



## DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS ULTRADELGADAS DE METALES SOBRE UN METAL EXTRAÑO MEDIANTE CUPLAS RÉDOX

Gastón Corthey\*

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA)

Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata

CCT La Plata, CONICET, Sucursal 4 Casilla de Correo 16, 1900 La Plata, Argentina

\*gcorthey@inifta.unlp.edu.ar

### RESUMEN

*Las películas superficiales ultradelgadas son de gran interés en diversas áreas del conocimiento y diferentes aplicaciones; entre las últimas, en catálisis heterogénea. En este trabajo se describen los fundamentos y la aplicación de un método simple para la deposición de metales sobre un sustrato extraño mediante la utilización de cuplas rédox en solución. El método permite la deposición de cantidades extremadamente pequeñas de metales bajo condiciones de equilibrio. Se estudió la aplicación de este método a la síntesis de superficies bimetálicas de muestras planas y de nanopartículas.*

### ABSTRACT

*Ultrathin metallic layers are of great interest in different areas of research such as catalysis. Here we describe a novel and simple method for the deposition of metals on a foreign metal substrate using redox couples in solution. This method allows the deposition of well-controlled amount of metal under equilibrium conditions. This approach is used in the synthesis of two dimensional surfaces and nanoparticles.*

## INTRODUCCIÓN

Las películas superficiales ultradelgadas, de una capa atómica o de algunas pocas capas atómicas de espesor (bidimensionales) son de gran interés en diversos campos y en particular en nanociencia y nanotecnología. Estos términos son empleados para describir la creación y explotación de materiales con características estructurales que están entre las de los átomos y las de los materiales masivos, con al menos una dimensión en el rango nanométrico ( $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ ) [1]. Adicionalmente, la formación de superficies bimetálicas en nanopartículas (tridimensionales) ha atraído considerable atención debido a que el pequeño tamaño y la gran relación superficie a volumen de estos sistemas incrementan la actividad química y electroquímica minimizando el costo de los materiales [2]. Por ello, resulta de gran interés sintetizar y aprovechar las propiedades de materiales cuyas estructuras tienen tamaños del orden del nanómetro. En otras palabras, desarrollar materiales en el campo de la nanotecnología.

Existen diversas rutas para abordar problemas de síntesis de películas ultradelgadas de metales sobre superficies planas o nanopartículas (NPs), utilizando métodos de química en vía húmeda y particularmente electroquímicos [3,4]. Los objetivos específicos de este trabajo implican la síntesis de materiales bimetálicos nanoestructurados, mediante la utilización de cuplas rédox, junto con una adecuada caracterización de los mismos. Se desarrolló un método electroquímico para crear películas ultradelgadas de metales sobre superficies planas y sobre NPs. También se utilizó el concepto de autoensamblado (*self-assembly*) para adsorber moléculas orgánicas en superficies metálicas de distinta naturaleza.

Los resultados mostrados en este trabajo han sido publicados anteriormente [5] y se encuentra en trámite el patentamiento de un método de preparación de superficies bimetálicas basado en los fundamentos mostrados aquí [6].

## PREPARACIÓN DE SUPERFICIES BIMETÁLICAS MEDIANTE CUPLAS RÉDOX

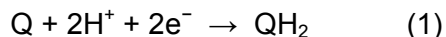
El método de síntesis de superficies bimetálicas que se discute en el presente trabajo consiste en la deposición, en condiciones de equilibrio, de cantidades controladas de un metal sobre un metal extraño. Está basado en la combinación de dos fenómenos electroquímicos muy bien establecidos: (i) el fenómeno de la deposición a subpotenciales (UPD, *underpotential deposition*) y (ii) la habilidad de una cupla rédox para controlar el potencial de una interfase.

A potenciales más positivos que el potencial reversible de Nernst, puede ocurrir la formación de adátomos metálicos sobre un sustrato extraño. En tales circunstancias, se dice que la deposición ocurre en condiciones de subpotencial. Este fenómeno ha sido observado en muchos sistemas y se han publicado numerosas reseñas bibliográficas sobre éste, tanto desde el punto de vista experimental como teórico [7].

Por otro lado, si se sumerge un electrodo inerte en una solución que contiene una cupla rédox, el potencial de este electrodo estará fijado por el potencial de la cupla rédox en cuestión. De esta manera es posible ajustar el potencial de la superficie metálica mediante la elección de una cupla rédox apropiada y de las concentraciones de las especies que la forman. Si se prepara el sistema de manera tal que el potencial de la cupla se encuentra en la región de potenciales en la que ocurre un fenómeno UPD, entonces, es posible controlar la cantidad de material depositado en forma precisa. Esto ocurre debido a que en la región de subpotenciales el recubrimiento del metal depositado está controlado por el potencial. Más aún, existe un preciso control determinado termodinámicamente.

En este trabajo se depositó Ag sobre Au, utilizando quinhidrona (Q/QH<sub>2</sub>) (un complejo equimolar de *p*-benzoquinona (Q) y *p*-hidroquinona (QH<sub>2</sub>)), en medio ácido, para controlar el potencial. La Ecuación 1 corresponde a la reacción rédox de esta cupla

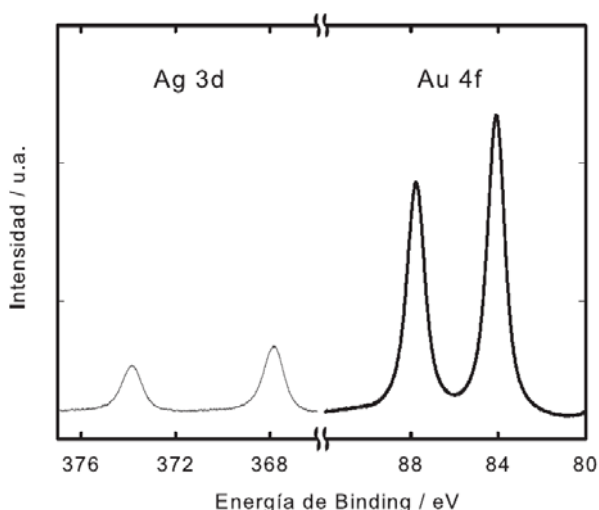
y la Ecuación 2 muestra la dependencia del potencial de la cupla con el pH de la solución.



$$E^0_{r(Q/QH_2)} = 0,6992 \text{ V vs. ENH}$$

$$E_{r(Q/QH_2)} = E^0_{r(Q/QH_2)} - 0,0592\text{pH} \quad (2)$$

Con el fin de preparar superficies de Au modificadas con Ag, utilizando la cupla Q/QH<sub>2</sub>, se utilizaron sustratos de Au con orientación preferencial (111) preparados mediante recocido de sustratos de Au policristalino (depositado desde fase vapor sobre vidrio) con llama de H<sub>2</sub>. Se preparó una solución de quinhidrona de concentración 1×10<sup>-3</sup> M, Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5×10<sup>-4</sup>M y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M. Los sustratos de Au(111) fueron sumergidos en esta solución durante 20 min. Luego, los electrodos se enjuagaron cuidadosamente —primero con solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, para desplazar las especies electroactivas, y luego con agua Milli-Q— y se los utilizó en diferentes ensayos de caracterización. Como ejemplo, en la Figura 1 se muestra un espectro de fotoelectrones de rayos X (XPS) de un electrodo de Au modificado como se explicó anteriormente. Se puede observar la presencia de Ag metálica lo que indica que el método permite la preparación de superficies bimetalicas de Ag–Au. El recubrimiento de Ag calculado con la señal de XPS fue: θ<sub>Ag</sub> = 1,0±0,2.



**Figura 1:** Espectro XPS donde se observan las señales de Ag 3d y Au 4f.

Mediante estos experimentos, utilizando superficies de Au planas, se ha verificado la habilidad de la cupla rédox Q/QH<sub>2</sub> para controlar el potencial de interfase y permitir así la deposición de Ag en la zona de subpotenciales.

### PREPARACIÓN DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS

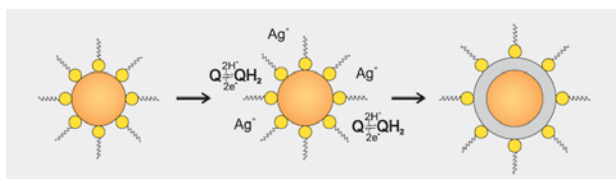
En la sección anterior se demostró la habilidad de la cupla rédox quinhidrona para fijar el potencial de un electrodo de Au(111) y promover la deposición de Ag a subpotenciales, obteniéndose un recubrimiento de una monocapa de adátomos de Ag sobre la superficie del Au. Esta estrategia descrita para superficies planas fue luego extendida a la preparación de NPs bimetalicas de Ag–Au (Ag–AuNPs).

El estudio de NPs bimetalicas es muy importante debido a que presentan diversas propiedades muy interesantes. Son utilizadas como catalizadores debido a su alta relación superficie–volumen y sus distintivos comportamientos catalíticos inducidos por la presencia de un segundo metal. La adición de un segundo metal puede cambiar drásticamente las propiedades catalíticas de las superficies, aún cuando este segundo metal sea inactivo para la reacción [2]. Por ejemplo, las NPs de Pd–Au son los catalizadores más efectivos para la remediación de contaminantes de agua subterránea como tricloroeteno [8]. En particular, las NPs de Ag–Au han sido utilizadas para transformar monóxido de carbono en dióxido de carbono a temperatura ambiente [9, 10].

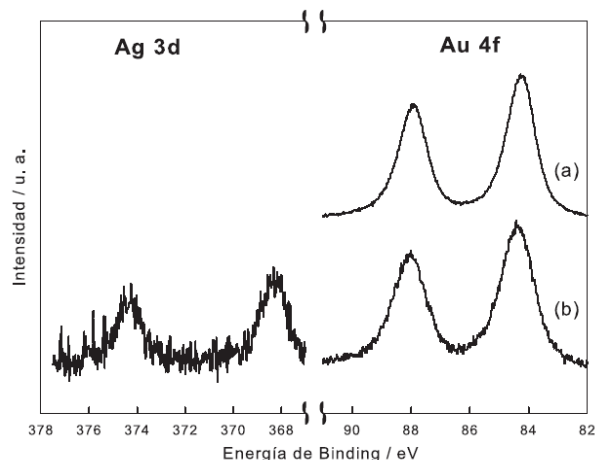
Se utilizaron NPs de Au cubiertas con butanotiol (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SH), sintetizadas por el método de Brust [11], de diámetro 1,9±0,2 nm. Para modificar las NPs se preparó una solución de Q/QH<sub>2</sub> de concentración 1×10<sup>-3</sup> M, Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5×10<sup>-4</sup>M y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M, igual a la utilizada para la modificación de las superficies planas. Se dispersaron las NPs en hexano (medio en el que forman suspensiones muy estables) y luego se mezclaron con la solución de Q/QH<sub>2</sub> mediante ultrasonido.

Puesto que las NPs son hidrofóbicas, hecho que se justifica considerando que el butanotiol expone los grupos terminales metilo al medio dispersante, se continuó con tratamientos sucesivos con ultrasonido, hasta evaporar por completo el hexano. De esta forma se logró que las NPs estuvieran en contacto directo con la solución acuosa conteniendo los cationes  $\text{Ag}^+$ , los componentes de la cupla y el ácido sulfúrico. Luego de aproximadamente 30 min, las NPs fueron extraídas de la solución acuosa mediante el agregado de hexano puro. Esta dispersión de NPs de Au modificadas con Ag, fue fraccionada en varias porciones, las que se utilizaron en los diferentes ensayos de caracterización. En la Figura 2 se muestra un esquema de la preparación de las NPs bimetálicas.

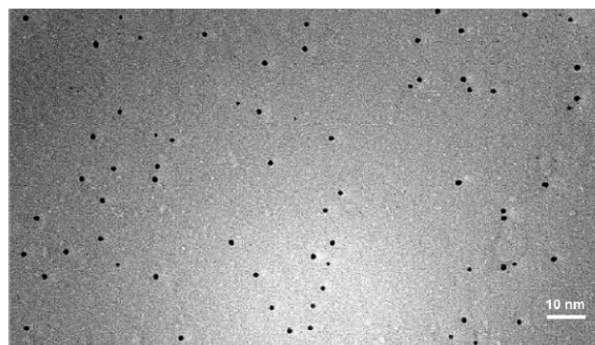
Para verificar la presencia de Ag metálica en las NPs, se utilizó XPS. En la Figura 3 se muestra el espectro XPS de las NPs bimetálicas. Se puede observar que fue posible la preparación de NPs bimetálicas de Ag–Au utilizando la cupla rédox de quinhidrona. En la Figura 4 se muestra una micrografía de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de las Ag–AuNPs donde se puede ver que las NPs no se han aglomerado luego del proceso de modificación.



**Figura 2:** Esquema del proceso de modificación de AuNPs con una cantidad de Ag correspondiente a una monocapa aproximadamente. Debido a que no se pudo afirmar si se formó una estructura del tipo aleación o *core-shell*, la zona gris indicaría una zona de elevada concentración de Ag, ya que en el caso de una aleación, es probable que la Ag tienda a situarse en la superficie por su mayor interacción con las moléculas de alcanotioles, respecto al Au.



**Figura 3:** Espectro XPS de la zona de Ag y Au. a) NPs de Au sin modificar (AuNPs). b) NPs luego de la modificación con Ag (Ag–AuNPs)



**Figura 4:** Micrografía de TEM de las Ag–AuNPs

## CONCLUSIONES

En este trabajo se demostró que es posible la deposición a subpotenciales de Ag sobre Au utilizando la cupla rédox de quinhidrona para fijar el potencial de un electrodo de Au(111). Además fue posible el control del potencial de la cupla rédox cambiando el pH de la solución, lo que permite obtener diferentes recubrimientos de Ag. Cabe destacar aquí que si bien este método fue utilizado con el sistema Ag–Au, sus fundamentos permiten trasladarlo a otros sistemas, utilizando otros metales y diferentes cuplas rédox.

En el estudio de la aplicación de este método de química en vía húmeda a la modificación de NPs de Au se pudo observar que es posible la obtención de NPs bimetálicas de Ag–Au con una composición de Ag altamente controlada, utilizando quinhidrona para fijar el potencial al que se



deposita la Ag. Este método resulta muy interesante ya que la electrodeposición de Ag sobre NPs de Au utilizando un potenciostato sólo es posible si se soportan las NPs sobre un sustrato conductor. En cambio, el método desarrollado permitiría obtener grandes cantidades de material sin la necesidad de utilizar instrumental y evitando problemas tales como una distribución no homogénea del metal depositado. Por otra parte, no fue posible aún dilucidar si las NPs sintetizadas estaban formadas por aleaciones o si la Ag permaneció en la superficie formando una estructura de *core-shell*. En el presente, se realizan experiencias orientadas a resolver estos interrogantes.

Resulta de gran interés extender la estrategia de síntesis de sistemas bimetalicos desarrollada aquí a sistemas en los que se encuentren los elementos Cu, Pd, Pt y Ru. Estos materiales tendrían amplio interés por sus propiedades magnéticas y catalíticas y porque podrían ser utilizados como

precursores para la preparación de otros sistemas. Para poder desarrollar la preparación de estas superficies es necesario realizar estudios de electroquímica básica, con los diferentes metales y la búsqueda de nuevas cuplas rédox cuyo potencial sea cercano al de deposición de los metales de interés.

### AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer las personas que hicieron posible este trabajo: M. H. Fonticelli (Director de Tesis), R. C. Salvarezza, G. A. Benitez, C. Vericat, F. G. Requejo, L. J. Giovanetti, Y. S. Shon, E. Zelaya.

### REFERENCIAS

- [1] The Chemistry of Nanomaterials, cap. 1: Nanomaterials – An Introduction. C. N. R. Rao, A. Müller, and A. K. Cheetham, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (2004).
- [2] Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces, cap. 11: Preparation, Characterization and Properties of Bimetallic Nanoparticles. T. Teranishi. and N. Toshima. Marcel Dekker, New York (2003).
- [3] Molecular Self-Assembly on Ultrathin Metallic Surfaces: Alkanethiolate Monolayers on Ag(1×1)-Au(111), M. Fonticelli, O. Azzaroni, G. Benitez, M. Martins, P. Carro, and R. Salvarezza, Journal of Physical Chemistry B, 108 (2004) 1898–1905.
- [4] Transition Metal-Coated Nanoparticle Films: Vibrational Characterization with Surface-Enhanced Raman Scattering, S. Park, P. Yang, P. Corredor, and M. Weaver, Journal of the American Chemical Society 124 (2002) 2428–2429.
- [5] Preparation of Ultrathin Thiolate-Covered Bimetallic Systems: From Extended Planar to Nanoparticle Surfaces. M. H. Fonticelli, G. Corthey, G. A. Benitez, L. J. Giovanetti, F. G. Requejo, Y.S. Shon and R. C. Salvarezza. Journal of Physical Chemistry C 111 (2007) 9359–9364.
- [6] Método para la Preparación de Superficies Bimetalicas. M. H. Fonticelli, G. Corthey, R. C. Salvarezza (2008) CONICET – UNLP. Solicitud de Patente en Trámite N° P 080102382.
- [7] Electrochemical Phase Formation and Growth: an Introduction to the Initial Stages of Metal Deposition, E. Budevsky, G. Staikov, and W. J. Lorenz, VCH, Weinheim (1996).
- [8] Designing Pd-on-Au Bimetallic Nanoparticle Catalysts for Trichloroethene Hydrodechlorination, M. Nutt, J. Hughes, and M. Wong, Environmental Science & Technology 39 (2005) 1346-1353.
- [9] Synergistic Effect in an Au-Ag Alloy Nanocatalyst: CO Oxidation, J.-H. Liu, A.-Q. Wang, Y.-S. Chi, H.-P. Lin, and C.-Y. Mou, Journal of Physical Chemistry B 109 (2005) 40-43.
- [10] Evolution of Catalytic Activity of Au-Ag Bimetallic Nanoparticles on Mesoporous Support for CO Oxidation, A.-Q. Wang, C.-M. Chang, and C.-Y. Mou, Journal of Physical Chemistry B 109 (2005) 18860-18867.



- [11] Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid-Liquid system, M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, and R. Whyman, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications (1994) 801–802.