

# Estudio de las propiedades estructurales, texturales y catalíticas de $\text{TiO}_2$ dopado con indio y níquel

Leticia M. Torres-Martínez, Miguel A. Ruiz-Gómez

Departamento de Ecomateriales y Energía, de la Facultad de Ingeniería Civil,  
Instituto de Ingeniería Civil, UANL

lettorresg@yahoo.com



## RESUMEN

*En este trabajo se presenta la síntesis mediante el método sol-gel de dióxido de titanio nanocrystalino dopado con indio y níquel. La influencia en las propiedades estructurales, texturales y catalíticas fueron investigadas. La presencia de indio y níquel en la titania influyó de manera significativa sobre el tamaño de cristal y la transición de la fase anatasa-rutilo. Las características finales debido a la inclusión de indio en la titania mejoraron la capacidad para la adsorción del gas óxido nítrico. En los materiales de titania dopada con níquel, el tamaño de cristal y el contenido óptimo de níquel fueron los factores más importantes para la degradación del colorante rojo alizarín S.*

## PALABRAS CLAVE

$\text{TiO}_2$ , método sol-gel, tamaño de cristal, adsorción de óxido nítrico, degradación de colorantes.

## ABSTRACT

*This paper presents the synthesis by sol-gel method of nanocrystalline doped indium and nickel titanium dioxide. The effect on structural, textural and catalytic properties was investigated. The presence of indium and nickel had an important influence on crystal size and anatase-rutile transition phase of titania. The final characteristics obtained by the inclusion of indium in titania enhanced the properties of these materials to adsorb nitrogen oxide gas. In materials of nickel doped titania, the small crystal size and optimal nickel content were important factors in degradation of alizarin red S dye.*

## KEYWORDS

$\text{TiO}_2$ , sol-gel method, crystal size, nitric oxide adsorption, dyes degradation.

## INTRODUCCIÓN

Actualmente la ciencia y tecnología de materiales se enfoca en el diseño de nuevos materiales superfuncionales mediante el control y manipulación de su composición, fases presentes y defectos nanoestructurales, con el fin de obtener las propiedades específicas para satisfacer múltiples aplicaciones. Con el desarrollo de la nanotecnología y la sinergia entre diversas disciplinas científicas se ha logrado



Artículo basado en el proyecto "Efecto del dopaje de indio y níquel en las propiedades texturales, estructurales y catalíticas de polvos nanométricos de titania preparada por sol-gel", el cual obtuvo el Premio de Investigación UANL 2011, en la categoría de Ciencias Exactas, otorgado en la Sesión Solemne del Consejo Universitario de la UANL, celebrada el 8 de septiembre de 2011.

diseñar materiales con propiedades y características muy específicas, las cuales han coadyuvado tanto a la aplicación de estos como al desarrollo de tecnologías emergentes en la comunicación, transporte, energía, medicina y medio ambiente.

El desarrollo de nuevos materiales depende principalmente de la aplicación que estará en función de sus propiedades, su composición y su tamaño. El control de las propiedades y su diseño mismo ha sido posible gracias al entendimiento de los fenómenos fisicoquímicos que ocurren en la síntesis. Entre los métodos de preparación se puede mencionar el sol-gel, hidrotermal, co-precipitación, coloidal y solvotermal, principalmente, en los cuales la química juega un papel importante ya que se trata de un control termodinámico y cinético que se lleva a cabo bajo condiciones moderadas de reacción.

Hoy en día, existe un gran interés en investigar las propiedades fisicoquímicas de materiales semiconductores para su aplicación en el área de la catálisis heterogénea. En dicha área el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) es el material más ampliamente usado e investigado debido a sus propiedades eléctricas y ópticas, buena estabilidad química, resistencia a la foto-corrosión y gran poder oxidante.<sup>1-6</sup>

El TiO<sub>2</sub> presenta tres polimorfos conocidos, la anatasa, rutilo y broquita.<sup>7</sup> No obstante, la anatasa es la fase más usada en la catálisis heterogénea. Por dicha razón, es importante controlar la transición de fases en el dióxido de titanio. Se ha reportado que la fase rutilo es más estable en tamaño microscópico, mientras que la estructura de la anatasa es termodinámicamente más estable cuando el tamaño de cristal es menor a 14 nm.<sup>8,9</sup> Se ha llegado a la conclusión<sup>9</sup> que las nanopartículas amorfas de la titania se transforman en anatasa, una vez que el cristal posee un tamaño superior a 2.5-3 nm. Además se ha reportado<sup>10</sup> que la transición anatasa-rutilo depende de los reactivos y condiciones de la síntesis, así como la forma y tamaño de partícula.

El TiO<sub>2</sub> es un catalizador muy eficiente para eliminar sustancias tóxicas presentes en el ambiente.<sup>11-18</sup> Además el TiO<sub>2</sub> posee la capacidad de adsorber gases sobre su superficie. Debido a sus interacciones superficiales, el TiO<sub>2</sub> puede ser usado para descomponer gases de invernadero y compuestos tipo NO<sub>x</sub> presentes en la atmósfera.<sup>19-25</sup>

En la actualidad, muchas investigaciones a nivel mundial están enfocadas en modificar las propiedades fisicoquímicas y mejorar la actividad catalítica del TiO<sub>2</sub>. La eficiencia del dióxido de titanio está relacionada principalmente con su estructura cristalina y morfología, y es aquí donde el método de síntesis juega un papel importante. Durante la síntesis del TiO<sub>2</sub> diversos elementos químicos han sido utilizados como dopantes,<sup>26-28</sup> en particular, los metales son muy usados debido a que actúan como aceptores de electrones y minimizan la recombinación de las cargas generadas. Sin embargo, cuando su contenido excede la cantidad óptima, los metales actúan como sitios de recombinación de cargas, provocando una disminución notable en la actividad catalítica.<sup>21,29-37</sup>

La transición anatasa-rutilo puede ser modificada debido a la presencia de ciertos iones durante el crecimiento de la partícula del TiO<sub>2</sub>.<sup>38-40</sup> Se ha establecido<sup>10</sup> que dopantes con carga 4+ incrementan la temperatura de transición anatasa-rutilo mientras que dopantes de diferente ó variable valencia disminuyen la temperatura de este proceso, con excepción del Al<sup>3+</sup>.

El indio presenta un estado de oxidación 3+ como más estable, su mayor radio iónico y su tendencia por un número de coordinación mayor, igual a 8, podría promover la estabilización de la estructura cristalina anatasa.<sup>26,41,42</sup> Por otro lado, el níquel presenta un estado de oxidación de 2+ y su radio iónico es relativamente similar al del Ti<sup>4+</sup>, además el Ni<sup>2+</sup> también puede formar una coordinación octaédrica como el Ti<sup>4+</sup>.

El presente trabajo está enfocado en determinar la influencia del dopaje de los metales indio y níquel en el TiO<sub>2</sub>, sobre la estructura cristalina, tamaño de cristal y transición de las fases de la titania sintetizada por el método sol-gel. Además, se discuten algunas relaciones del efecto del indio y níquel en las propiedades texturales y catalíticas para la adsorción de óxido nítrico y la degradación fotocatalítica del colorante rojo alizarín S.

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### Síntesis del TiO<sub>2</sub> dopado con indio

En un matraz se colocaron 34.92 g de butóxido de titanio (Aldrich 97%) y 250 mL de alcohol

etílico. Dicha solución se colocó en un sistema a reflujo a 70°C con agitación constante y después se adicionaron 6 mL de ácido nítrico. El sistema se mantuvo en agitación durante 10 minutos para homogeneizar la mezcla. Posteriormente, se adicionó agua mediante goteo hasta la obtención del gel y se dejó en reflujo por 30 minutos. El secado se realizó a 70°C.

Las muestras dopadas con indio fueron preparadas de la misma manera descrita anteriormente, a diferencia de que después de agregar el ácido nítrico, se añadió una disolución acuosa de In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> • 5H<sub>2</sub>O (Aldrich) para dopar el TiO<sub>2</sub> con porcentajes teóricos de indio de 1 y 5%. Los materiales sintetizados fueron tratados térmicamente a 400 y 600°C durante 4 horas bajo atmósfera de aire.

### Síntesis del TiO<sub>2</sub> dopado con níquel

Primero se disolvió la sal de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> • 6•H<sub>2</sub>O (Aldrich) en 0.1715 moles de alcohol etílico para obtener porcentajes teóricos de níquel entre 0.5 y 6%. Después, en un matraz se mezclaron 0.5144 moles de alcohol etílico y 1.1111 moles de agua al cual se le adicionaron 0.1292 moles de butóxido de titanio (Aldrich 97%) y la disolución correspondiente de nitrato de níquel. La condensación se hizo a 80°C durante 48 horas. El material se secó a 80°C por 12 horas.

Esta metodología se siguió de igual manera para sintetizar el TiO<sub>2</sub> sin dopar, en donde solamente se utilizó como precursor el butóxido de titanio bajo las mismas condiciones de síntesis antes descritas. Los materiales sintetizados fueron tratados térmicamente a 400 y 600°C durante 4 horas bajo atmósfera de aire.

### CARACTERIZACIÓN

Los materiales sintetizados fueron caracterizados mediante las técnicas de Difracción de Rayos X en polvos (DRX), Análisis Térmico Gravimétrico y Diferencial (ATG/ATD), Espectroscopía de Infrarrojo (IR), Espectroscopía UV-Vis para sólidos y Espectroscopía Micro-Raman. Además mediante la fisisorción de nitrógeno se determinó el área superficial específica (método BET) y la distribución de tamaño de poro (método BJH).

### PRUEBAS CATALÍTICAS

#### Adsorción de NO con TiO<sub>2</sub> dopado con indio

Las pruebas se realizaron en un reactor que consiste de una cámara de vacío acoplada a un espectrofotómetro de infrarrojo, bajo sistema continuo. Para el análisis, se colocó la muestra a evaluar en una celda DRIFT, acoplado con un sistema de calentamiento que permitió operar bajo diferentes condiciones de reacción. Dentro de la cámara se colocó 0.1g de la muestra soportada sobre una malla metálica y posteriormente se hizo pasar un flujo de aire sintético y se calentó hasta 250°C, la muestra permaneció durante 1 hora y después se enfrió a 50°C para obtener un espectro de referencia. La muestra fue expuesta a un flujo de gas conteniendo helio (14.6% O<sub>2</sub>) mezclado con 1,000 ppm de óxido nítrico (NO). Los gases de salida fueron recolectados en una celda para análisis de gases por FTIR para determinar la presencia y concentración de los óxidos de nitrógeno (NO, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>).

#### Evaluación fotocatalítica con TiO<sub>2</sub> dopado con níquel

Para estas pruebas, se empleó un reactor tipo batch en el cual se colocaron 150 mL de la disolución del colorante rojo alizarín S (60 ppm) y 50 mg del sólido a evaluar. Como fuente de irradiación se usó una lámpara UV tipo pluma con longitud de onda de 365 nm e intensidad de 1,280 μW/cm<sup>2</sup>. Durante la reacción, se tomaron alícuotas periódicamente usando filtro de nylon de 0.45 μm para eliminar el sólido y se analizaron mediante espectrofotometría de UV-vis. La variación de la concentración se determinó considerando la intensidad de la banda de absorción máxima (260 nm) del colorante, en función del tiempo. Antes de realizar las pruebas fotocatalíticas se efectuaron pruebas de adsorción para establecer las condiciones adecuadas para la reacción de degradación.

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### Difracción de rayos X en polvos

##### Materiales de TiO<sub>2</sub> dopado con indio

En la figura 1 se presentan los patrones obtenidos de los materiales de titania sin indio, en los cuales se

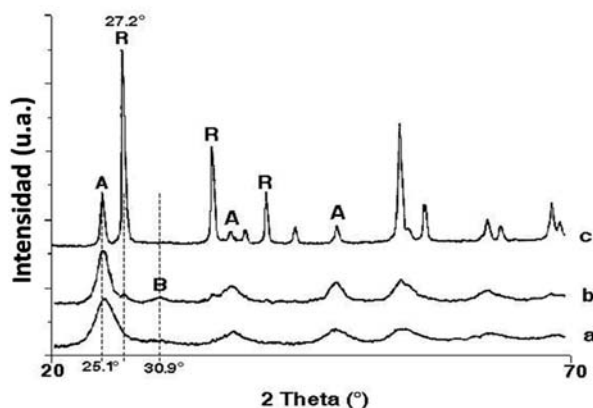


Fig. 1. Patrones de DRX en polvos de titania sin indio: (a) xerogel secado a 70°C y de los polvos tratados a: (b) 400°C; (c) 600°C. A= Anatasa; R= Rutilo; B= Bruquita.

puede apreciar claramente que en el xerogel seco ya se detecta la presencia de la fase anatasa, sin embargo es probable que exista una gran cantidad de material amorfo. En el material tratado a 400°C se mantiene la fase anatasa pero además se observaron débiles reflexiones asociadas con las fases bruquita y rutilo. Finalmente, a 600°C se transformó una gran cantidad de la anatasa en rutilo, siendo ésta la fase principal. Por lo tanto, es posible deducir que la cristalización se obtiene a bajas temperaturas, presentándose con el secado del gel a 70°C. Durante el tratamiento térmico, conforme se incrementa la temperatura se aumenta la cristalinidad y toman lugar los procesos de transformación de fases, en donde el más notorio ocurre a 600°C.

Los materiales dopados con indio al 1.0 y 5.0 %, presentaron patrones de DRX muy similar. En los xerogeles obtenidos se observó la fase anatasa. La presencia de la anatasa como única fase cristalina se mantuvo en los materiales dopados con indio tratados a 400°C. Sin embargo, a 600°C los sólidos de TiO<sub>2</sub> con 1.0% de indio presentan una pequeña cantidad de rutilo.

En la figura 2 se muestran los materiales tratados a 600°C, en este caso se puede apreciar que la titania con 5% de indio, está constituida solamente por anatasa. Las intensidades de las reflexiones principales de rutilo fueron menores en la titania con 1% de indio respecto al material de TiO<sub>2</sub> sin dopar. Estos resultados muestran que, conforme se

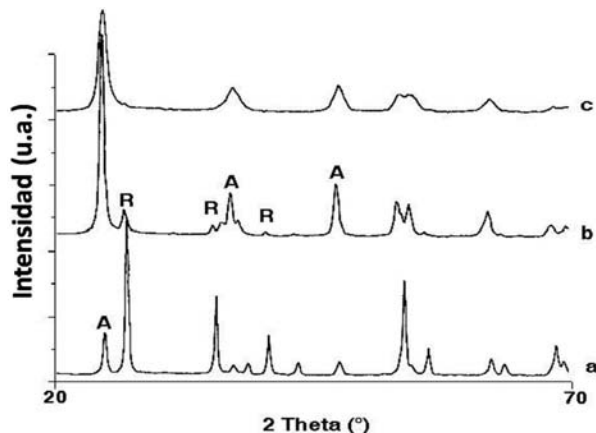


Fig. 2. Patrones de DRX en polvos de los materiales calcinados a 600°C: (a) sin indio; (b) 1% de indio; (c) 5% de indio. A= Anatasa; R= Rutilo; B= Bruquita.

incrementa el porcentaje de indio en la titania, la fase anatasa se estabiliza.

De los datos presentados en la tabla I, es posible comparar el tamaño de los cristales en cada material a diferentes temperaturas. Se aprecia que todos los xerogeles de TiO<sub>2</sub> contienen la fase anatasa con un tamaño del cristal de entre 3.2-3.8 nm. Según Zhang y Banfield,<sup>9</sup> este es el tamaño óptimo para la producción de cristales de anatasa, por lo tanto la anatasa puede ser obtenida a más bajas temperaturas utilizando el método sol-gel descrito en este trabajo.

En la misma tabla I, se observa que la titania con 1% de indio y sin indio, tratada a 600°C tuvieron valores similares de tamaño de cristal de la anatasa (~17 nm) y del rutilo (~27 nm). En los sólidos de TiO<sub>2</sub> con 5% de indio, se observó que el crecimiento del cristal fue más lento y alcanzó un tamaño aproximado de 8.5 nm para la fase anatasa a 600°C. Con estos resultados se puede asumir que dicho porcentaje de indio es el adecuado para el control de la formación de la fase de rutilo.

En la tabla II se muestran los porcentajes calculados para cada fase presente en las muestras de titania. Es evidente que la cantidad de la fase de rutilo disminuye con el incremento de indio, hasta no ser detectada en las muestras con 5% de indio. La fase bruquita fue encontrada solamente en los materiales de TiO<sub>2</sub> puro y con 1% de indio tratados a 400°C.

Tabla I. Tamaño de cristal para la fase de Anatasa y Rutilo presentes en las muestras de TiO<sub>2</sub>.

Muestras	Temperatura (°C)	Tamaño de Cristal (nm)	
		Anatasa (101)	Rutilo (110)
TiO <sub>2</sub>	Xerogel	3.2	-
	400	5.8	9.0
	600	17.0	27.3
In(1%)/TiO <sub>2</sub>	Xerogel	3.8	-
	400	6.0	9.0
	600	16.3	27.2
In(5%)/TiO <sub>2</sub>	Xerogel	3.7	-
	400	4.5	-
	600	8.5	-

\* La reflexiones (101) y (110) son los principales planos de las estructuras de anatasa y rutilo respectivamente.

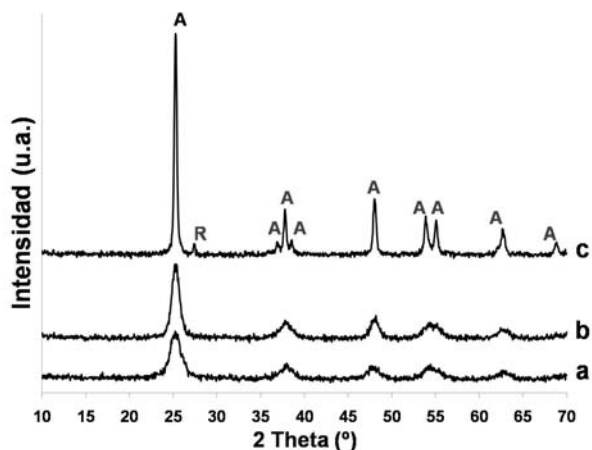
 Tabla II. Porcentaje de las fases de anatasa, rutilo y broquita presente en muestras de TiO<sub>2</sub>.

Muestras	% Anatasa	% Rutilo	% Bruquita
TiO <sub>2</sub> -xerogel	100.0	0	0
TiO <sub>2</sub> -400° C	65.2	14.7	20.1
TiO <sub>2</sub> -600° C	19.6	80.4	0
In(1%)/TiO <sub>2</sub> -xerogel	100.0	0	0
In(1%)/TiO <sub>2</sub> -400° C	83.1	6.0	10.9
In(1%)/TiO <sub>2</sub> -600° C	87.9	12.1	0
In(5%)/TiO <sub>2</sub> -xerogel	100.0	0	0
In(5%)/TiO <sub>2</sub> -400° C	100.0	0	0
In(5%)/TiO <sub>2</sub> -600° C	100.0	0	0

### Materiales de TiO<sub>2</sub> dopado con níquel

En la figura 3 se presentan los difractogramas de titania sin dopar, en los cuales se observa claramente que el xerogel seco ya presenta reflexiones características de la fase cristalina anatasa (figura 3a), este resultado coincide con lo observado anteriormente para los materiales de TiO<sub>2</sub> dopados con indio. Por lo tanto, la presencia de la fase anatasa en el xerogel obtenido en los materiales de TiO<sub>2</sub> dopado con indio y con níquel puede ser atribuido directamente al método de síntesis, en este caso, la ruta sol-gel.

Por otro lado, en la muestra tratada a 400°C (figura 3b) se observa que la intensidad aumentó debido al tratamiento térmico, además se mantiene la anatasa como única fase cristalina presente, de


 Fig. 3. Patrones de difracción de rayos X en polvos del TiO<sub>2</sub> sin dopar: (a) xerogel secado a 80°C, y del material tratado térmicamente a: (b) 400°C y (c) 600°C. A = Anatasa y R = Rutilo.

acuerdo con las reflexiones a  $2\theta = 25.3^\circ$ ,  $37.8^\circ$ ,  $48.0^\circ$ ,  $53.9^\circ$  y  $62.7^\circ$  correspondientes a los planos cristalográficos 101, 004, 200, 105 y 204 con base al patrón JCPDS #21-1272.

Cuando la muestra fue tratada a 600°C (figura 3c), se observa mayor intensidad de las reflexiones de la fase anatasa. Además, se logró detectar una pequeña reflexión a  $2\theta = 27.4^\circ$ , la cual corresponde a la más intensa de la fase cristalina rutilo, plano cristalográfico 110, de acuerdo al patrón JCPDS # 21-1276. Es importante mencionar que en ninguno de los materiales se logró detectar reflexiones atribuidas a la broquita.

En las muestras de TiO<sub>2</sub> sin dopar y dopado con níquel, tratados a 400°C, se observó que todos los materiales presentaron como única fase cristalina la anatasa.

En la figura 4 se presentan los difractogramas de los materiales tratados a 600°C, donde se observa que todos los materiales tienen como fase cristalina principal a la anatasa. Específicamente, para el sólido de TiO<sub>2</sub> sin dopar se detectaron reflexiones características de la fase anatasa en una mayor proporción, y pequeñas reflexiones pertenecientes al rutilo. En la titania con 0.5 y 3% de níquel se observó solamente la fase anatasa, indicando que la presencia de níquel provoca que la transición de la fase anatasa a rutilo se retarde. Finalmente, cuando el dopaje de níquel es del 6%, las reflexiones observadas corresponden a las fases anatasa, titanato de níquel y rutilo.

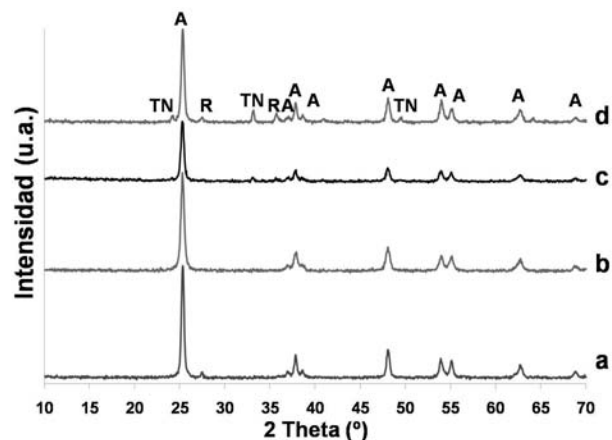


Fig. 4. Patrones de DRX de los materiales tratados térmicamente a 600°C, para: (a) TiO<sub>2</sub> sin dopar, y TiO<sub>2</sub> dopado con: (b) 0.5%, (c) 3% y (d) 6% de níquel. A = Anatasa, R = Rutilo y TN = Titanato de níquel.

Los resultados anteriores revelan que el dopaje de níquel influyó significativamente en la estructura cristalina de la titania. Se observó que usar entre 0.5 y 3% de níquel es suficiente para retardar la transición de la fase anatasa-rutilo. Esto difiere con lo encontrado para el dopaje con indio, en donde la fase anatasa se estabiliza hasta un contenido del 5%. Esto es un indicativo de que la influencia de cada metal sobre la estructura de la titania es diferente. Se ha reportado que algunos metales como el cobre aceleran la cristalización del rutilo, mientras que el cerio y lantano la retrasan.<sup>40</sup>

De acuerdo con la tabla III, el dopaje de níquel influyó significativamente en la disminución del tamaño de cristal de la fase anatasa. Se detectó que el xerogel presenta los valores más pequeños de cristal de la fase anatasa, variando entre 5.1 a 6.4 nm. En los materiales tratados a 400°C, se observa que conforme el contenido de níquel aumenta, el tamaño de cristal disminuye hasta 7.8 nm para un contenido de 6% de níquel.

Para los materiales tratados a 600°C, se observa que el menor tamaño de cristal de la fase anatasa (46 nm) se presenta con un contenido de 3% de níquel. La tendencia observada en estos materiales respecto al tamaño de cristal de la anatasa tiene el siguiente orden: TiO<sub>2</sub>-Ni 3% < TiO<sub>2</sub>-Ni 1.5% < TiO<sub>2</sub>-Ni 0.5% < TiO<sub>2</sub>-Ni 6% < TiO<sub>2</sub>-sin dopar.

Los resultados de la tabla III, revelaron que no hay una tendencia en común respecto a la disminución

Tabla III. Tamaño de cristal para la fase Anatasa y Rutilo presentes en las muestras de TiO<sub>2</sub>.

Muestra	Temperatura (°C)	Tamaño de Cristal (nm)	
		Anatasa (101)	Rutilo (110)*
TiO <sub>2</sub>	Xerogel	6.4	**
	400	14.3	**
	600	69	51
TiO <sub>2</sub> - 0.5%Ni	Xerogel	6.3	**
	400	14.4	**
	600	49	**
TiO <sub>2</sub> - 1.5%Ni	Xerogel	6.1	**
	400	11.7	**
	600	48	**
TiO <sub>2</sub> - 3%Ni	Xerogel	5.5	**
	400	10.8	**
	600	46	**
TiO <sub>2</sub> - 6%Ni	Xerogel	5.1	**
	400	7.8	**
	600	50	46

del tamaño de cristal en los materiales tratados a las diferentes temperaturas. Esta diferencia podría estar relacionada con las diversas fases cristalinas observadas, ya que a 400°C se detectó solamente la presencia de la anatasa en todos los sólidos, mientras que a 600°C se observaron las fases anatasa, rutilo y titanato de níquel en algunos casos. Sin embargo, lo que sí fue evidente es que mediante el dopaje con 0.5, 1.5 y 3% de níquel se logró evitar la transición de la fase anatasa-rutilo.

De acuerdo con los resultados del tamaño de cristal, se observó que la presencia de níquel en un porcentaje mayor al 0.5% en la estructura de la titania evita el crecimiento de los cristales de la fase anatasa. El efecto anterior podría atribuirse a la introducción de iones Ni<sup>2+</sup> durante el proceso de síntesis, generando la modificación de la carga superficial de las partículas de TiO<sub>2</sub> evitando su interacción. Otra posibilidad está asociada directamente con las propiedades fisicoquímicas del níquel (radio iónico, electronegatividad, número de coordinación), ya que se ha reportado que no todos los dopantes tienen la propiedad de retardar la cristalización del TiO<sub>2</sub>. Kubacka<sup>36</sup> reportó que los iones de vanadio y niobio provocan un aumento en el tamaño cristal de la anatasa al incrementar la cantidad de dopante. Mientras que el dopaje con molibdeno y wolframio

provoca la disminución del tamaño de cristal conforme el contenido de dopante aumenta.

En la figura 5, se presentan los espectros Raman de las muestras de TiO<sub>2</sub> sin dopar, tratados a diferentes temperaturas. Para el xerogel, es posible observar cuatro de los 6 modos de vibración reportados para la anatasa a 637 (E<sub>g</sub>), 523 (A<sub>1g</sub>), 390 (B<sub>1g</sub>) y 144 cm<sup>-1</sup>, indicando que se llevó a cabo el proceso de cristalización durante esta etapa. Además, el pico a 1,040 cm<sup>-1</sup> se atribuyó a la presencia de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> del ácido nítrico, y desapareció a 400°C.

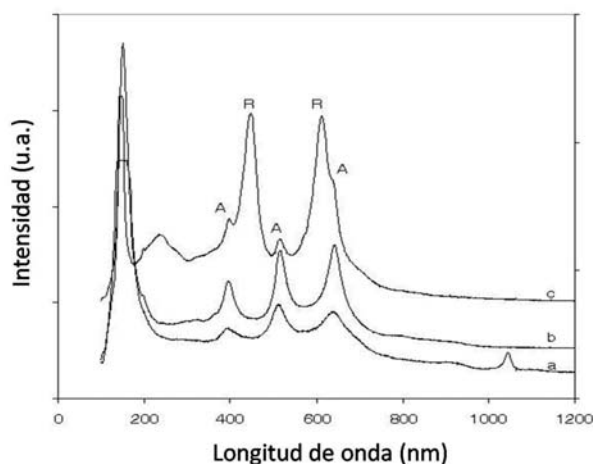


Fig. 5. Espectros de Raman de TiO<sub>2</sub> libres de indio calentados a: (a) 70°C; (b) 400°C y (c) 600°C.

El material tratado a 400°C presenta señales de mayor intensidad correspondientes a la fase anatasa. Además se puede distinguir una banda a 197 cm<sup>-1</sup> asociada a otro modo de vibración de la anatasa (E<sub>g</sub>). La fase bruquita fue apenas detectada y solamente un espectro amplificado muestra pequeños picos a 320-280 cm<sup>-1</sup>.

Por último, en el material tratado a 600°C se presentaron los modos de vibración a 610 (A<sub>1g</sub>), 445 (E<sub>g</sub>) y 145 cm<sup>-1</sup> (B<sub>1g</sub>) asignados a la estructura del rutilo. Dichos modos fueron más intensos que los correspondientes a la anatasa. Estos resultados indican que la transición de anatasa a una gran cantidad de rutilo ocurrió entre 400 y 600°C, al igual que lo observado en los resultados de DRX.

### Análisis Térmico (ATG/ATD) y análisis de infrarrojo (IR) del TiO<sub>2</sub>

En la figura 6 se presentan los resultados del ATG/ATD de las muestras de titanía sin dopar. En dicha

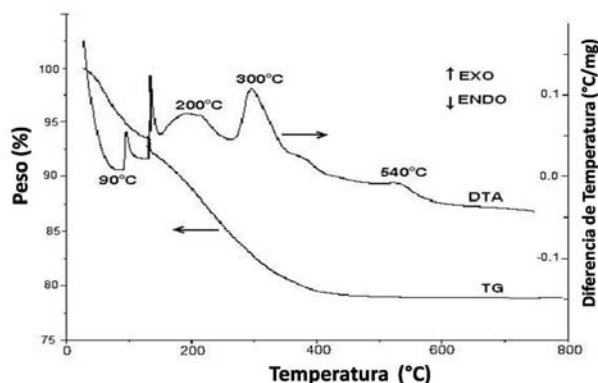


Fig. 6. Análisis térmico (ATG/ATD) para la muestra de TiO<sub>2</sub> sin dopar.

figura se puede observar un pico exotérmico a 540°C sin pérdida de peso, asociado con la transformación de la fase anatasa a rutilo para una gran cantidad de cristales. Además, en todos los materiales se observó una pérdida en peso ~20% en el intervalo de temperatura de 30 a 400°C, la cual está relacionada con la evaporación de solventes y combustión de materia orgánica. Por otro lado, mediante el análisis de IR se corroboró los resultados del análisis térmico, ya que las bandas asociadas con los grupos orgánicos presentes en los xerogeles desaparecieron cuando se efectuó tratamiento térmico a 400°C, observándose solamente la presencia de la banda correspondiente al enlace metal-oxígeno.

### ANÁLISIS TEXTURAL

#### Materiales de TiO<sub>2</sub> dopado con indio

Los resultados de este análisis indicaron que el dopaje con indio influyó significativamente en las propiedades texturales de la titanía. En específico, cuando los materiales fueron tratados a 600°C, se observó que la isoterma de la titanía sin dopar presentó características asociadas con un sólido no poroso. Mientras que, para la titanía dopada con 1 y 5% de indio, las isotermas revelan una característica mesoporosa de los materiales. Estas diferencias también fueron observadas en los valores de área superficial presentados en la tabla IV.

Respecto al análisis de distribución de tamaño de poro obtenido por el método BJH, se encontró que el radio de poro de los xerogeles fue menor a 15 Å. Mientras que para los materiales tratados a 400°C, el radio de poro fue de 20 a 30 Å aproximadamente.

Tabla IV. Área superficial (BET) obtenida de los diferentes materiales de titanía.

Muestras	Área Superficial (BET) (m <sup>2</sup> /g)
TiO <sub>2</sub> -xerogel	186
TiO <sub>2</sub> - 400° C	110
TiO <sub>2</sub> - 600° C	1.0
In(1%)/TiO <sub>2</sub> - xerogel	215
In(1%)/TiO <sub>2</sub> - 400 °C	140
In(1%)/TiO <sub>2</sub> - 600 °C	38
In(5%)/TiO <sub>2</sub> - xerogel	200
In(5%)/TiO <sub>2</sub> - 400 °C	197
In(5%)/TiO <sub>2</sub> - 600 °C	85

El tratamiento a 600°C produjo materiales con radio de poro de 30 a 50 Å para la titanía con indio, sin embargo los sólidos sin indio mostraron el menor tamaño de poro, característica de una estructura no porosa.

### Materiales de TiO<sub>2</sub> dopado con níquel

A diferencia de lo observado anteriormente para los materiales con indio, en el caso del dopaje con níquel no se encontró un efecto importante sobre las propiedades texturales, ver tabla V.

Los materiales tratados a 400°C, presentaron una estructura mesoporosa con valores de área superficial entre 86 y 95 m<sup>2</sup>/g. Además, se observó que en los materiales tratados a 600°C su área disminuyó considerablemente, entre 15 y 24 m<sup>2</sup>/g, lo cual fue atribuido a la formación de aglomerados por efecto de la temperatura.

Tabla V. Área superficial y tamaño de poro de los materiales de TiO<sub>2</sub> con níquel tratados a 400°C.

Material	ÁreaBET (m <sup>2</sup> /g)	Tamaño de poro (nm)
TiO <sub>2</sub> -sin dopar	86	8
TiO <sub>2</sub> -Ni(0.5)	93	8
TiO <sub>2</sub> -Ni(1.5)	87	12
TiO <sub>2</sub> -Ni(3)	95	12
TiO <sub>2</sub> -Ni(6)	89	7

### DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA DE BANDA PROHIBIDA, E<sub>g</sub>

#### Materiales de TiO<sub>2</sub> dopado con níquel

En la tabla VI se presentan los valores de E<sub>g</sub> para diferentes materiales. Como puede apreciarse, conforme la cantidad de níquel aumenta el valor de E<sub>g</sub> disminuye, independientemente de la temperatura de tratamiento. La influencia directa de la presencia de níquel en la disminución del E<sub>g</sub> del TiO<sub>2</sub> es debido a la sustitución de átomos de Ti<sup>4+</sup> por átomos de Ni<sup>2+</sup> lo cual favorece la formación de vacancias de oxígeno.<sup>39,43</sup>

Tabla VI. Energía de banda prohibida (E<sub>g</sub>) de los diferentes materiales de TiO<sub>2</sub>.

Material	400°C	600°C
	E <sub>g</sub> (eV)	
TiO <sub>2</sub> - sin dopar	3.43	3.31
TiO <sub>2</sub> -Ni 0.5%	3.35	3.29
TiO <sub>2</sub> -Ni 1.5%	3.32	3.29
TiO <sub>2</sub> -Ni 3%	3.31	3.26
TiO <sub>2</sub> -Ni 6%	3.13	3.09

### PRUEBAS CATALÍTICAS

#### Adsorción de óxido nítrico en TiO<sub>2</sub> dopado con indio

En la figura 7 se muestran los espectros DRIFTS de los materiales de TiO<sub>2</sub>. Dicha figura revela claramente que los compuestos de óxido de nitrógeno no interactúan con el material de titanía sin dopar, mientras que para la titanía con 5% de indio se observó una interacción muy fuerte.

En los espectros del material In(5%)-TiO<sub>2</sub>-600°C (figura 7b), se encontraron cuatro señales localizadas a 1,615, 1,586, 1,288 y 1,251 cm<sup>-1</sup>. Los picos a 1,615 y 1,251 cm<sup>-1</sup> correspondieron a la adsorción de nitrato en modo bidentado, mientras que las señales a 1,586 y 1,288 cm<sup>-1</sup> se atribuyeron a la adsorción del óxido nítrico en modo de monodentado.<sup>44</sup> Se observó que ambos modos de adsorción iniciaron a 50°C, pero su estabilidad disminuyó con el incremento de la temperatura. El compuesto bidentado fue más estable que el monodentado, cuyas señales no se observaron fácilmente a 200°C.



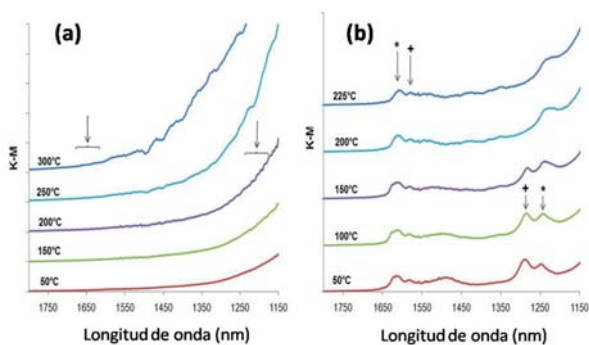


Fig. 7. Espectro DRIFT durante la adsorción in situ de NO en materiales de TiO<sub>2</sub>, tratados a 600°C: (A) muestras sin contenido de indio; (B) muestras con contenido de indio (5%). (\*) nitratos en forma de bidentato y (+) en forma de monodentato.

Además se observaron otras señales atribuidas a diferentes modos de adsorción del óxido nítrico (NO).

En particular, en el espectro registrado a 50°C, la banda ancha localizada alrededor de 1,480 cm<sup>-1</sup> ha sido asociada al NO<sub>2</sub> adsorbido en forma lineal. Estos picos fueron apenas detectados a altas temperaturas. En el caso de las muestras sin contenido de indio (figura 7a), los espectros no mostraron señales que indicaran la presencia de muestras adsorbidas de NO, concluyendo que la titanía sin indio no tiene la capacidad de retener especies de NO.

### DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL COLORANTE ROJO ALIZARÍN S USANDO TiO<sub>2</sub> DOPADO CON NÍQUEL

Antes de realizar la evaluación fotocatalítica se efectuaron pruebas de adsorción variando la concentración del colorante y la cantidad de catalizador con el objetivo de determinar las condiciones óptimas para la reacción. Con esto se evaluó realmente la degradación del colorante y no solamente el fenómeno de adsorción. De acuerdo con los resultados, se observó que el fenómeno de adsorción fue menor empleando 50 mg del sólido catalizador y 60 ppm del colorante. Por lo cual se procedió a realizar las pruebas fotocatalíticas bajo dichas condiciones.

En la figura 8 se presentan las curvas de degradación obtenidas para los materiales (a) TiO<sub>2</sub>-Ni(1.5), (b) TiO<sub>2</sub>-Ni(6) y (c) TiO<sub>2</sub>-sin dopar, calcinados a 400°C. Los resultados indican un efecto

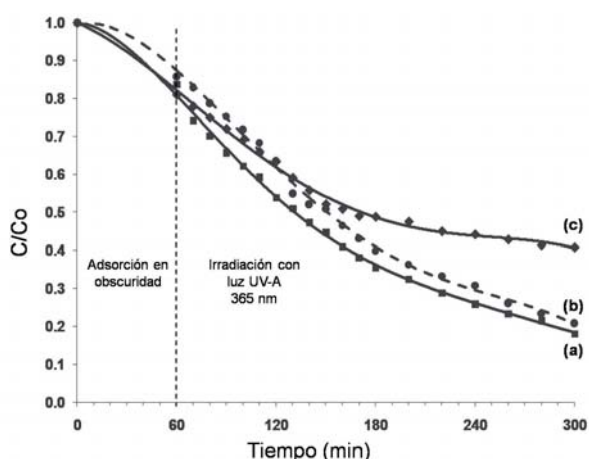


Fig. 8. Curvas de degradación del RAS empleando los materiales: (a) TiO<sub>2</sub>-Ni(1.5), (b) TiO<sub>2</sub>-Ni(6) y (c) TiO<sub>2</sub>-sin dopar.

positivo del níquel en la actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> ya que el material sin dopar (c) presentó la más baja degradación. Cabe mencionar que el material comercial Degussa P-25 mostró una actividad menor que estos materiales.

En la tabla VII se presentan los porcentajes de degradación usando los materiales tratados a 400°C y 600°C. En estos resultados se observó claramente una disminución considerable conforme el tratamiento térmico es mayor, lo cual está asociado directamente con el área superficial de dichos materiales. Analizando solamente los materiales tratados a 400°C se puede notar un claro efecto debido al dopaje con níquel, lo cual indica que la sustitución de átomos de Ti<sup>4+</sup> por átomos de Ni<sup>2+</sup> permitió la formación de vacancias de oxígeno y, aunado a que el níquel actúa como aceptor de electrones, favoreció una mejor separación de las cargas hueco-electrón logrando mejorar la eficiencia fotocatalítica.

Tabla VII. Degradación del rojo alizarín S, empleando materiales de TiO<sub>2</sub> bajo diferentes temperaturas de tratamiento.

Muestra	% Degradación	
	400°C	600°C
TiO <sub>2</sub> -sin dopar	59	15
TiO <sub>2</sub> -Ni(0.5)	70	20
TiO <sub>2</sub> -Ni(1.5)	82	32
TiO <sub>2</sub> -Ni(3)	74	22
TiO <sub>2</sub> -Ni(6)	78	26

Se observó que el contenido óptimo de níquel es 1.5%, y que al dopar con un contenido mayor, la actividad disminuye debido a que el exceso del metal actúa como un centro de recombinación de cargas evitando que participen en la reacción de degradación.<sup>21,29,30</sup> Sin embargo, no se observó una tendencia clara para todas las concentraciones usadas, ya que la titania con 6% de níquel presentó menor actividad que el TiO<sub>2</sub> con 1.5% de níquel, pero mayor a la del TiO<sub>2</sub> con 3%.

Por lo tanto, existe otro factor importante que influye directamente en la actividad fotocatalítica. De acuerdo con los resultados del tamaño de cristal, para la titania con 6 y 3% níquel los valores son 7.8 y 10.8 nm respectivamente, lo cual indica que un tamaño de cristal menor favorece la eficiencia para la degradación. Esto se debe a que en los materiales con menor tamaño de cristal, las cargas hueco-electrón migran más rápidamente hacia la superficie, evitando su pronta recombinación y por lo tanto participan de manera más eficiente en las reacciones de óxido-reducción.

De acuerdo con lo discutido, el dopaje de TiO<sub>2</sub> con níquel permitió aumentar considerablemente la actividad fotocatalítica debido principalmente al efecto de retardar el crecimiento de los cristales de la fase anatasa y a que el dopaje con el contenido óptimo de níquel minimiza la recombinación de las cargas hueco-electrón.

## CONCLUSIONES

El dopaje de TiO<sub>2</sub> con indio y níquel influyó directamente en la disminución del tamaño de cristal de la fase anatasa. Además, el dopaje con el contenido óptimo de indio (5%) y níquel (0.5 a 3%) provocó que la transición de la fase anatasa a rutilo se retarde.

La presencia de indio en la estructura de la titania provocó un efecto importante para mejorar las propiedades texturales de los materiales, aumentando el área superficial y manteniendo la mesoporosidad.

En los materiales de titania dopada con níquel se observó que la energía de banda prohibida disminuyó conforme el contenido de níquel fue mayor.

El material de TiO<sub>2</sub> con 5% de indio mostró mayor capacidad para adsorber óxido nítrico comparado con la titania sin indio.

La estabilización de la fase anatasa y la estructura mesoporosa del material conteniendo indio fueron los factores más importantes para adsorber las diferentes especies de óxido nítrico. En el caso del material de TiO<sub>2</sub> con 1.5% de níquel éste presentó la mayor actividad fotocatalítica para la degradación del colorante rojo alizarín S. El contenido óptimo de níquel y el menor tamaño de cristal de la fase anatasa fueron los factores más importantes para mejorar significativamente la eficiencia de dicho material.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo económico brindado por la UANL, a través del proyecto PAICYT Clave IT176-09 y al CONACYT mediante el proyecto de Ciencia Básica CB-98740.

## REFERENCIAS

1. Akira Fujishima, Xintong Zhang, Donald A. Tryk. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. *Surf. Sci. Rep.*, 2008, 63, 515-582.
2. Fang Han, Venkata Subba Rao Kambala, Madapusi Srinivasan, Dharmarajan Rajarathnam, Ravi Naidu. Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review. *Appl. Catal., A*, 2009, 359, 25-40.
3. Jacinto Sa, Cristina Alcaraz Aguera, Silvia Gross, James A. Anderson. Photocatalytic nitrate reduction over metal modified TiO<sub>2</sub>. *Appl. Catal., B*, 2009, 85, 192-200.
4. Yiseul Park, Wooyul Kim, Hyunwoong Park, Takashi Tachikawa, Tetsuro Majima, Wonyong Choi. Carbon-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst synthesized without using an external carbon precursor and the visible light activity. *Appl. Catal., B*, 2009, 91, 355-361.
5. Jingjing Xu, Yanhui Ao, Mindong Chen, Degang Fu. Low-temperature preparation of Boron-doped titania by hydrothermal method and its photocatalytic activity. *J. Alloys Compd*, 2009, 484, 73-79.
6. Yuexiang Li, Gangfeng Ma, Shaoqin Peng, Gongxuan Lu, Shuben Li. Boron and nitrogen co-doped titania with enhanced visible-light photocatalytic activity for hydrogen evolution. *Appl. Surf. Sci.*, 2008, 254, 6831-6836.

7. M. R. Ranade, A. Navrotsky, H. Z. Zhang, J. F. Banfield, S. H. Elder, A. Zaban, P. H. Borse, S. K. Kulkarni, G. S. Doran, and H. J. Whitfield. Energetics of nanocrystalline. *PNAS*, 2002, 99, 6476-6481.
8. H. Zhang, J.F. Banfield. Phase transformation of nanocrystalline anatase-to-rutile via combined interface and surface nucleation. *J. Mater. Res.*, 2000, 15, 437-448.
9. H. Zhang, J.F. Banfield. Kinetics of Crystallization and Crystal Growth of Nanocrystalline Anatase in Nanometer-Sized Amorphous Titania. *Chem. Mater.*, 2002, 14, 4145-4154.
10. D.J. Reidy, J.D. Holmes, M.A. Morris. The critical size mechanism for the anatase to rutile transformation in TiO<sub>2</sub> and doped-TiO<sub>2</sub>. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2006, 26, 1527- 1534.
11. F.B. Li, X.Z. Li, C.H. Ao, S.C. Lee, M.F. Hou. Enhanced photocatalytic degradation of VOCs using Ln<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> catalysts for indoor air purification. *Chemosphere*, 2005, 59, 787-800.
12. N. Keller, El. Barraud, F. Bosc, D. Edwards, Valerie Kelle. On the modification of photocatalysts for improving visible light and UV degradation of gas-phase toluene over TiO<sub>2</sub>. *Appl. Catal., B*, 2007, 70, 423-430.
13. Lin-Rui Hou, Chang-Zhou Yuan, Yang Peng. Synthesis and photocatalytic property of SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanotubes composites. *J. Hazard. Mater.*, 2007, 139, 310-315.
14. M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.*, 1995, 95, 69-96.
15. A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.*, 1995, 95, 735-758.
16. J. Aguado, R. van Grieken, M.J. Lopez-Muñoz, J. Marugan. Removal of cyanides in wastewater by supported TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts. *Catal. Today*, 2002, 75, 95-102.
17. A.A. Belhekar, S.V. Awate, R. Anand. Photocatalytic activity of titania modified mesoporous silica for pollution control. *Catal. Commun.*, 2002, 3, 453- 458.
18. H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.M. Herrmann. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. *Appl. Catal., B*, 2002, 39, 75-90.
19. Dong Yang, Junhua Li, Mingfen Wen, Chongli Song. Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> with CH<sub>4</sub> over the In/Sulfated TiO<sub>2</sub> Catalyst. *Catal. Lett.*, 2008, 122, 138-143.
20. S. Ikezawa, H. Homyara, T. Kubota, R. Suzuki, S. Koh, F. Mutuga. Applications of TiO<sub>2</sub> film for environmental purification deposited by controlled electron beam-excited plasma. *Thin Solid Films*, 2001, 386, 173-176.
21. Praveen K. Surolia, Rajesh J. Tayade, Raksh V. Jasra. Effect of Anions on the Photocatalytic Activity of Fe(III) Salts Impregnated TiO<sub>2</sub>. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, 46, 6196-6203.
22. Yanwen Wang, Lizhi Zhang, Sa Li, and Puru Jena. Polyol-Mediated Synthesis of Ultrafine TiO<sub>2</sub> Nanocrystals and Tailored Physicochemical Properties by Ni Doping. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 9210-9217.
23. T. Sreethawong, S. Laehsabee, S. Chavadej. Comparative investigation of mesoporous and non mesoporous assembled TiO<sub>2</sub> nanocrystals for photocatalytic H<sub>2</sub> production over N-doped TiO<sub>2</sub> under visible light irradiation. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008, 33, 5947-5957.
24. Yongmei Wu, Jinlong Zhang, Ling Xiao, Feng Chen. Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts by Fe<sup>3+</sup> doping together with Au deposition for the degradation of organic pollutants. *Appl. Catal., B*, 2009, 88, 525-532.
25. Y. Huang, W. Ho, Zhihui Ai, X. Song, L. Zhang, S. Lee. Aerosol-assisted flow synthesis of B-doped, Ni-doped and B-Ni-codoped TiO<sub>2</sub> solid and hollow microspheres for photocatalytic removal of NO. *Appl. Catal., B*, 2009, 89, 398-405.
26. M.A. Debeila, R.P.K. Wells, J.A. Anderson. Influence of water and pretreatment conditions on CO oxidation over Au/TiO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *J. Catal.*, 2006, 239, 162-172.

27. Cam Loc Luu, Quoc Tuan Nguyen, Si Thoang Ho. Synthesis and characterization of Fe-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst by the sol-gel method. *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, 2010, 1, 015008.
28. A. Hernández. Síntesis el Compuesto Ba<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>20</sub> Vía Sol-gel y Estudio de sus Propiedades Catalíticas y Fotocatalíticas. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Nuevo León, México, 2003.
29. Soonhyun Kim, Soo-Keun Lee. Visible light-induced photocatalytic oxidation of 4-chlorophenol and dichloroacetate in nitrated Pt-TiO<sub>2</sub> aqueous suspensions. *J. Photochem. Photobiol., A*, 2009, 203, 145-150.
30. D.G. Huang, S.J. Liao, W.B. Zhou, S.Q. Quan, L. Liu, Z.J. He, J. B. Wan. Synthesis of samarium and nitrogen co-doped TiO<sub>2</sub> by modified hydrothermal method and its photocatalytic performance for the degradation of 4-chlorophenol. *J. Phys. Chem. Solids*, 2009, 70, 853-859.
31. N. Murakami, T. Chiyoya, T. Tsubota, T. Ohno. Switching redox site of photocatalytic reaction on titanium(IV) oxide particles modified with transition-metal ion controlled by irradiation wavelength. *Appl. Catal., A*, 2008, 348, 148-152.
32. Changbin Zhang, Hong He. A comparative study of TiO<sub>2</sub> supported noble metal catalysts for the oxidation of formaldehyde at room temperature. *Catal. Today*, 2007, 126, 345-350.
33. M. Takahashi, K. Tsukigi, E. Dorjpalam, Y. Tokuda, T. Yoko. Effective Photogeneration in TiO<sub>2</sub>-VO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Multilayer Film Electrodes Prepared by a Sputtering Method. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 13455-13458.
34. J. Araña, A. Peña Alonso, J.M. Doña Rodríguez, J.A. Herrera Melián, O. González Díaz, J. Pérez Peña. Comparative study of MTBE photocatalytic degradation with TiO<sub>2</sub> and Cu-TiO<sub>2</sub>. *Appl. Catal., B*, 2008, 78, 355-363.
35. R.S.K. Wong, J. Feng, X. Hu, P.L. Yue. Discoloration and Mineralization of Non-biodegradable Azo Dye Orange II by Copper-doped TiO<sub>2</sub> Nanocatalysts. *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.*, 2005, 39, 2583-2595.
36. A. Kubacka, G. Colon, M. Fernandez-García. Cationic (V, Mo, Nb, W) doping of TiO<sub>2</sub>-anatase: A real alternative for visible light-driven photocatalysts. *Catal. Today*, 2009, 143, 286-292.
37. C. Chen, Z. Wang, S. Ruan, B. Zou, M. Zhao, F. Wu. Photocatalytic degradation of C.I. Acid Orange 52 in the presence of Zn-doped TiO<sub>2</sub> prepared by a stearic acid gel method. *Dyes Pigments*, 2008, 77, 204-209.
38. Hua Tian, Junfeng Ma, Kang Li, Jinjun Li. Hydrothermal synthesis of S-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic ability for degradation of methyl orange. *Ceramics International*, 2009, 35, 1289-1292.
39. C. Shifu, Z. Sujuan, L. Wei, Z. Wei. Preparation and activity evaluation of p-n junction photocatalyst NiO/TiO<sub>2</sub>. *J. Hazard. Mater.*, 2008, 155, 320-326.
40. Robson F. de Farias, Claudio Airoidi. A study about the stabilization of anatase phase at high temperatures on sol-gel cerium and copper doped titania and titania-silica powders. *J. Non-Cryst. Solids*, 2005, 351, 84-88.
41. Xia Yang, Leilei Xu, Xiaodan Yu, Yihang Guo. One-step preparation of silver and indium oxide co-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst for the degradation of rhodamine B. *Catal. Commun.*, 2008, 9, 1224-1229.
42. R. Sasikala, A.R. Shirole, V. Sudarsan, Jagannath, C. Sudakar, R. Naik, R. Rao, S.R. Bharadwaj. Enhanced photocatalytic activity of indium and nitrogen co-doped TiO<sub>2</sub>-Pd nanocomposites for hydrogen generation. *Appl. Catal., A*, 2010, 377, 47-54.
43. Nick Serpone. Is the Band Gap of Pristine TiO<sub>2</sub> Narrowed by Anion- and Cation-Doping of Titanium Dioxide in Second-Generation Photocatalysts? *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 24287-24293.
44. M. Kantcheva, A. S. Vakkasoglu. Cobalt supported on zirconia and sulfated zirconia I.: FT-IR spectroscopic characterization of the NO<sub>x</sub> species formed upon NO adsorption and NO/O<sub>2</sub> coadsorption. *J. Catal.*, 2004, 223, 352-363.