

TRABAJO FINAL DE MASTER

Desarrollo de fotocatalizadores basados en TiO_2 dopado con tierras raras y/o metales de transición

Presentado por: Carlos Arturo Rojas Flórez

Realizado en: Universidad de Cantabria

Bajo la dirección de:
Rosa Martín Rodríguez
Ana Carmen Perdigón Aller

Leioa - Bizkaia, 11 de Julio de 2025.

Resumen

Hay una gran cantidad de investigaciones sobre cómo se pueden utilizar diferentes nanomateriales, tanto en su forma pura como dopada, para reducir fotocatalíticamente el nitrógeno o los nitratos a amoníaco, todo esto en condiciones ambientales y aprovechando la luz solar. Por esta razón, el desarrollo de nanopartículas de TiO_2 ha despertado un gran interés. Se han utilizado varios métodos, tanto top-Down como bottom-Up, para preparar estas nanopartículas con el objetivo de mejorar los fotocatalizadores basados en este semiconductor de amplio band gap. Esto incluye: (I) modificar el tamaño y la forma de las nanopartículas, (II) ajustar la proporción de las fases Anatasa y Rutilo o (III) dopar con iones de tierras raras o metales de transición. Este estudio se centra en el desarrollo de nuevos catalizadores basados en TiO_2 mediante el método de síntesis solvothermal asistida por microondas. Se utilizaron iones de tierras raras y metales de transición, como Mn^{2+} y Eu^{3+} , para ampliar el rango visible del TiO_2 y analizar su comportamiento. Las nanopartículas obtenidas mostraron una fase Anatasa, con tamaños de partícula reducidos (4.1–4.3 nm) y una morfología casi esférica. El dopaje con Eu^{3+} mantuvo la estructura, mientras que el Mn^{2+} introdujo defectos sin generar fases secundarias. Los espectros de fotoluminiscencia revelaron transiciones características del Eu^{3+} y un tiempo de vida de 4.23 ms, lo que indica una baja recombinación. Por otro lado, la espectroscopía UV-Vis mostró una reducción del band gap de 3.1 eV (TiO_2 puro) y un borde de absorción de aproximadamente 1.89 eV ($\text{TiO}_2\text{:Mn}^{2+}$ calcinado) proporcionado por el Mn^{2+} u otros estados de oxidación. Estos resultados indican que los dopantes son clave para aprovechar el espectro solar y su posible uso en procesos foto catalíticos bajo luz visible.

Palabras clave: Fotocatálisis, Solvothermal por microondas, Dióxido de titanio, Metal dopado, Activo a la luz visible.

Abstract

There is a great deal of research on how different nanomaterials, both pure and doped, can be used to photocatalytically reduce nitrogen or nitrates to ammonia, all under ambient conditions and taking advantage of sunlight. For this reason, the development of TiO₂ nanoparticles has aroused great interest. Several methods, both top-down and bottom-up, have been used to prepare these nanoparticles with the aim of improving photocatalysts based on this wide band gap semiconductor. This includes: (I) modifying the size and shape of the nanoparticles, (II) adjusting the ratio of the Anatase and Rutile phases or (III) dosing with rare earth ions or transition metals. This study focuses on the development of new TiO₂-based catalysts using the microwave-assisted solvothermal synthesis method. Rare earth ions and transition metals, such as Mn²⁺ and Eu³⁺, were used to extend the visible range of TiO₂ and analyze its behavior. The nanoparticles obtained showed an Anatase phase, with reduced particle sizes (4.1-4.3 nm) and a nearly spherical morphology. Doping with Eu³⁺ maintained the structure, while Mn²⁺ introduced defects without generating secondary phases. Photoluminescence spectra revealed characteristic transitions of Eu³⁺ and a lifetime of 4.23 ms, indicating low recombination. On the other hand, UV-Vis spectroscopy showed a reduced band gap of 3.1 eV (pure TiO₂) and an absorption edge of approximately 1.89 eV (calcined TiO₂:Mn²⁺) provided by Mn²⁺ or other oxidation states. These results indicate that dopants are key to exploiting the solar spectrum and their possible use in photocatalytic processes under visible light.

Keywords: Photocatalysis, Microwave Solvothermal, Titanium Dioxide, Metal Doped, Active in visible light.

Índice General

	Pag
Capítulo 1 Introducción	1
Capítulo 2 Fundamentos Teóricos	2
2.1 Fotocatálisis	2
2.2 Óxido de Titanio (TiO_2)	4
2.2.1 El material.....	4
2.2.2 Estructura y propiedades	4
2.2.3 Óxido de Titanio como fotocatalizador	5
2.2.4 Métodos de síntesis.....	5
2.2.5 Efecto del dopaje con iones metálicos	7
Capítulo 3 Metodología	9
3.1 Síntesis de NPs de TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{:Eu}^{3+}$ y $\text{TiO}_2\text{:Mn}^{2+}$	9
3.2 Caracterización estructural y morfológica.	10
3.2.1 Difracción de Rayos X (XRD).	10
3.2.2 Espectroscopia Raman.....	11
3.2.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	11
3.2.3 Dispersión Dinámica de Luz (DLS)	12
3.3 Caracterización Óptica.....	12
3.1 Espectroscopia Óptica de Absorción	12
3.2 Espectroscopia de fluorescencia	13
Capítulo 4 Resultados	14
4.1 Resultados de caracterización estructural y morfológica	14
4.1.1 Difracción de Rayos X (XRD)	14
4.1.2 Espectroscopia Raman.....	17
4.1.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).	18
4.1.3 Dispersión Dinámica de Luz (DLS)	20
4.2 Resultados de caracterización Óptica.	21
4.2.1 Espectroscopia Óptica de Absorción	21
4.2.2 Luminiscencia, excitación y tiempo de vida.	23
Capítulo 5 Conclusiones	27
Capítulo 6 Agradecimientos	28
Capítulo 7 Bibliografía	29

Índice Figuras

	Pag
FIGURA 1. Esquema que ilustra el proceso de fotocátalisis en una partícula de TiO ₂ .	3
FIGURA 2. Fases cristalinas del TiO ₂ , a) ID: 1526931 (Anatasa), b) ID:1530150 (Rutilo) y c) ID:9009176 (Brookita)	4
FIGURA 2.1. Diagramas de Tanabe-Sugano para los iones metálicos de transición. Asociados a la configuración d ⁵ del Mn ²⁺	7
FIGURA 2.2. Energía de los niveles en los lantánidos trivalentes: un diagrama de Dieke.	8
FIGURA 3. espectrofotómetro SM245	11
FIGURA 3.1. Imagen de referencia equipo TEM modelo JEOL JEM1011	11
FIGURA 3.2. Imagen de referencia equipo Zetasizer Ultra de Malvern Panalytical	12
FIGURA 3.3. Espectroscopía de emisión y excitación.	13
FIGURA 4. Difractogramas de Rayos X. a) TiO ₂ , b) TiO ₂ :Eu ³⁺ (1%) y c) TiO ₂ :Mn ²⁺ (1%)	15
FIGURA 4.1. Difractogramas de Rayos X. a) TiO ₂ puro (negro) calcinado a 600 °C por 2 horas, b) TiO ₂ :Mn ²⁺ (rojo) calcinado a 600 °C por 2 horas.	16
FIGURA 4.2. Espectro Raman de la muestra de TiO ₂ :Eu ³⁺ en polvo al (1%).	17
FIGURA 4.3. Imágenes TEM y correspondiente histograma para las muestras a) TiO ₂ (200/500 nm), b) TiO ₂ :Eu ³⁺ (500/1000 nm), c) TiO ₂ :Mn ²⁺ (200 nm).	19
FIGURA 4.4. Medición DLS para el diámetro hidrodinámico (nm) de NPs de a) TiO ₂ puro, b) TiO ₂ :Eu ³⁺ y c) TiO ₂ :Mn ²⁺ .	20
FIGURA 4.5. Espectros de Absorción en modo de absorción difusa. a) TiO ₂ puro sin calcar, b) TiO ₂ puro calcinado a 600 °C 2 h. c) TiO ₂ :Mn ²⁺ sin calcar, d) TiO ₂ :Mn ²⁺ calcinado a 600 °C 2 h.	22
FIGURA. 4.6. Espectros de excitación (a) y emisión (b) de NPs de TiO ₂ :Eu ³⁺ .	24
FIGURA 4.7. Medida de la intensidad de la emisión de la transición Eu ³⁺ . (⁵ D ₀ → ⁷ F ₂) en función del tiempo.	26

Índice Tablas

	Pag
TABLA 2. Propiedades estructurales de los 3 principales polimorfos del TiO ₂ .	5
TABLA 3. Lista de precursores utilizados en la síntesis de NPs, asistida por microondas. Datos tomados de las etiquetas.	9
TABLA 3.1. Resumen de todas las muestras obtenidas por método solvothermal asistida por microondas.	10
TABLA 4. Parámetros determinados a partir de los análisis de XRD de TiO ₂ , TiO ₂ :Eu ³⁺ y TiO ₂ :Mn ²⁺ .	16
TABLA 4.1. Valores del tamaño medio de las NPs (D)>90 mediciones para las distintas muestras junto con el error obtenido de desviación estándar.	18

Lista de acrónimos

AOPs	(A dvanced O xidation P rocesses) ¹ , Procesos de Oxidación Avanzados.
CB	(C onduction B ands), Banda de Conducción.
CBM	(M inimum C onduction B and), Mínimo de Banda de Conducción.
E_G	(E nergy B and), Banda prohibida, Band-Gap.
ES	(<i>Ex</i> cited <i>State</i>), Estado excitado.
FWHM	(<i>Full Width at Half Maximum</i>), Anchura a media Altura.
NPs	(<i>NanoParticles</i>), Nanopartículas.
TEM	(<i>Transmission Electron Microscopy</i>), Microscopia electrónica de transmisión.
XRD	(<i>X-Ray Diffraction</i>), Difracción de Rayos X.
RE	(R are E rth), Tierra rara.
TM	(T ransition M etal), Metal de transición.
VB	(V alence B ands), Banda de Valencia.
VBM	(M aximum V alence B and), Máximo de Banda de Valencia.

¹ Se opta por utilizar los acrónimos en inglés, debido a su empleo continuo en la literatura científica.

Capítulo 1|

Introducción

No es contradictorio decir que en las últimas tres décadas hemos visto avances científicos significativos que han ofrecido soluciones en varios campos, como la biomedicina y en la creación de nuevos materiales. Sin embargo, algunos de estos avances han agravado algunos problemas ambientales a nivel global. Un claro ejemplo de esto es el uso de nitratos de amonio, que están afectando constantemente el medio abiótico, debido a ciertas actividades humanas, especialmente en las fuentes de agua de España [1]. Además, los contaminantes emergentes, como pesticidas a base de nitrato, han llevado a que en los últimos años se investigue intensamente sobre la fotocatálisis, debido a sus posibles aplicaciones en el tratamiento de aguas contaminadas. Entre sus ventajas esta la facilidad para descomponer moléculas orgánicas, baja energía de excitación, reutilización eficiente del fotocatalizador y el uso de energía solar como fuente de luz [2].

Desarrollar tecnologías avanzadas y altamente eficientes para el tratamiento de aguas contaminadas se ha convertido en una prioridad a nivel global [3]. En la actualidad, la rápida evolución de la nanociencia y la nanotecnología ha dado lugar a una amplia gama de productos que están siendo investigados, desarrollados o que ya se están utilizando en diversas aplicaciones.

La síntesis de materiales semiconductores a través de la fotocatálisis heterogénea permite la creación de sustancias con propiedades multifuncionales que son clave en los procesos de tratamiento de aguas, como la purificación. Estos tratamientos se llevan a cabo mediante un proceso fotoquímico que utiliza radicales hidroxilos, que son parte de los Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs) [4]. Al combinar estos radicales con la radiación solar, se transforma en una tecnología eficiente que podría convertirse, en un futuro cercano, en el recurso más utilizado para tratar aguas contaminadas por moléculas orgánicas que son difíciles de manejar con técnicas comunes, debido a su alta estabilidad química y baja biodegradabilidad. Por esta razón, los fotocatalizadores más prometedores en el ámbito de la purificación de aguas actualmente son los materiales semiconductores, ya que tienen la capacidad de generar pares electrón-hueco (e^-/h^+) con un tiempo de vida lo suficientemente prolongado para participar en reacciones redox superficiales que llevan a la destrucción de los contaminantes. El TiO₂ se destaca como una excelente opción gracias a sus propiedades fotocatalíticas mencionadas anteriormente, que permiten eliminar por completo contaminantes orgánicos persistentes en el agua, así como destruir microorganismos [5]. El propósito de este trabajo es describir, discutir y comparar los resultados obtenidos con los que se han documentado en la literatura sobre las propiedades estructurales y ópticas del TiO₂, según su método de síntesis. En particular, por el método solvothermal asistida por microondas para la obtención de nanopartículas de TiO₂ puro y dopado con Mn²⁺ y Eu³⁺.

Capítulo 2|

Fundamentos Teóricos

Para entender cómo se comportan las propiedades de las (nano)partículas de TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{:Eu}^{3+}$ y $\text{TiO}_2\text{:Mn}^{2+}$ y su papel en la fotocatálisis, es importante tener en cuenta algunos conceptos básicos que se presentan en este capítulo.

2.1 Fotocatálisis

La fotocatálisis se puede dividir en dos tipos: homogénea y heterogénea. En la fotocatálisis homogénea, tanto los catalizadores como los reactivos están en la misma fase, que suele ser una solución. Por otro lado, la fotocatálisis heterogénea, nuestro objeto de estudio, presenta catalizadores en una fase diferente, normalmente en estado sólido, que interactúan con reactivos en fases líquidas o gaseosas. Hay varios factores que afectan a la eficiencia de los experimentos fotocatalíticos, comenzando por la elección del fotocatalizador, siendo uno de los más utilizados en la actualidad el dióxido de titanio (TiO_2) [6].

Según la definición clásica, un catalizador es una sustancia que acelera una reacción química sin sufrir cambios químicos significativos en el proceso. Muchos catalizadores heterogéneos se activan mediante energía térmica, lo que se conoce como catálisis convencional. Por otro lado, la fotocatálisis es un proceso que utiliza la energía de la radiación incidente para activar el catalizador, aprovechando sus propiedades en la superficie para acelerar ciertas reacciones químicas [7]. El principio fundamental de la fotocatálisis implica la generación de electrones (e^-) y huecos (h^+), que se mueven hacia la superficie del catalizador y actúan como fuentes redox que reaccionan con las especies adsorbidas. La actividad fotocatalítica se entiende en función de los potenciales redox de las reacciones químicas deseadas en relación con la energía de las cargas fotogeneradas en las bandas de valencia (VB) y de conducción (CB) del fotocatalizador. La separación entre estas bandas se conoce comúnmente como band-gap, en términos técnicos como banda de energía prohibida (E_g). Los límites de banda las definen, el mínimo de banda de conducción (CBM) y el máximo de banda de valencia (VBM), ambas determinan el potencial reductor de los electrones y el potencial oxidante de los huecos fotogenerados [8].

En la degradación de compuestos orgánicos, los fotocatalizadores más eficientes suelen ser semiconductores con un amplio band-gap. Para comenzar el proceso de fotoexcitación, el semiconductor necesita absorber fotones que tengan una energía igual o superior a la de su band-gap. La energía requerida por el fotón varía según el semiconductor que se utilice. Por ejemplo, el TiO_2 , tiene un band-gap de 3.2 eV en su fase Anatasa. Esto significa que la luz requerida debe tener una longitud de onda menor a 400 nm, lo que equivale a luz ultravioleta. Cuando un fotón con la energía adecuada

es absorbido, un electrón se eleva desde la banda de valencia del catalizador hasta la banda de conducción, dejando atrás un hueco cargado. Así es como se genera lo que se conoce como un par electrón-hueco, estos pueden recombinarse en la superficie o dentro del volumen del catalizador en solo unos pocos nanosegundos, liberando la energía almacenada ya sea como calor o mediante la emisión de un fotón [9]. En la figura 1, se presenta la posición relativa de los potenciales redox de distintos pares metálicos en comparación con los niveles de energía de las bandas de valencia y conducción del catalizador comercial P25 de Degussa de TiO₂.

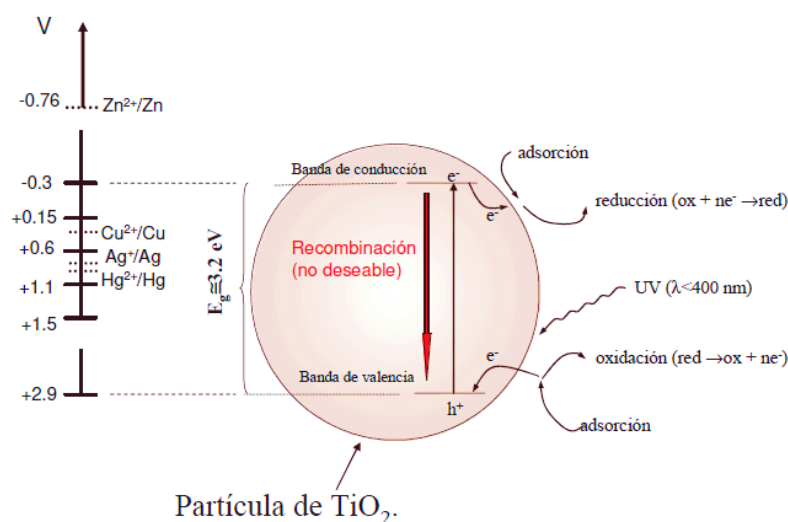


FIGURA 1. Esquema que ilustra el proceso de fotocatalisis en una partícula de TiO₂. Adaptada de [10]

Una vez que se genera el par electrón-hueco (e^-/h^+), es vital que los portadores de carga se muevan hacia la superficie del semiconductor y reaccionen con las especies que están adsorbidas. Sin embargo, si no hay aceptores adecuados o si la transferencia es lenta, se produce la recombinación, lo que disipa la energía almacenada y reduce la eficiencia del proceso. Dado que la velocidad de transferencia de carga suele ser inferior a la de recombinación, el bajo rendimiento cuántico se convierte en un desafío importante. Para mejorar la fotoactividad del catalizador, es esencial minimizar la recombinación, lo que generalmente se logra mediante modificaciones estructurales o químicas [11].

En la superficie del semiconductor, las Ecuaciones 1 y 1.1 describen cómo los huecos interactúan con el agua absorbida y con los grupos OH⁻ para generar radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$). Al mismo tiempo, las Ecuaciones 1.2 y 1.3 muestran que los electrones en exceso en la banda de conducción se combinan con el oxígeno molecular presente en el sistema fotocatalítico, lo que lleva a la formación de radicales superóxidos y peróxido de hidrógeno. Estos compuestos, a su vez, producen más radicales hidroxilos a través de las reacciones que se ilustran en las Ecuaciones 1.4 y 1.5. Es importante destacar que los radicales $\cdot\text{OH}$ generados en la fotocatalisis se obtienen de dos maneras: mediante la oxidación (foto-huecos) de H₂O y OH⁻, y en menor medida, por la reducción (fotoelectrón) del oxígeno que está presente [12].





2.2 Óxido de Titanio (TiO₂)

2.2.1 El material

El titanio se encuentra entre los 10 elementos más abundantes de la Tierra, y se obtiene de fuentes minerales como la ilmenita, que está compuesta mayormente de óxido de titanio. Fue a principios del siglo XX cuando comenzó la producción industrial de TiO₂, un material que se empezó a usar para reemplazar los peligrosos óxidos de plomo en las pinturas blancas. Actualmente, el uso de TiO₂ como pigmento sigue siendo su principal aplicación comercial [13].

2.2.2 Estructura y propiedades

El dióxido de titanio (TiO₂) tiene varios polimorfos, siendo los tres más conocidos y estudiados: Anatasa, Rutilo y Brookita (Figura 2). Estas formas cristalinas están formadas por octaedros TiO₆, los cuales se diferencian en su grado de distorsión y disposición, afectando notablemente sus propiedades estructurales, electrónicas y ópticas. Rutilo es la fase más estable desde el punto de vista termodinámico, predominando a altas temperaturas y en aplicaciones industriales. Por otro lado, Anatasa y Brookita son metaestables, pero tienen una mayor actividad fotocatalítica, siendo Anatasa la más utilizada en tareas como la degradación de contaminantes, se han identificado otros polimorfos como TiO₂(B) (fase monoclinica), que tiene una estructura más abierta, siendo estudiada para aplicaciones de baterías de iones de litio y fotocátalisis. Esta variedad de fases cristalinas destaca la versatilidad del TiO₂ como material funcional en diversos campos [14].

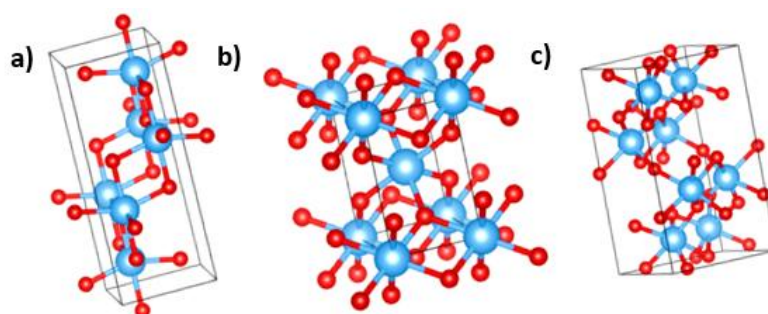


FIGURA 2. Fases cristalinas del TiO₂, a) ID: 1526931 (Anatasa), b) ID:1530150 (Rutilo) y c) ID:9009176 (Brookita), Imágenes proporcionadas por el software Vesta de los archivos (.CIF) obtenidos del Crystallography Open Database.

Los materiales cristalinos incluyen de forma natural vacíos e iones intersticiales, lo que puede tener un impacto considerable en la conducción eléctrica, el transporte de masas y la actividad catalítica. En el caso del óxido de titanio, su estequiometría real TiO_{2-x} lo convierte en un semiconductor, con un valor de E_G de 3 eV para el Rutilo y 3,2 eV para Anatasa. Como se muestra en la Tabla 2. Ambos valores corresponden a longitudes de onda en la región ultravioleta y son sensibles a variaciones en el tamaño del cristal, así como a la presencia de defectos o impurezas durante el proceso de síntesis según [13].

Estructura cristalina	Sistema	Grupo espacial	Parámetros de red (nm)			
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>
Rutilo	Tetragonal	$D_{4h}^{14} - P4_2/mmm$	0.4584	-	0.2953	0.644
Anatasa	Tetragonal	$D_{4h}^{19} - I4_1/amd$	0.3733	-	0.937	2.51
Brookita	Romboédrico	$D_{2h}^{15} - Pbca$	0.5436	0.9166	-	0.944
Band gap (eV)						
Rutilo	3.05					
Anatasa	3.26					

TABLA 2. Propiedades estructurales de los 3 principales polimorfos del TiO₂. Adaptado de [13]

2.2.3 Óxido de Titanio como fotocatalizador

Durante las décadas de 1960 y 1970, los investigadores Akira Fujishima y Kenichi Honda hicieron un descubrimiento fascinante sobre las propiedades fotocatalíticas del TiO₂ al exponerlo a luz ultravioleta (UV) [13]. Este hallazgo marcó el inicio del desarrollo de la fotocatálisis, una tecnología con un gran potencial en aplicaciones medioambientales, como la purificación del agua y la descontaminación del aire. Desde entonces, numerosos estudios han demostrado que es el fotocatalizador más prometedor, gracias a su bajo costo, alta estabilidad química y su no toxicidad. En el campo de la fotocatálisis heterogénea, la fase Anatasa se destaca por su notable actividad fotocatalítica, ya que tiene un bandgap de 3.2 eV, lo que le permite absorber radiación UV, generando pares electrón-hueco y activando reacciones redox en su superficie. Sin embargo, esta banda prohibida relativamente amplia limita su eficiencia bajo luz visible, que es inferior al 5%, lo que representa un enorme desafío para su uso industrial. Por eso, uno de los principales retos para los científicos e ingenieros hoy en día es desarrollar nuevos fotocatalizadores basados en TiO₂ que mantengan su eficacia, pero que también puedan activarse con luz visible, superando así esta limitación espectral del material. [14,15]

2.2.4 Métodos de síntesis

Hay siete métodos principales para sintetizar TiO₂: sol-gel, hidrotermal, solvotermal, anodización, electrospinning, template-assisted (asistido por plantilla) y deposición química en fase vapor (CVD), también se incluyen técnicas físicas como el plasma o la implantación iónica. De todos estos, los más utilizados son el sol-gel, hidrotermal y solvotermal, esto se debe a su versatilidad, bajo costo, la capacidad de controlar el tamaño de las partículas, su morfología y el nivel de dopaje. Estos métodos permiten obtener materiales con alta cristalinidad, gran área superficial y estructuras específicas como nanotubos, además de mejorar la eficiencia fotocatalítica al facilitar la

incorporación de dopantes metálicos o no metálicos permitiendo que cada método ofrezca sus propias ventajas en cuanto a uniformidad, control morfológico y adaptación a aplicaciones específicas como el tratamiento de aguas, sensores o catálisis ambiental [16].

En el ámbito de la Investigación, Desarrollo e Innovación (*I+D+I*), uno de los métodos más utilizados para la síntesis de NPs de TiO₂ es el método sol-gel. Este método es popular porque permite crear partículas pequeñas, con alta pureza y una superficie bastante amplia. Una de las ventajas de este proceso es que se puede llevar a cabo a temperatura ambiente o incluso en condiciones frías. Sin embargo, hay que tener en cuenta que las reacciones pueden tardar un tiempo considerable. A pesar de estos inconvenientes, sigue siendo una opción accesible, fácil de realizar y con buena reproducibilidad. Por otro lado, el material resultante a menudo tiene una cristalinidad baja, por lo que se opta por la calcinación del material para mejorar su rendimiento catalítico. Sin embargo, este tratamiento térmico puede tener efectos secundarios, como la reducción del área superficial, la eliminación de grupos hidroxilo en la superficie y posibles cambios en la fase cristalina del material. Por lo tanto, existe métodos que suplen las desventajas de la técnica sol-gel estos son la síntesis hidrotérmica o solvotérmica, en términos generales el proceso hidrotérmico se refiere a los procesos de cristalización que ocurren en medios acuosos a través de reacciones heterogéneas, a temperaturas superiores a 100 °C y presiones que superan 1 bar. Por consiguiente, en el método solvotérmico, el agua es reemplazada parcial o totalmente por un disolvente orgánico, como el etanol. Los materiales que se obtienen mediante tratamientos solvotérmicos son más resistentes a generación de fases no deseadas y también al crecimiento excesivo del tamaño de partícula en comparación con la síntesis sol-gel mejorando la actividad fotocatalítica del material al obtener cristalitas más pequeños y con una mayor área superficial [16,17].

Para lograr las condiciones ideales de temperatura y presión en la síntesis hidro o solvotérmica, es común recurrir a autoclaves. Estos dispositivos son populares debido a su calentamiento por conducción, aunque esto resulta en una transferencia térmica menos eficiente, lo que requiere condiciones más severas de temperatura y presión. Además, suelen generar productos con una distribución de tamaño menos uniforme. Debido a ello, este trabajo opta por una síntesis solvotérmica asistida por microondas, que ofrece ventajas notables, como tiempos de reacción mucho más cortos, un calentamiento más homogéneo y eficiente, y un mayor control sobre el tamaño y la morfología de las partículas, así como una mejor cristalinidad. También ayuda a reducir el consumo energético, convirtiéndose en una alternativa superior para la síntesis de nanomateriales como el TiO₂ en comparación con otros métodos [18,19]. Aunque el método de síntesis solvotérmica por microondas potencia la actividad fotocatalítica gracias a el área superficial, fase cristalina y tamaño de partícula obtenida, la cinética y el mecanismo de la reacción fotocatalítica del TiO₂ también es dependiente de otros factores como la temperatura y presión, la luz incidente, el pH, así como la naturaleza y concentración del contaminante. Estos parámetros pueden influir, ya sea de manera significativa o mínima, en la generación y recombinación de pares electrón-hueco, así como en la adsorción de especies reactivas en la superficie del catalizador [20].

2.2.5 Efecto del dopaje con iones metálicos

Para mejorar la actividad fotocatalítica del TiO_2 , las investigaciones actuales se centran en estrategias que buscan ampliar su respuesta en el espectro visible, reducir su bandgap y minimizar la recombinación de cargas. Entre las acciones más relevantes se destaca el dopado de las estructuras cristalinas con elementos metálicos y no metálicos, así como la incorporación superficial de metales u óxidos metálicos. Además, se ha investigado el acoplamiento con semiconductores de menor bandgap, como el óxido de Zinc (ZnO), cuyo objetivo fue lograr una separación eficiente de las cargas y un mejor aprovechamiento de la radiación UV. Si desean profundizar estas estrategias, los invito a consultar las siguientes referencias [21,22,23].

Nuestra estrategia en este proyecto se centra en el dopaje de las estructuras cristalinas utilizando elementos metálicos, específicamente el Mn^{2+} (TM) y el Eu^{3+} (RE). El proceso de dopaje del TiO_2 implica la inserción controlada de iones activos en la red cristalina, con el fin de modificar y optimizar su estructura electrónica y sus propiedades fotocatalíticas. En el caso de los dopantes metálicos como Mn^{2+} y Eu^{3+} , estos sustituyen parcialmente a los cationes Ti^{4+} en la red tipo Anatasa del TiO_2 a través de una síntesis solvothermal asistida por microondas. Esta sustitución genera un desajuste en las cargas y los radios iónicos, lo que provoca defectos estructurales como vacantes de oxígeno (sustitucionales) o intersticiales, que son cruciales para modificar el comportamiento foto electrónico del material. El Mn^{2+} , con su configuración d^5 , introduce niveles energéticos intermedios entre la banda de valencia y la de conducción, lo que reduce el bandgap aparente del TiO_2 y permite la absorción de radiación en el espectro visible, tal como se ilustra en los diagramas de Tanabe-Sugano (Figura 2.1). Además, estos estados actúan como trampas temporales para los portadores de carga, disminuyendo la recombinación electrónica, siempre que se mantenga una concentración óptima para evitar efectos adversos [24,25].

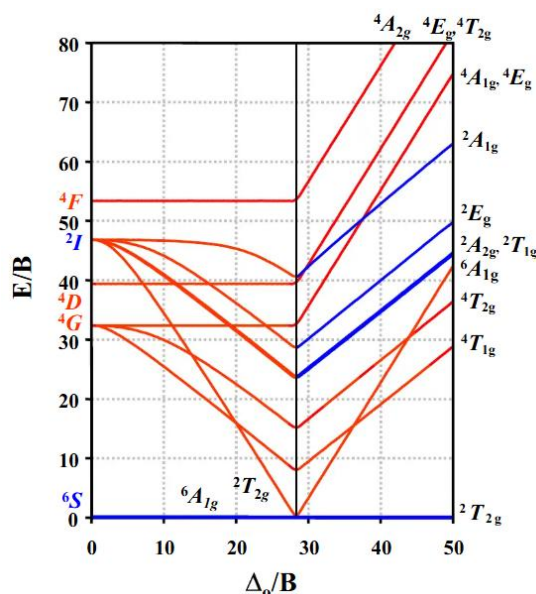


FIGURA 2.1. Diagramas de Tanabe-Sugano para los iones metálicos de transición. Asociados a la configuración d^5 del Mn^{2+} .

Por otro lado, el dopaje con Eu^{3+} en TiO_2 introduce niveles electrónicos localizados tipo 4f dentro de la banda prohibida, creando trampas profundas que capturan electrones, lo que prolonga su vida media y favorece la separación efectiva de pares electrón-hueco. Esta modificación electrónica se representa bien en el *diagrama de Dieke*, (Figura 2.2).

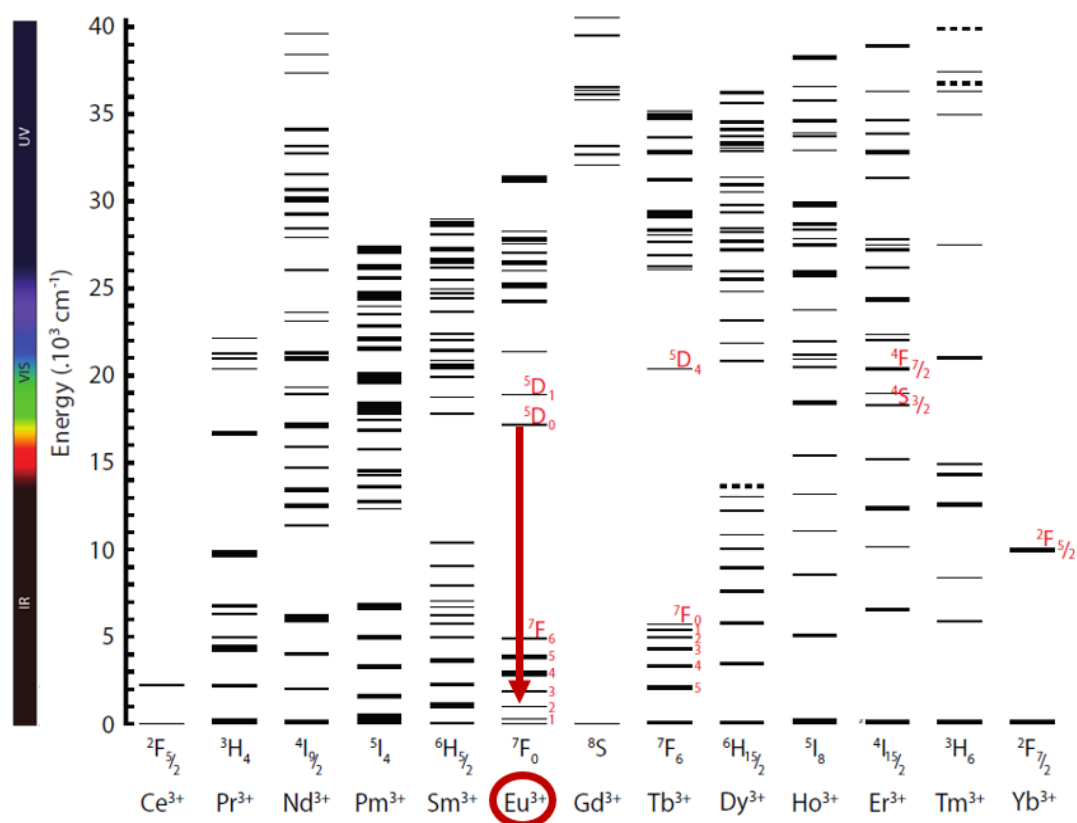


FIGURA 2.2. Energía de los niveles en los lantánidos trivalentes: un diagrama de Dieke. Aquí se muestran los niveles de energía de la configuración $4f^n$ de los iones Ln^{3+} , donde n aumenta de izquierda a derecha, comenzando en 1 para Ce^{3+} y llegando hasta 13 en Yb^{3+} . En Rojo los niveles de energía de Eu^{3+} . Adaptado de [26].

Donde los niveles 4f de Eu^{3+} aparecen como niveles intermedios dentro de la banda prohibida de TiO_2 , afectando las transiciones electrónicas. Además, la presencia de Eu^{3+} estabiliza la fase Anatasa del TiO_2 , previniendo su transformación térmica hacia la fase Rutilo, que tiene una menor actividad fotocatalítica. Este dopante también participa en procesos de conversión descendente (down-conversion), donde los fotones de alta energía (UV) se absorben y se re-emiten como fotones de menor energía, ampliando de esta forma el rango de absorción de luz visible del material [27].

Gracias a estos mecanismos, la combinación de Eu^{3+} con TiO_2 mejora tanto la absorción de luz como la eficiencia en la separación de cargas, permitiendo el diseño de materiales semiconductores optimizados para aplicaciones en energía solar y descontaminación ambiental.

Capítulo 3|

Metodología

En este capítulo, se presentan los pormenores de la síntesis que se realizó para obtener las NPs de TiO₂, las cuales también fueron dopadas con un 1% de Eu³⁺ y un 1% de Mn²⁺. También se detallan los métodos que se utilizaron para la caracterización estructural, morfológica y óptica.

3.1 Síntesis de NPs de TiO₂, TiO₂:Eu³⁺ y TiO₂:Mn²⁺

La síntesis de estas NPs, se realizó mediante un método solvotermal asistido por microondas, basado en una modificación del método previamente descrito por Hart et al [28]. Para este proceso, se prepararon tres viales de 30 mL, cada uno correspondiente a las siguientes muestras:

Formula	Nombre	No. CAS	PM (g/mol)	Pureza (%)
Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	Isopropóxido de titanio (IV)	546-68-9	284.22	97
Eu(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	Nitrato de Europio (III) pentahidratado	63026-01-7	428.06	99.9
MnCl ₂ · 4H ₂ O	Manganeso (II) tetrahidratado	13446-34-9	197.90	99

TABLA 3. Lista de precursores utilizados en la síntesis de NPs, asistida por microondas. Datos tomados de las etiquetas.

En cada vial, se utilizó Isopropóxido de titanio (IV) (Ti[OCH(CH₃)₂]₄) No CAS: 546-68-9, Peso molecular de 284.22 (g/mol) y una pureza del 97 %. como precursor de titanio, junto con etanol y ácido acético como disolventes. Las proporciones molares para todas las muestras fueron 1 : 40 : 0.01 : 0.01 en este orden, Isopropóxido de titanio (IV): Etanol: Ácido acético: Dopante.

La síntesis se llevó a cabo de la siguiente manera: Se pesó la cantidad adecuada de dopante (1 g) en los viales 2 y 3, mientras que el vial 1 se dejó sin dopante para obtener la muestra de TiO₂ puro. A cada vial se le añadieron volúmenes específicos de etanol: 16.4 mL (vial 1), 20 mL (vial 2) y 10 mL (vial 3), seguido de la adición de 4 µL de ácido acético utilizando una micropipeta. Luego, se incorporaron lentamente 2 g de Isopropóxido de titanio a cada vial, que se cerraron con un septum.

Las muestras fueron sometidas a irradiación por microondas en un reactor Monowave 400 (Anton Paar), manteniendo una temperatura constante de 120 °C durante 15 minutos.

Después de la reacción, el vial se enfrió mediante ventilación forzada hasta alcanzar una temperatura de 55 °C. Las nanopartículas resultantes se lavaron dos veces con agua, utilizando centrifugación a 5000 rpm durante 15 minutos. Posteriormente se lavó y

secaron las 3 muestras a 50 °C durante 48 horas. Por último, las muestras de TiO₂ puro y TiO₂ dopado con Mn²⁺ fueron sometidas a un tratamiento térmico de calcinación a 600 °C durante 2 horas, empleando una mufla Nabertherm L9/11/B410.

Muestra	Dopante	% molar dopante	Tratamiento térmico
TiO ₂ puro	-	-	No calcinado
TiO ₂ :Eu ³⁺	Nitrato de Europio (III) Penta-hidratado	1 %	No calcinado
TiO ₂ :Mn ²⁺	Manganeso (II) Tetra-hidratado	1 %	No calcinado
TiO ₂	-	-	Calcinado a 600 °C, 2 h
TiO ₂ :Mn ²⁺	Manganeso (II) Tetra-hidratado	1%	Calcinado a 600 °C, 2 h

TABLA 3.1. Resumen de todas las muestras obtenidas por método solvothermal asistida por microondas.

3.2 Caracterización estructural y morfológica.

3.2.1 Difracción de Rayos X (XRD).

Para caracterizar la estructura de las NPs, se utilizó un difractómetro Rigaku Mini Flex. Este equipo cuenta con una fuente de rayos X de Cu-K α ; (λ)= 1.5418 Å a 600 W [29] y rendijas de divergencia del haz. Con el fin de identificar las fases cristalinas, se utilizó un rango de ángulos 2 θ que va de 10 a 80°, con un tamaño de paso de 0.03° y una velocidad de 5 segundos por punto sin rotar, puntualizar que la muestra no necesitó de preparaciones adicionales y una vez que se obtuvo el difractograma de la muestra en polvo, se llevó a cabo un análisis utilizando el método de Rietveld [30]. Esto con el fin de verificar las posibles fases presentes, el tamaño de las partículas y el parámetro de red.

Para la estimación del tamaño promedio de los dominios nanocristalinos, se ha utilizado la ecuación de Scherrer, Ecuación 3.1. Esta fórmula se basa en el ancho a la mitad de la altura del pico de intensidad principal (FWHM), y para mejorar la precisión, se corrigieron los errores instrumentales utilizando el software OriginPro 8.5.

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos\theta} \quad (3.1)$$

En esta fórmula, D= d(hkl) indica la dimensión media de los cristales en la dirección normal a los planos hkl, β es el ancho del pico corregido a la mitad de la altura, expresado en radianes para el plano 101, λ es la longitud de onda de los rayos X (λ =0.15405 nm) y K es una constante que se establece en 0.9 para las condiciones morfológicas (Anatasa/Rutilo) del TiO₂ [31].

3.2.2 Espectroscopia Raman

La caracterización de las muestras se realizó utilizando un espectrofotómetro SM245 (Figura 3), que cuenta con un detector CCD, para los parámetros de medición se utilizó un objetivo 32X, tiempo de integración 30 segundos, 5 acumulaciones, láser longitud de onda 785 nm, resolución 5 cm^{-1} y potencia 150 mW. Se pulverizó la muestra y se colocó en un porta muestras adaptado, asegurando que la luz pasará a través de la zona homogénea.



FIGURA 3. espectrofotómetro SM245, ubicado en la Facultad de Ciencias, Universidad de Cantabria.

3.2.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

En relación a la preparación de las muestras para el TEM se realizó tomando 1 mg de cada síntesis en polvo y colocándolas en un tubo Eppendorf. Se suspendieron en 1 ml de agua desionizada, relación 1:10, usando un baño de ultrasonido para sonicar y desaglomerar las partículas. Luego, se tomó una gota de esta suspensión y se depositó en una rejilla para TEM, dejándola secar a temperatura ambiente durante alrededor de 24 horas. Las rejillas empleadas fueron de Cu 200 Mesh con una lámina de carbono.



FIGURA 3.1. Imagen de referencia equipo TEM modelo JEOL JEM1011. Ubicado en IDIVAL. Adaptada de [32].

La verificación de la morfología y el tamaño de las NPs sintetizadas se llevó a cabo utilizando un microscopio electrónico de transmisión (TEM) modelo JEOL JEM1011 integradas con cámara Gatan de alta resolución, (Figura 3.1), que está disponible en el IDIVAL (Instituto de Investigación Sanitaria de Valdecilla). Este TEM permite obtener proyecciones en 2D de la densidad electrónica de los materiales, lo que facilita una estimación de la distribución de tamaños y también permite observar de manera cualitativa la homogeneidad de los tipos de NPs obtenidas.

3.2.3 Dispersión Dinámica de Luz (DLS)

La preparación de las muestras para el DLS implicó tomar 10 mg de cada síntesis en polvo y colocarlos en un tubo Eppendorf. Luego, se suspendieron en 990 μl de agua desionizada, manteniendo una relación de 1:1000. Finalmente, se utilizó un baño de ultrasonido para sonicar y desaglomerar las partículas. La medición se realizó mediante un Zetasizer Ultra de Malvern Panalytical ubicado en el IDIVAL, (Figura 3.2). Este equipo permite la caracterización de NPs y biomoléculas, realizando mediciones de tamaño de partículas (DLS), potencial zeta (ELS) y concentración [33].



FIGURA 3.2. Imagen de referencia equipo Zetasizer Ultra de Malvern Panalytical ubicado en el IDIVAL.

3.3 Caracterización Óptica

3.1 Espectroscopia Óptica de Absorción

El espectrofotómetro que se utilizó fue un Cary 6000i de Varian. Particularmente en este análisis, se incorporó una esfera integradora, cuya función es captar la luz que se dispersa a partir de la muestra en diferentes longitudes de onda para muestras sólidas. El equipo también incluye una lámpara halógena para el espectro visible e infrarrojo, así como una lámpara de deuterio para el ultravioleta. Además, cuenta con dos detectores: un fotomultiplicador (Hamamatsu R928) para el espectro visible y un InGaAs para la región del infrarrojo cercano dando valores de absorbancia, en cuanto a la preparación

de la muestra se verifica que superficie en el porta muestras este plana, lisa y homogénea, previo a ello se realiza una medición de referencia (blanco), compuesto de politetrafluoroetileno (PTFE), cuyo material interno y externo está fabricada la esfera [34]. Para la calcinación de la muestra pura y dopada se usó una mufla Nabertherm L9/11/B410 a 600 °C por 2 horas.

3.2 Espectroscopía de fluorescencia

La preparación de la muestra es simple, se coloca en el porta muestras de sólidos, la cantidad necesaria para cubrir el espacio y se introduce eventualmente en la cámara de muestra, dónde se ajusta con el mecanismo de sujeción para asegurar la muestra en la trayectoria del haz previamente ajustado.

Se utilizó un espectrofluorímetro FLSP920 de Edinburgh Instruments, que cuenta con dobles monocromadores tanto para la luz de excitación como para la luz emitida, Figura 3.3. Esta configuración permite analizar una amplia variedad de muestras, incluyendo soluciones, películas y materiales sólidos, lo que lo convierte en una herramienta muy valiosa para investigaciones en química, física y ciencias de los materiales.

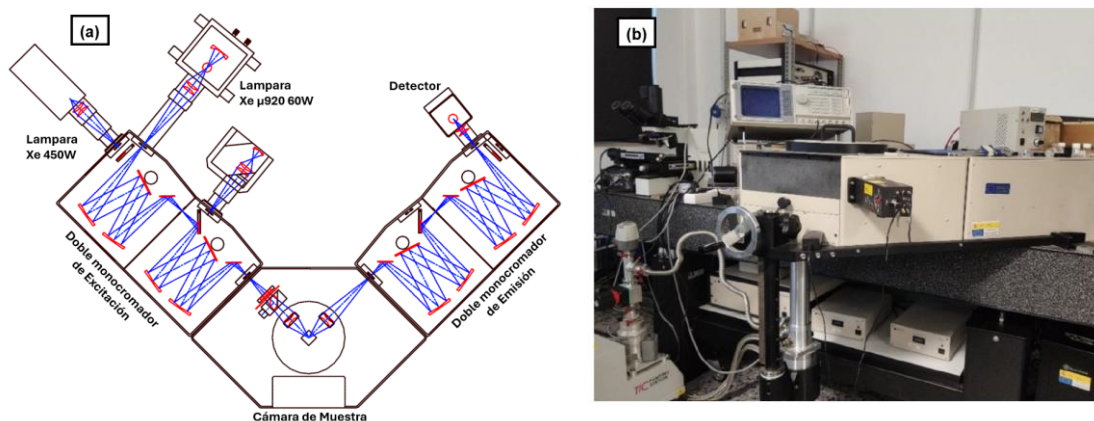


FIGURA 3.3. Espectroscopía de emisión y excitación. a) Disposición interna general de un FLSP920 adaptada de [35]; b) espectrofluorímetro FLSP920 ubicado en la Facultad de Ciencias, Universidad de Cantabria.

Capítulo 4|

Resultados

En este capítulo, se presentan los resultados de las muestras de TiO_2 , $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{TiO}_2:\text{Mn}^{2+}$ para los respectivos análisis de carácter estructural, morfológico y óptico.

4.1 Resultados de caracterización estructural y morfológica

4.1.1 Difracción de Rayos X (XRD)

La Figura 4 muestra una comparación de los patrones de difracción de rayos X obtenidos para las muestras de TiO_2 puro, $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{TiO}_2:\text{Mn}^{2+}$, junto con las posiciones de difracción teóricas que corresponden a las dos fases cristalinas más comunes del TiO_2 : Anatasa y Rutilo. En los 3 casos, los difractogramas presentan picos característicos que se asocian exclusivamente con la fase Anatasa (sistema cristalino tetragonal, grupo espacial $I4_1/amd$ (n.º 141), COD ID: 1526931 [36]), sin señales de otras fases cristalinas. Esto sugiere que la adición de los dopantes Eu^{3+} y Mn^{2+} no ha alterado de manera significativa la fase cristalina predominante del TiO_2 bajo las condiciones de síntesis Solvothermal asistida por microondas.

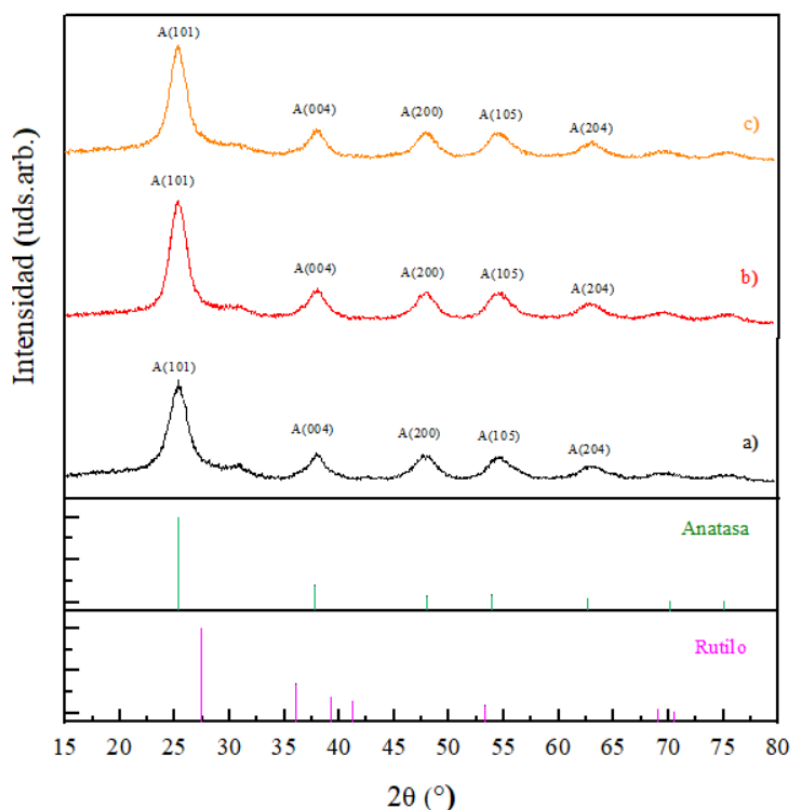


FIGURA 4. Difractogramas de Rayos X. a) TiO₂, b) TiO₂:Eu³⁺ (1%) y c) TiO₂:Mn²⁺ (1%) llevada a cabo a 120 °C durante 15 min en proporciones molares. En la parte inferior del ilustran patrón de referencia correspondientes a la fase Anatasa y Rutilo [39].

La presencia predominante de la fase Anatasa en todas las muestras, incluyendo las dopadas, es coherente con múltiples estudios donde se ha demostrado que el dopaje con Eu³⁺ o Mn²⁺ (hasta 4%) no induce la aparición de fases secundarias como Rutilo o Brookita, siempre que se mantengan condiciones de síntesis suaves [37,38], es decir a temperaturas por debajo de 200 °C. Además, el volumen de celda apenas se ve afectado, lo que sugiere una sustitución parcial de Ti⁴⁺ por Eu³⁺ y Mn²⁺ sin una distorsión considerable de la red [24].

A partir del análisis de los difractogramas, se estimó el tamaño promedio de las partículas, utilizando la ecuación de Scherrer y la anchura de los picos obtenidos, los resultados indican que las tres muestras tienen tamaños de cristalita muy similares: TiO₂ puro (4,2 nm), TiO₂:Eu³⁺ (4,2 nm) y TiO₂:Mn²⁺ (4,3 nm). Las pequeñas variaciones que se observaron no son significativas, lo que sugiere que la adición de los dopantes Eu³⁺ y Mn²⁺ en la proporción molar utilizada no impacta de manera considerable el crecimiento cristalino del TiO₂ bajo las condiciones de síntesis utilizadas. Además, las intensidades relativas de los picos se mantienen prácticamente constantes entre las muestras, lo que refuerza la idea de que la estructura cristalina se conserva sin importar el dopante que se utilice.

En cuanto al tamaño de las partículas, los valores que se han obtenido (4.2–4.3 nm) son más bajos que los que se han reportado en otros estudios que utilizan métodos sol-gel o hidrotermales, donde generalmente se encuentran entre 10 y 20 nm para el TiO₂ dopado [38]. Esta disminución podría deberse a la forma más eficiente y uniforme de calentamiento que proporcionan las microondas, lo que evita el crecimiento excesivo de las nanopartículas [18]. Desde la perspectiva fotocatalítica, implica una mayor área superficial específica. Esto, a su vez permite el aumento de la cantidad de sitios activos disponibles para las reacciones. Además, el tamaño reducido favorece una mejor separación de cargas electrón-hueco, ya que acorta las distancias de difusión y, por lo tanto, disminuye la recombinación. En conjunto, todas estas características contribuyen a una mayor eficiencia fotocatalítica, resaltando la ventaja del método de síntesis por microondas en comparación con otros procedimientos convencionales.

También en base a los difractogramas, se calcularon los parámetros de celda utilizando la ecuación 4, para sistemas cristalinos tetragonales de la fase Anatasa en las tres NPs. Los resultados son bastante similares a los que se han documentado en la literatura para la fase Anatasa ($a = 3.78 \text{ \AA}$, $c = 9.51 \text{ \AA}$, $V = 136.3 \text{ \AA}^3$), especialmente al tener en cuenta la temperatura y el tiempo de síntesis [36,39], ver Tabla 4.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4)$$

Donde, (d) es la distancia interplanar, (a) y (c) son los parámetros de celda y (h,k,l) son los índices de Miller del pico correspondiente.

Nanopartícula	Parámetro de celda		Volumen de celda (Å ³)
	(a)	(c)	
TiO ₂	3.787	9.495	136.171
TiO ₂ :Eu ³⁺	3.783	9.504	136.013
TiO ₂ :Mn ²⁺	3.791	9.517	136.775

TABLA 4. Parámetros determinados a partir de los análisis de XRD de TiO₂, TiO₂:Eu³⁺ y TiO₂:Mn²⁺.

En la Figura 4.1, podemos ver los difractogramas de rayos X de las muestras de TiO₂ puro (a) y TiO₂ dopado con Mn²⁺ (b). Ambas muestras fueron sometidas a un proceso de calcinación a 600 °C durante 2 horas en una mufla Nabertherm L9/11/B410. En las 2 muestras se observa un patrón cristalino típico de la fase Anatasa, con picos de difracción claramente definidos en $2\theta \approx 25.3^\circ$, 37.8° , 48.0° , 54.0° , 55.1° y 62.7° , que corresponden a los planos (101), (004), (200), (105), (211) y (204), respectivamente.

No se encontraron señales que pudieran atribuirse concluyentemente a la fase Rutilo, lo que confirma que la fase Anatasa se mantiene estable térmicamente bajo las condiciones de calcinación utilizadas, incluso después de añadir el dopante Mn²⁺.

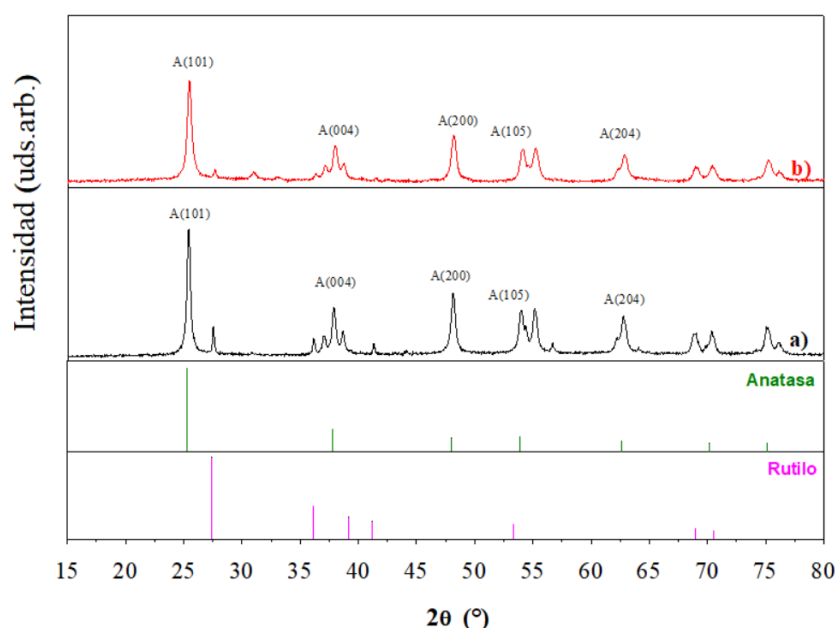


FIGURA 4.1. Difractogramas de Rayos X. a) TiO₂ puro (negro) calcinado a 600 °C por 2 horas, b) TiO₂:Mn²⁺ (rojo) calcinado a 600 °C por 2 horas. En la parte inferior del ilustran patrón de referencia correspondientes a la fase Anatase y Rutilo.

Este dopaje con Mn²⁺ provocó un ensanchamiento de los picos, lo que está relacionado con una disminución en el tamaño cristalino y posibles distorsiones en la red cristalina, resultado de la sustitución parcial de Ti⁴⁺ por Mn²⁺, sin comprometer la pureza de la fase. En resumen, estos hallazgos confirman que el método solvotermal-microondas permite una incorporación efectiva del dopante, estabiliza la fase Anatase a altas temperaturas y mejora la microestructura, lo que es prometedor para aplicaciones en fotocatalisis. Este comportamiento coincide con lo que reportado en el estudio [40]

donde el TiO_2 dopado con un 5% de Mn^{2+} y calcinado a la misma temperatura mostró un 86.7% de Anatasa, 3% de Rutilo y 10.3% de Brookita, lo que confirma que el dopaje con Mn^{2+} no favorece la transición completa a Rutilo. En ambos estudios, el dopaje causó un ensanchamiento de los picos de difracción, lo que se relaciona con una reducción en el tamaño cristalino y tensiones en la red, sin evidencias de formación de óxidos de Mn segregados, lo anterior, respalda la idea de que el dopaje con Mn^{2+} , bajo condiciones de calcinación controladas, permite modificar de manera favorable la microestructura del TiO_2 , manteniendo la fase Anatasa, lo cual es clave para aplicaciones fotocatalíticas eficientes.

4.1.2 Espectroscopia Raman

En la Figura 4.2, podemos ver el espectro Raman de las nanopartículas de TiO_2 dopadas con Eu^{3+} , donde se destacan claramente las bandas características de la fase Anatasa. El pico más prominente se encuentra a 143 cm^{-1} , que está relacionado con el modo vibracional, conocido por ser un indicador de la fase Anatasa. También se pueden observar señales adicionales en 395 cm^{-1} , 512 cm^{-1} y 639 cm^{-1} , las cuales, en conjunto, refuerzan la idea de que la fase Anatasa es la más predominante.

En cuanto a la simetría del espectro y la falta de bandas que se puedan atribuir a Rutilo o Brookita apoyan la hipótesis de que la estructura está bien ordenada, sin una presencia significativa de fases secundarias o defectos estructurales notables. Además, el espectro sugiere que el Eu^{3+} se incorpora de manera homogénea en la red de TiO_2 , sin causar distorsiones importantes, lo que coincide con lo que se ha reportado en la literatura [41,42], donde solo a altas concentraciones de dopante se comienzan a observar desviaciones en la estructura vibracional.

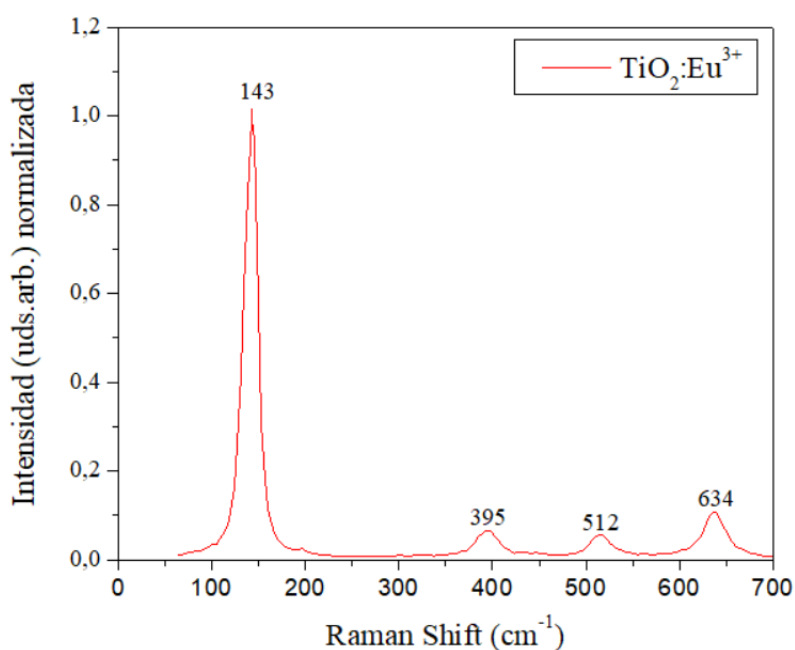


FIGURA 4.2. Espectro Raman de la muestra de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ en polvo al (1%).

El espectro Raman muestra los modos vibracionales característicos de la fase Anatasa, sin desplazamientos ni picos adicionales, lo que refuerza la idea de una integración efectiva de los dopantes sin formación de fases secundarias. Estudios [24, 43] confirman que la retención de estos modos es indicativa de una red bien ordenada, incluso tras el dopaje.

4.1.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

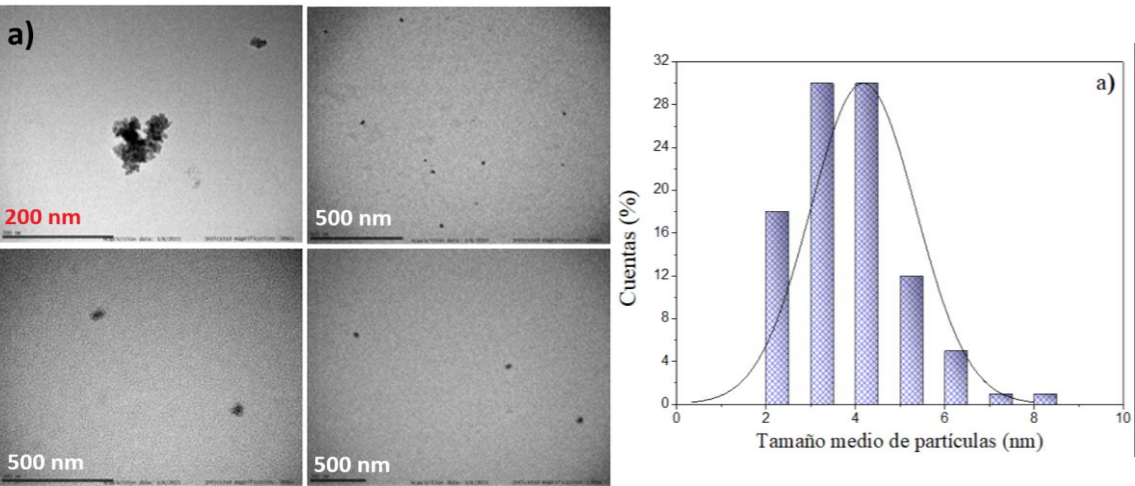
En la Figura 4.3, se presentan las imágenes obtenidas mediante TEM y sus respectivos histogramas. En cuanto al valor del tamaño medio y la distribución de tamaños de las NPs se muestran en la Tabla 4.1 . Como se puede observar mediante el análisis de las imágenes, las NPs de TiO₂, como TiO₂:Eu³⁺ y TiO₂:Mn²⁺ presentan una forma cuasi esférica, como cabría esperar debido a las condiciones de síntesis [43].

La medición del tamaño de las NPs se ha llevado a cabo mediante el programa *ImageJ* y los histogramas han sido graficados mediante *OriginPro 8.5*.

NPs	D (n/nm)
TiO ₂	4.2 ± 1.2
TiO ₂ :Eu ³⁺	9.0 ± 2.4
TiO ₂ :Mn ²⁺	7.3 ± 1.9

TABLA 4.1. Valores del tamaño medio de las NPs (D)>90 mediciones para las distintas muestras junto con el error obtenido de desviación estándar.

En total, se han medido 97 partículas para TiO₂ puro, 125 partículas para TiO₂:Eu³⁺ y 116 partículas para TiO₂:Mn²⁺, lo que proporciona una estadística representativa para cada muestra.



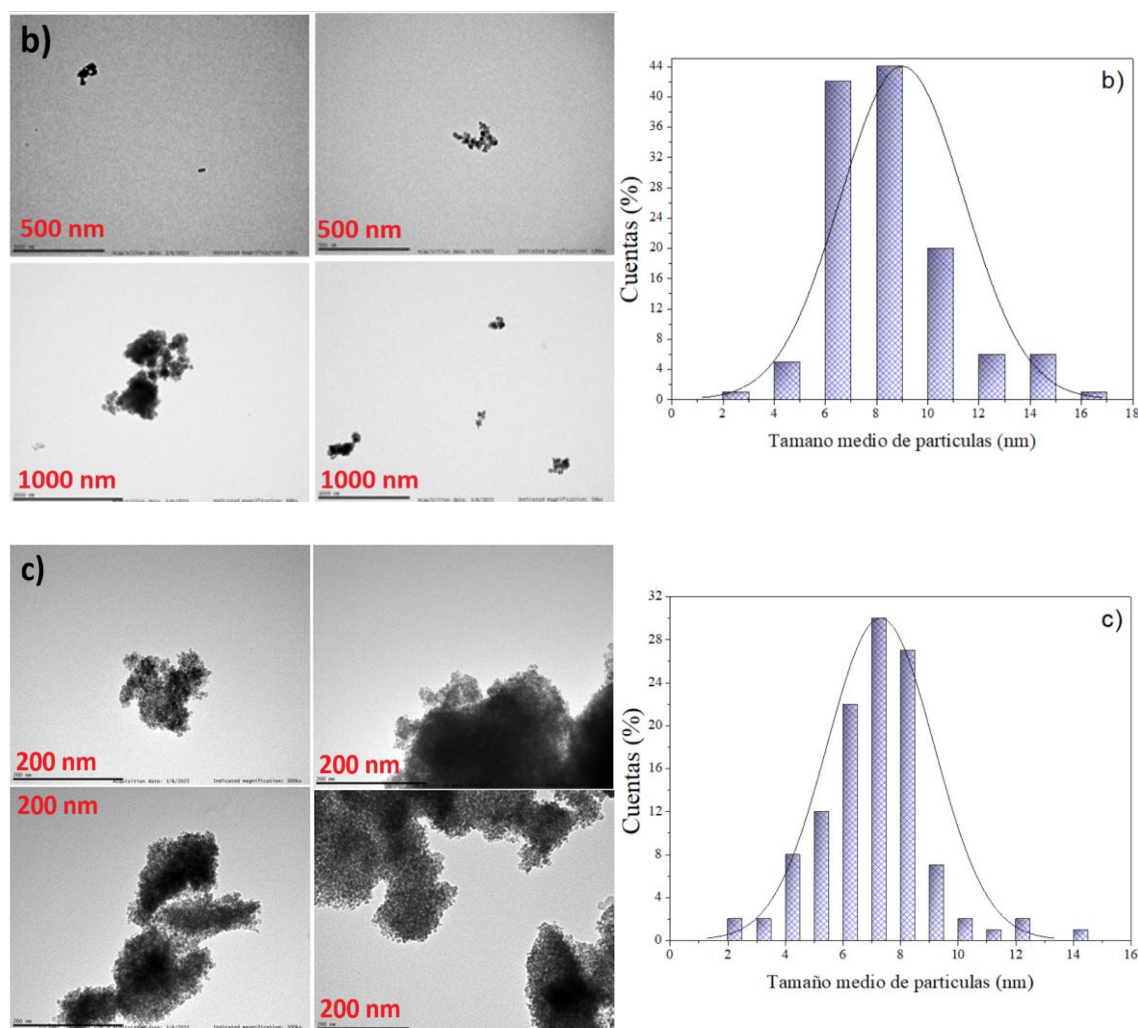


FIGURA 4.3. Imágenes TEM y correspondiente histograma para las muestras a) TiO₂ (200/500 nm), b) TiO₂:Eu³⁺ (500/1000 nm), c) TiO₂:Mn²⁺(200 nm).

El tamaño promedio de las nanopartículas de TiO₂ puro es de 4.2 nm, mientras que para el TiO₂:Eu³⁺ puede llegar hasta 9 nm. Estos valores son consistentes con lo que se ha reportado en la literatura, especialmente en el estudio [37], donde se menciona que el dopante tiene un impacto en el proceso de nucleación y crecimiento durante la síntesis. En cuanto a las nanopartículas dopadas con Mn²⁺, no se observan cambios estructurales significativos, pero se nota un aumento en el tamaño promedio según el análisis TEM, alcanzando hasta 7.3 nm. Esto se alinea con la investigación de los autores del estudio [24], quienes han identificado una ligera distorsión en la red y la aparición de defectos estructurales, como vacantes de oxígeno. Estos defectos podrían facilitar la absorción en el rango visible, tal como se menciona en el estudio [42], que reporta una mejora en el Band Gap y, por lo tanto, una mayor eficiencia fotocatalítica tras el dopaje con metales de transición.

Las imágenes obtenidas mediante TEM revelan nanopartículas que son pequeñas y homogéneas, tal como se menciona en el estudio [44], los investigadores lograron producir nanopartículas de TiO₂ con un tamaño promedio que oscila entre 5 y 10 nm.

Las imágenes de este estudio mostraron partículas bien dispersas, sin aglomeraciones y una morfología uniforme. Esto confirma que la activación por microondas permite controlar el crecimiento de grano, sin necesidad de altas temperaturas durante la síntesis de las NPs.

4.1.3 Dispersión Dinámica de Luz (DLS)

La Figura 4.4 presenta las gráficas obtenidas a través del análisis de dispersión de luz dinámica (DLS) para las nanopartículas de TiO_2 puro (a), TiO_2 dopado con Eu^{3+} (b) y TiO_2 dopado con Mn^{2+} (c). En cada uno, se muestra la distribución del diámetro hidrodinámico (en nm) de las partículas en suspensión, lo que nos permite evaluar su tamaño efectivo en un medio líquido y su grado de dispersión.

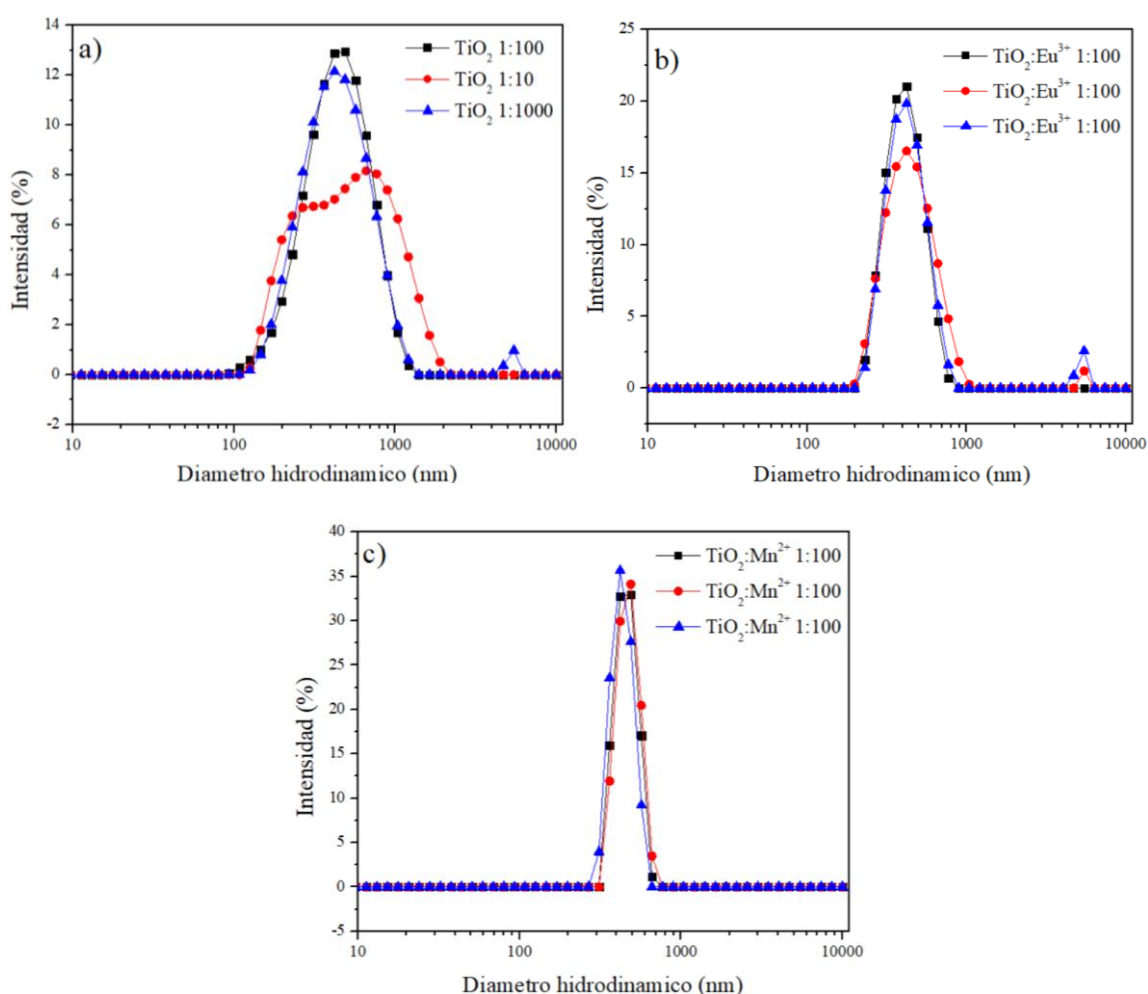


FIGURA 4.4. Medición DLS para el diámetro hidrodinámico (nm) de NPs de a) TiO_2 puro, b) $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ y c) $\text{TiO}_2:\text{Mn}^{2+}$.

Los resultados del análisis de DLS revelan que las suspensiones coloidales no muestran señales de agregación significativa, lo que sugiere que hay una buena dispersión bajo las condiciones experimentales. Además, no se notaron diferencias importantes de las mediciones entre las muestras dopadas y las no dopadas, lo que indica que la

incorporación de Eu^{3+} y Mn^{2+} no afecta drásticamente la estabilidad química ni provoca una agregación considerable de las partículas. El diámetro hidrodinámico promedio obtenido fue de 406,6 nm para TiO_2 puro, 498,8 nm para $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ y 430,2 nm para $\text{TiO}_2:\text{Mn}^{2+}$. Aunque hay cierta variación entre los resultados, estas diferencias pueden atribuirse a efectos de dilución, las relaciones molares en la disolución, así como a interacciones electrostáticas o artefactos de la técnica de medición. En cuanto al índice de dispersión polidispersa (PDI), se obtuvieron valores de 0,22 para TiO_2 , 0,34 para $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ y 0,07 para $\text{TiO}_2:\text{Mn}^{2+}$. Estos valores se encuentran dentro del rango típico de sistemas moderadamente monodispersos ($\text{PDI} < 0,4$), lo que indica una distribución de tamaños relativamente homogénea y una buena estabilidad coloidal de las suspensiones.

Investigaciones anteriores han demostrado que el método de síntesis solvotermal asistido por microondas favorece la formación rápida y controlada de nanopartículas de TiO_2 , las cuales presentan morfologías uniformes y tamaños consistentes, algo que se refleja en las distribuciones de tamaño estrechas que se detectan mediante DLS. Por ejemplo, en [45] encontraron que el TiO_2 utilizando microondas tiene tamaños hidrodinámicos promedio similares (300–830 nm). La formación de grandes agregados se puede entender mejor al considerar cómo interactúan la repulsión electrostática y las fuerzas de van der Waals entre las nanopartículas de TiO_2 tanto puras como dopadas. Así como en [46] que subrayan que el control preciso de la dispersión y el tamaño de partícula, medidos por DLS, es fundamental para maximizar la tasa de foto degradación, lo que resalta la importancia de los parámetros obtenidos en esta investigación.

4.2 Resultados de caracterización Óptica.

4.2.1 Espectroscopia Óptica de Absorción

La Figura 4.5 ilustra de forma global los espectros de absorción difusa UV-Vis y las curvas de Tauc para las distintas muestras de TiO_2 , tanto en su forma pura como dopadas con Mn^{2+} , en su estado calcinado y no calcinado. En la Figura 4.5 (a), se puede observar el comportamiento óptico del TiO_2 puro que no ha sido tratado térmicamente, con un valor de E_g estimado en 3.25 eV, típico de la fase Anatasa. Al calentar la muestra a 600 °C durante 2 horas, la Figura 4.5 (b) muestra que la E_g disminuye a 3.08 eV, lo que se atribuye a una mejora en el orden estructural y la cristalinidad, sin que esto signifique una transformación hacia la fase Rutilo. Esta interpretación se apoya en los resultados de DRX presentados en la Figura 4.1, donde se confirma que la fase Anatasa sigue siendo la predominante.

Por otro lado, en la Figura 4.5 (c), que corresponde al TiO_2 dopado con Mn^{2+} sin calcinación, se observa una E_g notablemente más baja, de 2.95 eV, lo que sugiere que el dopante ha creado niveles energéticos dentro del gap prohibido del semiconductor. Esta tendencia se acentúa en la muestra dopada y calcinada (Figura 4.7 (d)), donde la E_g calculada se reduce drásticamente a 1.89 eV, un valor que está muy por debajo del rango típico incluso para el Rutilo (≈ 3.0 eV). Este fenómeno hipotéticamente pudo deberse a varios factores, tales como: (i) la creación de defectos estructurales como vacantes de

oxígeno generadas por el dopaje y la calcinación [47], (ii) la sustitución de iones Ti^{4+} por Mn^{2+} , que introduce estados intragap [48] (iii) la posible formación de fases mixtas o cambios de estados de oxidación del Mn [49].

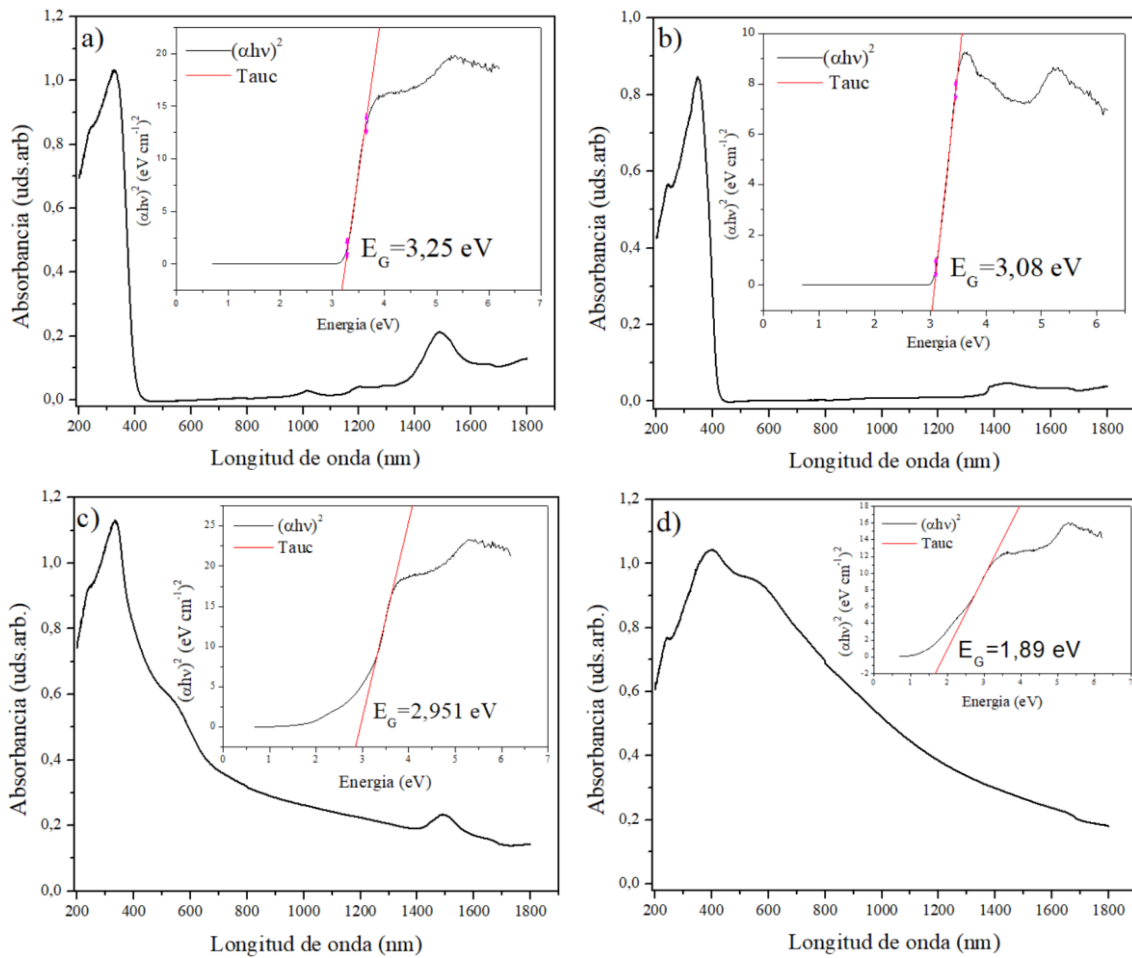


FIGURA 4.5. Espectros de Absorción en modo de absorción difusa. a) TiO_2 puro sin calcinar, b) TiO_2 puro calcinado a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2 h. c) $\text{TiO}_2\text{:Mn}^{2+}$ sin calcinar, d) $\text{TiO}_2\text{:Mn}^{2+}$ calcinado a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2 h.

Como se ha reportado en [50] los valores del band gap indirecto del TiO_2 puro se mantienen en el rango de 3.0 a 3.4 eV, incluso en materiales nanocristalinos de alta área superficial. Esto respalda que, en ausencia de dopantes, el TiO_2 no presenta absorciones en el visible profundo. El análisis mediante el método de Tauc reveló un marcado desplazamiento del borde de absorción hacia el visible en la muestra de TiO_2 dopado con Mn^{2+} y calcinado, con un valor de 1.89 eV, frente a los ≈ 3.08 eV obtenidos para el TiO_2 puro calcinado. Sin embargo, el análisis por DRX (Figura 4.1 b) no evidencia fases secundarias cristalinas asociadas a óxidos de manganeso, lo cual sugiere que el Mn^{2+} está altamente disperso o bien incorporado eficientemente en la red del TiO_2 , descartando esta posibilidad como la principal causa de la reducción en E_G .

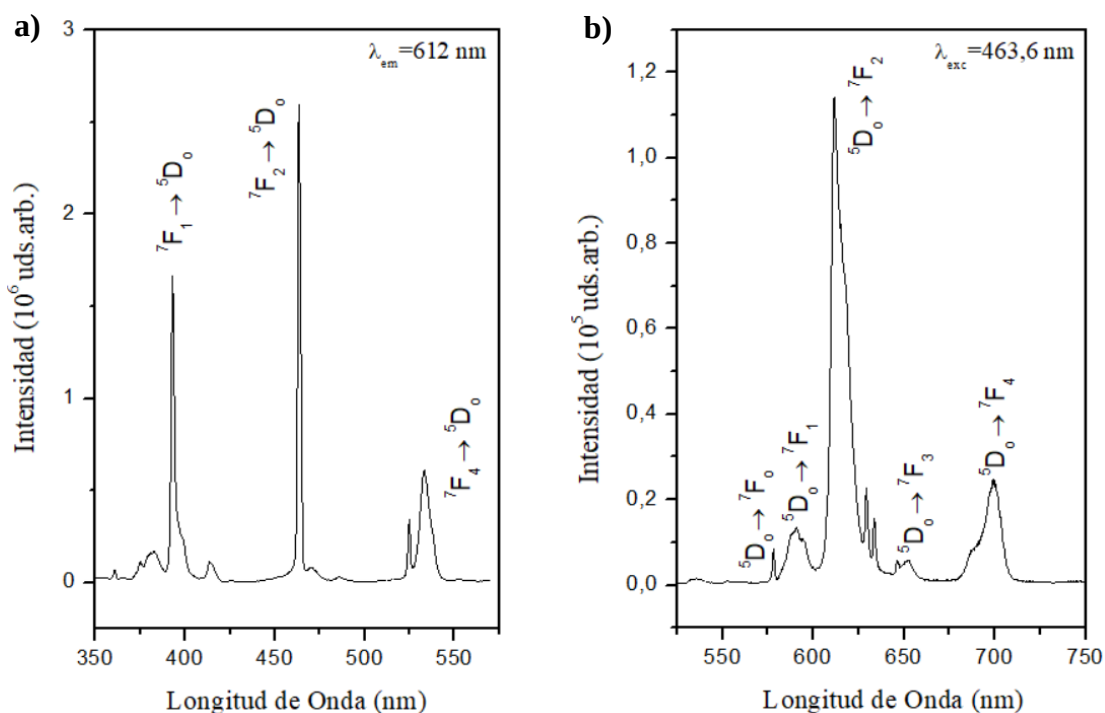
La notable disminución del borde de absorción que se observa en la muestra de TiO_2 dopado con Mn^{2+} calcinada (1.89 eV), en comparación con el TiO_2 puro calcinado (3.08 eV), se puede atribuir más a una modificación electrónica provocada por el dopante que a cambios estructurales. Esta interpretación se fundamenta en el hecho de

que los difractogramas de rayos X solo muestran picos correspondientes a la fase Anatasa en ambas muestras, sin evidencia de la formación de fases cristalinas secundarias.

La reducción del band gap aparente no está relacionada con un aumento significativo de vacantes de oxígeno ni con desorden estructural a gran escala. En cambio, se entiende principalmente como el resultado de un cambio en el estado de oxidación del manganeso durante la calcinación. Específicamente, el Mn^{2+} incorporado podría haberse oxidado parcialmente a Mn^{3+} o Mn^{4+} , creando nuevos niveles electrónicos dentro de la banda prohibida del TiO_2 . Estos niveles intragap permiten transiciones ópticas de menor energía, lo que desplaza el borde de absorción hacia el rango visible sin alterar la estructura cristalina del material. Esta hipótesis cuenta con el respaldo de estudios tanto teóricos como experimentales. Por ejemplo, cálculos de primeros principios han demostrado que el dopaje con Mn en diversas valencias genera estados ocupados y desocupados en el band gap de TiO_2 , lo que reduce la energía necesaria para las transiciones electrónicas [51]. Aunque estos estudios se basan en la fase Rutilo por conveniencia computacional, sus conclusiones son aplicables a la fase Anatasa, donde también se ha observado experimentalmente la coexistencia de múltiples estados de oxidación de Mn sin la formación de fases adicionales [52].

4.2.2 Luminiscencia, excitación y tiempo de vida.

Se realizaron mediciones de los espectros de luminiscencia, tanto de excitación como de emisión, en la región UV-visible, sobre nanopartículas de óxido de titanio dopadas con Eu^{3+} .



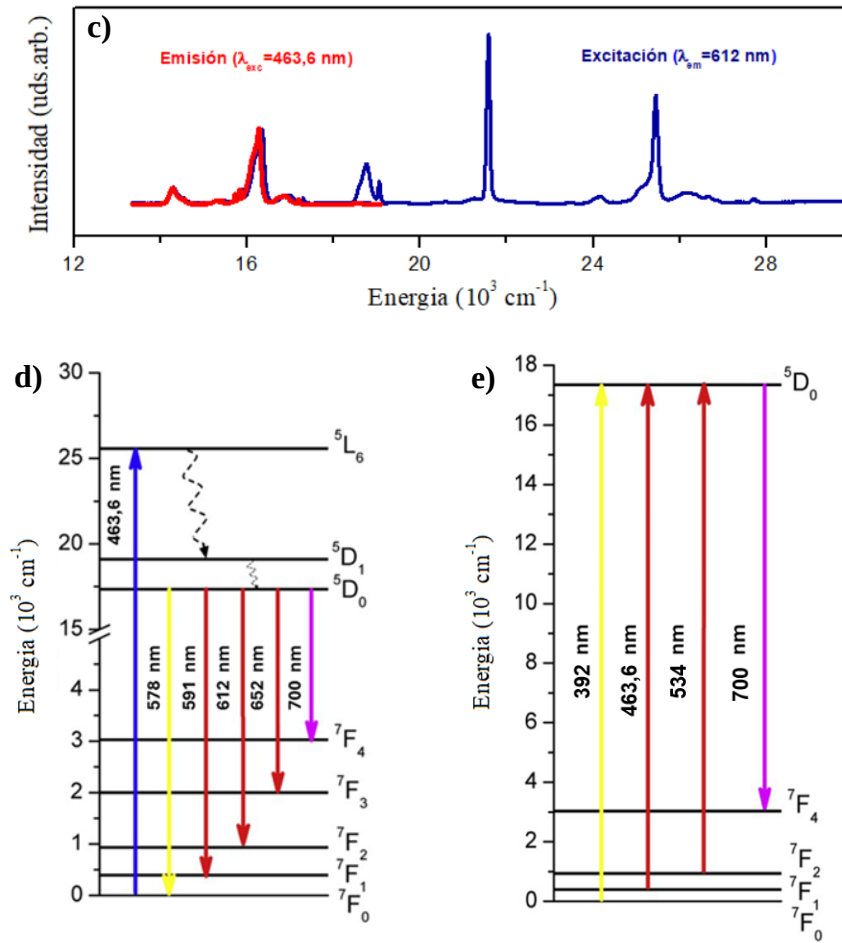


FIGURA. 4.6. Espectros de excitación (a) y emisión (b) de NPs de TiO₂:Eu³⁺. En (b), las flechas indican la excitación resonante de la transición ($7F_0 \rightarrow 5L_6$), seguida de un decaimiento multifonónico de $5L_6$ a $5D_{0,1}$, y una emisión posterior en el rango visible de 500 a 750 nm. (c) Muestra el espectro de excitación (en azul) para una emisión con $\lambda_{em} = 612$ nm (16339.87 cm^{-1}) y el espectro de emisión (en rojo) al excitar con $\lambda_{exc} = 463.6$ nm (21575.96 cm^{-1}). (d, e) Presentan los niveles de energía (diagrama de Dieke) del Eu³⁺ relacionados con las transiciones observadas en la senda espectral de la figura (c). En (d), se destaca en azul la excitación ($7F_0 \rightarrow 5L_6$) y las transiciones observadas (banda amarilla, rojas y moradas). En (e), se ilustran los niveles de energía excitados y las transiciones hacia el estado fundamental

En la Figura 4.6 (a), se presenta el espectro de excitación registrado a una longitud de onda de emisión fija de $\lambda_{em} = 612$ nm, que corresponde a la transición $5D_0 \rightarrow 7F_2$ del ion Eu³⁺. En este espectro, se pueden observar múltiples bandas asociadas a las transiciones $f-f$ del Eu³⁺ desde el estado fundamental $7F_0$ hacia niveles excitados como $5L_6$, siendo esta última la más intensa en el rango de 450–475 nm, lo que confirma la eficiencia de absorción en esta región.

Por otro lado, en la Figura 4.6 (b) se muestra el espectro de emisión tras una excitación a $\lambda_{exc} = 463.6$ nm, donde se evidencian claramente las transiciones características desde el estado excitado $5D_0$ hacia los niveles $7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ y 4). La banda más intensa corresponde a la transición $5D_0 \rightarrow 7F_2$ centrada en 612 nm, lo que indica un entorno de baja simetría alrededor del Eu³⁺. La intensidad relativa entre las transiciones $5D_0 \rightarrow 7F_2$ y $5D_0 \rightarrow 7F_1$ es mayor a 1, lo que sugiere que los iones Eu³⁺ se encuentran en sitios sin centro de inversión, integrados de manera efectiva en la red del TiO₂ sin la formación de

fases secundarias. Existencia de bandas centradas en 578, 591, 612, 652 y 700 nm. Las transiciones tanto en excitación como en emisión coinciden con los niveles de energía esperados para Eu³⁺, y la emisión que se observa proviene directamente del nivel ⁵D₀, sin que haya una transferencia de energía significativa a otros estados, Figura 4.6(c).

En la Figura 4.6 (d), se muestra el diagrama simplificado del nivel energético del ion Eu³⁺, transiciones radiativas y no radiativas. Se realiza el análisis según el trabajo de [53,54]. Empezando en el rango de 570 a 580 nm, donde se observa la transición (⁵D₀ → ⁷F₀), la cual según la teoría Judd-Ofelt se encuentra prohibida debido a la mezcla de estados J (J-mixing) o la mezcla con estados de transferencia de carga de baja energía. Esta transición es conocida por tener el ancho de línea más estrecho registrado para transiciones 4f-4f [38]. Por último, esta traslación indica que el ion ocupa un sitio con una simetría, como C_n(Grupo cíclico), C_{nv} (Grupo piramidal o de prisma) o C_s (Grupo reflectivo).

A partir de 580 a 610 nm, se identifica la transición (⁵D₀ → ⁷F₁), la cual tiene comportamiento dipolar magnética (MD), cuya intensidad es prácticamente independiente del entorno del ion Eu³⁺. En el rango de 610 a 630 nm, observamos la transición (⁵D₀ → ⁷F₂), Esta transición es dipolar eléctrica inducida (ED) y su comportamiento está muy influenciado por el entorno químico del ion Eu³⁺. Se le clasifica como una "transición hipersensible" porque su intensidad puede variar considerablemente dependiendo de la simetría del sitio del Eu³⁺. La razón de intensidades, Ecuación 4.1, resultó en un valor mayor a 1.035, lo que sugiere que hay una baja simetría presente. Luego, en el rango de 640 a 660 nm, encontramos la transición (⁵D₀ → ⁷F₃), que es una transición (ED) débil, menos intensa y que está prohibida por la teoría de Judd-Ofelt.

$$R = \frac{I(5D_0 \rightarrow 7F_2)}{I(5D_0 \rightarrow 7F_1)} \quad (4.1)$$

Finalmente, en el rango de 660 a 710 nm, se da la transición (⁵D₀ → ⁷F₄), que también es (ED) y cuya intensidad depende del entorno químico, aunque no es hipersensible, se presenta en ambientes con una fuerte distorsión. Por último, La posición promedio de la transición (⁵D₀ → ⁷F_j), calculada es aproximadamente 16,422 cm⁻¹ indicando que la transición se encuentra en el infrarrojo medio. Los resultados obtenidos son bastante similares a los que se ha documentado en el trabajo [41].

Los espectros de excitación y emisión revelan transiciones características del ion Eu³⁺, especialmente la (⁵D₀ → ⁷F₂) a 612 nm, lo que sugiere un entorno de baja simetría. Este fenómeno ha sido ampliamente documentado en la literatura, donde se relaciona con la ocupación de sitios sustitucionales en una red ligeramente distorsionada [43]. La relación de intensidad entre las bandas (⁵D₀ → ⁷F₂)/(⁵D₀ → ⁷F₁) > 1 es coherente con lo que se ha observado en sistemas con un dopaje efectivo y sin segregación de fases [41].

En la Figura 4.7, se ilustra cómo se mide la emisión de Eu³⁺ y su decaimiento a lo largo del tiempo. Este decaimiento se ajusta bastante bien a la combinación de dos exponenciales decrecientes, como se muestra en la ecuación 4.2 y según el ajuste realizado (Ecuación 4.3), el tiempo de vida de emisión de la muestra de TiO₂ dopada con

Eu³⁺ es de 4.23 ms. Este tiempo de vida también coincide con los hallazgos de [26], que reportaron tiempos de decaimiento en el rango de 3 a 5 ms para TiO₂:Eu³⁺ sintetizado por microondas, lo que resalta la efectividad del dopante como trampa de electrones y su baja tasa de recombinación.

$$I(t) = I_0 + A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (4.2)$$

$$\tau = \frac{(A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2)}{(A_1\tau_1 + A_2\tau_2)} \quad (4.3)$$

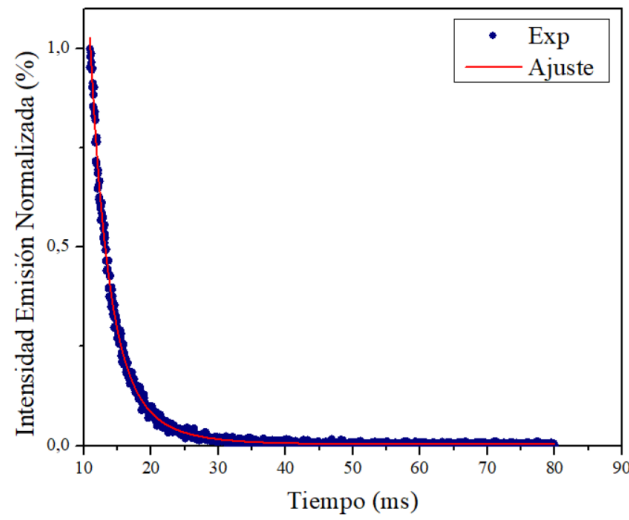


FIGURA 4.7. Medida de la intensidad de la emisión de la transición Eu³⁺. (⁵D₀ → ⁷F₂) en función del tiempo.

En los sistemas foto catalíticos convencionales, los pares de electrones y huecos que se generan al ser irradiados tienden a recombinarse muy rápidamente, en cuestión de nanosegundos. Esto reduce significativamente su capacidad para participar en reacciones redox en la superficie del catalizador [55].

Por otro lado, un tiempo de vida más prolongado, como el obtenido en esta investigación, favorece la migración de las cargas hacia la superficie, donde pueden interactuar con especies adsorbidas como oxígeno, agua y nitratos, generando radicales altamente reactivos como ·OH y O₂⁻ [56]. En comparación, los materiales que no están dopados o que tienen dopantes mal integrados suelen mostrar tiempos de vida más cortos, en el rango de microsegundos o incluso menos, lo que se traduce en una menor eficiencia fotocatalítica. En este contexto, la presencia del dopante Eu³⁺ crea niveles electrónicos tipo trampa dentro de la banda prohibida, lo que permite retener temporalmente los electrones excitados, retrasando su recombinación y facilitando su participación en reacciones fotoinducidas [57].

Capítulo 5 |

Conclusiones

Este trabajo ha demostrado que el método solvothermal asistido por microondas es una técnica muy eficaz para la síntesis de nanopartículas de TiO₂ puro, así como dopadas con Eu³⁺ y Mn²⁺. La mejor cualidad es que permite un control preciso sobre la fase cristalina, el tamaño de las partículas y la estabilidad morfológica.

Se ha logrado obtener nanopartículas con una fase Anatasa pura, sin rastros de fases secundarias como Rutilo o Brookita, incluso después de incorporar iones dopantes. Esta estabilidad estructural es crucial para aplicaciones fotocatalíticas, y se ha verificado mediante difracción de rayos X y espectroscopía Raman. Las dimensiones promedio de cristalita, que rondan entre 4.2 y 9 nm, junto con la morfología cuasi-esférica observada en TEM, respaldan la eficacia del calentamiento por microondas para prevenir el crecimiento excesivo y asegurar la uniformidad.

El dopaje con Eu³⁺ mostró una integración uniforme en la red cristalina del TiO₂, manteniendo la estructura Anatasa sin distorsiones notables. La espectroscopia de fotoluminiscencia reveló transiciones características del ion Eu³⁺ y un tiempo de vida prolongado (4.23 ms), lo que indica una baja tasa de recombinación electrón-hueco, un aspecto clave para lograr una alta eficiencia fotocatalítica. Por otro lado, el dopaje con Mn²⁺ causó una notable alteración en las propiedades ópticas del TiO₂. Se observó una reducción del borde de absorción hasta 1.89 eV después de la calcinación, lo que amplía considerablemente la absorción del material hacia el espectro visible. Esta disminución no se relacionó con la formación de fases secundarias, sino con la introducción de niveles electrónicos dentro de la banda prohibida del TiO₂, posiblemente debido a cambios en el estado de oxidación del Mn.

Aunque no se llevaron a cabo pruebas directas de actividad fotocatalítica, los resultados estructurales y ópticos obtenidos indican que se lograron los objetivos del trabajo: validar la viabilidad y fiabilidad del método solvothermal asistido por microondas como una vía eficiente para la obtención de nanopartículas de TiO₂ dopadas con tierras raras y metales de transición, que muestran propiedades estructurales y ópticas mejoradas y prometedoras para aplicaciones fotocatalíticas bajo luz visible, especialmente enfocados en el tratamiento de aguas y la descontaminación ambiental.

Capítulo 6 |

Agradecimientos

Quiero agradecer a Dios, mi padre, por cumplir su promesa y traerme a España, donde me ha preparado para el camino que ha trazado para mi vida. Sin su ayuda, nada de esto habría sido posible.

A mi familia, que, aunque estén lejos físicamente, siempre han estado cerca de mí con su amor, apoyo y palabras de aliento. Gracias por creer en mí, incluso en los momentos más difíciles.

A la Universidad de Cantabria y a la Asociación Universitaria Iberoamericana de Postgrado, por brindarme la oportunidad de vivir esta experiencia a través de esta beca que realmente cambió mi vida.

A las doctoras Rosa Martín Rodríguez y Ana Carmen Perdigón Aller, por su cercanía, paciencia y guía durante todo este proceso. Gracias por orientarme y acompañarme en cada paso de este trabajo.

Y a mis compañeros de máster, profesores y al personal administrativo, por cada gesto de apoyo, por compartir sus conocimientos y por hacer de esta etapa una grata experiencia.

Capítulo 7 |

Bibliografía

- [1] Ministry for Ecological Transition and the Demographic Challenge, "Report on the assessment of the state of nitrate pollution in waters (2020–2023)," Government of Spain, pp. 337–339, 2023. [Online]. Available: <https://goo.su/2ATKot>
- [2] L. Escobar-Alarcón and D. A. Solís-Casados, "Development of thin-film TiO₂-based photocatalysts for the degradation of organic molecules in aqueous solution," *Mundo Nano*, vol. 14, no. 26, pp. 1e–23e, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/nz9n>
- [3] SIWI, "Water: the path to Agenda 2030 implementation," 2018. [Online]. Available: <https://goo.su/BTOIR2>
- [4] M. Sievers, "Advanced oxidation processes," in Elsevier eBooks, pp. 377–408, 2011. [Online]. Available: <https://doi.org/bt3hxr>
- [5] P. Rajaram, A. R. Jeice and K. Jayakumar, "Review of green synthesized TiO₂ nanoparticles for diverse applications," *Surfaces and Interfaces*, vol. 39, p. 102912, 2023. [Online]. Available: <https://doi.org/pdnk>
- [6] C. Mendive and D. Bahnemann, "Mechanisms in heterogeneous photocatalysis," in Elsevier eBooks, pp. 1–5, 2011. [Online]. Available: <https://doi.org/b8spj6>
- [7] S. Protti and L. Nicchio, "Photocatalysis," in Elsevier eBooks, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/pb3s>
- [8] M. K. Purkait, B. Gupta and P. P. Das, "Advancements in photocatalysis: Basics, classifications, and controlling parameters," in *Advances in Chemical Engineering*, 2025. [Online]. Available: <https://doi.org/pb3r>
- [9] J.-M. Herrmann, "Heterogeneous Photocatalysis: State of the Art and Present Applications," *Topics in Catalysis*, vol. 34, pp. 49–65, 2005. [Online]. Available: <https://doi.org/d68bgw>
- [10] A. Marinas Aramendia, "Catálisis heterogénea y química Verde," *Real Sociedad Española de Química*, vol. 103, no. 1, 2007. [Online]. Available: <https://goo.su/2cBAV>
- [11] Heterogeneous photocatalysis, Elsevier eBooks, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/g5n6b5>
- [12] E. D. H. Kong et al., "Recent advances in titanium dioxide Bio-Derived carbon photocatalysts for organic pollutant degradation in wastewater," *iScience*, p. 112368, 2025. [Online]. Available: <https://doi.org/ph8g>
- [13] O. Carp, C. L. Huisman and A. Reller, "Photoinduced reactivity of titanium dioxide," *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 32, no. 1–2, pp. 33–177, 2004. [Online]. Available: <https://doi.org/fghwd2>
- [14] D. R. Eddy et al., "Heterophase polymorph of TiO₂ (Anatase, rutile, brookite, TiO₂ (B)) for efficient photocatalyst: fabrication and activity," *Nanomaterials*, vol. 13, no. 4, p. 704, Feb. 2023, Available: <https://doi.org/gtb8pm>
- [15] V. Augugliaro et al., "Heterogeneous photocatalysis and catalysis," Elsevier eBooks, pp. 1–24, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/pjzw>
- [16] R. Rashid et al., "Advancements in TiO₂-based photocatalysis for environmental remediation: Strategies for enhancing visible-light-driven activity," *Chemosphere*, vol. 349, p. 140703, 2023. [Online]. Available: <https://doi.org/gtvs87>

- [17] E. Seck et al., "Comparative study of nanocrystalline titanium dioxide obtained through sol-gel and sol-gel-hydrothermal synthesis," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 400, pp. 31–40, 2013. [Online]. Available: <https://doi.org/f4w339>
- [18] G. Yang and S. Park, "Conventional and Microwave hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A review," *Materials*, vol. 12, no. 7, p. 1177, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/gp7hv3>
- [19] K. Kato et al., "A novel single-mode microwave assisted synthesis of metal oxide as visible-light photocatalyst," *Materials Letters*, vol. 235, pp. 125–128, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/pjzx>
- [20] K. T. Amakiri, A. Angelis-Dimakis and A. R. Canon, "Recent advances, influencing factors, and future research prospects using photocatalytic process for produced water treatment," *Water Science & Technology*, vol. 85, no. 3, pp. 769–788, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/gq6iqx>
- [21] H. AlMohamadi et al., "Photocatalytic activity of Metal- and Non-Metal-Anchored ZNO and TiO₂ nanocatalysts for advanced photocatalysis: comparative study," *Catalysts*, vol. 14, no. 7, p. 420, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/pjzz>
- [22] R. Shah et al., "Non-metal doped ZnO and TiO₂ photocatalysts for visible light active degradation of pharmaceuticals and hydrogen production: A review," *Applied Catalysis O Open*, p. 207043, 2025. [Online]. Available: <https://doi.org/pjz2>
- [23] V. Yadav, V. K. Saini and H. Sharma, "How different dopants leads to difference in photocatalytic activity in doped TiO₂" *Ceramics International*, vol. 46, no. 17, pp. 27308–27317, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/pjz3>
- [24] H. Sudrajat et al., "Mn-doped TiO₂ photocatalysts: Role, chemical identity, and local structure of dopant," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 144, p. 109517, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/gqb97f>
- [25] I. Arora et al., "Advances in the strategies for enhancing the photocatalytic activity of TiO₂: Conversion from UV-light active to visible-light active photocatalyst," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 143, p. 109700, 2022. [Online]. Available: <https://doi.org/pjz4>
- [26] S. C. M. A. Interfaces et al., "Luminescence properties of lanthanide-doped nanocrystal labels," 2018. [Online]. Available: <https://goo.su/dZGsirk>
- [27] L. N. P. Grijalva et al., "Respuesta foto-luminiscente del TiO₂:Eu³⁺, sintetizado mediante irradiación de microondas," *Quimica Hoy*, vol. 3, no. 3, p. 3, 2013. [Online]. Available: <https://doi.org/pjz5>
- [28] J. Hart et al., "Formation of anatase TiO₂ by microwave processing," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 84, no. 1–4, pp. 135–143, 2004. [Online]. Available: <https://doi.org/db5z8f>
- [29] S. Niksarlioğlu et al., "Experimental and theoretical results of gamma shielding features for copper based shape memory alloys," *Progress in Nuclear Energy*, vol. 177, p. 105439, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/pbsr>
- [30] H. M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 2, no. 2, pp. 65–71, 1969. [Online]. Available: <https://doi.org/cn4zw7>
- [31] M. S. Hossain and S. Ahmed, "Easy and green synthesis of TiO₂ (Anatase and Rutile): Estimation of crystallite size using Scherrer equation, Williamson-Hall plot, Monshi-Scherrer Model, size-strain plot, Halder-Wagner Model," *Results in Materials*, vol. 20, p. 100492, 2023. [Online]. Available: <https://doi.org/pbzt>

- [32] University of Georgia, "JEOL JEM1011 Instruction Guide," Bi Lab, pp. 1–3, 2016. [Online]. Available: <https://goo.su/RjRD>
- [33] Malvern Panalytical, "Zetasizer Advance Series User Guide (English)," pp. 1–10, 2024. [Online]. Available: <https://goo.su/mOQP>
- [34] Agilent Technologies, Inc., "Espectrofotómetros Cary 100/300/4000/5000/6000i/7000 Guía del usuario," 2021. [Online]. Available: <https://goo.su/MURTALj>
- [35] Edinburgh Instruments, "FLSP920 Series User Guide," 2012. [Online]. Available: <https://goo.su/CIL77>
- [36] C. J. Howard, T. M. Sabine and F. Dickson, "Structural and thermal parameters for rutile and anatase," *Acta Crystallographica Section B*, vol. 47, no. 4, pp. 462–468, 1991. [Online]. Available: <https://doi.org/bdtnpi>
- [37] M. Pal et al., "Effects of crystallization and dopant concentration on the emission behavior of TiO₂:Eu nanophosphors," *Nanoscale Research Letters*, vol. 7, no. 1, 2012. [Online]. Available: <https://doi.org/fxij69>
- [38] S. M. Al-Shomar, "Synthesis and characterization of Eu³⁺ doped TiO₂ thin films deposited by spray pyrolysis technique for photocatalytic application," *Materials Research Express*, vol. 8, no. 2, p. 026402, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/gjh9m6>
- [39] W. Li et al., "Generation of oxygen vacancies in visible light activated one-dimensional iodine TiO₂ photocatalysts," *RSC Advances*, vol. 4, no. 70, pp. 36959–36966, 2014. [Online]. Available: <https://doi.org/gt5w5t>
- [40] A. Diego-Rucabado et al., "Photocatalytic activity of undoped and Mn- and Co-doped TiO₂ nanocrystals incorporated in enamel coatings on stainless steel," *Reaction Chemistry & Engineering*, vol. 6, no. 12, pp. 2376–2390, Jan. 2021, Available: <https://doi.org/psgg>
- [41] L. Borrero-González et al., "Eu³⁺-doped titanium oxide nanoparticles for optical thermometry in the first biological window," *Optical Materials*, vol. 101, p. 109770, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/pdpg>
- [42] A. Khlyustova et al., "Doped TiO₂: the effect of doping elements on photocatalytic activity," *Materials Advances*, vol. 1, no. 5, pp. 1193–1201, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/gm7t8z>
- [43] E. Seck, J. Doña-Rodríguez, E. P. Melián, C. Fernández-Rodríguez, O. González-Díaz, D. Portillo-Carrizo, and J. Pérez-Peña, "Comparative study of nanocrystalline titanium dioxide obtained through sol–gel and sol–gel–hydrothermal synthesis," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 400, pp. 31–40, 2013. [Online]. Available: <https://doi.org/f4w339>
- [44] A. Kubiak, M. Zalas, and M. Cegłowski, "Innovative microwave in situ approach for crystallizing TiO₂ nanoparticles with enhanced activity in photocatalytic and photovoltaic applications," *Scientific Reports*, vol. 14, no. 1, Jun. 2024, Available: <https://doi.org/psks>
- [45] M. C. Ceballos-Chuc, C. M. Ramos-Castillo, M. Rodríguez-Pérez, M. Á. Ruiz-Gómez, G. Rodríguez-Gattorno, and J. Villanueva-Cab, "Synergistic correlation in the colloidal properties of TiO₂ nanoparticles and its impact on the photocatalytic activity," *Inorganics*, vol. 10, no. 9, p. 125, Aug. 2022, Available: <https://doi.org/pskt>
- [46] M. Kaszuba, D. McKnight, M. T. Connah, F. K. McNeil-Watson, and U. Nobbmann, "Measuring sub nanometre sizes using dynamic light scattering," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 10, no. 5, pp. 823–829, Oct. 2007, Available: <https://doi.org/dmrk2b>

- [47] U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide," *Surface Science Reports*, vol. 48, no. 5–8, pp. 53–229, Jan. 2003, Available: <https://doi.org/b8tqvs>
- [48] V. D. Binas, K. Sambani, T. Maggos, A. Katsanaki, and G. Kiriakidis, "Synthesis and photocatalytic activity of Mn-doped TiO₂ nanostructured powders under UV and visible light," *Applied Catalysis B Environment and Energy*, vol. 113–114, pp. 79–86, Nov. 2011, Available: <https://doi.org/fqk8c6>
- [49] M. Irfan *et al.*, "Synthesis and Characterization of Manganese-Modified Black TiO₂ Nanoparticles and Their Performance Evaluation for the Photodegradation of Phenolic Compounds from Wastewater," *Materials*, vol. 14, no. 23, p. 7422, Dec. 2021, Available: <https://doi.org/gq59n8>
- [50] M. D. Cappelluti, E. Hadzifejzovic, J. S. Foord, and D. H. Gregory, "Flash microwave-assisted solvothermal (FMS) synthesis of photoactive anatase sub-microspheres with hierarchical porosity," *RSC Advances*, vol. 10, no. 61, pp. 37233–37245, Jan. 2020, Available: <https://doi.org/psqp>
- [51] M. M. Islam and T. Bredow, "Rutile Band-Gap States Induced by Doping with Manganese in Various Oxidation States," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 10, pp. 5534–5541, Feb. 2015, Available: <https://doi.org/f658s4>
- [52] M. Guo, Y. Gao, and G. . Shao, "Complex doping chemistry owing to Mn incorporation in nanocrystalline anatase TiO₂ powders," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, no. 4, pp. 2818–2829, Dec. 2015, Available: <https://doi.org/f8pq5c>
- [53] K. Binnemans, "Interpretation of europium(III) spectra," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 295, pp. 1–45, 2015. [Online]. Available: <https://doi.org/f7fb79>
- [54] M. G. Brik *et al.*, "Analysis of Eu³⁺ Emission in TiO₂ Anatase Nanoparticles," *Materials Transactions*, vol. 56, no. 9, pp. 1416–1418, 2015. [Online]. Available: <https://doi.org/f7vv67>
- [55] H. Kisch, "Semiconductor Photocatalysis—Mechanistic and Synthetic Aspects," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, no. 3, pp. 812–847, Dec. 2012, Available: <https://doi.org/fz9knp>
- [56] M. Pelaez *et al.*, "A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications," *Applied Catalysis B Environment and Energy*, vol. 125, pp. 331–349, Jun. 2012, Available: <https://doi.org/f38zvc>
- [57] A. Fujishima, X. Zhang, and D. Tryk, "TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena," *Surface Science Reports*, vol. 63, no. 12, pp. 515–582, Nov. 2008, Available: <https://doi.org/fs53gx>