

Nanoestructuras basadas en Bi soportadas en películas delgadas de TiO₂ y su desempeño fotocatalítico

Velarde Granados E.¹, Escobar Alarcón L.* , Espinosa Pesqueira M.
Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares
Apdo. Postal 18-1027, México DF 1180

Solís Casados D. A., Encarnación Gómez C., Olea Mejía O. F.
¹*Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM*
Carretera Toluca-Atlaconulco Km 14.5, Toluca, Estado de México, 50200, México

Haro Poniatowski E.
Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana
Apartado Postal 55-534, México DF 09340, México
 (Recibido: 3 de marzo de 2015; Aceptado: 29 de junio de 2015)

Se reporta la preparación de materiales compuestos por nanoestructuras basadas en bismuto soportadas sobre películas de dióxido de titanio (TiO₂) y su aplicación como fotocatalizadores para la degradación de una solución del colorante verde de malaquita (VM). La obtención de las nanoestructuras se llevó a cabo mediante la técnica de ablación láser en medio líquido, dependiendo de las condiciones de preparación se pueden obtener nanopartículas de Bi o de Bi₂O₃, o bien nano-hojas de Bi₂O₃. Las películas delgadas se depositaron mediante CVD obteniéndose la fase anatasa del TiO₂. Para la activación del catalizador se empleó un simulador solar irradiando a 31 mW/cm². El grado de degradación del verde de malaquita se determinó midiendo la disminución en intensidad de su banda de absorción característica en 619 nm. En general, los resultados obtenidos muestran que las películas delgadas con nanoestructuras soportadas exhiben una mayor actividad fotocatalítica que la muestra de TiO₂.

Palabras Clave: Fotocatálisis; Óxido de Bismuto; Óxido de Titanio; Verde de Malaquita

The preparation of composite materials, formed with bismuth based nanostructures supported on titanium dioxide (TiO₂) films, as well as their application as photocatalysts for the degradation of a malachite green dye solution is reported. The nanostructures were obtained by the laser ablation technique in liquid medium, depending on the preparation conditions, Bi or Bi₂O₃ nanoparticles, or Bi₂O₃ nanosheets are obtained. Thin films were deposited by CVD obtaining the TiO₂ anatase phase. Catalyst activation was carried out using a solar simulator irradiating at 31 mW/cm². The degree of degradation of malachite green was determined by measuring the decrease in the intensity of its characteristic absorption band at 619 nm. In general terms, the results show that thin films with Bi based nanostructures supported exhibit a better photocatalytic activity than the TiO₂ sample.

Keywords: Photocatalysis; Bismuth oxide; Titanium oxide; Malachite Green

1. Introducción

El uso de semiconductores en aplicaciones fotocatalíticas tiene un enorme potencial para la eliminación de contaminantes orgánicos presentes en el agua y el aire. Diversos estudios sobre semiconductores como el TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, CdS y ZnS, entre otros, han mostrado que se puede alcanzar incluso una mineralización completa de dichos contaminantes. Las propiedades fotocatalíticas e hidrofílicas del TiO₂ lo vuelven el catalizador ideal debido a su alta reactividad, toxicidad reducida, estabilidad química y bajo costo [1]. Sin embargo, debido a que su energía del ancho de banda prohibida (*band gap*) es amplio (3.2 eV para la fase anatasa), solo puede ser excitado con longitudes de

onda menores a 387 nm, esto es, con luz UV. Es por este motivo que numerosos métodos como el dopado con metales [2], con no-metales [3], o el mezclado de fases del TiO₂ [4] han sido empleados para ampliar su intervalo de foto-respuesta y mejorar la eficiencia cuántica del TiO₂, buscando sobre todo que pueda ser activado utilizando luz solar. Un método prometedor para mejorar la foto-respuesta del TiO₂, es acoplarlo con un semiconductor que tenga una energía del ancho de banda prohibida menor, siendo el Bi₂O₃ un posible candidato para este propósito [5]. El Bi₂O₃ presenta una energía del ancho de banda prohibida de 2.8 eV, es estable térmicamente, su toxicidad es reducida y presenta una actividad fotocatalítica con capacidad de mineralizar una amplia variedad de moléculas orgánicas

como rodamina B [6], índigo carmín [7], naranja de metilo [8] y azul de metileno [9]. En los últimos años han surgido distintos métodos para la síntesis de nanoestructuras; entre los métodos físicos, la Ablación Láser en Medio Líquido (ALML) ha surgido como una exitosa técnica para fabricar nanomateriales. Comparada con los métodos físicos y químicos convencionales posee algunas ventajas, las cuales incluyen: una síntesis física “simple y limpia”, debido a que el producto final usualmente es obtenido sin productos secundarios y no hay la necesidad de una purificación posterior; es una técnica cuya implementación experimental es de bajo costo, una vez que se cuenta con la infraestructura adecuada y los parámetros son fácilmente controlables; adicionalmente, las condiciones de confinamiento extremo de alta temperatura y alta presión en que se forman las nanoestructuras, favorecen la formación de fases metaestables inusuales. Estas ventajas permiten combinar y seleccionar blancos sólidos y líquidos para fabricar compuestos nanoestructurados con las propiedades deseadas [10].

2. Materiales y Métodos

2.1. Obtención de nanoestructuras

Las nanoestructuras basadas en bismuto fueron preparadas mediante ALML empleando un blanco de Bi de alta pureza (99.99%), el cual fue colocado en el fondo de un contenedor de vidrio Pyrex, de 2.5 cm de diámetro interno, para posteriormente adicionar 10 ml de agua destilada. La ablación láser fue llevada a cabo usando un láser de Nd:YAG triplicado en frecuencia, con una longitud de onda de 355 nm (Quanta-Ray de SpectraPhysics). El haz láser fue direccionado con la ayuda de espejos y enfocado sobre la superficie del blanco usando una lente con una distancia focal de 125 mm. La altura de la lente fue controlada con la finalidad de poder variar el tamaño del punto de enfoque (*spot*) y en consecuencia variar la densidad de energía utilizada para ablacionar el blanco. Las otras variables experimentales fueron el tiempo de ablación (1-6 min) y la energía por pulso láser (5-15 mJ). Como variante adicional, se realizaron las mismas condiciones de ablación, pero asistidas ultrasónicamente.

2.2. Caracterización de nanoestructuras

Para la caracterización de las nanoestructuras se emplearon las técnicas de Espectroscopía Ultravioleta-Visible (Perkin Elmer Lambda 35) adquiriéndose los espectros de absorbancia de los coloides resultantes en un intervalo de 200 a 700 nm para el estudio de las propiedades ópticas; la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM JEOL 2100), para la observación y determinación de estructura y tamaño de las nanoestructuras sintetizadas; la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM JEOL JSM-6510LV) para la observación y caracterización superficial de la morfología de las estructuras obtenidas y finalmente la Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS)

acoplada a los microscopios electrónicos de barrido (SEM) y de transmisión (TEM) para el análisis elemental de las nanoestructuras.

2.3. Preparación de películas

Las películas de TiO₂ se obtuvieron en un reactor CVD convencional de paredes calientes utilizando isopropóxido de titanio IV (97% Aldrich) como precursor; el sustrato empleado para estos depósitos fue vidrio Corning. La temperatura de evaporación y depósito fue de 80 y 400°C respectivamente. La presión total del sistema se mantuvo en 1 Torr, el gas de arrastre utilizado fue argón, con una velocidad de flujo de 80 cm³/min y un tiempo de depósito de 20 min. Posteriormente se seleccionaron algunos de los coloides obtenidos por ablación láser y las nanoestructuras contenidas en estos fueron soportadas sobre la superficie de la película de TiO₂ mediante goteo (5 gotas) y posterior secado paulatino a temperatura ambiente.

2.4. Caracterización de películas

Una vez que se soportaron las nanoestructuras de bismuto sobre las películas de TiO₂, se realizaron mediciones de Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS) en un intervalo de 200 a 1000 nm, empleando una esfera de integración, con el fin de calcular su energía del ancho de banda prohibida; para tal propósito se empleó el método de Kubelka-Munk. La composición elemental y el ambiente químico de los elementos presentes en las películas preparadas se determinaron por Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) (JEOL JPS 9200). La microestructura de los materiales preparados se caracterizó mediante la técnica de Espectroscopía Raman (LabRam HR 800 de Horiba Jobin Ivon) los espectros Raman se adquirieron empleando un láser con $\lambda = 532$ nm, a niveles de potencia de 0.1 mW sobre la muestra. La observación y caracterización superficial se realizó con ayuda de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y mediante EDS se obtuvo el mapeo elemental correspondiente.

2.5. Evaluación del desempeño fotocatalítico

El desempeño fotocatalítico de las distintas películas fue evaluado estudiando la degradación de una solución de verde de malaquita (VM) con una concentración inicial de 10 μ mol/L. Las películas con nanoestructuras soportadas fueron irradiadas utilizando un simulador solar (ScienceTech SF150B), equipado con un filtro AM 1.0D, irradiando a densidades de potencia de 31 mW/cm². La degradación de la solución se siguió mediante la medición de la intensidad de la banda de absorción característica del verde de malaquita en 619 nm, esto se llevó a cabo tomando una alícuota cada 15 min de irradiación durante la primera hora de reacción y cada 30 min a partir de la segunda hora de irradiación. Para corroborar si la reacción estaba llegando a la mineralización del VM, la solución final de la reacción fue sometida a un análisis de carbono orgánico total (COT).

3. Resultados y Discusión

3.1. Caracterización de las nanoestructuras

Todos los coloides obtenidos en agua destilada sin ultrasonido eran homogéneos con una coloración café, la cual se volvía más oscura al aumentar la fluencia o el tiempo de ablación, debido a una mayor cantidad de nanoestructuras formadas; mientras que en el caso de los coloides obtenidos con ultrasonido, se observó una coloración café similar durante los primeros segundos del experimento para posteriormente tomar una coloración blanquecina con cierto grado de opalescencia, en este caso se observó el mismo efecto como función de la fluencia y el tiempo de ablación. En ambos casos los coloides eran estables desde algunas horas hasta días, siendo más estables los preparados a menores fluencias o tiempos de ablación, debido a que al aumentar la concentración de nanoestructuras en los coloides se favorece la aglomeración y precipitación del material. Dependiendo de la forma de preparación, los coloides precipitaban de diferente manera, en el caso de los coloides obtenidos con ultrasonido, tomaban un aspecto similar a membranas con coloraciones blanquecinas; en el caso de los experimentos sin ultrasonido, el precipitado tenía

la apariencia de polvos con una coloración blanca a café-rojiza.

En las imágenes de TEM de las muestras obtenidas sin ultrasonido (Figura 1a), se observaron nanopartículas altamente cristalinas con una distribución de tamaños de 2 a 30 nm (Figura 1b) con el tamaño promedio más pequeño obtenido con la fluencia láser más baja, mientras que los experimentos realizados en presencia de un campo ultrasónico presentaron principalmente estructuras con forma de hojas (nano-hojas), con espesores de algunos nanómetros y los cuales aumentaban en cantidad y longitud, alcanzando longitudes mayores a 1 μm , conforme aumentaba la fluencia láser. Adicionalmente, se obtuvieron imágenes de HRTEM (Figura 1c-e) y patrones de difracción (Figura 1f), en las que se pudo observar claramente la naturaleza cristalina de las nanoestructuras y cuyas distancias interplanares concuerdan con los datos reportados para la fase alfa del Bi_2O_3 (JCPDS 01-076-1730) (Figura 1c), la fase beta (JCPDS 01-074-2351) (Figura 1d) y bismuto metálico (JCPDS 00-005-0519) (Figura 1f). Con respecto a la composición de las nanoestructuras obtenidas, los resultados de EDS, tanto en el TEM como en el SEM, indicaron que están compuestas por bismuto y oxígeno.

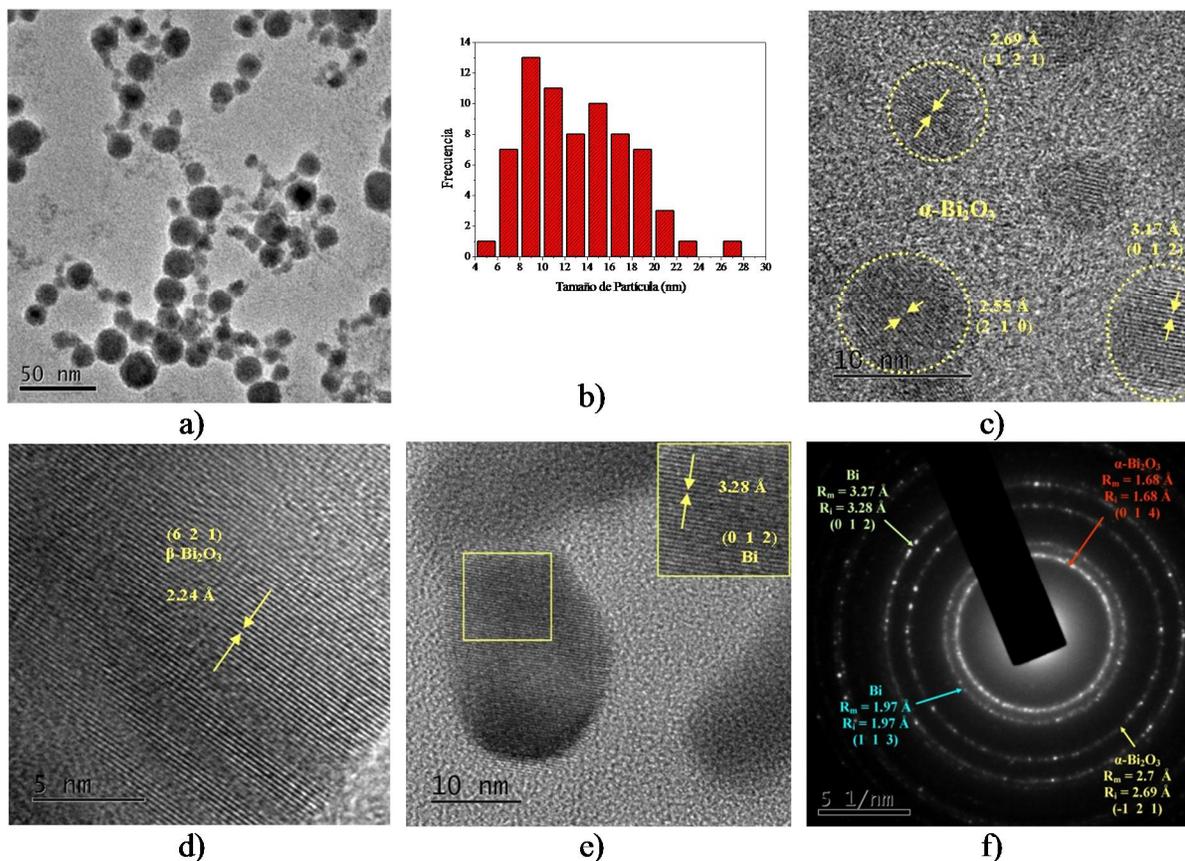


Figura 1. Imágenes a) imágenes de TEM de las muestras obtenidas sin ultrasonido, b) histograma que muestra la distribución de tamaños; imágenes HRTEM de las nanoestructuras obtenidas a diferentes fluencias: c) 0.63 J/cm², d) 1.07 J/cm² y e) 1.7 J/cm²; f) patrones de difracción correspondientes a la muestra obtenida a 0.63 J/cm².

Estos resultados muestran que la técnica de ALML permite la obtención de coloides compuestos por mezclas de nanopartículas de Bi y Bi_2O_3 , en los que la presencia de nanopartículas de Bi disminuye al aumentar la fluencia, mientras que los experimentos realizados con ultrasonido favorecen la formación de nano-hojas de Bi_2O_3 y una disminución en la formación de nanopartículas.

Los espectros de absorción óptica de los distintos coloides con las diferentes nanoestructuras de Bi preparadas se presentan en la Figura 2. Se puede observar una banda de absorción alrededor de los 270 nm, la cual es característica del plasmón de superficie de nanopartículas de bismuto con diámetros del orden de 10 nm [11]. Adicionalmente, se observa que la absorbancia se incrementa con la fluencia, lo cual se debe a que se forma un mayor número de nanopartículas.

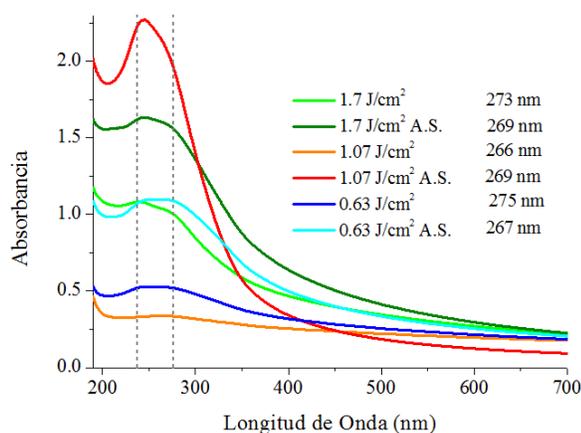


Figura 2. Espectros de absorción de nanoestructuras basadas en bismuto obtenidas por ALML a diferentes fluencias.

3.2. Caracterización de películas con nanoestructuras soportadas

De los coloides obtenidos se seleccionaron algunos para soportar a las nanoestructuras que contienen sobre películas de TiO_2 preparadas bajo las mismas condiciones experimentales. Las características correspondientes a las diferentes combinaciones de nanoestructuras sobre TiO_2 , se presentan en la Tabla 1. La energía del ancho de banda prohibida de las películas de TiO_2 con las nanoestructuras soportadas, fue determinada de las mediciones de DRS empleando el modelo de Kubelka-Munk; se utilizó la espectroscopia UV-Vis en el modo de reflectancia difusa, debido a que la modificación con las nanoestructuras cambia de manera importante la morfología superficial de las películas resultando altamente dispersoras y con una transmitancia baja. El cálculo se llevó a cabo graficando $\sqrt{F(R)E}$ contra E , donde $F(R) = (1-R)^2/2R$ es la función de Kubelka-Munk y E es la energía del fotón. La intersección que se obtiene al extrapolar una línea recta con el eje de la energía del fotón determina el valor de la energía del ancho de banda prohibida. Los valores

calculados se presentan también en la Tabla 1. Se puede observar que en general, el soportar nanoestructuras de Bi disminuye el valor del ancho de banda hasta en un 15%; es importante mencionar que el bajo valor obtenido para el TiO_2 comparado con los valores reportados en la literatura, podría atribuirse al método de síntesis empleado, pudiendo ser mayor o menor dependiendo de los defectos, por ejemplo vacancias de oxígeno, en la estructura del TiO_2 ; en nuestro caso, la caracterización por XPS de las muestras revela la presencia de la fase rutilo en cantidades pequeñas pero que también pueden ser responsables del valor bajo reportado en la Tabla 1. Para ver como se quedan soportadas las nanoestructuras de Bi sobre la superficie del TiO_2 se caracterizaron las muestras por SEM. En la Figura 3 se puede observar que al soportar las nanoestructuras sobre el TiO_2 se presentan cambios importantes en la morfología superficial del TiO_2 , pasando de ser superficies razonablemente lisas a superficies cubiertas de estructuras con formas de agujas y planos, es evidente que el solo gotear las nanoestructuras incrementa de manera importante la superficie específica, siendo más notorio este efecto en las películas que soportaban nano-hojas. Además de las diferencias en la morfología superficial, también se observó la presencia de sitios en que las nanoestructuras de bismuto se aglomeraban, lo cual podría atribuirse a la forma en que se evapora el agua del coloide depositado sobre el TiO_2 .

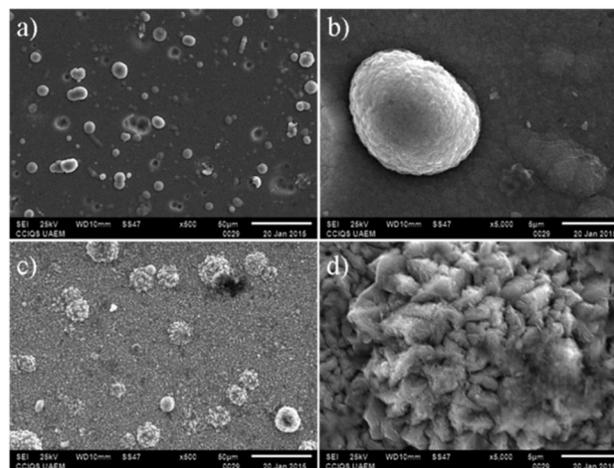


Figura 3. Imágenes de SEM de una película de TiO_2 , a dos ampliaciones: a) 500X y b) 5000X; imágenes de una película con nanoestructuras de Bi soportadas (nanopartículas y nano-hojas), a dos ampliaciones: c) 500X y d) 5000X.

Para saber cómo estaban distribuidas las nanoestructuras sobre la película, se realizaron mapeos químicos por EDS, los cuales se muestran en la Figura 4; los espectros de EDS indicaron la presencia de Bi, Ti y O correspondientes a las nanoestructuras de Bi y Bi_2O_3 y a la película de TiO_2 . Se puede apreciar que las nanoestructuras de bismuto se encuentran dispersas sobre toda la superficie de la película encontrándose zonas con una mayor cantidad de material aglomerado.

Tabla 1. Nanoestructuras soportadas sobre películas de TiO₂.

Muestra	Nanoestructura	Fluencia Empleada (J/cm ²)	Ablación Asistida Ultrasonícamente	Energía del Ancho de Banda Prohibida (eV)
TiO ₂	N/A	N/A	N/A	2.7
TiBi-1	Nano-hojas (Bi ₂ O ₃)	0.63	Si	2.6
TiBi-2	Nanopartículas (Bi y Bi ₂ O ₃)	0.63	No	2.7
TiBi-3	Nano-hojas (Bi ₂ O ₃)	1.7	Si	2.5
TiBi-4	Nanopartículas (Bi y Bi ₂ O ₃) y nano-hojas(Bi ₂ O ₃)	1.7	No	2.3

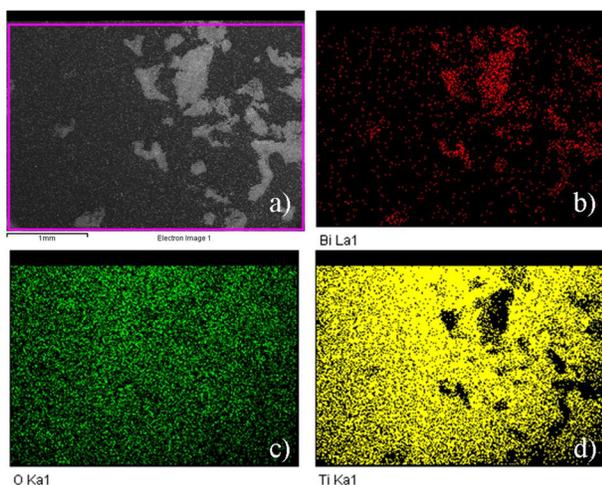


Figura 4. Mapeos químicos en los que se puede observar cómo se distribuyen los diferentes elementos, a) aglomeraciones de las nanoestructuras depositadas, y el mapeo químico correspondiente al b) Bismuto, c) Oxígeno y d) Titanio.

Se caracterizaron por espectroscopía Raman las nanoestructuras de Bi, las cuales se depositaron sobre trozos de obleas de silicio, así como las películas de TiO₂ con las nanoestructuras soportadas; los espectros Raman se muestran en la Figura 5. Los espectros correspondientes a las nanoestructuras presentan picos intensos en 69 y 95 cm⁻¹ y señales de menor intensidad en 125 y 313 cm⁻¹; los dos primeros se atribuyen al Bi, mientras que los segundos son característicos del Bi₂O₃ [12]. Para el caso de las películas delgadas se observan picos en 143, 395, 518 y 638 cm⁻¹ los cuales indican que el TiO₂ se encuentra en la fase anatasa [13]. Las señales de menor intensidad en 73, 83 y 165 cm⁻¹ se pueden atribuir a la presencia del Bi.

Los espectros amplios de XPS (no se muestran) correspondientes a las distintas películas con nanoestructuras soportadas, mostraron la presencia de Bi, Ti y O; en el espectro de la película sin nanoestructuras solo observaron Ti y O. En la Figura 6 se muestran los espectros de XPS de alta resolución de las regiones del Ti (Fig. 6a) y el Bi (Fig. 6b). Para su interpretación, los espectros fueron

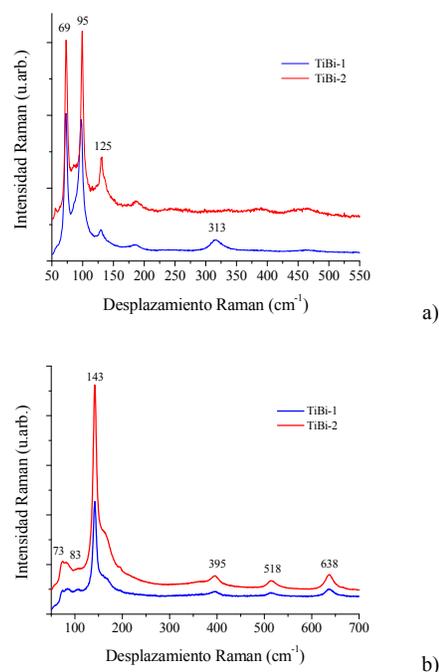


Figura 5. Espectros Raman de a) nanoestructuras basadas en Bi, b) nanoestructuras soportadas sobre películas.

deconvolucionados con el propósito de obtener información sobre la interacción entre los átomos de Ti, O y Bi. Los resultados obtenidos revelan la presencia de enlaces Ti-O atribuidos principalmente a la fase anatasa del TiO₂, con una pequeña fracción de la fase rutilo, lo cual es consistente con los resultados de espectroscopía Raman. La región del Bi, correspondiente a la muestra TiBi-2 revela la presencia de enlaces Bi-Bi y Bi-O correspondientes al Bi metálico y al Bi₂O₃ respectivamente, lo cual concuerda con los resultados de TEM que indican que esta muestra está compuesta por nanopartículas de Bi y de Bi₂O₃. Estos resultados sugieren que la película es un compuesto formado por óxidos de bismuto y titanio, así como de nanopartículas de Bi metálico. Además de lo anterior, las muestras con nano-

hojas soportadas mostraron la presencia de enlaces Ti-Bi-O, como se muestra en la Figura 6c, lo que indica que el acoplamiento de estas nanoestructuras con la película de TiO₂ produce la formación de titanatos de bismuto (Bi₁₂TiO₂₀), lo cual puede atribuirse al alto número de enlaces disponibles en estas nanoestructuras.

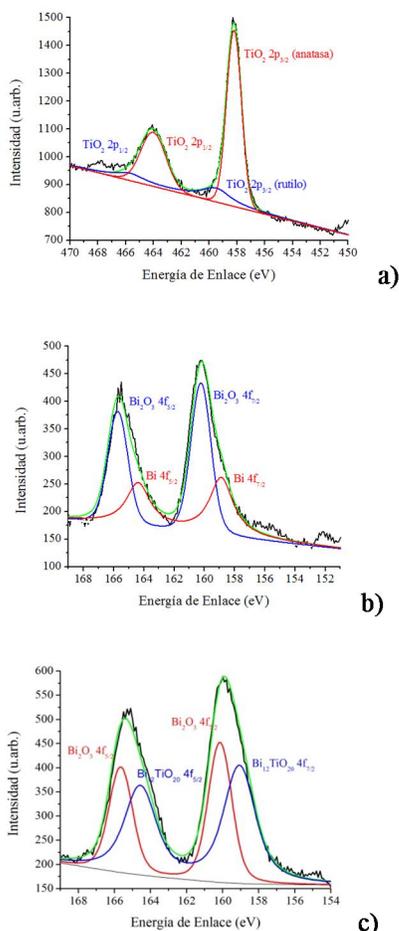


Figura 6. Espectros de XPS de alta resolución de: a) la región Ti 2p correspondiente a la película TiBi-4; b) la región Bi 4f correspondiente a la película TiBi-2; c) la región Bi 4f correspondiente a la película TiBi-3.

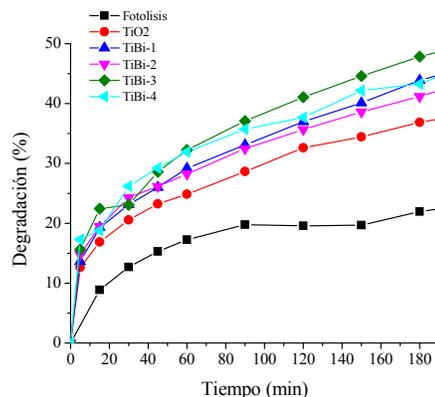
3.3. Evaluación del desempeño fotocatalítico

En la Figura 7 se muestra el porcentaje de degradación del VM como función del tiempo de irradiación empleando el simulador solar; se observa claramente que las películas con nanoestructuras de bismuto soportadas presentan un mejor desempeño fotocatalítico que la película de TiO₂, siendo la que contiene nano-hojas de Bi soportadas la que presenta un grado de conversión mayor, aproximadamente 30% mejor que el TiO₂. Además del incremento en la conversión, también resultó notable que los catalizadores con nanoestructuras de bismuto, al llegar a los 180 min de reacción, no alcanzaban el equilibrio, la conversión de las distintas películas con nanoestructuras soportadas continuaba aumentando hasta casi alcanzar el 70% después

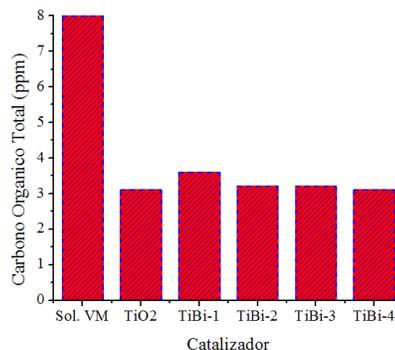
de 420 min de reacción, mientras que el TiO₂ alcanzó en el mismo tiempo el 51%.

Sería intuitivo suponer que por la forma en que se depositaron las nanoestructuras éstas podrían desprenderse de la película, así que se realizaron experimentos en los que se repitió la reacción, una vez que la película fue recuperada y lavada con agua destilada, encontrándose que los resultados variaban en aproximadamente un 7% de los valores obtenidos previamente. Además de lo anterior, las películas fueron analizadas nuevamente con SEM y en las micrografías no se observaron cambios significativos en la superficie de las películas con nanoestructuras. Lo anterior sugiere que si bien podrían estarse desprendiendo algunas nanoestructuras, este efecto es mínimo y no afecta los resultados de la fotocatalisis. Es importante hacer notar que no se ha determinado el tiempo de vida útil de las películas, es decir, no se conoce el número de horas que puede usarse la película antes de que se desprenda una cantidad significativa de nanopartículas, se está iniciando una serie de experimentos con este propósito.

Respecto a la interacción del catalizador con el colorante se espera que el acoplamiento de un material semiconductor como el Bi₂O₃ con una energía de banda prohibida menor que la del TiO₂ favorezca la generación de pares electrón-hueco con luz visible y, consecuentemente, sitios que interaccionan con las moléculas orgánicas que forman al colorante para dar inicio a la reacción fotocatalítica.



a)



b)

Figura 7. a) Degradación fotocatalítica del colorante Verde de Malaquita bajo irradiación solar; b) Carbono Orgánico Total al final de cada reacción para cada catalizador empleado.

Adicionalmente, la presencia de Bi metálico podría actuar como trampa de electrones dejando más huecos libres para la reacción fotocatalítica.

Es importante hacer notar que en los espectros de UV-Vis no se observó la presencia de picos adicionales a la banda de absorción característica del colorante, lo cual sugiere que como resultado de la reacción no se generaron compuestos orgánicos secundarios, lo que indica la mineralización del VM. Para verificar que la degradación alcanzada corresponde a la mineralización del colorante, se realizaron análisis de Carbono Orgánico Total (COT) a la solución inicial de VM y a la solución final de cada reacción; los datos obtenidos, mostrados en la Figura 7b, indican que la cantidad de COT en las soluciones finales concuerda razonablemente con el porcentaje de degradación obtenido al seguir la banda de absorción de 619 nm, lo que sugiere que el catalizador empleado en estos experimentos está logrando la mineralización del VM.

4. Conclusiones

Se prepararon películas delgadas de TiO₂ con diferentes nanoestructuras basadas en Bi soportadas sobre ellas. Los materiales obtenidos fueron caracterizados para tener información que permita establecer cómo se modifica la superficie del TiO₂. Los resultados de fotodegradación de VM muestran que en general cuando se soportan nanoestructuras en las películas se obtienen grados de conversión mayores vía una reacción de mineralización. La interacción entre nanoestructuras y películas parece proveer condiciones adecuadas para llevar a cabo una mayor conversión del verde de malaquita, destacándose además que la cantidad de material empleado es menor al caso de fotocatalizadores en polvo y su recuperación no implica tratamientos secundarios.

Agradecimientos

Los autores agradecen al ININ por el apoyo a través del proyecto CB-402 y al CONACYT a través del proyecto con clave número 240998.

Referencias

- [1] M. Nageeb Rashed, (Edit.), Organic Pollutants- Monitoring, Risk and Treatment, InTech, Croatia (2013).
- [2] J. Pérez Álvarez, D. A. Solís Casados, S. Romero, L. Escobar Alarcón, *Advanced Materials Research* **976**, 212 (2014).
- [3] K. Madhusudan Reddy, B. Baruwati, M. Jayalakshmi, M. Mohan Rao, S. V. Manorama, *Journal of Solid State Chemistry* **178**, 3362 (2005).
- [4] S. Lei y W. Duan, *Journal of Environmental Sciences* **20**, 1263 (2008).
- [5] L. Wang, J. Zhang, C. Li, H. Zhu, W. Wang, T. Wang, *J. Matter Sci. Technol.* **27**, 59 (2011).
- [6] R. Chen, Z. R. Shen, H. Wang, H. J. Zhou, Y. P. Liu, D. T. Ding, T. H. Chen, *Journal of Alloys and Compounds* **509**, 2588 (2011).
- [7] G. Lin, D. Tan, F. Luo, D. Chen, Q. Zhao, J. Qiu y Z. Xu, *Journal of Alloys and Compounds* **507**, 143 (2010).
- [8] A. Martínez de la Cruz y S. Obregón Alfaro, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **320**, 85 (2010).
- [9] R. Solaraska, A. Heel, J. Ropka, A. Braun, L. Holzer, J. Ye, T. Graule, *Applied Catalysis A: General* **382**, 190 (2010).
- [10] L. Escobar-Alarcón, E. Velarde-Granados, D. Villa-Sánchez, O. Olea-Mejía, E. Haro-Poniatowski, A. Arrieta-Castañeda, D. A. Solís-Casados, *Advanced Materials Research* **976**, 196 (2014).
- [11] J. Fang, K. L. Stokes, W. L. Zhou, J. A. Wiemann, J. Dai, C. J. O'Connor, in: *International Symposium on Cluster and Nanostructure Interfaces*, (Richmond, Virginia, USA, 1999) p. 91.
- [12] Trentelman K, *J. Raman Spectroscopy* **40**, 585 (2009).
- [13] L. Escobar-Alarcón, E. Haro-Poniatowski, M.A. Camacho-López, M. Fernández-Guasti, J. Jiménez-Jarquín, A. Sánchez-Pineda, *Surface Engineering* **15**, 411 (1999).