



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

**Estudio de las propiedades estructurales, ópticas
y superficiales de TiO_2 parcialmente reducido**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRÍA EN CIENCIAS

(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE MATERIALES)

PRESENTA

ING. NITZE ALINE VELASCO MARTÍNEZ

DIRECTORES DE TESIS

**DR. SERGIO ALBERTO
SABINAS HERNÁNDEZ**

**DR. NICOLÁS RUTILO
SILVA GONZÁLEZ**

Fecha de examen: Enero-2023

No. de CVU: 1078746

Agradecimientos

A mis directores de tesis el Dr. Sergio Alberto Sabinas Hernández y el Dr. Nicolás Rutilo Silva González. Por guiarme en el desarrollo de este proyecto, por el tiempo y paciencia brindados en todos aquellos momentos en que tuve alguna dificultad en el camino. Espero corresponder a todo lo dado por ellos como asesores y profesores.

Al Dr. Justo Miguel Gracia y Jiménez por permitirme el uso de su laboratorio al igual que del equipo de análisis. Por sus consejos y aportaciones como parte del cuerpo académico en el que me encontré incluida para un trabajo más completo.

Al Dr. Ulises Salazar Kuri y a la Dra. Laura Elvira Serrano de la Rosa por dar de su tiempo y conocimientos de los equipos requeridos para los análisis y caracterizaciones en este trabajo.

Al Ing. Leonel San Román Escudero por su apoyo en el laboratorio de química, así como al Ing. Horacio Portillo Lozano quien auxilió en la construcción del montaje experimental para la síntesis por electrohilado.

A todos los doctores que integraron al comité de revisión, Dra. Ma. Estela Calixto Rodríguez, Dr. Justo Miguel Gracia y Jiménez y Dr. Juan Francisco Rivas Silva por su disposición en la revisión de este trabajo, sus aportaciones y consejos para la culminación de mi desarrollo reflejado en este proyecto de tesis.

Al Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas” de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (IFUAP-BUAP) por todos aquellos que la integran y hacen propicio el aprendizaje. Por el préstamo de sus instalaciones y los investigadores que fungieron como profesores mostrando su pasión por lo que hacen dando de su tiempo para mi desarrollo.

A CONACYT por proporcionarme la beca de maestría y permitirme dedicarme de tiempo completo al estudio.

A VIEP por proporcionarme una beca a través de proyectos VIEP.

Dedicatoria

El trabajo y esfuerzo que ha llevado la realización de este proyecto se lo dedico a mis padres, por todo el apoyo que me han brindado en mi educación y cuidado, ya que sin ellos mi camino sería muy diferente. A mi hermano gracias al cual pase momentos de desestrés y alegría, y a mi esposo por acompañarme en la aventura de estudiar una maestría y todo el soporte brindado a lo largo del camino.

También quiero dedicar este trabajo a las nuevas amistades formadas y a aquellas que se fortalecieron en tiempos tan difíciles. Por las noches de desvelo, semanas de trabajo y las risas compartidas.

Finalmente, a mí. Por mantenerme firme y constante en todo el proceso.

Resumen

Estudio de las propiedades estructurales, ópticas y superficiales de TiO₂ parcialmente reducido

En el presente trabajo se estudiaron diferentes propiedades adquiridas por nanofibras de TiO₂ al ser reducidas parcialmente con NaBH₄. Las nanofibras se sintetizaron usando la técnica de electrohilado que fue optimizada para obtener mayoritariamente la fase anatasa. El proceso de reducción se llevó a cabo al impregnar el agente reductor en el TiO₂ en medio isopropílico. Se analizaron tres muestras reducidas con diferentes cantidades del agente reductor al 4, 6 y 8 wt.% y nanofibras de TiO₂ sin reducir se usaron como material de referencia. Los resultados obtenidos con SEM mostraron que el diámetro promedio de las nanofibras fue de ~125 nm en todas las muestras. Los datos de EDS confirman la presencia de los elementos esperados, Ti y O, en todas las muestras y sodio en las muestras reducidas atribuido a residuos del agente reductor. La existencia de carbono se adjudicó a la calcinación incompleta del material polimérico (PVP) usado en la síntesis por electrohilado y/o residuos del alcohol isopropílico usado en la impregnación. Los datos obtenidos por espectroscopía Raman indicaron la presencia de modos de vibración asociados a anatasa y las bandas D y G características de materiales de carbón. El análisis de los datos de DRX mostró que hay mayor porcentaje de la fase anatasa y la no alteración en los parámetros de celda entre las muestras. Los espectros obtenidos por reflectancia difusa (UV-Vis-NIR) demostraron una mejora en la absorción de las muestras parcialmente reducidas en las regiones Vis-NIR. Los análisis realizados por espectroscopía de transformada de Fourier infrarroja de reflectancia difusa mostraron que el aumento de la cantidad de NaBH₄ provocó una disminución en la intensidad de bandas asociadas a vibraciones Ti-O-Ti, enlaces O-H de agua fisisorbida y la desaparición de hidróxidos superficiales de TiO₂. Adicionalmente, en los análisis por reflectancia difusa en la región de 1800 a 2200 nm se observó una disminución de la intensidad de bandas relacionadas con agua fisisorbida en superficie de las muestras reducidas indicando una disminución de la hidrofiliidad, además, de la presencia de una nueva banda a ~1850 nm aún no identificada.

Abstract

Study of the structural, optical, and surface properties of partially reduced TiO₂

In the present work, different properties acquired by TiO₂ nanofibers when partially reduced with NaBH₄ were studied. The nanofibers were synthesized using the electrospinning technique which was optimized to obtain mostly anatase phase. The reduction process was carried out by impregnating the reducing agent into TiO₂ in isopropyl medium. Three samples reduced with different amounts of the reducing agent at 4, 6 and 8 wt.% were analyzed and unreduced TiO₂ nanofibers were used as reference material. The results obtained with SEM showed that the average diameter of the nanofibers was ~125 nm in all samples. EDS data confirmed the presence of the expected elements, Ti and O, in all samples and sodium in the reduced samples attributed to residues of the reducing agent. The existence of carbon was attributed to the incomplete calcination of the polymeric material (PVP) used in the electrospinning synthesis and/or also to the isopropyl alcohol used in the impregnation. The data obtained by Raman spectroscopy indicated the presence of vibrational modes associated with anatase and the D and G bands characteristic of carbon materials. XRD data analysis showed the predominance of the anatase phase and no alteration in cell parameters between samples. Spectra obtained by diffuse reflectance (UV-Vis-NIR) showed enhanced absorption of the partially reduced samples in the Vis-NIR regions. Analysis by DRIFT showed that increasing the amount of NaBH₄ caused a decrease in the intensity of bands associated with Ti-O-Ti vibrations, O-H bonds of physisorbed water and the disappearance of TiO₂ surface hydroxides. Additionally, in the 1800 to 2200 nm region a decrease in the intensity of bands related to surface physisorbed water was observed in the reduced samples indicating a decrease in hydrophilicity, in addition, to the presence of a new band at ~1850 nm not yet identified.

Participación en eventos

Hydrophilicity change of the TiO₂ surface after a reduction process; Ing. Velasco Martínez Nitze Aline, Dr. Sabinas Hernández, Dr. Silva González Nicolás Rutilo, Dr. Gracia y Jiménez Justo Miguel, Dr. Salazar Kuri Ulises, XXX International Materials Research Congress & International Conference on Advanced Materials, Cancún, México (2022).

ÍNDICE

Resumen	5
Abstract	6
Participación en eventos	7
1 Introducción	10
Hipótesis	12
Objetivo general	12
Objetivos particulares	12
1.1 Generalidades del TiO ₂	13
1.2 Energía de banda prohibida	15
1.3 Nanoestructuras del TiO ₂	16
1.4 Electrohilado	17
1.5 TiO ₂ reducido	18
2 Metodología experimental	20
2.1 Obtención de materiales	20
2.1.1 Síntesis de Nanofibras de TiO ₂	20
2.1.2 Reducción parcial del TiO ₂	22
2.2 Caracterización del material	24
2.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido	25
2.2.2 Difracción de Rayos-X	30
2.2.3 Espectroscopía Raman	36
2.2.4 Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis-NIR	38
2.2.5 Reflectancia Difusa Infrarroja por Transformada de Fourier	41
3 Resultados y discusión	43
3.1 Análisis de resultados y discusión	43
3.1.1 Propiedades morfológicas y de composición química (SEM/EDS)	43
3.1.2 Propiedades estructurales (DRX/ Raman)	46
3.1.3 Propiedades ópticas (DRS UV-Vis-NIR)	51
3.1.4 Propiedad superficial: Hidrofilicidad/hidrofobicidad (DRS-NIR/ DRIFT)	53
4 Conclusiones	57
Perspectivas de trabajo a futuro	58
REFERENCIAS	59
Apéndice	64
Resultados SEM	64
Histogramas	65
Refinamientos Rietveld	67
Energía de banda prohibida	69

1 Introducción

Hoy en día una de las principales preocupaciones a nivel mundial es la contaminación del medio ambiente y sus efectos negativos en la salud tanto del ser humano como de otros seres vivos [1]. Uno de los recursos más importantes con los que se cuenta es el agua debido a la necesidad de su consumo para la vida [2]. Sin embargo, menos del 1% del agua total en la tierra es potable. A pesar de su relevancia, este recurso no renovable es explotado de tal manera que se generan muchos cuerpos de agua contaminados [3] que ya no pueden ser utilizados para consumo humano. Debido a esta sobreexplotación de los recursos hídricos y el interés en disminuir su impacto se han desarrollado tecnologías para el tratamiento de agua [1,4]; sin embargo, no son tan eficientes debido a los altos requerimientos energéticos que exigen, lo que conlleva a una inversión económica elevada. Por lo tanto, muchas investigaciones se enfocan en reducir los requerimientos energéticos, el tiempo del proceso y sus elevados costos [1,4,5].

Una de las ramas de la investigación se ha enfocado en la degradación de contaminantes orgánicos en el agua por medio de fotocátalisis heterogénea [6,7]. Este proceso obtuvo gran relevancia en el año 1972 cuando se descubrió la electrólisis electroquímica del agua al irradiar luz ultravioleta en un electrodo de TiO_2 [5,7]. El proceso fotocatalítico ocurre en algunos semiconductores y consiste en incidir luz con energía mayor o igual a la diferencia entre la banda de conducción y la banda de valencia para generar pares electrón-hueco resultado de la promoción de un electrón, estos portadores de carga pueden migrar a la superficie del material y ahí interactuar con moléculas adsorbidas, llevando a cabo procesos de oxidación y reducción [8].

El material que más ha sido investigado como fotocatalizador es el TiO_2 gracias a las ventajas que presenta [6,9–11], entre ellas se contempla su baja toxicidad a escalas mayores de 100 nm, ya que de ser menor este puede ser absorbido por el cuerpo generando problemas a la salud [12], su estabilidad química, su bajo

costo debido a su abundancia en la Tierra y su propiedad fotocatalítica [6]. Es conocido que el TiO_2 cuenta con diferentes fases, siendo la anatasa [13,14], rutilo [14,15] y brookita [11,16] las que se encuentran de forma natural, sus bandas de energía prohibida correspondientes son 3.20 eV [13], 3.00 eV [17] y 3.37 eV [11]. La diferencia en las energías de banda prohibida y el potencial redox de las bandas genera un cambio en la eficiencia fotocatalítica de cada fase, sin embargo, el mínimo de energía a incidir sobre estas fases es del orden correspondiente a la región del UV (195-400 nm) [17]. Es por ello que diversas investigaciones se han enfocado en reducir la energía de banda prohibida con la intención de aprovechar la proporcionada por el sol, la cual corresponde en su mayoría a luz visible (400-750 nm) e infrarroja (760-10⁶ nm) [6,10,18]. Para lograr esto es que se han tomado diferentes enfoques, como es el dopar el material [18], hacer compositos [19] y reducir parcialmente el TiO_2 [20]. Este último es el más reciente y tomó relevancia en el año 2011 [21], las características principales del TiO_2 reducido son su cambio de color, siendo descrito como negro o azul, también a nivel estructural los parámetros de red se ven modificados y la energía de banda prohibida también es diferente a la del TiO_2 [20]. Sin embargo, se ha observado que con las diferentes metodologías empleadas para la reducción parcial del TiO_2 se obtienen diferentes resultados. Es por ello por lo que en este trabajo son analizadas de manera detallada las propiedades estructurales, ópticas y superficiales del dióxido de titanio modificado por un proceso de reducción.

Justificación

El desarrollo de este proyecto está enfocado en el análisis de las propiedades adquiridas por el TiO_2 después de un proceso de reducción con especial atención en la química superficial ya que esta última ha sido poco estudiada en la literatura [22]; además, se ha notado en diversos trabajos [20,23,24] que, dependiendo los métodos de síntesis y de reducción parcial las propiedades resultantes son diferentes.

Hipótesis

El método utilizado para la reducción parcial de dióxido de titanio obtenido por electrohilado (nanofibras) modifica las propiedades ópticas y superficiales, mejorando la absorción de radiación electromagnética de los materiales en las regiones visible e infrarroja y modificando la química superficial, respectivamente.

Objetivo general

Estudiar las propiedades estructurales, ópticas y superficiales de TiO_2 parcialmente reducido en función de la cantidad de reductor utilizado.

Objetivos particulares

1. Sintetizar TiO_2 por el método del electrohilado.
2. Reducir el TiO_2 a 4%, 6% y 8% porcentaje en peso de NaBH_4 .
3. Caracterizar los materiales obtenidos por microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos-X (DRX), espectroscopía Raman, espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis-NIR (DRS UV-Vis-NIR) y reflectancia difusa

infrarroja por transformada de Fourier (DRIFT) para obtener información estructural, óptica y superficial.

1.1 Generalidades del TiO₂

El TiO₂ parcialmente reducido es también conocido de manera más popular como titania negra ya que su primera mención fue en el año 2011 por Chen et al [21]. por su notorio cambio de color. Este tipo de material generalmente presenta un núcleo ordenado, cristalino, y desorden en la superficie. Dicho efecto en la superficie del material se atribuye a diferentes defectos los cuales pueden ser enlaces Ti-H, vacancias de oxígeno y especies Ti³⁺ [20] provocados por el proceso de reducción. Dichos defectos pueden ser generados por una gran variedad de procedimientos, por ejemplo, la hidrogenación a altas presiones, utilizando plasmas, la reducción química, irradiación con UV, entre otras [24]. Además, se observa que las características obtenidas en los materiales varían de manera importante según el procedimiento utilizado.

Dependiendo de la metodología usada para la reducción, el tipo de defectos y la energía de banda prohibida cambian. A continuación, en la Tabla 1.1 se mencionan algunas características de los materiales según la metodología empleada.

Tabla 1.1 Ejemplos de algunas de las características del TiO₂ parcialmente reducido [24].

Morfología del TiO ₂	Color	Proceso de reducción	Defectos
Nano rodillos	azul	Hidrogenación a una presión de 40 bar a 450°C por 1 h	Vacancias de oxígeno en la superficie y el bulto.
Nanopartículas	azul/negro	Hidrogenación a 7 MPa y 450°C por 24 h	Incorporación de hidrógeno en sitios intersticiales
Nano varillas	amarillo	Recocido en una atmósfera de hidrógeno por 30 min en un rango de 200-550°C	Vacancias de oxígeno y grupos hidroxilos en la superficie
Formas irregulares	Negro	Irradiación de laser por pulso	Subóxidos de titanio y vacancias de oxígeno.

Nanopartículas (TiO₂ P25)	Negro/Azul	Reducción solvotérmica de metales.	Especies Ti ³⁺
---	------------	------------------------------------	---------------------------

De las tres fases más conocidas del TiO₂, el rutilo es el más abundante, seguida por la anatasa, mientras que la brookita es escasa debido a las condiciones necesarias para su síntesis [11,15,25]. Estas fases presentan diferentes propiedades ya que poseen diferente estructura cristalina. Sus grupos espaciales y parámetros de celdas respectivos se muestran en la Tabla 1.2 y la Fig. 1.1.

Tabla 1.2 Información estructural del TiO₂ según su fase [17].

<i>Fase cristalina:</i>	Anatasa	Rutilo	Brookita
<i>Sistema cristalino:</i>	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrómbica
<i>Parámetros de celda (Å):</i>	a = b = 3.78 c = 9.5	a = b = 4.58 c = 2.93	a = 5.45 b = 9.18 c = 5.14
<i>Grupo espacial:</i>	I4 ₁ /amd (141)	P4 ₂ /mnm (136)	Pcab (61)

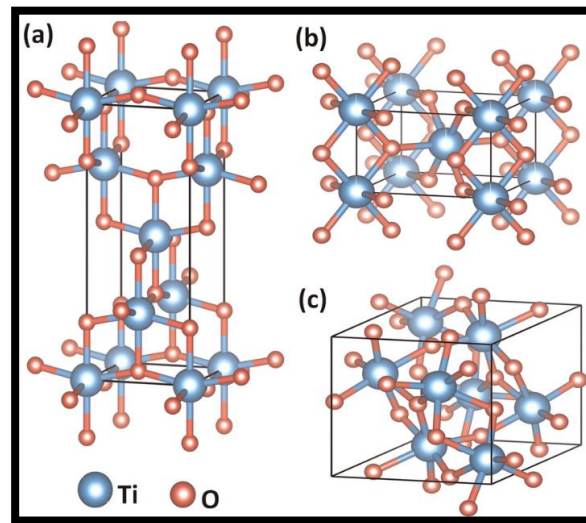


Fig. 1.1 Estructuras cristalinas de las fases del TiO₂ (a) anatasa, (b) rutilo y (c) brookita. [26]

Además, cada fase expone determinados planos cristalinos debido a que presentan una mayor estabilidad (menor energía superficial). A continuación, se muestran en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3 Planos principales de cada fase cristalina [27].

Fase:	Anatasa	Rutilo	Brookita
Planos principales:	(100), (110), (001)	(101), (100) y (001)	(010), (110) y (100)
Plano Preferencial (Mayor estabilidad):	(110)	(101)	(010)

Es muy común que en el TiO_2 haya una mezcla de fases al realizar una síntesis, por lo que se debe tener un control adecuado de las condiciones para poder obtener alguna fase en particular. En algunos trabajos que se han realizado por el método de sol-gel, se encontró una relación entre el tamaño del grano, la temperatura y la presión con las fases obtenidas en el material [28].

1.2 Energía de banda prohibida

El material en cuestión (TiO_2) es un semiconductor, sus propiedades se encuentran entre un metal conductor y un aislante, esto quiere decir que su energía de banda prohibida se encuentra por debajo de un material aislante. Para que un semiconductor conduzca, se le debe incidir un haz de luz con una cantidad superior o equivalente a su energía de banda prohibida [29]. Esta energía depende de la fase, siendo que en el caso de la anatasa y la brookita cuentan con una banda indirecta mientras que la del rutilo es directa [17], esto es debido a sus diferencias en la estructura cristalina (Fig. 1.2).

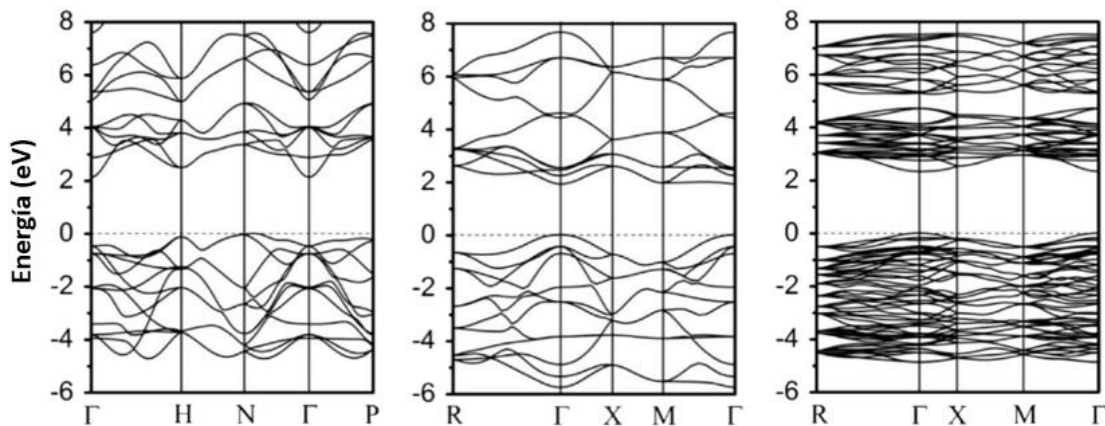


Fig. 1.2 Estructura de banda de las principales fases del TiO_2 , de izquierda a derecha anatasa, rutilo y brookita [26].

Los niveles energéticos que definen la banda prohibida de forma general son los orbitales 2p del oxígeno y los orbitales 3d del titanio. La banda de valencia está formada por estados 2p del O y algunos estados 3d del Ti demostrando una hibridación p-d; en el caso de la banda de conducción, se compone por estados 3d de titanio mezclado con algunos 2p de O y estados 3p del Ti [26,30].

1.3 Nanoestructuras del TiO₂

Las nanoestructuras de diversos materiales son de gran interés debido a las propiedades adquiridas al reducir su tamaño. En el caso del TiO₂, el interés se enfoca en que se puede generar una prolongación del tiempo de vida de pares electrón-hueco ($e^- - h^+$) y en el aumento del área superficial específica [31]. También, debido al efecto de confinamiento cuántico se genera un cambio en la banda de energía prohibida, este efecto ocurre cuando el tamaño de las partículas se encuentra en la escala nanométrica, resultando en niveles de energía discretos [6].

En previos trabajos se han sintetizado diferentes nanoestructuras del TiO₂ entre las que se encuentran nanotubos [32,33], nanopartículas [34] y nanoláminas [35,36] (Fig. 1.3). Se ha realizado una comparación de la eficiencia fotocatalítica [31] de las tres nanoestructuras donde se concluyó que la estructura de banda y actividad fotocatalítica son dependientes de la morfología, notando un mejor desempeño en las nanoláminas seguido de los nanotubos y finalmente las nanopartículas [31].

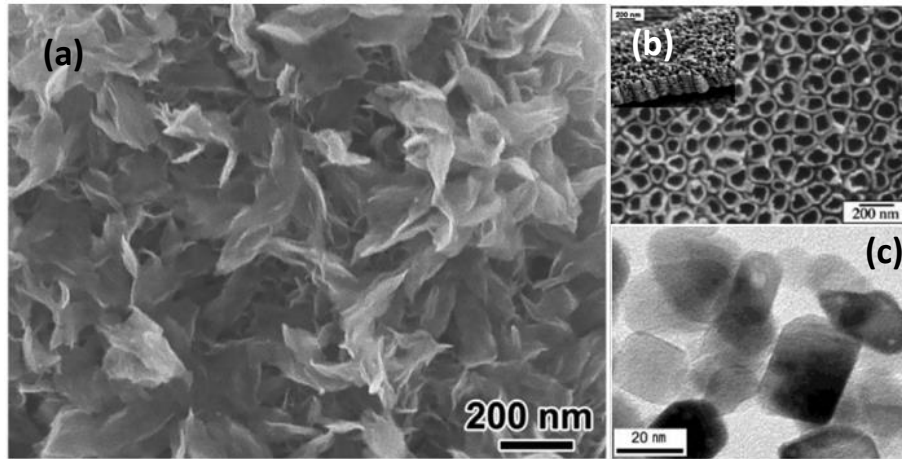


Fig. 1.3 Diferentes nanoestructuras de TiO_2 (a) nanoláminas [37], (b) nanotubos [38] y (c) nanopartículas [34].

1.4 Electrohilado

El electrohilado como método de síntesis presenta bastantes ventajas gracias a la versatilidad del procedimiento permitiendo el control de diferentes parámetros para obtener nanofibras con determinadas características [39].

Un esquema del montaje experimental del equipo utilizado para la síntesis por electrohilado se muestra en la Fig.1.4. Se encuentra conformado por una bomba de infusión en la cual es acoplada una jeringa que contiene una disolución polimérica precursora del compuesto a sintetizar. Tiene una fuente de alto voltaje que se conecta a la punta de la jeringa y al colector [10]. Durante el proceso, la bomba de infusión controla la salida de la disolución por la jeringa a una velocidad constante hasta que una pequeña gota sale de la punta. En ese momento se aplica una diferencia de potencial con la fuente de alto voltaje entre el colector y la jeringa, esto provoca una deformación en la gota a causa de las fuerzas coulombianas que compiten con la tensión superficial. Es así como la gota toma la forma de un cono invertido, conocido como cono de Taylor [40]. Al momento en que la fuerza de tensión superficial es vencida, se forma un hilo alargado del material depositando así las nanofibras sobre el colector [41] a la velocidad previamente seleccionada. Dependiendo de la velocidad de infusión, la diferencia

de potencial aplicado y el tamaño de la punta de la jeringa, se pueden obtener diferentes características de las nanofibras. Esto también depende de la viscosidad que tenga el material ya que ello define si se obtiene una estera de nanofibras con un diámetro homogéneo sin aglomeraciones o goteos. En el caso del TiO_2 , este procedimiento se ve influenciado por la humedad del ambiente, por lo que también es importante su control.

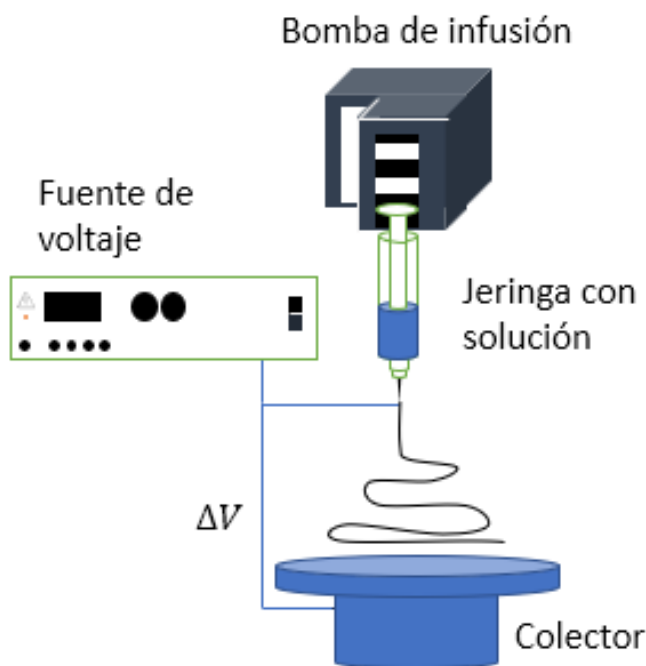


Fig. 1.4 Esquema de los componentes del equipo para electrohilado.

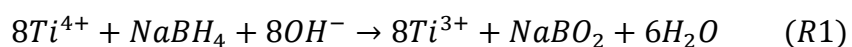
1.5 TiO_2 reducido

El término reducción parcial es usado debido a que no se lleva a cabo la reducción total del material. Es común que los cambios generados por el proceso de reducción en el material no afecten el volumen total del material sino principalmente la superficie. Lo anterior se debe a que frecuentemente primero se sintetiza el TiO_2 y posteriormente se lleva a cabo el proceso de reducción, es decir, se obtiene el TiO_2 y después se pone en contacto con el agente reductor. El TiO_2 al pasar por un proceso de reducción genera defectos provocando un cambio en

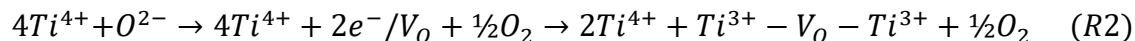
su coloración. Ejemplo de tales defectos son especies Ti^{3+} y/o vacancias de oxígeno (V_O) que principalmente se encuentran en la superficie del material [24]. Esto ocurre, según se ha mencionado en otros trabajos [42], ya que las vacancias de oxígeno generan una extensión (incremento del número de estados) dentro de la banda prohibida reduciendo la energía de banda prohibida permitiendo así la absorción en las regiones visible e infrarroja del espectro electromagnético.

Existen diversas metodologías para reducir al TiO_2 , siendo una de las más sencillas la molienda o mezcla mecánica del TiO_2 con $NaBH_4$ (tetraborohidruro de sodio), siendo este último el agente reductor. A temperatura ambiente, se mezclan determinadas cantidades de TiO_2 y $NaBH_4$ las cuales se muelen para mejorar el contacto. Después, la mezcla es sometida a un tratamiento térmico en una atmósfera inerte. La temperatura de tratamiento se encuentra entre 300 y 400°C. Posteriormente, la muestra es lavada con etanol y agua desionizada para eliminar residuos de precursores [43]. Otro método encontrado en la literatura sugiere llevar a cabo un tratamiento térmico del TiO_2 en una atmósfera reductora con H_2 [23]. Esto se lleva a cabo al colocar TiO_2 en un horno con tubo de cuarzo, con flujo de gas que permita el control del mismo para realizar el tratamiento con hidrógeno.

El método utilizado en este trabajo para la reducción del TiO_2 ha sido reportado recientemente en la literatura [44]. Consiste en la impregnación del agente reductor en el TiO_2 en disolución alcohólica (isopropanol), esto con el objetivo de mejorar el contacto. Como agente reductor se usa $NaBH_4$. Se prepara una disolución estable del $NaBH_4$ y se mezcla con una determinada cantidad de TiO_2 permitiendo la adsorción del agente reductor en las nanofibras. Después, el disolvente es evaporado hasta obtener un polvo fino blanco. Una vez seco el TiO_2 impregnado, se somete a tratamiento térmico a una temperatura y tiempo determinados en flujo de N_2 . Finalmente, el TiO_2 parcialmente reducido es lavado con etanol y agua para ser secado. La reacción de reducción se presenta a continuación [45]:



Es así como la red en la superficie del material se ve modificada, generando vacancias de oxígeno y especies Ti^{3+} , esto se puede observar con mayor claridad en la siguiente ecuación [46]:



donde V_O representa una vacancia de oxígeno.

2 Metodología experimental

2.1 Obtención de materiales

A continuación, se presenta la metodología empleada para la síntesis de las nanofibras de TiO_2 y el procedimiento para la reducción parcial de las mismas.

2.1.1 Síntesis de Nanofibras de TiO_2

La síntesis de nanofibras de TiO_2 se realizó por medio de la técnica de electrohilado en configuración vertical. Primero se preparó una disolución precursora con propiedades viscoelásticas para ello se mezclaron 2 ml de etanol con 0.8 ml de ácido acético, posteriormente se agregó una cantidad de 0.12 g de polivinilpirrolidona (PVP). Este último aumenta la viscosidad de la disolución y permite el estiramiento del fluido para obtener las nanofibras. La mezcla se mantuvo en agitación por un periodo de 20 min para disolver completamente al PVP. Posteriormente, se adicionaron 1.75 ml de la disolución en un vial junto con 0.75 ml de butóxido de titanio el cual se puso en agitación ultrasónica por 5 min.

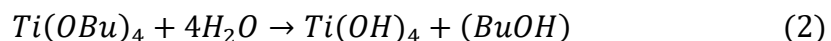
La solución precursora se vertió en una jeringa comercial de 3 ml (marca BD Plastipak). Después, la jeringa fue colocada en la bomba de infusión programada

a una velocidad de 0.3 ml/h. Se aplicó una diferencia de potencial entre la punta de la jeringa y el colector de 15 kV generando un cono de Taylor permitiendo que un hilo de la disolución polimérica comience a depositarse en el colector de forma aleatoria generando así una malla de nanofibras. La distancia entre la punta de la jeringa y el colector fue de 15 cm.

Una vez finalizada la inyección de disolución, las nanofibras de TiO₂ depositadas fueron sometidas a un tratamiento térmico de calcinación en un horno tubular utilizando una rampa de calentamiento de 20 °C/min hasta una temperatura de 400 °C por 5 h con un flujo de aire de 50 ml/min para eliminar material orgánico y obtener TiO₂ cristalino, la cantidad obtenida de nanofibras al finalizar todo el proceso fue de ~0.09 g.

Debido a que la cantidad de material obtenido en un periodo de 6 h de depósito es de ~0.1 g, se repitió la síntesis manteniendo todos los parámetros iguales verificando que tanto la morfología como las fases presentes fueran similares en cada depósito hasta obtener una cantidad total de ~1.8 g para poder separar cuatro muestras diferentes de 0.45 g. Dadas las condiciones, al realizar las caracterizaciones del material se pudo ver que la fase predominante fue la anatasa, lo que era deseado ya que esta fase muestra el mejor desempeño fotocatalítico para futuras aplicaciones. La cantidad de TiO₂ fue dividida en cuatro partes para preparar las diferentes muestras, tres reducidas y una de TiO₂ sin modificar como referencia.

Las reacciones químicas involucradas en el proceso de electrohilado se pueden describir en tres etapas principales. Inicialmente una reacción de esterificación del ácido acético con el etanol que libera moléculas de agua (Ec. 1), después ocurre una hidrólisis del butóxido de titanio formando hidróxido de titanio y butanol (Ec. 2). Finalmente, el hidróxido de titanio se condensa formando así una red amorfa de hidroxioxidos de titanio (Ec. 3) [10].



El emplear una reacción de esterificación permite un mayor control de la hidrólisis al entrar en contacto el agua con el butóxido de titanio, obteniendo un material más homogéneo al hacerse el depósito de las nanofibras [47,48].

2.1.2 Reducción parcial del TiO_2

Para reducir parcialmente las nanofibras de TiO_2 , previamente, el agente reductor fue impregnado. Para ello se usó un equipo de destilación (Fig. 2.1), se disolvió una determinada cantidad de $NaBH_4$ en 40 ml de isopropanol precalentado a una temperatura de $70^\circ C$, la disolución se mantuvo en agitación hasta que se disolvió completamente el reactivo. Una vez homogeneizada la disolución, se adicionaron 0.45 g de las nanofibras de TiO_2 permitiendo el contacto con el agente reductor durante 0.5 h. Posteriormente, la temperatura fue ligeramente aumentada para evaporar el isopropanol. Una vez evaporado completamente el isopropanol, el material fue secado a $80^\circ C$ durante 0.5 h. Después, el material impregnado fue sometido a tratamiento térmico por 1.5 h a $400^\circ C$ con un flujo de N_2 de 50 ml/min. En esta etapa el material es reducido y sufre un cambio en la coloración. Después de la reducción, se realizó el lavado de las nanofibras con agua desionizada para eliminar residuos del agente reductor y después se secaron las nanofibras de TiO_2 reducidas. Finalmente, las fibras obtenidas fueron molidas para obtener un polvo. Se prepararon diferentes muestras utilizando una cantidad del 4, 6 y 8% en peso del agente reductor con respecto a la mezcla de TiO_2 y $NaBH_4$.

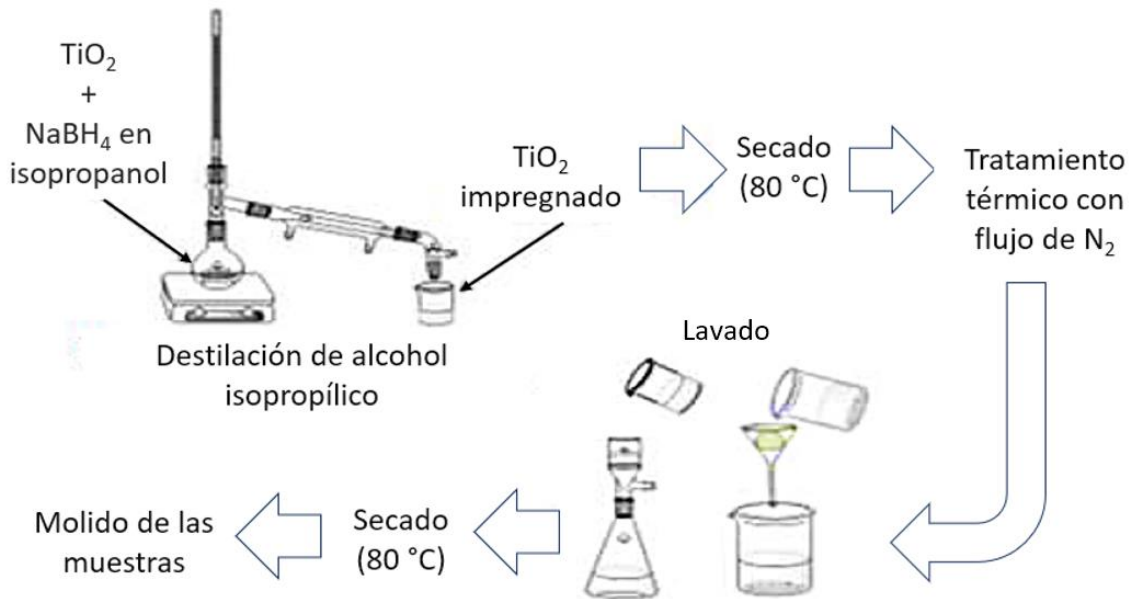


Fig. 2.1 Diagrama de la metodología de reducción parcial [44].

Este método tiene como objetivo generar un mayor contacto entre el agente reductor y las nanofibras de TiO_2 para que la muestra tenga una reducción homogénea.

El agente reductor empleado (NaBH_4) es relativamente estable en isopropanol a temperatura ambiente, a medida que se eleva la temperatura (a partir de $60\text{ }^\circ\text{C}$) se considera soluble, sin embargo, para que esto ocurra requiere de un tiempo relativamente largo [49]. Al agregar el TiO_2 en la solución y comenzar la destilación del alcohol, el agente reductor entra en contacto con las nanofibras del material de manera controlada permitiendo llevar a cabo la reducción parcial.

A continuación, en la Fig. 2.2, se presentan las muestras preparadas con sus etiquetas indicando la cantidad de agente reductor utilizado en porcentaje en peso, $m_{\text{NaBH}_4} \times 100\% / (m_{\text{NaBH}_4} + m_{\text{TiO}_2})$. Cabe mencionar que la muestra $\text{TiO}_2\text{-0\%}$ son fibras calcinadas obtenidas por electrohilado que servirán de referencia.

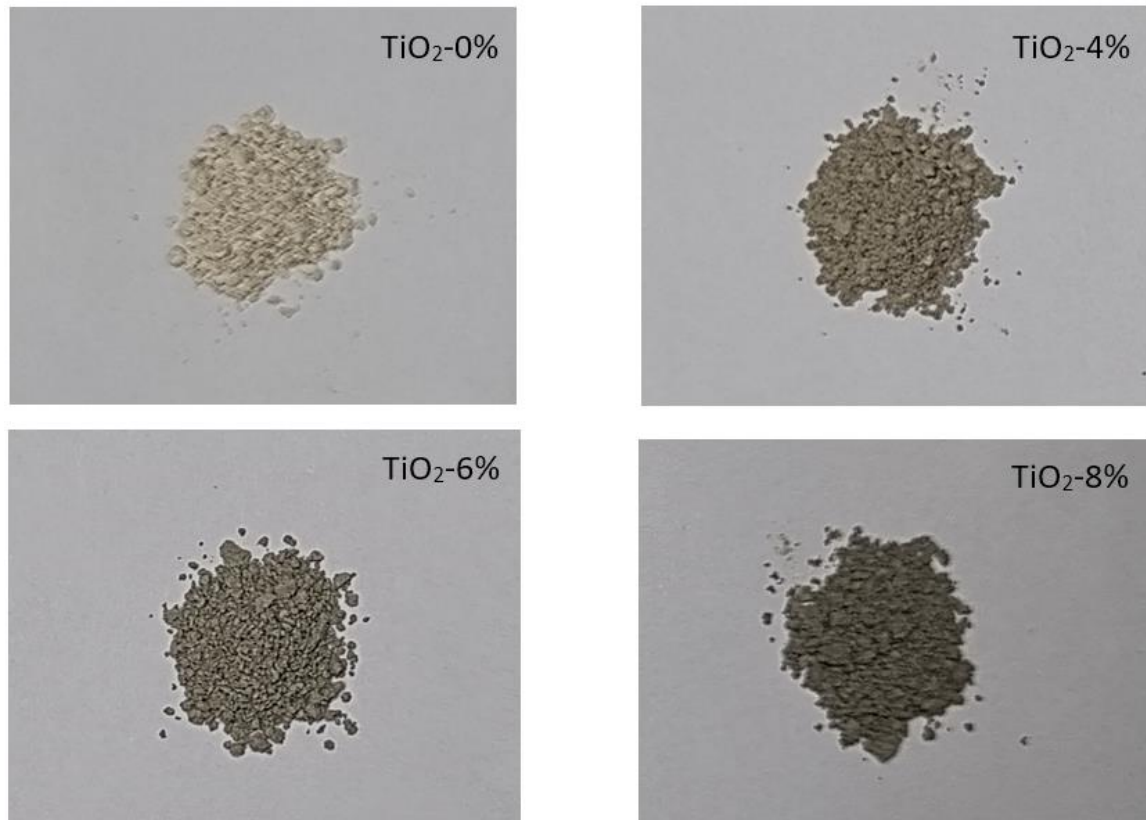


Fig. 2.2 Muestras de las nanofibras de TiO₂

2.2 Caracterización del material

Las técnicas de caracterización de materiales son de gran relevancia como herramienta de investigación ya que permiten el análisis de las propiedades de interés como son ópticas, químicas, morfológicas y estructurales. De esta forma se puede confirmar si se han obtenido los resultados esperados de las modificaciones hechas a un material para reconocer ventajas adquiridas en comparación con otros materiales con propiedades similares. Además, ayudan a definir las posibles aplicaciones según las ventajas obtenidas.

2.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido

El microscopio electrónico de barrido hace uso de los electrones generados en un filamento que interaccionan con los átomos de una muestra, el filamento suele ser por lo general de tungsteno [50]. Los electrones incididos en la muestra se dispersan dentro del material perdiendo gradualmente su energía siendo finalmente absorbidos por este. A la profundidad máxima de penetración de los electrones en la muestra antes de ser absorbidos se le llama rango de electrones [51], dicho intervalo varía dependiendo de diferentes características como son la energía de los electrones, el número atómico de los elementos y la densidad de la muestra. Se debe tener en cuenta que, a mayor energía, el rango de electrones aumenta. Por el contrario, al tener un número atómico y una densidad altos, el rango de electrones se verá reducido [50]. La interacción de los electrones con la muestra genera diferentes tipos de señales las cuales son captadas por diferentes tipos de detectores que constituyen el equipo. Las imágenes se generan con los electrones secundarios o bien con los electrones retrodispersados y los espectros o mapeos con un detector de energía dispersiva de rayos-X acoplado a la columna del microscopio. En la Fig. 2.3 se pueden ver los diferentes componentes con los que suele contar un microscopio electrónico de barrido, en el diagrama se destaca el cañón de electrones, las lentes electromagnéticas que permiten enfocar los electrones, el detector de electrones retrodispersados, el detector de rayos-X característicos y el detector de electrones secundarios.

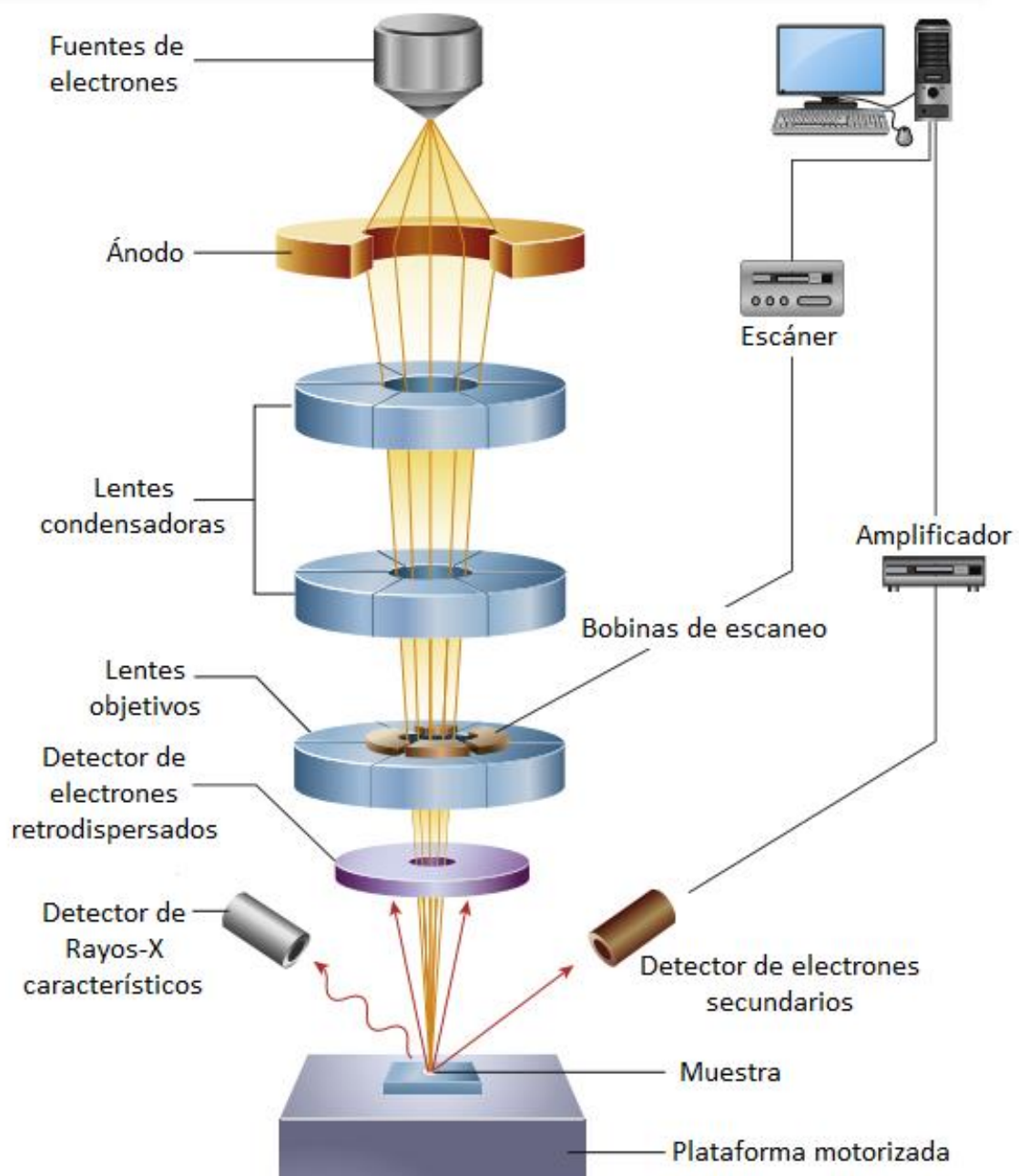


Fig. 2.3 Componentes de un Microscopio Electrónico de Barrido [51]

Electrones secundarios

Se llaman electrones secundarios debido a que son electrones arrancados de los átomos de la muestra por la incidencia de una radiación primaria la cual puede ser un haz de electrones con una cierta cantidad de energía, quedando productos de una ionización. Esto ocurre cuando el haz de electrones incide lo suficientemente cerca del núcleo proporcionando la energía necesaria para que los electrones internos salgan de la muestra, esto se puede ver en la Fig. 2.4. Debido a que los electrones secundarios son de muy baja energía, estos suelen encontrarse en la superficie lo que permite hacer el análisis topográfico del material [51].

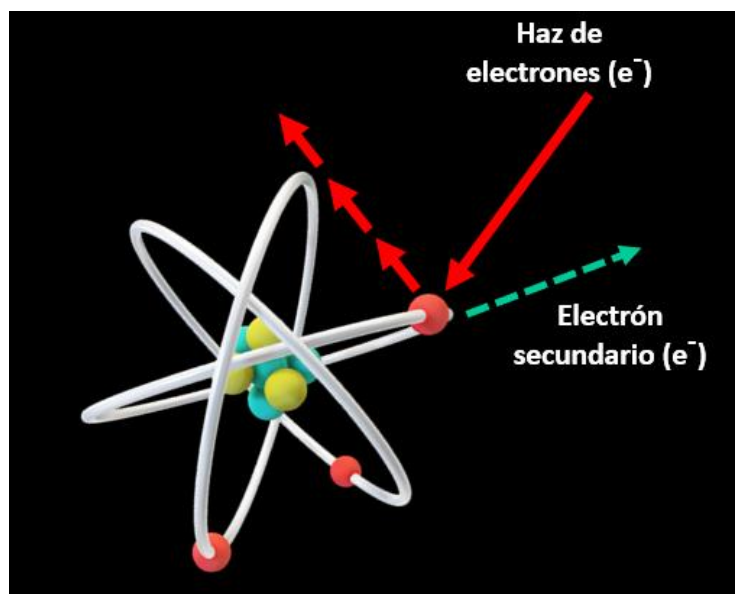


Fig. 2.4 Generación de electrón secundario

Electrones retrodispersados

Son aquellos que al ser incididos sobre un material, se encuentran de frente con el núcleo de un átomo, siendo dispersados en sentido contrario [52] como se puede observar en la Fig. 2.5. Este tipo de electrones cuentan con un valor de intensidad de energía dependiente del número atómico de los átomos en la muestra, lo cual proporciona información sobre la composición superficial del material.

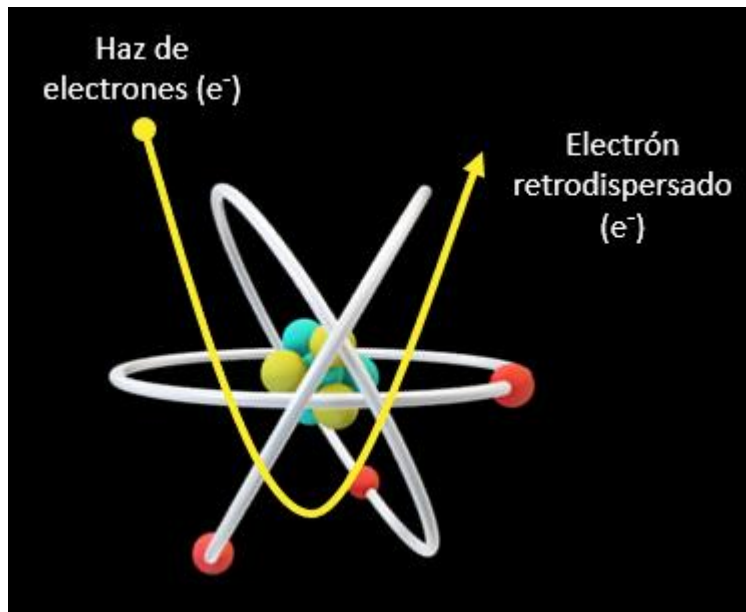


Fig. 2.5 Generación de electrones retrodispersados.

Rayos-X

Esta señal es generada cuando un electrón secundario sale del átomo incidido por un haz primario (haz de electrones) dejando un hueco, esto provoca que un electrón externo salte a dicho hueco. La diferencia de energía provocada por el salto de un electrón de un nivel superior a uno inferior es balanceada por la emisión de un cuanto de radiación de rayo-X (Fig. 2.6). Debido a que estos son característicos de cada elemento, permiten conocer la composición de la muestra. En comparación con los electrones Auger, los rayos-X proporcionan información de un volumen importante de la muestra a diferencia de los electrones Auger, ya que estos son de baja energía.

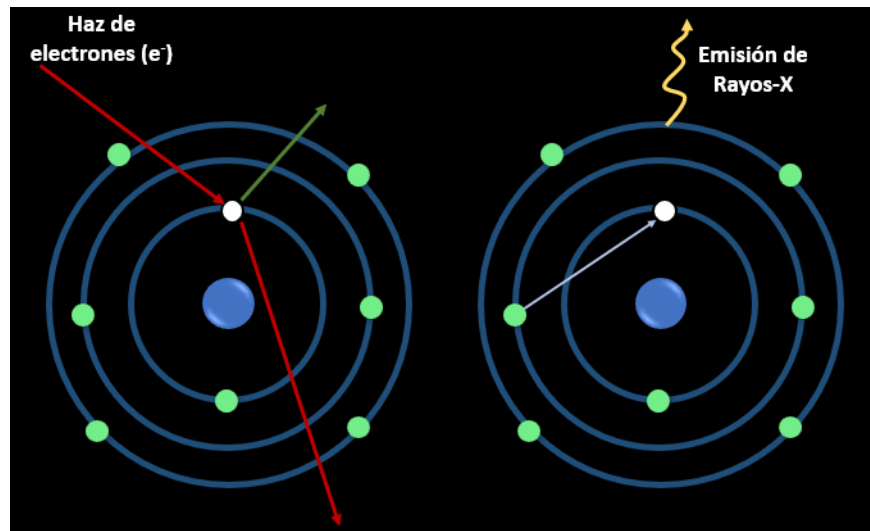


Fig. 2.6 Emisión de Rayos-X

Para el análisis se usó el equipo con el que se cuenta en el laboratorio (Fig. 2.7), un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo marca JEOL modelo JSM-7800F.



Fig. 2.7 Microscopio electrónico de barrido de emisión por campo (JEOL modelo JSM-7800F)

Para el análisis por microscopía electrónica de barrido una pequeña cantidad de muestra fue colocada en una cinta de carbón sobre el portamuestras. Se obtuvieron imágenes de las muestras con electrones secundarios con una

amplificación de 50,000x y con un voltaje de aceleración de 15 kV para el estudio de la morfología del material. Además, se realizó un análisis de la composición química haciendo pastillas de cada muestra, estas fueron analizadas en diferentes regiones con la intención de observar las posibles variaciones composicionales del material.

2.2.2 Difracción de Rayos-X

Los rayos-X son ondas electromagnéticas con longitudes de onda en el orden de 0.1 nm. Estos rayos son generados por una desaceleración de electrones al chocar con un blanco metálico. Para su empleo en equipos de laboratorio, frecuentemente se hace uso de tubos con filamento o tubos de gas (Fig. 2.8).

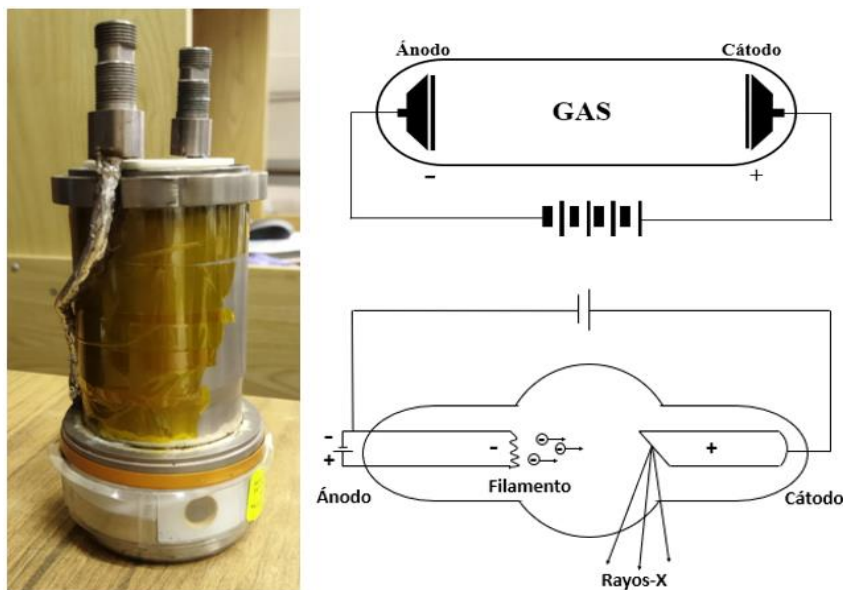


Fig. 2.8 Tubos para generar rayos-X.

La difracción de rayos-X para muestras en polvo es de gran importancia para caracterizar materiales policristalinos ya que la mayoría de las muestras no suelen ser monocristalinas. Esta técnica permite identificar fases cristalinas de una muestra tanto cualitativa como cuantitativamente, también posibilita determinar el tamaño de cristalito y los parámetros de celda.

El difractómetro utiliza la radiación de rayos-X que al interaccionar con muestras cristalinas producen haces difractados los cuales obedecen la ley de Bragg.

Ley de Bragg

Con la ley de Bragg se hace el estudio de las direcciones en las que la radiación de rayos-X al entrar en contacto con el material policristalino genera interferencia constructiva. Dicha interferencia constructiva ocurre cuando la diferencia de camino óptico entre la radiación incidente y la dispersada es proporcional a un número entero de longitudes de onda como se muestra a continuación (Fig. 2.9):

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}(\theta) \quad (4)$$

donde:

n - número entero

λ - longitud de onda de los Rayos-X

d - distancia entre los planos de la red cristalina

θ - ángulo entre el rayo incidente y el plano de dispersión

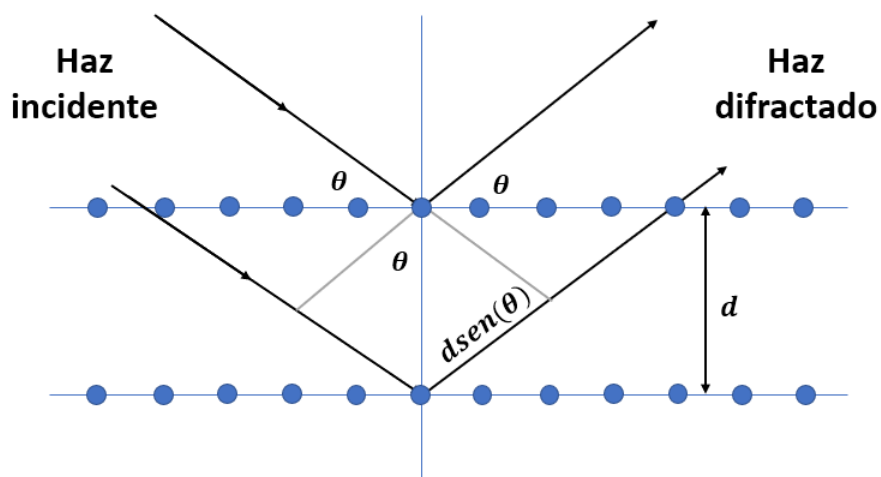


Fig. 2.9 Difracción de Bragg por planos cristalinos.

Refinamiento Rietveld

El método de refinamiento Rietveld es una potente herramienta para la obtención de información estructural y microestructural. Consiste en minimizar la diferencia entre la medida experimental y la calculada, utilizando un modelo estructural aproximado y unos parámetros que permitan distribuir las intensidades de las diferentes reflexiones en el difractograma. El método no usa las intensidades integradas de los picos de difracción, sino que emplea todo el difractograma de polvo, resolviendo, al menos en parte el problema de superposición de picos. La diferencia entre ambos patrones es utilizada para refinar las coordenadas atómicas del modelo estructural. El patrón observado es refinado al minimizar el residuo S por un proceso de mínimos cuadrados:

$$S = \sum w_i |y_{obs} - y_{cal}|^2 \quad (6)$$

siendo que w_i es el peso asignado a cada punto.

La intensidad calculada en un punto (2θ) se determina de la siguiente manera:

$$y'_i = y_{bi} + \sum_{j=1}^M \sum_{k=1}^N S_j P_{jk} H_{jk} L |F_{jk}|^2 \quad (7)$$

y_{bi} -Tasa de conteo del fondo

S_j -Escala y/o factor de escala

P_{jk} -Función de perfil

H_{jk} -Multiplicidad de la reflexión k

L -Coeficiente Lorentziano de polarización

F_{jk} -Amplitud de la estructura

M -Número de fases

N - Número de reflexiones de Bragg de la fase j

Para llevar a cabo los refinamientos existen dos tipos de datos necesarios para la obtención de las intensidades calculadas del material a refinar, estos son los llamados “parámetros atómicos” y los “parámetros globales”. Ambos parámetros son optimizados para así obtener el mejor ajuste.

Los parámetros atómicos son aquellos los cuales permiten el cálculo de las intensidades de las diferentes reflexiones generada por el material y las diferentes fases presentes en el mismo. Dichos parámetros son:

- Parámetros de red
- Grupo espacial
- Posiciones atómicas
- Parámetros de desplazamiento atómicos
- Factores de ocupación

Los parámetros globales son aquellos que afectan a todo el difractograma distribuyendo las intensidades de las reflexiones en aquellos puntos en donde afecten, los parámetros que lo conforman son:

- Factor de escala del difractograma
- Parámetros que permiten describir el fondo
- Desplazamiento del cero
- Parámetros que describen la forma de los picos
- Factores de escala de cada fase para mezclas de compuestos cristalinos
- Coeficientes que corrigen los efectos de orientación preferentes
- Coeficientes que corrigen el fenómeno de extinción
- Parámetros que corrigen la absorción (geometría Debye-Scherrer) y absorción en superficies rugosas (geometría Bragg-Brentano).

El método utilizado para el refinamiento Reitveld es el llamado “aproximación de parámetros fundamentales” o FPA, por sus siglas en inglés. Éste toma en cuenta diferentes funciones que representan la configuración del equipo y la microestructura de la muestra. Los parámetros de la aproximación FPA son tomados en su totalidad por las características físicas de la configuración experimental empleada en las mediciones.

El equipo usado fue un difractómetro de rayos-X de la marca Panalytical modelo Empyrean (Fig. 2.10). Los componentes principales del equipo son una fuente de alta tensión, el tubo de rayos-X, el goniómetro, el detector, máscaras, colimadores, rejillas, analizador de pulsos y microprocesadores.

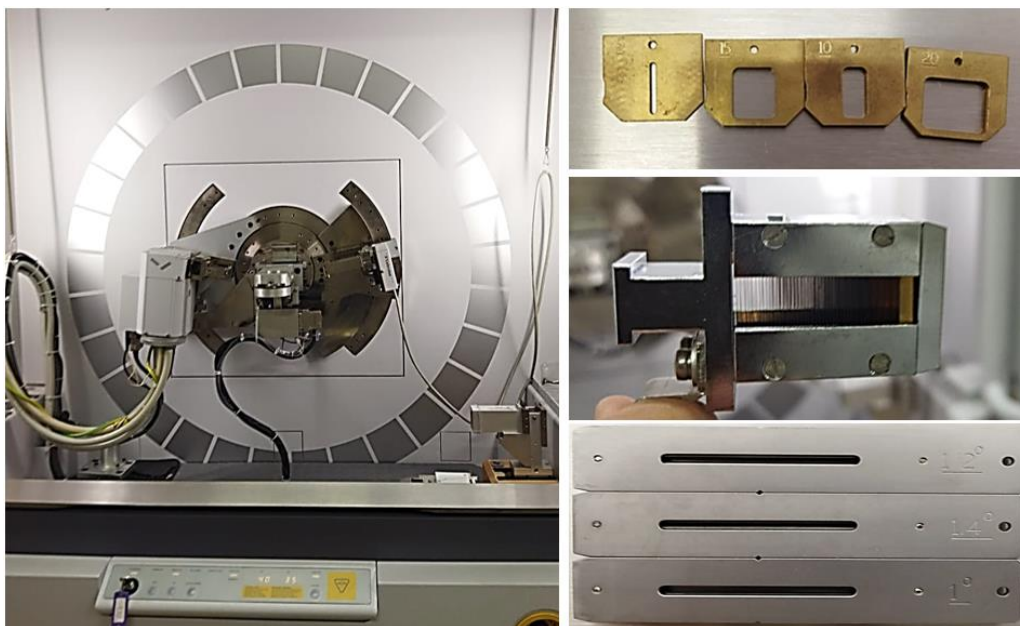


Fig. 2.10 Difractómetro de Rayos-X

Se realizaron las mediciones de los patrones de difracción de las muestras para analizar sus propiedades estructurales. Los difractogramas obtenidos fueron analizados por refinamiento Rietveld.

La configuración considerada para el refinamiento por el método de aproximación por parámetros fundamentales se muestra a continuación en la Fig. 2.11 y se presentan sus especificaciones en la Tabla 2.1 y 2.2:

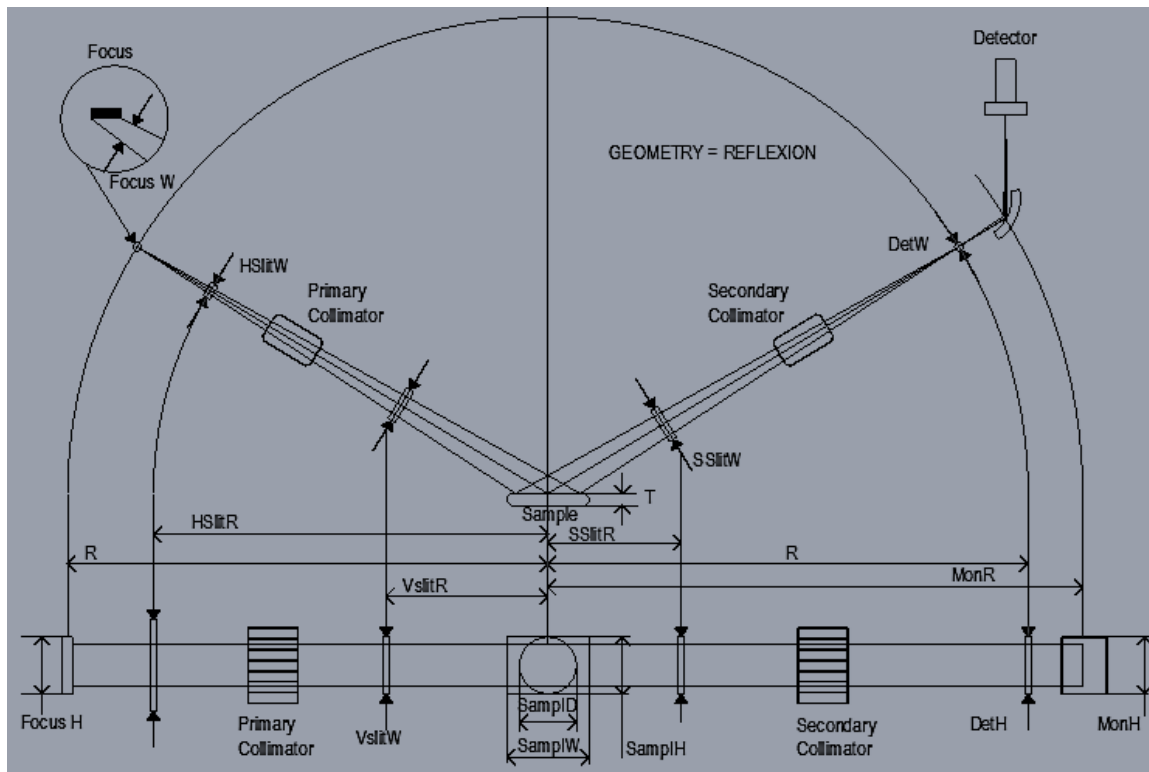


Fig. 2.11 Diagrama del arreglo del difractómetro.

Tabla 2.1 Parámetros de la configuración del equipo.

Radio del goniómetro (R) (mm)	Dimensión axial del tubo de rayos-x (FocusH) (mm)	Dimensión ecuatorial del tubo de rayos-x (FocusW) (mm)	Ancho de la rendija de divergencia axial (VSlitH) (mm)	Distancia de la muestra a rendija de divergencia axial (VSlitR) (mm)	Ancho de la rendija de divergencia ecuatorial (HSlitW) (mm)	Distancia de la muestra a rendija de divergencia ecuatorial (HSlitR) (mm)	Ángulo de divergencia del colimador sóller primario (PColl) (Radianes)
240	12	0.04	12	142	F(R-HSlitR)	150	0.04

Tabla 2.2 Parámetros de la configuración del equipo.

Diámetro de la muestra (SampID) (mm)	Distancia de la muestra a la rendija antidispersiva (SSlitR) (mm)	Ancho de la rendija antidispersiva (SSlitW) (mm)	Ángulo de divergencia del soler secundario (SColl) (Radianes)	Dimensión ecuatorial de la rendija de detección (DetH) (mm)	Dimensión axial de la rendija de detección (DetW) (mm)	Dimensión ecuatorial de una matriz 1D de detectores (DetArrayW) (mm)
20	120	6.6	0.04	15	0.070	8.96

2.2.3 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman permite identificar modos de baja frecuencia como los vibracionales y rotacionales. El espectro del material se obtiene usando una fuente de luz monocromática la cual se encuentra en el rango visible, infrarrojo o ultravioleta. Al incidir la luz, esta es dispersada al entrar en contacto con la muestra generando dos tipos de dispersión Rayleigh y Raman.

La dispersión Rayleigh se caracteriza por mantener la misma longitud de onda que la del haz de luz incidente, mientras que en el caso de la dispersión Raman se tiene una longitud de onda diferente a la del haz incidente. La diferencia entre la longitud de onda incidente y la dispersada es conocida como desplazamiento Raman, este cambio está relacionado con los modos vibracionales de la red cristalina del material o con los modos vibracionales de una molécula.

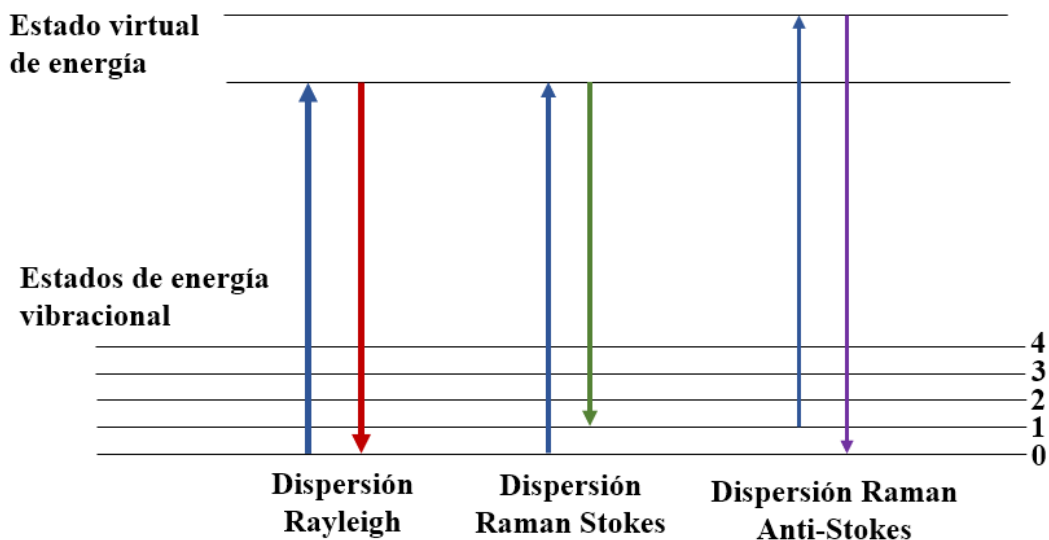


Fig. 2.12 Diagrama de niveles de energía que muestra los estados involucrados en los espectros Raman.

La dispersión Raman (Efecto Raman) es inelástica. Al excitar la muestra con un fotón, las moléculas son puestas en un estado virtual de energía por un breve periodo antes de que el fotón sea emitido al relajarse, sin embargo, al ser una dispersión inelástica esta puede ser de mayor o menor energía en relación con el haz incidente para mantener la energía total del sistema después de que la molécula se mueva a un nuevo estado rotacional, vibracional o electrónico. Si el estado final de energía es mayor al estado inicial, el fotón dispersado será desplazado a una frecuencia menor, siendo una dispersión Stokes Raman. En el caso contrario, si el estado final de energía es menor al estado inicial, el fotón dispersado será desplazado a una frecuencia mayor, a esta se le conoce como dispersión anti-stokes. Dichos fenómenos se pueden observar en la Fig. 2.12.

Para la obtención de los espectros Raman de las nanofibras se utilizó un equipo de marca Horiba Jobin Yvon (Fig. 2.13) el cual fue calibrado con una muestra de silicio monocristalino usando como referencia su posición de línea principal que se encuentra a 520.7 cm^{-1} .



Fig. 2.13 Equipo Raman (Horiba Jobin Yvon)

Se hicieron seis mediciones por muestra para la certidumbre de los datos en un intervalo de $80 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, las nanofibras molidas fueron colocadas sobre un portamuestras de vidrio y las medidas se tomaron a una amplificación de 50x con el microscopio óptico acoplado al espectrofotómetro.

2.2.4 Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis-NIR

La espectroscopía por reflectancia difusa es usada para la caracterización de materiales sólidos, se obtiene información a partir del haz incidente que es reflejado al interactuar con la muestra. Existen dos tipos de reflectancia, las cuales son especular o difusa (Fig. 2.14). La reflexión especular ocurre cuando el haz reflejado sale con el mismo ángulo que el incidente, por otro lado, se le llama reflectancia difusa cuando el haz incidente penetra entre las partículas de la muestra saliendo con un ángulo diferente al incidente.

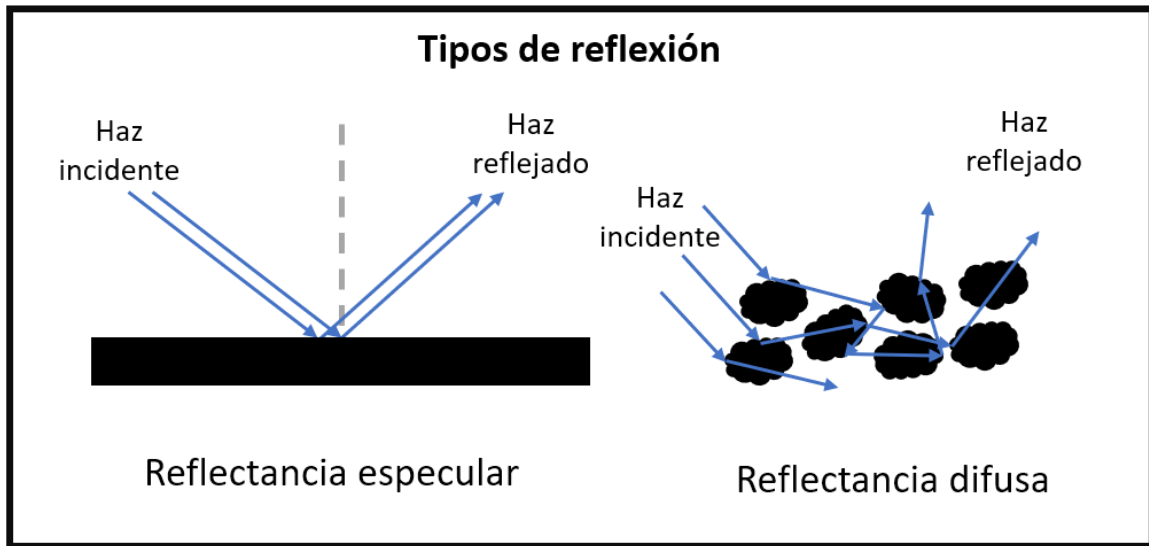


Fig. 2.14 Reflexancia especular y difusa.

La propagación del haz a través de la muestra en polvo se dispersa en diferentes puntos, algunos de los haces incidentes son reemitidos por la muestra, estos son captados por una esfera integradora (Fig. 2.15) mandando las señales reemitidas a un punto de detección.

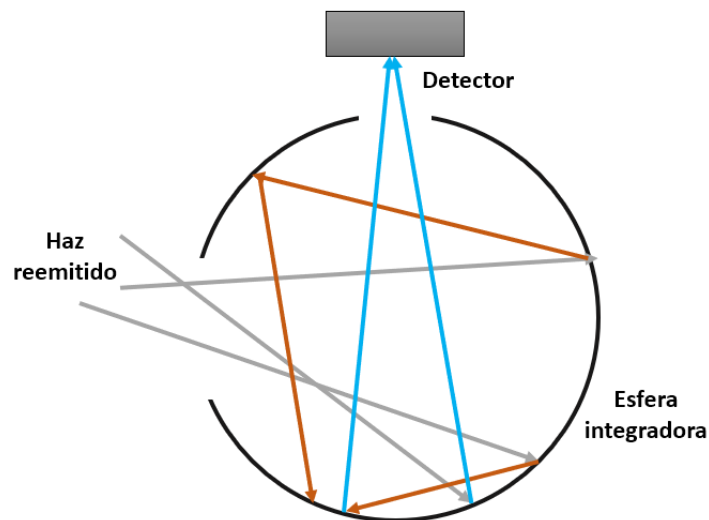


Fig. 2.15 Diagrama de una esfera integradora

Existen diferentes aproximaciones que describen la absorción del haz en el material siendo la más aceptada la función de Kubelka-Munk la cual es de la siguiente forma:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (8)$$

Donde:

$F(R_{\infty})$ -Función de reemisión de Kubelka-Munk

R_{∞} -Reflectancia de la capa infinitamente gruesa

Para que esta función sea válida, el tamaño de partícula en la muestra debe ser igual o menor al tamaño de la longitud de onda del haz incidente. Otro punto a tomar en cuenta es que la muestra debe ser relativamente opaca, más del 60% de la luz incidente en la muestra se debe reflejar para que esto favorezca la función de Kubelka-Munk [53].

Para la caracterización se usó un espectrómetro Agilent-Varian modelo Cary 5000 (Fig. 2.16) al cual se le acopló un accesorio interno de reflectancia difusa de la misma marca, para analizar la reflectancia difusa de los polvos en las regiones UV-Vis-NIR (200-2400 nm) de cada muestra. Estos fueron colocados en un portamuestras para poder estudiar el cambio en las muestras causado por la reducción parcial con diferente cantidad de agente reductor en las regiones del ultravioleta, visible y cercano infrarrojo.



Fig. 2.16 Espectrómetro utilizado para la medición de los espectros de reflectancia difusa en las regiones UV-Vis-NIR.

2.2.5 Reflectancia Difusa Infrarroja por Transformada de Fourier

Esta técnica proporciona información química e incluso estructural de la muestra ya que al irradiar la muestra hay una absorción de energía que genera transiciones entre los niveles energéticos tanto rotacionales como vibracionales con los que se obtienen espectros, los cuales son característicos, permitiendo la identificación de compuestos en su mayoría orgánicos.

Para realizar las mediciones se irradia energía infrarroja a una muestra en polvo la cual es una mezcla del material de interés junto con un polvo transparente para la región infrarroja, este suele ser de KBr. La luz incidente interacciona con la muestra y es reflejada a un integrador esférico para la obtención de los datos. Esta caracterización permite identificar las vibraciones relacionadas a los grupos funcionales en las muestras.

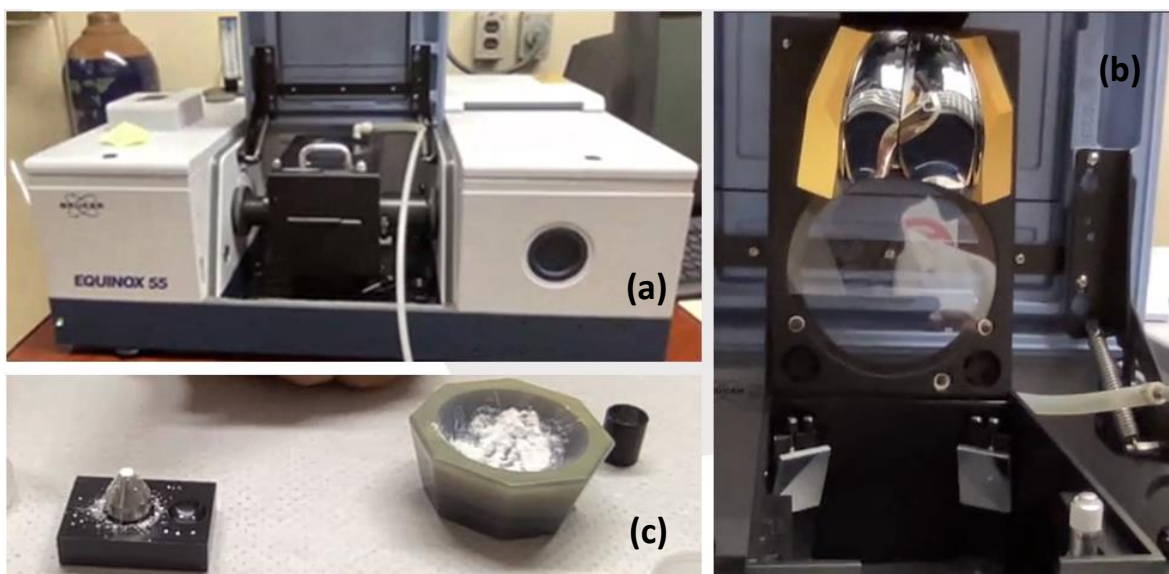


Fig. 2.17 (a) Interferómetro Bruker Equinox 55, (b) esfera integradora y (c) portamuestras con el material.

El equipo usado para la medición es un interferómetro Bruker Equinox 55 junto con un accesorio de esfera integradora (Fig. 2.17) para la señal reflejada. Las muestras fueron molidas junto con KBr (bromuro de potasio) para las mediciones

con una relación de 1:20 (Muestra: KBr) y fueron medidas en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} .

3 Resultados y discusión

3.1 Análisis de resultados y discusión

En esta sección se mostrarán los resultados obtenidos de las diferentes caracterizaciones realizadas a las muestras y los análisis correspondientes.

3.1.1 Propiedades morfológicas y de composición química (SEM/EDS)

Con la técnica de microscopía electrónica de barrido se obtuvieron imágenes generadas con electrones secundarios de las muestras con diferentes concentraciones de agente reductor, dos de ellas son presentadas en la Fig. 3.1. Dichas muestras son aquella no reducida etiquetada con 0 wt. % y la parcialmente reducida con la máxima cantidad del agente reductor, 8 wt. % (para observar las imágenes SEM de todas las muestras, ver el apéndice). En la imagen se observan diámetros de la escala de nanómetros para ambas muestras. En relación con posibles cambios en la morfología provocados por el proceso de reducción, no son evidentes. Es probable que el efecto sea más superficial que volumétrico.

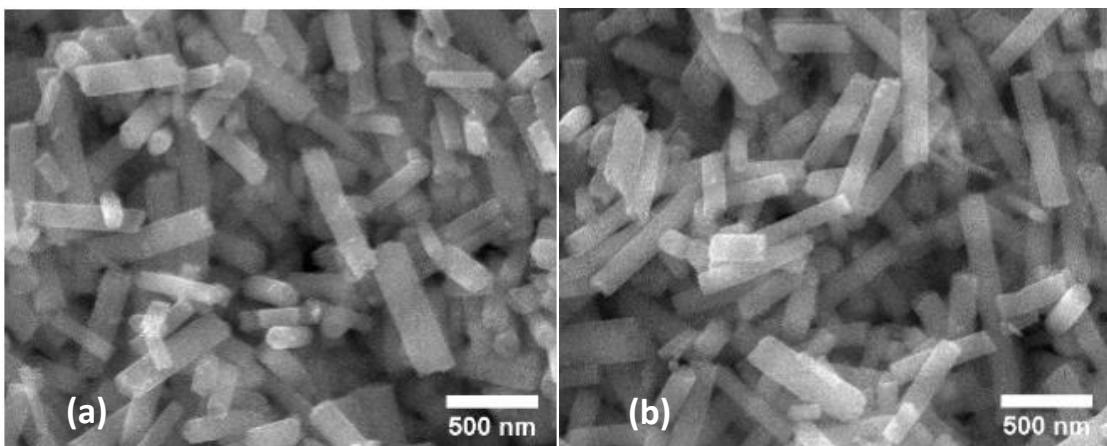


Fig. 3.1. Imágenes generadas con electrones secundarios (SEM). (a) Muestra sin reducir del TiO_2 , (b) Muestra de TiO_2 parcialmente reducida con un 8 wt. % del agente reductor.

Se llevó a cabo un análisis estadístico del diámetro de las fibras para obtener la distribución de tamaño. Se realizaron 600 mediciones utilizando 8 imágenes por muestra con una amplificación de 50,000x. En la Fig. 3.2 se presentan los histogramas de las muestras sin y la parcialmente reducida con la mayor cantidad del agente reductor (los histogramas de todas las muestras se encuentran en el apéndice). En ambas muestras se tiene un diámetro medio de las nanofibras aproximadamente igual. La media es de 125 nm con una desviación estándar de 33.86, con ellos se obtuvo un valor del coeficiente de variación (σ/\bar{x}) de 27%. Se puede decir que existe homogeneidad en las nanofibras obtenidas, lo cual coincide con lo reportado en otros trabajos los cuales mencionan que dicha técnica permite tener un valor homogéneo de las nanofibras con la configuración adecuada [27].

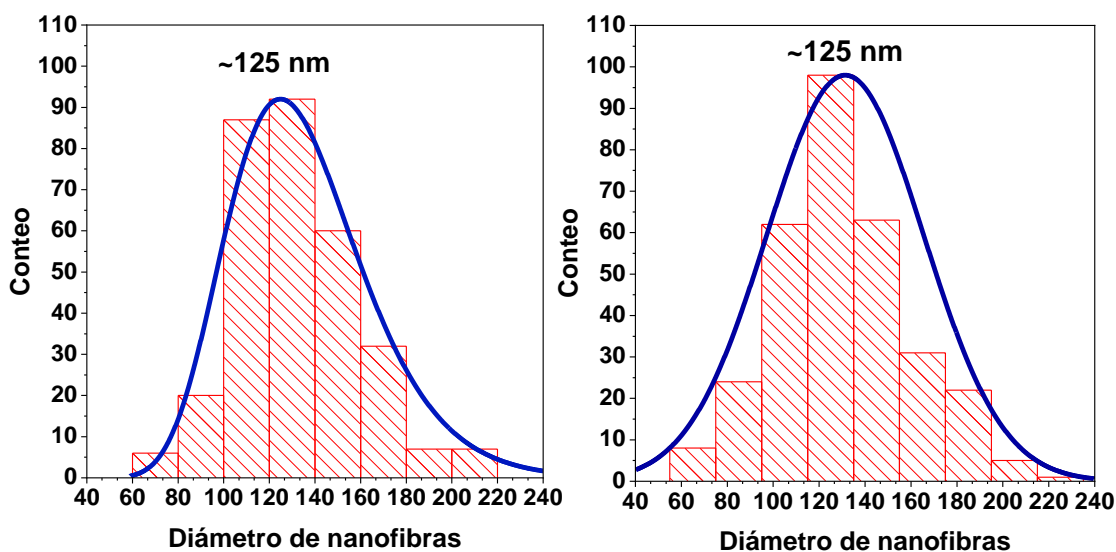


Fig. 3.2 Histogramas de la distribución del tamaño de diámetro de las nanofibras de TiO_2 . (Izq.) Muestra sin reducir y (Der.) Muestra parcialmente reducida con un 8 wt. % del agente reductor.

También se hizo un análisis elemental por espectroscopia de rayos-X de energía dispersiva (EDS), un ejemplo de dicho espectro es presentado en la Fig. 3.3 de la muestra sin reducir (los espectros EDS de las demás muestras se muestran en el apéndice), con los espectros obtenidos de las muestras se pueden observar las líneas características de rayos-X del O, Ti y C. De cada muestra se realizaron 10 medidas en diferentes regiones para analizar la homogeneidad de la misma.

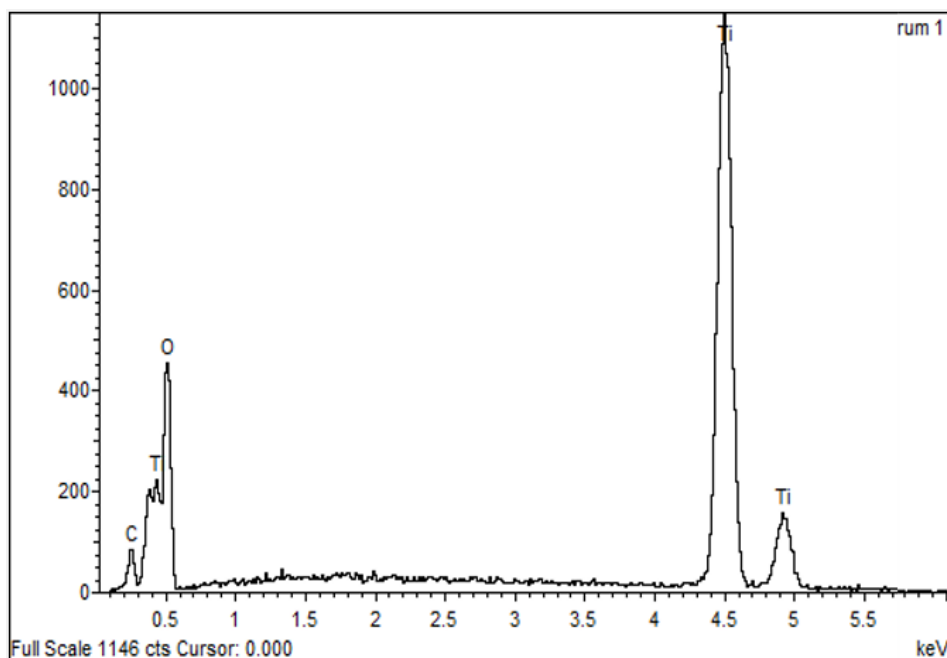


Fig. 3.3 Espectro EDS representativo de la muestra sin modificar

A partir de cada espectro se obtuvo la composición en porcentaje atómico (at. %) de los elementos presentes. Para cada muestra se obtuvo un promedio y su desviación estándar, esto se presenta a continuación en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Promedio del porcentaje atómico de los elementos presentes en las muestras. (D.E.-Desviación estándar)

Elemento	Muestras a diferentes concentraciones de agente reductor							
	TiO ₂ -0%	D.E.	TiO ₂ -4%	D.E.	TiO ₂ -6%	D.E.	TiO ₂ -8%	D.E.
C	7.38%	0.40	8.50%	0.37	8.40%	0.37	8.65%	0.62
O	66.49%	0.81	66.85%	0.34	66.72%	0.47	66.28%	0.48
Ti	26.13%	0.94	24.01%	0.33	24.15%	0.19	24.20%	0.36
Na	0%		0.65%	0.08	0.73%	0.14	0.87%	0.11

Tabla 3.2 Promedio del porcentaje atómico del oxígeno y el titanio presentes en las muestras. (D.E.-Desviación estándar)

Elemento	Muestras a diferentes concentraciones de agente reductor							
	TiO ₂ -0%	D.E.	TiO ₂ -4%	D.E.	TiO ₂ -6%	D.E.	TiO ₂ -8%	D.E.
O	71.8%	0.81	73.6%	0.34	73.4%	0.47	73.3%	0.48
Ti	28.2%	0.94	26.4%	0.33	26.6%	0.19	26.7%	0.36

Los resultados obtenidos son los esperados en relación con la cantidad de cada elemento presente principalmente en los casos de Ti y O ya que la relación entre

ellos para el TiO₂ es de 1:2, en la Tabla 3.1 dichos valores son cercanos, la aparición de Na en las muestras parcialmente reducidas se atribuye a remanentes del agente reductor en las fibras, al igual que C como por remanente del material polimérico (PVP) y/o del alcohol isopropílico.

3.1.2 Propiedades estructurales (DRX/ Raman)

Los difractogramas obtenidos por la técnica de difracción de rayos-X de las muestras se presentan en la Fig. 3.4. De la figura se puede observar que no hay una diferencia significativa en la forma e intensidad de las reflexiones asociadas a los diferentes planos cristalográficos. Para analizar con mayor detalle los patrones de difracción se realizó el refinamiento Rietveld con ayuda del programa Profex 5.1.0, en la Fig. 3.5 se presenta un ejemplo. Los resultados obtenidos de los diferentes refinamientos se resumen en la Tabla 3.3.

Los datos presentados en la Tabla 3.3 indican una mayor presencia de la fase anatasa en las muestras, alrededor del ~60%. Mientras que la fase brookita es de 32% y el rutilo se encuentra en la menor proporción, ~8%. El tamaño de cristalito y los parámetros de celda se mantienen prácticamente sin cambio sin importar el porcentaje del agente reductor utilizado lo que sugiere que la reducción afecta a la superficie del material, manteniendo el volumen total sin modificar.

Tabla 3.3 Datos obtenidos por Refinamiento Rietveld de las muestras

	Tamaño de Cristal (nm)				Muestra	Porcentaje en peso (%)			Rwp	Rexp
	Anatasa		Rutilo	Brookita		Anatasa	Rutilo	Brookita		
Muestra	<100>	<001>	<100>*	<100>*						
TiO ₂ -0%	11.7(2)	7.5(2)	7.5(5)	5.5(2)	TiO ₂ -0%	62.0(7)	7.5(4)	30.5(8)		
TiO ₂ -4%	12.1(1)	8.5(2)	6.4(3)	5.6(2)	TiO ₂ -4%	63.2(6)	7.6(3)	29.2(7)		
TiO ₂ -6%	11.8(1)	8.6(2)	6.6(5)	5.4(2)	TiO ₂ -6%	59.6(6)	8.0(5)	32.4(8)		
TiO ₂ -8%	12.0(2)	9.1(2)	6.7(4)	5.1(2)	TiO ₂ -8%	56.7(7)	8.6(5)	34.8(9)		
Parámetros de celda (nm)										
Muestra	Anatasa		Rutilo		Brookita			Rwp	Rexp	
	a	c	a	c	a	b	c			
TiO ₂ -0%	0.38076(5)	0.9512(2)	0.4618(4)	0.2954(5)	0.919(1)	0.5457(8)	0.5261(7)	7.44	7.05	
TiO ₂ -4%	0.38061(4)	0.9503(2)	0.4624(4)	0.2953(5)	0.921(1)	0.5471(7)	0.5232(5)	6.85	6.72	
TiO ₂ -6%	0.38067(4)	0.9503(2)	0.4615(4)	0.2951(5)	0.923(1)	0.5468(7)	0.5235(5)	6.81	6.78	
TiO ₂ -8%	0.38079(5)	0.9502(2)	0.4615(4)	0.2940(6)	0.923(1)	0.5474(8)	0.5241(6)	7.08	6.83	

Los análisis realizados con microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos-X sugieren que los cambios generados por el proceso de reducción no afectan al volumen de las nanofibras de los materiales. Esto coincide con lo reportado en la literatura, ya que se mencionó en trabajos previos del grupo de investigación [23,42,44] que los defectos son generados únicamente en la superficie del material, manteniendo así el orden en el interior del mismo.

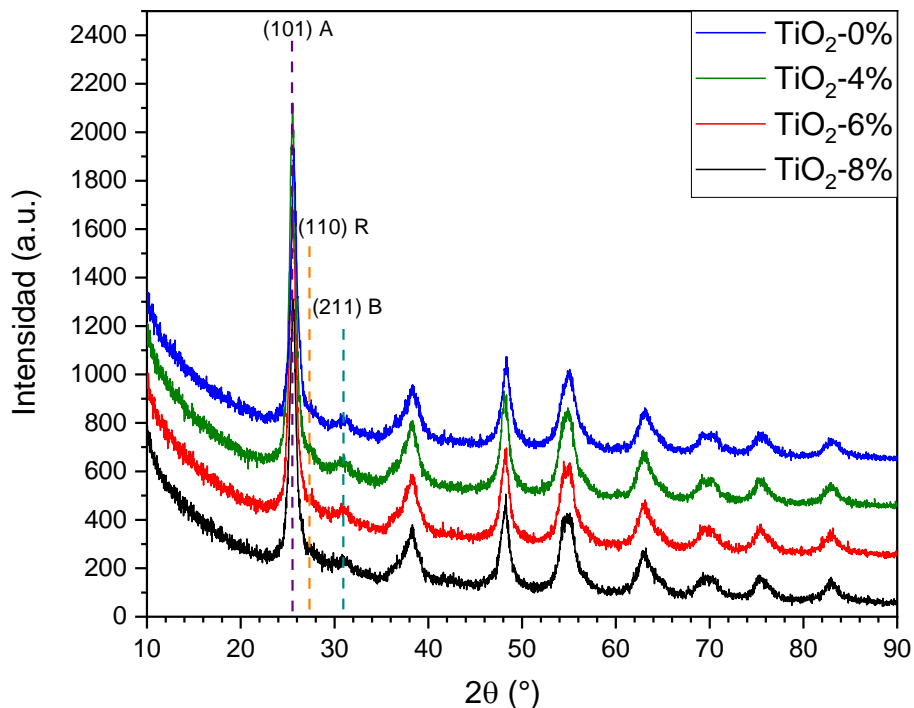


Fig. 3.4 Difractogramas de la muestra sin reducir y las parcialmente reducidas a diferentes % de agente reductor. La información estructural de la anatasa y el rutilo fue obtenida de Howard [54], para el caso de la brookita se usó la información de Meagher [55].

En la Fig. 3.5 se pueden identificar las fases anatasa, rutilo y brookita de la muestra TiO₂-8%. Para la realización de los refinamientos la información estructural fue obtenida de American Mineralogist Crystal Structure Database usando los códigos amcsd 0019093, 0019092, 0005160, correspondientes a anatasa, rutilo y brookita, respectivamente. Los refinamientos Rietveld de todas las muestras se muestran en el apéndice. Es notoria la presencia del plano principal de la anatasa el cual se asocia al plano (101). También se identifican los planos (110) y del rutilo al igual que el (211) de la brookita.

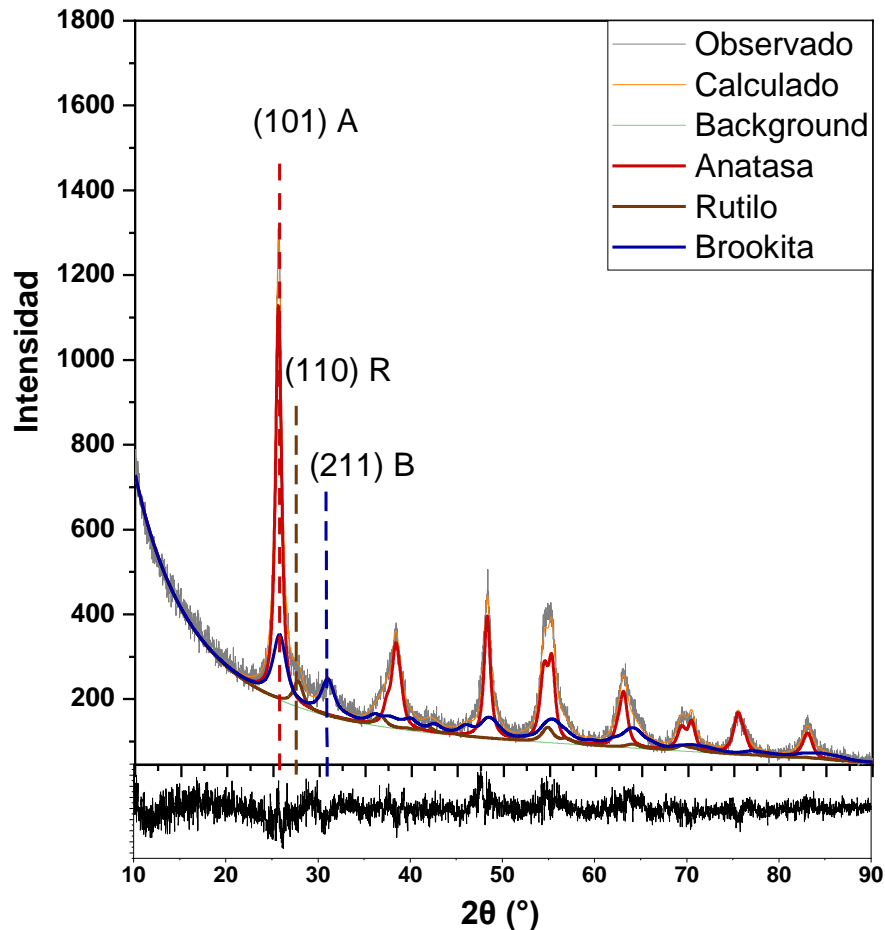


Fig. 3.5 Difractograma con sus fases y planos preferenciales de la muestra reducida parcialmente a 8 wt. %.

La Fig. 3.6 presenta los espectros Raman obtenidos de las diferentes muestras, en ellos se pueden ver diferentes bandas. Según se ha estudiado en otros trabajos [56], la anatasa cuenta con seis modos ($A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$) los cuales son activos en Raman, dichos modos se localizan en 147, 198, 398, 515, 640 y 796 cm^{-1} . Las letras A, B y E representan la dimensionalidad de las vibraciones moleculares, siendo A y B unidimensionales, mientras que E representa bidimensionalidad. Por otro lado, los subíndices mostrados indican la simetría de los modos con relación a la inversión de las coordenadas. En los espectros obtenidos se localizaron cuatro bandas relacionadas con la anatasa ubicadas en 148, 199, 398 y 521 cm^{-1} , las primeras dos corresponden a modos E_g , el de 398 cm^{-1} es aquel relacionado con el B_{1g} . El modo A_{1g} se debe a la vibración de flexión del enlace O-Ti-O, sin embargo, este se superpone con el modo B_{1g} faltante generando una banda a 521 cm^{-1} . Es importante destacar que la presencia de las fases de rutilo como la de

brookita no se observan en los espectros Raman debido a que se encuentran en menor proporción.

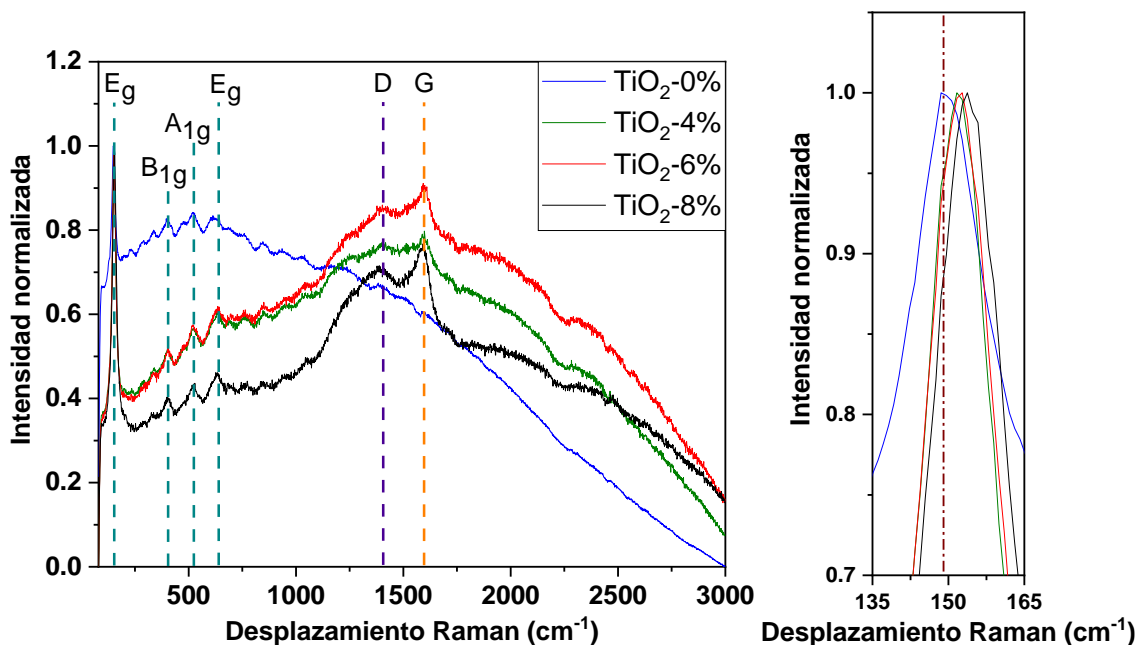


Fig. 3.6 (Izq.) Espectro Raman de las muestras, (Der.) acercamiento a la banda correspondiente al modo Eg de la anatasa de cada muestra.

Con respecto a las muestras reducidas se observó la presencia de dos bandas localizadas a 1401.83 y 1592.16 cm⁻¹, atribuidas a la presencia de carbón nombradas D y G, debido a residuos de la PVP y/o del alcohol isopropílico.

En la Fig. 3.6 (Der.) es claro también que a medida que aumenta el porcentaje de agente reductor en el material, ocurre un corrimiento al azul en el desplazamiento Raman de la banda principal de la anatasa. Esto se puede observar con mayor claridad en la Fig. 3.7 donde se muestra el comportamiento de la posición de la banda como función de la cantidad del agente reductor mostrando que, debido a los defectos, ocurre un aumento en el número de onda.

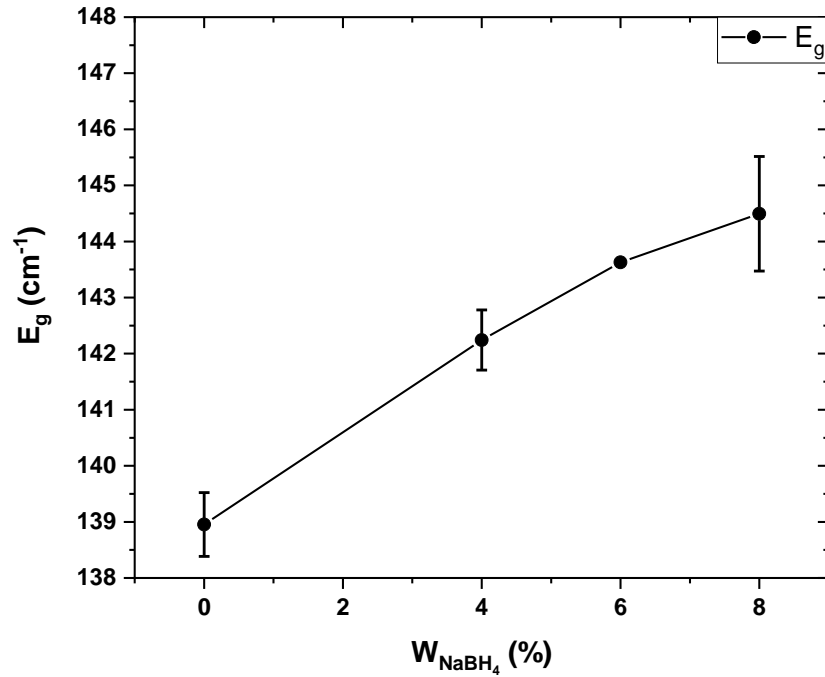


Fig. 3.7 Valor promedio de la posición del modo más intenso de la anatasa como función de la cantidad del agente reductor.

Adicionalmente, el FWHM de la banda ver (Fig. 3.8) aumenta a medida que aumentó el agente reductor utilizado en la reducción.

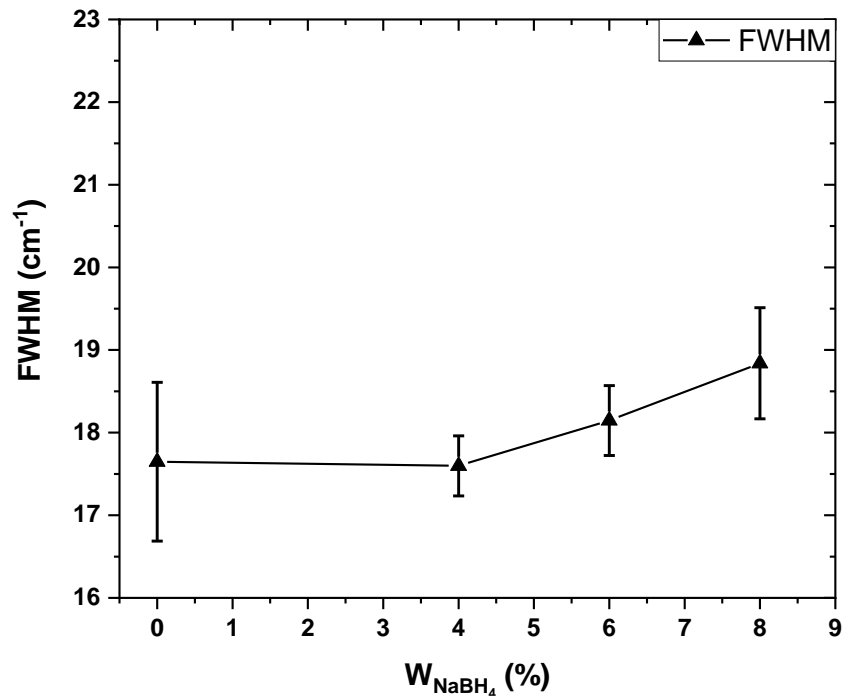


Fig. 3.8 Valor promedio del FWHM de cada muestra.

Los cambios en el desplazamiento de la frecuencia característica y el FWHM de la banda Eg de la anatasa se atribuyen a la presencia de defectos vacancias de oxígeno, V_O , y especies Ti^{+3} en las muestras debidos a la reducción parcial, ya que pueden generar un acortamiento de la longitud de correlación de los fonones y al tener nanopartículas la densidad de defectos determina el cambio en el espectro Raman [57]. Esto coincide con otros trabajos los cuales mencionan este mismo comportamiento al variar la cantidad del agente reductor [44,57].

3.1.3 Propiedades ópticas (DRS UV-Vis-NIR)

Se hizo un análisis con la técnica de reflectancia difusa en las regiones del ultravioleta, visible e infrarrojo cercano para observar los cambios provocados por el proceso de reducción. Como se puede observar en la Fig. 3.9 a medida que aumenta el porcentaje de agente reductor en las muestras, ocurre una reducción de la reflectancia en las regiones del visible e infrarrojo cercano, esto nos indica una mejora en la absorción de estas regiones. En dichos espectros también se puede observar un valle en la región de 1800-2200 nm donde es claro que este se ve reducido hasta casi desaparecer a medida que va aumentando el porcentaje de agente reductor, la discusión relacionada con esa región se presentará con detalle más adelante.

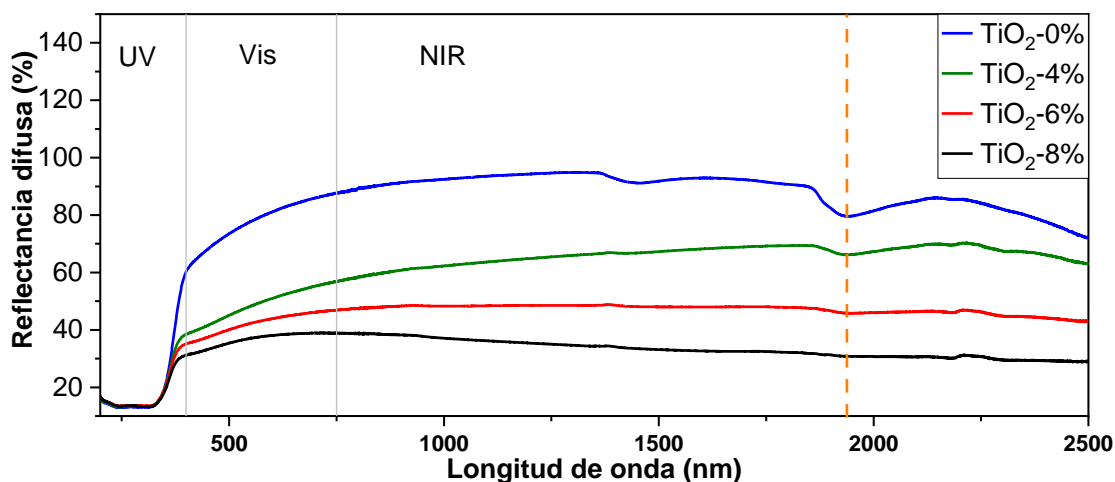


Fig. 3.9 Espectro de reflectancia difusa en las regiones UV-Vis-NIR de las muestras.

Los datos obtenidos en la Fig. 3.9 fueron tratados con la función de Kubelka-Munk para estudiar la absorción en las regiones visible e infrarrojo cercano. Como se puede observar en la Fig. 3.10, existe un aumento de la absorción en las regiones visible y cercano infrarrojo, esto ocurre conforme se va aumentando el porcentaje del agente reductor.

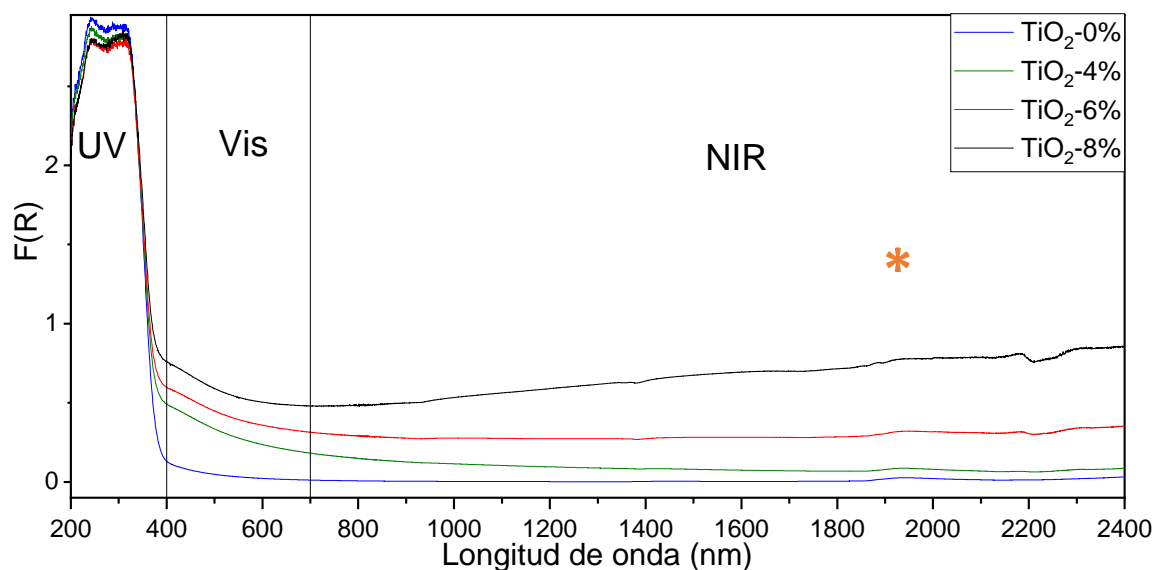


Fig. 3.10 Función de Kubelka-Munk en las regiones UV-Vis-NIR.

Al comparar la energía de banda prohibida de la muestra sin reducir (Fig. 3.11) con la reducida al 8% en peso (Fig. 3.12), es notorio que la muestra con agente reductor tuvo un aumento en la energía de banda prohibida teniendo una diferencia de 0.09 eV, esto ocurre de forma gradual a medida que se aumenta la concentración del agente reductor en las muestras. Para observar los ajustes para la obtención de la energía de banda prohibida de todas las muestras ver el apéndice.

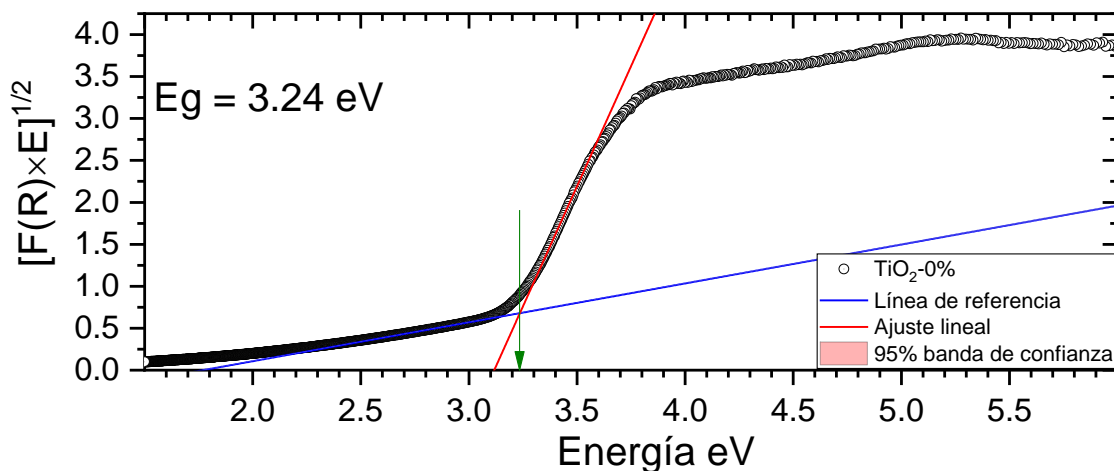


Fig. 3.11 Cálculo de la energía de banda prohibida de la muestra $\text{TiO}_2\text{-0\%}$

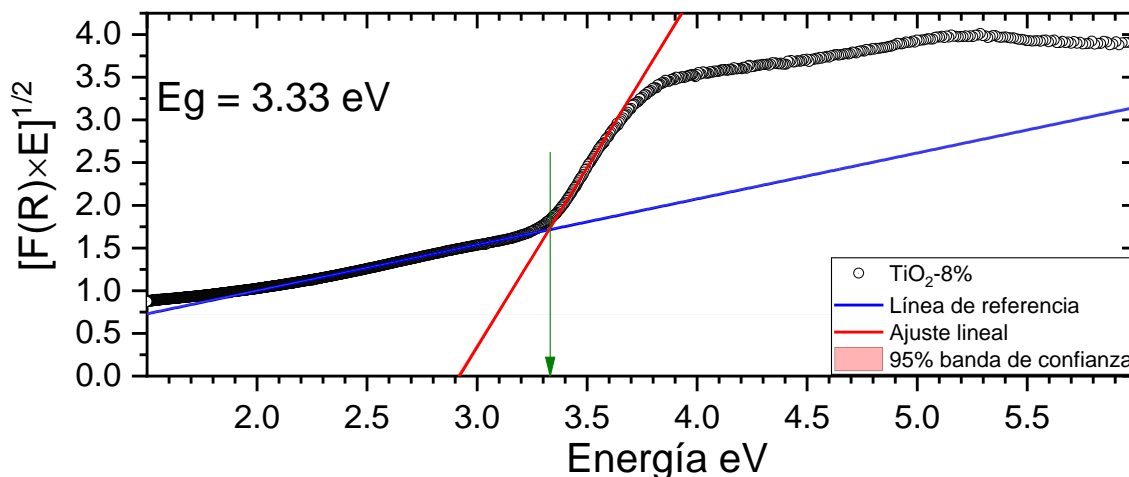


Fig. 3.12 Cálculo de la energía de banda prohibida de la muestra $\text{TiO}_2\text{-8\%}$

3.1.4 Propiedad superficial: Hidrofilicidad/hidrofobicidad (DRS-NIR/ DRIFT)

Los espectros de reflectancia difusa con transformada de Fourier en la región infrarroja de todas las muestras se muestran en la Fig. 3.13. Se observa la banda localizada a 3283 cm^{-1} que corresponde a los modos de estiramiento de grupos hidroxilos en la superficie del material. También se observa una disminución de la intensidad de la banda de forma significativa a medida que se incrementa el porcentaje del agente reductor. Lo anterior indica que hay una disminución de los grupos hidroxilo en la superficie del material, dicha disminución afecta la afinidad con las moléculas del agua. Lo anterior es congruente con disminución de la

intensidad de la banda relacionada con agua fisisorbida la cual está localizada en 1628 cm^{-1} conforme se aumenta el porcentaje del agente reductor. El mismo efecto de disminución se ve en la banda correspondiente a los estiramientos del Ti-O-Ti cuya posición se encuentra a 598 cm^{-1} y puede ser atribuido a posibles defectos generados en la superficie del material al realizar el proceso de reducción, éstos pueden ser especies Ti^{3+} y/o vacancias de oxígeno, V_O .

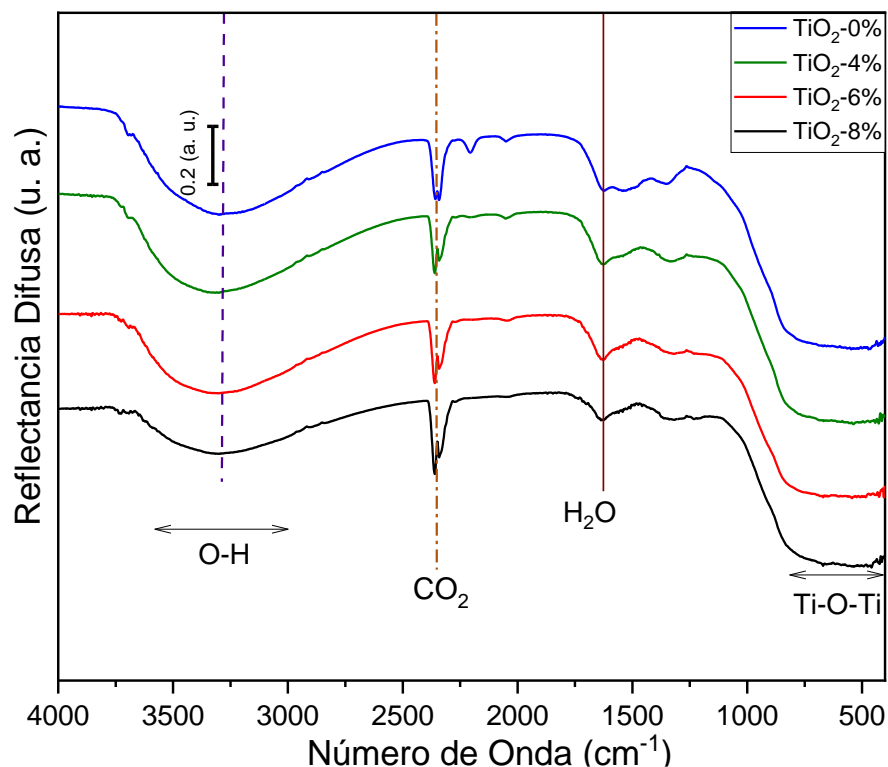


Fig. 3.13 Espectros de las muestras de TiO_2 y los grupos funcionales relacionados con las bandas.

El análisis de los espectros en la región del MIR y NIR apuntan a una reducción de la interacción del agua fisisorbida con la superficie de las muestras reducidas, incrementándose el efecto al aumentar la cantidad del agente reductor, lo cual puede deberse a la disminución de los hidroxilos debido a los defectos generados como son las vacancias de Oxígeno (V_O) y Ti^{+3} . Es así también que se ve una menor intensidad en los estiramientos relacionados con los enlaces Ti-O-Ti conforme hay un aumento de la cantidad de defectos.

En el caso de los datos obtenidos por reflectancia difusa en la región de 1800 a 2200 nm se muestra en la Fig. 3.14 la deconvolución realizada. Se pueden identificar cuatro componentes los cuales aparecen en todas las muestras. A partir de la muestra parcialmente reducida con un 6% en peso del agente reductor aparece una nueva banda la cual aún no ha sido identificada en la literatura, solo se ha reportado previamente en otro trabajo [44]. Las bandas relacionadas con agua fisisorbida en la superficie del material se identifican como S_0 , S_1 , S_2 y S_n . Corresponden a diferentes arreglos de las moléculas del agua fisisorbida dependiendo del número de enlaces intermolecular de hidrógeno como se puede ver en la Fig. 3.15.

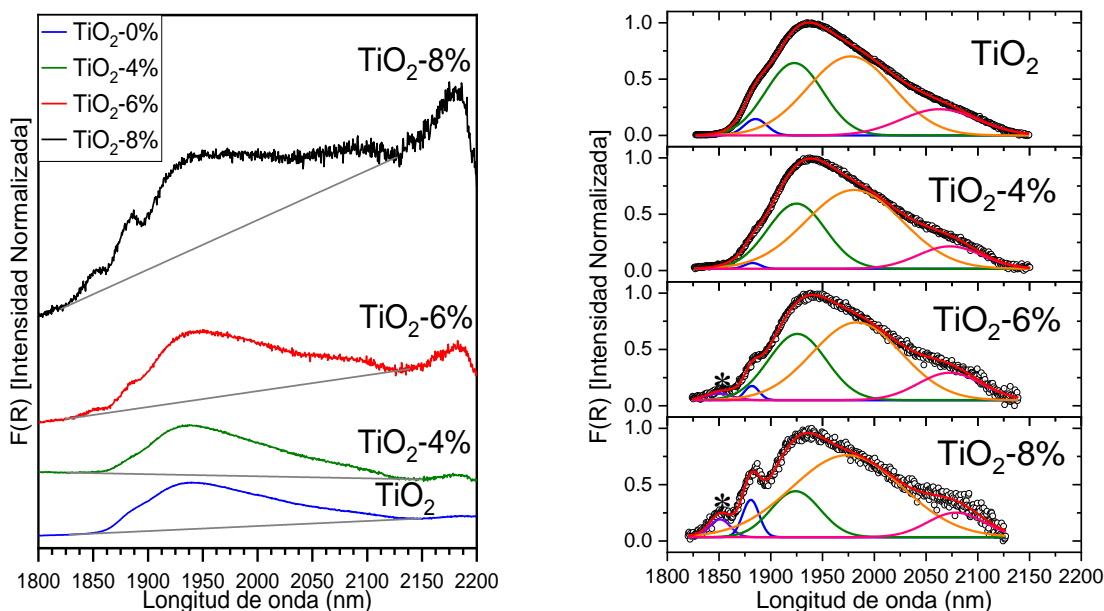


Fig. 3.14 (Izq.) Acercamiento a la banda localizada en la región de 1800-2200 nm, (Der.) Deconvolución de la banda.

El componente S_0 se localiza en 1884 nm, este pertenece a un aceptor de enlace de hidrógeno. El componente S_1 se encuentra en 1928 nm y corresponde a moléculas con un grupo hidroxilo relacionado en la donación de enlaces H. El componente S_2 se halla en 1989 nm, pero en este caso, cada grupo hidroxilo está involucrado en la donación de enlaces de hidrógeno. Por último, el componente S_n se encuentra en 2066 nm y representa a moléculas con dos enlaces activos de hidrógeno y uno o dos pasivos. La localización de estos componentes

relacionados con el agua fisisorbida en la superficie del material coinciden con los reportados en otros trabajos [58], Todos estos componentes se pueden observar en la Fig.3.15, donde se presentan los arreglos moleculares.

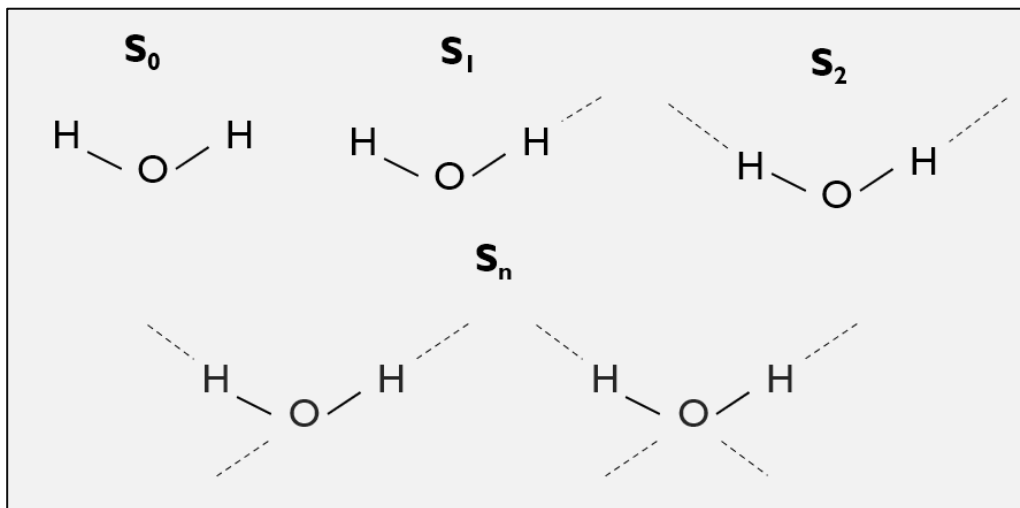


Fig. 3.15 Estructuras moleculares de los componentes S_0 , S_1 , S_2 y S_n .

Los resultados anteriores concuerdan con los reportados en el trabajo [44], donde se menciona un decaimiento en la intensidad de las bandas en la región infrarroja asociadas con los grupos O-H del TiO_2 (3283 cm^{-1}) y del H_2O fisisorbida (1628 cm^{-1}). Adicionalmente, de manera similar, en la región del cercano infrarrojo se observó una reducción en las bandas de 1800 nm a 2200 nm asociadas a los diferentes arreglos moleculares del agua fisisorbida.

Finalmente, en la Fig. 13.14 es notoria la aparición de una nueva banda en la muestra TiO_2 -6% y más intensa en TiO_2 -8%. Dicha banda, también mencionada en el trabajo [44], aún no ha sido asignada y requiere de estudios adicionales.

4 Conclusiones

Con la información obtenida con las diferentes caracterizaciones y el análisis realizado a los datos se tienen las siguientes conclusiones:

- Las imágenes SEM muestran que el diámetro promedio de las nanofibras ronda los 125 nm, esto se mantiene para todas las muestras, lo cual indica que los cambios en el material parcialmente reducido no son perceptibles en el volumen.
- De los difractogramas realizados se identificaron las fases de anatasa, rutilo y brookita con un % promedio de ~60.44, ~7.96 y ~31.80 respectivamente, demostrando así que la síntesis favorece la fase anatasa.
- Los espectros Raman confirman la presencia de la fase anatasa en todas las muestras. También, es notorio un corrimiento al azul y un ensanchamiento en la banda E_g de la fase anatasa a medida que se aumenta la cantidad del agente reductor. Esto se adjudica a los defectos generados en la superficie del material y reducción en el dominio cristalino ya que ocurre un acortamiento de la longitud de correlación de los fonones debido al efecto de confinamiento.
- Los resultados obtenidos por los espectros de reflectancia difusa muestran una reducción en la hidrofiliidad a medida que se aumenta la concentración del agente reductor, esto también se observó en los datos obtenidos por DRIFT notándose también una disminución en la intensidad de las vibraciones relacionadas con el agua fisisorbida conforme el aumento del agente reductor en las muestra llevando a concluir que el TiO_2 pierde afinidad con el agua al aumentar los defectos en la superficie del material.

Perspectivas de trabajo a futuro

Los resultados obtenidos en este trabajo dan oportunidad de abordar diferentes aspectos del material como son:

- Aumentar el porcentaje de anatasa en las muestras, ya que cuenta con características relevantes para la fotocatalisis.
- Generar una muestra monofásica de alguna de las fases.
- Estudiar los cambios en las propiedades fotocatalíticas de las muestras parcialmente reducidas analizando su eficiencia como degradantes de contaminantes orgánicos.
- Identificar la banda hallada a 1850 nm

REFERENCIAS

- [1] M.A. Shannon, P.W. Bohn, M. Elimelech, J.G. Georgiadis, B.J. Marías, A.M. Mayes, Science and technology for water purification in the coming decades, *Nature*. 452 (2008) 301–310. <https://doi.org/10.1038/nature06599>.
- [2] M. Elimelech, The global challenge for adequate and safe water, *J. Water Supply Res. Technol. - AQUA*. 55 (2006) 3–10. <https://doi.org/10.2166/aqua.2005.064>.
- [3] R.P. Schwarzenbach, T. Egli, T.B. Hofstetter, U. Von Gunten, B. Wehrli, Global water pollution and human health, *Annu. Rev. Environ. Resour.* 35 (2010) 109–136. <https://doi.org/10.1146/annurev-environ-100809-125342>.
- [4] J.R. Werber, C.O. Osuji, M. Elimelech, Materials for next-generation desalination and water purification membranes, *Nat. Rev. Mater.* 1 (2016). <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.18>.
- [5] M.M. Mahlambi, C.J. Ngila, B.B. Mamba, Recent Developments in Environmental Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants: The Case of Titanium Dioxide Nanoparticles-A Review, *J. Nanomater.* 2015 (2015). <https://doi.org/10.1155/2015/790173>.
- [6] X. Chen, S.S. Mao, Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2891–2959. <https://doi.org/10.1021/cr0500535>.
- [7] B. Neppolian, H.C. Choi, S. Sakthivel, B. Arabindoo, V. Murugesan, Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes, *J. Hazard. Mater.* 89 (2002) 303–317. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00329-6](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00329-6).
- [8] A.E. Hora Machado, L.M. dos Santos, K. Arajo, P. dos Santos Batista, V.A.B. de Paiva, P.S. Miller Jr., D.F. de Melo Oliveira, M. Dias, Potential Applications for Solar Photocatalysis: From Environmental Remediation to Energy Conversion, *Sol. Radiat.* (2012). <https://doi.org/10.5772/34849>.
- [9] I. Ali, M. Suhail, Z.A. Alothman, A. Alwarthan, Recent advances in syntheses, properties and applications of TiO₂ nanostructures, *RSC Adv.* 8 (2018) 30125–30147. <https://doi.org/10.1039/c8ra06517a>.
- [10] I.J.E.M. Orea, Síntesis y caracterización de compositos de Au/TiO₂ crecidos por los métodos de electrohilado e impregnación húmeda, Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas,” 2020.
- [11] A. Di Paola, M. Bellardita, L. Palmisano, Brookite, the least known TiO₂ photocatalyst, 2013. <https://doi.org/10.3390/catal3010036>.
- [12] M. Skocaj, M. Filipic, J. Petkovic, S. Novak, Titanium dioxide in our everyday life; Is it safe?, *Radiol. Oncol.* 45 (2011) 227–247. <https://doi.org/10.2478/v10019-011-0037-0>.
- [13] H. Obodda, Anatase R060277, *Cell.* (2009) 1–2. <https://rruff.info/chem=O,Ti/display=default/R060277>.

- [14] D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, Review of the anatase to rutile phase transformation, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 855–874. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>.
- [15] G. Meinhold, Rutile and its applications in earth sciences, *Earth-Science Rev.* 102 (2010) 1–28. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2010.06.001>.
- [16] A. Di Paola, M. Addamo, M. Bellardita, E. Cazzanelli, L. Palmisano, Preparation of photocatalytic brookite thin films, *Thin Solid Films.* 515 (2007) 3527–3529. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.10.114>.
- [17] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, *Surf. Sci. Rep.* 48 (2002) 53–229. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167572902001000>.
- [18] C. J., P. H., H.M. R., Effects of Single Metal-Ion Doping on the Visible-Light Photo-reactivity of TiO₂, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 788.
- [19] M. Dahl, Y. Liu, Y. Yin, Composite titanium dioxide nanomaterials, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9853–9889. <https://doi.org/10.1021/cr400634p>.
- [20] S.G. Ullattil, S.B. Narendranath, S.C. Pillai, P. Periyat, Black TiO₂ Nanomaterials: A Review of Recent Advances, *Chem. Eng. J.* 343 (2018) 708–736. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.069>.
- [21] X. Chen, L. Liu, P.Y. Yu, S.S. Mao, Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals, *Science* (80-.). 331 (2011) 746–750. <https://doi.org/10.1126/science.1200448>.
- [22] K. Zhang, J.H. Park, Surface Localization of Defects in Black TiO₂: Enhancing Photoactivity or Reactivity, (2017) 2–10. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b02289>.
- [23] S.K. Cushing, F. Meng, J. Zhang, B. Ding, C.K. Chen, C.J. Chen, R.S. Liu, A.D. Bristow, J. Bright, P. Zheng, N. Wu, Effects of Defects on Photocatalytic Activity of Hydrogen-Treated Titanium Oxide Nanobelts, *ACS Catal.* 7 (2017) 1742–1748. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02177>.
- [24] T.S. Rajaraman, S.P. Parikh, V.G. Gandhi, Black TiO₂: A review of its properties and conflicting trends, *Chem. Eng. J.* 389 (2020) 123918. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123918>.
- [25] D. Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M.E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. De Coss, G. Oskam, Phase-pure TiO₂ nanoparticles: Anatase, brookite and rutile, *Nanotechnology.* 19 (2008). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/14/145605>.
- [26] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, J. Yu, New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 20382–20386. <https://doi.org/10.1039/c4cp02201g>.
- [27] O. Secundino-Sánchez, J. Diaz-Reyes, J.F. Sánchez-Ramírez, J.L. Jiménez-Pérez, Structural and optical characterization of the crystalline phase transformation of electrospinning TiO₂ nanofibres by high temperatures annealing, *Rev. Mex. Fis.* 65 (2019) 459–467. <https://doi.org/10.31349/RevMexFis.65.459>.
- [28] H. Zhang, J.F. Banfield, Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 2073–2076. <https://doi.org/10.1039/a802619j>.

- [29] J. Bird, Semiconductor diodes, *Electr. Electron. Princ. Technol.* (2018) 211–225. <https://doi.org/10.4324/9781315561875-13>.
- [30] E. Stoyanov, F. Langenhorst, G. Steinle-Neumann, The effect of valence state and site geometry on Ti L_{3,2} and O K electron energy-loss spectra of Ti_xO_y phases, *Am. Mineral.* 92 (2007) 577–586. <https://doi.org/10.2138/am.2007.2344>.
- [31] Y. Yu, P. Zhang, L. Guo, Z. Chen, Q. Wu, Y. Ding, W. Zheng, Y. Cao, The design of TiO₂ nanostructures (nanoparticle, nanotube, and nanosheet) and their photocatalytic activity, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 12727–12733. <https://doi.org/10.1021/jp500252g>.
- [32] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, TiO₂ nanotubes: Synthesis and applications, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 50 (2011) 2904–2939. <https://doi.org/10.1002/anie.201001374>.
- [33] J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 11 (2007) 3–18. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2007.08.004>.
- [34] S.Y. Chae, M.K. Park, S.K. Lee, T.Y. Kim, S.K. Kim, W.I. Lee, Preparation of size-controlled TiO₂ nanoparticles and derivation of optically transparent photocatalytic films, *Chem. Mater.* 15 (2003) 3326–3331. <https://doi.org/10.1021/cm030171d>.
- [35] M. Leng, Y. Chen, J. Xue, Synthesis of TiO₂ nanosheets via an exfoliation route assisted by a surfactant, *Nanoscale.* 6 (2014) 8531–8534. <https://doi.org/10.1039/c4nr00946k>.
- [36] W.S. Wang, D.H. Wang, W.G. Qu, L.Q. Lu, A.W. Xu, Large ultrathin anatase TiO₂ nanosheets with exposed {001} facets on graphene for enhanced visible light photocatalytic activity, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 19893–19901. <https://doi.org/10.1021/jp306498b>.
- [37] L. Sheng, T. Liao, L. Kou, Z. Sun, Single-crystalline ultrathin 2D TiO₂ nanosheets: A bridge towards superior photovoltaic devices, *Mater. Today Energy.* 3 (2017) 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2016.12.004>.
- [38] O.K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K.G. Ong, E.C. Dickey, C.A. Grimes, Extreme changes in the electrical resistance of titania nanotubes with hydrogen exposure, *Adv. Mater.* 15 (2003) 624–627. <https://doi.org/10.1002/adma.200304586>.
- [39] D. Li, J.T. McCann, Y. Xia, M. Marquez, Electrospinning: A simple and versatile technique for producing ceramic nanofibers and nanotubes, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 1861–1869. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.00989.x>.
- [40] D. Meixueiro, Efectos de la corriente sobre el cono de Taylor durante el electrohilado, (2016) 21.
- [41] K. Zhang, L. Wang, J.K. Kim, M. Ma, G. Veerappan, C.L. Lee, K.J. Kong, H. Lee, J.H. Park, An order/disorder/water junction system for highly efficient co-catalyst-free photocatalytic hydrogen generation, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 499–503. <https://doi.org/10.1039/c5ee03100a>.
- [42] F. Teng, M. Li, C. Gao, G. Zhang, P. Zhang, Y. Wang, L. Chen, E. Xie, Preparation of black TiO₂ by hydrogen plasma assisted chemical vapor deposition and its photocatalytic activity, *Appl. Catal. B Environ.* 148–149 (2014) 339–343. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.11.015>.
- [43] H. Tan, Z. Zhao, M. Niu, C. Mao, D. Cao, D. Cheng, P. Feng, Z. Sun, A facile and versatile

- method for preparation of colored TiO₂ with enhanced solar-driven photocatalytic activity, *Nanoscale*. 6 (2014) 10216–10223. <https://doi.org/10.1039/c4nr02677b>.
- [44] S.A. Sabinas-Hernández, J.M. Gracia Jiménez, N.R. Silva González, M.P. Elizalde-González, U. Salazar-Kuri, S. Tehuacanero-Cuapa, Blue Titania: The Outcome of Defects, Crystalline-Disordered Core-Shell Structure, and Hydrophilicity Change, *Nanomaterials*. 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/nano12091501>.
- [45] R. Ren, Z. Wen, S. Cui, Y. Hou, X. Guo, J. Chen, Controllable synthesis and tunable photocatalytic properties of Ti³⁺-doped TiO₂, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1–11. <https://doi.org/10.1038/srep10714>.
- [46] Q. Zhu, Y. Peng, L. Lin, C.M. Fan, G.Q. Gao, R.X. Wang, A.W. Xu, Stable blue TiO_{2-x} nanoparticles for efficient visible light photocatalysts, *J. Mater. Chem. A*. 2 (2014) 4429–4437. <https://doi.org/10.1039/c3ta14484d>.
- [47] J. Zhu, J. Zhang, F. Chen, M. Anpo, Preparation of high photocatalytic activity TiO₂ with a bicrystalline phase containing anatase and TiO₂ (B), *Mater. Lett.* 59 (2005) 3378–3381. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.05.072>.
- [48] J. Zhu, J. Zhang, F. Chen, K. Iino, M. Anpo, High activity TiO₂ photocatalysts prepared by a modified sol-gel method: Characterization and their photocatalytic activity for the degradation of XRG and X-GL, *Top. Catal.* 35 (2005) 261–268. <https://doi.org/10.1007/s11244-005-3833-1>.
- [49] B. Reductions, E.J. Mead, *Organic and Conventional*, (n.d.).
- [50] A.D. Weiss, Scanning Electron Microscopes., *Semicond. Int.* 6 (1983) 90–94. [https://doi.org/10.1016/s0026-0576\(03\)90123-1](https://doi.org/10.1016/s0026-0576(03)90123-1).
- [51] B.J. Inkson, *Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) for Materials Characterization*, Elsevier Ltd, 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X>.
- [52] A.R. Reserved, Backscattered Electrons 1., (2011) 1–3.
- [53] J. Torrent, V. Barrón, Diffuse reflectance spectroscopy, *Methods Soil Anal. Part 5 Mineral. Methods*. 5 (2015) 367–385. <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.5.c13>.
- [54] C.J. Howard, T.M. Sabine, F. Dickson, Structural and thermal parameters for rutile and anatase, *Acta Crystallogr. Sect. B*. 47 (1991) 462–468. <https://doi.org/10.1107/S010876819100335X>.
- [55] E.P. Meagher, G.A. Lager, Polyhedral thermal expansion in the TiO₂ polymorphs; refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature, *Can. Miner.* 17 (1979) 77–85.
- [56] U. Balachandran, N.G. Eror, Raman spectra of titanium dioxide, *J. Solid State Chem.* 42 (1982) 276–282. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(82\)90006-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(82)90006-8).
- [57] K.R. Zhu, M.S. Zhang, Q. Chen, Z. Yin, Size and phonon-confinement effects on low-frequency Raman mode of anatase TiO₂ nanocrystal, *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.* 340 (2005) 220–227. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2005.04.008>.
- [58] M.A. Masato Takeuchi, Gianmario Martra, Salvatore Coluccia, Investigations of the

structure of H₂O clusters adsorbed on TiO₂ surfaces by near-infrared absorption spectroscopy, (2005) 6. http://www2.chem.osakafu-u.ac.jp/ohka/ohka3/article_pdf/jpcb2005_nir.pdf.

Apéndice

Resultados SEM

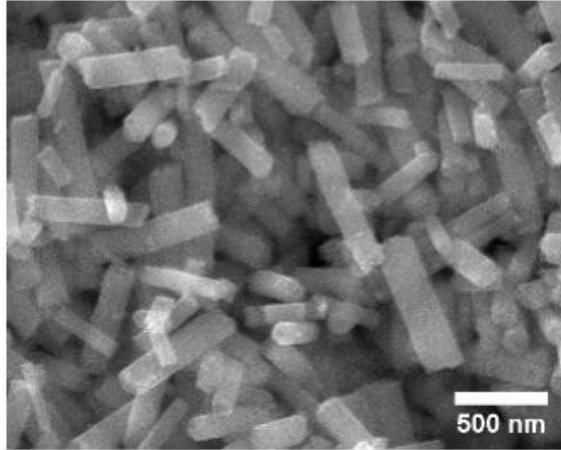


Fig. A4 Imagen SEM de la muestra TiO₂-0%

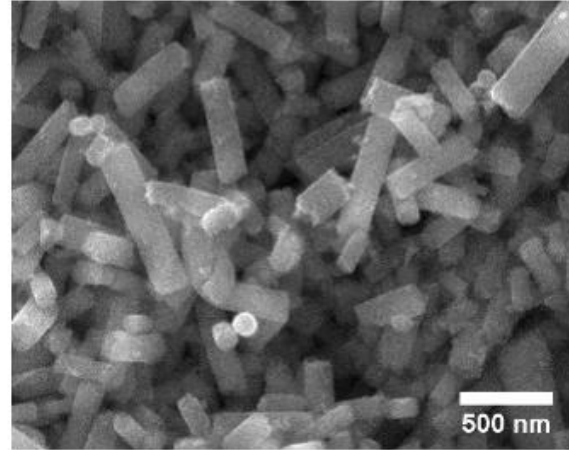


Fig. A2 Imagen SEM de la muestra TiO₂-4%

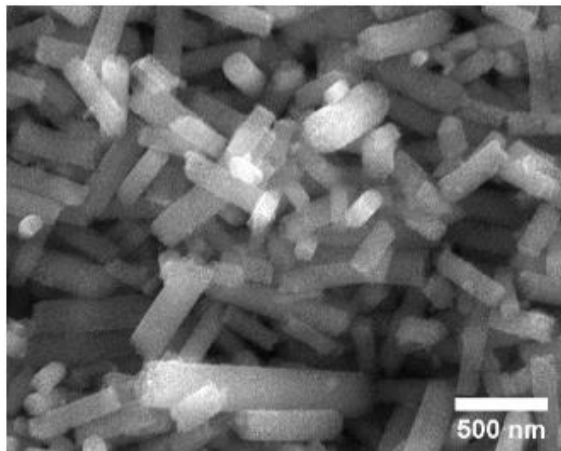


Fig. A3 Imagen SEM de la muestra TiO₂-6%

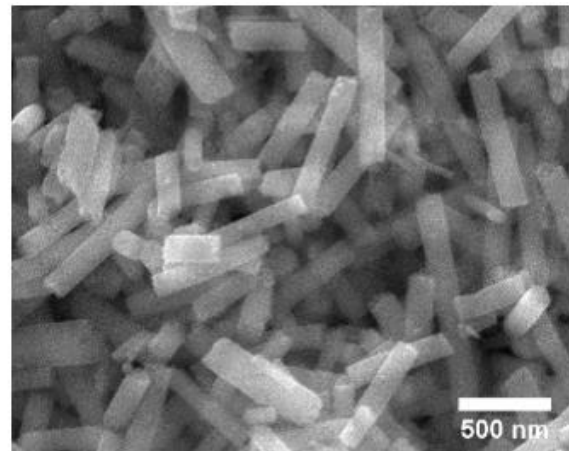


Fig. A4 Imagen SEM de la muestra TiO₂-8%

Histogramas

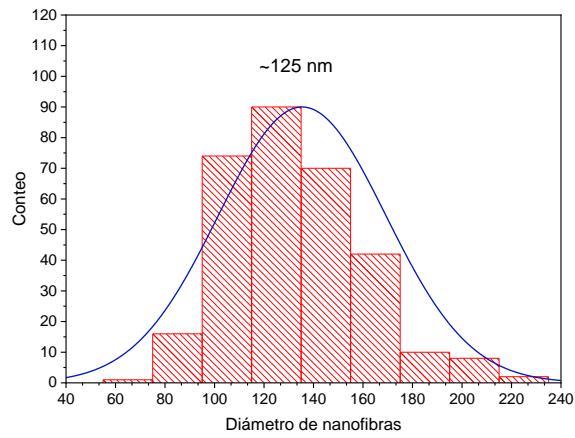


Fig. A5 Histograma muestra TiO_2 -0%

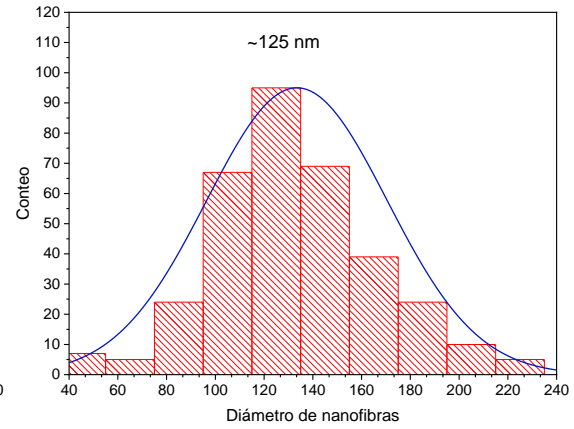


Fig. A6 Histograma muestra TiO_2 -4%

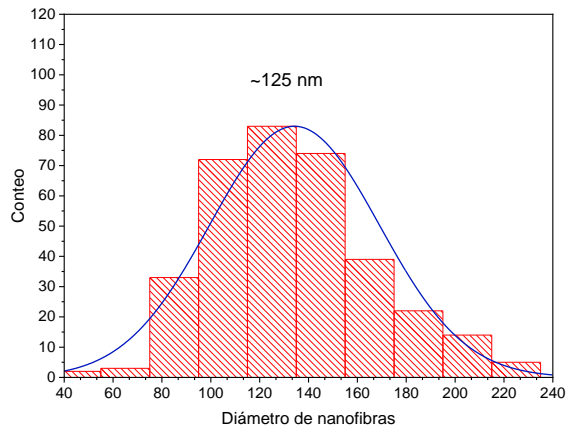


Fig. A7 Histograma de la muestra TiO_2 -6%

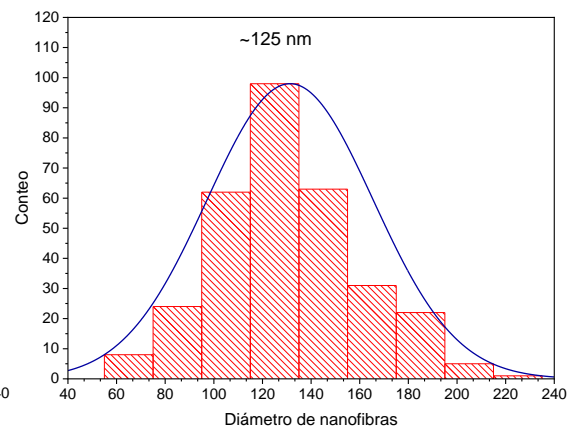


Fig. A8 Histograma de la muestra TiO_2 -8%

Resultados EDS

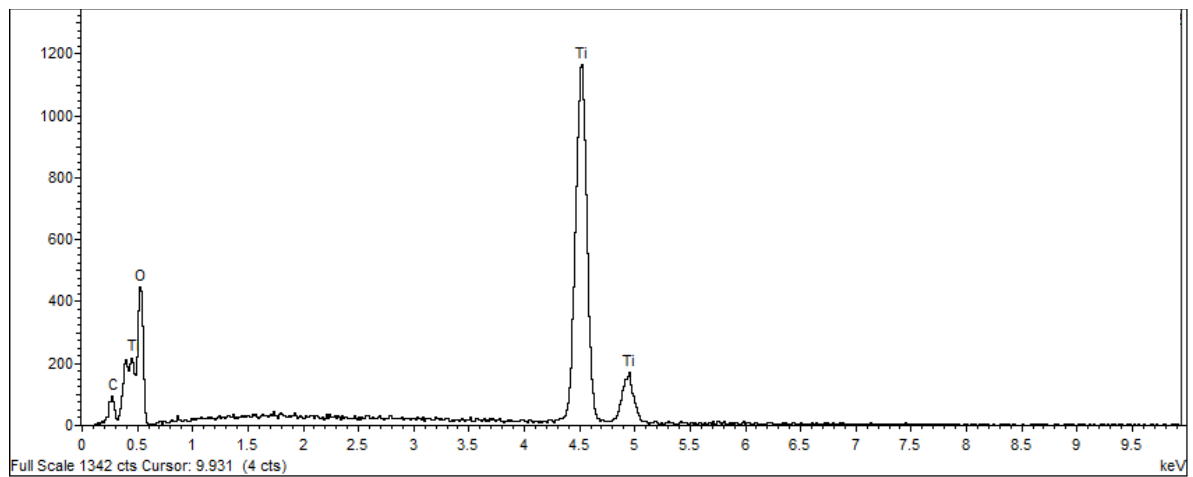


Fig. A9 Espectro EDS de la muestra TiO_2 -0%

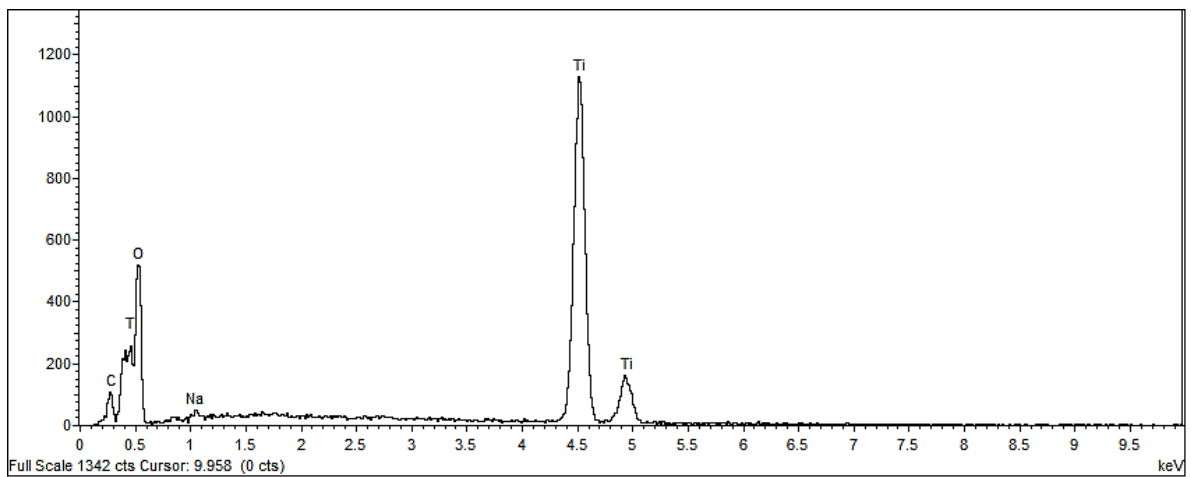


Fig. A10 Espectro EDS de la muestra TiO₂-4%

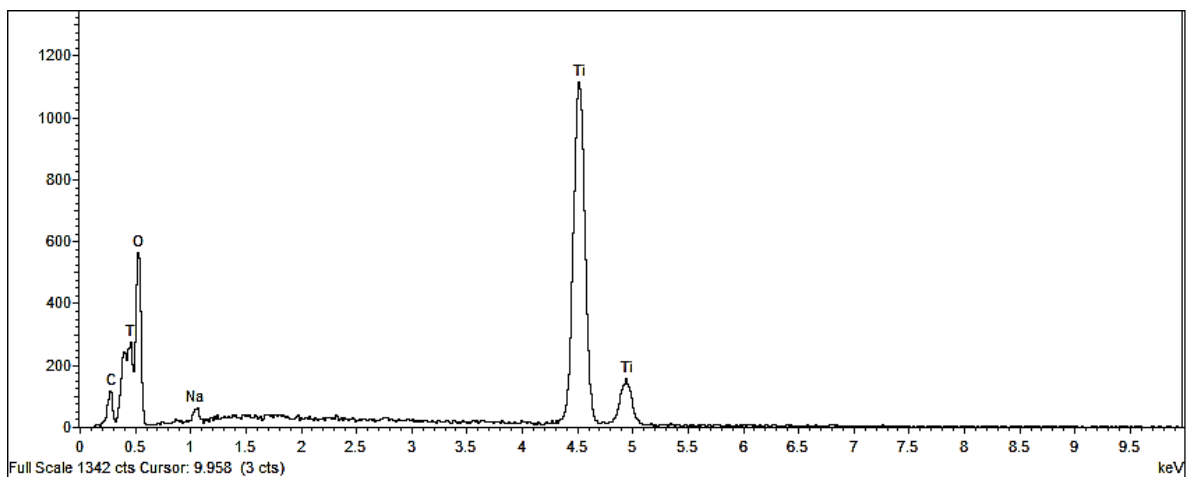


Fig. A11 Espectro EDS de la muestra TiO₂-6%

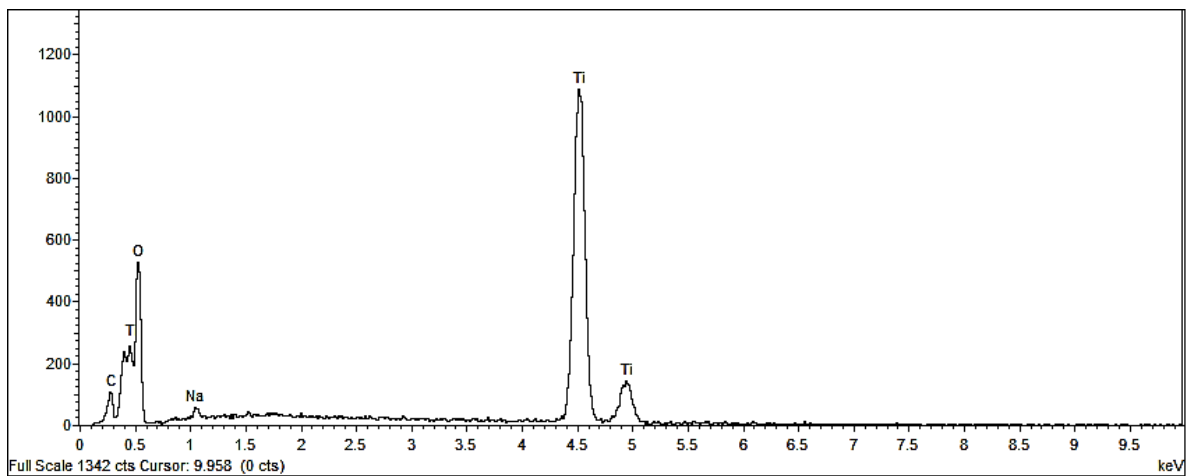


Fig. A12 Espectro EDS de la muestra TiO₂-8%

Refinamientos Rietveld

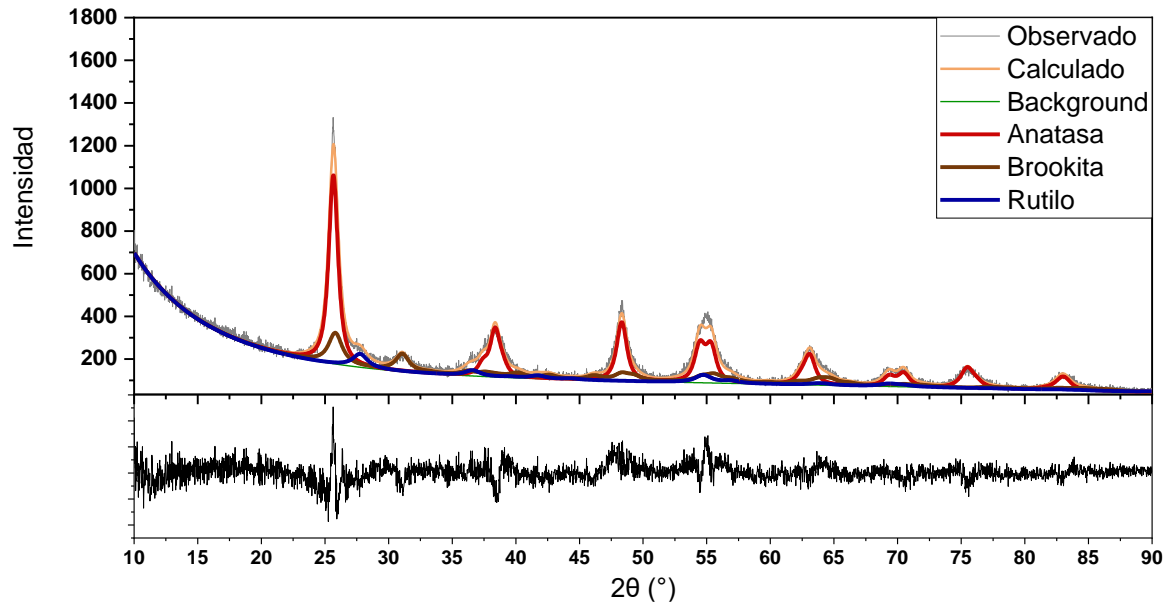


Fig. A13 Refinamiento Rietveld de la muestra TiO_2 -0%

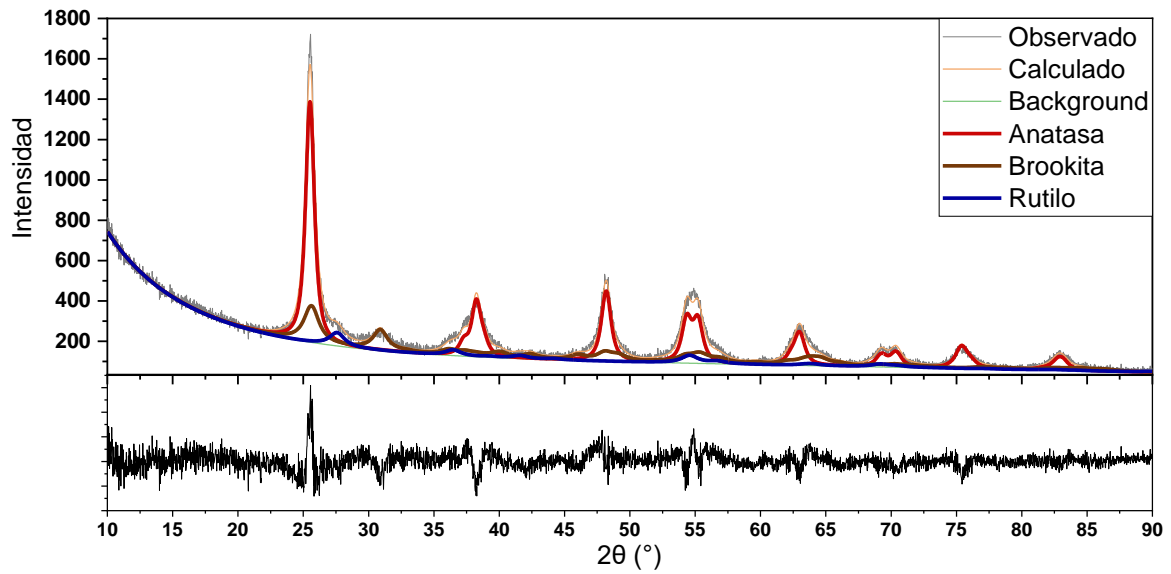


Fig. A14 Refinamiento Rietveld de la muestra TiO_2 -4%

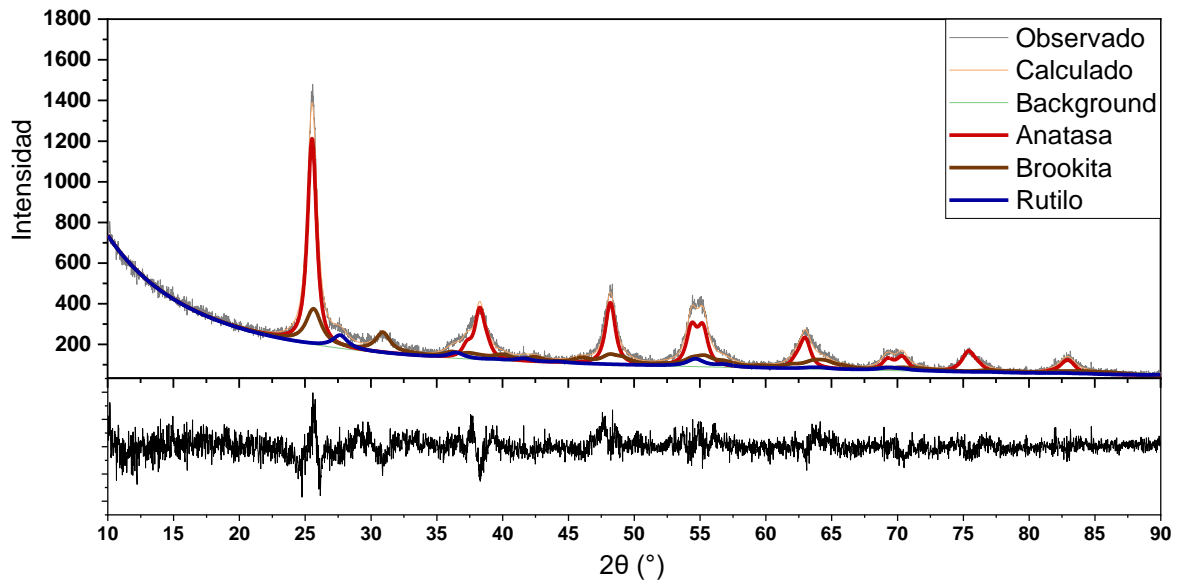


Fig. A14 Refinamiento Rietveld de la muestra TiO_2 -6%

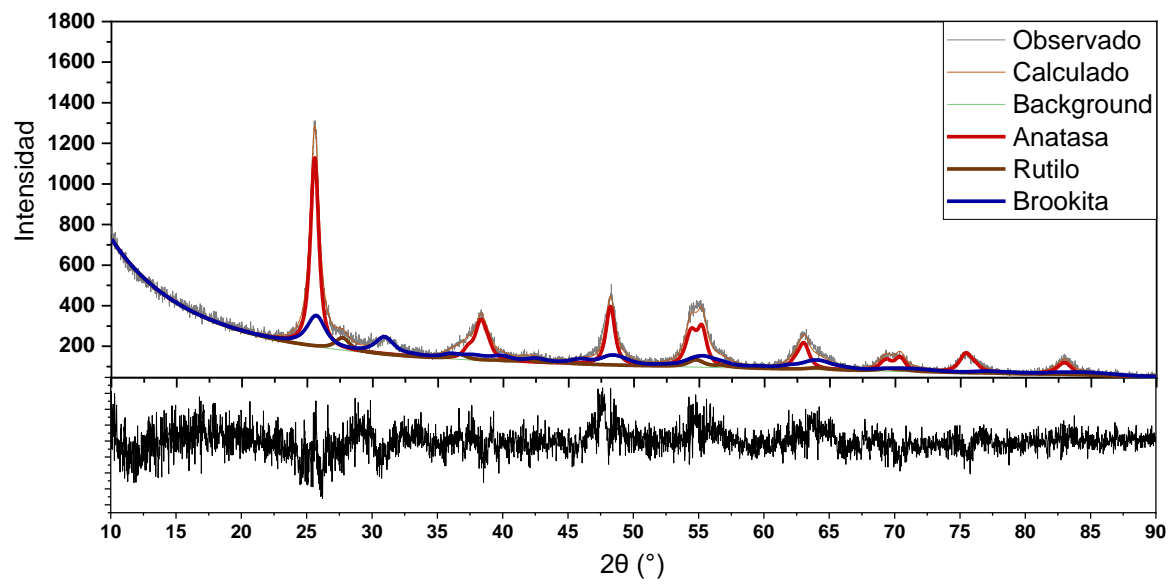


Fig. A15 Refinamiento Rietveld de la muestra TiO_2 -8%

Energía de banda prohibida

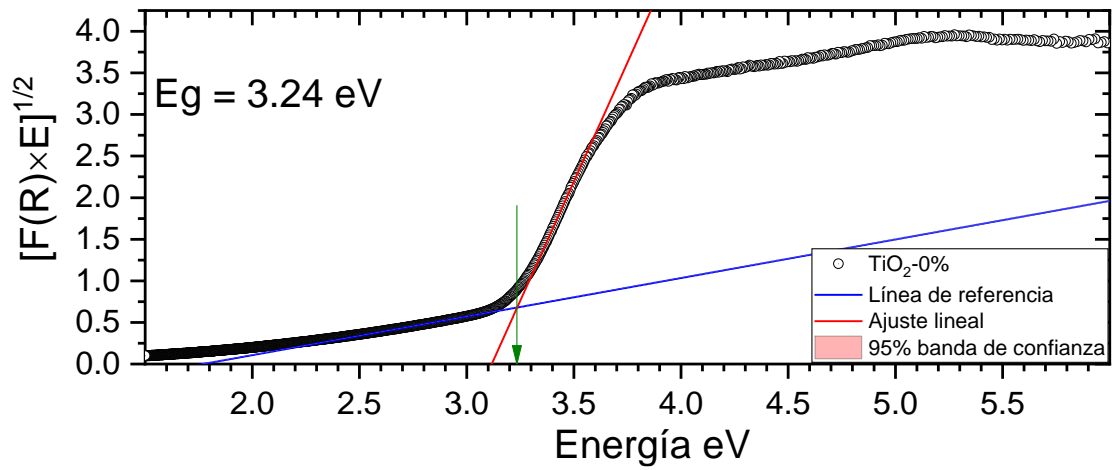


Fig. A16 Energía de banda prohibida de la muestra $\text{TiO}_2\text{-0\%}$

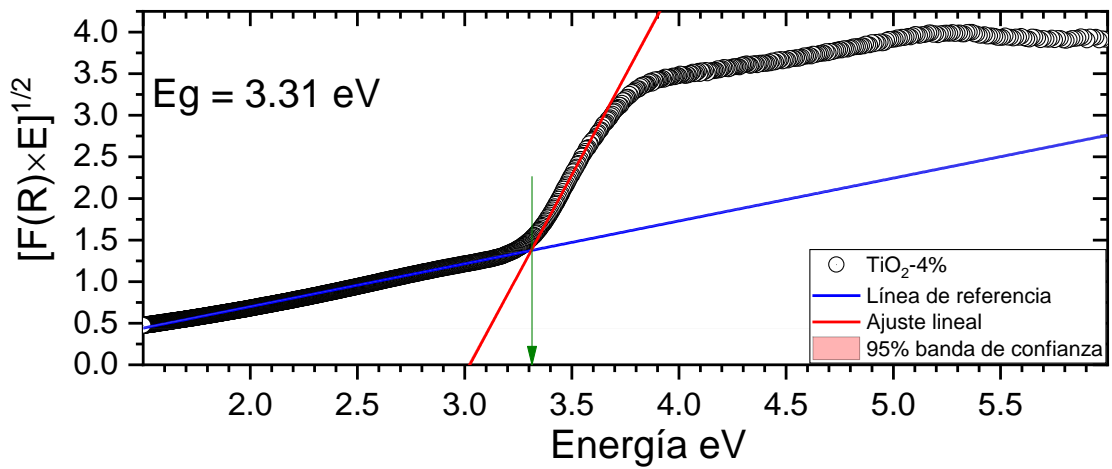


Fig. A17 Energía de banda prohibida de la muestra $\text{TiO}_2\text{-4\%}$

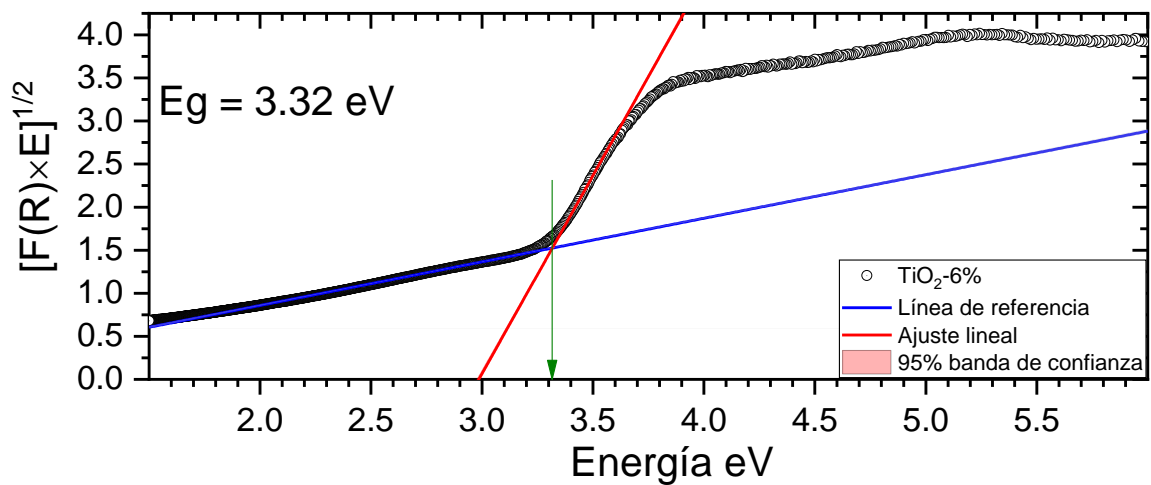


Fig. A18 Energía de banda prohibida de la muestra $\text{TiO}_2\text{-6\%}$

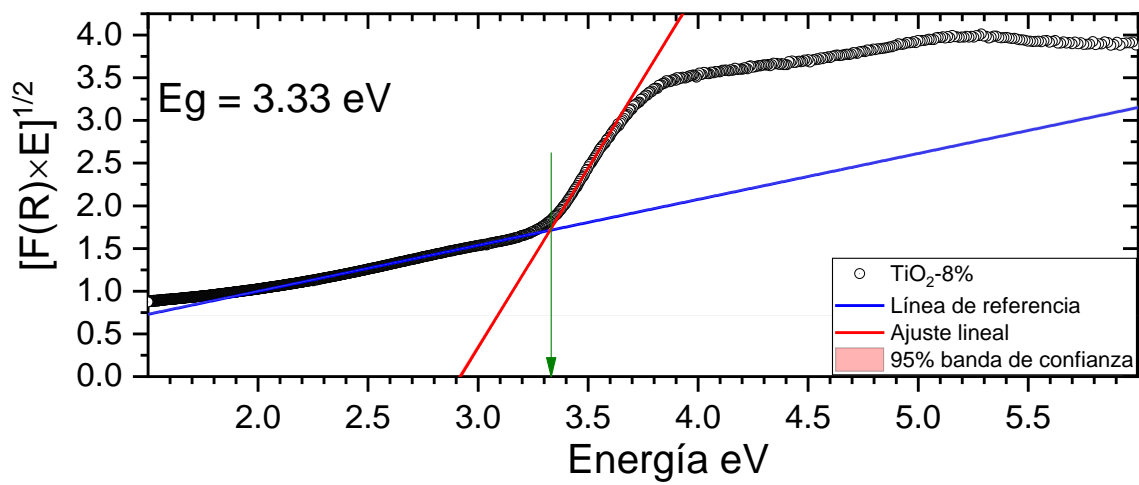


Fig. A19 Energía de banda prohibida de la muestra TiO₂-8%