

OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE TiO_2 CON NANOPRISMAS DE PLATA

LAURAP. HERNÁNDEZ, ISRAEL LÓPEZ, ALEJANDRO VÁZQUEZ, IDALIA GÓMEZ
Laboratorio de Materiales I, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás, México

Resumen

En el presente trabajo se reporta la obtención de películas delgadas de TiO_2 con nanoprismas de plata, las cuales se obtuvieron mediante una deposición de TiO_2 por baño químico en medio ácido, y posteriormente se depositaron los nanoprismas de plata sobre la película de TiO_2 por el mismo método. Dichos nanoprismas se obtuvieron por fotoconversión de nanoesferas de plata sintetizadas por la reducción de AgNO_3 con NaBH_4 . Además se presenta una comparación de la actividad fotocatalítica frente a una solución de azul de metileno de 20 mg/L de las tres películas obtenidas TiO_2 , TiO_2 -Ag nanoesferas y TiO_2 -Ag nanoprismas, mostrando degradaciones del 26%, 20% y 24% respectivamente.

1. Introducción

La fotocatalisis heterogénea es una técnica de degradación que se utiliza en la eliminación de contaminantes. Este tratamiento pertenece al grupo de los Procesos Avanzados de Oxidación, los cuales son definidos como aquellos procesos que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidad suficiente para oxidar a los compuestos orgánicos del medio. Estos radicales pueden ser generados por fotocatalizadores, que generalmente son óxidos de metales semiconductores, tales como el TiO_2 , ZnO y SnO_2 .

El dióxido de titanio es un compuesto ampliamente utilizado en fotocatalisis debido a su alta eficiencia cuántica y estabilidad física y química. Sin embargo, a pesar de las ventajas que presenta sobre otros catalizadores, éste sólo aprovecha aproximadamente el 3% de la radiación solar. Actualmente existen dos estrategias principales para mejorar sus propiedades fotocatalíticas, una se basa en implementar nuevos métodos de síntesis y/o modificar los métodos ya existentes, mientras que la otra estrategia consiste en la modificación del TiO_2 puro. Existen diversos reportes en los que se emplea el acoplamiento con otros óxidos o sulfuros semiconductores, cubrir la superficie con colorantes para extender la absorción de luz en el rango visible, doparlo con iones metálicos y no metálicos y el depósito parcial con metales nobles y de transición.

Recientemente la nanotecnología también ha permitido mejorar las propiedades fotocatalíticas de materiales convencionales como el TiO_2 , pues se ha demostrado que la introducción de nanopartículas de metales nobles, tales como el oro y la plata, permite mejorar las propiedades fotocatalíticas y fotoelectroquímicas del TiO_2 debido a la reducción de la velocidad de recombinación de las cargas fotogeneradas. Algunos estudios prueban que las películas con depósitos de plata también presentan propiedades bactericidas y fotocromáticas, además de representar una ventaja económica en comparación con partículas de oro.

El TiO_2 ha sido ampliamente estudiado y utilizado para la degradación en la forma de partículas suspendidas lo que ha ocasionado dificultad en su manipulación, por esta razón las investigaciones se han enfocado en inmovilizar el catalizador formando películas delgadas. Hasta el momento se han obtenido películas delgadas de TiO_2 con nanopartículas de plata por los métodos de sol-gel, deposición por vapor químico (CVD) con fotoreducción de la plata y pulverización catódica con radiofrecuencia y magnetron, entre otros. Además, es bien sabido que las propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas y químicas son fuertemente dependientes del tamaño y forma de las nanopartículas.

Una propiedad interesante de las nanopartículas de plata es su tendencia a formar nanoprismas por fotoconversión, lo cual provoca cambios en sus propiedades debido a la aparición de cuadrupolos y octupolos en los procesos de resonancia superficial de plasmón.

En el presente trabajo se reporta la obtención de películas delgadas de TiO_2 con nanoprismas de plata, las cuales se obtuvieron mediante una deposición por baño químico. Además de evaluar la degradación de azul de metileno.

2. Parte experimental

Se prepararon soluciones de NaBH_4 (98% Alfa Aesar) 2 mM, AgNO_3 (99% Aldrich) 1 mM y Citrato de sodio (99% DEQ) 1 mM, de las cuales se mezclaron, en un vaso de precipitados, 20 mL de la solución de AgNO_3 , 40 mL de Citrato de sodio, 50 mL de agua destilada y 3 mL de NaBH_4 agregados lentamente y con agitación continua. La dispersión resultante de nanoesferas de Ag se caracterizó mediante espectrofotometría UV-Vis (Perkin Elmer Lambda 12) y microscopía electrónica de barrido de alta resolución HRSEM (FE-SEM S-5500, con detector de energía dispersiva EDS).

Posteriormente, la dispersión de nanoesferas de plata se sometió a irradiación con una lámpara de mercurio controlando la temperatura a 37°C mediante un baño de temperatura. Se analizó la fotoconversión de nanoesferas de Ag a nanoprismas mediante UV-Vis y HRSEM para observar su morfología y tamaño.

Para la obtención de las películas delgadas se utilizaron sustratos de vidrio (Corning) de 2.5 cm por 7.5 cm. Se prepararon 100 ml de una dispersión de TiO_2 al 1% y se le agregó 0.5 ml de ácido nítrico concentrado para llevar el pH de la dispersión por debajo del punto de carga cero del TiO_2 (6.3). Cada uno de los portaobjetos a utilizar se lavó previamente con agua y jabón, así como también se le dio un tratamiento de limpieza en un baño de ultrasonido (Fisher Scientific) sumergidos por 10 minutos en agua destilada y 10 minutos en etanol. Se sumergió cada una de las laminillas en la dispersión y se dejó en contacto por una hora, después de este tiempo se le dio un tratamiento térmico a 450°C por una hora. Algunas de las películas obtenidas se sumergieron posteriormente en las soluciones de nanoesferas y nanoprismas de plata con 0 h y 32 h de irradiación respectivamente por 6 ciclos con periodos de contacto en el baño químico de 1h y secado a temperatura ambiente de 15 min. Estas películas fueron caracterizadas por las técnicas de Microscopía Óptica de Luz reflejada (MO-LR) con el equipo Olympus BX60F5, SEM y UV-Vis.

Por último se realizaron pruebas de degradación fotocatalítica utilizando una lámpara de mercurio para irradiar una solución de azul de metileno de 20 mg/L con cada una de las tres películas obtenidas.

3. Resultados y discusión

La figura 1 muestra los espectros obtenidos para diferentes tiempos de fotoconversión de una solución de nanoesferas de plata. En dicha figura se puede observar en la curva a tiempo 0 h que predomina la banda de absorción en la región de 395 nm aproximadamente, correspondiente al plasmón del dipolo de las nanoesferas de plata. Conforme avanza la fotoconversión la banda de absorción a 395 nm disminuye su intensidad mientras aparece otra banda de 600 nm a 900 nm, la cual es característica de la resonancia superficial de plasmón de nanoprismas de plata. Esto comprueba el aumento en la cantidad de nanoprismas obtenidos, y con esto la disminución de las nanoesferas presentes en la solución. Así mismo se empieza a observar una nueva señal en la región de 330 nm que corresponde a la absorción del cuadrupolo fuera del plano del nanoprisma de plata.

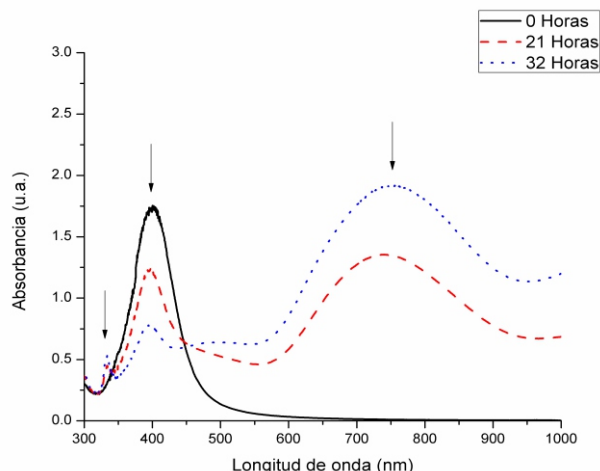


Figura 1. Espectros de absorción de la fotoconversión a nanoprismas de plata

En la figura 2 se observan las nanoesferas de plata con una distribución de tamaño menor a los 20 nm de diámetro (figura 2a), los nanoprismas fotoconvertidos hasta un tiempo de 32 h con tamaños inferiores a los 90 nm de arista y aún se puede apreciar la presencia de algunas nanoesferas no fotoconvertidas (figura 2b).

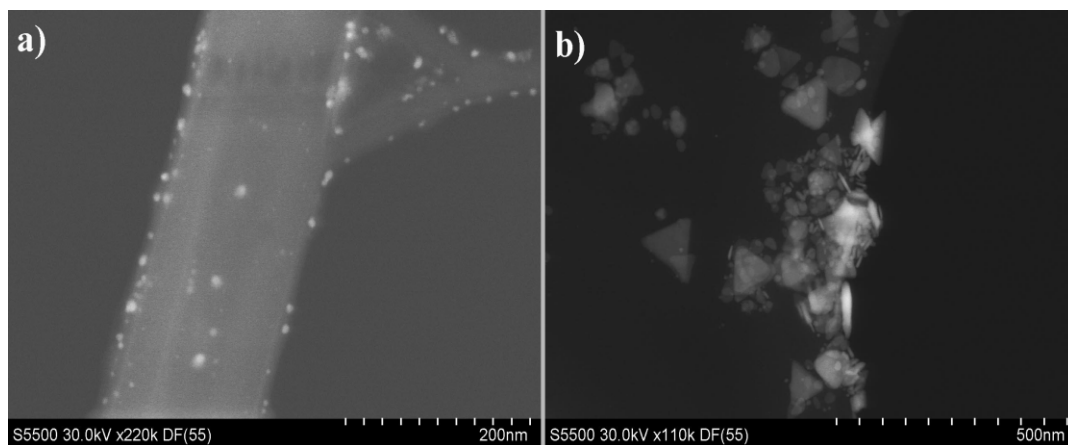


Figura 2. Imágenes HRSEM para las a) nanoesferas de plata y b) nanoprismas de plata después de 32 h de fotoconversión.

Las imágenes obtenidas mediante SEM de las partículas de TiO_2 -Ag nanoprismas se muestran en la figura 3. Se muestra una región de la película y el mapeo correspondiente a la plata (recuadro). A partir de estas imágenes, registradas a 2000 y 25000 aumentos (figura 3 a y b respectivamente), se puede apreciar que la plata no se encuentra distribuida de manera homogénea, concentrándose en zonas como las mostradas en esta figura, es decir la plata se deposita preferencialmente dentro de los poros de la película de TiO_2 y no sobre la superficie del óxido.

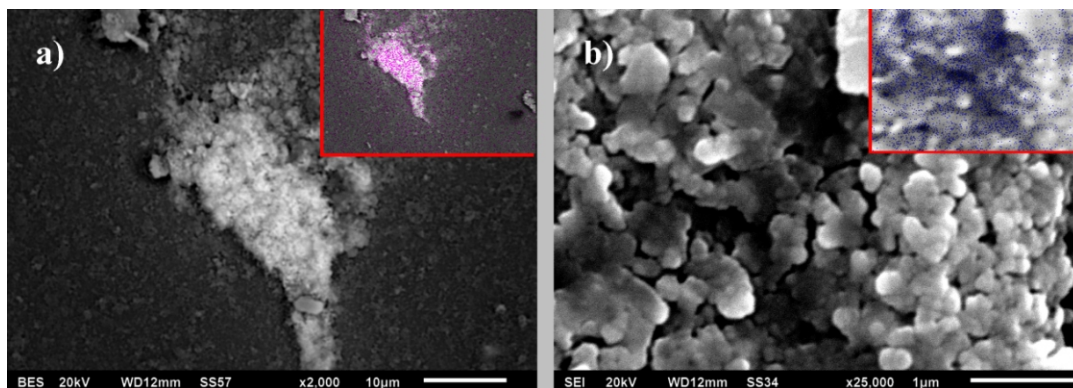


Figura 3. Imágenes de la película de TiO_2 -Ag nanoprismas con su análisis EDS para Ag, a) 2000 aumentos y b) 25000 aumentos.

Las figura 4 muestra los espectros UV-Vis correspondientes a la fotodegradación de una solución de azul de metileno de 20 mg/L. En ésta se puede observar cómo el TiO_2 comercial presenta una mayor actividad fotocatalítica (27%) que las películas con nanoestructuras de plata. Sin embargo, también se observa como las películas de TiO_2 -Ag nanoprismas presentan mayor poder fotocatalítico con un porcentaje de degradación del 24 % a comparación de las películas de TiO_2 -Ag nanoesferas que sólo presentaron un 20 % de degradación todas a un tiempo total de 960 minutos.

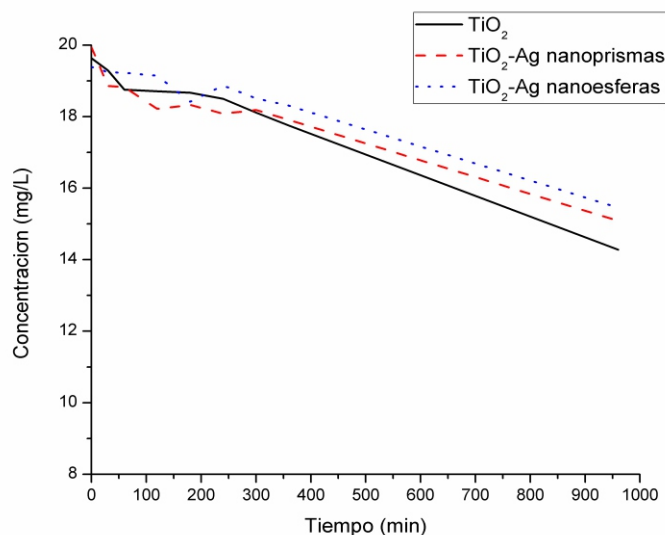


Figura 4. Fotodegradación de azul de metileno con las 3 películas, TiO₂, TiO₂-Ag nanoprismas y TiO₂-Ag nanoesferas.

El hecho de que las fotodegradaciones sean tan bajas en las tres películas se atribuye a la poca cantidad de catalizador utilizado para la obtención de las películas, en las cuales se determinó por gravimetría que todas estaban alrededor de 1 mg de catalizador. Además, se ha reportado que si la plata no se encuentra distribuida de manera homogénea en la película de TiO₂ la actividad fotocatalítica disminuye debido a que la activación del semiconductor no se realiza de manera efectiva, y el efecto observado es una disminución de los sitios activos y por lo tanto una menor actividad fotocatalítica. Sin embargo, la actividad de las películas con nanoprismas de plata es mayor que la de las películas con nanoesferas, por lo que es de suponer que si se logra una mejor distribución de los nanoprismas de plata en la película la actividad fotocatalítica del depósito se vería incrementada.

4. Conclusiones

Se obtuvieron películas delgadas de TiO₂, TiO₂-Ag nanoesferas y TiO₂-Ag nanoprismas mediante deposición por baño químico. Las nanoesferas sintetizadas por reducción de Ag⁺ con NaBH₄ se obtuvieron con un diámetro promedio de 20 nm, mientras que los nanoprismas obtenidos por fotoconversión de las nanoesferas se obtuvieron con un tamaño promedio de 90 nm de arista. Las degradaciones comparativas de azul de metileno para las distintas películas evaluadas en la presente investigación son TiO₂ > TiO₂-Ag nanoprismas > TiO₂-Ag nanoesferas con degradaciones de 27%, 24% y 20% respectivamente. La mayor degradación del TiO₂ sobre las otras dos películas se atribuye a que la distribución de la plata no es homogénea lo que hace disminuir la cantidad de sitios activos del TiO₂ en la película.

5. Referencias

- [1] C.-hsing Wu, J.-ming Chern, Kinetics of Photocatalytic Decomposition of Methylene Blue, Society. (2006) 6450-6457.
- [2] S. Rengaraj, X.Z. Li, Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ by doping with Ag for degradation of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous suspension, Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical. 243 (2006) 60-67.
- [3] L.-C. Chen, F.-R. Tsai, C.-M. Huang, Photocatalytic decolorization of methyl orange in aqueous medium of TiO₂ and Ag-TiO₂ immobilized on γ -Al₂O₃, Journal Of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 170 (2005) 7-14.
- [4] A. McLaren, T. Valdes-Solis, G. Li, S.C. Tsang, Shape and Size Effects of ZnO Nanocrystals on Photocatalytic Activity, Journal Of the American Chemical Society. 131 (2009) 12540-12541.
- [5] M. Miyachi, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, Photocatalysis and Photoinduced Hydrophilicity of Various Metal Oxide Thin Films, Chemistry Of Materials. 14 (2002) 2812-2816.
- [6] a V. Rupa, D. Manikandan, D. Divakar, T. Sivakumar, Effect of deposition of Ag on TiO₂ nanoparticles on the photodegradation of Reactive Yellow-17., Journal Of Hazardous Materials. 147 (2007) 906-13.
- [7] C. Li, Y. Hsieh, W. Chiu, C. Liu, C. Kao, Study on preparation and photocatalytic performance of Ag/TiO₂ and Pt/TiO₂ photocatalysts, Separation and Purification Technology. 58 (2007) 148-151.

- [8] A. Dawson, P.V. Kamat, Semiconductor–Metal Nanocomposites. Photoinduced Fusion and Photocatalysis of Gold-Capped TiO₂ (TiO₂/Gold) Nanoparticles, *The Journal Of Physical Chemistry B*. 105 (2001) 960-966.
- [9] C. Chang, J. Chen, T. Hsu, C. Lin, C. Chan, Photocatalytic properties of porous TiO₂/Ag thin films, *Thin Solid Films*. 516 (2008) 1743-1747.
- [10] B.S. Necula, L.E. Fratila-Apachitei, S. a J. Zaat, I. Apachitei, J. Duszczuk, In vitro antibacterial activity of porous TiO₂-Ag composite layers against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*., *Acta Biomaterialia*. 5 (2009) 3573-80.
- [11] S.A. Amin, M. Pazouki, A. Hosseinnia, Synthesis of TiO₂–Ag nanocomposite with sol–gel method and investigation of its antibacterial activity against *E. coli*, *Powder Technology*. 196 (2009) 241-245.
- [12] I. Paramasivam, J.M. Macak, a Ghicov, P. Schmuki, Enhanced photochromism of Ag loaded self-organized TiO₂ nanotube layers, *Chemical Physics Letters*. 445 (2007) 233-237.
- [13] M.S. Lee, S.-S. Hong, M. Mohseni, Synthesis of photocatalytic nanosized TiO₂-Ag particles with sol-gel method using reduction agent, *Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical*. 242 (2005) 135-140.
- [14] F. Meng, Z. Sun, A mechanism for enhanced hydrophilicity of silver nanoparticles modified TiO₂ thin films deposited by RF magnetron sputtering, *Applied Surface Science*. 255 (2009) 6715-6720.
- [15] K.-C. Lee, S.-J. Lin, C.-H. Lin, C.-S. Tsai, Y.-J. Lu, Size effect of Ag nanoparticles on surface plasmon resonance, *Surface and Coatings Technology*. 202 (2008) 5339-5342.
- [16] L. Ren, Y. Zeng, D. Jiang, Preparation, characterization and photocatalytic activities of Ag-deposited porous TiO₂ sheets, *Catalysis Communications*. 10 (2009) 645-649.