



Estudio de la reducción del dióxido de carbono

LUISA FERNANDA CUETO GÓMEZ*, EDUARDO M. SÁNCHEZ CERVANTES*



El alto grado de contaminación actual se debe a subproductos generados por procesos industriales, automóviles y máquinas cuya fuente directa de energía son los combustibles fósiles.¹ Su combustión genera graves consecuencias de impacto ambiental, como la emisión de gases tóxicos conocidos como gases del efecto invernadero (GEI).² De considerable atención e importancia son el dióxido de carbono (CO_2), los óxidos nitrogenados (NO_x), los óxidos azufrados (SO_x) y los compuestos conocidos como freones, los cuales, además de ser GEI, son responsables principalmente de la destrucción de la capa de ozono y de las lluvias ácidas, respectivamente.³ El CO_2 recibe especial atención debido a que es el gas que está presente en la atmósfera en mayor concentración que los demás, ya que 35% de sus emisiones se debe a la quema de combustibles fósiles.² Los estragos ambientales van en aumento debido a las necesidades del mundo moderno, por lo cual se han considerado últimamente di-

versas estrategias para su control,⁴ por ejemplo, la conversión de GEI a productos de mayor energía.⁵ México contribuye con cerca de 2% de las emisiones mundiales de GEI, y es el decimotercero en el mundo que emite más CO_2 a la atmósfera por quema de combustibles fósiles. En vista de su gran cantidad, éste representa una fuente potencial de obtención de compuestos químicos, así como derivados de petróleo de uno o dos carbonos mediante su electroreducción. La problemática del tratamiento del CO_2 por vías electroquímicas se ha estudiado desde hace varias décadas. El estudio de la electroreducción del CO_2 lo abordaron Monnier *et al.*,⁶ y comprobaron la electroreducción del CO_2 en una disolución acuosa con un cátodo de TiO_2 . La reducción del CO_2 no puede detectarse de forma tan fácil, considerando que esta reacción ocurre junto con la evolución de hidrógeno, así como la de la reducción de la superficie de TiO_2 .^{6,7} Por esto, el objetivo principal de la presente investigación consistió en determinar las interacciones electroquímicas fundamentales de la reducción del CO_2 sobre una superficie semiconductor de TiO_2 .

□ El presente artículo está basado en la investigación "Estudio de la reducción del dióxido de carbono", galardonada con el Premio de Investigación UANL 2008 en la categoría de Ciencias Exactas, otorgado en sesión solemne del Consejo Universitario, en septiembre de 2008.

*Laboratorio de Investigación del Vidrio, FCQ-UANL.

Métodos

Síntesis de los cátodos de TiO_2 /vidrio

Todos los reactivos comerciales se emplearon directamente de sus contenedores. Los materiales de partida fueron: acetilacetona y butóxido de titanio de Sigma-Aldrich Chemical, Co.; n-butanol, KNO_3 , AgNO_3 , agua desionizada y acetona de CTR Scientific; y como sustratos se utilizaron placas de vidrio sódico cálcico (1-1.5 x 7.5 cm y un espesor de 3 mm marca AFG Industries, Inc., modelo PV-TCO, con un espesor de 2.5 mm). Se preparó acetilacetonato de titanio (TiAc) con una concentración del metal 0.5M.⁸ Se sintetizaron películas de TiO_2 por el método de inmersión controlada "dip coating", la cual constituye una técnica de las llamadas tipo *sol-gel*,⁹ a una velocidad de 3 cm/min dentro de la solución de TiAc, seguido de un tratamiento térmico a 500°C por 30 min.¹⁰ Se realizaron cuatro recubrimientos consecutivos a cada sustrato. Antes de su uso como electrodos se les dio un tratamiento de limpieza en un baño de ultrasonido (Branasonic, Ultrasonic Cleaner) en agua desionizada por cinco minutos.

Modificación electroquímica de los cátodos de TiO_2 /vidrio por doble pulso de potencial

Los electrodos se modificaron mediante la deposición de partículas de plata utilizando la técnica electroquímica de doble pulso de potencial (DPP).¹¹ Esta técnica, propuesta originalmente por Scheludko y Todorova,¹² consiste en la separación del proceso de nucleación, utilizando un pulso E_1 lo suficientemente catódico para promover la reducción de la plata durante un tiempo t_1 lo suficientemente corto (150ms) para evitar la deposición de películas metálicas en una superficie, y un pulso de crecimiento de núcleos, a un potencial E_2 menos negativo para dejar de producir más núcleos metálicos, pero lo suficientemente negativo para evitar la redisolución de la plata en el

electrolito, durante un tiempo t_2 , del orden de 90s para permitir el crecimiento de los núcleos formados de una manera controlada y uniforme.

Para este procedimiento se construyó una celda típica de tres electrodos con un vial de vidrio oscuro de 25 mL. Como electrodo de trabajo (E_W) se emplearon los sustratos TiO_2 /FTO/vidrio, como electrodo de quasi referencia (E_{QREF}) se empleó un alambre de 2mm de diámetro de plata (Ag, 99.99% puro) y como contraelectrodo (E_{AUX}) una laminilla de platino (Pt(s), 99.9%). El electrolito de soporte consistió en una solución 0.1 M de nitrato de potasio (KNO_3 , 99.9% puro) en agua desionizada. Antes de cada experimento se burbujeó gas nitrógeno en la celda por 30 min para eliminar trazas de oxígeno.

Con respecto a la compensación iR , se midió una resistencia R_u de 29.5 Ω en un experimento previo por espectroscopía de impedancia (7 mV rms) de 100 kHz a 0.5 Hz, y en todos los experimentos de doble pulso de potencial se aplicó una compensación positiva iR de 22 Ω (al 75%).¹¹

Caracterización estructural y morfológica de los cátodos de TiO_2 /vidrio y Ag-TiO₂/vidrio

Los dos tipos de superficies (TiO_2 /vidrio y Ag- TiO_2 /vidrio) se caracterizaron mediante Difracción de Rayos-X de Haz Rasante (GIXRD) con un difractómetro Siemens D-5000 usando radiación LiF monocromática $\text{CuK}\alpha$ con un paso de 0.02° y un tiempo de 3s, con un voltaje de aceleración 40 kV y una corriente de 30mA en el intervalo de 2θ de 2-70°, así como por microscopía electrónica de barrido-espectroscopía de energía dispersiva (SEM-EDS) con un equipo *Scanning Electron Microscope SM510 Wet* Topcon equipado con EDS. Además, se realizó un análisis de microscopía de fuerza atómica (AFM) con un *AFM Nanoscope III Multimode*, de Veeco, Inc. Las puntas para el modo de contacto fueron de nitruro de silicio (SiN) modelo NP-20, y para el modo de no contacto se utilizó una punta de SiN modelo RTESP, ambas marca Veeco.

Voltamperometría cíclica (VC) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Para los experimentos electroquímicos se utilizó un potenciostato/galvanostato de Gamry Instruments, modelo PCI-750. Después de cada experimento, los electrodos se limpiaron con agua desionizada, se secaron y se protegieron del aire y del polvo. Se diseñó una celda típica de tres electrodos con un vial de vidrio de 25 mL. Como electrodo de trabajo (E_w) se emplearon los sustratos preparados de TiO_2 /vidrio, así como $Ag-TiO_2$ /vidrio; como electrodo de referencia (E_{REF}) se empleó un electrodo de $Ag|AgCl$ y como contraelectrodo (E_{AUX}) una laminilla de platino (Pt(s), (99.9%) de un área superficial de $1.5cm^2$. El electrolito soporte consistió en una solución de KCl 0.5M, en la cual, antes de cada experimento, se burbujó gas nitrógeno en la celda por 30 min para eliminar trazas de oxígeno y, posteriormente, con CO_2 Coleman durante 8 h para saturar la disolución de la especie electroactiva. El área geométrica del electrodo de trabajo sumergida en el electrolito soporte fue de $1.2 cm^2$ en cada experimento. Después de los experimentos, los electrodos se limpiaron con agua destilada en el ultrasonido, se secaron y guardaron para su posterior análisis por SEM-EDS y para revisar cambios estructurales que pudiesen haber ocurrido.

Con cada uno de los electrodos se realizaron voltamperometrías cíclicas (VC), a una velocidad de barrido (v_B) de 250mV/s desde el potencial a corriente nula ($E_{i=0}$) hasta -0.9V vs. $Ag|AgCl$ para las celdas saturadas con $N_2(g)$ (blanco) y para aquellas con CO_2 .^{6,8} Para los experimentos de EIS se aplicó una señal de voltaje sinusoidal (E_{CA}) de 5mV, en un intervalo de frecuencias de 0.05Hz a 100kHz. Se seleccionaron potenciales interfaciales (E_{CD}) desde 0 hasta -1.2V vs. $Ag|AgCl$.¹⁴ Los datos obtenidos se analizaron con el programa ZSimpWin 3.21 de EChem Software, ajustándose a un circuito equivalente para un electrodo poroso basado en líneas de transmisión (LT) propuesto

inicialmente por de Levie¹⁵⁻¹⁷ y aplicado posteriormente por el grupo de Juan Bisquert.^{14,18,19} Para el ajuste de los resultados a un circuito equivalente adecuado se consideró el cálculo de la bondad del ajuste de los datos experimentales a través de *chi* cuadrada (c^2), aceptando valores de c^2 del orden de 10^{-5} - 10^{-6} así como un porcentaje máximo de error del 4.6% de los parámetros en forma individual.²⁰

Resultados y discusiones

Caracterización estructural y morfológica de los cátodos TiO_2 /vidrio y $Ag-TiO_2$ /vidrio

Se obtuvieron películas delgadas de un promedio de 81nm de espesor cada una.¹⁰ La caracterización estructural de GIXRD (no mostrado) indicó la formación de las fases de TiO_2 , $Ag(s)$ y SnO_2 , el cual se debe al sustrato conductor de FTO.^{10,11} Además, se obtuvieron micrografías de SEM por electrones secundarios con 20000X del proceso de DPP (figura 1), donde se distinguen formas hemisféricas correspondientes a los depósitos de plata sobre la superficie de TiO_2 .¹¹

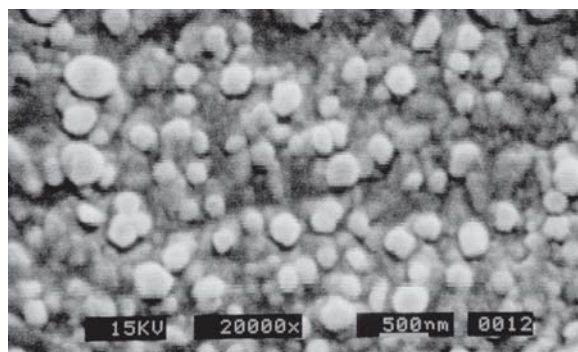


Fig. 1. Micrografía SEM de los depósitos de Ag (20000X). Condiciones: $E_1 = -500mV$, $t_1 = 50ms$, $E_2 = -150 mV$ y $t_2 = 90 s$.

En lo que respecta al análisis de las superficies de $nAg-TiO_2/FTO$ por AFM, se presentan a una escala de 10mm, cúmulos de material de un tamaño aproximado a 1mm o menor, mientras que a menor escala se aprecian las partículas. En la figura 2, que corresponde a un barrido de 500nm, se

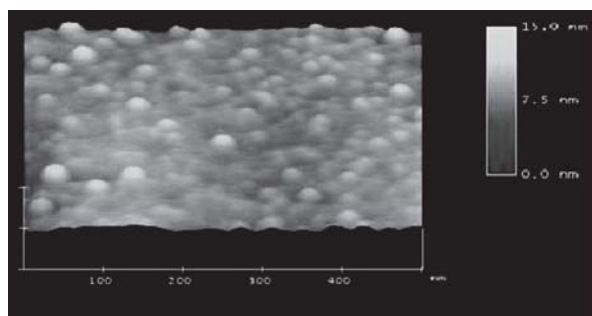


Fig. 2. Imágenes de AFM de un barrido de 500nm de un electrodo de nAg-TiO₂/FTO.

aprecia la morfología hemisférica de las partículas, tal como se espera en un proceso de electrodeposición controlado por difusión. La rugosidad promedio para la superficie nAg-TiO₂/FTO fue 1.528nm, en un tamaño de barrido de 1 mm.¹⁰ El proceso de depósito se llevó a cabo de manera uniforme sobre el TiO₂.¹¹

Voltamperometría cíclica (VC)

En la figura 3(a) se muestran los voltamperogramas cíclicos (VC) correspondientes a una disolución saturada de N₂(g), con el electrodo de TiO₂/FTO (curva negra), así como del electrodo modificado AgTiO₂/FTO (curva rosa), y en la figura 3(b) se muestran los VC de los electrodos en una disolución saturada de CO₂(g). Los eventos I-Ia en ambas curvas se atribuyen en forma inicial a un evento redox de la plata,¹⁷ mientras que el evento II, presente en el electrodo modificado, se atribuye a la reducción de la superficie electródica por efecto de la presencia de la plata, ya que no se observa en el electrodo original. El evento III representa un conjunto de eventos faradaicos: la evolución de hidrógeno, la reducción de la superficie electródica^{6,7} y la electroreducción del CO₂. Finalmente, en el evento IV se considera la reoxidación de todas las especies reducidas en III y posiblemente en II. En todos los casos, la densidad de corriente observada con el electrodo modificado fue mayor con respecto al original, concluyendo en este caso un efecto positivo de la plata hacia los eventos faradaicos observados.

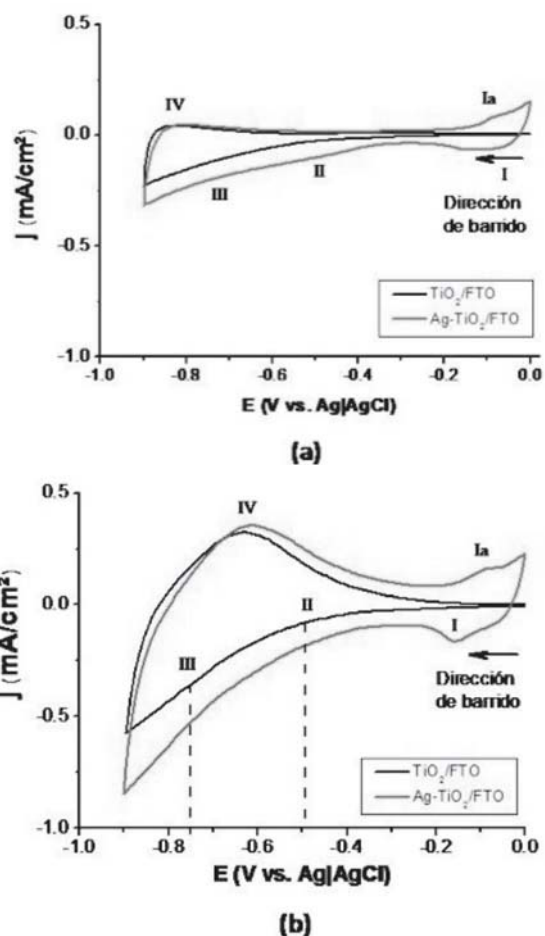


Fig. 3. Voltamperogramas cíclicos del TiO₂/FTO (negro) y de AgTiO₂/FTO (rosa) en disoluciones saturadas de (a) N₂(g) y de (b) CO₂(g) E_{REF}: Ag|AgCl, E_{AUX}: Pt(s), v_B = 250mV/s

Además, la densidad de corriente observada en las disoluciones saturadas de CO₂ fue mayor que en el caso de las disoluciones con N₂, y se comprueba entonces que el CO₂ se reduce sobre las superficies en cuestión.

Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Los diversos procesos de transporte iónico y electrónico ocurren de forma simultánea, pero pueden desacoplarse y estudiarse de forma aislada mediante la técnica de EIS. En los casos de electrodos porosos, el circuito equivalente basado en un

modelo de líneas de transmisión (MLT) se muestra en la figura 4.¹⁴ El elemento de circuito que lo compone es el denominado X, donde R_1 y R_3 corresponden a la resistencia, al transporte electrónico a través del electrodo poroso (TiO_2) y al transporte iónico electrodo-electrolito, respectivamente. El elemento de almacenaje de carga Q_3 corresponde a una capacidad dispersa debida a la superficie irregular. El parámetro R_5 corresponde a la resistencia de la disolución electrolítica y los contactos metálicos.¹⁴ El modelo de impedancia de una superficie porosa supone un poro cilíndrico de longitud L completamente lleno de electrolito.¹⁵

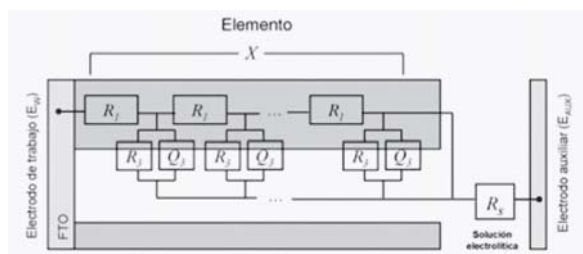


Fig. 4. Esquema de un circuito equivalente para electrodo poroso (R-X) con base en un MLT.

Para un electrodo poroso en el cual ocurren tanto reacciones faradaicas como la polarización de su superficie, la función de impedancia correspondiente al circuito anterior es:¹⁵

$$Z = \left[\frac{R_1 R_3}{1 + (i\omega_1 \omega_3)^\beta} \right]^{1/2} \coth \left[(\omega_3 / \omega_1)^{\beta/2} \left(1 + (i\omega_1 \omega_3)^\beta \right)^{1/2} \right]$$

donde ω_1 y ω_3 son las frecuencias características a través de la fase sólida y en la interfase electrodo-electrolito, respectivamente.¹⁴ En este caso, $\omega_1 > \omega_3$, tomando en cuenta que el transporte electrónico a través del material es más rápido que el transporte iónico en la interfase electrodo-electrolito. El parámetro β se refiere al nivel de dispersión de una capacidad ideal (C_3), debido a la irregularidad de la superficie electródica y su valor se encuentra dentro de un intervalo de $0 < \beta < 1$.^{14,18} Los resultados para este electrodo se dividieron en tres regiones de E_{CD} (V, vs. Ag|AgCl): una región de polarización superficial o región 1(-

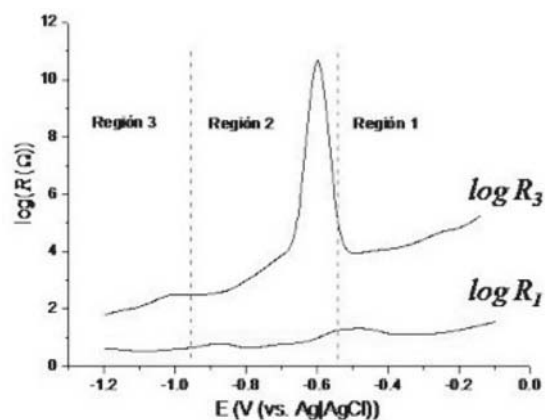


Fig. 5. Gráfica de $\log(R_3)$ y $\log(R_1)$ en un electrodo TiO_2/FTO con $\text{CO}_2(\text{sat})$ a diferentes valores de E_{CD} .

$0.10 < E_{CD} < -0.55$), una región mixta o región 2 ($-0.60 < E_{CD} < -0.95$) y una región de difusión o región 3 ($-1.00 < E_{CD} < -1.20$); en la figura 5 se muestra un resumen del comportamiento del transporte electrónico (R_1) y el transporte iónico (R_3) de las tres regiones.

La región 1 muestra un comportamiento predominantemente capacitivo, donde la parte real de la impedancia es mucho menor que la imaginaria ($0 < Z_{real} < 7000 \Omega$, $0 < Z_{imag} < 500 \Omega$, gráfico no mostrado) y pone de manifiesto la polarización de la superficie del electrodo. En la región 2 existe tanto la polarización superficial como el inicio de un proceso faradaico (difusional). En cierto momento, los valores de R_3 bajan drásticamente ($E_{CD} = 0.6\text{V}$). Las curvas toman la forma de un semicírculo más completo ($0 < Z_{real} < 125 \Omega$, $0 < Z_{imag} < 400 \Omega$, no mostrado), indicando un proceso faradaico o de reacción electroquímica. Estos resultados concuerdan con el aumento de densidad de corriente observado en los VC a esos valores de potencial (figura 3). En la región 2 se muestra la transición de un almacenamiento de carga a potenciales de -0.55 a -0.60V , donde el incremento de la resistencia al transporte iónico sigue el comportamiento de llenado de estados superficiales (SS),²¹ para, a partir de -0.6V , iniciar el proceso faradaico. La región 3 se considera difusiva. A valores más negativos de E_{CD} el valor de R_3 es más bajo que en los anteriores, confirmando un proceso totalmente

difusional. En esta región las curvas toman la forma de un semicírculo más completo ($0 < Z_{\text{real}} < 140 \Omega$, $0 < Z_{\text{imag}} < 150 \Omega$, no mostrado), indicando un proceso faradaico.

En los estudios con el electrodo Ag-TiO₂/FTO se identificó una única región de E_{CD} desde -0.3 hasta -1.2V vs. Ag|AgCl. Este sistema se ajusta a un circuito equivalente del tipo $R(X(R(QR)))$ (figura 6(a)), y el resumen del comportamiento de las resistencias en función de E_{CD} se muestra en la figura 6(b). Los elementos de circuito en este modelo son básicamente los mismos del circuito $R-X$ (figura 4), con excepción del elemento R_2 , que representa una resistencia en la interfase TiO₂-Ag, una capacidad dispersa correspondiente a las partículas de plata (Q_4) y una R_4 en paralelo y representa la resistencia al transporte iónico Ag-electrolito.

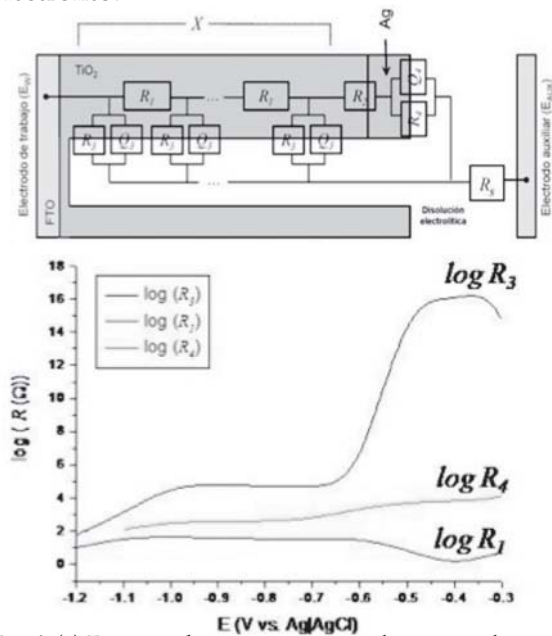


Fig. 6. (a) Esquema de un circuito equivalente para electrodo poroso $R(X(R(QR)))$ con base en un MLT. (b) Gráfica de $\log(R_3)$ y $\log(R_1)$ en un electrodo Ag-TiO₂/FTO con CO₂(sat) a diferentes valores de E_{CD} .

Los valores de impedancia con este electrodo muestran impedancias de 400 y 800 Ω (E_{CD} -0.3 a -0.5V, respectivamente, gráfico no mostrado); sin embargo, a partir de -0.6V y hasta -1.2V, las impedancias disminuyen en función de E_{CD} , que-

dando en un intervalo de 100 y 200W. Con este electrodo, R_4 es mucho menor que R_3 e indica que la interfase Ag-electrolito es un sitio continuo de reacción electroquímica (figura 6(b)). También se puede observar potenciales menos negativos que en la figura 5, un llenado de estados superficiales del TiO₂, mientras que a través de la interfase Ag-electrolito el transporte iónico está favorecido a lo largo de todo el intervalo de E_{CD} .

Conclusiones

Se realizó un estudio sistemático de EIS en dos sistemas electroquímicos con cátodos de TiO₂/FTO y AgTiO₂/FTO para desacoplar los procesos de transporte de carga que se llevan a cabo en cada caso. Los resultados obtenidos por EIS se ajustaron a un circuito equivalente basado en MLT para electrodos porosos.

Para el TiO₂/FTO se detectó que el transporte iónico en la interfase TiO₂-electrolito en una disolución saturada de CO₂ está estrechamente relacionado con E_{CD} , reflejado en el comportamiento electroquímico del sistema, el cual varía desde un aislante (región 1) hasta un conductor (región 3). Dicho comportamiento observado es congruente con el MLT descrito por Bisquert y por los trabajos por su grupo de investigación.^{14,18,19} El transporte electrónico R_1 no se ve drásticamente afectado en todo el intervalo de E_{CD} (figura 2(b)) debido al espesor tan delgado de las películas de TiO₂.¹⁴ En el caso del electrodo Ag-TiO₂/FTO se detectaron vías de transporte adicional debido a la interfase TiO₂-Ag (R_2) análoga a R_1 , así como una interfase Ag-electrolito (R_4) análoga a R_3 . Sin embargo, R_3 sí presentó una correlación importante en función de E_{CD} al igual que en el caso anterior. Por otro lado, los valores de la resistencia en la interfase TiO₂-Ag (R_2) fueron muy bajos en comparación a las interfaces Ag-electrolito y TiO₂-electrolito, implicando una buena adhesión de las partículas de plata sobre la superficie al observar una caída óhmica casi insignificante en el estudio.

La inclusión de un elemento de circuito para dicha interfase representa una de las contribuciones más importantes de este estudio, ya que se obtuvieron resultados infructuosos al ignorar la presencia de esta interfase a pesar de los valores poco comparables de R_2 frente a R_3 y R_4 . Con respecto a la disolución saturada de $\text{CO}_2(\text{g})$, se observa el llenado de SS, mientras que R_4 mostró valores considerablemente menores que R_3 , lo que sugiere una preferencia del transporte iónico vía las partículas de plata, razón por la que ésta puede considerarse un sitio de reacción electroquímica durante todo el intervalo de potencial estudiado. Este comportamiento se confirmó por las bajas impedancias observadas en las curvas de Nyquist y los valores de fase en las curvas de Bode. La consideración de la interfase TiO_2 -Ag representa la contribución fundamental en este estudio. Se determinó que la modificación al MLT antes descrito^{14,18} es crucial para modelar adecuadamente el comportamiento de un electrodo poroso modificado con partículas metálicas.

Resumen

Se determinaron las interacciones electroquímicas fundamentales del CO_2 con superficies porosas de TiO_2 y Ag-TiO_2 mediante EIS. Se ajustaron los datos experimentales a un circuito equivalente basado en un MLT para electrodos porosos. Se indica un transporte de carga iónica favorecido en la interfase TiO_2 -electrolito (R_3), presentando una disminución en cada valor de un potencial directo aplicado (E_{CD}). La resistencia en la interfase Ag -electrolito (R_4) presentó valores menores que aquellos correspondientes a la interfase TiO_2 -electrolito (R_3) en casi todo el intervalo de potencial aplicado y se muestra un comportamiento difusivo en casi todo el intervalo de potencial. En los electrodos de Ag-TiO_2 , el transporte iónico se llevó a cabo preferentemente en la interfase Ag -electrolito.

Palabras clave: Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), Doble pulso de potencial, TiO_2 ,

Modelos de líneas de transmisión (MLT), Circuito equivalente.

Abstract

Fundamental electrochemical interactions of CO_2 with porous structures of TiO_2 and Ag-TiO_2 were determined by EIS. Experimental results were adjusted to a transmission line model based equivalent circuit for porous electrodes. With the TiO_2 electrode, an ionic transport is favored at the TiO_2 -electrolyte interface (R_3), with decreasing values as applied potential (E_{CD}) became more negative. With the Ag-TiO_2 electrode, the resistance at the Ag -electrolyte interface (R_4) had a diffusive behavior and presented lower values than R_3 , along all the potential range. With these electrodes, ionic transport was mainly performed at the Ag -electrolyte interface.

Keywords: Double-pulse potential, Electrochemical impedance spectroscopy, TiO_2 , Line-transmission model, Equivalent circuit.

Agradecimiento

Los autores expresan su agradecimiento a organismos como el National Science Foundation (USA), al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y a la Secretaría de Educación Pública (proyectos NSF-Conacyt #35998U y SEP-Conacyt #60170). Los autores agradecen en especial al Conacyt por las becas otorgadas (#74528 doctoral y #290523 posdoctoral de LFC). Asimismo, reconocen el apoyo de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por medio del Programa de Apoyo a la Investigación Científica y Tecnológica.

Referencias

1. Ogura, K., Yoshida, I. Electrocatalytic reduction of CO_2 to methanol. Part 9: mediation with metal porphyrins. *J. of Molecular Catalysis* 47, 51-57 (1988).

2. Buttitta, L. Electrocatalytic activity of different metals on carbon dioxide electroreduction processes at high pressure. Tesis de doctorado. Politecnico di Milano, (2000).
3. T., Weimer, K. Schaber, M. Spetch, A. Bandi, Energy Conversion and Management 37 (1996) 1351.
4. I-H. Tseng, W-C. Chang, J.C.S. Wu, Applied Catalysis B: Environmental 37 (2002) 37.
5. M.A. Scibioh, P.V. Ragini, S. Rani, V.R. Vijayaraghavan, B. Viswanathan, Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.) 113(4) (2001) 343.
6. Monnier, A., Augustynski, J., Stalder, C. On the Electrolytic Reduction of Carbon Dioxide at TiO₂ and TiO₂- Ru Cathodes. J. Electroanal. Chem. 112, 383-385 (1980).
7. Augustynski, J. Comments on the Paper "On the Electrolytic Reduction of Carbon Dioxide at TiO₂ and Other Titanates" by A.H.A. Tinnemans, T.P.M. Koster, D.H.M.W. Thewissen, C.W. de Kreuk and A. Mackor. J. Electroanal. Chem. 145, 457-460 (1983)
8. Tada, H., Tanaka, M. Dependence of TiO₂ Photocatalytic Activity upon Its Film Thickness. Langmuir 13, 360-364 (1997).
9. Brinker, C.J., Scherer, G.W. Sol-Gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, Inc., New York; 908 p. (1990).
10. Cueto, L.F., Torres-Martínez, L.M., Sánchez, E. Hirata, G.A. Optical and Morphological Properties of Zirconia and Titania Sol-Gel Films Supported on Glass Substrates. Materials Characterization 55 263-271 (2005).
11. Dávila-Martínez, R.E., Cueto, L.F., Sánchez, E.M. Electrochemical deposition of silver nanoparticles on TiO₂/FTO thin films. Surface Science 600, (2006).
12. Scheludko, A., Todorova, M., Bull. Acad. Bulg. Sci. Phys., 3 61 (1952).
13. Tinnemans, A.H.A., Koster, T.P.M., Thewissen, D.H.M.W., de Kreuk, C.W., Mackor, A. On the Electrolytic Reduction of Carbon Dioxide at TiO₂ and other Titanates. J. Electroanal. Chem. 145, 449-456 (1983).
14. Fabregat-Santiago, F., García Belmonte, G., Bisquert, J., Zaban, A., Salvador, P. Decoupling of Transport, Charge Storage, and Interfacial Charge Transfer in the Nanocrystalline TiO₂/Electrolyte System by Impedance Methods. J. Phys. Chem. B. 106, 334-339 (2002).
15. De Levie. On Porous Electrodes in Electrolyte Solutions. E. Acta 8, 751-780 (1963).
16. De Levie. On Porous Electrodes in Electrolyte Solutions - IV. E. Acta 9, 1231-1245 (1964).
17. De Levie. The Influence of Surface Roughness¹⁰, 113-130 (1965).
18. Bisquert, J. G. García-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, N.S. Ferriols, P. Bogdanoff, E.C. Pereira. Doubling Exponent Models for the Analysis of Porous Film Electrodes by Impedance. Relaxation of TiO₂ Nanoporous in Aqueous Solution. J. Phys. Chem. B. 104, 2287-2298 (2000).
19. Pitarch, À., García-Belmonte, G., Mora-Seró, I., Bisquert, J. Electrochemical Impedance Spectra for the Complete Equivalent Circuit of Diffusion and Reaction under Steady-State Recombination Current. Phys. Chem. Chem. Phys. 6, 2983-2988 (2004).
20. Boukamp, B.A.. Equivalent Circuit (EQUIVCRT.PAS) Users Manual, pp. 9-11, (1989).
21. Mora-Seró, I., Bisquert, J. Fermi Level of Surface States in TiO₂ Nanoparticles. Nanoletters 3(7), 945-949 (2003).

Recibido: 1 de septiembre de 2008

Aceptado: 12 de septiembre de 2008