

Caracterización de Películas Delgadas de n-TiO₂ Modificadas con Nanopartículas de Plata

L.F. Cueto⁺, E.M. Sánchez-Cervantes*.

cuetog@itesm.mx

⁺Departamento de Biotecnología e Ingeniería de Alimentos, Tecnológico de Monterrey, Campus Monterrey, Monterrey, N.L., México.

*Laboratorio de Vidrio, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, N.L., México

RESUMO

El interés actual por la acumulación de CO₂ en la atmósfera ha abierto líneas de investigación orientadas a su reducción por vías electroquímicas, entre otras. Los cátodos utilizados en dichos procesos están formados de una gran variedad de materiales, tal como metales, óxidos cerámicos y sus combinaciones con el propósito de incrementar la eficiencia de reacción. En el presente trabajo se muestra la influencia de la modificación de superficies semiconductoras de n-TiO₂ con nanopartículas de plata sobre la reacción de electroreducción del CO₂ en medios acuosos. Se depositaron nanopartículas de diámetro promedio de 250nm mediante la técnica de Doble Pulso de Potencial. Se presenta un análisis estructural con Difracción de Rayos-X de Haz Rasante, análisis de rugosidad y tamaño de partícula con Microscopía de Fuerza Atómica antes y después de la modificación y estudios de Microscopía Electrónica de Barrido que confirman la formación de Ag metálica sobre la superficie de n-TiO₂. Estudios de voltamperometría cíclica muestran un incremento en la densidad de corriente en la reacción de reducción del CO₂ con los cátodos modificados.

Palavras-chave: n-TiO₂, nanopartículas de plata, analisis estructural, doble pulso de potencial, voltamperograma cíclico.

INTRODUÇÃO

La emisión de Gases del Efecto Invernadero (GEI) y su acumulación en la atmósfera por la quema de combustibles fósiles en procesos industriales, automóviles y máquinas es alarmante^(1,3). De todos los GEI, el dióxido de carbono (CO₂) es el gas que está presente en la atmósfera en mayor concentración que los demás y el 35% de sus emisiones se debe a la quema de combustibles fósiles⁽³⁾, por lo que en este último tiempo se han considerado estrategias para su control⁽⁴⁾, tales como la regeneración de estos productos de combustión a productos de mayor energía⁽⁵⁾ y su posterior sustitución parcial o total.

Con el fin de abordar la problemática actual concerniente a la regeneración del CO_2 se realizaron un conjunto de estudios en relación al posible proceso de electroreducción del CO_2 en medios acuosos utilizando como cátodo un electrodo formado por películas delgadas de dióxido de titanio(IV) sobre un sustrato conductor de FTO (*F-doped tin oxide*), $\text{n-TiO}_2/\text{FTO}$ o TiO_2 así como el mismo electrodo modificado mediante electrodeposición de nanopartículas metálicas de plata, $\text{nAg-TiO}_2/\text{FTO}$ o nAgTiO_2 para evaluar su efecto sobre la reacción de electroreducción estudiada.

MATERIAIS E MÉTODOS

Se formaron películas delgadas de TiO_2 se depositaron sobre sustratos de FTO por el método de *dip-coating*⁽⁶⁾ a partir del precursor acetilacetato de titanio en n-butanol (*CTR Scientific*), el cuál se obtuvo a partir de n-butóxido de titanio (TNB) al 97% (w/w) en n-butanol y 2,4-pentanodiona (acetilacetona, acacH) marca *Sigma-Aldrich Chemical Company, Inc.* Los sustratos utilizados fueron placas de vidrio con un recubrimiento de óxido de estaño(IV) dopado con flúor (FTO, *F-doped tin oxide*) marca *AFG Industries, Inc.*, modelo PV-TCO de 0.125mm de espesor. La deposición de nanopartículas metálicas de plata sobre las superficies de TiO_2 para obtener el nAgTiO_2 se realizó mediante la técnica de doble pulso de potencial (DPP)^(7,8) utilizando una disolución 1mM de AgNO_3 (*CTR Scientific*) en un electrolito soporte de KNO_3 (*CTR Scientific*) 0.1M.⁽⁹⁾

Tanto el TiO_2 como el nAgTiO_2 se caracterizaron estructuralmente y morfológicamente. La caracterización estructural se realizó mediante Difracción de Rayos-X de Haz Rasante (GIXRD) con un difractómetro Siemens D-5000 usando radiación monocromada de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406\text{\AA}$) y LiF . El tiempo de paso fue de 3s y el tamaño de paso de 0.02° a un voltaje de 40kV y una corriente aplicada de 30mA en el rango 2θ de $2-70^\circ$. La caracterización morfológica consistió en un análisis de electrones secundarios con un microscopio electrónico de barrido marca *JEOL JSM-300* y con un detector de Rayos-X de *KEVEX* para análisis elemental por Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS). Además se realizó un análisis topográfico por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) con

un *AFM Nanoscope III Multimode*, de *Veeco, Inc.* en modo contacto mediante puntas de nitruro de silicio (SiN) modelo NP-20 y en modo “tapping” mediante puntas de Silicio modelo RTESP, ambas comercializadas por Veeco.

Para el estudio de la reacción de electroreducción del CO₂ se realizaron estudios de Voltamperometría Cíclica (VC) a una velocidad de barrido (v_B) de 100mV/s desde el potencial a corriente nula ($E_{i=0}$) hasta -0.9V vs. Ag|AgCl. El sistema electroquímico constó de tres electrodos, con el TiO₂ y el nAgTiO₂ como electrodos de trabajo o catodos (E_W), un electrodo de Ag|AgCl (*BAS*) como electrodo de referencia (E_{REF}) y un alambre de platino (*Alfa Aesar*) como electrodo auxiliar (E_{AUX}) o ánodo. Como electrolito soporte se utilizó una disolución acuosa de KCl 0.5 M (*CTR Scientific*). Se utilizó nitrógeno (Infra, S.A. de C.V, grado *HPLC*) para remover trazas de oxígeno en el electrolito soporte así como CO₂ COLEMAN (Infra, S.A. de C.V., pureza 99.99%) para saturarlo con la especie electroactiva.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

En la Fig. 1 se muestra el difractograma a haz rasante (a) antes y (b) después del proceso de electrodeposición de nanopartículas de plata. La Fig. 1(a) corresponde al n-TiO₂/FTO depositado y la 1(b) para el nuevo electrodo modificado, nAg-TiO₂/FTO. En los dos difractogramas se identifican picos cristalinos correspondientes a la anatasa, indicando que el material no ha sufrido transformación superficial alguna posterior al proceso de electrodeposición. También se identifican las reflexiones correspondientes al SnO₂, identificado como el componente principal del FTO. Las reflexiones correspondientes a la plata metálica (pequeños) se traslapan con los del óxido de estaño, ya que el pico principal de la plata se encuentra a $2\theta = 38.1^\circ$ y queda muy cercano a $2\theta = 37.8^\circ$ para el SnO₂, formando un hombro, razón por la que resulta muy difícil su resolución. Además, debido a que se depositó una cantidad de plata muy pequeña, se detecta un pico muy pequeño a $2\theta = 44.3^\circ$.

Parte del análisis morfológico se muestra en la Fig. 2, con una micrografía de la superficie nAgTiO₂ analizada por SEM. Se aprecia una diferencia significativa

entre el metal electrodepositado y el sustrato en función de intensidad de la fase en la micrografía.

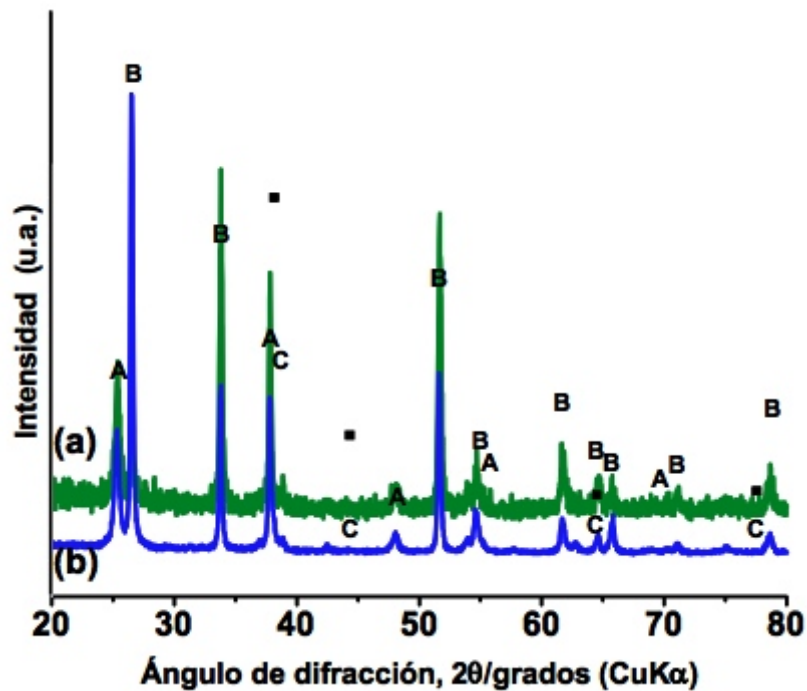


Fig. 1. Difractograma de Haz Rasante de una superficie de (a) TiO_2 fase anatasa (A) depositado sobre FTO (B) y (b) superficie modificada con nanopartículas de plata (C).⁽⁹⁾

Las protuberancias mostradas en la superficie de TiO_2 no estaban presentes antes del proceso de electrodeposición (no mostrado) por lo que esta modificación superficial se pudo haber inducido por la imposición del potencial durante el proceso de depósito. En el espectro de EDS (Fig. 2(b)) del nAgTiO_2 , se observa un pico pequeño, correspondiente a la plata metálica, así como a los componentes del sustrato conductor (Sn) y de la superficie semiconductora (Ti). La señal más intensa se debe al recubrimiento de oro, requerido para el análisis de la muestra.

El análisis de las películas delgadas mediante Microscopía de Fuerza Atómica muestra una superficie de TiO_2 en su mayoría regular, con algunas concentraciones de material parecidos a cúmulos aislados de mayor altura y tamaño al aspecto general. El análisis de rugosidad dio valores de rugosidad promedio (R_a) de 6.446nm para la superficie de TiO_2 . Se llevó a cabo un estudio de topografía en una zona representativa del comportamiento general del depósito y se presentó una distribución semiuniforme.

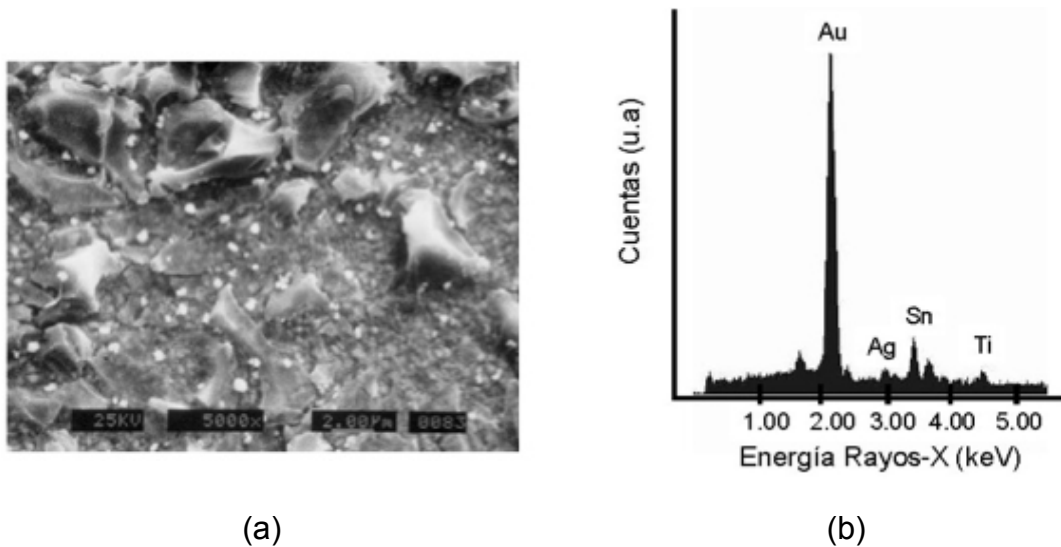
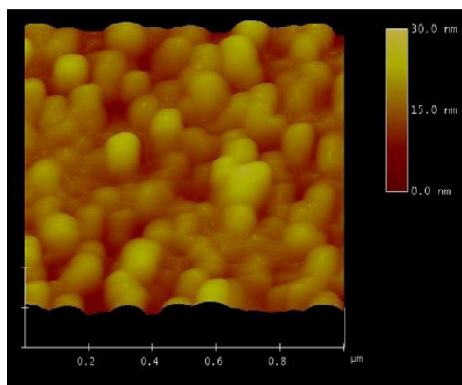


Fig. 2. (a) Micrografía de SEM con electrones secundarios (5000X) y (b) espectro EDS de la superficie de nAgTiO₂.⁽⁹⁾

Los valores medios de las partículas sugieren una forma hemisférica de las partículas depositadas, como se muestra en la Fig. 3(a). La gran variabilidad que existe entre los valores medios, mínimo y máximo de las partículas que presenta la superficie se debe a la concentración aislada y poco de regular del depósito, generada por los cúmulos de tamaño muy superior al promedio. Los valores de los parámetros discutidos se muestran en la Fig. 3(b).⁽¹⁰⁾ En lo que respecta al análisis de las superficies de nAgTiO₂ a mayor escala (10µm, no mostrada) se presentaron cúmulos de material de un tamaño aproximado a 1µm o menor, mientras que a menor escala (1µm) es posible apreciar las nanopartículas en forma agregada o dispersas en la superficie.

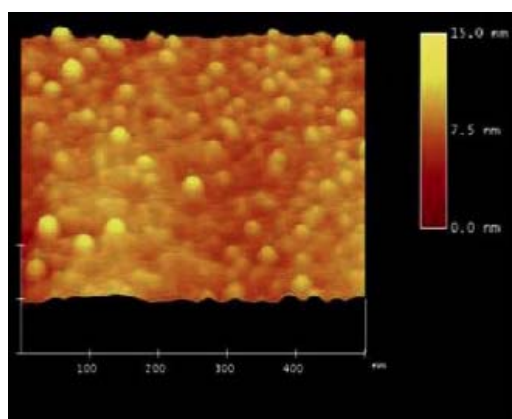


Parámetro	Valor
<i>Z_{range}</i> (altura)	13.461nm
<i>RMS</i>	2.139nm
<i>Ra</i> (rugosidad promedio)	1.708nm
<i>Kurtosis</i>	0.049
<i>Skewness</i>	2.904
Altura Máx. Prom.	3.553nm

(a) Imagen de AFM y (b) análisis de tamaño de partícula de un barrido de 1µm de una superficie de TiO₂.⁽¹⁰⁾

Fig. 3. (a) Imagen de AFM y (b) análisis de tamaño de partícula de un barrido de 1µm de una superficie de TiO₂.⁽¹⁰⁾

Se observa que el depósito de las partículas tiene preferencia por las zonas donde ya había partículas. El proceso de depósito se llevó a cabo de manera semiuniforme sobre el TiO_2 .⁽¹⁰⁾ En la Fig. 4(a), que corresponde a un barrido de $0.5\mu\text{m}$ de una superficie de nAgTiO_2 , se aprecia la morfología hemiesférica de las nanopartículas. La rugosidad promedio para la superficie nAgTiO_2 fue 1.528nm en un tamaño de barrido de $1\mu\text{m}$. Los valores de los parámetros se muestran en la Fig. 4(b).⁽¹⁰⁾



(a)

Parámetro	Barrido	Valor
Z_{range} (altura)	$1\mu\text{m}$	17.443 nm
	$0.5\mu\text{m}$	6.532 nm
<i>RMS</i>	$1\mu\text{m}$	1.949 nm
	$0.5\mu\text{m}$	0.678 nm
<i>Ra</i> (rugosidad promedio)	$1\mu\text{m}$	1.528 nm
	$0.5\mu\text{m}$	0.516 nm
<i>Kurtosis</i>	$1\mu\text{m}$	3.509
	$0.5\mu\text{m}$	4.595
<i>Skewness</i>	$1\mu\text{m}$	0.230
	$0.5\mu\text{m}$	0.413
Altura Máx. Prom.	$1\mu\text{m}$	2.911 nm
	$0.5\mu\text{m}$	1.339 nm

(b)

Fig. 4. (a) Imagen de AFM y (b) análisis de tamaño de partícula de una superficie de nAgTiO_2 . La imagen corresponde a un barrido de $0.5\mu\text{m}$.⁽¹⁰⁾

En lo que respecta al estudio de reacción de electroreducción del CO_2 . Se realizaron VC en soluciones saturadas de $\text{N}_2(\text{g})$ y de $\text{CO}_2(\text{g})$ con el TiO_2 y el nAgTiO_2 con la finalidad de detectar diferencias en los eventos redox presentes con cada caso.

El voltamperograma cíclico del TiO_2 inició en el potencial a circuito abierto y hasta -0.9V vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}$, en las dos soluciones, mientras que en el electrodo de nAgTiO_2 se inició el barrido a -0.3V debido a eventos redox que podrían afectar la superficie con nanopartículas al aplicar potenciales entre -0.1 y -0.3V .⁽⁹⁾ En la Fig. 5(a) se muestran los VC correspondientes a una solución saturada de $\text{N}_2(\text{g})$, con el electrodo de TiO_2 (curva negra) así como el VC promedio de 3 ciclos correspondientes al electrodo modificado nAgTiO_2 (curva rosa).

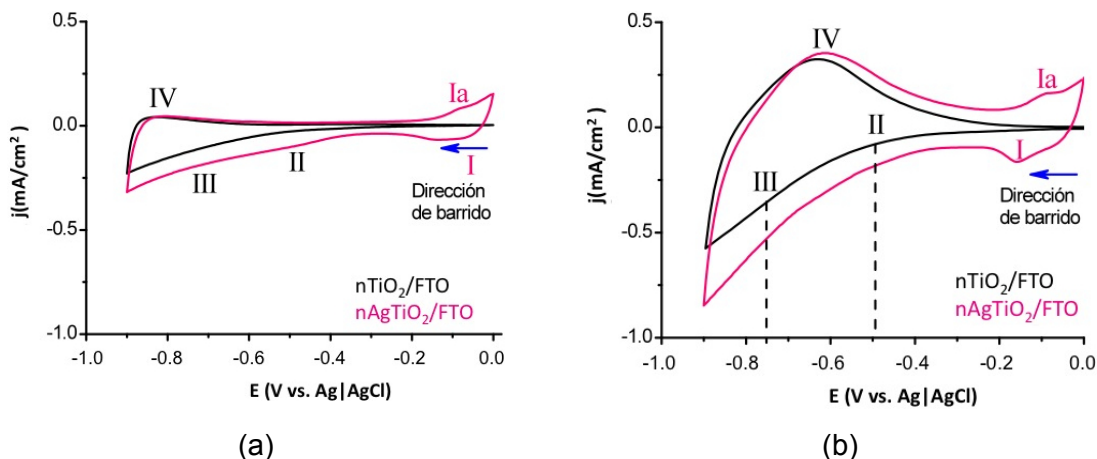


Fig. 5. Voltamperogramas Cíclicos de los electrodos TiO₂ y nAgTiO₂ en (a) KCl-N₂(g) y (b)KCl-CO₂(g). E_{REF}: Ag|AgCl, E_{AUX}:Pt(s), v_B=250mV/s.

El primer evento detectado fue el (I) el cuál se consideró propio del efecto de la modificación con las nanopartículas. En el evento (II) a -0.72V se consideran los eventos de la evolución de hidrógeno así como la reducción de la superficie semiconductor. A este potencial se observa, con el nAgTiO₂, un incremento en la densidad de corriente que indica la sensibilidad del sistema frente a la modificación del cátodo y que los eventos faradaicos que tienen lugar se favorecen por efecto de la plata. En el evento (III) se considera la re-oxidación de las especies que pudieron haberse oxidado en (II) y posiblemente en (I), considerando un proceso lento e irreversible. El par redox (IV)-(IVa) corresponde a eventos que tienen lugar por la presencia de las nanopartículas, ya que en el electrodo de TiO₂ no se observa un evento faradaico de importancia. El pico (IV) podría corresponder a la redisolución de las nanopartículas depositadas, con la reacción $Ag^{\circ} + e^{-} \leftrightarrow Ag^{\circ}$ y el (IVa) a la reacción inversa. En el caso de la solución saturada de CO₂(g) se muestran en la Fig. 5(b) comparando los dos electrodos. En los eventos detectados se observan desplazamientos en el potencial en comparación a los correspondientes que se muestran en la Fig. 5(a), los cuales pueden atribuirse a una modificación del pH del medio por la formación del ácido carbónico (ecuación A).⁽¹¹⁾



Los resultados obtenidos indican un efecto positivo de las nanopartículas de plata, el cual se refleja en un aumento de densidad de corriente. La presencia del

CO₂ en los eventos IV y IVa se refleja en un aumento significativo de la densidad de corriente con respecto a la solución saturada de N₂(g), indicando que el CO₂ reacciona de forma positiva a la modificación del electrodo.

CONCLUSÕES

Se obtuvieron cátodos de TiO₂/FTO así como de nAgTiO₂/FTO identificadas mediante GIXRD. El análisis morfológico por SEM-EDS indicó una diferencia clara entre las superficies, indicada por la intensidades debida a la presencia de las nanopartículas electrodepositadas. Los estudios de AFM indicaron la formación de películas homogéneas con una rugosidad promedio de 2nm así como un depósito de partículas de plata de forma hemiesférica. En los voltamperogramas cíclicos realizados con cada electrodo, se detecta el evento de electroreducción del CO₂ en la superficie, con un aumento considerable de la densidad de corriente al utilizar el cátodo modificado.

AGRADECIMENTOS

Los autores agradecen a los proyectos NSF-CONACyT (35998U), CONACyT (46919) and programa PAICyT-UANL. L.F.C. agradece beca de Doctorado otorgada por CONACyT (164961).

REFERÊNCIAS

1. OGURA, K.; YOSHIDA, I. Electrocatalytic reduction of CO₂ to methanol. Part 9: mediation with metal porphyrins. *J. of Molecular Catalysis* v.47, p. 51-57, 1988.
2. WEGRZYN, J.E.M.; MAHAJAN, D.; GUREVICH, M. Catalytic routes to transportation fuels utilizing natural gas hydrates. *Catal. Today*, n.50(1), p. 97-108, 1999).
3. BUTTITTA, L. **Electrocatalytic activity of different metals on carbon dioxide electroreduction processes at high pressure**. 2000, Tese (Doutorado). Politecnico di Milano.
4. TSENG, I-H.; CHANG, W-C.; WU, J.C.S. Photoreduction of CO₂ using sol-gel derived titania and titania-supported copper catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, n.37, p. 37-48, 2002.
5. SCIBIOH, M.A.; RAGINI, P.V.; RANI, S.; VIJAYARAGHAVAN, V.R.; VISWANATHAN, B. Reduction of CO₂ by nickel (II) macrocycle catalyst at

- HMDE. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, v.113(4), p. 343-350, 2001.
6. TADA, H.; TANAKA, M. Dependence of TiO₂ Photocatalytic Activity upon Its Film Thickness. *Langmuir*, n.13, p. 360-364, 1997.
 7. PLIETH, W.; DIETZ, H.; SANDMANN, G.; MEIXNER, A.; WEBER, M.; MOYER, P.; SCHMIDT. Nanocrystalline Structures of Metal Deposits Studied by Locally Resolved Raman Microscopy. *Electrochimica Acta*, v.44, n.21-22, p. 3659-3666, 1999.
 8. SANDMANN G.; DIETZ, H.; PLIETH, W. Preparation of silver nanoparticles on ITO surfaces by a double-pulse method. *J. of Electroanal. Chem*, v.491, p. 78-86, 2000.
 9. DÁVILA-MARTÍNEZ, R.E.; CUETO, L.F.; SÁNCHEZ, E.M. Electrochemical deposition of silver nanoparticles on TiO₂/FTO thin films. *Surface Science* v.600, p. 3427-3435, 2006.
 10. CUETO, L.F.; MARTINEZ, L.T.; ZAVALA, G.; SÁNCHEZ, E.M. Electrochemical impedance spectroscopy studies of the electroreduction of carbon dioxide on n-TiO₂ and n-Ag-TiO₂ cathodes. *J. of Nano Research*, v. 9, p. 89-100, 2010.
 11. SULLIVAN, B.P., KRIST, K., GUARD, H.E. **Electrochemical and Electrocatalytic Reactions of Carbon Dioxide**. Elsevier Science: New York, 1992.

Characterization of n-TiO₂ Thin Films Modified with Silver Nanoparticles.

ABSTRACT

Carbon dioxide accumulation in the atmosphere has gained much attention and has reopened many research lines that initiated two or three decades ago. Electrochemical reduction represents one of the most discussed methods, especially where semiconductor and metal-semiconductor cathodes are used to achieve CO₂ transformation into higher-energy products. In the present work, the influence of silver nanoparticles upon CO₂ reduction on n-TiO₂ cathodes in aqueous media is presented. Silver nanoparticles with an average diameter of 250nm were deposited on n-TiO₂ surfaces by the electrochemical Double-Pulse Potential method. A Grazing-Incidence X-Ray Diffraction structural analysis is presented showing the presence of metallic silver, while Atomic Force Microscopy shows surface roughness and particle size before and after surface modification. These measurements were confirmed by Scanning-Electron Microscopy acquainting for the formation of metal particles on the n-TiO₂ surface. Enhancement of CO₂ reduction by the presence of silver on cathodes is shown by cyclic voltammetry.

Keywords: TiO₂, silver nanoparticles, structural analysis, double-pulse potential, cyclic voltammogram.