



# Películas de óxido de cobre y hierro depositadas en Nanotubos de Titanio

## Copper and iron oxide films deposited in Titanium Nanotubes

Leydi J. Cardenas-Flechas<sup>1a</sup>, José Barba-Ortega<sup>1b,2</sup>, Miryam R. Joya<sup>1c</sup>

<sup>1</sup>Grupo de Física Mesoscópica, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.

Orcid: <sup>a</sup> 0000-0001-6039-3924, <sup>b</sup> 0000-0003-3415-1811, <sup>c</sup> 0000-0002-4209-1698.

Correos electrónicos: <sup>a</sup> [lcardenasf@unal.edu.co](mailto:lcardenasf@unal.edu.co), <sup>b</sup> [jjbarbao@unal.edu.co](mailto:jjbarbao@unal.edu.co), <sup>c</sup> [mrinconj@unal.edu.co](mailto:mrinconj@unal.edu.co)

<sup>2</sup>Fundation of Researchers in Science and Technology of Materials - FORISTOM, Colombia.

Correo electrónico: [foristom@gmail.com](mailto:foristom@gmail.com)

Recibido: 20 marzo, 2019. Aceptado: 13 julio, 2019. Versión final: 31 diciembre, 2019.

### Resumen

Una matriz tubular de TiO<sub>2</sub>/Ti obtenida por el método de anodización electroquímica fue usada como sustrato para el depósito de una única camada de CuO (óxido de cobre) o CuO dopado con Fe al 1% por el método de spin coating. En los métodos de anodizado se usaron dos tiempos diferentes de 40 y 60 minutos respectivamente. En la obtención de la estructura anatasa del TiO<sub>2</sub> las muestras obtenidas por anodización se calcinaron a 450°C y posteriormente se depositó la camada de óxido de cobre. En este estudio se investigó las propiedades estructurales por medio de rayos x morfológicas por medidas MEB y propiedades ópticas a través de las medidas UV-Vis, espectroscopía Auger y Raman. En las medidas de Rayos x se observa la fase anatasa con fases secundarias correspondientes al CuO. En MEB el recubrimiento uniforme se observa para la muestra del método 2 a 60 minutos con CuO/Fe. En las medidas de espectroscopía Raman después de la calcinación de las muestras se obtienen los modos vibracionales del TiO<sub>2</sub>. Las medidas Auger indicaron la presencia de titanio en las transiciones Auger (L<sub>2</sub>M<sub>2,3</sub>M<sub>2,3</sub>) y (L<sub>2</sub>M<sub>2,3</sub>M<sub>4,5</sub>) localizadas en 387eV y 418eV así como Fe, O, C. Finalmente nuestros resultados sugieren que el soporte TiO<sub>2</sub>-nanotubos/Ti con un depósito de CuO es prometedor para posibles aplicaciones como electrodo.

**Palabras clave:** anodización; spin coating; nanotubos; TiO<sub>2</sub>.

### Abstract

A tubular TiO<sub>2</sub> / Ti matrix obtained by the electrochemical anodization method was used as a substrate for the deposit of a single layer of CuO (copper oxide) or CuO doped with 1% Fe by the spin coating method. In the anodizing methods two different times of 40 and 60 minutes were used respectively. In obtaining the anatase structure of TiO<sub>2</sub>, the samples obtained by anodization were calcined at 450 ° C and subsequently the copper oxide layer was deposited. In this study the structural properties were investigated by means of morphological x-rays by SEM measurements and optical properties through UV-Vis, Auger and Raman spectroscopy. In the X-ray measurements, the anatase phase is observed with secondary phases corresponding to the CuO. In SEM the uniform coating is observed for the method sample 2 to 60 minutes with CuO / Fe. In the measurements of Raman spectroscopy after calcination of the samples, the vibrational modes of TiO<sub>2</sub> are obtained. In the Auger measurements, they indicated the presence of titanium in the Auger (L<sub>2</sub>M<sub>2,3</sub>M<sub>2,3</sub>) and (L<sub>2</sub>M<sub>2,3</sub>M<sub>4,5</sub>) transitions, located at 387eV and 418eV as well as Fe, O, C. Finally, our results suggest that TiO<sub>2</sub> support -nanotubes / Ti with a CuO tank is promising for possible applications such as electrode.

**Keywords:** anodizing; spin coating; nanotubes; TiO<sub>2</sub>.



## 1. Introducción

El  $\text{TiO}_2$  es uno de los compuestos más estudiados en la ciencia de los materiales, se utiliza en fotocatalisis, células solares sensibilizadas por colorante, dispositivos biomédicos etc. La viabilidad del desarrollo de matrices Altamente ordenadas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  estimuló intensas actividades de investigaciones centradas en el crecimiento, modificación, propiedades y aplicaciones de estas nanoestructuras unidimensionales [1].

Investigaciones sobre la síntesis y caracterización de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  se han desarrollado gracias a propiedades novedosas como: forma única, confinamiento del tamaño en dirección radial, área de superficie específica y volúmenes de poros grandes [2]. Se ha usado en aplicaciones fotocatalíticas ambientales debido a su inercia biológica y química, así como rendimiento fotoelectroquímico mejorado combinado con otros óxidos [3,4] aplicaciones de microrreactor fotocatalítico, [5] rendimiento fotoelectroquímico mejorado, [6] oxidación fotoelectrocatalítica [7]. Los nanotubos de dióxido de titanio se han utilizado en el campo médico en aplicaciones tales como el mejoramiento del comportamiento de células madre óseas/mesenquimales, [8] suministro subcelular de agentes terapéuticos en la terapia de cáncer, [9] aplicaciones en celdas solares, en fotoelectrólisis del agua, células solares de heterounión y detección de gases [10,11].

Geometrías de tamaño nanométrico como nanotubos pueden permitir un mayor control del comportamiento químico o físico de sus propiedades; al disminuir las dimensiones a nanoescala, no solo el área de superficie específica aumenta significativamente, sino que las propiedades electrónicas pueden cambiar considerablemente debido a efectos de tamaño cuántico, la fuerte contribución de la reconstrucción de la superficie o la curvatura de la superficie cilíndrica [1]. La síntesis de nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  1D se puede lograr por varias vías, incluidos los métodos sol-gel, los métodos asistidos por plantilla, los métodos hidro/solvotérmicos y por medios electroquímicos [12, 13, 14, 15, 16,17]. Los nanotubos y nanofibras de  $\text{TiO}_2$  son de gran interés debido a sus dimensiones definidas y áreas de superficie específicas altas.

Materiales nanotubulares compuestos ofrecen la oportunidad de aplicaciones avanzadas, donde la reactividad fotoinducida única, el comportamiento de humedecimiento controlado y la respuesta del campo magnético se pueden combinar de manera efectiva [16].

El presente trabajo se ha centrado en el crecimiento de una matriz tubular de  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  por medio de anodización y posterior recubrimiento con capa de  $\text{CuO}$  y  $\text{CuO-Fe}$  1% obtenidos en forma de gel, con previa calcinación. Las muestras se analizaron por medio de difracción de rayos X, SEM-FEG-SEM, espectroscopia de electrones Auger y espectroscopia Reman.

## 2. Materiales y métodos

La caracterización de las muestras se realizó mediante las técnicas mencionadas a continuación. La difracción de rayos X (XRD) se realizó en el equipo X'pert Pro Panalytical con datos tomados en un ángulo  $2\theta$  entre  $10^\circ$  y  $90^\circ$ , que utiliza un detector RTMS (Real Time Multiple Strip) con radiación  $\text{CuK}\alpha$  una longitud de onda de  $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$  y un paso de 0.02630 en modo Bragg Brentano. La composición química de los filmes se obtuvo utilizando el equipo AES-LD Omicron Nano Tech, con un paso de 0.2 en modo análogo, en una atmosfera de ultra-alto vacío.

El análisis morfológico se realizó con un microscopio electrónico de barrido (MEB) FEI QUANTA 200, en modo de electrón secundario en alto vacío y voltaje de 30 KV. El análisis cualitativo de la composición química se realizó mediante EDS. Para las mediciones de espectroscopía Raman, se usó el equipo de microscopio Than Scientific DXR Raman, utilizando una longitud de onda de excitación de 532 nm.

Inicialmente se sintetizó la matriz tubular de  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  utilizando el proceso de anodizado. Posterior al crecimiento de los nanotubos se realizó un recubrimiento con  $\text{CuO}$  y  $\text{CuO-Fe}$  1%. Para la obtención del gel de  $\text{CuO}$  se utilizó nitrato de cobre (II) trihidratado como reactivo y etanol como disolvente. Para obtener del gel soles de  $\text{CuO/Fe}$  se utilizó Nitrato de cobre (II) trihidratado y nitrato de hierro (III) nonahidratado como reactivos y etanol como disolvente.

Se utilizaron láminas de titanio con un grosor de 0,03 mm y un área de anodización de 2 x 2 cm. La separación entre el ánodo y el cátodo es de 2 cm. Con potencial de 20 V, y utilizando fluoruro de amonio ( $\text{NH}_4$ ), ácido fluorhídrico (HF), etilenglicol (EG), en dos tiempos a 40 y 60 minutos con posterior calentamiento a una temperatura de  $450^\circ$  por un tiempo de 3 horas.

Para corroborar si los nanotubos crecieron, la corriente se midió en función del tiempo [18]. El método 1 y 2 se describen con detalle en la figura 1.

Con la matriz tubular de  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ , se hizo el depósito de  $\text{CuO}$  en un grupo y en el otro  $\text{CuO-Fe}$  1% por el método de spin coating a 4000 rpm durante 5 segundos con una capa.

El programa de calcinado para los nanotubos recubiertos con  $\text{CuO}$  tiene una velocidad de  $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$  a una temperatura de  $300^\circ\text{C}$  durante 1 hora y posteriormente una rampa de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  a una

temperatura de  $450^\circ\text{C}$  durante 2 horas (calcínación) con posterior enfriamiento. Para los nanotubos recubiertos con  $\text{CuO/Fe}$  1% el proceso fue similar variando la calcínación a  $500^\circ\text{C}$  durante 2 horas. Estas temperaturas se utilizan en la síntesis realizada en este trabajo para la efectividad de resultados en términos de cristalización de acuerdo a trabajos previos [18].

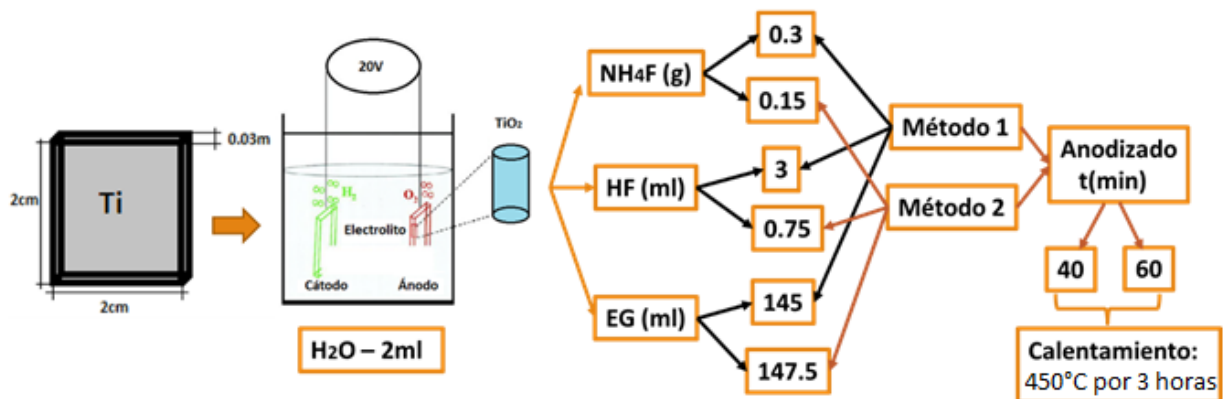


Figura 1. Método de obtención de nanotubos. Fuente: elaboración propia.

### 3. Resultados y discusión

En la figura 2 se observan los difractogramas de la matriz tubular de  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  donde en la parte (A) el depósito se realizó con una única capa del gel de cobre ( $\text{Cu}$ ) en diferentes condiciones: 1-40/ $\text{Cu}$  (método 1, 40 minutos de anodizado), 2-40/ $\text{Cu}$  (método 2, 40 minutos de anodizado), 1-60/ $\text{Cu}$  (método 1, 60 minutos de anodizado) y 2-60/ $\text{Cu}$  (método 2, 60 minutos de anodizado). En este, se observan picos en  $2\theta$  las posiciones  $25.59^\circ$ ,  $40.43^\circ$ ,  $48.15^\circ$ ,  $63.12^\circ$ ,  $70.82^\circ$ ,  $76.38^\circ$ ,  $82.45^\circ$  COD 01-073-1764 con los planos cristalográficos (101), (200), (213), (112), (215), (008), correspondientes a la formación del  $\text{TiO}_2$  anatasa que concuerdan con Momemi et al. [19].

A su vez los picos en las posiciones  $2\theta$   $35.74^\circ$ ,  $38.69^\circ$ ,  $53.17^\circ$ , COD 00-001-1117 con los planos (-111), (111), (020) correspondiente a  $\text{CuO}$ .

En la parte (B) el depósito se realizó con una capa de  $\text{CuO/Fe}$  al 1%. La figura 2 (a) 1-40/ $\text{Cu Fe}$ , 2-40/ $\text{Cu Fe}$ , 1-60/ $\text{Cu Fe}$  y 2-60/ $\text{Cu Fe}$  corresponden a los métodos y tiempos de la parte (a) la única diferencia es que el gel de cobre depositado tiene el 1% de  $\text{Fe}$  (hierro). Como

se observa los picos en  $2\theta$  tienen las siguientes posiciones  $25.43^\circ$ ,  $40.24^\circ$ ,  $48.15^\circ$ ,  $53.05^\circ$ ,  $66.22^\circ$ ,  $70.71^\circ$ ,  $76.26^\circ$ ,  $82.50^\circ$ . COD 01-073-1764 con los planos cristalográficos (101), (200), (213), (112), (215), (008) correspondiente a la formación del  $\text{TiO}_2$  anatasa; picos en las posiciones  $2\theta$   $35.66^\circ$ ,  $37.02^\circ$ , correspondiente a la formación de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  con planos cristalográficos (110), (113) y el pico en  $2\theta$   $38.59^\circ$  correspondiente a  $\text{CuO}$  COD 00-001-1117. La presencia de fases secundarias indica la presencia del óxido de cobre y partículas de hierro. El hecho de tener picos del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es un indicativo que los átomos de hierro no entraron como dopaje en la celda del  $\text{CuO}$ .

En la figura 2(a,b) el pico correspondiente al plano (101) del  $\text{TiO}_2$  es más intenso para la muestra en la condición de anodizado 2-60 indicando una fase mayoritaria de anatasa. Los cambios en la intensidad de algunos picos de la figura 2 pueden ser un indicativo de la presencia de la capa de  $\text{CuO}$  solo o dopado con  $\text{Fe}$ . Sin embargo, en la literatura dice que una variación en la intensidad es un indicativo del aumento en el grado de cristalización debido a una tendencia a la minimización de la energía superficial interfacial [20].

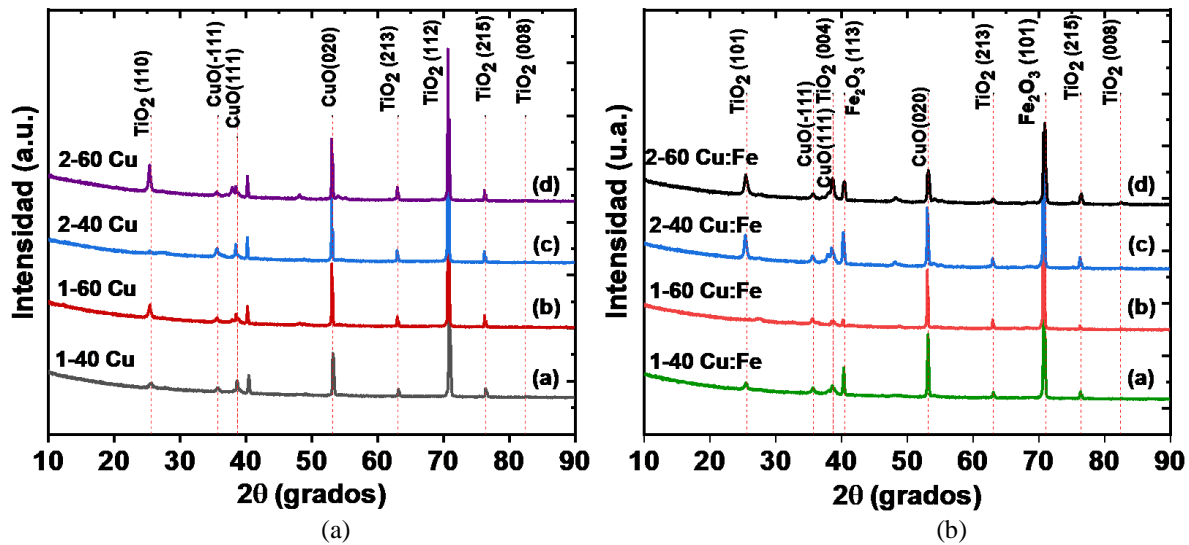


Figura 2. Análisis DRX para (a) muestras con Cu, (b) muestras con Cu:Fe. Fuente: elaboración propia.

De acuerdo con Kontos et al, [21] la comparación con los patrones estándar de las fases de óxido de hierro y oxihidróxido, permite la identificación de una fase principal de espinela cúbica. Esto indica la presencia de maghemita  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (grupo espacial P4132) y / o magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (grupo espacial Fd3m), que exhiben patrones de DRX casi idénticos, que no pueden ser discriminados debido a la intensidad débil y la ampliación de los picos de difracción.

A su vez Pang et al, [22] evaluó los cambios en la estructura de fase de los compuestos  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  NTs /  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  calcinados como preparados, con picos en las posiciones  $2\theta \approx 30^\circ, 36^\circ, 43^\circ, 54^\circ, 57^\circ$  y  $63^\circ$ . Esto se puede atribuir a la reflexión de la espinela cúbica estructurada de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y concuerda con los patrones de DRX de las partículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en la literatura [23].

La Figura 3 (a) muestra la superficie sin recubrimiento sin calcinación, es decir, es amorfa (anodizada). Como se observa las nanoestructuras crecieron ordenadamente con la boca de los nanotubos abierto. La longitud de los nanotubos de la figura 3 (a) es mayor a 100 nm, esta imagen fue tomada mediante la técnica de microscopio electrónico de barrido que cuenta con un cañón de electrones de emisión de campo (MEB-EC). En la figura 3 (b, c, d) las medidas fueron hechas por medio de MEB, en la parte (b) 1-60/Cu se ha realizado el depósito de óxido de cobre dónde se observa una superficie del material nanotubular con estructuras porosas autoorganizadas. En la figura 3 (c) 2-60/Cu: Fe se realizó el depósito de óxido de cobre-hierro dónde los nanotubos se observan en una zona aglomerada.

En la figura 3 (d) 1-40/ Cu: Fe se observa la formación de los nanotubos en zonas asociadas a ramificaciones. Para observarlos, se realizó una línea (rasguño) con una pinza en la superficie del sustrato con recubrimiento. De esta figura se puede decir que la capa de depósito más uniforme fue para la muestra Fig.3 (c).

La tabla 2 muestra el análisis EDS con los porcentajes de concentración atómica. Los resultados indican la presencia de elementos tales como titanio, propio del sustrato. A su vez se evidencia la presencia de cobre y hierro propios del recubrimiento.

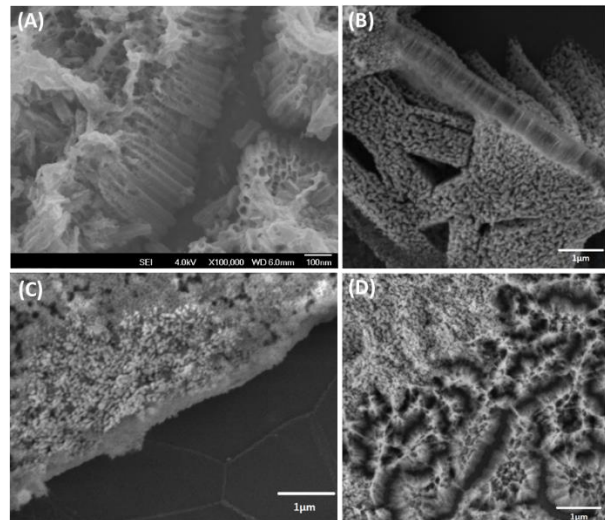


Figura 3. Imágenes (a) 1-60 (MEB- EC), Medidas MEB en : (b) 1-60/Cu, (c) 2-60/ Cu: Fe y (d) 1-40 /Cu:Fe. Fuente: elaboración propia.

Tabla 1. Composición química de las muestras

1-40/Cu		1-60/Cu		2-60/Cu:Fe		1-40/Cu:Fe	
Elm	% at	Elm	% at	Elm	% at	Elm	% at
Ti	33.33	Ti	36.67	Ti	27.24	Ti	45.37
O	57.91	O	56.24	O	64.37	O	54.25
Cu	0.97	Cu	1.58	Cu	8.33	Cu	0.35
C	7.80	C	5.51	Fe	0.05	Fe	0.03

Fuente: elaboración propia.

En la figura 4 se observan los modos Raman para las muestras pre calcinadas a 300°C (A - C) y 450°C (B - D). Las muestras A-B corresponden al método de anodizado 1 en el Titanio y las muestras B-D al método 2 respectivamente. Los modos vibracionales del espectro Raman se indican según la literatura

En la figura 4(a) sólo se observa un modo vibracional Eg (146cm<sup>-1</sup>) en la parte (b) y (d) se observan 4 modos vibracionales en Eg (147.5cm<sup>-1</sup>), B1g (398.5 cm<sup>-1</sup>), A1g (520cm<sup>-1</sup>), Eg (640cm<sup>-1</sup>) en (c) se observan 3 modos vibracionales, Los resultados obtenidos afirmaron la existencia de la fase anatasa en las muestras obtenidas, a través de los picos característicos en el espectro para la fase tetragonal, con picos en ~147.5, 398.5, 520, 640 cm<sup>-1</sup> [24].

En los dos métodos no hay diferencia, lo que significa que están en la misma estructura cristalina, cuando el

material fue sometido a anodizado por los dos métodos y sin calcar para el método 1 solamente aparece el modo vibracional del átomo del titanio, donde la estructura se encuentra amorfa, en la parte (b) y (d) cuando ya se encuentra calcinado aparecen cuatro modos vibracionales con la estructura anatasa y en (c) a pesar de que no está calcinado se observan algunos picos correspondientes al óxido de titanio. [25]

En la figura 5 se observa el análisis de composición química mediante la técnica de espectroscopia de electrones Auger que revelo la presencia de picos de titanio, cobre, hierro, oxígeno y algunas impurezas de carbono. En la parte (a) y (c) para 1-40 Cu y 1-60 Cu, se evidencia la presencia del pico de Ti en las transiciones Auger (L<sub>2</sub>M<sub>2,3</sub>M<sub>2,3</sub>) y (L<sub>2</sub>M<sub>2,3</sub>M<sub>4,5</sub>), localizadas en 387eV y 418eV [26] respectivamente. En la parte (b) y (d) para 1-40 Cu-Fe y 1-60 Cu-Fe, se observa el pico de Fe para la transición (L<sub>3</sub>VV) en 702.7eV. [27] Al igual que en parte (a) y (c) se evidencian picos de Ti.

En los cuatro espectros se aprecia la aparición de picos de oxígeno a 512eV para la transición KL<sub>2,3</sub>L<sub>2,3</sub>; así como los picos de C en con transición electrónica en 244eV (KVV) y 266eV (KVV), [27] esta aparición de carbono se debe posiblemente por el contacto de la muestra con el exterior.

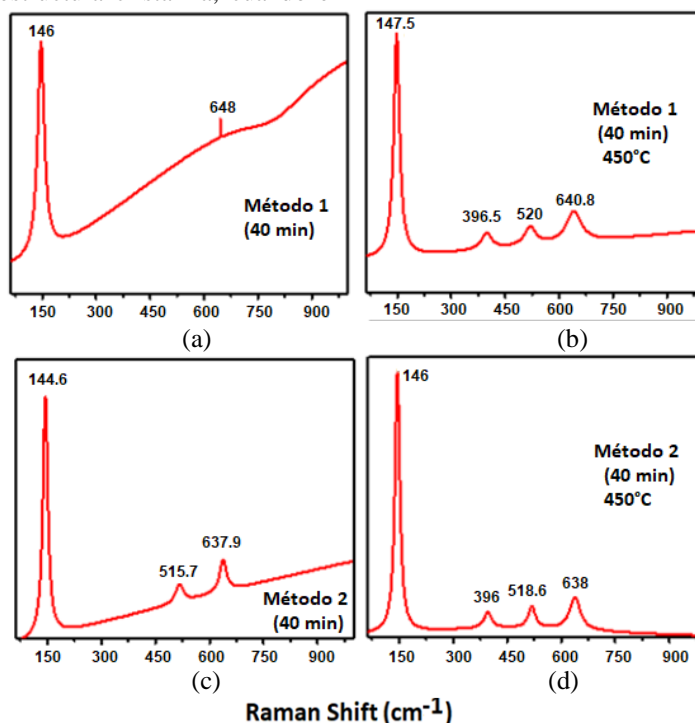


Figura 4. Espectros Raman (a) Método 1 precalcinación a 300°C (b) Método 1 calcinado a 450°C (c) Método 2 precalcinación a 300°C (d) Método 2 calcinado a 450°C. Fuente: elaboración propia.

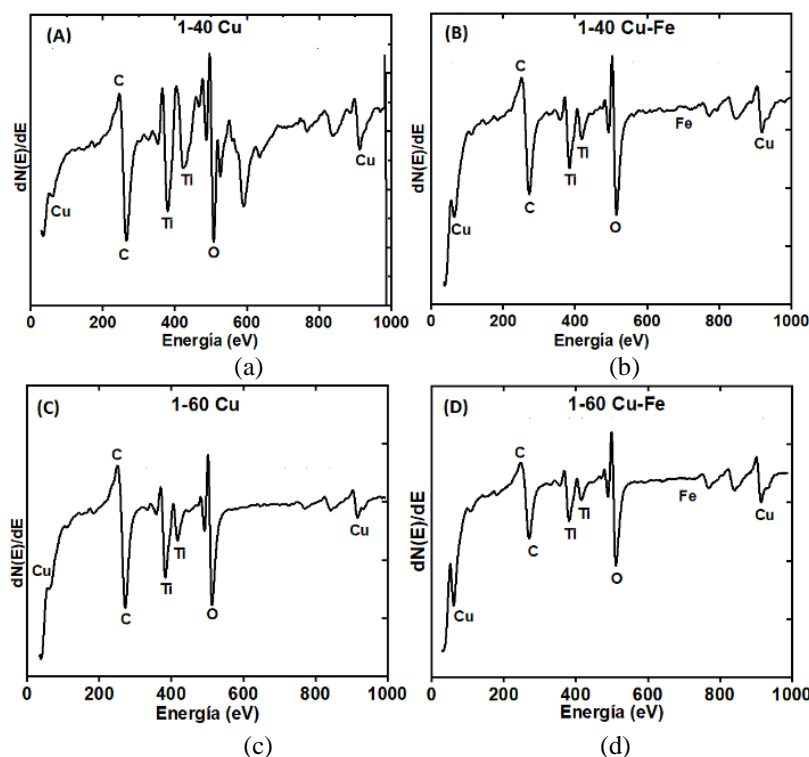


Figura 5. Análisis Auger. (a) 1-40/Cu, (b) 1-40/Cu:Fe, (c) 1-60/Cu, (d) 1-60/Cu:Fe Fuente: elaboración propia.

La variación de la intensidad en los picos puede estar asociada a la propiedad del titanio donde en presencia de altas temperaturas puede formar compuestos como  $TiO$  más estables debido a sus propiedades electronegativas y producir la reorganización de las estructuras inicialmente amorfas [28].

#### 4. Conclusiones

Este estudio permitió establecer los parámetros de síntesis óptimos para la obtención de una matriz tubular de  $TiO_2/Ti$  donde inicialmente la superficie no revestida se encuentra amorfa y posteriormente a una temperatura de calcinación de  $450^\circ C$  se obtiene la fase anatasa. Al depositar una capa de Cu y Cu:Fe y posteriormente calcar a  $500^\circ C$  se obtuvo el CuO como capa. Las medidas de DRX verificaron la fase esperada anatasa, las medidas MEB nos permitieron evaluar la longitud de más de 100nm de los nanotubos, también nos permitieron evaluar la homogeneidad de la capa CuO sobre el sustrato  $TiO_2/Ti$ . En las medidas de Espectroscopia Raman se observó los modos vibracionales correspondientes al  $TiO_2$  después de anodizado y calcinado. Así, se puede decir que el método de anodizado es de bajo costo y el depósito de CuO sobre las nanoestructuras  $TiO_2$  posiblemente

aumenten sus propiedades bactericidas en futuras aplicaciones.

#### Referencias

- [1] J. Yu, H. Yu, B. Cheng, C. Trapalis, "Effects of calcination temperature on the microstructures and photocatalytic activity of titanate nanotubes," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, vol. 249, no 1-2, pp. 135-142, 2006. doi: 10.1016/j.molcata.2006.01.003
- [2] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, "TiO<sub>2</sub> nanotubes: synthesis and applications," *Chem. Int.*, vol. 50 no. 13, pp. 2904-2939, 2011.
- [3] X. Wang, K. Cheng, S. Dou, Q. Chen, J. Wang, Z. Song, and H. Song, "Enhanced photoelectrochemical performance of CdO-TiO<sub>2</sub> nanotubes prepared by direct impregnation," *Appl Surf Sci.*, vol. 476, pp. 136-143, 2019. doi: 10.1016/j.apsusc.2019.01.044
- [4] L. Long, J. Li, L. Wu, y X. Li, "Enhanced photocatalytic performance of platinumized CdS/TiO<sub>2</sub> by optimizing calcination temperature of TiO<sub>2</sub> nanotubes," *Mat Sci Semicon Proc.*, vol. 26 no. 1, pp. 107-111, 2014.

- [5] S. Nagamine, y K. Inohara, "Photocatalytic microreactor using anodized TiO<sub>2</sub>nanotube array," *Adv Powder Technol*, vol. 29, no 12, pp. 3100-3106, 2018.
- [6] Z. Liu, Q. Wang, Y. Cui, Z. Zhang, y S. Gao, "Constructing AgBr/BiOBr microspheres assembled by nanosheets on TiO<sub>2</sub>nanotube arrays," *Sep Purif Technol*, vol. 209, pp. 343-350, 2019. doi: 0.1016/j.seppur.2018.07.047
- [7] X. Ma, Z. Sun, y X. Hu, "Synthesis of tin and molybdenum co-doped TiO<sub>2</sub>nanotube arrays for the photoelectrocatalytic oxidation of phenol in aqueous solution," *Mat Sci Semicon Proc*, vol 85, pp. 150-159, 2018. doi: 10.1016/j.mssp.2018.05.026
- [8] A. Ghicov, P. Schmuki, "Self-ordering electrochemistry: a review on growth and functionality of TiO<sub>2</sub> nanotubes and other self-aligned MOx structures," *ChemComm*, vol. 20, pp. 2791-2808, 2009.
- [9] S. Albu, A. Ghicov, S. Aldabergenova, P. Drechsel, D. LeClere, G. Thompson, P. Schmuki, "Formation of double-walled TiO<sub>2</sub> nanotubes and robust anatase membranes," *Adv. Mater*, vol. 20 no. 21, pp. 4135-4139, 2008.
- [10] M. Sander, M. Cote, W. Gu, B. Kile, C. Tripp, "Template-assisted fabrication of dense, aligned arrays of titania nanotubes with well-controlled dimensions on substrates," *Adv. Mater*, vol.16 no. 22, pp. 2052-2057, 2004.
- [11] R. Hahn, T. Stergiopoulos, J. Macak, D. Tsoukleris, A. Kontos, S. Albu, P. Schmuki, "Efficient solar energy conversion using TiO<sub>2</sub> nanotubes produced by rapid breakdown anodization—a comparison," *Phys Status Solidi-R*, vol. 1 no. 4, pp. 135-137, 2007.
- [12] M. Razali, M. Ahmad-Fauzi, A. Mohamed, S. Sreekantan, "Morphological structural and optical properties study of transition metal ions doped TiO<sub>2</sub> nanotubes prepared by hydrothermal method," *Int. J. Mater. Mech. Manuf.*, vol. 1, no 4, pp. 314-318, 2013.
- [13] J. Meyerink, D. Kota, S. Wood, G. Crawford, "Transparent titanium dioxide nanotubes: Processing, characterization, and application in establishing cellular response mechanisms," *Acta Biomater.*, vol. 79, pp. 364-374, 2018. doi: 10.1016/j.actbio.2018.08.039
- [14] M. Hasanzadeh Kafshgari, A. Mazare, M. Distaso, W. Goldmann, W. Peukert, B. Fabry, P. Schmuki, "Intracellular Drug Delivery With Anodic Titanium Dioxide Nanotubes and Nanocylinders," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no 16, pp. 14980-14985, 2019.
- [15] Y. Pang, S. Lim, H. Ong, W. Chong, "Synthesis, characteristics and sonocatalytic activities of calcined  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> nanotubes/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> magnetic catalysts in the degradation of Orange G.," *Ultrason sonochem*, vol. 29, pp 317-327, 2016.
- [16] R. López, R. Gómez, M. Llanos, "Photophysical and photocatalytic properties of nanosized copper-doped titania sol-gel catalysts," *Catalysis Today*, vol. 148 no. 1-2, pp. 103-108, 2009.
- [17] A. Kontos, V. Likodimos, T. Stergiopoulos, D. Tsoukleris, P. Falaras, I. Rabias, P. Schmuki, "Self-organized anodic TiO<sub>2</sub> nanotube arrays functionalized by iron oxide nanoparticles," *Chem. Mater*, 21 no. 4, pp. 662-672, 2009.
- [18] H. Mateus, J. Barba y M.R. Joya, "Comparison of the growth of TiO<sub>2</sub> nanotubes in different solutions," *J. Inorg Organomet*, vol. 28 no. 3, pp. 612-623 2018. Doi: 10.1007/s10904-018-0783-1
- [19] M. Momeni, Y. Ghayeb, y Z. Ghonchehi, "Fabrication and characterization of copper doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays by in situ electrochemical method as efficient visible-light photocatalyst," *Ceram. Int*, vol. 41 no. 7, pp. 8735-8741, 2015
- [20] R. Gao, Z. Yang, L. Zheng, L.Gu, L. Liu, Y. Lee, y Liu, X. "Enhancing the catalytic activity of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for Li-O<sub>2</sub> batteries through the synergy of surface/interface/doping engineering," *ACS Catal*. Vol. 8 no. 3, pp. 1955-1963, 2018. Doi: 10.1021/acscatal.7b03566.
- [21] A. Kontos, V. Likodimos, T. Stergiopoulos, D. Tsoukleris, P. Falaras, I. Rabias, P. y Schmuki, "Self-organized anodic TiO<sub>2</sub> nanotube arrays functionalized by iron oxide nanoparticles" *Chem Mater*, vol. 21 no.4, pp. 662-672, 2009
- [22] Y. Pang, S. Lim, H. Ong, C y W. Chong, "Synthesis, characteristics and sonocatalytic activities of calcined  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> nanotubes/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> magnetic catalysts in the degradation of Orange G," *Ultrason Sonochem*, vol. 29, pp. 317-327, 2016. doi: 10.1016/j.ultsonch.2015.10.003
- [23] M. Silva, A. Hechenleitner, D. de Oliveira, M. Agüeros, R. Peñalva, J. Irache, y E. Pineda, "Optimization of maghemite-loaded PLGA nanospheres for biomedical applications," *Eur. J. Pharm. Biopharm*,

vol. 49 no. 3, pp. 343-351, 2013. doi: 10.1016/j.ejps.2013.04.006

[24] L. Wypych, I. Bobowska, M. Tracz, A. Opasinska, S. Kadlubowski, A. K. Kaliszewska, J. Grobelny y P. Wojciechowski, "Dielectric Properties and Characterisation of Titanium Dioxide Obtained by Different Chemistry Method," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2014, pp 9, 2014.

[25] M R Joya, J. Barba-Ortega, E. C. Paris, "Obtaining samples of oxides at low cost," *Rev. UIS Ing.* vol. 18 no. 3, pp. 33-38. 2019. doi: 10.18273/revuin.v18n3-2019003

[26] Č. Jovalekić, M. Zdujić, y L. Atanasoska, "Surface analysis of bismuth titanate by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy," *J. Alloys Compd.*, vol. 469 no. 1-2, pp. 441-444. 2009.

[27] C. J. Powell, "Recommended Auger parameters for 42 elemental solids", *J Electron Spectrosc.*, vol. 185 no.1-2, pp. 1-3, 2012.

[28] J. Parra, O. Piamba, J.J. Olaya, "Resistencia a la corrosión a alta temperatura en películas delgadas de  $\text{Bi}_2\text{TiyO}_3$  producidas por sputtering," *Rev. LatinAm. Metal. Mat.*, vol. 36, no.1, pp. 2-8, 2016