



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**NANOTUBOS DE TiO_2 DOPADOS CON Fe, OBTENIDOS POR
ANODIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.**

TESIS

Presentada por:

ANA KAREN GARCÍA RUEDA

**A la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de
Ingeniería Química como requisito parcial
para autorizar el desarrollo de la tesis para obtener el grado de:
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

Director: Dr. Salomón Ramiro Vásquez García

Co-Director: Dr. Leandro García González

Morelia, Mich.

Marzo 2018

CARTA DE ACEPTACIÓN

RESUMEN

NANOTUBOS DE TiO_2 DOPADOS CON NITRATO DE FIERRO, OBTENIDOS POR ANODIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.

Ana Karen García Rueda, febrero 2018

Maestro en ciencias en ingeniería química

Dirigida por: Dr. Salomón Ramiro Vásquez García

Co-dirigida por: Dr. Leandro García González

En la actualidad, las nanoestructuras como los nanotubos de dióxido de titanio (TNT) han recibido gran atención debido a su alta actividad fotocatalítica, elevada capacidad de oxidación y estabilidad química, entre otras. Estas características han convertido a los TNT en candidatos potenciales para numerosas aplicaciones, específicamente en sistemas de energía solar y dispositivos fotovoltaicos. Una de las propiedades importantes de los TNT es la fotocatalítica, ya que poseen una banda gap baja (3.0 eV de banda gap del rutilo y 3.2 eV de la anatasa), lo que restringe su actividad exclusivamente en el rango ultravioleta (UV, $\lambda < 380$ nm) limitando su uso eficiente en el rango visible. Una alternativa viable para la obtención de estos materiales nanoestructurados es la anodización electroquímica, debido a que es un proceso eficiente, de baja inversión y con alto control de las variables como, diámetro, espesor, longitud y concentración de dopante. En este último aspecto, el dopante de hierro (Fe) promueve que el TNT tenga una mejor respuesta a la luz visible. Así, esta investigación se enfoca a la síntesis, caracterización, y modificación de TNT dopados con Fe (Fe-TNT) vía anodización electroquímica, incorporando de manera in-situ el Fe en los TNT; para crear una fotorespuesta en el rango visible. Se elaboraron Fe-TNT variando las concentraciones de Fe en el electrolito, las cuales fueron 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 1.2 y 2.4 de porcentaje en peso (wt%). El análisis de la morfología superficial se efectuó empleando la microscopía electrónica barrido, obteniendo como resultado diámetros internos de 56.60 nm para los 0.6Fe-TNT, a partir de la espectroscopía dispersiva de rayos X se determinó que existe un porcentaje atómico de Fe 0.26%; a través de difracción de rayos X y espectroscopía raman se especificó la estructura cristalina de los NT, por último por medio de la técnica indirecta de UV-Vis-Reflectancia Difusa se estableció que el band gap para este material nanoestructurado es de 2.94 eV que es equivalente a 421.67 nm, por lo anterior se concreta que los 0.6Fe-TNT se ubican en el rango visible.

Palabras claves: Nanotubos, Anodización electroquímica, dopante, rango visible

Abstract

NANOTUBES OF TiO_2 DOPED WITH NITRATE OF IRON, OBTAINED BY ELECTROCHEMICAL ANODIZATION.

Ana Karen García Rueda, February 2018

Master of Science in Chemical Engineering

Directed by: Dr. Salomón Ramiro Vásquez García

Co-directed by: Dr. Leandro García González

At present, nanostructures such as titanium dioxide nanotubes (TNT) have received great attention due to their high photocatalytic activity, high oxidation capacity and chemical stability, among others. These characteristics have turned the TNT into potential candidates for numerous applications, specifically in solar energy systems and photovoltaic devices. One of the important properties of TNT is photocatalytic, since they have a low band gap (3.0 eV of rutile band gap and 3.2 eV of anatase), which restricts its activity exclusively in the ultraviolet range (UV, $\lambda < 380$ nm) limiting its efficient use in the visible range. Electrochemical anodization is a viable alternative for obtaining these nanostructured materials, because it is an efficient, low investment process with high control of variables such as diameter, thickness, length and concentration of dopant. In this last aspect, the iron dopant (Fe) promotes that the TNT has a better response to visible light. Thus, this research focuses on the synthesis, characterization, and modification of TNT doped with Fe (Fe-TNT) via electrochemical anodization, incorporating in situ the Fe in the TNT; to create a photoresist in the visible range. Fe-TNT were elaborated varying the concentrations of Fe in the electrolyte, which were 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 1.2 and 2.4 of percent by weight (wt%). The analysis of the surface morphology was carried out using the scanning electron microscopy, obtaining as a result internal diameters of 56.60 nm for the 0.6Fe-TNT, from the dispersive X-ray spectroscopy it was determined that there is an atomic percentage of Fe 0.26%; Through X-ray diffraction and raman spectroscopy the crystalline structure of the NTs was specified, finally by means of the indirect technique of UV-Vis-Reflectance Diffuse it was established that the band gap for this nanostructured material is 2.94 eV which is equivalent to 421.67 nm, because of the above it is specified that the 0.6Fe-TNT are located in the visible range.

Keywords: Nanotubes, electrochemical anodization, dopant, visible range

DEDICATORIAS

“Cuando se nace pobre, estudiar es el mayor acto de rebeldía contra el sistema. El saber rompe las cadenas de la esclavitud”.

Este nuevo logro se lo dedico:

A dios por darme fuerzas para enfrentar cualquier obstáculo.

A mis padres que me han apoyado incondicionalmente, que me convirtieron en una persona que no se da por vencida, me enseñaron que con esfuerzo y trabajo constante se puede lograr cualquier meta que me proponga, por inculcarme grandes valores a través de su ejemplo.

A mis abuelos que no les importa que decisión tome en mi vida ellos siempre me están apoyando.

A mi hermana por estar a mi lado a pesar de tantas dificultades.

A mis tíos por ayudarme a lograr esta meta, todo el tiempo me dan soluciones a mis problemas para que no me complique la vida, me han quitado tanto estrés de encima.

Los amo!!!

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor el Dr. Salomón por recibirme y brindarme todas las herramientas para sacar adelante mi proyecto de tesis, por siempre tener tiempo para atenderme y entenderme; mi estancia en Morelia me fue más agradable gracias a que me recibió con entusiasmo, valoro mucho la confianza que depositó en mí.

A mi coasesor el Dr. Leandro el cual me apoya desde la licenciatura, es una persona muy importante en mi vida porque me ha ayudado a superarme, gracias también por darme la oportunidad de conocer a su familia a la cual admiro mucho.

A los doctores que me mostraron la mejor disposición de transmitir sus conocimientos, experiencias y me dieron recurso para realizar mis caracterizaciones, me refiero a la Dra. Nelly, el Dr. Rico, y valoro que siempre obtuve un excelente trato que me hacía sentirme en familia.

Al Dr. Julián, Dr. Luis y la Dra. Teresa que me siguen brindando su confianza y que me reciben en microna como si aún fuera su estudiante.

A mis amigos de Veracruz y a los que encontré aquí en Morelia, he tenido la fortuna de tener a mi lado a personas valiosas que aportan algo a mi formación, que me escuchan y aconsejan, no menciono sus nombres porque no me gustaría dejar a alguno afuera de mi lista.

A toda mi familia pero sobre todo a mis primos y compadres que son con los que me puedo acercar para confiarles lo que me sucede y siempre encuentran las mejores palabras de apoyo.

Y por último al que hizo posible que siguiera con mis estudios a CONACYT por la beca otorgada.

A todos en verdad que, “Gracias Totales”; quizás sin darse cuenta me apoyaron tanto que hicieron posible que lograra una más de mis metas en la vida.

Los aprecio mucho!

ÍNDICE

CARTA DE ACEPTACIÓN	II
RESUMEN	III
DEDICATORIAS	V
AGRADECIMIENTOS	VI
ÍNDICE.....	VII
ÍNDICE DE FIGURAS	IX
ÍNDICE DE TABLAS	XI
NOMENCLATURA.....	XII
CAPÍTULO 1. Introducción	1
1.1 Antecedentes.....	3
1.2 Objetivo general	4
1.2.1 Objetivos particulares	4
1.3 Justificación de la investigación.....	5
1.4 Hipótesis	5
CAPÍTULO 2. Marco teórico	6
2.1 Propiedades del TiO ₂	6
2.2 Síntesis de nanotubos de TiO ₂	6
2.3 Anodización Electroquímica	7
2.2 Microscopía electrónica de barrido	9
2.3 Difracción de rayos x.....	10

2.4 Espectroscopia UV/vis-RD	11
2.4.1 Reflectancia Difusa	11
2.5 Espectroscopía Raman.....	12
CAPÍTULO 3. Metodología	13
3.1 Reactivos y Materiales	13
3.2 Equipos y Técnicas de caracterización	14
3.3 Síntesis de los nanotubos (NT) de TiO ₂	18
3.4 Síntesis de nanotubos (NT) de TiO ₂ dopados con Fe(NO ₃) ₃	20
CAPÍTULO 4. Resultados	22
4.1 Análisis de Corriente-Tiempo de caracterización	22
4.2 Microscopía Electrónica de Barrido de los xFe-TNT	24
4.2.1 Espectroscopia dispersiva de energía de rayos X de xFe-TNT	27
4.3 Microscopía Electrónica de Barrido del Corte Transversal de los xFe-TNT	29
4.3.1 EDX del Corte Transversal de xFe-TiO ₂	31
4.4 Difracción de Rayos X de los xFe-TNT	33
4.5 Espectroscopia Raman de los xFe-TNT	35
4.6 Espectroscopia UV-Vis-NIR de los xFe-TNT	37
CONCLUSIONES	39
BIBLIOGRAFÍA	41

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Fases cristalinas del dióxido de titanio	6
Figura 2.- Efecto de los parámetros que interfieren en el proceso de anodización electroquímica. 7	7
Figura 3. Esquema de la caída de corriente a voltaje constante.	8
Figura 4.- Esquema del modelo de Bragg.	10
Figura 5.- Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM 7600F.	14
Figura 6.- Difractómetro de Rayos X utilizado para la caracterización estructural.	15
Figura 7.- Espectrómetro UV-Vis con esfera integradora.	15
Figura 8.- Equipo de Espectroscopía Raman modelo DXR 532nm Filter	17
Figura 9. Esquema del (a) ánodo y (b) cátodo.	18
Figura 10. Láminas pulidas del ánodo y cátodo de Ti.	18
Figura 11.- Baño ultrasónico.	18
Figura 12.- Desecador conteniendo las muestras.	18
Figura 13.-Celda electroquímica empleada en la anodización orgánica.	19
Figura 14.- Esquema del arreglo para la anodización electroquímica.	20
Figura 15.- Arreglo para el sistema de anodización electroquímica.	21
Figura 16.- Electrolitos utilizados en las anodizaciones.	22
Figura 17.-Gráfica de las caídas de corrientes a voltaje constante.	23
Figura 18.- Comparación de curvas que sugieren el crecimiento de nanotubos.....	24
Figura 19.- Microscopía electrónica de barrido: (a) 0.0Fe-TNT, (b) 0.2Fe-TNT, (c) 0.3Fe-TNT, (d) 0.4Fe-TNT, (e) 0.5Fe-TNT, (f) 0.6Fe-TNT, (g) 1.2Fe-TNT, (h) 2.4Fe-TNT,	26
Figura 20.- Espectro EDX de 0.0Fe-TNT	27
Figura 21.- Espectro EDX de 0.2Fe-TNT	27
Figura 22.- Espectro EDX de 0.3Fe-TNT	27
Figura 23.- Espectro EDX de 0.4Fe-TNT	28
Figura 24.- Espectro EDX de 0.5Fe-TNT	28
Figura 25.- Espectro EDX de 0.6Fe-TNT	28
Figura 26.- Espectro EDX de 1.2Fe-TNT	28
Figura 27.- Espectro EDX de 2.4Fe-TNT	28
Figura 28.- Microscopía electrónica de barrido para los 0.2Fe-TNT de manera transversal	30
Figura 29.- Microscopía electrónica de barrido para los 0.6Fe-TNT de manera transversal	30

Figura 30.- Microscopía electrónica de barrido para los 1.2Fe-TNT de manera transversal.....	31
Figura 31.- Espectro EDX de la muestra 0.2Fe-TNT, medido sobre corte transversal.....	31
Figura 32.- Espectro EDX de la muestra 0.6Fe-TNT, medido sobre corte transversal.....	32
Figura 33.- Espectro EDX de la muestra 2.4Fe-TNT, medido sobre corte transversal.....	32
Figura 34.- Espectro de difracción de rayos X de los TNT y Fe-TNT.....	34
Figura 35.- Señal de difracción de rayos x perteneciente a la fase anatasa en el plano cristalino (101).....	35
Figura 36.- Espectros Raman de TNT y Fe-TNT.....	35
Figura 37.- Espectros de Raman de TNT y Fe-TNT.....	36
Figura 38.- Espectro de Reflectancia de Nanotubos TNT y Fe-TNT, obtenidos por UV-vis-RD.	37
Figura 39.- Gráfica generada por la ecuación de Kubelka-Munk.....	37
Figura 40.- Band Gap y longitud de onda de los nanotubos.....	38

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I.- Parámetros para la Espectroscopía Raman	17
Tabla II.- Relación de compuestos del electrolito orgánico.	19
Tabla III.- Parámetros de operación.	19
Tabla IV.- Concentración de la sal de Fe en el electrolito orgánico.	21
Tabla V. Parámetros de operación para Fe-TNT	21
Tabla VI.- Porcentajes atómicos de elementos presentes en los espectros de EDX.....	29
Tabla VII.- Porcentajes atómicos por EDX de los elementos en xFe-TNT, determinado en el corte transversal.	33

NOMENCLATURA

NT	Nanotubo
Fe	Fierro
Fe(NO ₃) ₃	Nitrato de Fierro
TNT	Nanotubo de dióxido de Titanio
xFe-TNT	Nanotubo de dióxido de Titanio dopado de Fierro
0.0Fe-TNT	Nanotubo de dióxido de Titanio (Referencia)
0.2Fe-TNT	Nanotubo de dióxido de Titanio dopado con 0.2% en peso de Nitrato de Fierro
0.3Fe-TNT	Nanotubo de dióxido de Titanio dopado con 0.3% en peso de Nitrato de Fierro
0.4Fe-TNT	Nanotubo de dióxido de Titanio dopado con 0.4% en peso de Nitrato de Fierro
0.5Fe-TNT	Nanotubo de dióxido de Titanio dopado con 0.5% en peso de Nitrato de Fierro
0.6Fe-TNT	Nanotubo de dióxido de Titanio dopado con 0.6% en peso de Nitrato de Fierro
1.2Fe-TNT	Nanotubo de dióxido de Titanio dopado con 1.2% en peso de Nitrato de Fierro
2.4Fe-TNT	Nanotubo de dióxido de Titanio dopado con 2.4% en peso de Nitrato de Fierro
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
EDS	Espectroscopía dispersiva de energía de rayos X
DRX	Difracción de Rayos X
nm	Nanómetros
eV	Electronvoltio

CAPÍTULO 1. Introducción

El titanio (Ti) está presente alrededor de la corteza terrestre en un 0.6%, por lo que es el cuarto metal estructural más abundante después del aluminio, hierro y magnesio; a pesar de existir en abundancia este metal no se encuentra libre en la naturaleza, sino siempre como dióxido de titanio (TiO_2) que presenta tres formas cristalinas: rutilo, brookita y anatasa. La fase brookita y anatasa son metaestables, y se obtiene en condiciones de alta presión y solamente a baja temperatura respectivamente. Adicionalmente, la fase brookita presenta una banda gap que varía entre 3.2 y 3.5 eV (1), mientras la fase anatasa tiene una banda gap de 3.2 eV. Estas dos fases se convierten en rutilo bajo tratamiento térmico, la fase estable, con una banda gap de 3.0 eV. Convencional el TiO_2 presenta una banda gap de 3.2 eV, por tanto, se limita su uso en el rango UV ($\lambda < 380 \text{ nm}$) (2).

Las dos fases más importantes para la fotocatalisis son la anatasa y el rutilo, para la mejor actividad fotocatalítica la fase anatasa debe existir en mayor proporción que la fase del rutilo. Debido a su fotoactividad, el TiO_2 es un material ampliamente estudiado y actualmente empleado a escala industrial por su alta fotoactividad, estabilidad, y costo. Los primeros informes de fotoactividad del TiO_2 fueron a principios del siglo 20, creándose en los últimos diez años novedosas nanoestructuras, como los nanotubos, nanoalambres y estructuras nanoporosas. Todas estas han sido empleadas en la fotocatalisis, atrayendo fuertemente la atención científica y tecnológica, debido a su alta área superficial, intercambio iónico y capacidades fotocatalíticas (3).

Por la fotoactividad el TiO_2 se han desarrollado diversos procesos para la síntesis de sus nanoestructuras, entre los que destacan: la anodización sonoelectroquímica (4), el proceso hidrotérmico (5), la pirolisis por pulverización (6), el método sol-gel (7) y la erosión catódica (8); en donde se disminuye la band gap a través de un auto ordenamiento de nanotubos o se cambia la estructura del material a través de un dopaje.. En 2016 se realizó una anodización electroquímica en donde se obtuvieron nanotubos de TiO_2 (9).

De acuerdo a investigaciones previas se ha establecido que el mejor proceso para la síntesis de TNT es mediante la anodización electroquímica, en donde destaca el estudio de los parámetros de

síntesis para la obtención de los TNT con una alineación ordenada y una fase pura de TiO_2 a temperatura ambiente.

Recientemente se realizaron investigaciones en relación a los TNT dopados para mejorar su fotoactividad (10) (11). Entre los metales de transición eficaces para dopar al TiO_2 se encuentra el Fe, V, Mn, Co, Cr y Ni (11), de los cuales el Fe es el mejor candidato para mejorar las propiedades físicas, mecánicas y eléctricas de las nanoestructuras, con lo que se espera que los TNT puedan adquirir energía solar y sean eficientes en el rango UV así como también sea activos en el rango visible (12).

En base a los beneficios que representa la actividad de los TNT en el rango visible, esta investigación evalúa el dopaje de Fe en TNT con la finalidad de que en posteriores trabajos puedan ser utilizados en procesos fotocatalíticos. Así, este trabajo está dedicado a la síntesis de TNT dopados con una sal de Hierro ($x\text{Fe-TNT}$) obtenidos por anodización electroquímica y caracterizados del material nanoestructurado a través de un microscopio electrónico de barrido (MEB), espectroscopía de energía dispersiva (EDS), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia ultravioleta-visible por reflectancia difusa (UV-Vis-RD) y espectroscopía Raman.

1.1 Antecedentes

En 1938 se publicó un estudio sobre el blanqueo de colorantes por TiO_2 (13) y en 1956, se informó sobre la foto-oxidación de disolventes bajo condiciones ambientales después de la dispersión de polvos de TiO_2 en diversos alcoholes e hidrocarburos. En 1972 Fujishima y Honda presentaron los primeros estudios de fotocatalisis a partir del TiO_2 (14) y en 1977 Frank y Bard informaron de la fuerte capacidad de oxidación fotocatalítica del TiO_2 para la descomposición de suspensiones acuosas de cianuro (15). En el año de 1996 Hoyer mostró la primera síntesis nanotubos de TiO_2 (TNT) (16) por deposición electroquímica sobre óxido de aluminio poroso. Posteriormente, Kasuga en 1998 y Zwillling en 1999 obtuvieron TNT a través de un proceso hidrotérmico y por oxidación anódica electroquímica respectivamente (17) (18). Algunas conclusiones alcanzadas sobre TiO_2 se indican a continuación: En 1997, se demostró que el dopaje de Fe induce una transformación de anatasa a rutilo, sin sobrepasar el 1.3% en peso atómico. Las mediciones eléctricas confirmaron que el Fe es un aceptor impuro. La transición de tipo n con el de tipo p de conducción eléctrica se producía para una concentración de Fe alrededor de 0.13 %. La más alta conductividad de tipo p alcanzada a temperatura ambiente fue de 10^{-6} S m^{-1} . La dispersión de la permitividad con frecuencia indicó que la conducción eléctrica de las películas delgadas fuera no homogénea. Se deducía que la influencia del Fe depende de la estructura cristalina del óxido y que la introducción de este generaba más vacantes de oxígeno en anatasa que en rutilo. Una gran fracción de los aceptores creados por los átomos de Fe se compensaba por las vacantes de oxígeno creados por los mismos átomos de Fe. Así se concluyó que el TiO_2 dopado con Fe presentaba una conductividad de tipo p superior a las películas delgadas mixtas que fueron dopadas con Fe anatasa / rutilo TiO_2 (19). En el 2008, se publicó sobre la obtención de capas de nanotubos de TiO_2 auto-organizados sobre substratos de Ti dopados con Fe llevada a cabo por oxidación anódica, sobresaliendo los electrolitos fluorados, donde se observó una mayor actividad fotoelectroquímica para un dopaje óptimo de Fe sobre la matriz de TNT en un anodizado a 20 V y calcinado a 450 °C, donde la estructura del TNT promovía el aumento de la fotocorriente tanto en el rango UV- visible. Bajo iluminación, la estructura del TNT dopado con Fe presentó una alta fotoreactividad especialmente bajo la luz visible, debido a que el dopaje redujo la banda gap del TiO_2 por lo que promovió su absorción. Con lo anterior resulta atractivo el estudio de los TNT dopados con Fe como un método

altamente prometedor para la protección catódica para metales en condiciones normales de luz solar (20).

1.2 Objetivo general

Obtener un material nanoestructurado con foto-respuesta en el rango de luz visible, mediante la inserción de Fe en nanotubos de TiO_2 , a través de un proceso *in situ* de anodización electroquímica.

1.2.1 Objetivos particulares

1. Obtener nanotubos de dióxido de titanio (TNT) por anodización electroquímica en medio orgánico.
2. Obtener nanotubos de dióxido de titanio con inserción de fierro (Fe-TNT) por anodización electroquímica en medio orgánico.
3. Determinar las diferencias superficiales y morfológicas entre los TNT y los Fe-TNT a través del MEB.
4. Determinar los cambios de la estructura cristalina de los TNT y los Fe-TNT por medio de la DRX y espectroscopia RAMAN.
5. Evaluar la banda gap de los TNT y Fe-TNT por espectroscopia ultravioleta-visible por reflectancia difusa (UV-Vis-RD).

1.3 Justificación de la investigación

Los nanotubos de dióxido de titanio dopados con hierro (Fe-TNT) son una alternativa viable principalmente en el aprovechamiento de energía solar en dispositivos fotovoltaicos, degradación de contaminantes y generación de hidrógeno como forma de energía. Debido a estos usos, los Fe-TNT han sido ampliamente estudiados a nivel mundial; sin embargo, aún no se han establecido las condiciones óptimas para la obtención de Fe-TNT. Por lo cual esta investigación tiene el propósito de fortalecer el conocimiento de los TNT dopados con Fe para su empleo en la fotocatalisis.

1.4 Hipótesis

Los metales de transición como el Fe disminuyen la banda gap de los materiales nanoestructurados, por lo cual al introducir Fe en una matriz de nanotubos de dióxido de titanio generaría una foto-respuesta en el rango del espectro visible.

CAPÍTULO 2. Marco teórico

2.1 Propiedades del TiO_2

Los metales de transición son un grupo de elementos químicos situados en la parte central de la tabla periódica, concretamente en el bloque d, parcialmente lleno de electrones. Entre sus propiedades se incluye, su elevada dureza, puntos de ebullición y fusión, así su conductividad de electricidad y calor. A este grupo es al que pertenece el titanio o elemento Ti, que en su forma natural es sólido de aspecto plateado, con número atómico del titanio de 22, con un punto de fusión de 1941 K (1668.85 °C) y el punto de ebullición de 3560 K (3287.85 °C).

Debido a que el titanio es un metal de transición, sus aleaciones reaccionan con varios elementos intersticiales entre los que se encuentran el carbono, el oxígeno, el nitrógeno y el hidrógeno: Entre las fases más estables en la naturaleza está el dióxido de titanio (TiO_2) y la ilmenita (FeTiO_3). Al dióxido de titanio se le conocen tres estructuras cristalinas: Rutilo, Anatasa y brookita (Figura 1). De las cuales las primeras dos fases son utilizadas en la fotocatalisis.

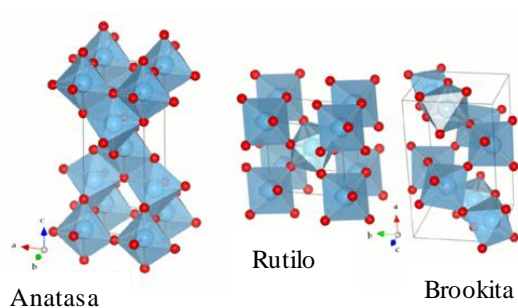


Figura 1.- Fases cristalinas del dióxido de titanio

2.2 Síntesis de nanotubos de TiO_2

Para la síntesis de los TNT se han utilizado diferentes métodos entre los que destacan anodización sonoelectroquímica (4), reacción hidrotérmica (5), pirólisis por pulverización (6), método sol-gel (7) y con erosión catódica (8). Particularmente, en esta investigación se utiliza el método de anodización electroquímica.

2.3 Anodización Electroquímica

Es una técnica utilizada para modificar la superficie de un material generando una capa de óxido sobre un sustrato. El proceso de anodización tiene lugar en una celda electroquímica en la cual el metal o el semiconductor a oxidar actúan como electrodo positivo o ánodo, mientras que como cátodo se emplea un metal noble o cualquier conductor inerte (hierro, cobre, oro, platino, titanio, plata, etc.). Ambos electrodos se conectan a una fuente de poder en donde se controla el voltaje. La superficie de nanotubos de TiO_2 (TNT) se forma por una reacción de oxidación electroquímica de un sustrato de titanio metálico en un conjunto de parámetros. Los electrolitos que se han reportado son: fluoruro de amonio (NH_4F), ácido perclórico (HClO_4), ácido fluorhídrico (HCl) y ácido acético ($\text{CH}_3\text{-COOH}$), siempre acompañados de agua para generar el óxido.

Para la obtención de los nanotubos o formación de óxido poroso se han de tener condiciones intermedias de fluoruro de amonio, el cual genera una competencia entre la formación de óxido y la solvatación de Ti^{4+} . El tiempo de anodizado y la velocidad de oxidación definen la longitud de los nanotubos, mientras que el diámetro es controlado linealmente por el voltaje aplicado.

Las morfología, composición y espesor de las capas anódicas pueden modificarse en función de los diferentes parámetros del proceso de anodización como son: la naturaleza del electrolito empleado (orgánico o ácido) y su composición, el pH, la temperatura del baño, el tiempo de tratamiento, de calcinación, el voltaje aplicado, etc (21-25). En la figura 2 se muestra de manera esquemática el efecto que tiene cada variable en el proceso de anodización.

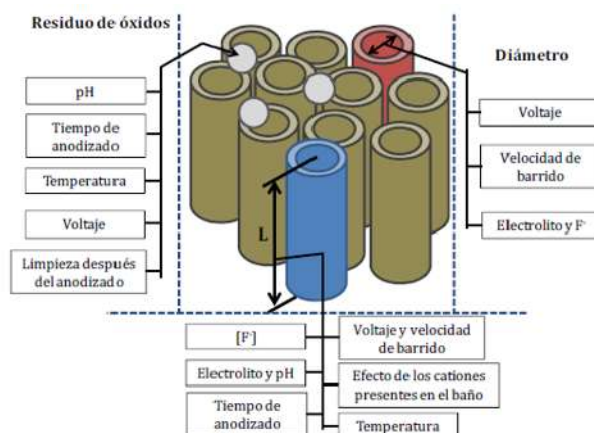


Figura 2.- Efecto de los parámetros que interfieren en el proceso de anodización electroquímica.

En el proceso de anodización electroquímica se presentan tres etapas en las cuales se van desarrollando las estructuras nanoporosas/nanotubulares de TiO_2 (26-31) en la Figura 3 se observa de manera esquemática la evolución de la densidad de corriente ingresada durante un proceso de anodizado a voltaje constante. En la fase I se revela una notable caída de corriente que se atribuye a la formación inicial de una capa de óxido de titanio sobre el sustrato.

En la fase II es característico un aumento de corriente, que se debe a la disminución de la resistencia de la capa anódica por la generación de defectos superficiales provocados por la disolución localizada del óxido lo que permite la formación de poros. Estos poros crecen fundamentalmente por efecto de la disolución asistida por el campo eléctrico y por la acidificación local debida a la oxidación e hidrólisis del titanio en el fondo del poro (disolución química), generando un gradiente de pH entre el fondo y la boca de los poros. A medida que los poros incrementan su tamaño, por efecto del campo eléctrico la disolución preferencial en la base de poro es más fuerte y ejerce el control sobre el crecimiento de la capa anódica, en comparación con su efecto sobre la pared del poro/tubo donde la disolución química tiene mayor influencia. En la fase III la corriente alcanza un valor constante, a partir de este momento se llega a un estado de equilibrio entre la formación del óxido en la interfase metal/óxido y la velocidad de disolución química en la interfase óxido/electrolito. En este punto, la diferencia entre las capas barrera y las capas nanoporosas/nanotubulares reside en que el crecimiento de las capas barrera ocurre tanto en la interfase metal/óxido como en la interfase óxido/electrolito, mientras en el caso de las capas nanotubulares el crecimiento sucede exclusivamente en la interfase metal/óxido (21; 22). La morfología de las capas nanoestructuradas depende en gran medida del proceso de disolución química que, en medios acuosos con fluoruros, es muy elevado y en algunas ocasiones, es el proceso principal que gobierna la etapa III - crecimiento de los poros/tubos (21; 23).

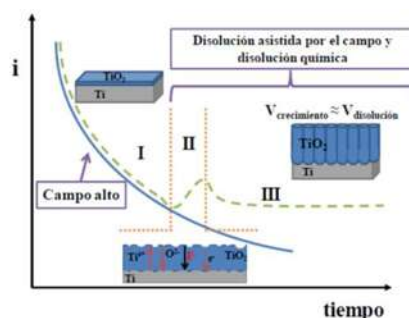


Figura 3. Esquema de la caída de corriente a voltaje constante.

2.2 Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (MEB) usa un haz de electrones para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto, lo que permite observar y caracterizar la superficie de sólidos inorgánicos y orgánicos, a una gran profundidad de campo. El MEB contiene detectores de electrones secundarios (para obtener imágenes de alta resolución), retrodispersados (para obtener la composición y topografía de la superficie) y el de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) que colectar los rayos x generados por la muestra y analizar de manera semicuantitativa la de distribución de elementos superficiales. Por MEB se pueden realizar estudios morfológicos de zonas microscópicas con una alta resolución (~ 1 nm) y profundidad de campo generando una apariencia tridimensional a las imágenes.

El análisis por MEB de una muestra sólida y conductora es sencilla; de lo contrario, la muestra es recubierta con una capa conductora de carbón o de algún metal o también ser analizadas en bajo vacío. El MEB brinda estudios de morfología y análisis elemental por energía dispersiva (EDS), identificándose los espesores y contaminantes.

- Análisis morfológico superficial mediante imagen de electrones secundarios (SE) y análisis de composición y topografía mediante imagen de electrones retrodispersados (BSE).
- Análisis morfológico y químico de: a) materiales conductores en modo alto vacío, b) materiales no conductores en modo bajo vacío y c) modo de transmisión (STEM).
- Media y alta resolución hasta 500,000 X de magnificación y 1 nm de resolución.
- Análisis elemental por EDS (en elementos desde 1wt%, desde el carbono hasta einstenio).
- Determina de tamaño de partícula, así como espesores de recubrimientos (en muestras con corte transversal, ser pulidas y químicamente atacadas). Análisis de falla de materiales.
- Determinación elemental de contaminantes en materiales sólidos (cerámicos, metálicos, polímeros, dispositivos electrónicos, recubrimientos, etc.).
- Mapas de rayos x para conocer la distribución de elementos en una imagen de electrones secundarios o retrodispersados.
- Determinación de textura en materiales cristalinos (se requiere conocer la cristalografía del material a analizar y una preparación especial). Estudio de la interfase y deterioro de los materiales. Comparación morfológica y de composición química (24).

2.3 Difracción de rayos x

La difracción de rayos X (DRX) permite caracterizar cristales comúnmente, a través de una radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz, pero de longitud de onda mucho más corta. Estos se producen cuando los electrones con suficiente energía cinética son rápidamente frenados, obteniéndose una radiación en tubo de rayos x. Los rayos x emitidos son una mezcla de diferentes longitudes de onda, donde la variación de intensidad λ , depende del voltaje del tubo. La unidad de medida en la región de los rayos x es el angstrom (\AA , igual a 10^{-10} m). Los rayos x para difracción tienen longitudes de onda de 0.5-2.5 \AA (la luz visible es de 6000 \AA). Esta característica es importante en los rayos x, lo cuales poseen una longitud de onda de 1.5 \AA , que es semejante al espaciado interplanar de los sólidos.

Al ser los fotones partículas de masa en reposo nula y libres de carga interactúa con la materia de una forma “suave” sin destruirla, produciendo la difracción de rayos x (DRX). Otra ventaja es que las muestras no requieren ningún proceso específico de preparación de para ser analizadas. En la Figura 4 se presenta un esquema del modelo de Bragg cuando se trata de secuencias de planos del mismo espaciado, pero formados a su vez por átomos de distinto tipo, separados por Δd . Esta separación geométrica origina diferencias de fase dentro de un mismo haz difractado que provocan interferencias y que dan lugar a variaciones de intensidad (según la dirección), lo que permite obtener información de la estructura de los átomos que forman el cristal. (25)

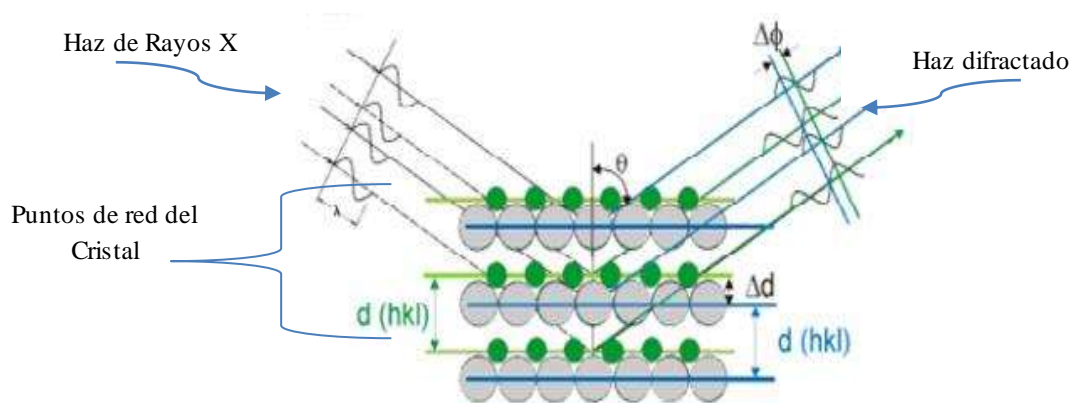


Figura 4.- Esquema del modelo de Bragg.

2.4 Espectroscopia UV/vis-RD

La espectroscopía o espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-vis) es la espectroscopia de absorción o espectroscopia de reflectancia en la región espectral del UV-vis, lo que significa que usa luz en la región visible y las adyacentes (cercano UV y cercano IR). La absorción o reflectancia en el visible, afecta directamente el color percibido de las especies químicas involucradas. En esta región del espectro electromagnético las moléculas llevan a cabo transiciones electrónicas.

La espectroscopia UV-vis se usa en química analítica para la determinación cuantitativa de iones de metales de transición, compuestos orgánicos altamente conjugados y macromoléculas biológicas. Los análisis espectroscópicos normalmente se llevan a cabo en solución, pero también pueden estudiarse sólidos usando la esfera de integración. Esta técnica se usa comúnmente para aplicaciones de recubrimientos reflejantes y anti-reflejantes; corrección de color de recubrimientos, y para caracterizar filtros UV, Vis y NIR. La aplicación va desde la caracterización superficial de sólidos hasta el análisis fotométrico de muestras turbias, coloidales, transparentes y traslúcidas. Los usos son desde análisis de la calidad hasta mediciones de desarrollo de producto de textiles, colorantes, papel y vidrio (26).

Para el análisis de películas o láminas delgadas los principales efectos de la interacción de la luz con el material, se pueden resumir en los siguientes fenómenos: emisión, reflexión y refracción, interferencia, difracción, absorción y esparcimiento. Estos fenómenos pueden proporcionar información sobre varios aspectos del material. En este sentido, el conocimiento de los procesos de dispersión y absorción de la luz en el material pueden ser cuantificados por medio del índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k) (27).

2.4.1 Reflectancia Difusa

La superficie de los materiales tiene una gran importancia en el comportamiento óptico. Cuando un rayo de luz pasa entre dos medios con diferente índice de refracción, una parte de la luz se devuelve al primer medio (rayo reflejado), y el resto del haz pasa al segundo medio con un cambio en su dirección de propagación (rayo transmitido o refractado).

Un espectrofotómetro de reflectancia mide la proporción de luz reflejada por una superficie como función de las longitudes de onda para producir un espectro de reflectancia.

A partir de las medidas de reflectancia es posible determinar el gap de un material utilizando diferentes modelos, entre los cuales se encuentra el de Tauc y Kubelka-Munk (KM). El modelo de Kubelka-Munk considera un sistema Beer-Lambert (en el cual la absorbancia está directamente relacionada con la longitud de la trayectoria del haz incidente al atravesar la muestra y con las propiedades intrínsecas del material) (28) con el cambio de que el sistema absorbe luz y se considera únicamente el flujo de luz perpendicular a la superficie, por lo tanto hay reflexión de la radiación. Esta consideración es válida en el caso particular de la iluminación difusa en materiales opacos, partiendo del supuesto que el material es de espesor finito, constante y homogéneo (29).

2.5 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman estudia los modos vibracionales, rotacionales y otros de baja frecuencia en un sistema. Se basa en la dispersión inelástica, o dispersión Raman, de la luz monocromática, que procede de un láser en el rango visible, infrarrojo cercano, o ultravioleta cercano. Esta luz láser interactúa con fotones u otras excitaciones en el sistema, por lo que la energía de los fotones láser se desplaza hacia arriba o hacia abajo. Normalmente, a la muestra se le incide con un rayo láser, que se recoge en una lente y se envía a través de un monocromador.

Las longitudes de onda cercanas a la línea láser, debidas a la dispersión elástica de Rayleigh, son filtradas, mientras que el resto de la luz recogida se dispersa en un detector.

Existe espectrometría Raman, como la de superficie potenciada, la polarizada, la estimulada, la de transmisión, la compensada espacialmente y la híper-Raman. Las aplicaciones del Raman son:

- Se utiliza comúnmente en química, ya que la información vibracional es muy específica para los enlaces químicos de las moléculas.
- En física del estado sólido, la espectrometría Raman espontánea se utiliza en sólidos, para medir la temperatura, y encontrar la orientación cristalográfica de una muestra.
- También puede utilizarse para conocer la orientación del cristal, siempre que la estructura cristalina sea conocida. Las fibras activas Raman, como la aramida y el carbono, tienen modos vibracionales que muestran un cambio en la frecuencia Raman con estrés aplicado. Las fibras de polipropileno también exhiben cambios similares (30).

CAPÍTULO 3. Metodología

3.1 Reactivos y Materiales

Lámina de Titanio con espesor de 0.127 mm, pureza $\geq 99.7\%$ Sigma-Aldrich, número atómico del titanio es 22, peso molecular: 47.87 gr/mol, punto de fusión: 1660°C , densidad: 4.5 gr/mol a 25°C .

Alcohol Iso propílico- El 2-propanol, RA, ACS ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) es inflamable, volátil, incoloro y miscible en agua, peso molecular: 60.10, punto de fusión: -89°C , de ebullición: 83°C , densidad: 0.79 gr/cm^3

Alcohol Etilico Absoluto. El etanol anhidro- ACS ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) es un líquido claro, incoloro volátil e inflamable, con punto de fusión, de ebullición y peso molecular de -114°C , 78°C y 46.07 gr/mol, respectivamente.

Acetona. Grado A.C.S. (CH_3COCH_3). Disolvente incoloro, peso molecular: 58.08 gr/mol

Agua desionizada. Alta pureza, PH neutro.

Etilenglicol. Mono-etilenglicol. 1,2-etanodionol ($\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$) es un líquido incoloro, ligeramente espeso, a temperatura ambiente, poco volátil, forma parte del grupo de los glicoles P.M. 62.07 y es inocuo

Fluoruro de amonio. (NH_4F)-ACS reactivo $\geq 98.0\%$. Prismas incoloros, de sabor salino aguda, y es extremadamente soluble en agua, peso molecular: 37.04 gr/mol.

Nitrato de Hierro nonahidratado- ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)- ACS reactivo $\geq 98.0\%$. Cristales desde incoloros a violeta pálido, densidad: 1.68 gr/cm^3 , peso molecular: 241.86 gr/mol.

Limpiador ultrasónico BRANSON- MOD.1510R-MTH. Voltaje: 117v, frecuencia: 50/60 Hz.

3.2 Equipos y Técnicas de caracterización

Para analizar los TNT obtenidos, se emplearon técnicas de caracterización como la Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia UV-Vis-Reflectancia Difusa y Espectroscopia Raman.

3.2.1 BK PRECISION 9184 DC- Rango bajo: 0 a 100V, 0 a 2A, Rango alto: 0 a 200V, 0 a 1^a, 200w máx., única salida.

3.2.2 Microscopio Electrónico De Barrido JEOL JSM 7600F- Alta resolución (1nm), equipado con haz atenuante (gente beam), espectroscopía EDS Bruker.

La caracterización de los TNT se realizó con un equipo MEB JEOL modelo JSM 7600F a 10 kv, provisto de un detector de electrones secundarios (Figura 5).



Figura 5.- Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM 7600F.

3.2.3 Difracción de Rayos X MODELO D8 ADVANCE DAVINCI- Equipado con un detector LYNX EYE XE y cámara de alta Temperatura, aplicando las técnicas de haz rasante-GID, microdifracción, esfuerzos residuales y textura, y SAXS.

Las fases cristalinas se identificaron mediante un sistema de difracción de rayos x modelo D8 ADVANCE DAVINCI usando la longitud de onda $\text{CuK}\alpha$ de $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$, una velocidad de barrido de $0.2^\circ/0.6 \text{ seg}$ de 20 a 80° en un ángulo 2θ con una potencia de $40.0 \text{ kv}/40 \text{ mA}$. Posteriormente se hizo uso de la base de datos de Powder Diffraction File (PDF) (Figura 6).



Figura 6.- Difractómetro de Rayos X utilizado para la caracterización estructural.

3.2.4 Espectroscopía UV-Vis- Reflectancia Difusa. UV-VIS-NIR- Varian CARY-5000- Rango de 200 a 700 nm , modo X- nanómetros, modo Y-abs, Doble haz, cambio de fuente en 350 nm .

Se determinó la banda gap a partir de un espectrofotómetro UV-Vis-NIR de la marca VARIAN modelo CARY-5000, identificado con serie EL03026658, operado en un rango de 200 a 700 nm con una velocidad de barrido de 600 nm/min e intervalo de datos de 1 nm (Figura 7).



Figura 7.- Espectrómetro UV-Vis con esfera integradora.

1.- La band gap de las muestras se estimó utilizando la expresión relacional propuesta por Tauc, Davis y Mott: (6)

$$(hv\alpha)^{1/n} = A (hv - E_g) \quad (1)$$

Dónde:

h: la constante de Planck

v: frecuencia de vibración

α : coeficiente de absorción

E_g: banda gap

A: constante proporcional

El valor del exponente n denota la naturaleza de la transición de muestra.

Para la transición permitida directa n = 1/2

Para la transición prohibida directa n = 3/2

Para la transición permitida indirecta n = 2

Para la transición prohibida indirecta n = 3

Como la muestra presenta una transición permitida directa se usa el exponente n = 1/2.

2.- El espectro de reflectancia difusa adquirido se convierte en la función Kubelka-Munk. Por lo que el eje vertical se convierte en la cantidad F (R_∞), que es proporcional al coeficiente de absorción. El α en la ecuación de Tauc es sustituido con F (R_∞). Así, en el experimento real la expresión relacional se convierte en:

$$(hvF (R_\infty))^2 = A (hv - E_g) \quad (2)$$

3.- Usando la función Kubelka-Munk, se graficó $(hvF (R_\infty))^2$ contra el hv. La curva representa el valor de $(hv - (hvF (R_\infty))^2)$, por lo tanto, indica en el eje horizontal hv y en el eje vertical $(hvF (R_\infty))^2$. Aquí, la unidad para hv es eV (electrón voltios), y su relación con la longitud de onda λ (nm) se convierte en $hv = 1239.7 / \lambda$.

4.- Se traza una línea tangente al punto de inflexión en la curva del paso 3, y el valor hv en el punto de intersección de la línea tangente en el eje horizontal es el valor de la E_g de la banda gap.

Nota: El punto de inflexión se encuentra tomando la primera derivada de la curva. Es el punto en que el valor del primer coeficiente derivado comienza a disminuir después de aumentar el punto de inflexión.

3.2.5 Espectroscopia Raman. Espectrómetro Raman Thermo Scientific DXR 532NM FILTER- Equipado con un objetivo MPlan 10x/0.25 BD, límite inferior: 50 cm^{-1} , límite superior: 3500 cm^{-1} .

Se empleó el espectrómetro Raman de la marca Thermo Scientific modelo DXR 532nm Filter, con un objetivo de 10x, una abertura de 50 μm slit y un láser de estado sólido con línea de excitación de 532 nm a una potencia de 10 mW; el complemento de los parámetros que se utilizaron para la caracterización se encuentra presentes en la Tabla I (Figura 8).

Tabla I- Parámetros para la Espectroscopía Raman

Parámetro	Valor
Longitud de onda del láser	532 nm
Láser	Encendido
Potencia del Láser	10.0
Abertura	50 μm slit
Rejilla	900 líneas/nm
Resolución estimada	5.5-8.3 cm^{-1}
Tamaño de punto estimado	2.1 μm
Rango permitido	3584 a 40 cm^{-1}
Límite del rango mínimo	50
Límite del rango máximo	3500
Accesorio	Microscopio
Objetivo	MPlan 10x/ 0.25 BD

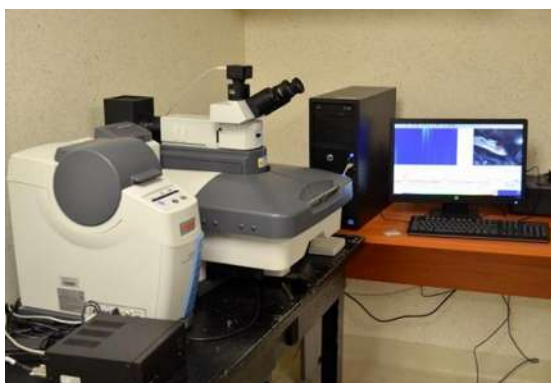


Figura 8.- Equipo de Espectroscopía Raman modelo DXR 532nm Filter

3.3 Síntesis de los nanotubos (NT) de TiO_2

Para obtener de TNT por anodización electroquímica se siguieron siete etapas:

Etapa 1.- Pretratamiento de las láminas de Ti puro

1.1.- Corte de placas de titanio

Para la anodización se requiere de un ánodo y un cátodo. La Figura 9 muestra las medidas de las placas de titanio usadas como cátodo y ánodo. La Figura 10 exhibe estas placas totalmente pulidas.

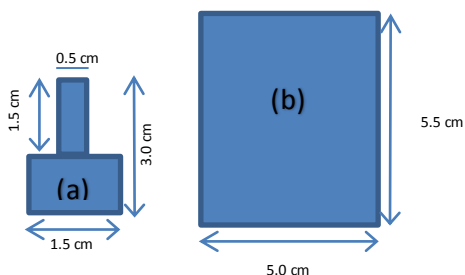


Figura 9. Esquema del (a) ánodo y (b) cátodo.

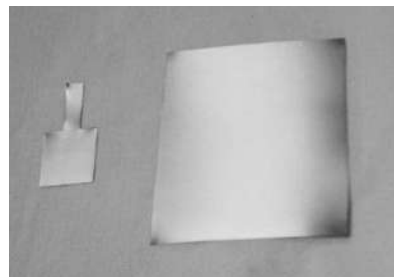


Figura 10. Láminas pulidas del ánodo y cátodo de Ti.

1.2.- Pulido

Las placas de Ti recortadas se pulieron. El pulido se realizó con papel abrasivo de #400, #600, #1000, #1200 y #2000, puliendo siempre en el mismo sentido para no generar ralladuras.

1.3.-Limpieza

Las láminas pulidas se limpiaron en un baño ultrasónico con inmersiones de 15 min con tres solventes (Figura 11). Primero se empleó isopropanol, utilizado para retirar los residuos del pulido; enseguida se usó el etanol para el desengrasado y por último la acetona para eliminar las manchas. Finalmente, las láminas se secaron en un desecador protegiéndolas del polvo (Figura 12).



Figura 11.- Baño ultrasónico.



Figura 12.- Desecador conteniendo las muestras.

Etapa 2.- Síntesis orgánica de los nanotubos de TiO₂

2.1.-Preparación del electrolito orgánico

La anodización se realizó con los reactivos y relación indicada en la Tabla II, donde el electrolito orgánico genera una mejor eficiencia en la formación de los TNT.

Tabla II.- Relación de compuestos del electrolito orgánico.

Reactivo	Volumen
Fluoruro de Amonio (NH ₄ F, 98%)	1.256 ml.
Etilenglicol (C ₂ H ₆ O ₂ , 99.8%)	225.000 ml.
Agua desionizada	25.000 ml.

Para la anodización se empleó una fuente de poder BK PRECISION 9184 DC, con el arreglo que se muestra en la Figura 13. En el reactor de vidrio con el electrolito orgánico y un agitador magnético se introdujeron dos placas de Ti separadas a 2.5 cm. Este reactor se introdujo en un baño de calentamiento fijado a 25 ± 0.99 °C con burbujeo de aire para homogenizar la temperatura.

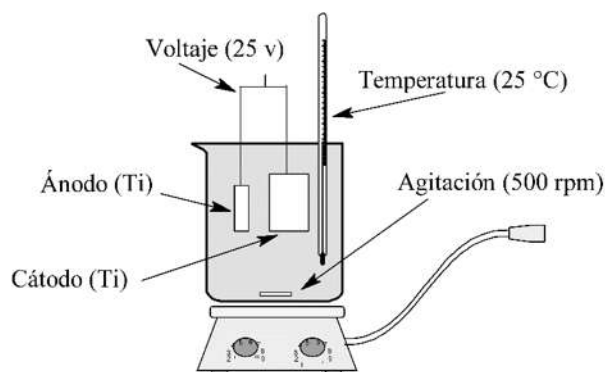


Figura 13.-Celda electroquímica empleada en la anodización orgánica.

De acuerdo a investigaciones previas realizadas por Asma M. y Hailei Li, et al. (31; 32) en la Tabla III se indican los valores empleados en la síntesis de TNT.

Tabla III.- Parámetros de operación.

Condiciones de operación	Valor
Área expuesta electrodo	2.25 cm ²
Área expuesta contra-electrodo	25.00 cm ²
La distancia entre los electrodos	2.50 cm
Velocidad de agitación	500 rpm
Temperatura	25 ± 0.99 °C
Voltaje	25 V
Tiempo	45 minutos

La celda electroquímica se conecta a una fuente poder y esta última a una computadora para controlar y registrar graficar los resultados de voltaje, amperaje y tiempo (Figura 14).

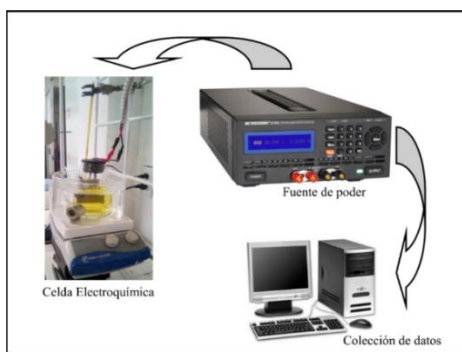


Figura 14.- Esquema del arreglo para la anodización electroquímica.

Etapa 3. Post-tratamiento de las láminas de Ti anodizado- Secados orgánico

Después de la anodización electroquímica se secaron las láminas de Ti por 1 hora en un desecador; las caracterizaciones se realizaron sobre la cara que se encuentra de frente al cátodo, por lo anterior al extraer las láminas de la celda se le identificó y se evitó que los TN se deformaran.

Etapa 4. Post-tratamiento de las láminas de Ti anodizadas.

Se efectuó un templado en una mufla, aumentando 5°C/min desde 25°C hasta 500°C. A esta temperatura se mantiene la muestra por cinco horas, después se retrocede la temperatura a igual velocidad hasta llegar a los 25°C para poder retirar la muestra.

Etapa 5. Empaquetado de las muestras.

5.1 Las placas anodizadas se colocaron en un porta-muestra para no contaminarlas o dañar los nanotubos y por último se etiquetaron.

5.2.- Recuperar la hoja de datos que proporciona el software para realizar las gráficas de voltaje-tiempo-amperaje para cada anodización.

3.4 Síntesis de nanotubos (NT) de TiO₂ dopados con Fe(NO₃)₃

Para la obtención de los nanotubos de titanio dopados con Fe se empleó un procedimiento similar al de los TNT puros, debido a que el electrolito debía contener adicionalmente los iones Fe, para

lo cual se emplearon las concentraciones de 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 1.2 y 2.4 wt% de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en base a las proporciones que se muestran en la Tabla IV.

Tabla IV.- Concentración de la sal de Fe en el electrolito orgánico.

Identificación de Nanotubos	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (g)
0.0Fe-TNT	0.000
0.2Fe-TNT	0.484
0.3Fe-TNT	0.726
0.4Fe-TNT	0.967
0.5Fe-TNT	1.209
0.6Fe-TNT	1.451
1.2Fe-TNT	2.902
2.4Fe-TNT	5.805

La limpieza de las placas con TNT dopados se realizó de igual manera a de los TNT no dopados. Dentro de la celda electroquímica se emplearon los parámetros que se muestran en la Tabla V.

Tabla V. Parámetros de operación para Fe-TNT

Área expuesta electrodo	2.25 cm ²
Área expuesta contra-electrodo	25 cm ²
La distancia entre los electrodos	2.5 cm
Agitado	500 rpm
Temperatura	25 ± 0.99°C
Voltaje	25 V
Tiempo	45 minutos
Programa en Fuente Poder	1 V/s

La anodización electroquímica se realizó durante 45 minutos, con el mismo arreglo entre la celda, la fuente de poder y la computadora (Figura 15), para finalizar con la síntesis de nanotubos.



Figura 15.- Arreglo para el sistema de anodización electroquímica.

El templado en la mufla inicio en 25°C con una velocidad de 5°C /min hasta llegar a 500°C, ahí se mantuvo cinco horas. Enseguida se desciende a la misma manera hasta llegar a los 25°C para poder retirar la muestra. Por último, se colocan las muestras en un recipiente previamente etiquetado.

CAPÍTULO 4. Resultados

4.1 Análisis de Corriente-Tiempo de caracterización

Se preparó el electrolito orgánico para cada una de las concentraciones establecidas en la Tabla II (Figura 16), posteriormente se realizó una anodización con el procedimiento mencionado en el apartado 3.2.1.

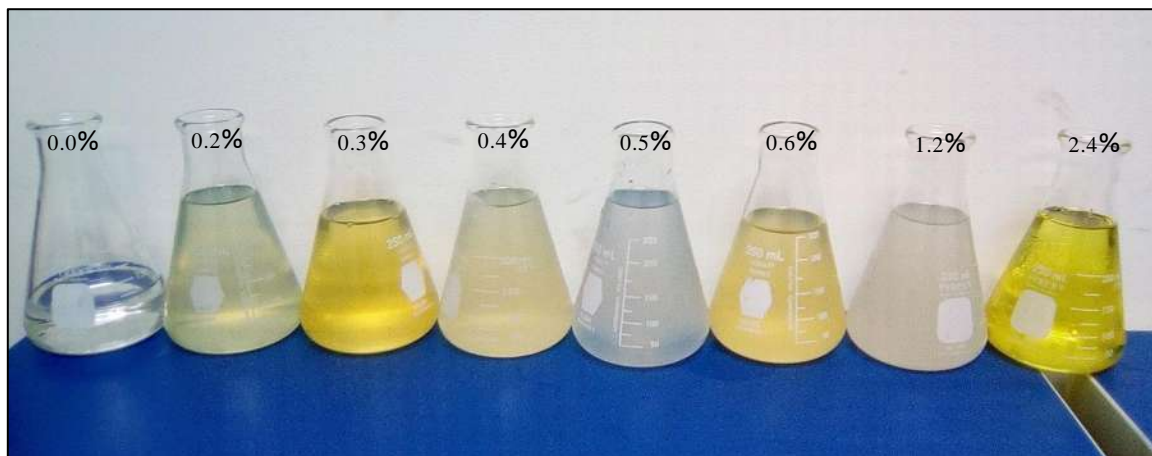


Figura 16.- Electrolytes utilizados en las anodizaciones.

Cuando se realiza una anodización se emplea un software de control- versión 1.0-BK PRECISION el cual captura los datos de voltaje y amperaje por segundo, y a partir de estos datos se elaboran las gráficas voltaje vs tiempo vs amperaje, en donde puede observarse el comportamiento de inicio a fin del sistema.

La Figura 17 expone las curvas del descenso de corriente contra el tiempo, la cual muestra la transformación del Ti en nanotubos mediante un monitoreo del potencióstato; al transcurrir 60 seg. la línea color azul muestra la estabilidad del voltaje constante a 25V durante los 45 minutos de la anodización electroquímica. La línea morada presenta un decremento en la intensidad de corriente de 0.0165 hasta 0.0075 A. aproximadamente. Según la literatura este comportamiento permite la formación final de TNT.

Al realizar la anodización electroquímica con el electrolito orgánico para 0.2Fe-TNT se observa un descenso del amperaje que va desde los 0.04 hasta 0.026 A aprox. (Figura 17, línea roja) lo cual indica que existe una formación de Fe-TNT. Para los 0.3Fe-TNT se observa un descenso del amperaje que va desde los 0.05 hasta 0.033 A aprox. (Figura 17, línea naranja) lo cual indica que

existe una formación de Fe-TNT. En la anodización correspondiente al 0.4Fe-TNT se observa que se forman con un descenso de corriente de 0.04 a 0.026 A. aproximadamente como se observa en la Figura 17, línea amarilla.

Para la formación de 0.5Fe-TNT existe un decremento de corriente desde los 0.03 a 0.024 A (Figura 17, línea verde-azul). Al realizar la anodización electroquímica para los 1.2Fe-TNT, se observa un descenso de corriente de 0.013 a 0.000 A aproximadamente (Figura 17, línea rosa), en esta gráfica se puede ver que aproximadamente a partir de los 20 minutos la caída ya no es visible y tiende a la linealidad.

Por último, en la síntesis de 2.4Fe-TNT se presenta un descenso de amperaje de 0.030 a 0.000 A aprox. (Figura 17, línea gris). Al terminar de realizar las anodizaciones se compararon las caídas de corriente, con lo cual se distingue que el menor amperaje de cada una de las muestras disminuye a medida que aumenta la concentración de Fe. Por otra parte la línea morada corresponde a los 0.0Fe-TNT que de acuerdo a la literatura revisada es la ideal para la formación de nanotubos (33).

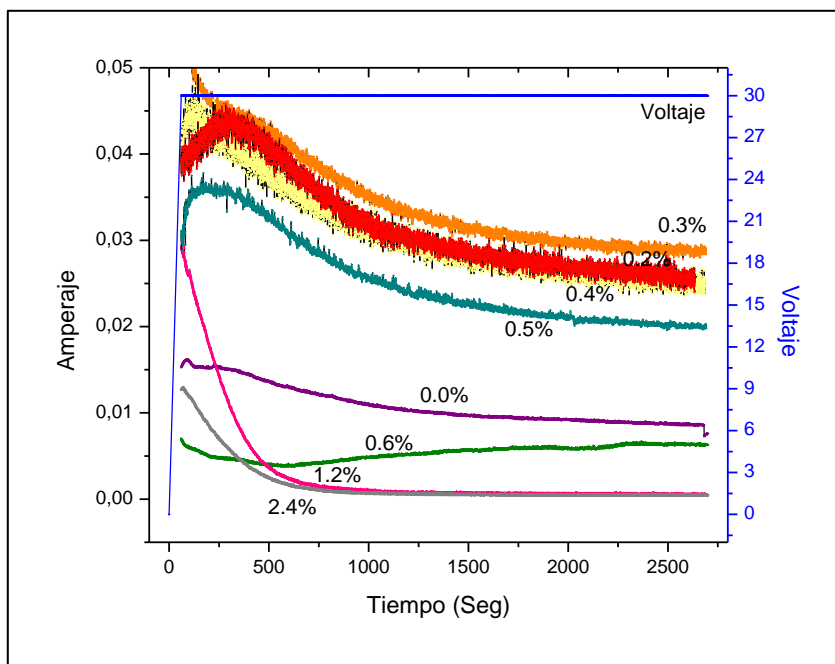


Figura 17.-Gráfica de los descensos de corrientes a voltaje constante.

En la Figura 18 se muestra el comportamiento de la corriente de forma particular (escalas “Y” de amperaje independientes) para cada de las tres muestras indicadas. Al analizar los 0.0Fe-TNT y

los 0.5Fe-TNT se puede apreciar que los comportamientos de descenso de corriente no son similares al comportamiento de los 0.6Fe-TNT. La curva de 0.5Fe-TNT es similar a los 0.0Fe-TNT, sin embargo aproximadamente a los 8 minutos de la anodización se refleja un mayor descenso de amperaje por parte de los 0.5Fe-TNT lo que infiere que la formación de poros se prolonga y por lo tanto aumenta el tamaño de los diámetros. Por otra parte, al analizar la curva de 0.6Fe-TNT se puede observar que existe una bajada de corriente por la formación del TiO_2 , pero después de la pasivación o máxima oxidación, existe un aumento en su corriente, lo cual sugiere que los nanotubos se desarrollaron más allá de este punto de pasivación.

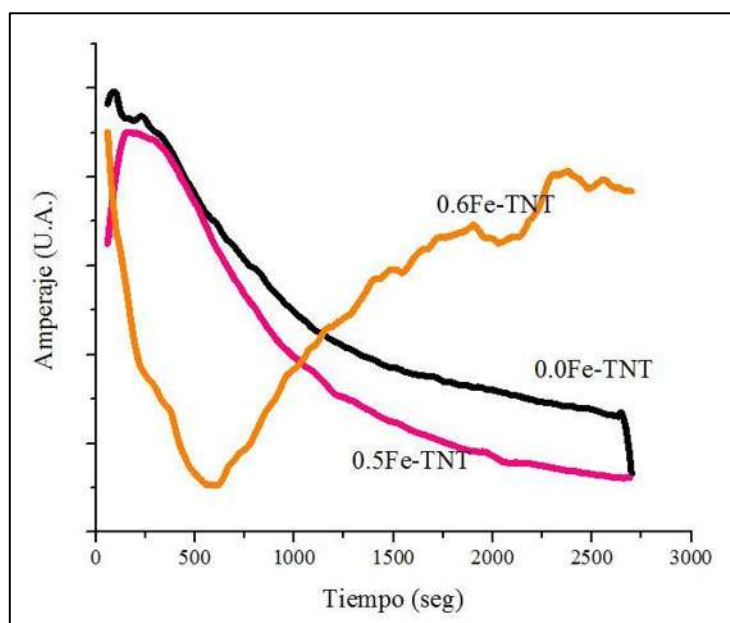


Figura 18.- Comparación de curvas que sugieren el crecimiento de nanotubos

4.2 Microscopía Electrónica de Barrido de los xFe-TNT

La Figura 19.a corresponde a los TNT sin Fe (0.0Fe-TNT) con el fin de tener TNT de referencia para el análisis de la morfología de las nanoestructuras que contienen Fe. En estos TNT sin Fe, la morfología se encuentra bien definida, distinguiéndose los diámetros internos, externos y espesores de los NT, con valores promedio de 74.90, 94.88 y 19.98 nm respectivamente.

Al realizar el dopaje de los nanotubos, se observó una variación en la morfología de los TNT como resultado de incorporación de Fe. La Figura 19.b exhibe las estructuras resultantes de la

anodización para los 0.2Fe-TNT, en donde se observa un crecimiento irregular de los NT, formando agrupaciones de nanotubos delgados con un diámetros internos, externos y espesores de los NT, con valores promedio de 79.88, 97.88 y 18.00 nm respectivamente.

Para la anodización de 0.3Fe-TNT (Figura 19.c) se distingue la formación de nanotubos en donde el promedio del diámetro interno, externo y espesor son 97.55, 115.08 y 17.53 nm, respectivamente. Cuando se aumenta la concentración de Fe, los 0.4Fe-TNT (Figura 19.d) se presentan nanotubos de 90.45 nm de diámetro interno, 111.7 nm de diámetro externo y 21.25 nm de espesor. A esta concentración los TNT se encuentran separados unos de otros. Hasta este incremento en la concentración Fe (desde 0.2Fe-TNT, 0.3Fe-TNT hasta 0.4Fe-TNT) se ha originado un incremento en la separación de los TNT, sin generar mayores cambios en las dimensiones de los NT.

La Figura 18.e muestra los 0.5Fe-TNT, al analizarlos se observa un crecimiento y morfología definida, similar a los 0.0Fe-TNT, los nanotubos presentan diámetros internos, externos y espesores de 109.78, 127.33 y 17.55 nm, respectivamente. A esta concentración los TNT presentan máximos valores de diámetros internos y externos, para un espesor de pared casi constante.

Al analizar los 0.6Fe-TNT (Figura 19.f) se presenta un crecimiento de la estructura nanoporosa en un comportamiento lineal. Sin embargo, se carece de estructuras delimitadas debido a un aumento en la concentración de Fe en el electrolito; los diámetros internos fueron de 56.60 nm, no obstante, los espesores no se distinguieron debido a que el espacio delimitante de los NT estaba cubierto. Las estructuras resultantes de la anodización de 1.2Fe-TNT y 2.4Fe-TNT se muestran en la Figura 19.g y Figura 19.h, respectivamente, en estas micrografías se pueden observar escasos poros cubiertos por una superficie lisa.

A partir de los resultados obtenidos por MEB se puede establecer que a medida que aumenta la concentración de Fe en el electrolito, existe una tendencia a la disminución en los espesores de los NT. Esto se puede explicar por el incremento que existe en la conductividad por el incremento de las sales de Fe, este más alto movimiento de electrones genera que exista un mayor desgaste de las paredes formadas.

La variación de Fe en el electrolito también influye en la agrupación que los TNT. A bajas concentraciones de Fe, los NT tienden a agruparse, lo cual se pierde cuando la concentración de Fe se incrementa.

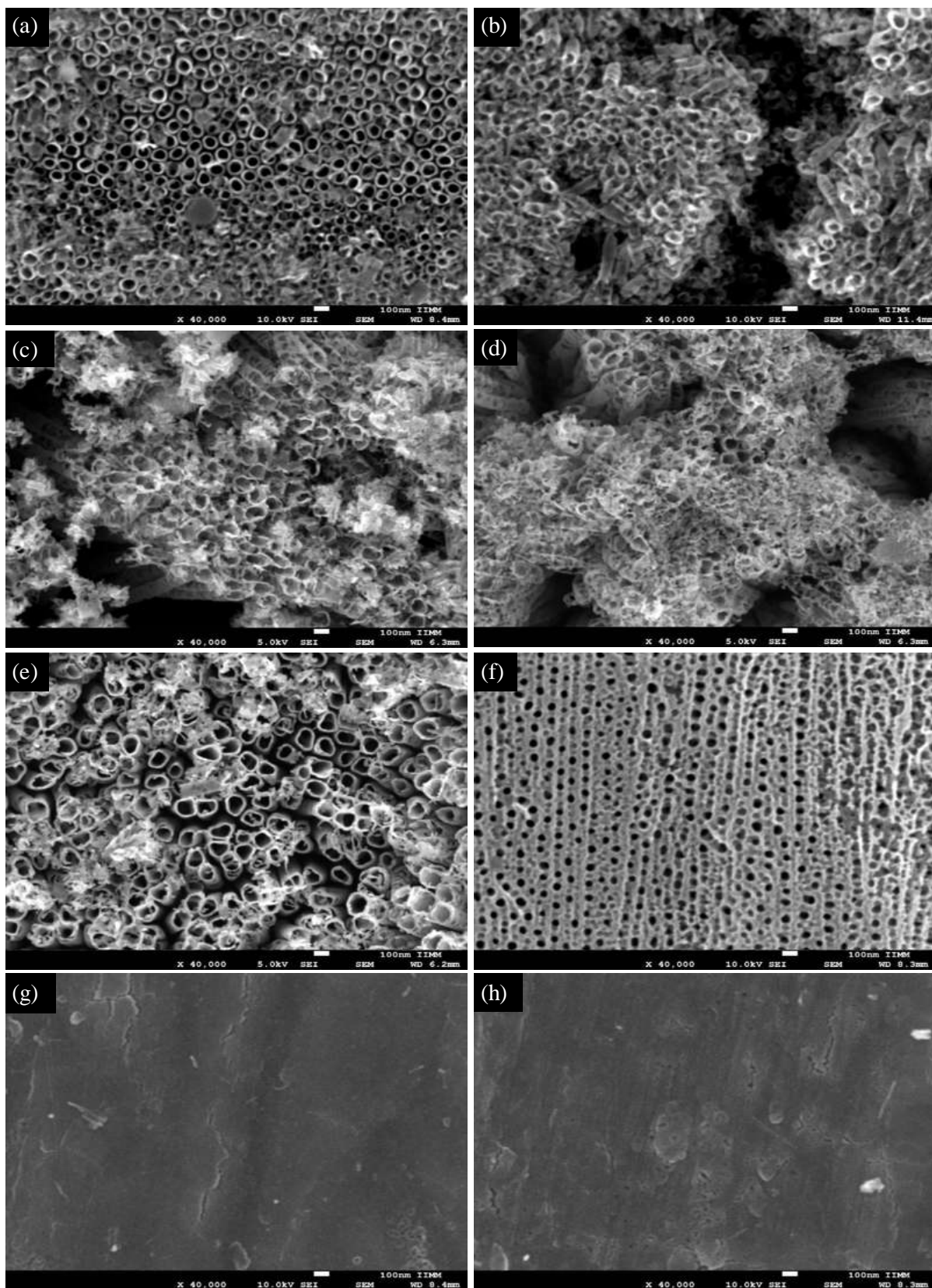


Figura 19.- Microscopía electrónica de barrido: (a) 0.0Fe-TNT, (b) 0.2Fe-TNT, (c) 0.3Fe-TNT, (d) 0.4Fe-TNT, (e) 0.5Fe-TNT, (f) 0.6Fe-TNT, (g) 1.2Fe-TNT, (h) 2.4Fe-TNT.

4.2.1 Espectroscopia dispersiva de energía de rayos X de xFe-TNT

El espectro de EDX que se muestra de 0.0Fe-TNT en la Figura 20 confirma la presencia de Ti y O, también existe un bajo contenido de C que fueron atribuidos al medio ambiente y a la cinta que es utilizada para sostener las muestras en el portaobjetos del microscopio que se encuentra fabricada principalmente de carbono; la señal que presenta el espectro en la energía aproximadamente en 5 corresponde al Ti, de acuerdo la literatura (34).

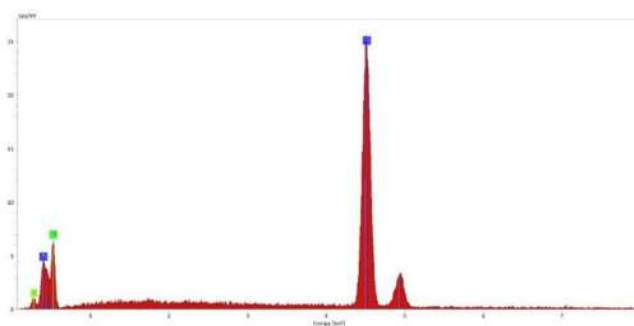


Figura 20.- Espectro EDX de 0.0Fe-TNT

En las Figuras 21, 22, 23 y 24 se muestran los espectros obtenidos por espectroscopía de energía de dispersión por rayos x para las concentraciones 0.2Fe-TNT, 0.3Fe-TNT, 0.4Fe-TNT y 0.5 Fe-TNT, respectivamente; donde no se aprecia ninguna diferencia o variación significativa entre ellos a pesar de haber variado la concentración de Fe en los TNT, de hecho, la composición química no cambia, tal y como se puede apreciar en la Tabla VI. Es importante destacar que el análisis por EDS estudio se realizó sobre la superficie de los nanotubos de manera puntual, en al menos 5 áreas diferentes. sin observar alteraciones en los espectros.

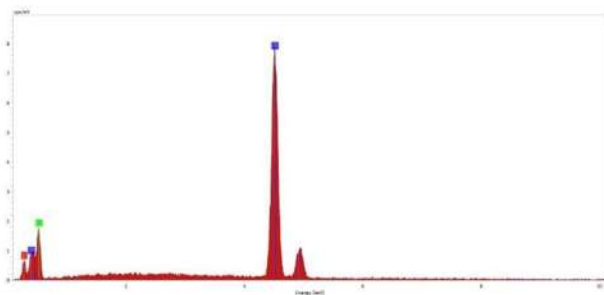


Figura 21.- Espectro EDX de 0.2Fe-TNT

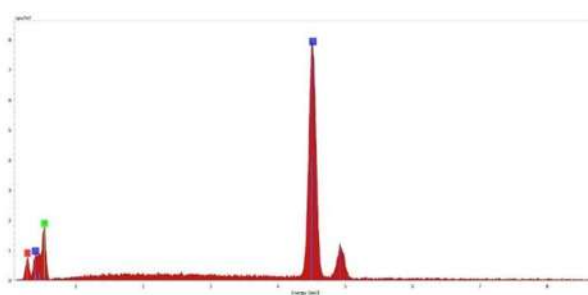


Figura 22.- Espectro EDX de 0.3Fe-TNT

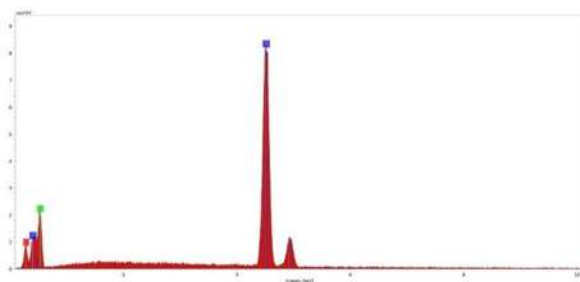


Figura 23.- Espectro EDX de 0.4Fe-TNT

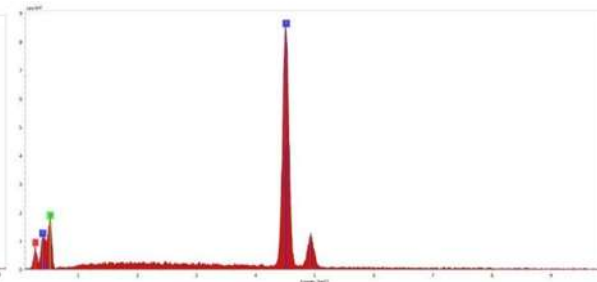


Figura 24.- Espectro EDX de 0.5Fe-TNT

En la Figura 25 se presenta el espectro obtenido por EDX correspondiente a 0.6Fe-TNT en el cual se identifica el Ti y O; sin embargo, se distingue una señal de F atribuido a la solución que queda en el fondo o entre los nanotubos, durante la anodización electroquímica.

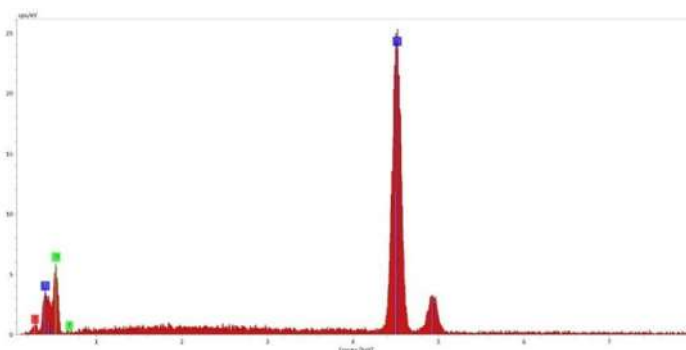


Figura 25.- Espectro EDX de 0.6Fe-TNT

Para la concentración de 1.2Fe-TNT y los 2.4Fe-TNT (Figura 26 y 27) donde se verifica la presencia del titanio y el oxígeno, como se distingue en estos dos últimos espectros, se descubrió el elemento Fe, en base a lo anterior se comprueba la existencia del Fe en el material nanoestructurado a partir de la muestra que contiene un porcentaje en peso mayor al 1%.

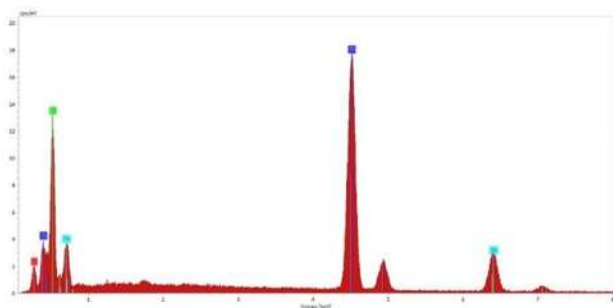


Figura 26.- Espectro EDX de 1.2Fe-TNT

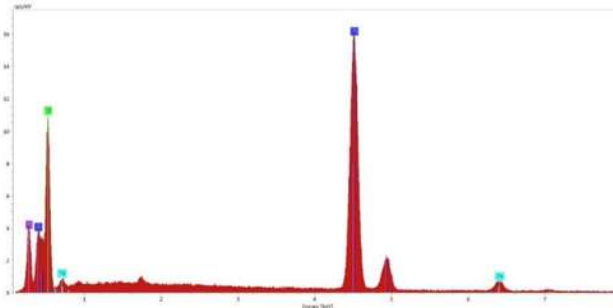


Figura 27.- Espectro EDX de 2.4Fe-TNT

En la Tabla VI se muestran los resultados EDX, en donde se demuestra el contenido atómico de Ti y O para cada una de las muestras del material nanoestructurado, además como puede observarse en 0.2Fe-TNT, 0.4Fe-TNT, 0.5Fe-TNT reportan un 10% de porcentaje atómico de carbono. Es señalar que las todas las muestras xFe-TNT se encontraron en el mismo ambiente con muestras que contenían carbono, esto se debe a que las muestras se colocan en vacío previamente a la caracterización del MEB (35).

En base a los resultados de la tabla VI se puede mencionar que aproximadamente se cumple la estequiometría de los nanotubos al existir dos átomos de oxígeno por cada átomo de titanio, por lo tanto se presenta un material nanoestructurado del tipo TiO_2 .

Tabla VI.- Porcentajes atómicos de elementos presentes en los espectros de EDX

Elemento	0.0FE-TNT	0.2FE-TNT	0.3FE-TNT	0.4FE-TNT	0.5FE-TNT	0.6FE-TNT	1.2FE-TNT
Oxígeno	59.06%	52.71%	61.79%	54.84%	51.99%	60.94%	63.91%
Titanio	40.94%	37.18%	38.21%	34.34%	37.45%	39.06%	30.17%
Fierro		0%	0%	0%	0%	0%	5.92%
Carbono		10.11%	0%	10.82%	10.56%	0%	0%
Total	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%

4.3 Microscopía Electrónica de Barrido del Corte Transversal de los xFe-TNT

Se realizó un análisis colocando la muestra de manera transversal en el porta-muestras del microscopio MEB, con el fin de examinar la longitud de los nanotubos y determinar si efectivamente se sintetizaron los NT en cada una de las muestras anodizadas.

Debido a que no se empleó una técnica precisa para realizar el corte de la lámina de Ti (por ser la lámina muy delgada 0.127mm) en donde estaban los xFe-TNT, en la Figura 28 se presentan los 0.2Fe-TNT, en este caso no es posible apreciar las columnas de los nanotubos, se sugiere que al realizar el corte se desprendió la superficie de los TNT, por lo que se observan únicamente poros en lugar de las columnas de los TNT.

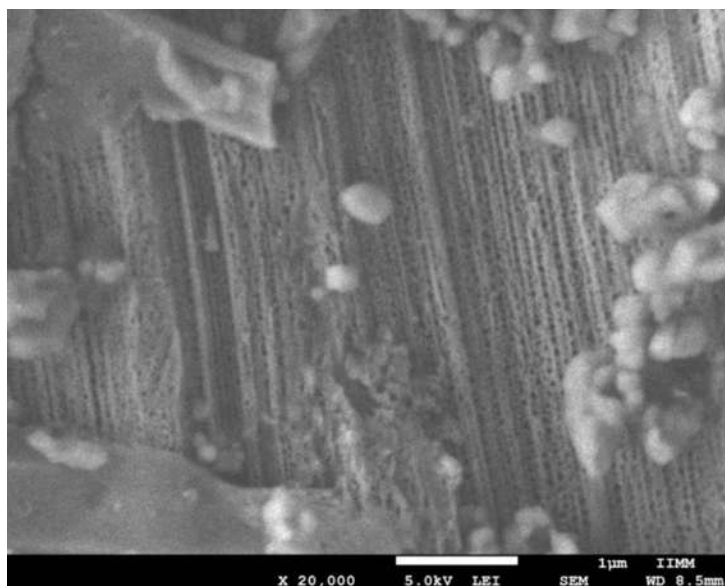


Figura 28.- Microscopía electrónica de barrido transversal de 0.2Fe-TNT.

Siguiendo con el análisis MEB transversal, la Figura 29 de la muestra al 0.6Fe-TNT presenta una clara imagen de los TNT con tamaño y arreglo regular. En esta misma imagen, es evidente la presencia de TNT que superan los 2 μm de largo; así mismo es evidente, en la parte izquierda de la imagen los restos de TNT desprendidos en el proceso del corte de la placa.

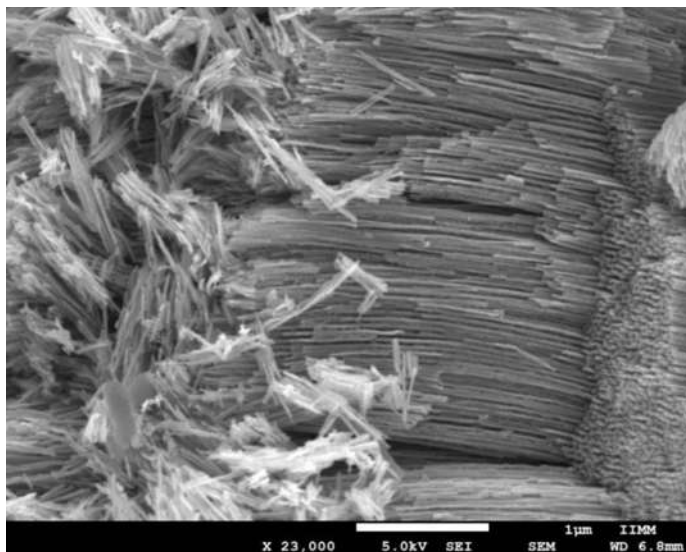


Figura 29.- Microscopía electrónica de barrido transversal de 0.6Fe-TNT.

El MEB de la vista superior de 1.2Fe-TNT solo mostraba una superficie amorfa sobre la placa de Ti (Figura 18.g). Adicionalmente por EDX se observa una superficie oxidada por la presencia de Ti, O y Fe. La forma de este oxido en forma de delgados NT se indica en la Figura 30.

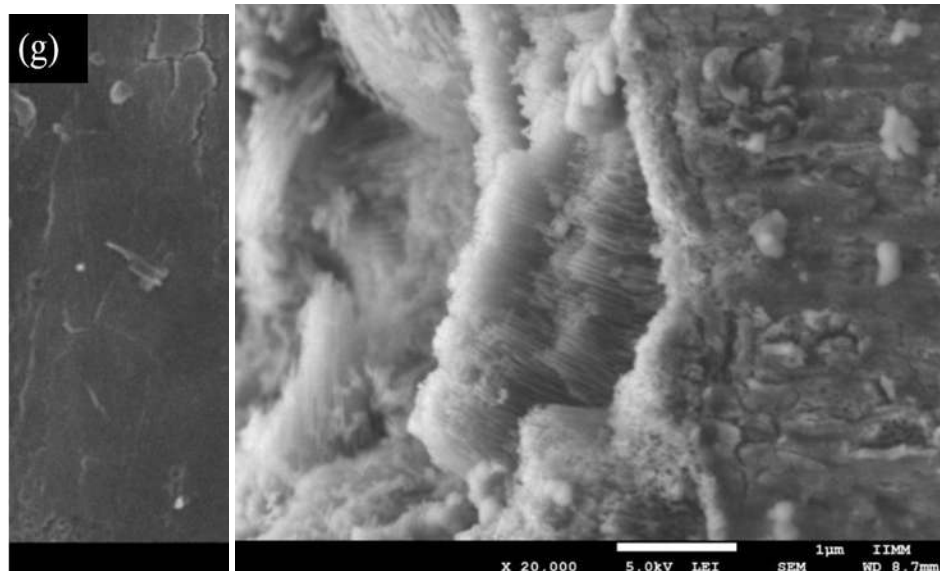


Figura 28.-g MEB superficial de 1.2Fe-TNT

Figura 30.- MEB transversal para 1.2Fe-TNT

4.3.1 EDX del Corte Transversal de $x\text{Fe-TiO}_2$

Se realizó el análisis por EDX con determinar la presencia del Fe, en 0.2Fe-TNT. De esta manera la Figura 31 muestra la presencia Fe, y como este metal está adhiriendo a los nanotubos.

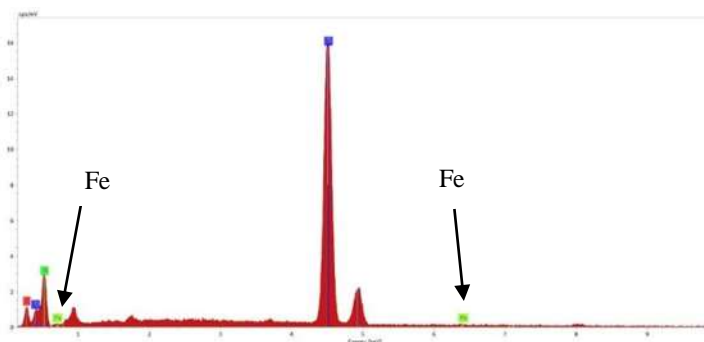


Figura 31.- Espectro EDX de la muestra 0.2Fe-TNT, medido sobre corte transversal

La Figura 32 presenta el espectro de EDX para los 0.6Fe-TNT en el cual se aprecian señal característica del Fe el Ti, O y C, este último es atribuido al ambiente de la cámara de vacío en donde coloca la muestra previo a la caracterización por MEB.

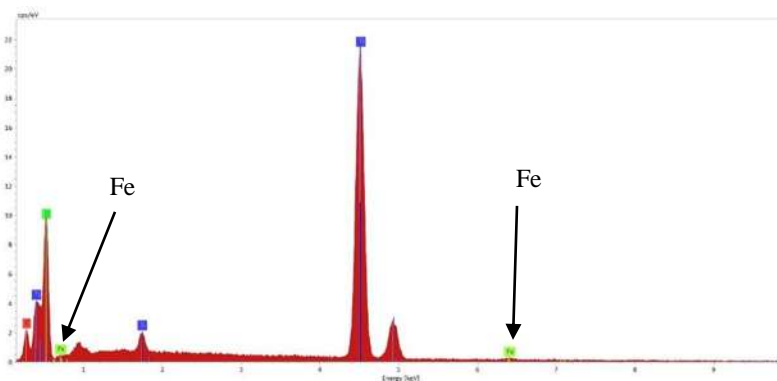


Figura 32.- Espectro EDX de la muestra 0.6Fe-TNT, medido sobre corte transversal

Figura 33 se expone el espectro de 2.4Fe-TNT, en donde al igual que el analizado en la superficie se distingue la señal característica para el Fe. En todos los espectros presentados, la señal que aparece en 5 corresponde al Ti, como se indica en la publicación de Saleh (34).

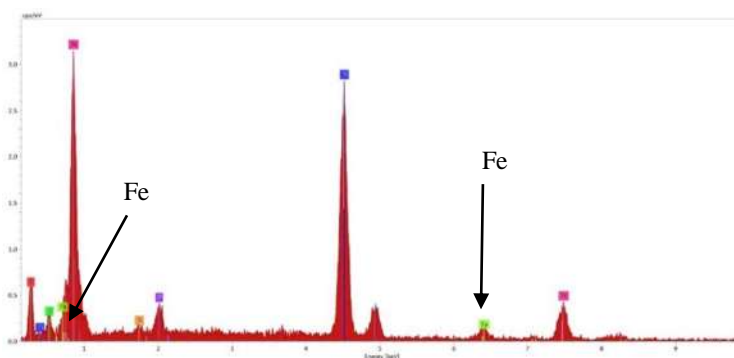


Figura 33.- Espectro EDX de la muestra 2.4Fe-TNT, medido sobre corte transversal

Para una mejor comparación, en la Tabla VII se listan los porcentajes de los elementos en los xFe-TNT que se localizan en las muestras examinadas. En esta Tabla se observa que las concentraciones de Fe obtenidas por EDS se incrementan en relación al aumento de Fe en la solución electrolítica orgánica. Por contraste, la relación oxígeno: titanio no presentan algún tipo de orden, por lo cual en base a este análisis se puede indicar que no existe una relación directa entre el incremento del Fe, con la relación O:Ti.

Tabla VII- Porcentajes atómicos por EDX de los elementos en xFe-TNT, determinado en el corte transversal.

Elemento	0.2Fe-TNT	0.6Fe-TNT	2.4Fe-TNT
Oxígeno	50.72	65.73	28.36
Titanio	40.11	26.47	36.49
Fierro	0.18	0.26	3.18
Carbono	8.99	7.54	31.97
Total	100.00	100.00	100.00

4.4 Difracción de Rayos X de los xFe-TNT

La caracterización mediante difracción de rayos X (DRX), se realizó con el objetivo de identificar el tipo de estructura presente en los TNT, así como de los Fe-TNT. En la Figura 34 se pueden observar los difractogramas correspondientes a los TNT, para los diferentes procesos de síntesis usados para la incorporación de Fe. Los DRX muestran las señales características atribuidas a la formación de la fase cristalina anatasa en $2\theta = 25.418^\circ, 37.208^\circ, 38.143^\circ, 48.226^\circ, 54.344^\circ$ y 55.292° , de acuerdo a la literatura corresponde al plano 101, 103, 004, 200, 105, 211, respectivamente (PDF 01-070-6826). Adicionalmente, existe la presencia de una segunda fase cristalina, identificada como rutilo, cuyos picos en 2θ están ubicados en $2\theta = 27.459^\circ, 36.104^\circ$ y 69.064° correspondiente al plano 110, 101, 310, respectivamente, de acuerdo al PDF 01-089-0554, Una tercer fase cristalina con reflexiones en $2\theta = 35.097^\circ, 38.430^\circ, 40.180^\circ, 53.020^\circ, 62.465^\circ, 70.686^\circ, 76.237^\circ$ y 77.375° (PDF 04-001-8963), corresponde a la fase de titanio en el plano 100, 002, 101, 102, 110, 103, 112 y 201, respectivamente.

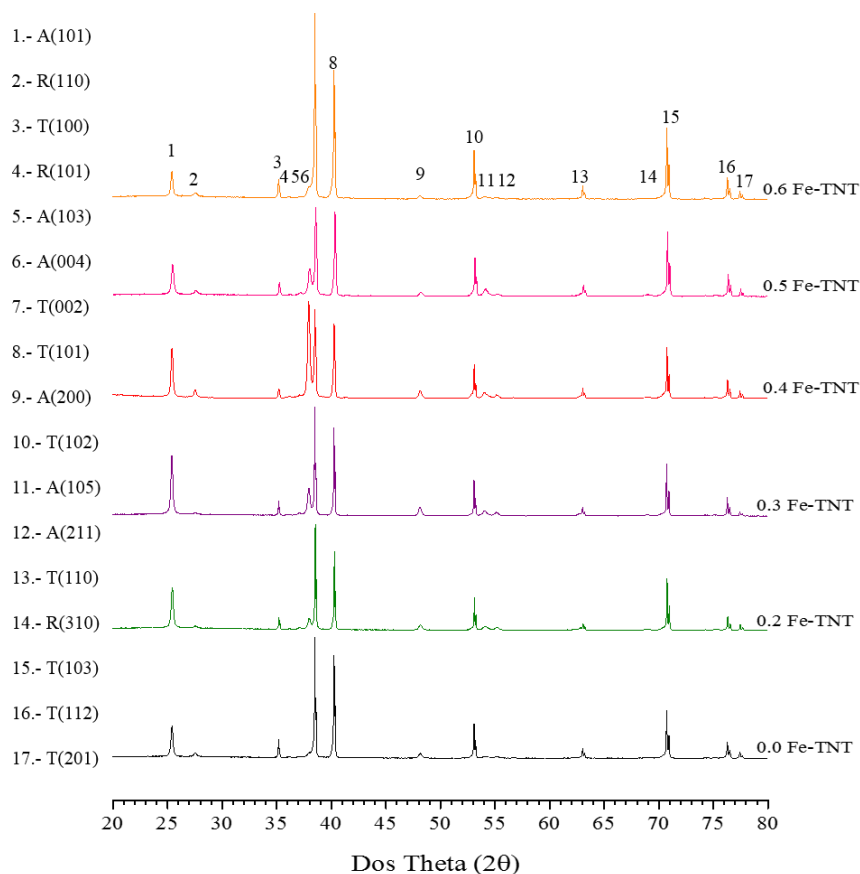


Figura 34.- Espectro de difracción de rayos X de los TNT y xFe-TNT

La Figura 35 muestra la señal característica de la fase cristalina anatasa a lo largo del plano (101), donde se observa la presencia de esfuerzos en las muestras. Al usar como referencia la línea negra correspondiente a los 0.0Fe-TNT se puede distinguir que las señales se desplazan hacia la izquierda (compresión) a excepción de la línea rosa que corresponde a los 0.5Fe-TNT la cual se desplaza hacia la derecha lo cual indica que existe un esfuerzo de tensión.

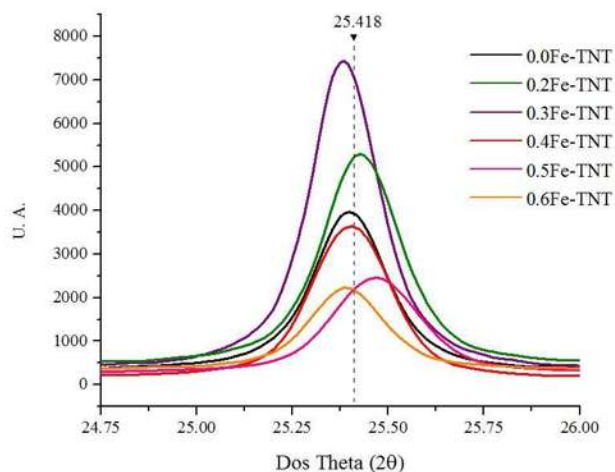


Figura 35.- DRX de la fase anatasa en el plano cristalino (101)

4.5 Espectroscopia Raman de los xFe-TNT

En la Figura 36 se ilustran los espectros Raman de los TNT sin dopar y dopados en un rango entre 0 y 900 cm^{-1} , donde puede apreciarse señales en $144 (E_{g(1)})$, $197 (E_{g(2)})$, $398 (B_{1g(1)})$, $516 (A_{1g} + B_{1g(2)})$ y $639 (E_{g(3)})\text{ cm}^{-1}$, que denota la fase anatasa (grupo espacial D_{4h}) (36). Aparentemente en la Figura 36 no hay impurezas reflejadas en los espectros.

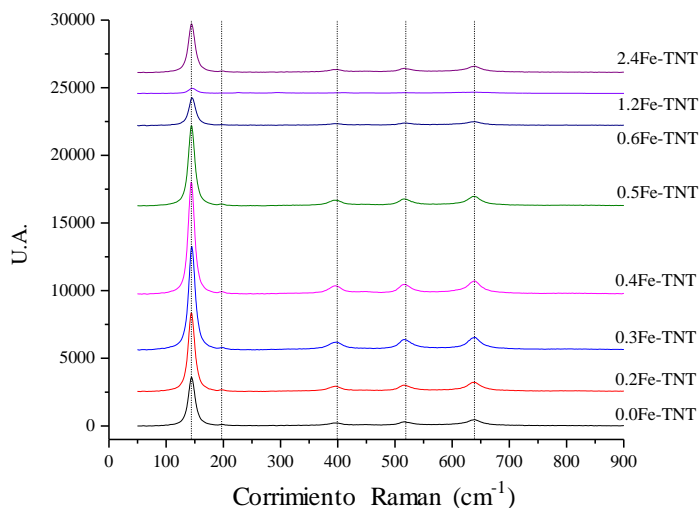


Figura 36.- Espectros Raman de TNT y Fe-TNT

Al analizar los espectros de Raman por separado, se observa que todos los picos presentan desplazamientos, lo cual indica que debido a la adición de Fe esta modificada la estructura cristalina de los nanotubos (Figura 37).

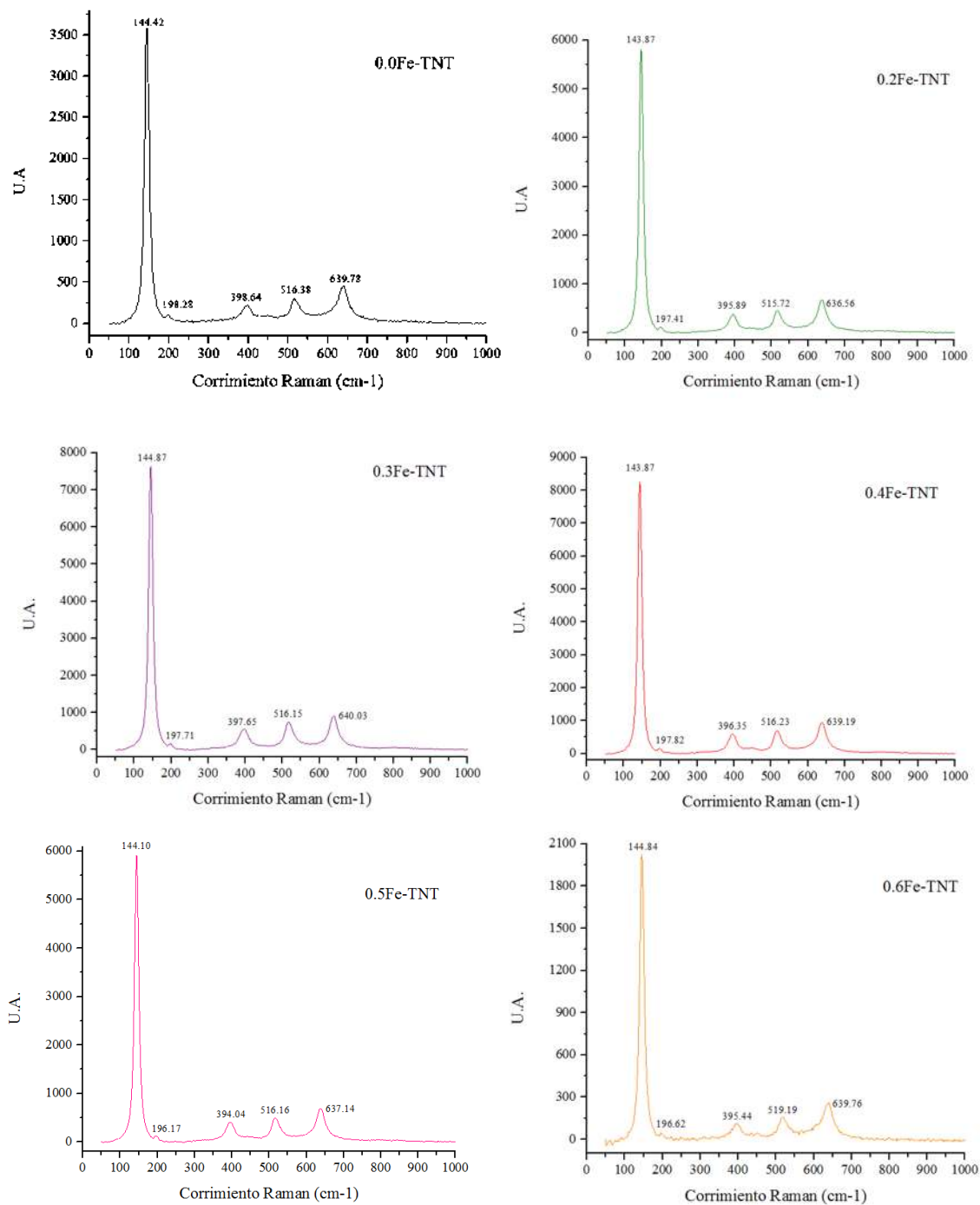


Figura 37.- Espectros de Raman de TNT y Fe-TNT

4.6 Espectroscopia UV-Vis-NIR de los xFe-TNT

La Figura 38 muestra los espectros de la caracterización de UV-vis por reflectancia difusa en donde se observa que los valores de Y son el porcentaje de reflectancia y por lo tanto el análisis es de manera indirecta, así que se debe usar la propuesta de Tauc, Davis y Mott (6).

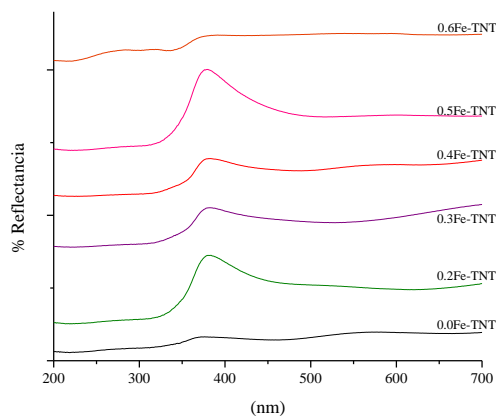


Figura 38.- Espectro de Reflectancia de Nanotubos TNT y Fe-TNT, obtenidos por UV-vis-RD

La Figura 39 representa la función de Kubelka- Munk, con las curvas resultantes para cada una de las muestras de TNT se les traza su tangente para dar lugar a los valores del banda gap, para fines prácticos se presenta una imagen de las curvas, pero es preciso señalar que con el fin de obtener una medición precisa, el análisis y la determinación de la banda gap se efectuó de forma individual.

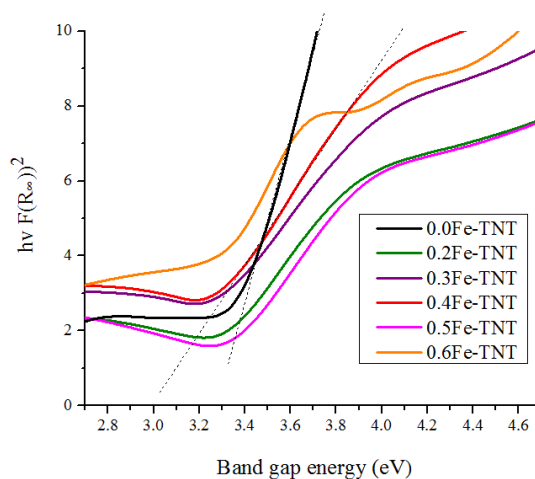


Figura 39.- Gráfica generada por la ecuación de Kubelka-Munk

La energía de banda gap en unidades de eV tiene la relación de: $h\nu = 1239.7 / \lambda$, con lo cual se obtienen los datos de longitud de onda en nm para cada valor en eV (Figura 40). A partir de este grafico obtenido, se observó una disminución en las energías cuando se aumenta la cantidad de Fe de 0 hasta 0.4 (0.4Fe-TNT). Sin embargo, una concentración superior como la de 0.5Fe TNT fue una excepción a este comportamiento, ya que a este valor de Fe la banda gap (E_g) aumento. Después de este valor (0.6Fe-TNT), la band gap disminuye hasta alcanzar los 2.94 eV que en nanómetros es igual a 421.67 nm. Esta desviación de 0.5Fe TNT se pueden deber debido al arreglo que puede presentar el Fe en el TNT.

En la Figura 40, además de indicado en el párrafo anterior; de manera particular se puede observar que los 0.0Fe-TNT tienen un band gap de 3.27 eV que corresponde a 379.11 nm, y aunque 0.5Fe-tenga una alta banda gap, su valor en nm (eV) es inferior al que presenta un TNT sin dopar, incluso TNT como 0.3Fe-TNT, 0.4Fe-TNT y 0.6Fe-TNT pueden ser activos en la región cercana al rango visible, lo cual es muy interesante en el área de fotocatalisis.

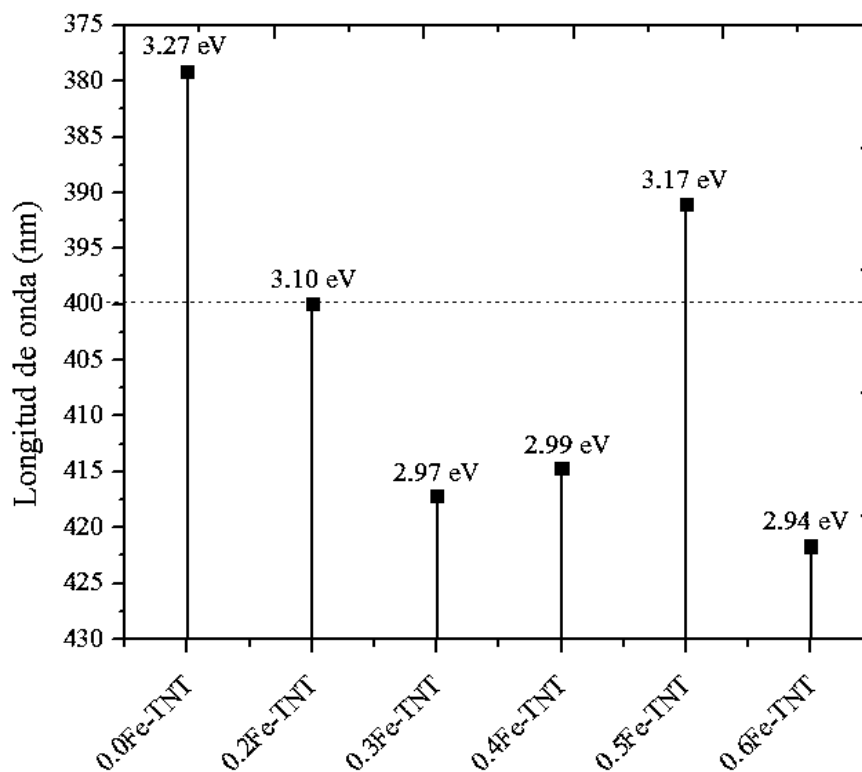


Figura 40.- Respuesta en longitud de onda de los nanotubos.

CONCLUSIONES

- 1.- Se obtuvieron nanotubos de dióxido de titanio por anodización electroquímica en medio orgánico para ser empleados como referencia en el análisis de los xFe-TNT.
- 2.- Se obtuvieron nanotubos dopados de hierro, mediante anodización electroquímica en medio orgánico, con el fin de disminuir el band gap del material y con ello ampliar su campo de aplicación en la fotocatalisis.
- 3.- Por MEB se distinguió la formación de los nanotubos, en donde su morfología se modifica a medida que se aumenta la concentración de hierro, los diámetros internos de los NT oscilan entre 56.60 hasta 109.78 nm y los espesores tiene un rango de 17.53 y 21.25nm. Se determinó que la morfología ideal se consigue en los 0.5Fe-TNT, los cuales superan la formación de los 0.0Fe-TNT. Por otra parte se puede analizar de manera transversal que efectivamente se desarrollan NT sobre el substrato de titanio en todos los xFe-TNT.
- 4.- A través del DRX se determinó que domina la fase anatasa sobre el rutilo, lo cual es favorable en procesos fotocatalíticos. Al analizar la señal característica de la anatasa para el plano cristalino 101 distinguieron desplazamientos hacia la izquierda y la excepción de 0.5Fe-TNT que se desplaza hacia la derecha con respecto a los 0.0Fe-TNT, lo cual indica un esfuerzo de tensión que provoca que el band gap aumente.
- 5.- En espectroscopia Raman se distinguen desplazamientos en las señales características de la anatasa, lo cual atribuye a defectos cristalinos provocados por el incremento del Fe a través del proceso de dopaje en los nanotubos. Estos resultados corroboran aquellos obtenidos por DRX.
- 6.- Al examinar por UV-Vis-NIR se observa que al colocar hierro de manera in-situ a los nanotubos se disminuye la energía del band gap; 3.27 eV es el valor de los 0.0Fe-TNT y por parte de los nanotubos dopados se localiza la menor medición en los 0.6Fe-TNT con 2.94 eV, por lo tanto al realizar un dopaje con Fe en NT se afirma que el material nanoestructurado se desplaza del rango UV hacia el rango visible, inclusive en los 0.5Fe-TNT en donde se obtuvo un aumento en la energía de band gap se ubica por debajo del valor de 0.0Fe-TNT.

7.- Por las anteriores conclusiones el candidato sobresaliente a la fotocatalisis son los nanotubos de 0.6Fe-TNT que presentan 2.94 eV, posicionando al material en el rango visible con 421.67 nm, lo que generaría una mayor foto-respuesta que los 0.0Fe-TNT

BIBLIOGRAFÍA

1. Cornelis Klein, Cornelius S., Hurlbut Jr. Manual de Minerología. s.l. : Cuarta edición, Editorial Reverté S.A., 2003. 422.
2. Effect of band gap engineering in anionic-doped TiO₂ photocatalyst. Emy Marlina Samsudin, Sharifah Bee Abd Hamid. 326-336, Malaysia : Elsevier, 2017, Vol. 391.
3. Preparación de nanoestructuras porosas de TiO₂ bajo potencial en electrolito acuoso de CH₃ por anodización a COOH/HF. Reynaud Morales A.G., C.A.C. 2013, Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales. Superficies y Vacío, pp. 64-70.
4. Functionalization of Self-Organized TiO₂ Nanotubes with Pd Nanoparticles for Photocatalytic Decomposition of Dyes under Solar Light Illumination. Susanta K. Mohapatra, Narasimharao Kondamudi, Subarna Banerjee, Mano Misra. 2008, Langmuir, pp. 11276-11281.
5. TiO₂ nanotubes as recyclable catalyst for efficient photocatalytic degradation of indigo carmine dye. Leonardo L. Costa, Alexandre G.S. Prado. 2009, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, pp. 45-49.
6. Role of Fe Doping in Tuning the Band Gap of TiO₂ for the Photo-Oxidation-Induced Cytotoxicity Paradigm. Saji George, Suman Pokhrel, Zhaoxia Ji, Bryana L. Henderson, Tian Xia, LinJiang Li. 2011, Journal of the American Chemical Society, pp. 11270-11278.
7. Photoelectrocatalyst of Fe co-doped N-TiO₂/Ti nanotubes: Pesticide degradation of thiamethoxam under UV-visible lights. Maulidiyah, Thamrin Azis, Andi Tenri Nurwahidah, Dwipayogo Wibowo, Muhammad Nurdin. 2017, Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, pp. 103-111.
8. In-situ synthesis of TiO₂ rutile/anatase heterostructure by DC magnetron sputtering at room temperature and thickness effect of outermost rutile layer on photocatalysis. Wang Hui, Shi Guodong, Zhang Xiaoshu, Zhang Wei, Huang Lin, Yu Ying. 2017, Journal of Environmental sciences, pp. 1-10.

9. Surface wettability of TiO₂ nanotube arrays prepared by electrochemical anodization. Guohua Liu, b, Kang Dub, Kaiying Wangb. 2016, Applied Surface Science, pp. 313-320.
10. crecimiento de nanoestructuras de TiO₂ obtenidas a bajo potencial por reacción anódica en soluciones ácidas H₂SO₄/HF. M.O. Concha Guzmán A.R.M., C. Cuevas Arteaga, M.E. Rincón González. 2010, Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales.Superficie y Vacío., pp. 183-187.
11. Silver nanoparticles embedded titania nanotube with tunable blue light band gap. Wei-Lin Wang, Chung-Sung Yang. 2016, Materials Chemistry and Physics, pp. 146-150.
12. Investigations on the Fe-doped TiO₂ Nanotube Arrays as a Photoanode. Jing Li, Honh Yun, Chang- Jian Lin. 2008, ECS Transactions, pp. 1-9.
13. El Mecanismo de Fotosensibilización por sólidos. CF., Goodeve and JA., Kitchener. 1938, Royal Society of Chemistry, pp. 902-908.
14. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. A., Fujishima and K., Honda. 1972, Scopus, pp. 37-38.
15. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Cyanide ion in aqueous solutions at TiO₂ Powder. SN., Frank and AJ., Bard. 1977, Journal of the American Chemical Society, pp. 303-304.
16. Formation of a Titanium Dioxide Nanotube Array. P., Hoyer. 1996, Scopus, pp. 1411-1413.
17. Formation of Titanium Oxide Nanotube. T., Kasuga, et al. 1998, Scopus, pp. 3160-3163.
18. V., Zwilling, et al.
19. Structural and Electrical Properties of Fe-doped TiO₂ Thin Films. Ar., Bally, et al. 1997.
20. Investigations on the Fe-doped TiO₂ Nanotube Arrays as a Photoanode for Cathodic Protection of Stainless Steel. Jing, Li, Hong, Yun and Chang-Jian, Lin. 2008, ECS, pp. 1-9.
21. A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes. D. Regonini, C.R. Bowen, A. Jaroenworarluck, R. Stevens. 377-406, Switzerland : Materials Science and Engineering R, 2013, Vol. 74.

22. TiO₂ nanotubes, nanochannels and mesosponge: Self-organized formation and applications. Damian Kowalskia, Doohun Kimb, Patrik Schmukia. 235-264, Germany : Nanotoday, 2013, Vol. 8.
23. High-Aspect-Ratio TiO₂ Nanotubes by Anodization of Titanium. Jan M. Macák, Hiroaki Tsuchiya, and Patrik Schmuki. 2100-2102, Germany : Angewandte Chemie, 2005, Vol. 44.
24. Microscopia Electrónica. Ampliación de Química Inorgánica. s.l : Técnicas Estructurales, 2004. Vol. 2, 1-6.
25. Jens Als-Nielsen, Des McMorrow. Elements of Modern X-ray Physics. Reino Unido : A Jonh Wiley & Sons, 2011. Second Edition.
26. UMSNH, Instituto de Física y Matemáticas. ifm. [Online]
27. Láminas delgadas y recubrimientos: Preparación, Propiedades y Aplicaciones. Albella, José M. ISBN 84-00-08166-8, España : CSIC, 2003.
28. Arias, Lina María Franco. Efecto de la nitruración y el recocido en la actividad fotocatalítica de películas de TiO₂ crecidas por la técnica de pulverización catódica. 2012.
29. José M. Artigas, P. Capilla, J. Pujol. Tecnología del Color. Saragossa : s.n., 2002. ISBN-84-370-5436-2.
30. Espectroscopías Infrarroja y Raman. J.L. Pérez, R. Murillo, R. Gómez. 1-24, México : UNAM, 2003.
31. Synthesis and investigation of TiO₂ nanotube arrays prepared by anodization and their photocatalytic activity. Hailei Li, Lixin Cao, Wei Liu, Ge Su, Bohua Dong. 5791-5797, China : Elsevier- Ceramics International, 2012, Vol. 38.
32. Carbon doped TiO₂ nanotubes photoanodes prepared by in-situ anodic oxidation of Ti-foil in acidic and organic medium with photocurrent enhancement. Asma M. Husin Milada, Lorna Jeffery Minggua, Mohammad B. Kassima, Wan Ramli Wan Daud. 3731-3739, Malaysia : Elsevier- Ceramics International, 2013, Vol. 39.

33. Photocatalytic activity of nitrogen doped TiO₂ nanotubes prepared by anodic oxidation: The effect of applied voltage, anodization time and amount of nitrogen dopant. Pawe Mazierski, Michal Nischk, Marta Golkowska, Wojciech Lisowski, Maria Gazda, Michal Jerzy Winiarski, Tomasz Klimczuk, Adriana Zaleska-Medynska. 77-88, Poland : Elsevier- Applied Catalysis B: Environmental, 2016, Vol. 196.
34. Photo-catalyzed degradation of hazardous dye methyl orange by use of a composite catalyst consisting of multi-walled carbon nanotubes and titanium dioxide. Tawfik A. Saleh, Vinod K. Gupta. 101-106, Arabia Saudita : Journal of Colloid and Interface Science, 2012, Vol. 371.
35. Photo-catalyzed degradation of hazardous dye methyl orange by use of a composite catalyst consisting of multi-walled carbon nanotubes and titanium dioxide. Saleh, T. A., Gupta, V. K. 101-106, s.l. : Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 371.
36. Temperature Dependence of the Raman Spectrum in Anatase TiO₂. Ohsaka, T. 1661-1668, Japan : Journal of the Physical Society of Japan, 1980, Vol. 48.
37. TiO₂ photocatalysis: A historical overview and future prospects. K. Hashimoto, H. Irie and A. Fujishima. 2005, Japanese Journal of Applied Physics-Scopus, pp. 8269-8285.
38. Anodización del titanio para la mejora ante la degradación química de material quirúrgico. J.Valenti, J.G.P.Sevilla, F.J.Gil. 2004, Biomecánica, pp. 24-30.
39. A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes. D. Regonini, C.R. Bowen, A. Jaroenworarluck, R. Stevens. 377-406, Reino Unido : Materials Science and Engineering R, 2013, Vol. 74.
40. TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki. 3-18, Alemania : Elsevier, 2007, Vol. 11.
41. Anodic Formation of Ordered TiO₂ Nanotube Arrays: Effects of Electrolyte Temperature and Anodization Potential. Lin, Jun Wang and Zhiqun. 4026-2030, s.l. : J. Phys. Chem., 2009, Vol. 113.

42. The effects of fluoride-based electrolyte concentrations on the morphology of self-organized titania nanotubes. C.L. Chok, B.Ling, F.K. Yam. 148-150, Malaysia : Optoelectronics and advanced materials , 2010, Vol. 4.
43. Progress on free-standing and flow-through TiO₂ nanotube membranes. Guohua Liu, Kaiying Wang, Nils Hoivik, Henrik Jakobsen. 24-38, Norway : Solar Energy Materials and Solar Cells, 2012, Vol. 98.
44. Essential distinction between one- step anodization and two-step anodization of Ti. Shuo Yan, Ying Chen, Zitao Wang, Aijun Han, Zhihao Shan, Xu Yang, Xufei Zhu. 44-450, China : Materials Research Bulletin, 2017, Vol. 95.
45. Visible to Near- Infrared Light Harvesting in TiO₂ Nanotube Array- P3HT Based Heterojunction Solar Cells. Gopal K. Mor, Sanghoon Kim, Maggie Paulose, Oomman K. Varghese, Karthik Shankar, James Basham, Carig A. Grimes. Pennsylvania : Nano Lett, 2009.
46. Structure and Physicochemistry of Anodic Oxide Films on Titanium and TA6V Alloy. V. Zwilling, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M. Y. Perrin and M. Aucouturier. 629-637, Francia : Surface and interface analysis, 1999, Vol. 27.
47. Fabrication of tapered, conical-shaped titania nanotubes. G.K. Mor, Oomman K. Varghese, Maggie Paulose, Niloy Mukherjee, Craig A. Grimes. 2588-2593, Pennsylvania : J. Material Res., 2003, Vol. 18.
48. Progress on free-standing and flow-through TiO₂ nanotube membranes. Guohua Liu, Kaiying Wang, Nils Hoivik, Henrik Jakobsen. 24-38, Norway : Solar Energy Materials & Solar Cells, 2012, Vol. 98.
49. Anodic Growth and Biomedical Applications of TiO₂ Nanotubes. Aaron F. Cipriano, Christopher Miller, and Huinan Liu. 2977-3003, USA : Journal of Biomedical Nanotechnology, 2014, Vol. 10.

