

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE NANOESTRUCTURAS FORMADAS POR Au/MONOCAPAS AUTOENSAMBLADAS/NANOPARTÍCULAS DE Au

A. R. Puente-Santiago, J.M. Sevilla, T. Pineda, M. Blázquez, R. Madueño.
*Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada, Ed. Marie Curie 2ª Planta
Campus de Rabanales, Universidad de Córdoba, 14014 Córdoba
z02pusaa@uco.es*

El control de la organización de partículas de oro (AuNPs) sobre superficies funcionalizadas con monocapas autoensambladas (SAMs) es de gran interés debido a que permite la fabricación de nanoelectrodos que pueden establecer la comunicación electrónica entre AuNPs y un sustrato conductor mediante la formación de nanoestructuras del tipo: Metal |SAM| AuNPs. El estudio de la naturaleza de procesos de transferencia electrónica entre NPs y un sustrato metálico, mediados por una capa de moléculas orgánicas, es de gran importancia en el diseño de interfases funcionales para dispositivos electrónicos y su estudio en sistemas biológicos¹⁻³.

En este trabajo se lleva a cabo el ensamblaje de AuNPs ($\Phi=13$ nm) sobre sustratos monocristalinos de Au(111), (100), (110) y de Au poliorientado previamente recubiertos con monocapas de decanotiol (DT-SAM) y decanoditiol (DDT-SAM) que exponen grupos terminales $-\text{CH}_3$ y $-\text{SH}$ o S-S, respectivamente⁴. La formación de SAMs aislantes de DT y DDT sobre Au se realiza a partir de una fase cristalina micelar, y su posterior tratamiento en medio ácido. La velocidad de transferencia electrónica de sondas redox disminuye drásticamente en presencia de las SAMs, de forma que el mecanismo de transferencia se produce por efecto túnel, debido a la formación de estructuras muy compactas y libres de defectos, según se pone de manifiesto mediante voltamperometría cíclica (VC) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). El objetivo principal es estudiar la influencia de la cristalinidad de la superficie en el tipo de organización de las SAMs, y del grupo terminal expuesto, sobre el ensamblaje de AuNPs⁵. Estas SAMs permiten el ensamblaje de AuNPs y su mediación en la transferencia electrónica, lo que se traduce en la recuperación de la señal electroquímica, según se muestra a partir de la disminución de la resistencia de transferencia de carga (R_{CT}) mediante VC y EIS. El anclaje de AuNPs tiene lugar por enlace covalente con los grupos $-\text{SH}$ o S-S terminales en DDT-SAMs, mientras que la interacción en DT-SAMs, a través del grupo $-\text{CH}_3$, es de carácter hidrofóbico⁵. La velocidad de transferencia electrónica (k_{app}^{Au}) aumenta al crecer el tiempo de exposición a una disolución coloidal de oro, y por tanto con el recubrimiento superficial de AuNPs (Γ_{AuNP}). Los valores de R_{CT} y k_{app}^{Au} obtenidos a partir del ajuste de las representaciones de impedancia de Nyquist a un circuito equivalente del tipo Randles permiten estimar el Γ_{AuNP} vs tiempo, según el modelo propuesto por Fermin y col.²⁻³ para la distribución de una red de nanoelectrodos.

Finalmente, la cinética de adsorción (Γ_{AuNP} vs t) se ajusta en todos los casos a una isoterma de tipo Langmuir. Las nanoestructuras de Au(100), Au(110) y Au-poli|DDT-SAM|AuNPs presentan una constante de adsorción (k_{ads}) muy similar, pero inferior a las de Au(111)|DDT-SAM|AuNPs. Se obtienen resultados similares en el caso de Au-poli|DT-SAM|AuNPs. Las diferencias observadas se discuten en base a las interacciones entre las AuNPs y el tipo de SAM formada.

Agradecimientos. Proyecto CTQ2010-16137, Junta de Andalucía (FQM 111) y Universidad de Córdoba.

Referencias.

- (1) Love, J.C.; Estroff, L.A.; Kriebel, J.K.; Nuzzo, R.G.; Whitesides, G.M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103
- (2) Zhao, J. J.; Bradbury, C. R.; Fermin, D. J. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 6832
- (3) Kissling, G.P.; Miles, D.O.; Fermin, D., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*, 21175
- (4) García-Raya, D.; Madueño, R.; Blázquez, M.; Pineda, T. *Langmuir* **2010**, *26*, 11790
- (5) Lee, S.; Yoon, J. H.; Yoon, S. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 12501