aumentando la eficiencia de absorción en el UV y extendiéndola además a la región visible. Además, la interacción entre los clústeres y el semiconductor genera un polarón superficial de alta estabilidad, que favorece la separación de las cargas y evita su recombinación.

Finalmente, se llevan a cabo estudios preliminares de actividad fotocatalítica de los semiconductores y de estos mismos una vez depositados los clústeres, para corroborar esta mejora en sus propiedades ópticas, mediante la degradación de azul de metileno en agua a diferentes longitudes de onda, empleando para ello un simulador solar.

2. Introducción

2.1. Óxidos semiconductores, los catalizadores tradicionales

El TiO_2 es el semiconductor por excelencia para aplicaciones catalíticas y fotocatalíticas por su abundancia, alta estabilidad, bajo coste y seguridad para el medioambiente y la salud humana. Su principal limitación es una alta energía de la banda prohibida (E_g , 3-3,2 eV), que restringe su absorción al rango UV del espectro electromagnético (Figura 1), lo que supone menos de un 5% del total del espectro solar^{1,2}.

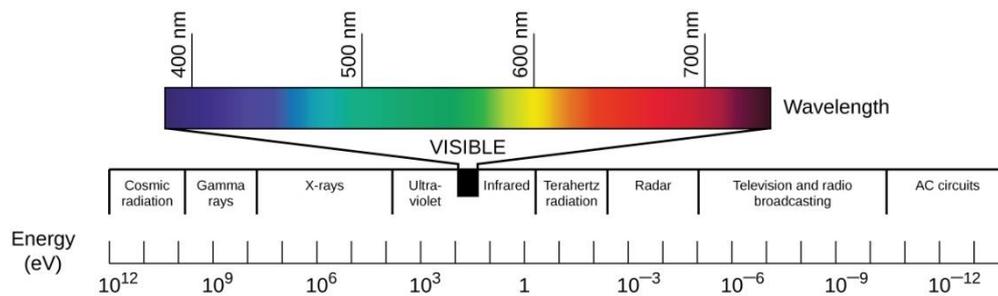


Figura 1. El espectro electromagnético (imagen adaptada de referencia³)

En la naturaleza se encuentran tres polimorfos del TiO_2 : anatasa y rutilo, de estructura tetragonal, y brookita con estructura ortorrómbica, siendo el rutilo la fase más estable. Sin embargo, su actividad fotocatalítica es, por lo general, peor; a pesar de que su E_g es menor que la de anatasa, es más propenso a la recombinación², por tanto, su eficiencia fotocatalítica es menor.

La estructura anatasa del TiO_2 es la más utilizada para aplicaciones de células solares debido a una mayor movilidad de los electrones, baja constante dieléctrica y menor densidad². No obstante, los materiales que presentan dos fases dan lugar a una mayor actividad fotocatalítica que la obtenida con los polimorfos puros, ya que la presencia de dos fases con distinta E_g promueve la movilidad de los electrones y reduce la recombinación del par electrón-hueco⁴.

Siguiendo esta línea, la preparación de materiales híbridos donde se pongan en contacto dos semiconductores con diferente E_g puede llegar a mejorar las propiedades respecto a ellos mismos por separado.

El SnO_2 puro muestra una actividad fotocatalítica más pobre en comparación con el TiO_2 porque su banda prohibida (3,5–3,8 eV), más energética, absorbe menos de la componente UV de la radiación solar. En materiales híbridos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$, dado que la

función de trabajo del SnO_2 es inferior a la del TiO_2 y el nivel de energía de Fermi de TiO_2 es más alto, la transferencia de electrones ocurre desde la banda de conducción de TiO_2 a la banda de conducción de SnO_2 y, por tanto, los huecos se transfieren desde la banda de valencia de SnO_2 a la banda de valencia de TiO_2 ², como se representa en la Figura 2. Por tanto, en los materiales híbridos se favorece la separación de las cargas, lo cual ayuda a reducir la recombinación y, en consecuencia, incrementa la eficiencia fotocatalítica.

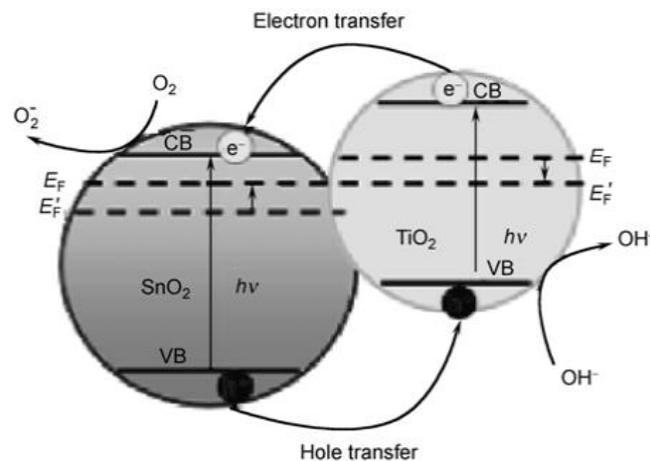


Figura 2. Esquema del proceso de transferencia de carga y la separación del par electrón-hueco en fotocatalizadores compuestos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ²

La actividad fotocatalítica de un semiconductor es fuertemente dependiente de ciertos parámetros que afectan a su eficiencia, más concretamente a la absorción de la luz y a la tasa de recombinación del par electrón-hueco. Sin embargo, es complicado buscar el equilibrio entre estos parámetros para obtener los mejores resultados. Por ejemplo, las nanopartículas más pequeñas implican un área superficial mayor que conduce, por lo general, a una mejor actividad fotocatalítica. No obstante, hay que tener en cuenta que los defectos superficiales pueden dar lugar a recombinaciones más rápidas. Por otro lado, nanopartículas más cristalinas dan lugar a menos defectos y, por tanto, mejora la actividad fotocatalítica; para obtener una mayor cristalinidad, las nanopartículas se suelen someter a procesos de calcinación, que supone un menor control sobre las fases e influye en la agregación de las nanopartículas, pudiendo reducir el área superficial⁵.

2.2. Clústeres cuánticos atómicos, una nueva generación de semiconductores

El término nanomaterial hace referencia a aquellos materiales que presentan al menos una de sus tres dimensiones por debajo de los 100 nm; sin embargo, los clústeres cuánticos atómicos (AQC) van un paso más allá, y se definen como agrupaciones de menos de 100 átomos cuyo tamaño no supera los $\approx 1,5$ nm. Este reducido tamaño, comparable con la longitud de onda de Fermi de un electrón, confiere a los AQCs un comportamiento totalmente novedoso respecto al del mismo metal en estado masivo o en forma de nanopartículas. Los clústeres presentan una alta relación superficie-volumen, pero son el confinamiento cuántico y la aparición de niveles discretos los que otorgan a estas pequeñas especies propiedades completamente nuevas⁶, como fluorescencia⁷, magnetismo^{8,9} o actividad catalítica¹⁰ ya que, por debajo de los $\approx 1,5$ nm, la dependencia de las propiedades con el tamaño se hace mucho más fuerte^{11,12}.

En función del número de átomos que lo formen, se diferencian clústeres pequeños, formados por unos pocos átomos y con una E_g mayor a 1 eV, o clústeres grandes, que superan los 10-20 átomos y cuya E_g es, como máximo, de 1 eV. A medida que disminuye el tamaño de partícula, aparecen niveles discretos de energía y la banda prohibida se hace lo suficientemente grande como para recordar al HOMO-LUMO molecular¹³, como se observa en la Figura 3.

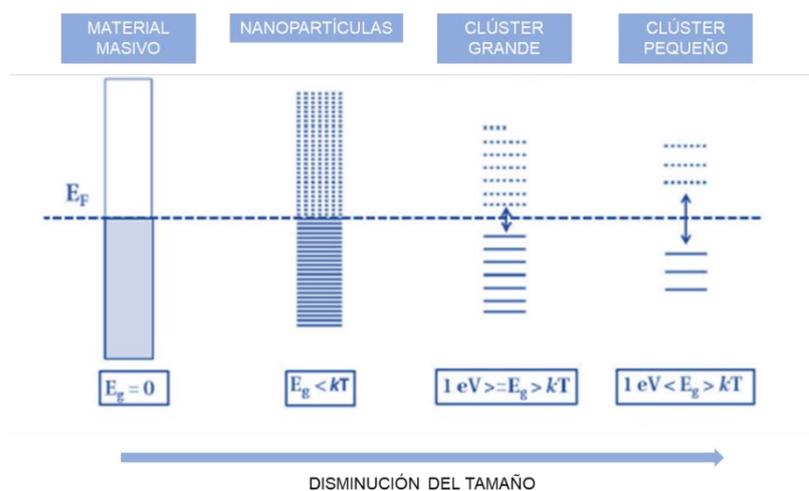


Figura 3. Evolución de la banda prohibida y la densidad de estados a medida que disminuye el tamaño¹³

Una diferencia importante entre los clústeres metálicos y las nanopartículas es que los primeros no presentan la banda plasmónica, característica de las nanopartículas metálicas, como se observa en la Figura 4. Esta banda se debe a la interacción de los electrones de la superficie y el campo eléctrico oscilante que crea una onda electromagnética cuando la λ de De Broglie es del mismo orden que el tamaño de la partícula, lo cual indica que los electrones en los AQC's forman parte de la unión covalente entre los átomos metálicos. Por ello, es posible diferenciar entre nanopartículas y AQC's mediante la técnica de absorción UV-Vis¹².

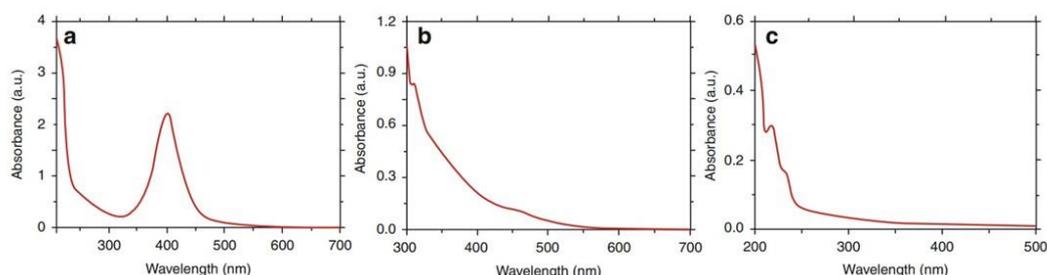


Figura 4. Espectro de absorción de (a) Ag NP (b) clústeres de Ag de gran tamaño y (c) clústeres de Ag de pequeño tamaño¹²

El comportamiento novedoso que presentan los clústeres respecto al material masivo o a las nanopartículas depende en gran medida del número de átomos, haciéndose esto mucho más patente para clústeres pequeños, en los que 1 o 2 átomos de diferencia pueden cambiar las propiedades por completo. Esto plantea la imagen de una tabla periódica en 3D que tenga en cuenta estos nuevos materiales¹² (Figura 5).

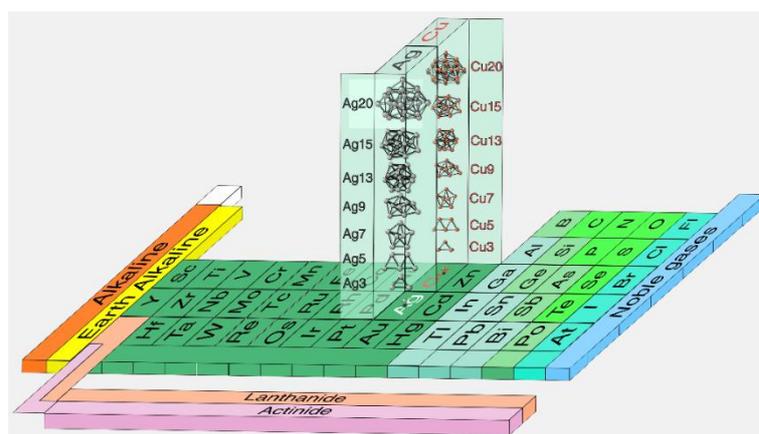


Figura 5. Tabla periódica de los elementos 3D que incluye los clústeres cuánticos atómicos¹⁴

En la Figura 6 se comparan las Eg de los semiconductores clásicos con los valores obtenidos para clústeres de Ag y Cu de baja atomicidad, a partir de la aproximación del modelo Jellium (modelo sencillo que otorga buenos resultados para clústeres desnudos

de baja atomicidad)¹². Con esta figura se pretende ilustrar que con solo AQC's de dos elementos (Ag y Cu), modificando ligeramente el número de átomos, se pueden conseguir las mismas E_g que con los semiconductores tradicionales.

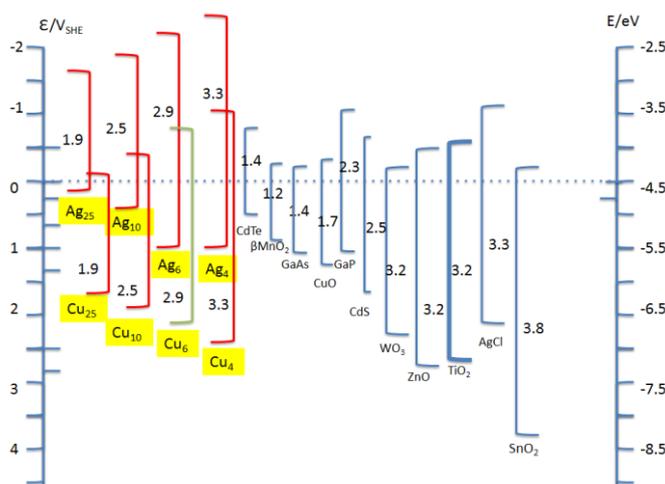


Figura 6. Comparativa de E_g de clústeres de plata y cobre y de semiconductores conocidos¹²

Los clústeres cuánticos atómicos, precisamente por su condición de atómicos, no tienen los problemas de recombinación que presentan los semiconductores tradicionales masivos, por lo que ofrecen una buena alternativa a los mismos¹⁵.

2.3. Fotocatálisis

En los últimos 40 años, el campo de la catálisis y, más concretamente, aquella inducida por la luz (fotocatálisis) se han desarrollado a pasos agigantados en respuesta a los graves problemas energéticos y ambientales de la sociedad actual¹⁶.

La fotocatálisis se puede definir como una reacción fotoinducida debida a la absorción de luz por parte de un catalizador. Estas reacciones se activan mediante la absorción de un fotón con una energía que debe ser mayor o igual a la E_g del semiconductor. La absorción conduce a una separación de carga debido a la promoción de un electrón desde la banda de valencia del catalizador semiconductor a la banda de conducción, generando así un hueco en la banda de valencia. El proceso se esquematiza en la Figura 7. Un factor clave que se discutirá posteriormente es la importancia de evitar la recombinación del electrón y el hueco para así favorecer la reacción fotocatalizada¹⁷.

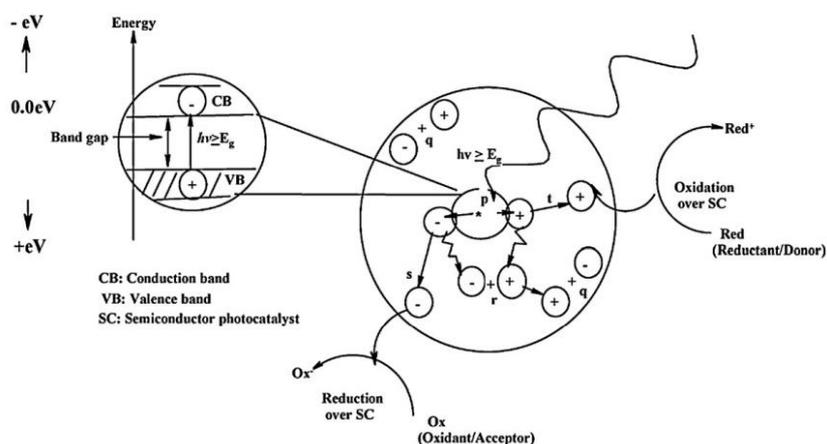


Figura 7. Diagrama esquemático del proceso fotocatalítico¹⁷

2.3.1. Fotodegradación de contaminantes en agua

Uno de los mayores problemas a los que se enfrenta la sociedad actual es la presencia de los denominados contaminantes emergentes en las aguas superficiales, que suponen un riesgo para la salud y el medioambiente y son difíciles de eliminar por los tratamientos convencionales¹⁸.

Es habitual el uso de óxidos semiconductores para el tratamiento de aguas, eliminando estos compuestos indeseados por fotodegradación. Sin embargo, actualmente está emergiendo el uso de clústeres en este ámbito.

Un claro ejemplo es la fotooxidación de azul de metileno catalizada por clústeres de cobre de diferentes tamaños¹⁹. Al emplear clústeres de cobre pequeños, el hueco fotogenerado oxida la molécula del contaminante orgánico aplicando luz UV, ya que presentan una E_g grande que el fotón absorbido debe superar. Si se utilizan clústeres de mayor tamaño es posible llevar a cabo esta fotodegradación en presencia de luz visible porque tienen una E_g menor. En la Figura 8 se representa el proceso de fotodegradación que tiene lugar: un fotón de luz visible promociona un electrón de la banda de valencia del clúster a su banda de conducción, de forma que el hueco generado oxide la molécula orgánica, mientras que el electrón reduce el oxígeno a agua. Cabe mencionar que en este trabajo se consiguió la degradación del azul de metileno en disolución y con los AQC depositados sobre un portaobjetos de vidrio, que representan dos tipos de catálisis claramente diferenciadas: catálisis homogénea, en la que los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase, y catálisis heterogénea, en la cual el catalizador, los

reactivos y los productos se encuentran en distintas fases y se pueden separar con facilidad¹⁴. Este Trabajo fin de máster puede englobarse dentro del segundo grupo.

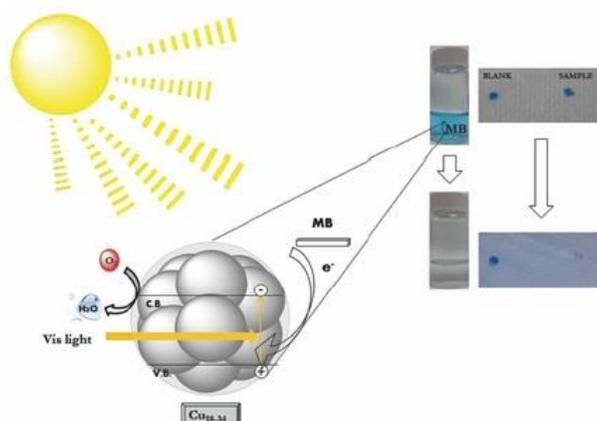


Figura 8. Esquema del proceso de fotooxidación de azul de metileno llevada a cabo por clústeres de cobre de entre 18 y 34 átomos (Cu_{18-34}) al ser irradiados con luz visible²⁰

Pero el poder fotocatalítico de los clústeres no se limita a contaminantes orgánicos; en otro trabajo del grupo de investigación, se estudió cómo la presencia de clústeres de Ag_3 sobre nanopartículas de oro producen la oxidación de las mismas de Au^0 a Au^{3+} con gran eficiencia por radiación UV²¹. Adicionalmente, si se elimina el oxígeno de la disolución y se añade etanol como aceptor de huecos, los AQC's son capaces de producir hidrógeno con una eficiencia en torno al 10%: los huecos fotogenerados producen la oxidación del etanol a la par que los electrones reducen los protones del agua. El proceso aparece esquematizado en la Figura 9.

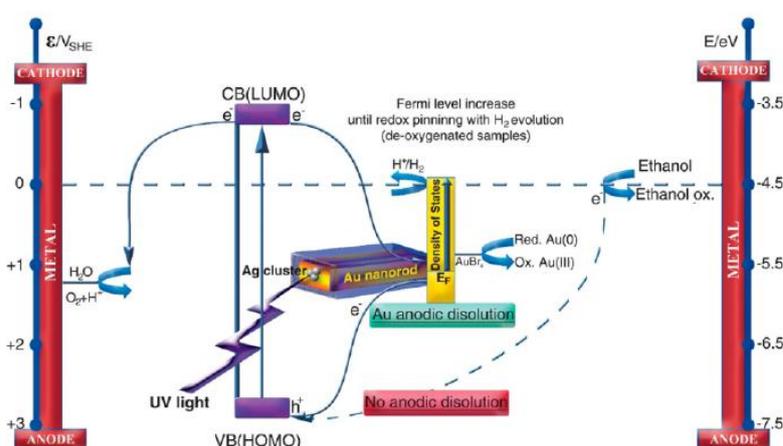


Figura 9. Esquema ilustrativo de la fotodisolución de nanocilindros con clústeres de plata y producción de hidrógeno²¹

2.3.2. Fotoproducción de hidrógeno

En la actualidad, la sociedad presenta una fuerte dependencia de los combustibles fósiles como fuentes de energía, llegando a reducir unas reservas ya de por sí limitadas y creando la necesidad de encontrar nuevas alternativas energéticas. Las fuentes de energías renovables son capaces de generar energía de forma continua a partir de fuentes naturales sin liberar contaminantes atmosféricos ni gases de efecto invernadero durante el proceso. Algunas de las alternativas emergentes son la energía eólica, solar, geotérmica y el uso de biomasa o biocombustibles, entre otros²².

Las fuentes de energía renovables se encuentran en constante desarrollo, convirtiéndose en el recurso principal de obtención de energía, más concretamente, de energía eléctrica a nivel mundial, impulsadas por iniciativas políticas como la Agenda 2030. En la Figura 10 se observa el crecimiento de la capacidad de generación eléctrica a partir de energías renovables en la última década, liderado por la energía solar²³.

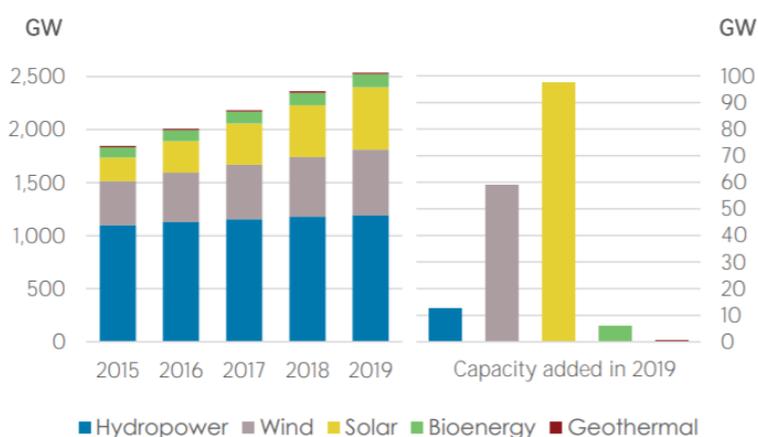


Figura 10. Capacidad de generación eléctrica de energía renovable en la última década (2010-2019)²³

Los biocombustibles son los sustitutos más prometedores de los combustibles fósiles líquidos, tanto desde el punto de vista medioambiental como económico. En este contexto, el hidrógeno como combustible es la mejor alternativa (es uno de los elementos más abundantes en la Tierra y la única fuente de energía que solo produce agua después de su combustión). Además, debido a un acceso a la energía solar y a una tecnología de producción de hidrógeno relativamente sencillas, se espera que los costes también sean considerablemente menores respecto al precio de la gasolina²⁴.

El primer reto para la obtención sostenible de hidrógeno es su producción, dado que actualmente la mayor parte del hidrógeno proviene del gas natural²⁵. El descubrimiento de Fujishima y Honda²⁶ en la década de 1970 sobre la producción de hidrógeno a partir de la escisión del agua, empleando TiO_2 como catalizador y radiación UV, abrió el camino a múltiples investigaciones relacionadas con el desarrollo de procesos más limpios de obtención de este combustible.

Cuando el TiO_2 absorbe luz con una energía mayor que la banda prohibida, se generan electrones y huecos en las bandas de conducción y valencia, respectivamente, que provocan reacciones redox. Las moléculas de agua son reducidas por los electrones para formar H_2 y oxidadas por los huecos para formar O_2 , lo que lleva a la escisión del agua⁵.

Un ejemplo de investigación puntera en este ámbito es el proyecto Bac-To-Fuel, financiado con fondos europeos y en el que participa el grupo de investigación, sobre el desarrollo de un sistema que, imitando el proceso fotosintético de las plantas, permita producir hidrógeno de forma renovable a partir de la escisión fotocatalítica del agua y utilizando para ello fotocatalizadores inorgánicos²⁷.

Con el flujo de energía solar que llega a la Tierra, podrían suplirse más de mil veces las necesidades energéticas actuales. Sin embargo, los óxidos semiconductores tradicionales, como TiO_2 o ZnO , están limitados al rango UV del espectro electromagnético, que solo supone el 5% de la energía solar total¹⁵, de ahí la necesidad de desarrollar nuevos semiconductores capaces de extender la absorción hasta el rango visible, que es en lo que se centrará el presente proyecto.

2.3.3. *Binomio clúster/semiconductor, un nuevo enfoque en fotocatalisis*

Si bien ambos por separado absorben en el UV, cuando se depositan clústeres sobre los semiconductores tradicionales se crean nuevos estados electrónicos en el medio de la zona de energías prohibidas (*midgaps*), lo que puede ser una solución a las dos grandes limitaciones en materia de eficiencia fotocatalítica, que son la absorción de luz visible (en muchos casos insuficiente) y la recombinación de los electrones y huecos fotogenerados.

El grupo de investigación cuenta con publicaciones recientes que muestran cómo esta interacción de clústeres de Cu_5 y Ag_5 con TiO_2 no solo aumenta la absorción de luz en el UV sino que además la extiende a la región visible^{1,15}, como se ilustra en la Figura 11.

Esto se debe a una reorganización de la estructura electrónica tanto de los clústeres como del propio TiO_2 , de forma que, al absorberse un fotón, el electrón fotogenerado se localiza en la banda de conducción del TiO_2 , a la par que el hueco lo hace en el clúster¹⁵.

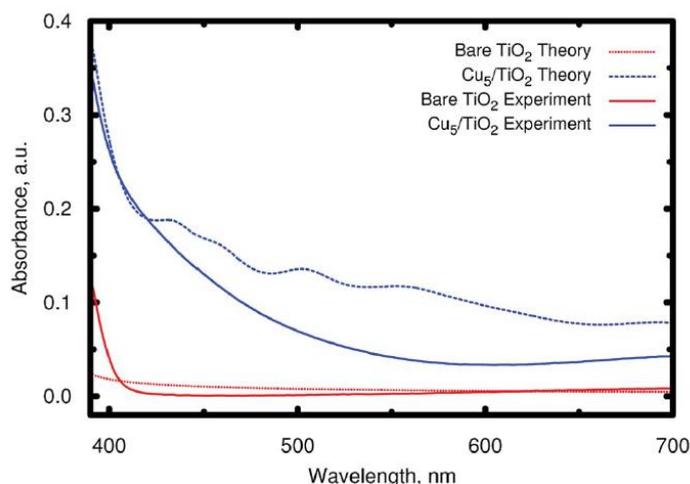


Figura 11. Comparación de la absorción teórica y experimental en la región visible. La absorción experimental se ha obtenido mediante espectroscopía de reflectancia difusa¹⁵

Además, esta interacción genera un polarón superficial $\text{Ti}^{3+} 3d^1$ de alta estabilidad, que favorece la separación de las cargas mientras se mantiene la unión covalente Ag_5/TiO_2 , evitando así su recombinación¹. Esto puede ser muy interesante en reacciones complejas como la fotoreducción de CO_2 .

Por tanto, si cada binomio clúster/sustrato absorbe un fotón y crea un par electrón-hueco, con clústeres de 5 átomos y sustratos de gran superficie específica se pueden llegar a conseguir la absorción de un gran número de fotones superficiales, lo que se traduce en una gran cantidad de pares electrón-hueco separados, sin posibilidad de recombinación, y se aumentaría en gran medida la eficiencia fotocatalítica.

3. Materiales y métodos

3.1. Materiales

3.1.1. Reactivos

- H₂O Milli-Q Sistema de purificación de agua Direct-Q 8 UV – Merck Millipore
- Azul de metileno 0,05% peso en H₂O – Sigma Aldrich
- Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) 98% – Sigma Aldrich
- Butóxido de titanio (IV) 99+% – Alfa Aesar
- Cloruro de estaño (II) dihidratado – Sigma Aldrich
- Cloruro de estaño (IV) pentahidratado – Sigma Aldrich
- Dióxido de titanio P25 Aeroxide – Evonik
- Dodecilsulfato sódico (SDS) – Sigma Aldrich
- Etanol absoluto seco (máx. 0,02% agua) – PanReac AppliChem
- Glicina 99% – Sigma Aldrich
- Hidróxido de amonio – Sigma Aldrich
- Isopropóxido de titanio (TTIP) 97% – Sigma Aldrich

3.2. Métodos de síntesis

Para la síntesis de los óxidos semiconductores se ha optado por métodos *bottom-up* en fase líquida. Son los más ampliamente utilizados por sus múltiples ventajas²: son los más sencillos y versátiles y las condiciones de reacción son más suaves respecto a otros procedimientos de síntesis. Además, son más fáciles de escalar, permiten tener un mayor control sobre la estequiometría y son los más adecuados para la preparación de materiales compuestos.

3.2.1. Precipitación química

Se sintetizaron nanopartículas de SnO₂ por el método de precipitación química empleando glicina y dodecilsulfato de sodio (SDS)²⁸. El uso de aminoácidos como la glicina en la síntesis de nanopartículas influye en el tamaño y la morfología de las mismas y, por tanto, en sus propiedades. Asimismo, el SDS es un tensioactivo que actúa como estabilizador en la formación de las nanopartículas, controlando el tamaño. En el presente trabajo se denominará como **SnO₂-SDS**.

Las nanopartículas de SnO₂ se prepararon a partir de SnCl₂·2H₂O 50 mM en 100 ml de una disolución acuosa a la que también se añadió glicina 50 mM. Posteriormente, se adicionaron gota a gota 20 ml de una disolución de SDS 6 mM, manteniendo la mezcla de reacción bajo agitación constante, a 350 rpm y 100°C durante 4 horas. Transcurrido este tiempo, se formó un precipitado de color amarillo claro que fue lavado con agua Milli-Q y centrifugado 5 veces (10 minutos a 5000 rpm) y, posteriormente, secado en una estufa a 60°C. Una vez seco, el precipitado fue calcinado a 500°C durante 3 horas en un horno mufla, con el fin de eliminar cualquier resto de los precursores de la síntesis presente en el precipitado, además de controlar el tamaño y la cristalinidad de las nanopartículas formadas. Para futuras referencias, las muestras con un asterisco (*) indican que se caracterizaron antes de ser calcinadas.

Con el fin de corroborar el papel que juega el SDS en la formación de las nanopartículas, se repitió la misma síntesis descrita anteriormente, pero en este caso sin adicionar el tensioactivo²⁹. Para diferenciarlo del óxido anterior, se denotará como **SnO₂ sin SDS**.

Para la obtención de nanopartículas de TiO₂ se siguió el mismo procedimiento descrito anteriormente para nanopartículas de SnO₂ con SDS, pero empleando Ti(OBu)₄ como precursor. En este caso, se denominará **TiO₂-SDS**.

Además, se prepararon materiales híbridos SnO₂/TiO₂ dopando nanopartículas de TiO₂ comercial (P25 Evonik) con SnO₂ sintetizado por el método de precipitación química. Para ello, 2 g de TiO₂ comercial P25 se añadieron a una disolución de 100 ml de H₂O junto con unas cantidades determinadas de SnCl₂·2H₂O, glicina y SDS, recogidas en la Tabla 1, donde cada muestra se denomina en función del porcentaje en peso de SnO₂ respecto del P25. La reacción tuvo lugar a 100°C con agitación constante, 350 rpm, durante 6 horas. Posteriormente, el precipitado se lavó con agua Milli-Q y se centrifugó al menos 5 veces a 7000 rpm durante 15 minutos, se secó en estufa a 60°C y, por último, fue calcinado a 500°C durante 3 horas. La velocidad y el tiempo de centrifugación fueron optimizados respecto a las condiciones de las síntesis anteriores para ayudar a separar mejor el precipitado.

Tabla 1. Cantidades de los reactivos utilizados para la síntesis de las nanopartículas híbridas SnO₂/P25

	TiO ₂ P25 / g	SnCl ₂ ·2H ₂ O / mM	Glicina / mM	SDS / mM
8% SnO₂/P25	2	10	10	60
15% SnO₂/P25	2	20	20	120
23% SnO₂/P25	2	30	30	180

3.2.2. Método Sol-Gel

Para la síntesis de materiales híbridos SnO₂/TiO₂ también se empleó el método sol-gel, con distintas cantidades de SnO₂ (0-15% en peso respecto del TiO₂)³⁰.

En primer lugar, se disolvieron 2 g de CTAB, que actúa como agente estabilizador, en 50 ml de etanol. Una vez disuelto, se añadieron 11,71 ml de isopropóxido de titanio (IV) (TTIP), manteniendo la agitación. Paralelamente, se disolvió la masa correspondiente de SnCl₄·5H₂O en 25 ml de etanol y se añadió a la mezcla, con agitación continua durante 3 horas. A continuación, se adicionaron 7 ml de NH₄OH (32%), gota a gota, y la mezcla de reacción se dejó agitando durante 24 horas. Posteriormente, el precipitado se lavó con agua Milli-Q y se centrifugó 5 veces. Después, se secó en la estufa a 60°C y, finalmente, se calcinó a 500°C durante 3 horas. Se seleccionaron estas condiciones para la calcinación porque se producen nanopartículas de SnO₂/TiO₂ con mayor actividad fotocatalítica; la interacción entre las fases anatasa y rutilo que las conforman es la más fuerte, por tanto, son más activa que sus análogas tratadas a temperaturas por debajo o por encima de 500°C. Además, se obtienen nanopartículas muy cristalinas y con pocos defectos superficiales, lo que favorece aún más la actividad fotocatalítica³¹.

3.3. Técnicas de caracterización

Los materiales sintetizados fueron caracterizados por múltiples técnicas de caracterización, a saber, difracción de rayos X en polvo (DRX), espectroscopía infrarroja (IR) y Raman, análisis elemental, microscopía electrónica de transmisión (TEM), reflectancia difusa y, además, se determinó el área superficial específica mediante la isoterma BET. El fundamento teórico detrás de cada una de estas técnicas, así como el procedimiento experimental llevado a cabo para la determinación del área superficial específica se pueden consultar en el Anexo I.

3.4. Impregnación seca (*Incipient wetness impregnation*)

Una vez sintetizados y caracterizados, los óxidos se funcionalizaron con AQC's, los cuales consiguen potenciar las propiedades fotocatalíticas del semiconductor¹⁶. Para ello, los AQC's fueron depositados mediante la técnica conocida como impregnación seca o *incipient wetness impregnation*.

Este método emplea un volumen de disolución de impregnación igual al volumen de poros del sustrato, de manera que no queda exceso de solución fuera de los mismos. La disolución de impregnación se transfiere al interior de los poros del sustrato por capilaridad. La técnica conlleva una serie de pasos secuenciales de impregnación y secado, por lo tanto, es más elaborado y requiere más tiempo que otras técnicas de deposición, pero también asegura una adsorción más efectiva en la superficie del sustrato⁴¹.

Se empleó una disolución de clústeres de Ag (AgAQC's) no purificada, es decir, que cuenta también con iones Ag^+ , sintetizados por el método fotoquímico por el grupo de investigación⁴². Esta muestra fue caracterizada por ICP-MS para conocer la cantidad de Ag total, donde se obtuvo un valor de 502 mg/l. Además, fue medida por electrodo selectivo de iones de Ag (ISE) obteniendo 408 mg/l de Ag^+ . Se considera que la diferencia entre estos dos valores representa la cantidad de AQC's presentes en la muestra, con un valor de 94 mg/l. Como blanco se utilizó una disolución análoga pero compuesta solo por iones Ag^+ , sin clústeres, que sirva de referencia y conocer así la contribución de los iones.

El proceso consiste en secuencias sucesivas de impregnación y secado: sobre 100 mg de sustrato, previamente secado, se depositaron unos 60 μl de disolución en adiciones de 10, 5 y 2 μl , en función del comportamiento del sustrato. La cantidad que admite el óxido en cada etapa de impregnación varía de unos a otros, y va disminuyendo a medida que aumenta el número de deposiciones realizadas sobre un mismo sustrato. A continuación, el sustrato se secó en la estufa a 70°C al menos durante 30 minutos, tiempo suficiente para que todo el disolvente se evaporara. Estas etapas se repitieron hasta alcanzar el volumen final establecido: se depositaron 860 μl de solución de impregnación sobre los sustratos de P25 decorados con nanopartículas de SnO_2 , lo que supone una carga de 0,086%. Asimismo, en el caso de los sustratos de $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ sintetizados por el método sol-gel, se depositaron 640 μl de la misma disolución de AgAQC's, obteniendo en este caso una carga de 0,060%.

3.5. Estudios preliminares de actividad fotocatalítica

En la última etapa de este proyecto se llevaron a cabo una serie de pruebas preliminares para demostrar la actividad fotocatalítica de los distintos semiconductores, mediante la degradación de un colorante en disolución. Para seguir esta reacción se empleó la técnica de espectroscopía de absorción UV-Vis.

Esta técnica se basa en la forma en que interacciona la radiación con la materia. Cuando una molécula absorbe un fotón, su energía aumenta desde el estado fundamental hasta un estado excitado.

La espectroscopía de absorción mide la absorbancia o la transmitancia de disoluciones que se encuentren en cubetas transparentes a la radiación empleada. De este modo, el equipo registra la diferencia entre la intensidad de luz que llega a la cubeta y la que queda después de que la muestra absorba parte de la radiación. El espectro de absorbancia representa esta diferencia frente a la longitud de onda de la radiación y se emplea para confirmar la existencia de una determinada especie. También se puede utilizar, como se comentó anteriormente, para la identificación de clústeres de distintos tamaños.

De acuerdo con la ley de Lambert-Beer, es posible cuantificar la concentración de la muestra, que es directamente proporcional a su absorbancia

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad (1)$$

siendo A la absorbancia en disolución, T la transmitancia, ϵ la absortividad molar, que es propia de cada especie, b la longitud de la trayectoria de la radiación en el medio absorbente y c la concentración de las especies absorbentes.

En cuanto al procedimiento experimental, en un vaso de cuarzo se prepararon 30 ml de una disolución acuosa con azul de metileno 8 μ M y el catalizador en una concentración de 50 mg/l, a pH 7. Esta mezcla se mantuvo en oscuridad con agitación constante durante 30 min para que alcance el equilibrio de adsorción. Una vez transcurrido este tiempo, comenzó a irradiarse. Se empleó como fuente de luz un simulador solar (LOT-QuantumDesign LSE140/160.25C., que emite radiación de longitudes de onda entre 300-1400 nm), el cual se ubica en un lado del vaso a 10 cm, que equivale a 1 sol. Se tomaron alícuotas a intervalos regulares para seguir la degradación del colorante mediante el cambio de absorbancia en un espectrofotómetro UV-Vis. Previamente, las alícuotas se centrifugaron a 5000 rpm durante 10 minutos, midiendo en una cubeta el sobrenadante obtenido. Transcurridas 2 horas, se da por concluido el experimento.

Las medidas se realizaron en un rango de longitudes de onda entre 400 y 900 nm. Los espectros se tomaron utilizando como blanco el disolvente en el que se encuentra la muestra problema, H₂O Milli-Q en todos los casos.

El equipo empleado fue un espectrofotómetro Thermo Scientific UV-Vis Evolution 300 utilizando cubetas de PMMA BRAND semi-micro de 1 cm de paso óptico.

4. Resultados y discusión

4.1. Difracción de rayos X en polvo

En la Figura 12 se comparan los patrones de difracción obtenidos para las nanopartículas de SnO₂ sintetizadas por el método de precipitación química con el de una muestra comercial de la empresa GetNanoMaterials (SnO₂-100 99,99% 20-30 nm, *nanopowder*). Los picos de difracción detectados corresponden a las reflexiones principales de la estructura tetragonal de tipo rutilo (casiterita), característica de SnO₂ ($a = 4,738 \text{ \AA}$, $c = 3,187 \text{ \AA}$; JCPDS n°41-1445). En el caso de las nanopartículas sintetizadas sin SDS (Figura 10c) los picos son más definidos y se reduce considerablemente el ancho de pico, un indicio de que las nanopartículas son más grandes. Esto se debe precisamente a la ausencia de SDS, que permite un mayor control sobre el tamaño y la forma de las nanopartículas. Además, los difractogramas no presenta picos de otras fases, con lo cual las muestras cuentan con un alto grado de pureza.

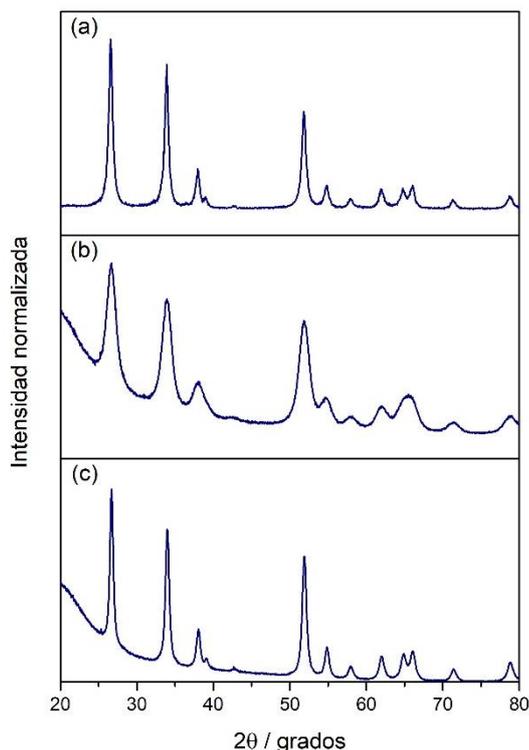


Figura 12. Patrones de difracción de las nanopartículas de SnO₂ (a) comercial, y sintetizadas por el método de precipitación química (b) con SDS y (c) sin SDS

En el caso de las nanopartículas de TiO₂ sintetizadas por precipitación química, cuyo patrón de difracción está representado en la Figura 12, se observa la indexación de los picos de difracción detectados con la estructura tetragonal tipo anatasa ($a = 3,785 \text{ \AA}$, $c =$

9,513 Å; JCPDS n°21-1272). Además, presenta algunos picos de menor intensidad que corresponden a la fase brookita, de estructura ortorrómbica ($a = 5,455$ Å, $b = 9,181$ Å, $c = 5,142$ Å; JCPDS n°29-1360). La distribución de fases depende en gran medida del método de síntesis; el uso de glicina durante la síntesis pudo influir en la relación de las fases anatasa-brookita⁴³.

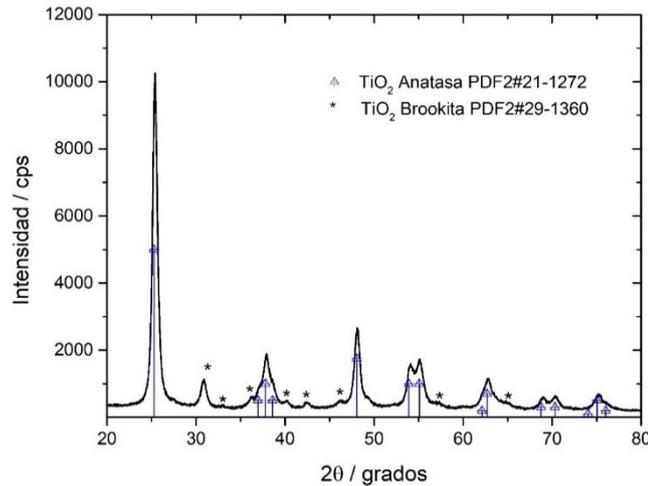


Figura 13. Patrón de difracción de nanopartículas de TiO₂ sintetizadas por precipitación química. Se incluyen las reflexiones principales de las fases anatasa (TiO₂, JCPDS PDF-2 n°21-1272) y brookita (TiO₂, JCPDS PDF-2 n°29-1360)

En contraste con el anterior, el TiO₂ sintetizado por el método sol-gel presenta las reflexiones características de la fase anatasa. No obstante, al dopar el TiO₂ con Sn(IV), los patrones de difracción muestran la aparición de los picos correspondientes a la fase rutilo del TiO₂ ($a = 4,593$ Å, $c = 2,959$ Å; JCPDS n°21-1276). De hecho, a medida que aumenta la cantidad de Sn(IV), se ve favorecida la fase rutilo a la par que se reduce la intensidad de los picos de la fase anatasa, especialmente en la muestra con un 15% en peso de SnO₂, como puede verse en la Figura 13. Los picos de la fase SnO₂ casiterita no fueron detectados, lo que indica que el Sn(IV) está dopando la estructura del TiO₂ rutilo y ocupando las posiciones del Ti(IV) en la red tetragonal ya que el SnO₂ tiene la misma estructura cristalina que el TiO₂ rutilo.

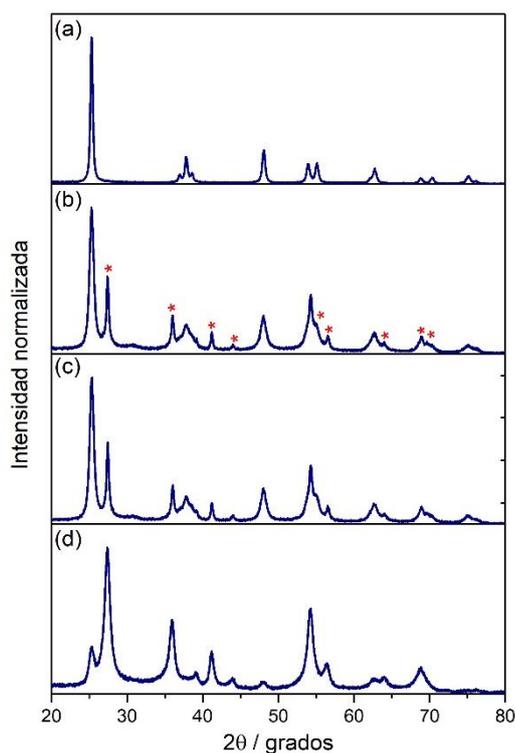


Figura 14. Patrones de difracción de las nanopartículas de (a) TiO_2 , sintetizadas por el método sol-gel, y estas mismas dopadas con (b) 5% SnO_2 , (c) 10% SnO_2 y (d) 15% SnO_2 . Se indican con un asterisco las reflexiones principales de la fase rutilo

Por otro lado, las nanopartículas de P25 son una mezcla de las fases del TiO_2 anatasa y rutilo (aproximadamente 85% y 15%, respectivamente)⁴⁴. A diferencia de los nanomateriales anteriores, al doparlas con SnO_2 se observan los picos que se corresponden con la fase casiterita del mismo⁴⁵. Estas nuevas señales, que se vuelven más intensas cuanto mayor es la cantidad de SnO_2 , indican la presencia de más nanopartículas de SnO_2 adheridas a la superficie del TiO_2 . En la Figura 14 se muestran los patrones de difracción para las muestras antes y después de calcinar, donde se aprecia que, tras la calcinación, aumenta el tamaño de las nanopartículas y su cristalinidad dado que los picos están más definidos.

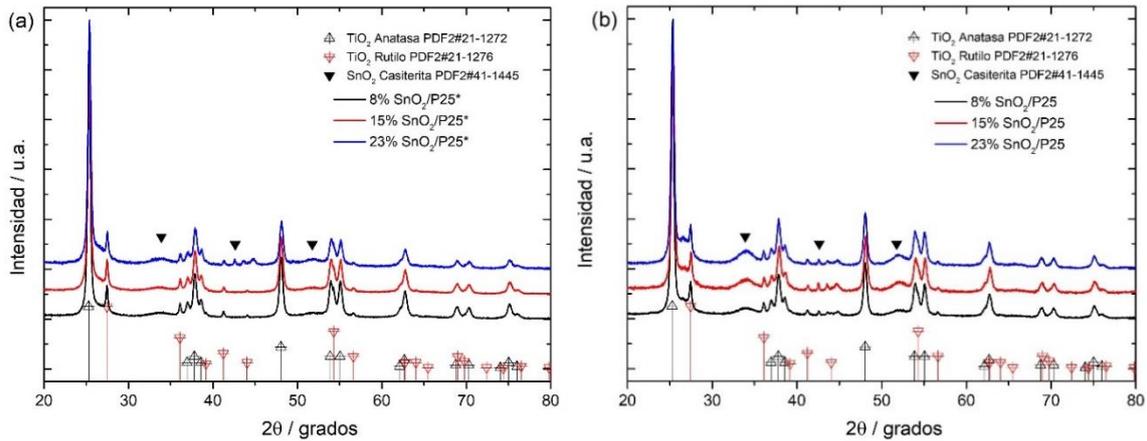


Figura 15. Patrones de difracción de las nanopartículas de TiO_2 comercial P25 dopadas con diferentes cantidades de SnO_2 (a) antes de calcinar y (b) calcinadas a 500°C 3 h. Se incluyen las reflexiones principales de las fases anatasa (TiO_2 , JCPDS PDF-2 n°21-1272),

Adicionalmente, a partir de la ecuación de Scherrer, se calculó el tamaño medio de dominio cristalino para cada una de las muestras sintetizadas por precipitación química (Tabla 2) y siguiendo el método sol-gel (Tabla 3). En el Anexo II se adjuntan los cálculos realizados. Se observa claramente que la presencia de SDS permite controlar mejor el tamaño de las nanopartículas de SnO_2 . Además, las nanopartículas de SnO_2 preparadas en presencia de TiO_2 P25 tienen tamaños similares y prácticamente independientes del dopado con Sn(IV) y el tratamiento térmico a 500°C . Por otro lado, en el caso de las muestras preparadas por el método sol-gel se observa que las nanopartículas presentan tamaños de dominio cristalino más pequeños a medida que aumenta el dopado con Sn(IV) en la red del TiO_2 rutilo.

Tabla 2. Tamaños de dominio cristalino de las nanopartículas sintetizadas por precipitación química

Muestra	$\langle D_{hkl} \rangle$ / nm
SnO_2 -SDS	$6,1 \pm 0,9$
SnO_2 sin SDS	$14,5 \pm 1,9$
TiO_2 -SDS	$14,9 \pm 1,8$
8% $\text{SnO}_2/\text{P25}^*$	$15,6 \pm 3,8$
15% $\text{SnO}_2/\text{P25}^*$	$14,8 \pm 4,9$
23% $\text{SnO}_2/\text{P25}^*$	$16,3 \pm 5,7$
8% $\text{SnO}_2/\text{P25}$	$15,1 \pm 3,8$
15% $\text{SnO}_2/\text{P25}$	$21,8 \pm 4,6$
23% $\text{SnO}_2/\text{P25}$	$14,5 \pm 4,7$

Tabla 3. Tamaños de dominio cristalino de las nanopartículas sintetizadas por el método sol-gel

Muestra	$\langle D_{hkl} \rangle$ / nm
TiO ₂	15,9 ± 3,4
5% SnO ₂ /TiO ₂	14,3 ± 2,5
10% SnO ₂ /TiO ₂	14,2 ± 2,7
15% SnO ₂ /TiO ₂	11,4 ± 1,4

4.2. Espectroscopía infrarroja

Se llevaron a cabo estudios FTIR-ATR con el fin de demostrar la formación de los óxidos y la eliminación por completo de restos orgánicos tras su calcinación.

Para el caso del SnO₂, en la Figura 16 se aprecian las dos vibraciones características de las tensiones Sn-O-Sn a 625 cm⁻¹ y Sn-O a 530 cm⁻¹. La muestra sin calcinar presenta unas bandas alrededor de 3435 y 1629 cm⁻¹ que corresponden a las tensiones de los grupos -OH y de flexión de las moléculas de agua adsorbidas⁴⁶, respectivamente. Asimismo, se observan otras señales a 2929, 2849, 1386, 1067 y 977 cm⁻¹ derivadas de la utilización de SDS en la síntesis de las nanopartículas⁴⁷.

En contraste, en las muestras calcinadas se evidencia la eliminación completa tanto de los reactivos como de la humedad, dado que los picos correspondientes presentan una intensidad reducida o prácticamente han desaparecido, y la intensidad relativa del pico a 625 cm⁻¹ aumenta, lo cual indica la transformación completa a SnO₂. El desplazamiento de los picos hacia números de onda menores tras calcinar puede estar relacionado con un aumento en el tamaño de las nanopartículas⁴⁸.

Además, al comparar los espectros de la muestra de SnO₂ sintetizada en presencia de SDS y la comercial, SnO₂-GNM, no se observan diferencias significativas, por lo que se puede concluir que se ha obtenido un producto con un alto grado de pureza.

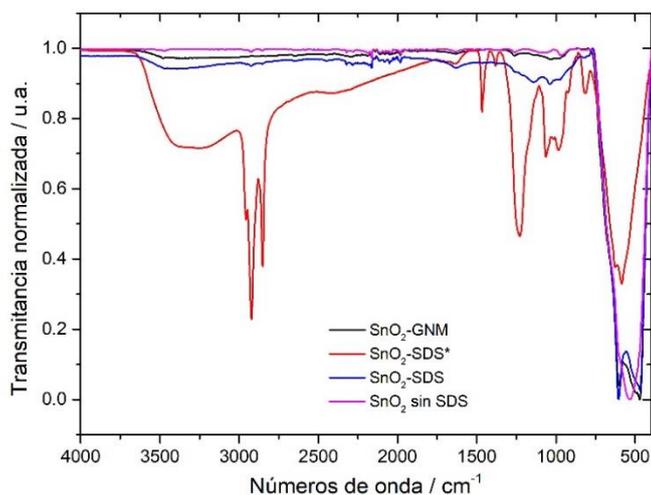


Figura 16. Espectro FTIR-ATR de las nanopartículas de SnO_2 preparadas por precipitación química

La Figura 17 muestra el espectro obtenido para las nanopartículas de TiO_2 sintetizadas por el método de precipitación química. En primer lugar, la vibración característica del enlace Ti-O se aprecia alrededor de 800 cm^{-1} . La banda ancha a 3400 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento del enlace -OH del agua libre, del mismo modo que la banda aproximadamente a 1630 cm^{-1} se atribuye a la vibración de flexión -OH del agua adsorbida químicamente⁴⁹. Por otro lado, las bandas a 2850 y 1050 cm^{-1} , correspondientes a los enlaces C-H y C-O, respectivamente, junto con las bandas a 2700 y 1462 cm^{-1} indican que, aún después de ser calcinada, la muestra presenta restos de los reactivos utilizados en la síntesis. Además, el ruido que se puede apreciar en torno a 2000 - 2400 cm^{-1} se debe a la sustracción de la absorción del CO_2 ⁵⁰.

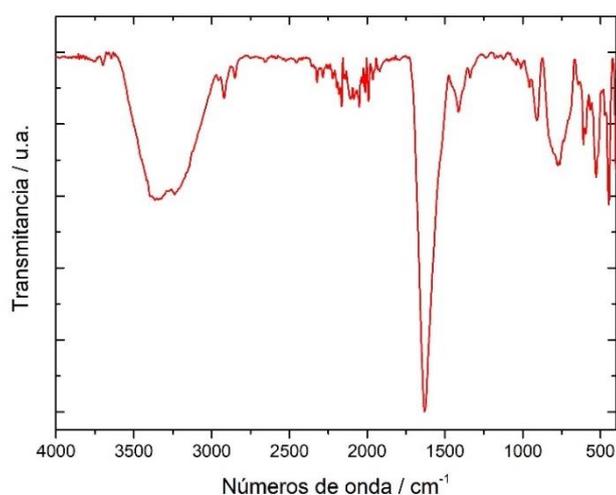


Figura 17. Espectro FTIR-ATR del TiO_2 sintetizado por precipitación química

La Figura 18 muestra los espectros FTIR-ATR de las nanopartículas sintetizadas por el método sol-gel, antes y después de ser calcinadas. Los espectros de las muestras sin calcinar, en la Figura 18(a), presentan una banda ancha sobre 3400 cm^{-1} debida a la tensión del grupo -OH y otra más estrecha a 1640 cm^{-1} , que corresponde a la flexión de los grupos hidroxilo en la superficie. Las bandas que aparecen a 2846 y 1432 cm^{-1} se atribuyen a grupos nitrato, derivados de los reactivos empleados. Como se aprecia en Figura 18(b), estas bandas prácticamente desaparecen tras calcinar, y la banda en 1640 cm^{-1} se reduce considerablemente debido a la liberación de los grupos hidroxilo de la superficie³¹. Las señales observadas por debajo de 800 cm^{-1} se deben, en el caso de las nanopartículas de TiO_2 , a la vibración del enlace Ti-O-Ti, mientras que las muestras dopadas con SnO_2 muestran además las vibraciones de los enlaces Ti-O-Sn en la misma región del espectro.

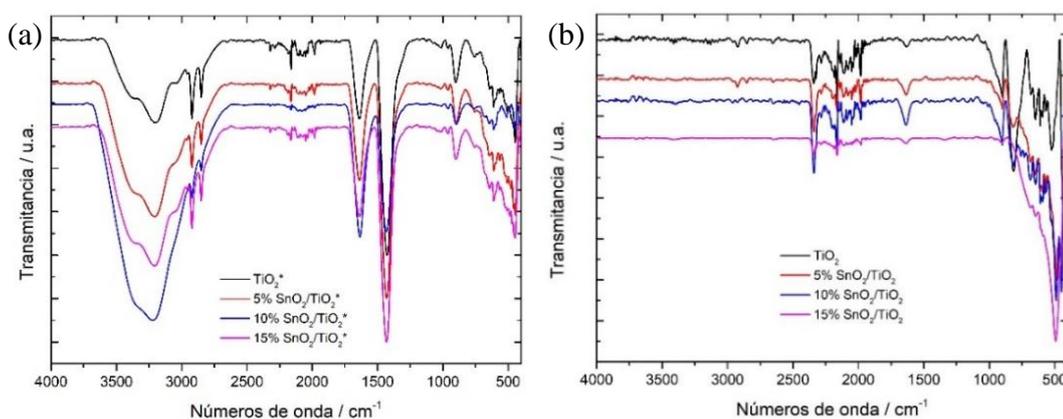


Figura 18. Espectro FTIR-ATR de las nanopartículas sintetizadas por el método sol-gel (a) antes de calcinar y (b) después de calcinar

Por último, el espectro FTIR-ATR correspondiente a las nanopartículas de TiO_2 P25 dopadas con SnO_2 antes de calcinar (Figura 19(a)) muestra la banda ancha a 3400 cm^{-1} atribuida al agua adsorbida físicamente por la superficie del material y la banda debida a la vibración de flexión de los grupos hidroxilo a 1640 cm^{-1} . Se observan además otras señales a 2919 y 2851 cm^{-1} por los restos orgánicos presentes, y entre 1468 y 960 cm^{-1} , derivados del uso de SDS en la síntesis de las nanopartículas de SnO_2 , que prácticamente desaparecen tras el tratamiento térmico de las muestras, como se aprecia en la Figura 19(b). Las bandas características de TiO_2 y SnO_2 están presentes a números de onda inferiores a 800 cm^{-1} .

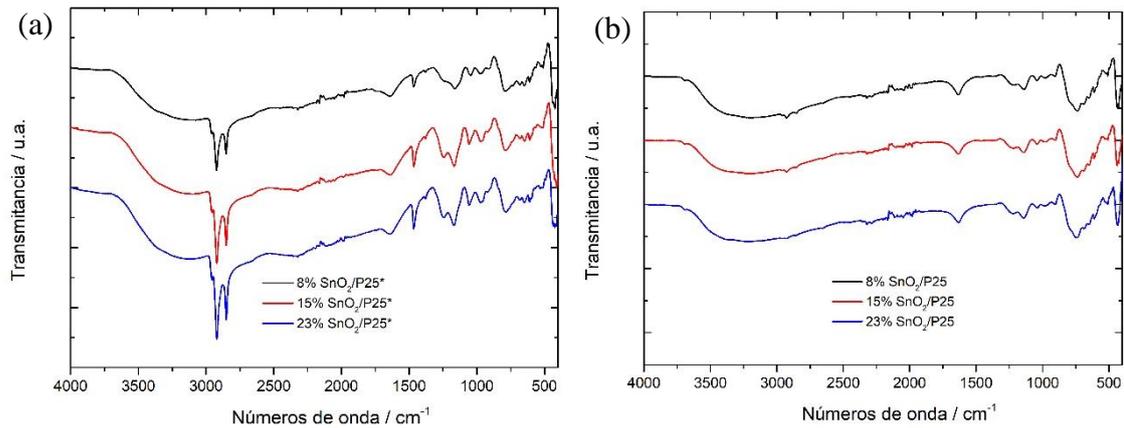


Figura 19. Espectro FTIR-ATR de las nanopartículas de TiO_2 P25 dopadas con SnO_2 (a) antes de calcinar y (b) después de calcinar

4.3. Espectroscopía Raman

El espectro Raman obtenido se compara con uno de referencia para identificar las señales de mayor intensidad como los modos vibracionales fundamentales de una determinada estructura. En el caso del SnO_2 , dado que tiene una estructura característica de tipo rutilo⁴⁸, los modos vibracionales fundamentales son B_{1g} , E_g , A_{1g} y B_{2g} , presentes a 115, 476, 634 y 776 cm^{-1} , respectivamente. Las nanopartículas de SnO_2 sintetizadas presentan estos modos vibracionales, tal y como se puede observar en la Figura 20, donde también se comparan con el espectro de la muestra comercial.

Cabe mencionar que los seis átomos de la celda unidad del SnO_2 ofrecen un total de 18 modos vibracionales posibles en la primera zona de Brillouin. Eso explica que sean apreciables otras señales, por ejemplo, las observadas a 250 y 300 cm^{-1} , aproximadamente, que se corresponden con las denominadas vibraciones acústicas: son vibraciones que aparecen a bajas frecuencias y que incluso pueden cambiar de intensidad y desplazarse hacia frecuencias más altas a medida que disminuye el tamaño de las nanopartículas⁵¹.

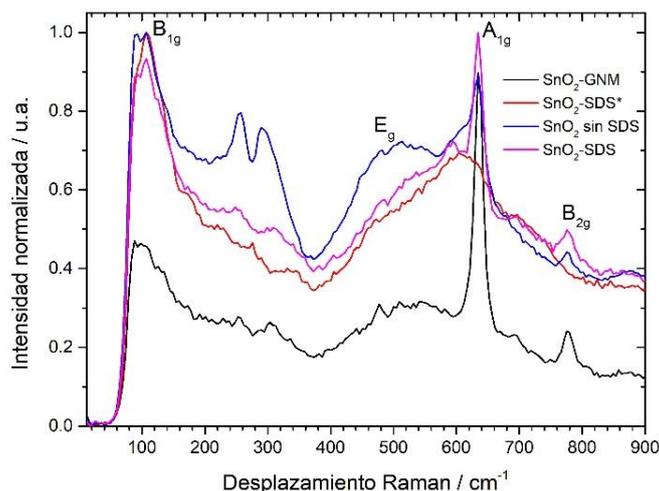


Figura 20. Espectro Raman de las nanopartículas de SnO₂

Para la muestra de TiO₂ sintetizada por precipitación química, se pueden observar en su espectro Raman (Figura 21) los 6 modos vibracionales característicos de la estructura anatasa⁵: tres modos E_g correspondientes a las señales a 144, 197 y 639 cm⁻¹, dos modos B_{1g} a 399 y 519 cm⁻¹ y un modo a A_{1g} a 513 cm⁻¹. Además, se aprecian los modos vibracionales B_{2g} de la estructura ortorrómbica de la brookita (160, 254, 325, 366, 391, 460 y 584 cm⁻¹), aunque con intensidad reducida, por lo que anatasa es la fase predominante.

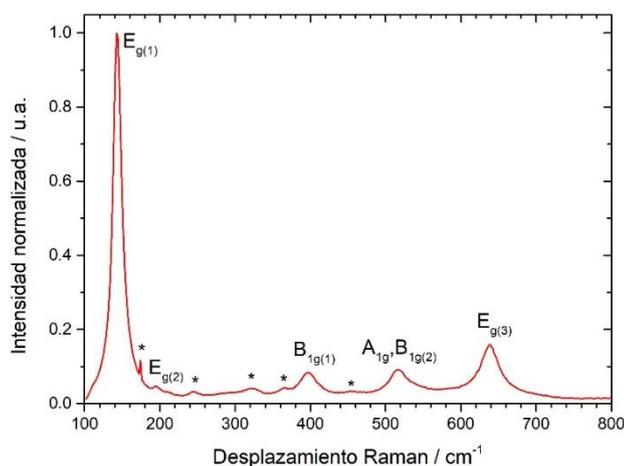


Figura 21. Espectro Raman de las nanopartículas de TiO₂ sintetizadas por precipitación química. Incluye los modos vibracionales fundamentales de la estructura anatasa y marcados con un asterisco los correspondientes a los modos Raman de la brookita

Las nanopartículas de SnO₂/TiO₂ presentan los modos vibracionales fundamentales de las fases anatasa y rutilo, siendo predominante la primera a bajas concentraciones de SnO₂. Sin embargo, a partir de un 15% de dopado, se ve favorecida la fase rutilo, como se puede apreciar en la Figura 22, lo cual concuerda con los resultados obtenidos mediante

DRX, expuestos anteriormente. La fase rutilo del TiO_2 cuenta con los modos vibracionales fundamentales B_{1g} , E_g , A_{1g} y B_{2g} , presentes a 144, 448, 612 y 827 cm^{-1} , respectivamente, además de una señal sobre 235 cm^{-1} debida a los procesos de dispersión de fonones⁵².

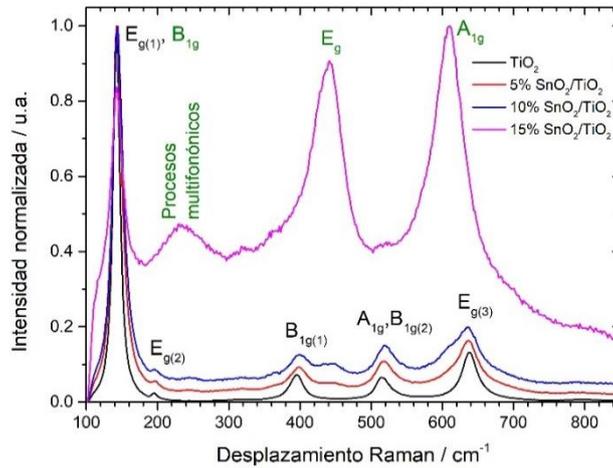


Figura 22. Espectro Raman de las nanopartículas de TiO_2 y $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ sintetizadas por el método sol-gel. Incluye los modos vibracionales fundamentales de las fases anatasa (en negro) y rutilo (en verde)

Por otro lado, las nanopartículas comerciales de TiO_2 P25 son una mezcla de las fases anatasa y rutilo. Sin embargo, su espectro Raman solo muestra las seis bandas características de la fase anatasa, incluso tras ser dopadas con SnO_2 . Por tanto, a pesar de su alta sensibilidad, esta técnica no fue capaz de detectar la presencia de trazas de SnO_2 sobre el P25⁵³, a diferencia de los resultados de DRX, mencionados anteriormente.

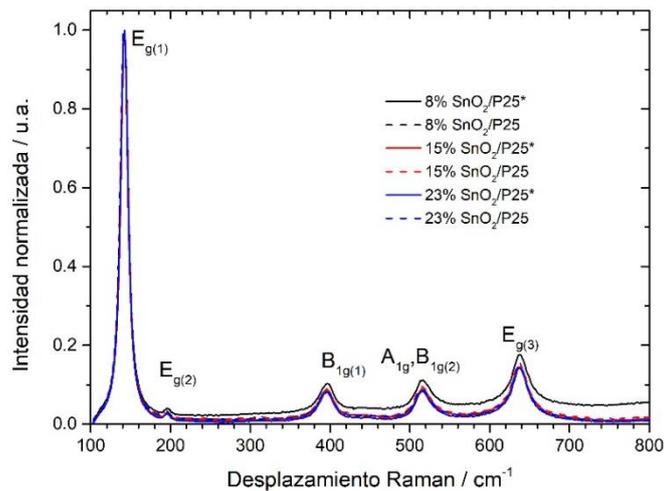


Figura 23. Espectro Raman de las nanopartículas de TiO_2 P25 dopadas con distintas cantidades de SnO_2 . Incluye los modos vibracionales fundamentales de la estructura anatasa

4.4. Análisis elemental

El objetivo es confirmar que se reduce la cantidad de restos orgánicos que contienen las muestras tras su calcinación. En la Tabla 4 y en la Tabla 5 se resumen los resultados obtenidos por esta técnica para las nanopartículas sintetizadas por los métodos de precipitación química y sol-gel, respectivamente. En el primer caso, la presencia de S se debe al uso de SDS en la síntesis, y a pesar de que se reduce tras calentar las muestras, no desaparece por completo. Por el contrario, las nanopartículas sintetizadas por el método sol-gel no presentaron restos de S dado que no se utilizó SDS en su preparación.

Tabla 4. Resultados de análisis elemental de las nanopartículas sintetizadas por precipitación química

Muestra	C % peso	H % peso	S % peso
SnO ₂ -SDS	0,256	0,271	1,383
TiO ₂ /SDS	0,176	0,081	0,000
8% SnO ₂ /P25*	3,869	0,699	0,701
15% SnO ₂ /P25*	5,629	0,817	0,872
23% SnO ₂ /P25*	6,012	1,127	0,801
8% SnO ₂ /P25	0,079	0,045	0,619
15% SnO ₂ /P25	0,101	0,096	0,647
23% SnO ₂ /P25	0,095	0,086	0,691

Tabla 5. Resultados de análisis elemental de las nanopartículas sintetizadas por el método sol-gel

Muestra	C % peso	H % peso	S % peso
TiO ₂	0,160	0,000	0,000
5% SnO ₂ /TiO ₂	0,324	0,004	0,000
10% SnO ₂ /TiO ₂	0,139	0,026	0,000
15% SnO ₂ /TiO ₂	0,160	0,020	0,000

4.5. Microscopía electrónica de transmisión

La Figura 24 presenta las imágenes obtenidas por TEM de las muestras de SnO₂ sintetizadas en presencia o ausencia de SDS. El histograma resultante de la muestra SnO₂-SDS, Figura 24(c), permiten concluir que las nanopartículas presentan por lo general forma esférica, aunque también aparecen algunas poliédricas, con una distribución de tamaños que tiene un diámetro medio de $7,3 \pm 2,2$ nm, a diferencia de sus análogas sintetizadas sin SDS, donde las nanopartículas tienen formas más alargadas, con el

consiguiente aumento del tamaño de las mismas, como se aprecia en la Figura 24(d), donde el diámetro medio pasa a ser de $17,9 \pm 6,0$ nm. Esto concuerda con lo expuesto anteriormente por los resultados de DRX, y confirma una vez más la acción del SDS en el control del tamaño y la forma de las nanopartículas.

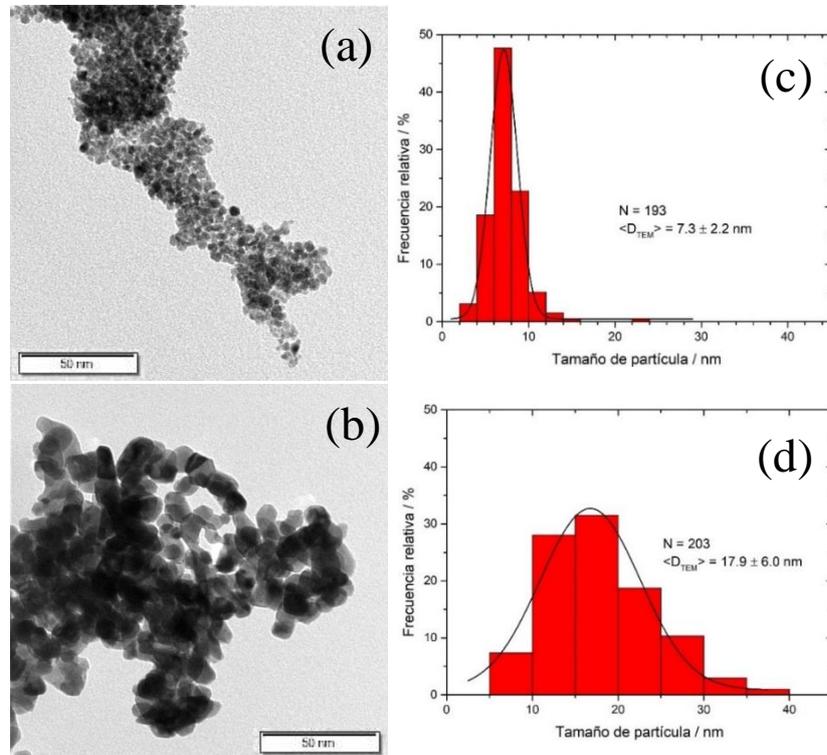


Figura 24. Imágenes TEM de las muestras (a) SnO_2 -SDS y (b) SnO_2 sin SDS. Histogramas con la distribución de tamaños de las muestras (c) SnO_2 -SDS y (d) SnO_2 sin SDS

Las nanopartículas de TiO_2 sintetizadas por precipitación química (Figura 25) muestran un diámetro medio de $17,8 \pm 5,9$ nm. El uso de SDS en la síntesis contribuyó al control de la forma y el tamaño de estas nanopartículas, en este caso más grandes que sus análogos de SnO_2 .

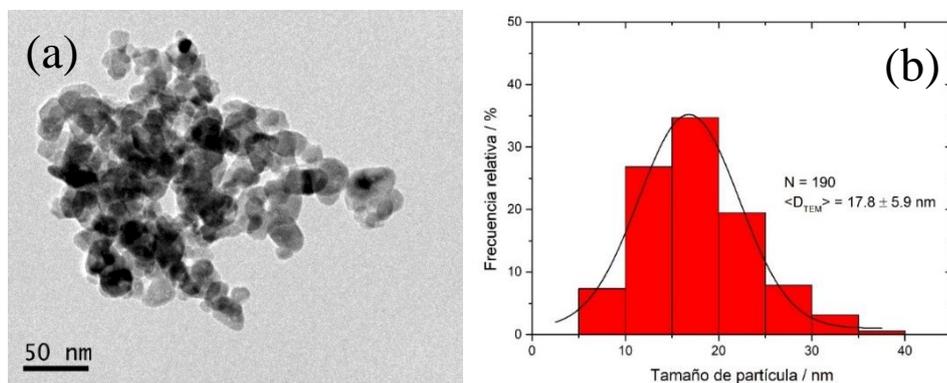


Figura 25. (a) Imagen TEM de las nanopartículas de TiO_2 sintetizadas por precipitación química. (b) Histogramas de la distribución de tamaños de la misma muestra

Las imágenes obtenidas por TEM para las nanopartículas preparadas por el método sol-gel se pueden ver en la Figura 26. Se aprecia que las de TiO_2 sin dopar son más grandes que las nanopartículas híbridas $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ y, en su mayoría, presentan forma esférica. Los histogramas de la distribución de tamaños, en la Figura 27, confirman que para las nanopartículas de TiO_2 sin dopar el diámetro medio es de $25,1 \pm 8,0$, mientras que los nanomateriales dopados $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ oscilan entre $15,6 \pm 6,4$ nm y $18,9 \pm 5,4$ nm, para las nanopartículas con un 5% y un 15% en peso de SnO_2 , respectivamente. Por tanto, un aumento en la cantidad de SnO_2 lleva a la formación de nanopartículas $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ más grandes. Se observa también que las nanopartículas están aglomeradas debido fundamentalmente al tratamiento térmico a 500°C .

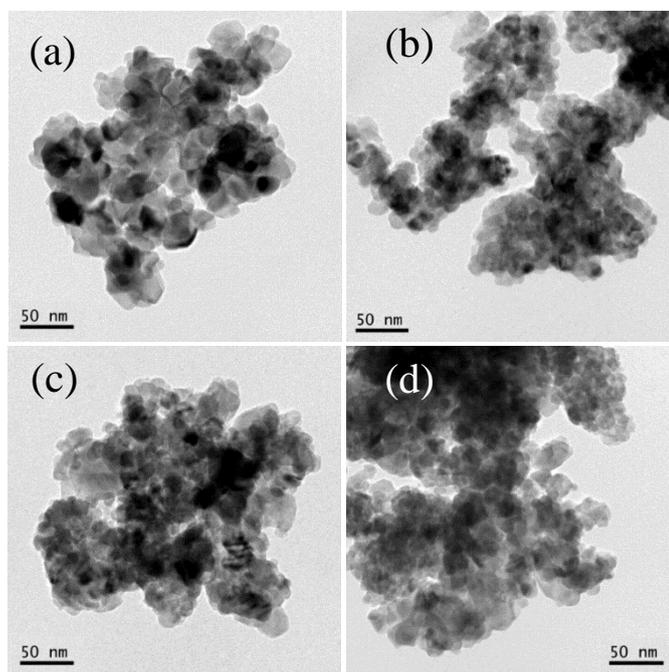


Figura 26. Imágenes TEM de las nanopartículas sintetizadas por el método sol-gel (a) TiO_2 , (b) 5% $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$, (c) 10% $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$, (d) 15% $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$

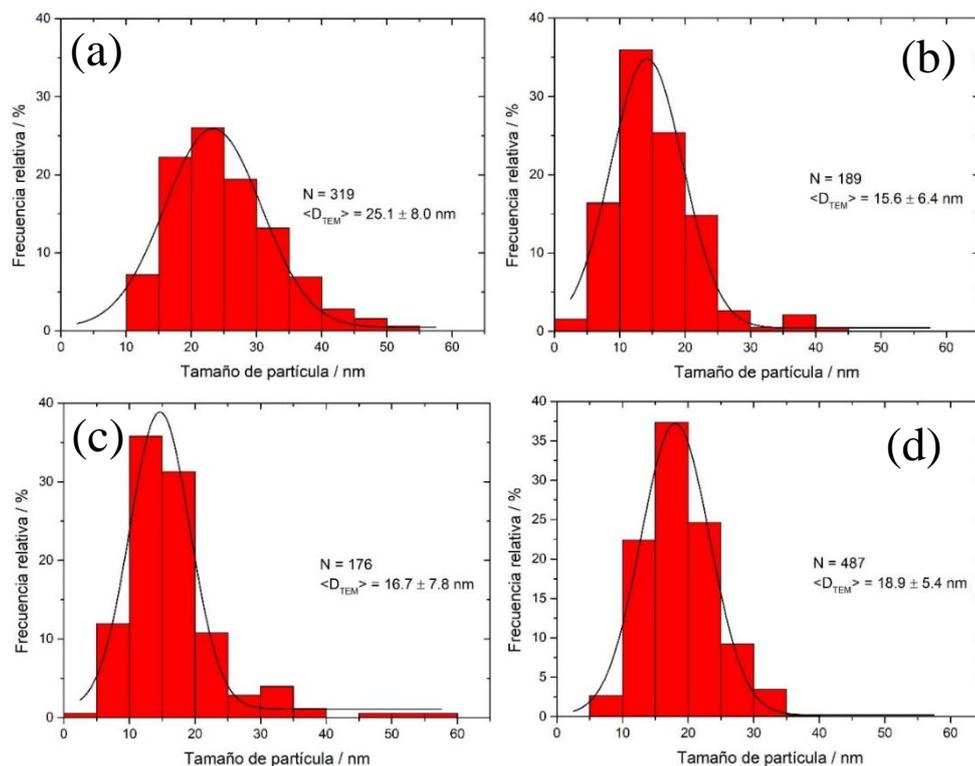


Figura 27. Histogramas de la distribución de tamaños de las nanopartículas sintetizadas por el método sol-gel (a) TiO_2 , (b) 5% $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$, (c) 10% $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$, (d) 15% $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$

En las imágenes TEM de las nanopartículas de TiO_2 P25 dopadas con SnO_2 (Figura 28) se pueden diferenciar a simple vista las que son de TiO_2 P25 de las de SnO_2 , más pequeñas y adheridas sobre la superficie de las primeras.

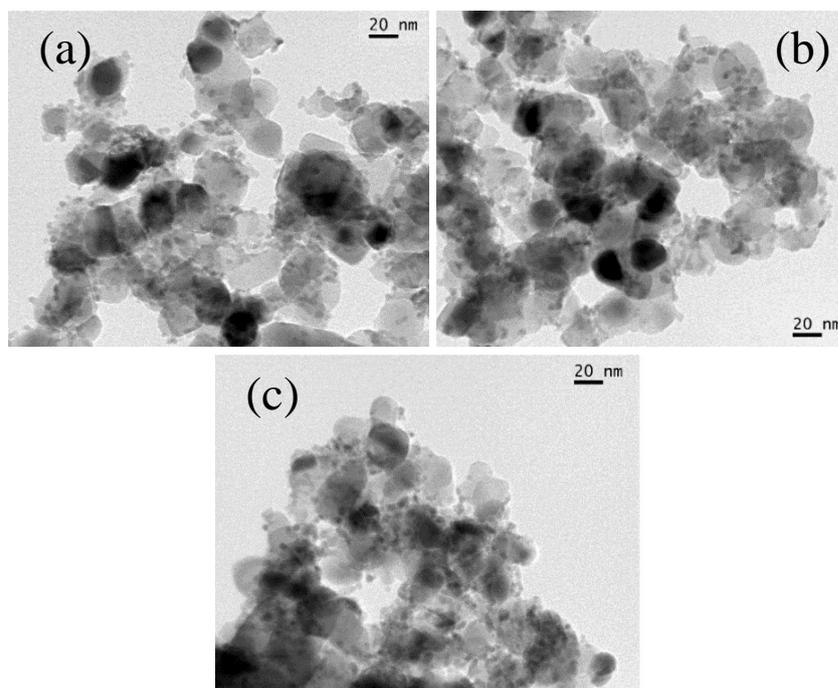


Figura 28. Imágenes TEM de las nanopartículas de P25 dopadas con (a) 8% SnO_2 , (b) 15% SnO_2 y (c) 23% SnO_2

Las nanopartículas de TiO₂ P25 mantienen su forma generalmente esférica/poliédrica y el tamaño medio oscilan entre 20-30 nm, es decir, no han sufrido cambios significativos al ser calcinadas a 500°C durante 3 horas⁵⁴. Por otro lado, las nanopartículas de SnO₂ tienen también forma esférica y presentan un tamaño medio alrededor de los 5 nm, debido a la acción del SDS empleado para su síntesis. Además, no se observan variaciones significativas del tamaño de las nanopartículas de SnO₂ al aumentar el contenido de SnO₂. Los histogramas con las distribuciones de tamaño de las nanopartículas correspondientes se muestran en la Figura 29.

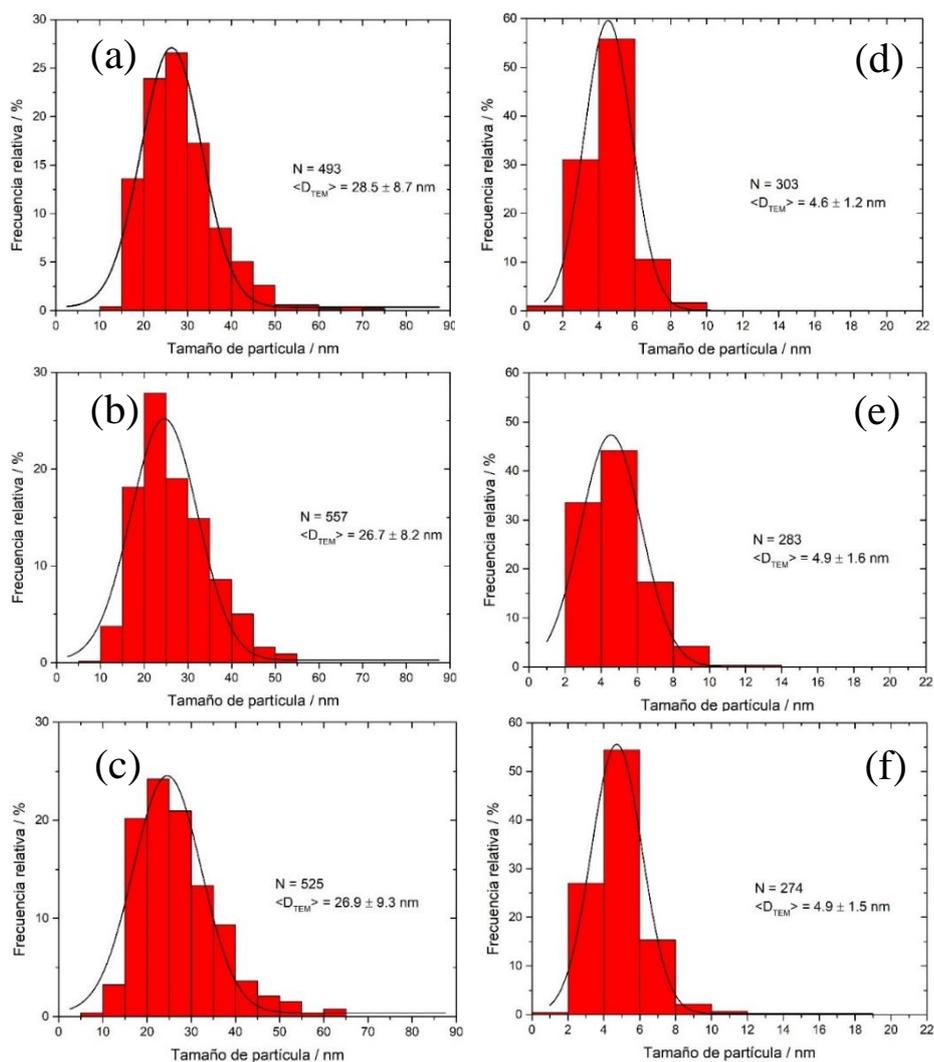


Figura 29. Histograma de la distribución de tamaños de las nanopartículas de P25 de la muestra (a) 8% SnO₂/P25, (b) 15% SnO₂/P25 y (c) 23% SnO₂/P25, y de las nanopartículas de SnO₂ de la muestra (d) 8% SnO₂/P25, (e) 15% SnO₂/P25 y (f) 23% SnO₂/P25

4.6. Espectroscopía de reflectancia difusa

Teniendo en cuenta que el TiO₂ presenta una transición de tipo indirecta permitida (n=2), se representan en la Figura 30(a) los resultados obtenidos por reflectancia difusa

para las nanopartículas sintetizadas por precipitación química. A partir de este espectro, el posible determinar el valor de E_g para la muestra, siendo de 3,04 eV, lo cual se encuentra por debajo del valor esperado para este tipo de semiconductor, que oscila entre 3,1-3,4 eV⁵⁵, y del valor obtenido al medir el TiO₂ P25, en este caso de 3,11 eV, cuyo espectro se muestra en la Figura 30(b). Estas diferencias pueden deberse a que estas nanopartículas presentan dos fases, anatasa y brookita, que tienen diferente valor de la banda prohibida, E_g , y también su posición en la escala energética, lo que favorece la transferencia de electrones y reduce la recombinación electrón-hueco⁴.

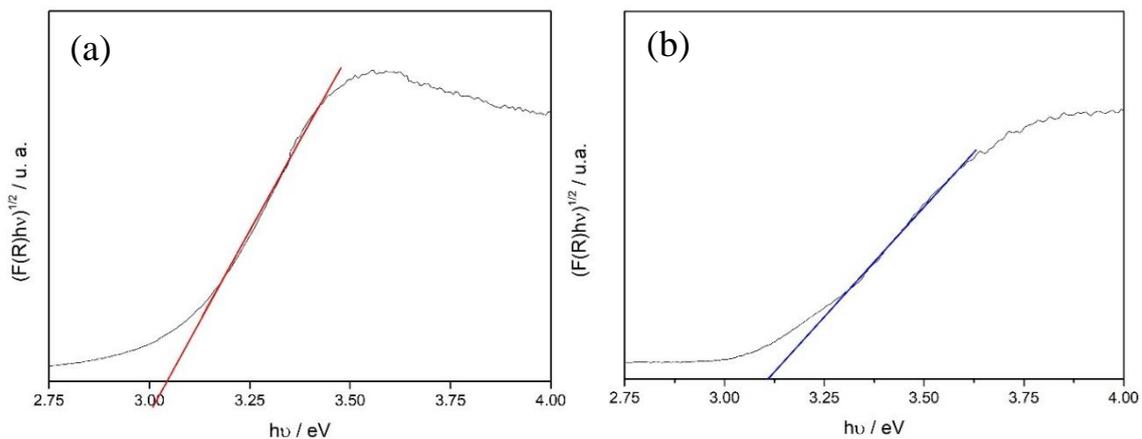


Figura 30. Determinación de E_g mediante la función de Tauc (a) TiO₂-SDS y (b) TiO₂-P25

Los nanocomposites SnO₂/TiO₂ presentan E_g más bajas al compararlos con las nanopartículas de TiO₂ sintetizadas por el mismo método, cuyos resultados se recogen en la Tabla 6. De forma análoga, en las nanopartículas de P25 dopadas con SnO₂ también se observa una disminución de la E_g respecto al P25 (Tabla 7). La disminución de la E_g en estos materiales híbridos se debe a la creación de niveles de energía adicionales por parte de los iones de Sn en la banda prohibida del TiO₂, promoviendo así la transición de electrones desde la banda de valencia a la de conducción³¹.

Adicionalmente, las nanopartículas que fueron preparadas por el método sol-gel presentan una transformación de fase de anatasa a rutilo, como se corroboró anteriormente por otras técnicas de caracterización, de forma que a medida que aumenta la cantidad de SnO₂ se ve favorecida la fase rutilo, la cual presenta una E_g menor que la de anatasa³¹. Los espectros correspondientes a estas nanopartículas se recogen en la Figura 31, mientras que en la Figura 32 se representan los mismos para las nanopartículas TiO₂ P25 dopadas con SnO₂ antes y después de calcinar.

Tabla 6. Resultados de E_g para las nanopartículas sintetizadas por el método sol-gel

Muestra	E_g / eV
TiO ₂	3,11
5% SnO ₂ /TiO ₂	2,96
10% SnO ₂ /TiO ₂	2,96
15% SnO ₂ /TiO ₂	2,97

Tabla 7. Resultados de E_g para las nanopartículas sintetizadas por precipitación química

Muestra	E_g / eV
8% SnO ₂ /P25*	2,97
15% SnO ₂ /P25*	2,96
23% SnO ₂ /P25*	3,01
8% SnO ₂ /P25	3,01
15% SnO ₂ /P25	3,01
23% SnO ₂ /P25	3,01

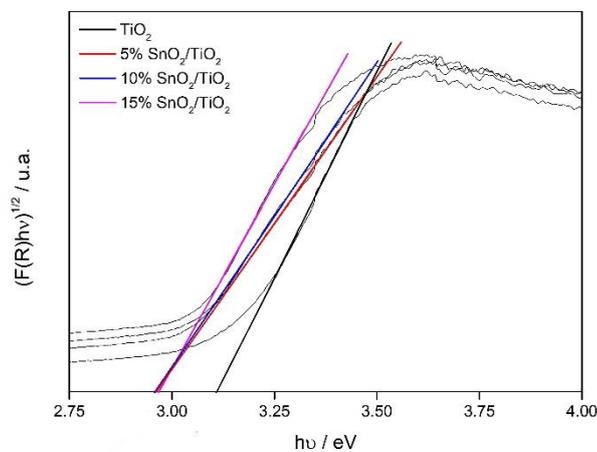


Figura 31. Determinación de E_g mediante la función de Tauc para las nanopartículas sintetizadas por el método sol-gel

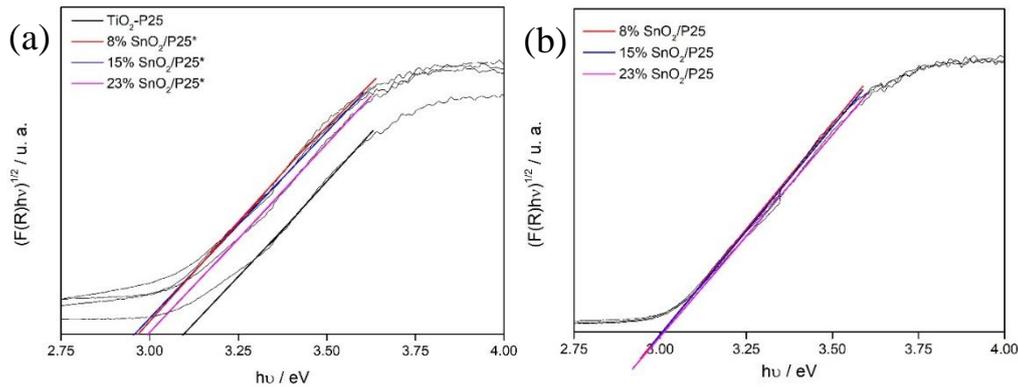


Figura 32. Determinación de E_g mediante la función de Tauc para las nanopartículas SnO₂/P25 (a) antes de calcinar y (b) después de calcinar

4.7. Área superficial específica

Se llevaron a cabo medidas de la isoterma BET de los distintos óxidos preparados con el fin de determinar el área superficial específica y el volumen total de poros. Estos parámetros están estrechamente relacionados con las propiedades fotocatalíticas del material, ya que áreas superficiales más grandes proporcionan mayor cantidad de sitios activos⁴.

En la Tabla 8 se recogen los resultados BET de área superficial específica y volumen total de poros para las nanopartículas de SnO₂, donde se observa que aquellas en las que se empleó SDS tienen un área superficial mayor y, por consiguiente, mayor volumen de poros respecto a la muestra comercial. Estos resultados pueden relacionarse con el tamaño de las nanopartículas; en el caso de la muestra SnO₂-SDS se obtuvieron nanopartículas de unos 7 nm, mientras que las comerciales se encuentran entre 20-30 nm. Este valor para la muestra comercial se aproxima más al tamaño de las nanopartículas sintetizadas sin SDS, de ahí que las áreas superficiales también sean muy similares.

En el caso del TiO₂ sintetizado por el mismo método, a pesar de que los resultados de TEM mostraban un tamaño de las nanopartículas mayor al de las muestras de SnO₂, el área superficial de la primera es mayor. Es cierto que el área superficial está estrechamente relacionada con el tamaño, pero también afecta el modo en el que las nanopartículas estén agregadas.

Tabla 8. Resultados BET de las nanopartículas sintetizadas por precipitación química

Muestra	Área superficial / m ² g ⁻¹		Volumen total de poros / cm ³ g ⁻¹	
	Sustrato	Con AgAQCs	Sustrato	Con AgAQCs
SnO ₂ -GNM	26,59		0,020	
SnO ₂ -SDS	35,57		0,030	
SnO ₂ sin SDS	27,16		0,018	
TiO ₂ -SDS	63,03		0,048	

En cuanto a las nanopartículas sintetizadas por el método sol-gel, los valores obtenidos, que se muestran en la Tabla 9, concuerdan con los resultados de TEM, expuestos anteriormente, donde se estimó que las nanopartículas de TiO₂ sin dopar tienen un tamaño medio mayor que en presencia de SnO₂, por tanto, su área superficial específica será menor, al igual que el volumen total de poros.

Adicionalmente, se midieron las mismas muestras tras depositar sobre ellas AgAQCs, consiguiendo aumentar tanto el área superficial como el volumen de poros.

Tabla 9. Resultados BET de las nanopartículas sintetizadas por el método sol-gel

Muestra	Área superficial / m ² g ⁻¹		Volumen total de poros / cm ³ g ⁻¹	
	Sustrato	Con AgAQCs	Sustrato	Con AgAQCs
TiO ₂	10,16	17,31	0,008	0,012
5% SnO ₂ /TiO ₂	34,51	47,47	0,028	0,034
10% SnO ₂ /TiO ₂	42,28	52,94	0,034	0,037
15% SnO ₂ /TiO ₂	30,43	51,95	0,023	0,037

Por último, los resultados BET de la Tabla 10 muestran que al dopar con SnO₂ las nanopartículas de TiO₂ P25 se incrementa el área superficial, más incluso que las producidas por el método sol-gel. Esto se debe a cómo las nanopartículas de SnO₂, con un tamaño medio en torno a 5 nm, se agregan en la superficie del TiO₂. La presencia de clústeres también favorece, por lo general, este aumento del área superficial, salvo en los sustratos dopados con un 8% y un 15% de SnO₂. Estas discrepancias pueden deberse al error propio del instrumento, así como a la cantidad de sustrato depositado disponible para analizar, que pudo no ser suficiente para tener una medida fiable.

Tabla 10. Resultados BET de las nanopartículas de TiO₂ P25 y estas mismas dopadas con diferentes cantidades de SnO₂

Muestra	Área superficial / m ² g ⁻¹		Volumen total de poros / cm ³ g ⁻¹	
	Sustrato	Con AgAQCs	Sustrato	Con AgAQCs
TiO ₂ -P25	53,91	58,32	0,039	0,042
8% SnO ₂ /P25	58,45	43,82	0,042	0,024
15% SnO ₂ /P25	65,38	51,74	0,049	0,032
23% SnO ₂ /P25	59,28	61,03	0,045	0,044

4.8. Estudios preliminares de actividad fotocatalítica

Se llevaron a cabo una serie de experimentos de fotodegradación de azul de metileno en disolución utilizando los sustratos híbridos como catalizadores con el fin de evaluar su actividad fotocatalítica. La concentración de catalizador fue optimizada a 50 mg/l para que la contribución de este no afectara demasiado a la señal del azul de metileno en el espectro de absorbancia.

El azul de metileno presenta dos bandas a 663 y 612 nm que corresponden al monómero y al dímero, respectivamente¹⁹, como se observa en la Figura 33(a), que representa el espectro de absorbancia del colorante en ausencia de catalizador tras 2 horas de irradiación. Además, en la Figura 33(b) se observa la degradación del azul de metileno con TiO₂ P25, tratado térmicamente a 500°C durante 3 horas, para que sea comparable posteriormente con los sustratos sintetizados. Como cabía esperar, la estructura mixta anatasa-rutilo (85% anatasa, 15% rutilo) que presenta el TiO₂ P25 lo dotan de unas excelentes propiedades fotocatalíticas. Se concluye, por tanto, la necesidad de emplear un catalizador para una degradación más rápida y eficiente del azul de metileno.

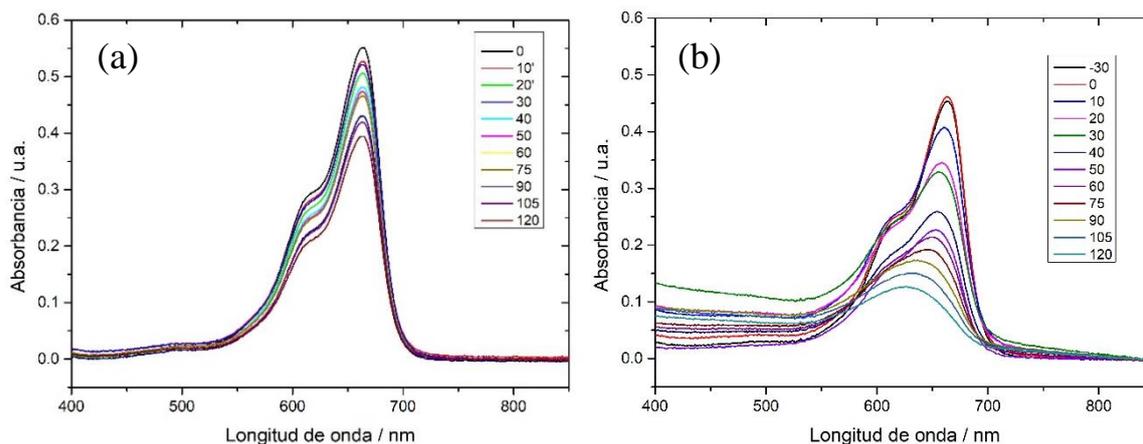


Figura 33. Espectro de absorción de (a) azul de metileno y (b) fotodegradación con P25 tratado térmicamente a 500°C durante 3 horas

También se llevó a cabo este mismo experimento en oscuridad total. En la Figura 34 se muestra el espectro resultante, que demuestra que no hay prácticamente degradación si no está inducida por la luz.

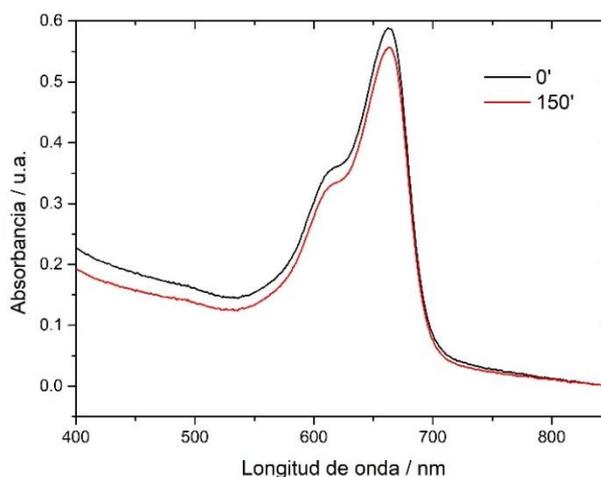


Figura 34. Espectro de absorbancia de la degradación de azul de metileno con P25 en oscuridad

Al comparar el resultado del TiO_2 P25 con los nanomateriales dopados con SnO_2 , se observa que la degradación es más lenta en el caso de estos últimos, como se ilustra en la Figura 35. A pesar de que se haya conseguido disminuir la E_g al incorporar las nanopartículas de SnO_2 , como se confirmó por reflectancia difusa, no necesariamente se obtiene una mayor actividad fotocatalítica ya que pueden influir otros factores. Por ejemplo, una posible explicación sería la forma en la que las nanopartículas de SnO_2 están adheridas al TiO_2 P25, ya que estas pueden estar protegiendo los sitios activos del TiO_2 y, por tanto, la degradación es menos eficiente⁴⁵. Los parámetros cinéticos obtenidos para

cada uno de estos experimentos se recogen en la Tabla 11, obtenidos de los ajustes a una cinética de primer orden que pueden consultarse en el Anexo III.

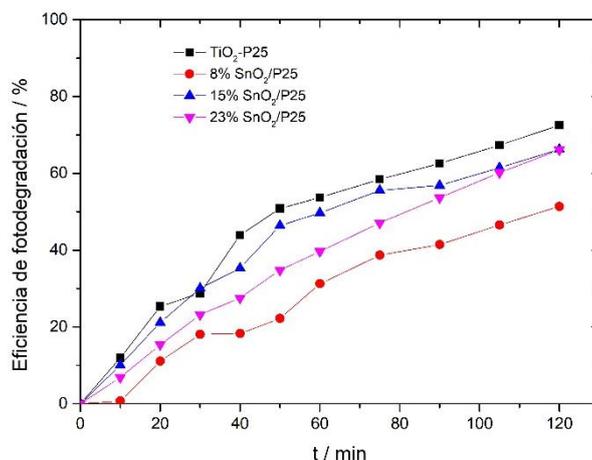


Figura 35. Eficiencia de fotodegradación de azul de metileno con las nanopartículas de P25 y SnO₂/P25

Tabla 11. Parámetros cinéticos para la fotodegradación de azul de metileno con las nanopartículas sintetizadas por el método sol-gel

Sustrato	R ²	k / min ⁻¹
TiO ₂ -P25	0,9735	0,01045 ± 0,00054
8% SnO ₂ /P25	0,9863	0,00621 ± 0,00023
15% SnO ₂ /P25	0,9663	0,00892 ± 0,00053
23% SnO ₂ /P25	0,9979	0,00891 ± 0,00013

Por otro lado, en las nanopartículas sintetizadas por el método sol-gel es evidente la mejora en la degradación que supone la incorporación de SnO₂ respecto al TiO₂ solo sintetizado por el mismo método, al observar los parámetros cinéticos obtenidos que se recogen en la Tabla 12. En este caso, el Sn(IV) se incorpora a la matriz del TiO₂ lo que da lugar a una mejor separación de los electrones y huecos fotogenerados, impidiendo su recombinación y obteniendo una mayor actividad fotocatalítica. La eficiencia de degradación se representa en la Figura 36.

Tabla 12. Parámetros cinéticos para la fotodegradación de azul de metileno con P25 y las nanopartículas SnO₂/P25

Sustrato	R ²	k / min ⁻¹
TiO ₂	0,9915	0,00397 ± 0,00012
5% SnO ₂ /TiO ₂	0,9978	0,00939 ± 0,00014
10% SnO ₂ /TiO ₂	0,9975	0,00618 ± 0,00010
15% SnO ₂ /TiO ₂	0,9631	0,00935 ± 0,00058

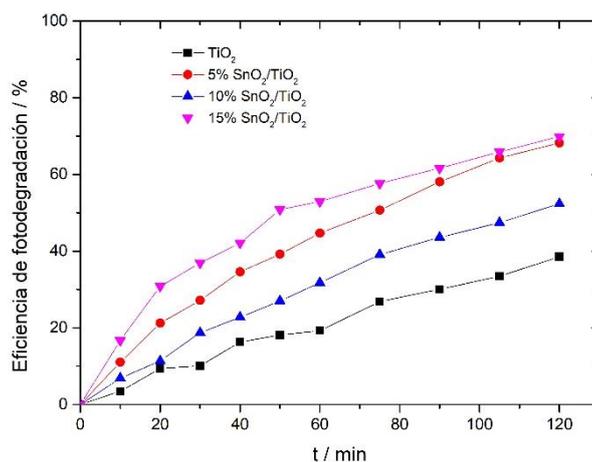


Figura 36. Eficiencia de fotodegradación de azul de metileno con las nanopartículas sintetizadas por el método sol-gel

Adicionalmente, se llevaron a cabo los mismos experimentos tras depositar en los sustratos la muestra con clústeres e iones Ag⁺ y el blanco solo con iones. En la Tabla 13 se muestran los parámetros cinéticos obtenidos para los sustratos 23% SnO₂/P25 y 15% SnO₂/TiO₂. Se observa que la eficiencia de degradación es menor en el sustrato que presenta clústeres respecto al mismo sin ellos, pero mejor si se compara con el blanco. Esto tiene su explicación en que la muestra utilizada no es de clústeres puros, sino que también hay iones Ag⁺; se ha comprobado que los iones desestabilizan a los clústeres, reduciéndose y formando nanopartículas cuando estos se exponen a la luz¹³, lo cual también explica que se hayan obtenido peores resultados para el blanco solo con iones. En el caso de la muestra que también contiene clústeres, algunos de ellos han quedado libres de la acción de los iones y han entrado en contacto con el semiconductor, de ahí que se obtengan unos mejores resultados respecto al blanco.

Tabla 13. Parámetros cinéticos para la fotodegradación de azul de metileno con blanco y muestra de AQC's depositados

	Blanco		Muestra	
	R ²	k / min ⁻¹	R ²	k / min ⁻¹
23% SnO ₂ /P25	0,9710	0,00486 ± 0,00027	0,9595	0,00659 ± 0,00043
15% SnO ₂ /TiO ₂	0,9465	0,00732 ± 0,00055	0,9711	0,00780 ± 0,00042

Además, en la Figura 37 se observa que la degradación al comienzo del experimento es más rápida para los sustratos con clústeres, pero transcurrida la primera hora decrece, como consecuencia de la formación de más cantidad de nanopartículas de plata, que absorben en el visible, y afectan al contacto de los clústeres con el sustrato. Por este motivo, es tan importante desarrollar un método adecuado de purificación de clústeres, en el cual trabaja actualmente el grupo de investigación, con resultados muy satisfactorios.

Cabe mencionar que no se pudieron llevar a cabo todos los experimentos de fotocatalisis previstos debido a un problema con el suministro de material, ajeno a nuestro control, pero se sentaron las bases para un trabajo futuro.

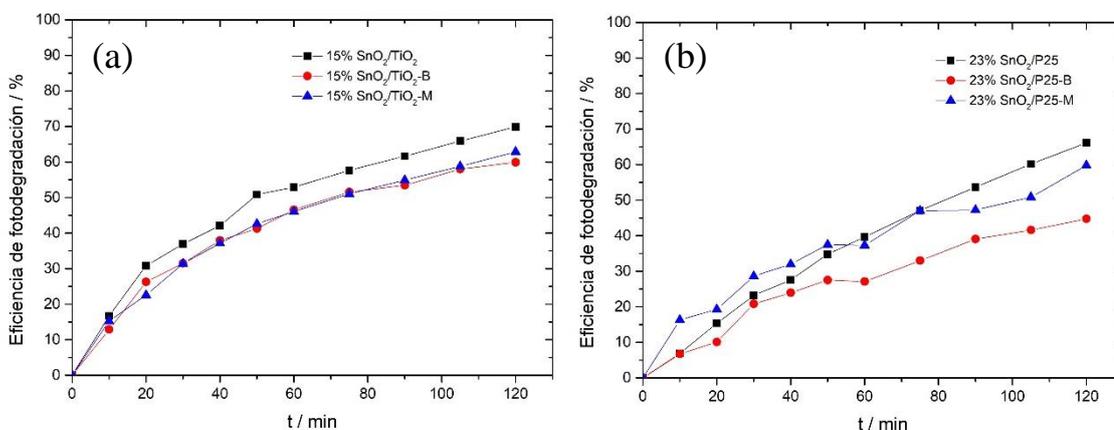


Figura 37. Eficiencia de degradación de azul de metileno con blanco y muestra de AQC's depositados en los sustratos (a) 15% SnO₂/TiO₂ y (b) 23% SnO₂/P25

5. Conclusiones

En el presente trabajo, se ha logrado sentar las bases para el desarrollo de novedosos materiales fotocatalizadores. Se demostró que la síntesis de nanomateriales híbridos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ mejora las propiedades ópticas respecto a los óxidos por separado ya que su acción combinada promueve la separación de las cargas, evitando así su recombinación.

La presencia de iones Ag^+ dificulta la formación del binomio clúster/semiconductor al producirse la reducción fotoquímica de los iones de plata. En vista de los resultados, aun con una muestra de clústeres sin purificar, se obtuvo una mayor degradación que con el blanco, lo que quiere decir que los pocos clústeres que quedaron libres de la acción de los iones Ag^+ consiguieron catalizar la reacción de degradación del azul de metileno.

Estos resultados abren el camino a futuras investigaciones sobre el desarrollo de semiconductores con clústeres puros; conseguir la degradación del azul de metileno da lugar a la utilización de estos nuevos fotocatalizadores para la degradación de otros contaminantes orgánicos y compuestos farmacéuticos, así como para la producción de hidrógeno y la fotoreducción/hidrogenación de CO_2 .

Conclusions

In this Master thesis, it has been possible to set the basis for the development of novel photocatalyst materials. It was shown that the synthesis of hybrid SnO₂/TiO₂ nanomaterials improves the optical properties because their combined action promotes the separation of charges, thus preventing their recombination.

The presence of Ag⁺ ions hinder the formation of the cluster/semiconductor binomial due to photochemical reduction of silver ions. In view of the results, even with a sample of impure clusters, a greater degradation was obtained than blank, which means that the few clusters that were free from the action of Ag⁺ ions managed to catalyze the degradation reaction of methylene blue.

These results open the way to future research on the development of semiconductors with pure AQC; achieving the degradation of methylene blue leads to the use of these new photocatalysts for the degradation of other organic pollutants and pharmaceutical compounds, as well as to produce hydrogen and photoreduction/hydrogenation of CO₂.

6. Bibliografía

1. López-Caballero, P. *et al.* Exploring the properties of Ag₅-TiO₂ interfaces: Stable surface polaron formation, UV-Vis optical response, and CO₂ photoactivation. *J. Mater. Chem. A* **8**, 6842–6853 (2020).
2. Gupta, S. M. & Tripathi, M. A review of TiO₂ nanoparticles. *Chinese Sci. Bull.* **56**, 1639–1657 (2011).
3. Rice University. 2.1 The Properties of Light - Microbiology | OpenStax. <https://openstax.org/books/microbiology/pages/2-1-the-properties-of-light> (2021).
4. Di Paola, A., Bellardita, M. & Palmisano, L. Brookite, the least known TiO₂ photocatalyst. *Catalysts* vol. 3 (2013).
5. Chen, X. & Mao, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications. *Chem. Rev.* **107**, 2891–2959 (2007).
6. González, B. S. & López-Quintela, M. A. *Functional Nanometer-Sized Clusters of Transition Metals*. (Royal Society of Chemistry, 2014). doi:10.1039/9781782628514.
7. Copp, S. M. *et al.* Fluorescence color by data-driven design of genomic silver clusters. *ACS Nano* **12**, 8240–8247 (2018).
8. Krishna, K. S., Tarakeshwar, P., Mujica, V. & Kumar, C. S. S. R. Chemically induced magnetism in atomically precise gold clusters. *Small* **10**, 907–911 (2014).
9. Tuboltsev, V., Savin, A., Pirojenko, A. & Räisänen, J. Magnetism in nanocrystalline gold. *ACS Nano* **7**, 6691–6699 (2013).
10. Liu, L. & Corma, A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. *Chem. Rev.* **118**, 4981–5079 (2018).
11. Piñeiro, Y. *et al.* Large stability and high catalytic activities of sub-nm metal (0) clusters: Implications into the nucleation and growth theory. *J. Colloid Interface Sci.* **449**, 279–285 (2015).
12. Fuentes, J. C., Rivas, J. & López-Quintela, M. A. Synthesis of Subnanometric Metal Nanoparticles. En: Bhushan B. (eds) *Encyclopedia of Nanotechnology*

- Springer, Dordrecht.* 4037–4051 (2016) doi:10.1007/978-94-017-9780-1_55.
13. Buceta Fernández, D. Caracterización y propiedades catalíticas de clústeres cuánticos subnanométricos. Tesis doctoral (2011) Universidad de Santiago de Compostela.
 14. Rodríguez Arias, I. Estudio de las propiedades catalíticas de los clústeres cuánticos atómicos. Tesis doctoral (2021) Universidad de Santiago de Compostela.
 15. Pilar de Lara-Castells, M. *et al.* Increasing the optical response of TiO₂ and extending it into the visible region through surface activation with highly stable Cu₅ clusters. *J. Mater. Chem. A* **7**, 7489–7500 (2019).
 16. Zhang, Z. & Yates, J. T. Band bending in semiconductors: Chemical and physical consequences at surfaces and interfaces. *Chem. Rev.* **112**, 5520–5551 (2012).
 17. Akpan, U. G. & Hameed, B. H. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. *J. Hazard. Mater.* **170**, 520–529 (2009).
 18. Rodriguez-Narvaez, O. M., Peralta-Hernandez, J. M., Goonetilleke, A. & Bandala, E. R. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chemical Engineering Journal* vol. 323 361–380 (2017).
 19. Vilar-Vidal, N., Rey, J. R. & Quintela, M. A. L. Green emitter copper clusters as highly efficient and reusable visible degradation photocatalysts. *Small* **10**, 3632–3636 (2014).
 20. Pérez Mariño, Á. M. Estudio de las propiedades fotoelectroquímicas de clústeres cuánticos subnanométricos. Tesis doctoral (2018) Universidad de Santiago de Compostela.
 21. Attia, Y. A. *et al.* Structure-directing and high-efficiency photocatalytic hydrogen production by Ag clusters. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 1182–1185 (2014).
 22. Hussain, A., Arif, S. M. & Aslam, M. Emerging renewable and sustainable energy technologies: State of the art. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **71**, 12–28 (2017).
 23. International Renewable Energy Agency (IRECA). Estadísticas de Capacidad Renovable 2020. <https://irena.org/publications/2020/Mar/Renewable-Capacity->

- Statistics-2020-ES (2020).
24. Nowotny, J., Sorrell, C. C., Sheppard, L. R. & Bak, T. Solar-hydrogen: Environmentally safe fuel for the future. *Int. J. Hydrogen Energy* **30**, 521–544 (2005).
 25. She, Z. W. *et al.* Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design. *Science* **355**, eaad4998 (2017).
 26. Fujishima, A. & Honda, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* **238**, 37–38 (1972).
 27. CORDIS Resultados de investigaciones de la UE. BACterial conversion of CO₂ and renewable H₂ into bioFUELS | Bac-To-Fuel Project | H2020 | CORDIS | European Commission. <https://cordis.europa.eu/project/id/825999/es> (2021).
 28. Bhattacharjee, A., Ahmaruzzaman, M. & Sinha, T. A novel approach for the synthesis of SnO₂ nanoparticles and its application as a catalyst in the reduction and photodegradation of organic compounds. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **136**, 751–760 (2015).
 29. Bhattacharjee, A., Ahmaruzzaman, M., Sil, A. K. & Sinha, T. Amino acid mediated synthesis of luminescent SnO₂ nanoparticles. *J. Ind. Eng. Chem.* **22**, 138–146 (2015).
 30. Mannaa, M. A., Hassan, S. M. & Ahmed, A. I. Enhancement the Photocatalytic activity of the SnO₂/TiO₂ Nanocrystals under UV-visible Light. *Int. J. Mod. Chem.* **9**, 84–92 (2017).
 31. Hassan, S. M., Ahmed, A. I. & Mannaa, M. A. Preparation and characterization of SnO₂ doped TiO₂ nanoparticles: Effect of phase changes on the photocatalytic and catalytic activity. *J. Sci. Adv. Mater. Devices* **4**, 400–412 (2019).
 32. Smart, L. E. & Moore, E. A. *Solid state chemistry: an introduction. Choice Reviews Online* vol. 43 (CRC Press Taylor & Francis Group, 2006).
 33. Sibia, J. P. *A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis.* (Wiley-VCH Inc., 1996).
 34. The International Centre for Diffraction Data - ICDD. <https://www.icdd.com/>

- (2021).
35. Brundle, C. Richard; Evans, Charles A. Jr.; Wilson, S. *Encyclopedia of Materials Characterization: surfaces, interfaces, thin films*. (Butterworth-Heinemann, 1992).
 36. Selvakumari, J. C., Ahila, M., Malligavathy, M. & Padiyan, D. P. Structural, morphological, and optical properties of tin(IV) oxide nanoparticles synthesized using *Camellia sinensis* extract: a green approach. *Int. J. Miner. Metall. Mater.* **24**, 1043–1051 (2017).
 37. Makuła, P., Pacia, M. & Macyk, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 6814–6817 (2018).
 38. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319 (1938).
 39. Vollath, D. *Nanomaterials: An Introduction to Synthesis, Properties and Applications, 2nd Edition*. (2013).
 40. Thommes, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report. *Pure Appl. Chem.* **87**, 1051–1069 (2015).
 41. De Jong, K. P. *Synthesis of Solid Catalysts*. (Wiley-VCH Inc., 2008).
 42. López-Quintela, M. A. & Buceta Fernández, D. Process for producing atomic quantum clusters. Patente europea WO/2019/145409 (publicada 01/08/2019).
 43. El-Sheikh, S. M., Khedr, T. M., Ismial, A. A. & Badawy, W. A. Efficient mesoporous anatase-brookite TiO₂ photocatalysts for degradation of ibuprofen. *5th Int. Conf. Manip. Manuf. Meas. Nanoscale, 3M-NANO 2015 - Conf. Proc.* 139–142 (2016) doi:10.1109/3M-NANO.2015.7425507.
 44. Jiang, X. *et al.* Anatase and rutile in evonik aeroxide P25: Heterojunctioned or individual nanoparticles? *Catal. Today* **300**, 12–17 (2018).
 45. Tangale, N. P. *et al.* Synthesis of Sn-containing anatase (TiO₂) by sol-gel method and their performance in catalytic water splitting under visible light as a function of tin content. *Mater. Lett.* **171**, 50–54 (2016).

46. Chen, D. & Gao, L. Novel synthesis of well-dispersed crystalline SnO₂ nanoparticles by water-in-oil microemulsion-assisted hydrothermal process. *J. Colloid Interface Sci.* **279**, 137–142 (2004).
47. Hafizah, M. A. E., Riyadi, A. F., Manaf, A. & Andreas. Particle Size Reduction of Polyaniline Assisted by Anionic Emulsifier of Sodium Dodecyl Sulphate (SDS) Through Emulsion Polymerization. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **515**, (2019).
48. Wan, W. *et al.* 2D SnO₂ nanosheets: Synthesis, characterization, structures, and excellent sensing performance to ethylene glycol. *Nanomaterials* **8**, (2018).
49. Liu, Z. *et al.* Low-temperature reverse microemulsion synthesis, characterization, and photocatalytic performance of nanocrystalline titanium dioxide. *Int. J. Photoenergy* **2012**, (2012).
50. NIST Standard Reference Data. Carbon dioxide. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C124389&Type=IR-SPEC&Index=1#IR-SPEC> (2018).
51. Diéguez, A., Romano-Rodríguez, A., Vilà, A. & Morante, J. R. The complete Raman spectrum of nanometric SnO₂ particles. *J. Appl. Phys.* **90**, 1550–1557 (2001).
52. Ma, H. L. *et al.* Raman study of phase transformation of TiO₂ rutile single crystal irradiated by infrared femtosecond laser. *Appl. Surf. Sci.* **253**, 7497–7500 (2007).
53. Apopei, P., Catrinescu, C., Teodosiu, C. & Royer, S. Mixed-phase TiO₂ photocatalysts: Crystalline phase isolation and reconstruction, characterization and photocatalytic activity in the oxidation of 4-chlorophenol from aqueous effluents. *Appl. Catal. B Environ.* **160–161**, 374–382 (2014).
54. Porter, J. F., Li, Y. G. & Chan, C. K. Effect of calcination on the microstructural characteristics and photoreactivity of Degussa P-25 TiO₂. *J. Mater. Sci.* **34**, 1523–1531 (1999).
55. López, R. & Gómez, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **61**, 1–7 (2012).

Anexo I

Técnicas de caracterización

Difracción de rayos X en polvo

La difracción de rayos X en polvo (DRX) es una técnica no destructiva ampliamente utilizada para caracterizar materiales cristalinos, que permite identificar las fases cristalinas presentes, así como determinar deformaciones, orientaciones preferentes y otras propiedades estructurales^{32,33}. Además, no solo es sensible a la estructura sino también a la composición.

Un haz de rayos X con una longitud de onda, λ , de 0,5-2 Å incide sobre la muestra, donde los planos atómicos difractan estos rayos X produciendo interferencias constructivas o destructivas, dependiendo de las distancias interatómicas³², según la ley de Bragg

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta \quad (2)$$

donde d es la distancia entre planos de la red cristalina, θ es el ángulo de incidencia y n es un número entero.

Para la caracterización mediante DRX se empleó un difractómetro PANalytical X'Pert Powder Empyrean (fuente de radiación Cu $K\alpha$, $\lambda = 1.54186$ Å) del Centro de Apoyo Científico-Tecnológico (CACTUS). Las medidas fueron tomadas para valores de 2θ en el rango entre 15 y 80°, con pasos de 0,020° y 5s por paso.

Para la identificación del material cristalino a partir de su patrón de difracción se empleó la base de datos proporcionada por el Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD)³⁴.

Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía infrarroja (IR) se basa en las frecuencias vibracionales características que presentan las moléculas en la región IR del espectro electromagnético y que dan lugar a diferencias en la estructura química para identificar un material desconocido, deducir su estructura molecular o determinar la composición de una mezcla³³.

Cuando se hace incidir un haz de radiación infrarroja sobre la muestra, esta absorbe radiación en las frecuencias correspondientes a las vibraciones moleculares

características y refleja todas las demás frecuencias. La identificación de las bandas de absorción producidas por la presencia de determinados enlaces en un compuesto da información sobre las características de los enlaces y sus modificaciones. Así, el espectro IR es único para cada material ya que estas vibraciones características son específicas del tipo de enlace y de los grupos funcionales implicados³⁵.

Para la caracterización de los compuestos preparados se utilizó la técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) por reflectancia total atenuada (ATR), logrando que tanto la resolución como la sensibilidad se vean considerablemente mejoradas³³.

El equipo empleado para esta caracterización fue un espectrómetro Varian FT-IR 670 con módulo ATR PIKE para muestras sólidas. En algunos casos también se realizaron medidas con una pastilla de KBr, en el CACTUS.

Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es la medida de la dispersión de luz resultante del acoplamiento entre la radiación incidente y las nubes de electrones de los enlaces químicos. Al igual que la espectroscopía IR, Raman es una técnica sensible a la disposición atómica y los enlaces químicos³⁵. Sin embargo, los procesos físicos de ambas técnicas son diferentes, por lo que es habitual utilizarlas complementariamente con el fin de obtener una descripción más completa de las frecuencias características; Raman permite la detección de frecuencias débiles o ausentes en el espectro IR³³.

Los espectros Raman se registraron a temperatura ambiente con dos equipos: un espectrofotómetro confocal Renishaw Raman “InVia Reflex” con un láser de 514 nm o un microscopio WITec Confocal ALPHA300R+ con un láser de 532 nm, ubicados en el CACTUS.

Análisis elemental

La técnica de análisis elemental proporciona la fracción de masa de carbono, hidrógeno, nitrógeno y heteroátomos, como azufre o halógenos, presentes en la muestra analizada, lo que permite determinar su estructura y grado de pureza³³.

El análisis elemental de CHNS se llevó a cabo con un analizador Thermo FINNIGAN FLASH1112, que se encuentra en el CACTUS.

Microscopía electrónica de transmisión

Los microscopios electrónicos son capaces de aumentar la imagen hasta un millón de veces, lo que permite estudiar detalles de la microestructura de un material, tamaños de partícula, morfología y posibles defectos cristalinos³⁵.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) utiliza un haz de electrones para visualizar la muestra, de forma que la imagen se obtiene a partir de las distintas interacciones de los electrones incidentes, dispersados y difractados con la misma³².

Para la caracterización por TEM se empleó un microscopio Jeol JEM-2010 200kV, del CACTUS.

Espectroscopía de reflectancia difusa

La energía de la banda prohibida de un semiconductor describe la energía necesaria para excitar un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción. Se trata, por tanto, de un parámetro clave para predecir algunas propiedades de los semiconductores, en particular, para estudiar propiedades fotocatalíticas. La energía de la banda prohibida se puede obtener a partir del espectro de reflectancia difusa³⁶.

La función de Tauc permite estimar esta energía de la banda prohibida a partir de su espectro de absorción óptica, que considera que el coeficiente de absorción α puede expresarse con la Ecuación 3

$$(\alpha \cdot h\nu)^{1/n} = B(h\nu - E_g) \quad (3)$$

donde h es la constante de Planck, ν es la energía del fotón, B es una constante y E_g es la energía de la banda prohibida. Por otro lado, el exponente n indica el tipo de transición, donde $n = 1/2, 3/2, 2$ y 3 en el caso de que se trate de una transición directa permitida, directa prohibida, indirecta permitida e indirecta prohibida, respectivamente³⁷. Se puede obtener la energía de la banda prohibida a partir del espectro de reflectancia difusa siguiendo la función de Kubelka-Munk

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (4)$$

donde $R_\infty = R_{muestra} - R_{estándar}$ es la reflectancia de una muestra infinitamente gruesa y K y S son los coeficientes de absorción y dispersión, respectivamente.

Por tanto, dado que $F(R_\infty)$ es proporcional al coeficiente de absorción α , la Ecuación 5 se obtiene de combinar las Ecuaciones 3 y 4

$$(F(R_\infty) \cdot h\nu)^{1/n} = B(h\nu - E_g) \quad (5)$$

Las medidas de reflectancia difusa se llevaron a cabo en un espectrofotómetro JASCO V-750 UV-Vis con una esfera integradora, disponible en el laboratorio NANOMAG.

Área superficial específica

El área superficial específica se determina mediante la adsorción física, o fisisorción, de un gas inerte, generalmente N_2 , a partir de la isoterma de adsorción. Se trata de un parámetro que está directamente relacionado con el tamaño y la aglomeración de las partículas, y puede ser un indicador del potencial de un material en catálisis heterogénea³⁵.

Brunauer, Emmett y Teller desarrollaron el primer método para medir la superficie específica de materiales en polvo en función de la cantidad de gas adsorbido en la superficie, y hoy en día sigue siendo el procedimiento estándar para determinar este parámetro^{38,39}.

La teoría de BET es una extensión de la isoterma de adsorción de Langmuir, a partir de la cual es posible conocer la relación entre los sitios ocupados y los sitios libres en la primera capa

$$KP = \frac{\theta}{P(1 - \theta)} \quad (6)$$

donde K es la constante de equilibrio para el proceso de adsorción a partir de la primera capa, P es la presión del gas y θ es el cociente entre el número total de moléculas adsorbidas frente al número total de moléculas en la monocapa.

La isoterma Langmuir asume que las moléculas adsorbidas se encuentran localizadas en posiciones específicas de la superficie, y que una vez que todos los huecos disponibles de la primera capa están ocupados, cesa la adsorción. Brunauer et al. desarrollaron una teoría más realista considerando la posibilidad de tener múltiples capas de átomos de gas adsorbido, aplicando la teoría de Langmuir a cada capa³⁹.

$$\theta = \frac{c \frac{P}{P_0}}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \left[1 - (1 - c) \frac{P}{P_0}\right]} \quad (7)$$

siendo P_0 la presión de saturación del adsorbato y c la constante BET, que se define como

$$c = \exp\left(\frac{\Delta H_{des} - \Delta H_{vap}}{RT}\right) \quad (8)$$

donde ΔH_{des} es la entalpía de desorción de una monocapa y ΔH_{vap} corresponde a la entalpía de vaporización del adsorbato líquido.

La isoterma de adsorción representa la cantidad adsorbida frente a la presión, a partir de la cual es posible determinar el volumen de la monocapa, V_{mon}

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_{mon}c} + \frac{c - 1}{V_{mon}c} \frac{P}{P_0} \quad (9)$$

Por tanto, el área superficial específica del sólido, S_{BET} , se obtiene a partir de la siguiente expresión

$$S_{BET} = \frac{V_{mon} N_{Av} \sigma}{V} \quad (10)$$

donde N_{Av} es el número de Avogadro y σ la sección transversal de la molécula del gas inerte empleado como adsorbato que, en el caso del nitrógeno⁴⁰, tiene un valor de 0,162 nm².

En cuanto al procedimiento experimental, antes de estimar S_{BET} , la muestra debe pasar por un proceso de desgasificación para eliminar posibles especies volátiles adsorbidas en la superficie; el adsorbente fue sometido a una temperatura de 50°C y a una corriente de gas inerte, en este caso N₂, a 2 bar de presión durante un mínimo de 4 horas. La temperatura y el tiempo de desgasificación fueron optimizados para asegurar la obtención de isothermas reproducibles sin comprometer la integridad de la muestra.

Para la determinación de S_{BET} , se empleó N₂ como adsorbato y se midió la cantidad de gas del tubo que contiene la muestra respecto a un tubo vacío que se toma como referencia, siendo esta diferencia la cantidad de gas adsorbido por la muestra.

El equipo empleado para la desgasificación del adsorbente fue un Sistema de preparación de muestras FlowPrep 060, y se utilizó un Micromeritics Gemini 2360 para el análisis del área superficial específica, facilitados ambos equipos por el Instituto de Cerámica.

Anexo II

Cálculo del tamaño de dominio cristalino, D_{hkl}

Para calcular el tamaño de dominio cristalino de una muestra se emplea la ecuación de Scherrer

$$D_{hkl} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta_{\text{tamaño}} \cdot \cos(\theta_{hkl})} \quad (11)$$

donde k es el factor de forma, λ la longitud de onda y $\beta_{\text{tamaño}}$ es la diferencia entre los anchos de la muestra y el estándar para cada posición $2\theta_{hkl}$ de la muestra.

La constante k toma un valor de 0,9 mientras que λ en este caso es 1,54060 Å. Para el cálculo de $\beta_{\text{tamaño}}$ es necesario determinar los parámetros propios del difractor para tener en cuenta la contribución del mismo en las medidas. En este caso, se utilizó como referencia un patrón de LaB6, que se ajustó a la ecuación de Caglioti para obtener los parámetros instrumentales (Figura 38).

$$FWHM = \sqrt{U \cdot \text{tg}(\theta)^2 + V \cdot \text{tg}(\theta) + W} \quad (12)$$

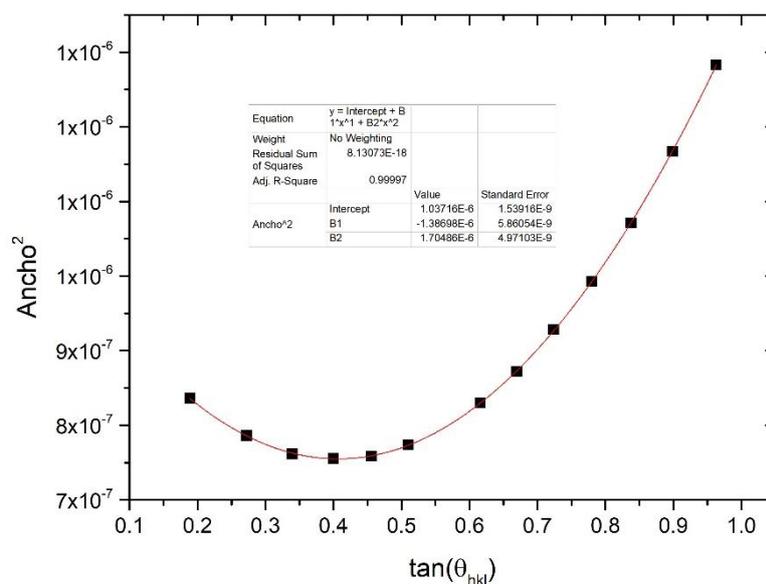


Figura 38. Ajuste del patrón a la ecuación de Caglioti

Anexo III

Obtención de los parámetros cinéticos de la reacción de fotodegradación de azul de metileno

La degradación de azul de metileno sigue una cinética de primer orden

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = kt \quad (13)$$

donde C_0 y C_t son las concentraciones del colorante a tiempo 0 y a tiempo t , respectivamente y k es la constante cinética. Al representar el $\ln \frac{C_t}{C_0}$ frente a t se puede obtener el valor de la constante k como la pendiente.

En la Figura 39 y la Figura 40 se representan los ajustes a una cinética de primer orden, de los cuales se obtienen los parámetros cinéticos para cada una de las pruebas de degradación de azul de metileno. Además, también se representan estos mismos, pero para los sustratos 15% $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ (Figura 41) y 23% $\text{SnO}_2/\text{P25}$ (Figura 42) con blanco y muestra.

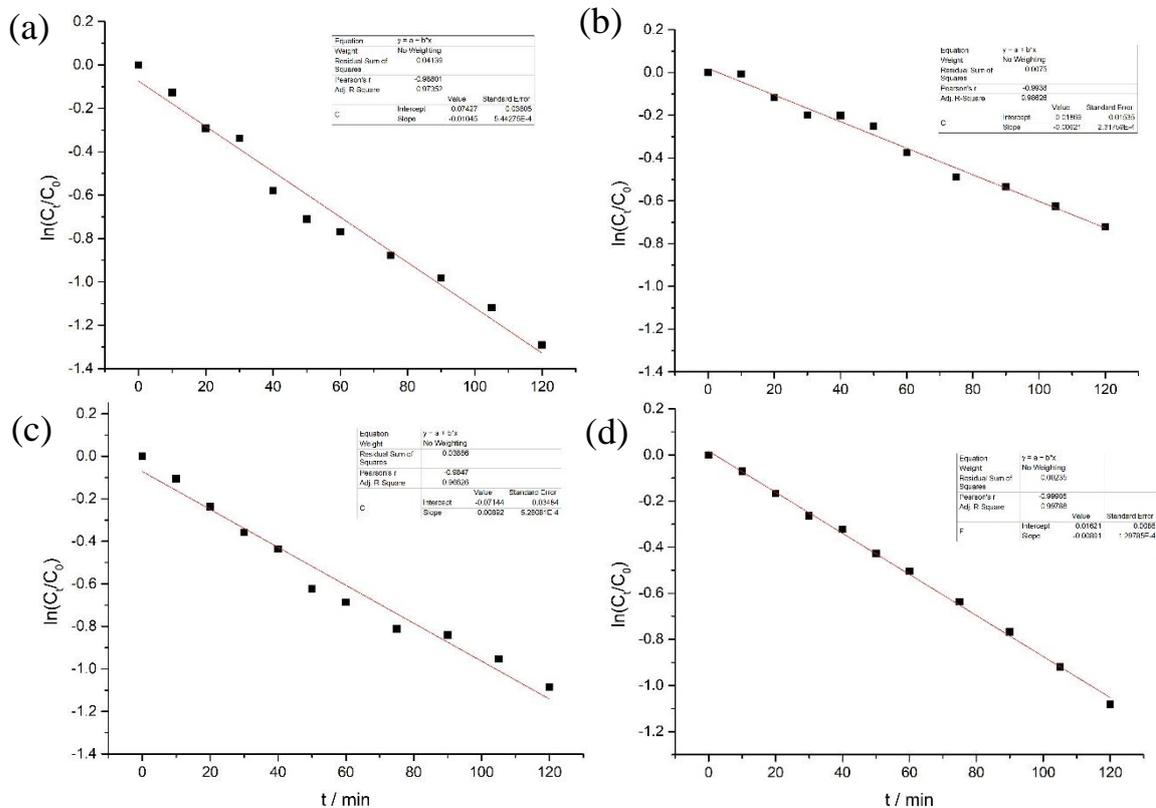


Figura 39. Ajuste a una cinética de primer orden de la fotodegradación de azul de metileno con el sustrato (a) P25 (b) 8% $\text{SnO}_2/\text{P25}$ (c) 15% $\text{SnO}_2/\text{P25}$ y (d) 23% $\text{SnO}_2/\text{P25}$

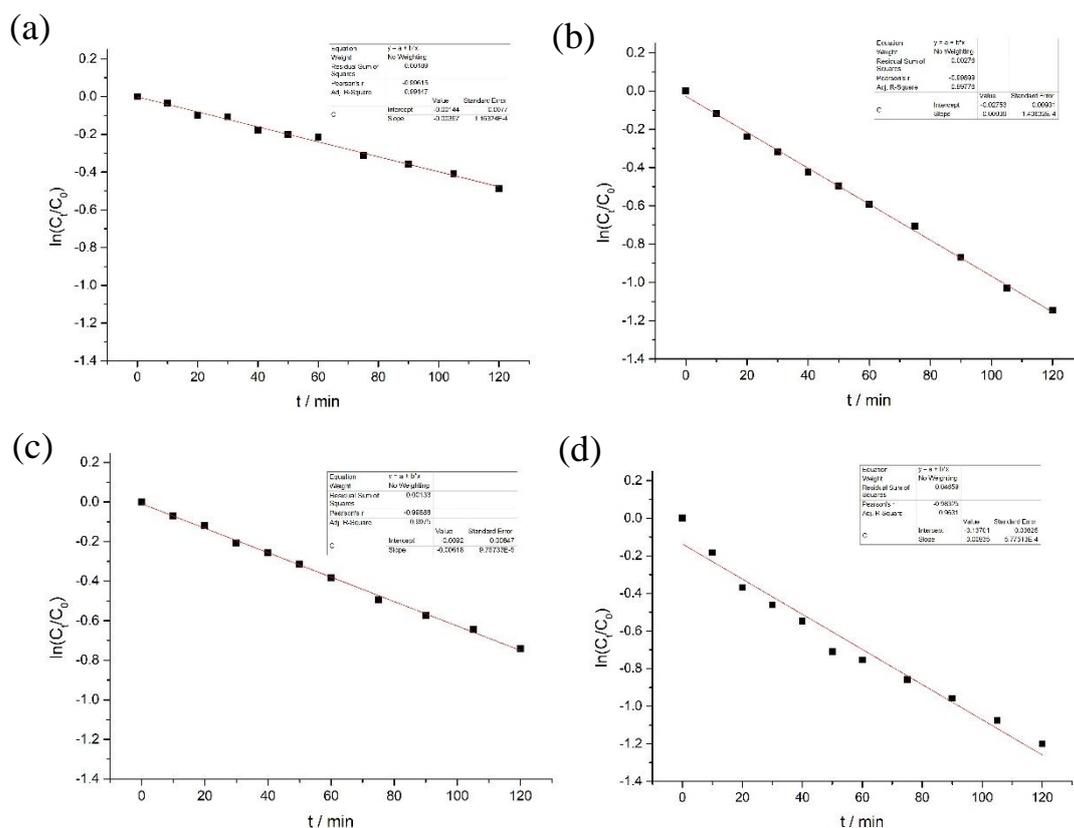


Figura 40. Ajuste a una cinética de primer orden de la fotodegradación de azul de metileno con las nanopartículas sintetizadas por el método sol-gel (a) TiO_2 (b) 5% $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ (c) 10% $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ y (d) 15% $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$

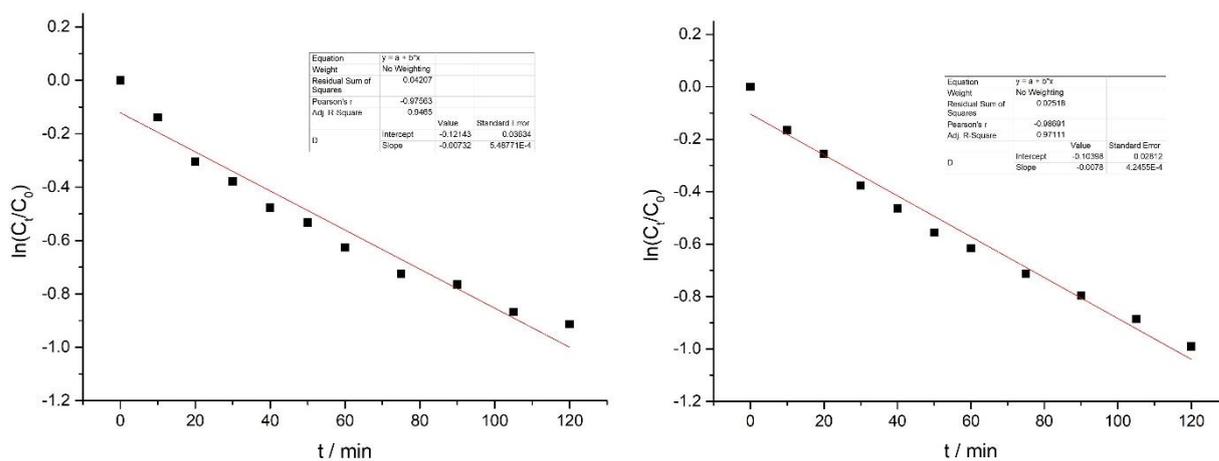


Figura 41. Ajuste a una cinética de primer orden de la fotodegradación de azul de metileno con el sustrato 15% $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ y (a) blanco (b) muestra con AQC

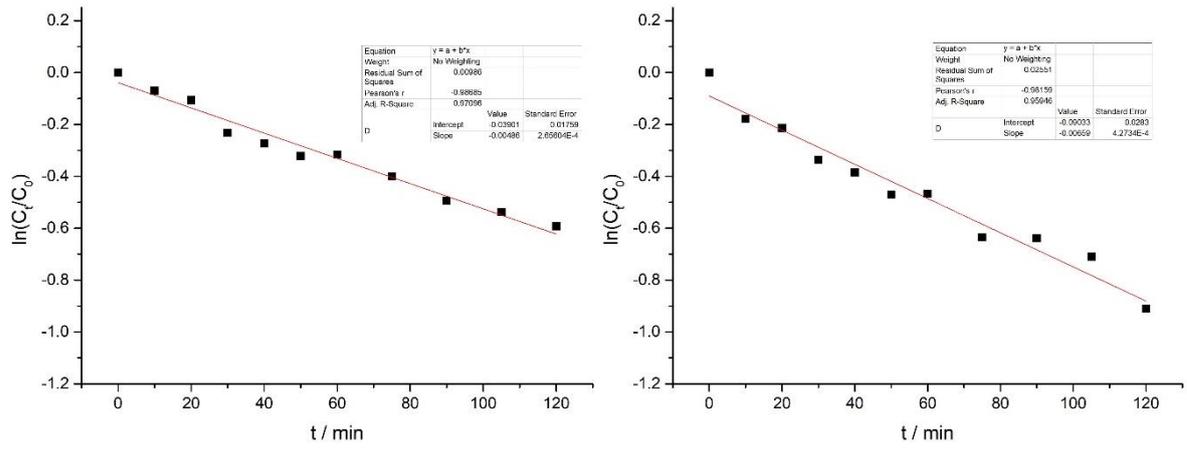


Figura 42. Ajuste a una cinética de primer orden de la fotodegradación de azul de metileno con el sustrato 23% SnO₂/P25 y (a) blanco (b) muestra con AQCs