

DISEÑO Y CARACTERIZACIÓN DE SUPERFICIES FUNCIONALES

Federico J. Williams

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,
Universidad de Buenos Aires, Argentina.
Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE), Consejo Nacional de
Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina. E-mail: fwilliams@qi.fcen.uba.ar

Resumen

La funcionalización de superficies tiene un papel central en la generación de nuevas tecnologías. Además es un tema que posee una gran importancia académica. En este trabajo de revisión repasamos las líneas de investigación en la que hemos incursionado en los últimos cuatro años en el fascinante campo de la funcionalización de superficies. En el mismo mostramos como se pueden diseñar las superficies de micro y nanopartículas para la deposición de películas superhidrofóbicas sobre acero. También mostramos como la funcionalización química de la superficie de nanoporos en materiales mesoporosos genera membranas permeoselectivas. Utilizamos autoensamblados capa por capa para generar superficies que fijan el potencial de corrosión del acero en el rango de pasivación impidiendo un crecimiento mayor de la capa del óxido. Finalmente diseñamos un método para la funcionalización de superficies de geometrías complejas con nanopartículas metálicas generando nuevos nanocatalizadores de mejor performance.

Palabras clave: química de superficies, superficies funcionales, membranas permeoselectivas, superficies superhidrofóbicas, nanocatalizadores.

Abstract

Functional surfaces synthesis and characterization. The addition of specific chemical functions to surfaces plays a central role in the generation of new technologies. Furthermore, it is a subject of great academic importance. In this review we described the major research lines carried out over the past four years in this fascinating field. We describe the rational design of micro and nanoparticles used in the creation of steel superhydrophobic surfaces. We also show how to create permselective membranes via the nanopores surface chemical modification in mesoporous materials. We used layer-by-layer self-assembled monolayers to create thin films that fix the corrosion potential in the steel passivity range, therefore impeding any further oxidation of the underlying oxide. Finally we design a new electrochemical method to deposit metallic nanoparticles uniformly in substrates of complex geometries creating new nanocatalysts of improved performance.

Key words: surface chemistry, functional surfaces, permselective membranes, superhydrophobic surfaces, nanocatalysis.

Introducción

La química de superficies tiene un rol central en áreas de gran interés académico e importancia industrial. El estudio de fenómenos superficiales es altamente relevante para la resolución de problemas como la corrosión y lubricación hasta la generación de tecnologías con alto valor agregado como la bio y la nanotecnología o el desarrollo de nuevos y más eficientes cataliza-

dores heterogéneos. También es importante para comprender el comportamiento de dispositivos electrónicos y la reducción de la capa de ozono en la estratosfera. Siendo además crucial en los campos de la electroquímica, los coloides, la óptica y en el uso de membranas y biosensores.

Las superficies de metales y semiconductores son frecuentemente modificadas químicamente para generar nuevas propiedades y

funciones que tienen un impacto muy grande en la generación de recubrimientos inteligentes, biosensores, catalizadores, dispositivos ópticos, nuevos métodos de diagnósticos y terapéuticos. Para lograr este objetivo se han desarrollado muchas estrategias que incluyen el uso de autoensamblados moleculares, los autoensamblados capa por capa de polielectrolitos, los cepillos moleculares, etc. En este trabajo mostramos como se pueden utilizar estas estrategias para diseñar superficies con nuevas propiedades.

Resultados y Discusión

Superficies Superhidrofóbicas.

Las superficies autolimpiantes que aparecen elegantemente en la Naturaleza, como la hoja de la flor del Loto [1], se deben a una combinación entre especies de baja energía superficial y una topografía peculiar basada en una rugosidad de dos tamaños: la escala más grande consiste en una estructura rugosa de 10-20 μm , mientras que la escala más fina se encuentra sobre la escala más grande en el rango de los 100 nm [2]. Esta estructura de tamaño dual es vital para generar la superhidrofobicidad de la hoja de la flor del loto. Existen muchos intentos de replicar estas estructuras para preparar superficies superhidrofóbicas imitando a la hoja de la flor del loto [3-8]. La mayoría de las preparaciones involucra condiciones estrictas, materiales caros y condiciones de procesamiento que incluyen el ataque con plasma, la deposición química de vapor, electrodeposición, calcinación y el uso de moldes. Muchas de las películas poliméricas superhidrofóbicas están compuestas de polímeros no entrecruzados termoplásticos que son vulnerables al ataque del medio ambiente (e.g. solvente, calor). Por lo tanto los usos de películas superhidrofóbicas son más bien limitados.

En esta sección mostramos como se pueden generar películas superhidrofóbicas sobre superficies industrialmente importantes como las superficies de acero utilizando métodos sencillos. A su vez el recubrimiento superhidrofóbico está diseñado para unirse fuertemente a la superficie del metal generando un sistema robusto y estable. Para lograr esto se diseñaron y sintetizaron micro y nanopartículas de SiO_2 que poseen grupos funcionales capaces de generar múltiples uniones covalentes con la superficie de acero (grupos diazonio). Al unir partículas con tamaños en la micro escala seguido de partículas con tamaños en la nanoescala se logra una película con una rugosidad dual y por lo tanto una película superhidrofóbica estable y robusta sobre la superficie de acero.

La Figura 1A muestra la ruta de reacción empleada para sintetizar micro y nanopartículas funcionalizadas con grupos diazonio a partir de partículas de SiO_2 np1. El paso 1 involucra la funcionalización de las nps con grupos amino por reacción con APS. En el paso 2 los grupos amino reaccionan con anhídrido succínico para generar funcionan carboxilato. Las mismas son luego amidadas con una fenildiamina (paso 3) para obtener una anilina. Este compuesto es finalmente convertido a tetrafluoroborato diazonio en el paso 4. Los detalles precisos de la síntesis se encuentran en la literatura [9].

La Figura 1B muestra los espectros de los productos np1 a np5. Todos los espectros muestran picos en 3430 y 952 cm^{-1} correspondientes al estiramiento de Si-OH, y picos en 1106 y 792 cm^{-1} asignados a vibraciones de los grupos Si-O-Si y Si-O respectivamente [10]. Los estiramientos C-H de grupos alquilo se observa en todas las mediciones en 2930 cm^{-1} . La presencia de estiramientos C-H en el caso de SiO_2 no funcionalizado indica una hidrólisis incompleta de TEOS durante la síntesis de np1. El pico en 1620 cm^{-1} se puede deber a agua adsorbida [10] y también se encuentra presente en todos los casos. Los espectros correspondientes a np2 deberían mostrar señales de estiramiento N-H en 3200-3500 cm^{-1} . Las mismas son apenas distinguibles debido al solapamiento con la señal del Si-OH. Además observamos un pico en 1568 cm^{-1} que se puede asignar al catión amonio. Los espectros de las partículas np3 muestran los picos de estiramiento de los grupos carbonilos. El pico en 1715 cm^{-1} confirma la presencia de grupos carboxilato mientras que el pico en 1642 cm^{-1} confirma la formación de la unión amida. Los espectros de las nanopartículas modificadas con anilinas (np4) muestran un pico fuerte en 1642 cm^{-1} y una reducción del pico de 1715 cm^{-1} sugiriendo la amidación de los grupos carboxilato. Este espectro también sugiere la presencia de la anilina debido a bandas en 1520 y 1570 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones C-C de los carbonos aromáticos. Además se observa un pico en 826 cm^{-1} correspondiente a vibraciones C-H en grupos aromáticos para y di sustituidos. El espectro correspondiente a np5 muestra un pico en 2230 cm^{-1} que no está presente en ningún otro espectro y que se debe a la vibración por estiramiento del grupo diazonio N_2^+ . Esto demuestra que la reacción de diazotación ocurrió adecuadamente. Los datos de DRIFTS mostrados en conjunto con datos de XPS y NMR [9] demuestran que las reacciones mostradas en el esquema de la Figura 1A suceden de acuerdo a lo planteado generando en los distintos pasos nanopartículas de SiO_2 funcionalizadas con: (i)

amina, (ii) ácido carboxílicos, (iii) anilinas, (iv) diazonio.

Los tamaños de las partículas de SiO_2 funcionalizadas con grupos diazonio (np5) fueron evaluados por SEM y TEM. Análisis por SEM muestra un tamaño medio de nanopartícula con un diámetro de 134 ± 12 nm. Mediciones TEM

(ver Figura 1C) muestran un diámetro medio de 133 ± 10 nm.

Depositamos las nanopartículas funcionalizadas con grupos diazonio sobre superficies de Fe ya que se sabe que se establece un enlace covalente entre el radical generado luego de la liberación de N_2 y la superficie [11].

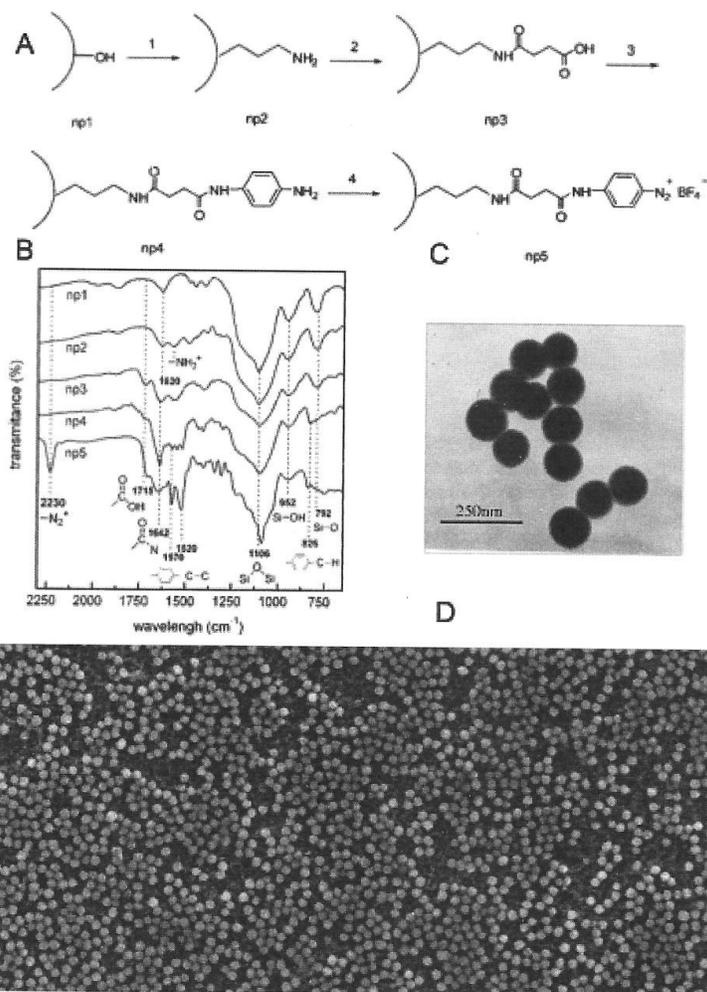


Fig. 1. (a) ruta de reacción empleada para la funcionalización de las micro y nanopartículas de SiO_2 , (b) espectros DRIFT de las nanopartículas en función de los pasos de reacción: np1 SiO_2 , np2 terminada en amino, np3 terminada en ácido carboxílico, np4 terminada en fenil amino y np5 terminada en diazonio, (c) imagen TEM de nanopartículas funcionalizadas con grupos diazonio np5 y (d) imagen SEM de la deposición espontánea de np5 sobre superficies de Fe.

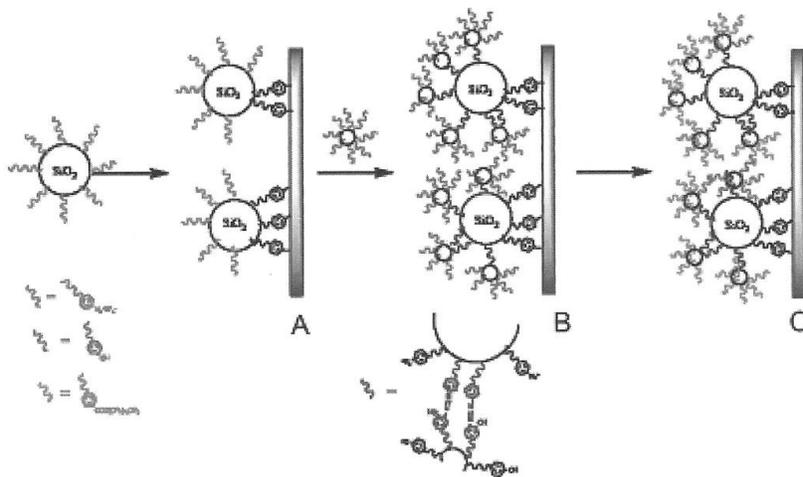


Fig.2. La deposición de micropartículas funcionalizadas con grupos diazonio (A) seguida por la deposición de nanopartículas funcionalizadas con grupos fenol (B) crea una superficie con una rugosidad en la micro y nanoescala. La posterior reacción con una molécula fluorada crea una superficie superhidrofóbica (C).

La Figura 1D muestra una imagen SEM representativa para la deposición de nanopartículas de diazo-SiO₂. El mismo procedimiento se repitió con micropartículas de diazo-SiO₂ de 1.4 μm. En ambos casos se observa una deposición de partículas de SiO₂ uniforme sobre la superficie de Fe. De acuerdo a estudios previos esperamos la formación de múltiples enlaces covalentes entre las partículas de SiO₂ y la superficie de Fe [12]. Las superficies de Fe modificadas con micro y nanopartículas fueron sometidas a enjuagues exhaustivos con acetona, alcohol isopropílico, cloroformo y etanol. También fueron sonicadas en acetona y en solución de NaCl 5% durante una noche. En todos los casos no se observaron cambios en las imágenes SEM y por lo tanto proponemos la formación de múltiples enlaces covalentes entre las micro y nanopartículas de SiO₂ y la superficies de acero.

A partir de estos resultados planteamos la deposición de una película con dos rugosidades (macro rugosidad en la microescala y rugosidad fina en la nanoescala) sobre superficies de acero siguiendo el esquema mostrado en la Figura 2. Para esto utilizamos micropartículas de SiO₂ funcionalizadas con grupos diazonio que depositamos sobre superficies de acero. Luego depositamos nanopartículas de SiO₂ funcionalizadas con grupos fenol (en lugar de diazotar np4 reaccionamos la

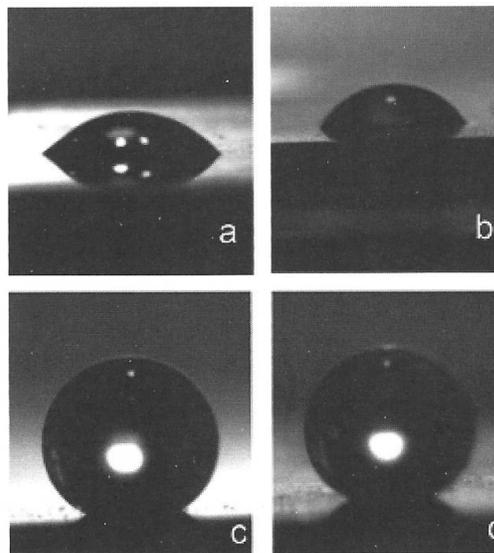


Fig. 3. Ángulo de contacto θ de una gota de agua sobre (a) superficie de Fe $\theta = 22^\circ$, (b) superficie de Fe funcionalizada con micropartículas (esquema A en Figura 2) $\theta = 70^\circ$, (c) superficie de Fe funcionalizada con micro y nanopartículas (esquema C en Figura 2) $\theta = 155^\circ$ y (d) ídem (c) $\theta = 163^\circ$.

anilina para formar un grupo fenol) que reaccionan con las uniones diazonio remanentes de las micropartículas. Esto genera una película con la rugosidad dual requerida. Finalmente se baja la energía superficial depositando una molécula fluorada. El comportamiento de la película superhidrofóbica se muestra en la Figura 3 donde se mide el ángulo de contacto θ de una gota de H_2O con las distintas superficies. La Figura 3a muestra que para la superficie de acero $\theta = 22^\circ$ consistente con la naturaleza hidrofílica de la misma. A su vez cuando la superficie de acero es funcionalizada con micropartículas de diazo-SiO₂ $\theta = 22^\circ$ (Figura 3b). Finalmente el ángulo de contacto correspondiente al recubrimiento obtenido luego de unir fuertemente micro y nanopartículas a la superficie de acero es de 163° (Figuras 3c y 3d). Es decir se observa un comportamiento de superhidrofobicidad similar al de la hoja de la flor del loto.

En esta sección mostramos como la funcionalización de las superficies de nanopartículas puede generar recubrimientos superhidrofóbicos estables y robustos sobre materiales industrialmente relevantes como el acero.

Superficies Permselectivas

La generación de superficies que discriminan el transporte de cationes y aniones, i.e. permselectividad, es un mecanismo intrínseco de la naturaleza y se puede observar por ejemplo en la piel [13] o en la cornea [14] del hombre. Cuando tratamos con materiales sintéticos, se han utilizado diferentes estrategias para lograr este objetivo. La funcionalización de las superficies de sustratos nanoporosos como sílice [15] o de películas mesoporosas [16] ha demostrado ser una alternativa viable para la construcción de plataformas tipo membranas con propiedades fisicoquímicas destacables. Las películas mesoporosas ordenadas son particularmente atractivas debido a que el procedimiento sol-gel genera capas robustas de espesor controlado con alta porosidad y con tamaño de poro regulable sobre casi cualquier sustrato [17].

Hasta ahora, la manipulación de las propiedades permselectivas de películas mesoporosas dependía exclusivamente del uso de ensamblados moleculares e involucraba un número limitado de funciones químicas. La polaridad y magnitud de las cargas superficiales en el interior del nanoporo tiene un impacto muy grande en las propiedades de transporte [18]. De acuerdo a esto, el desarrollo de nuevas estrategias para manipular las funciones químicas dentro de los poros de las películas mesoporosas es de especial importancia. En esta sección describimos el uso de cepillos de polielectrolitos para

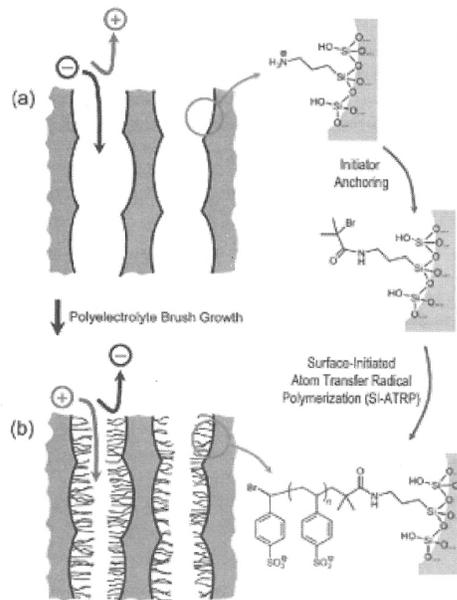


Fig. 4. Descripción esquemática del interior de los poros de la película mesoporosa de SiO₂ funcionalizada con grupos amino (a) antes y (b) después de la formación de cepillos de poliestirensulfonato mediante la polimerización radicalaria de transferencia atómica inicializada por la superficie.

la manipulación de las propiedades permselectivas de películas mesoporosas. Esto se muestra en la Figura 4 que describe esquemáticamente el interior de los poros de la película mesoporosa de SiO₂ funcionalizada con grupos amino (a) antes y (b) después de la formación de cepillos de poliestirensulfonato mediante la polimerización radicalaria de transferencia atómica inicializada por la superficie.

La funcionalización de los poros de las películas mesoporosas fue corroborada con XPS. La Figura 5 muestra espectros XPS de las películas de SiO₂ mesoporoso funcionalizadas con grupos amino (amino-SiO₂) y con poliestirensulfonato (PSS-SiO₂). La Figura 5a muestra los espectros de N 1s. La señal correspondiente a amino-SiO₂ tiene dos contribuciones correspondientes a grupos -NH₃⁺ en 401.7 eV y a grupos -NH₂ en 400.1 eV. Por otro lado la señal correspondiente a PSS-SiO₂ confirma que los grupos amino superficiales reaccionaron para generar enlaces amida en el proceso de funcionalización de los poros con cepillos de PSS. A su vez la presencia de los grupos sulfonato en los poros de PSS-SiO₂ se muestra en el espectro XPS de S 2p (168.2 eV) en la Figura 5b.

El transporte de especies iónicas a través de las películas mesoporosas fue estudiado electroquímicamente utilizando especies cargadas electroactivas que difunden a través de la película mesoporosa depositada sobre sustratos conducto-

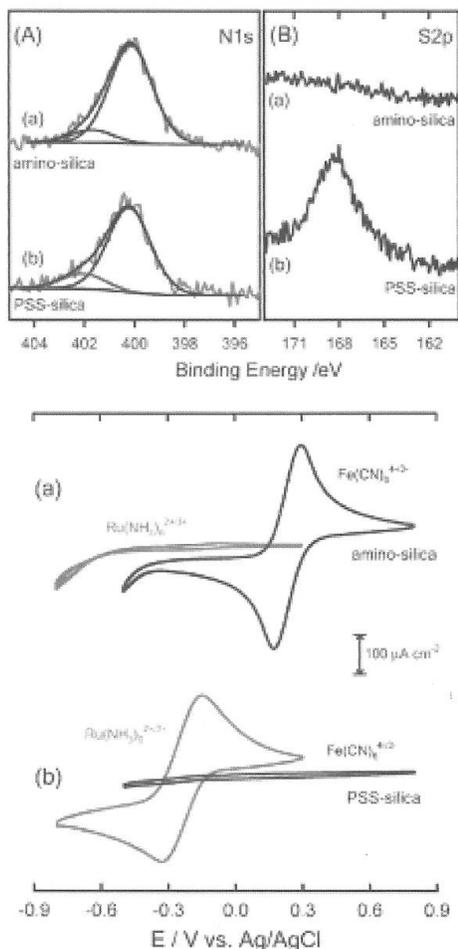


Fig. 5. (Arriba) Espectros XPS de (A) N 1s y (B) S 2p correspondientes a (a) película mesoporosa de sílica funcionalizada con grupos amino, (b) película mesoporosa de sílica modificada con cepillos de PPS. La curva azul indica la señal correspondiente a los enlaces amida (BE = 402.1 eV). (Abajo) Voltamogramas correspondientes a (a) película mesoporosa de sílica funcionalizada con grupos amino, (b) película mesoporosa de sílica modificada con cepillos de PPS en presencia de 1 mM de $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ (curvas rojas) y $[Fe(CN)_6]^{3-}$ (curvas azules).

res. La figura 5c muestra los voltamogramas de amino-SiO₂ y PSS-SiO₂ obtenidos en presencia de 1mM $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ y 1 mM $[Fe(CN)_6]^{3-}$. En el caso de amino-SiO₂ (poros cargados positivamente con grupos amonio) se observa la respuesta electroquímica de los iones $[Fe(CN)_6]^{3-}$ mientras que la respuesta de los iones $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ no se detecta. Esto implica que la película mesoporosa de amino-SiO₂ está actuando como una membrana permselectiva eficiente impidiendo el transporte de especies catiónicas debido a la carga positiva de las paredes de los nanoporos con grupos $-NH_3^+$. Por otro lado, en el caso de PSS-SiO₂ (poros cargados negativamente con grupos sulfonato) se invierte el comportamiento observándose una clara respuesta electroquímica debido al transporte de los iones $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ y no se detecta la respuesta a los iones $[Fe(CN)_6]^{3-}$. La carga negativa de los nanoporos funcionalizados con grupos sulfonato en la película mesoporosa permite el transporte catiónico e impide el transporte aniónico.

En esta sección mostramos como la funcionalización de las superficies de nanoporos pueden controlar las propiedades permselectivas de materiales mesoporosos.

Superficies modificadas con autoensamblados capa por capa

Películas ultra delgadas de polielectrolitos pueden ser depositadas sobre diferentes superficies utilizando la técnica de autoensamblado capa por capa (LbL SA). Los pasos de adsorción se autorregulan y por lo tanto se logra un dominio preciso de la estructuras de las multicapas en la nanoescala con un muy buen control de la composición y el espesor. Además se pueden autoensamblar películas de polielectrolitos que contienen sitios redox activos.

A pesar del gran potencial tecnológico de las películas autoensambladas capa por capa, existen pocos ejemplos de su uso sobre superficies cubiertas con óxidos. Bruening y otros autoensamblaron multicapas de polialililammonio (PDDA) y poliestireno sulfonato (PSS) depositadas sobre acero inoxidable suprimen la corrosión en soluciones con cloruros [20]. Wang y otros autoensamblaron clusters de molibdeno sobre electrodos de óxido de estaño e indio y estudiaron sus propiedades electroquímicas [21].

En el trabajo descrito en esta sección se demuestra la posibilidad de modificar superficies de acero pasivo con autoensamblados capa por

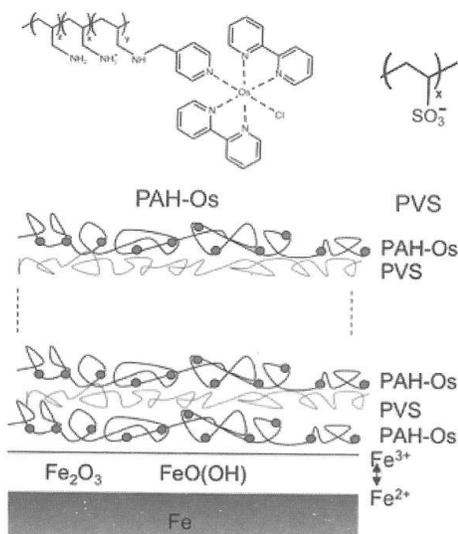


Fig. 6. (Arriba) Estructura molecular del poliación (PAH-Os) y del polianión (PVS). (Abajo) Esquema que muestra el autoensamblado capa por capa de PAH-Os / PVS sobre Fe pasivo.

capa de multicapas de polielectrolitos. Para esto se utilizó un complejo de Os electroquímicamente activo que se encuentra unido al esqueleto del polielectrolito polialilamina (PAH-Os) y se investigó el proceso de transferencia de electrones entre el metal y el polímero de Os adsorbido a través de la capa de óxido pasivo con un espesor mayor a la distancia de tunelaje directo. Esto se indica en la Figura 6 que muestra la estructura molecular del polianión ácido polivinilsulfonato (PVS) y del poliación Os-(bpy)2ClPyCH₂NH-polialilamina (PAH-Os) que se autoensamblaron capa por capa sobre acero pasivo para formar películas de polielectrolitos PAH-Os / PVS.

El espesor de la capa pasiva se calculó mediante mediciones elipsométricas in situ en función del tiempo mientras que la capa pasiva se hacía crecer electroquímicamente. La Figura 7A muestra el espesor de la capa pasiva en función del tiempo. La misma crece rápidamente durante los primeros segundos para alcanzar un valor constante que después de 30 minutos de pasivación electroquímica es de ~ 5.5 nm.

La Figura 7B muestra el espesor de la película de autoensamblada de polielectrolitos sobre acero pasivado en función del número de capas depositadas (números impares (pares) corresponden a capas terminadas con PAH-Os

(PVS)). Los círculos abiertos muestran el valor del espesor calculado a partir de la atenuación de la señal de Fe 2p XPS y los círculos llenos muestran el valor elipsométrico. Solo las primeras capas superficiales pueden ser muestreadas con XPS y por lo tanto solo se puede usar para calcular el espesor de películas relativamente delgadas. Debe hacerse notar el acuerdo excelente entre los datos de espesor calculados por XPS y los elipsométricos. La Figura 7B muestra que la velocidad de crecimiento del espesor crece con el número de capas depositadas: para películas delgadas (hasta 10-13 capas, aprox. 30 nm) la velocidad de crecimiento del espesor es menor que para capas más gruesas (más de 13 capas). El mismo comportamiento se observó durante el autoensamblado de PAH-Os / PVS sobre sustratos de Au [22] y se puede atribuir a la influencia del sustrato en el crecimiento de las películas delgadas de polielectrolitos.

La Figura 7Ca muestra voltamogramas de electrodos de acero pasivo sin funcionalizar (línea punteada), con (PAH/PVS)4/PAH (línea entrecortada) y con (PAH-Os/PVS)4PAH-Os (línea llena). Tanto el electrodo de acero pasivo sin funcionalizar como el electrodo funcionalizado con el autoensamblado sin el complejo de Os dan una línea base sin picos de oxidación/reducción en el rango de potencial muestreados (-0.1 a 0.8 V). Por otro lado, los electrodos de acero pasivo funcionalizados con (PAH-Os/PVS)4/PAH-Os muestran un pico de oxidación en 0.5 V debido a la oxidación de Os+2 a Os+3 y el correspondiente pico de reducción a 0.12 V. La Figura 7Ca muestra que (i) la película de polielectrolitos se autoensambla sobre la superficie pasiva y (ii) la señal electroquímica se origina exclusivamente en el complejo de Os. La Figura 7Cb muestra voltamogramas de películas de (PAH-Os/PVS)4/PAH-Os ensambladas sobre electrodos de Au (línea punteada) y sobre electrodos de acero pasivo (línea llena). Cuando la película de polielectrolito se autoensambla sobre superficies de Au no hay diferencia entre las posiciones de los picos de oxidación y reducción, indicando que en este caso el proceso de oxidoreducción es reversible. De otro modo, cuando la película de polielectrolito se autoensambla sobre acero pasivo hay una separación importante entre los picos de oxidación y reducción que es consistente con una voltametría irreversible debido a un flujo de electrones limitado en la superficie de óxido de hierro. La densidad de carga típica del Os es del orden de 2.3×10^{-4} C cm⁻² en ambos casos lo que indica que el mismo número de iones Os son los que se reducen y oxidan sobre Au y acero. Se debe remarcar que la separación entre los picos de re-

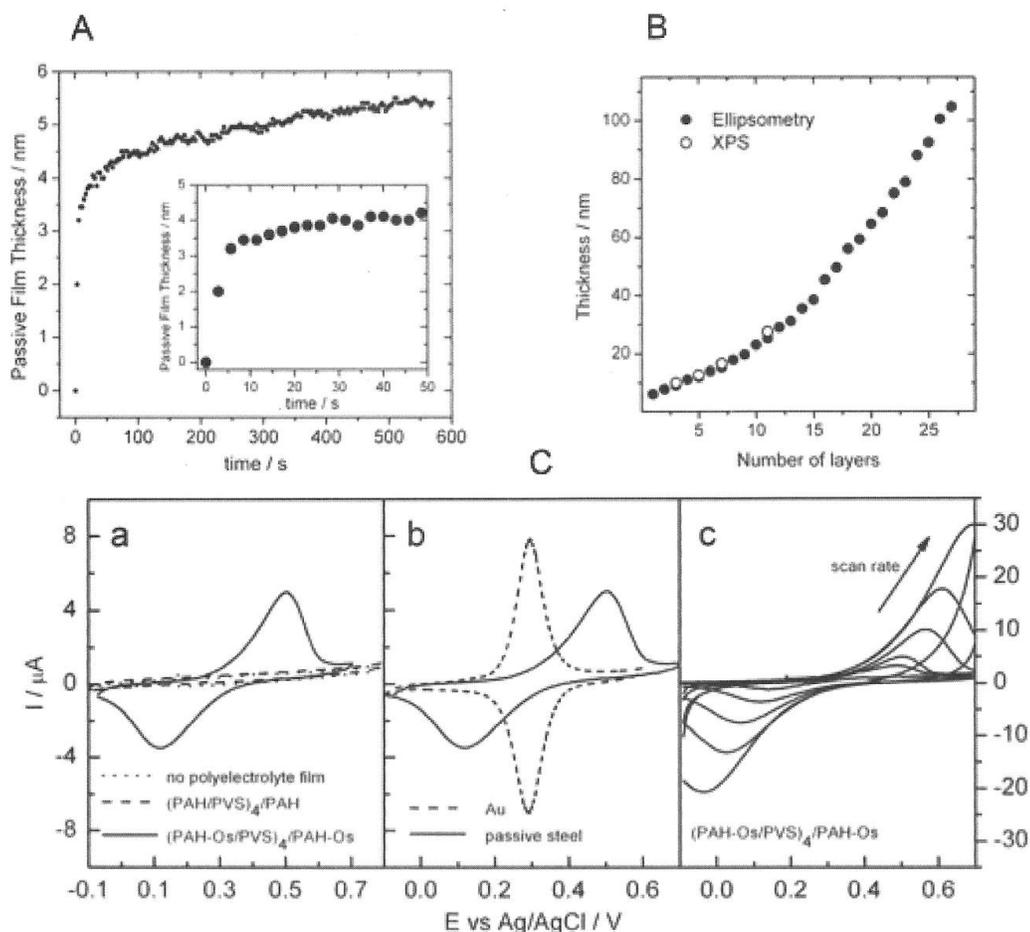


Fig. 7. (A) Espesor de la película pasiva de acero en función del tiempo medida con elipsometría in situ. (B) Espesor de la película autoensamblada sobre acero pasivado en función del número de capas depositadas calculado con XPS y con elipsometría. (C) Voltamogramas de (a) electrodos de acero pasivado sin funcionalizar (línea punteada), funcionalizado con (PAH/PVS)₄/PAH (línea entrecortada) y funcionalizado con (PAH-Os/PVS)₄/PAH-Os (línea llena); (b) autoensamblados de (PAH-Os/PVS)₄/PAH-Os sobre electrodos de Au (línea punteada) y electrodos de acero pasivado (línea llena) y (c) autoensamblados de (PAH-Os/PVS)₄/PAH-Os sobre acero pasivado en función de velocidades de barrido crecientes (de 5 mV/s a 100 mV/s).

ducción y oxidación (0.1 – 0.5 V) en la película de polielectrolito depositada sobre acero pasivo cae en el rango de potenciales de pasivación del acero (0 – 0.8 V) y que la velocidad de transferencia de electrones del metal subyacente a los sitios de Os se inhibe significativamente comparado con el mismo caso sobre superficies de Au. Como se acaba de mencionar los potenciales de oxidoreducción de la cupla presente en la capa de polielectrolito cae en el rango de potenciales de pasivación de la

película pasivada de óxido de hierro. Esto fijaría el potencial en este rango previniendo una mayor oxidación del hierro.

La Figura 7C muestra voltamogramas de películas de (PAH-Os/PVS)₄/PAH-Os autoensambladas sobre acero pasivo en función de la velocidad de barrido. Claramente, la separación entre los picos de oxidación y reducción aumenta al aumentar la velocidad de barrido. Graficando los potenciales correspondientes a los picos anó-

dicos y catódicos E_p versus $\ln r$ (r : velocidad de barrido) obtenemos una constante de velocidad de transferencia de electrones $k = 3.1 \times 10^{-3}$ s⁻¹ mucho menor que la constante medida sobre electrodos de Au 8 s⁻¹ y 1870 s⁻¹ dependiendo del alcanotiol empleado [23]. Esto es consistente con una reacción de oxidoreducción lenta debido a la presencia de una película de óxido de hierro con un espesor mayor al de la distancia de tuneleo de 2 nm.

En esta sección mostramos que la funcionalización de superficies de acero con autoensamblados capa por capa de polielectrolitos que incorporan una cupla redox podría tener implicancias para la protección del acero contra la corrosión, dado que impediría una mayor oxidación del hierro subyacente.

Superficies Funcionalizadas con Nanocatalizadores.

La deposición electroquímica es una ruta atractiva para la modificación de sustratos conductores con nanoestructuras metálicas funcionales [24-29]. La electrodeposición de nanopartículas pequeñas y monodispersas requiere limitar la difusión hacia el electrodo de los iones del metal para controlar la nucleación y crecimiento de los cristales. Se propusieron varias estrategias para lograr este objetivo, como utilizar moldes [27], pulsos de electrodeposición muy cortos [24-26, 29] o disminuir la difusión iónica aumentando la viscosidad de la solución [25]. Los nanocatalizadores de Pd son importantes debido a sus usos tecnológicos en celdas de combustible, electrosíntesis y sensores electroquímicos. Debajo describimos un nuevo método para electrodepositar nanopartículas de Pd desde iones de metales confinados en una película de multicapas de polielectrolitos (PEM) autoensamblados electro-estáticamente sobre electrodos de fibra de carbono. El electrocatalizador generado posee una eficiencia catalítica por mol de catalizador y una selectividad hacia el producto deseado más altas que electrodos modificados por electroreducción directa de iones Pd, como los usados rutinariamente en hidrogenaciones catalíticas [30-32].

Rubner, Chen y sus colaboradores fueron los primeros en describir un método que utiliza a PEMs como nanoreactores para crecer nanocristales a partir de iones de metales coordinados [33-35]. Multicapas autoensambladas electro-estáticamente fueron sumergidas en una solución de los cationes Ag^+ , Pb^{2+} o $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ que se pueden unir a los grupos carboxilos del ácido poliacrílico (PAA). Los cationes intercambiados que se incorporan en la película fueron subsecuentemente convertidos en nanopartículas

a través de una reacción química (i.e. reducción o sulfidación). Bruening et al desarrollaron un método alternativo donde los iones de Pd fueron codepositados durante la formación de las multicapas [36,37]. Utilizando coloide de alumina modificado de esta manera alcanzaron altas selectividades de hidrogenación de alcoholes insaturados [37].

En esta última sección informamos sobre el intercambio de $PdCl_4^{2-}$ en una multicapa compuesta por autoensamblados de polialilamina (PAH) y ácido poliacrílico (PAA) generando nanocatalizadores con alta selectividad. A diferencia del trabajo previo, en nuestro trabajo las nanopartículas fueron producidas sobre superficies de carbono mediante la reducción electroquímica en lugar de la reducción química. Esto presenta la gran ventaja de poder depositar nanopartículas metálicas sobre sustratos de geometrías complejas, además de evitar el uso de agentes reductores fuertemente solubles que elimina el problema de eliminación de residuos o la manipulación de hidrógeno gaseoso [33].

La figura 8A muestra una imagen SEM de fibras de carbono modificadas con (PAH/PAA)PAH PEM con dos ciclos de intercambio/reducción. Denotados (PAH/PAA)PAH + 2Pd siguiendo la nomenclatura de Rubner [34]. Esta figura muestra que no hay partículas de Pd con tamaño micrométrico sobre las fibras de carbono. Una imagen magnificada de las fibras de carbono (Figura 8B) revela la presencia de nanopartículas de Pd de $6 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$ de diámetro homogéneamente distribuidas. Un experimento de control muestra que las nanopartículas de Pd están ausentes en un electrodo de carbono desnudo expuesto a los ciclos de intercambio iónico seguido de reducción. La Figura 8C muestra cristales micrométricos preparados por electroreducción directa de soluciones de $PdCl_4^{2-}$ por comparación. Películas de bajo espesor (Figura 8B) exhiben una distribución homogénea de nanopartículas de Pd, mientras que películas de mayor espesor (PAH4/PAA4)PAH + 4 Pd (Figure 8D) muestran una distribución no homogénea. En este último caso se observan dos regiones: películas continuas sin nanopartículas en la superficie y regiones delaminadas (probablemente debido al estrés mecánico causado por la evolución de hidrógeno) con una distribución de partículas homogénea. Por lo tanto las nanopartículas son preferentemente localizadas en la interfase electrodo/película. La reducción obtenida a partir de la transferencia de electrones desde el electrodo subyacente hacia los iones atrapados en la película está limitada a la distancia de tuneleo ($d < 10 \text{ \AA}$) y por lo tanto los iones coordinados de

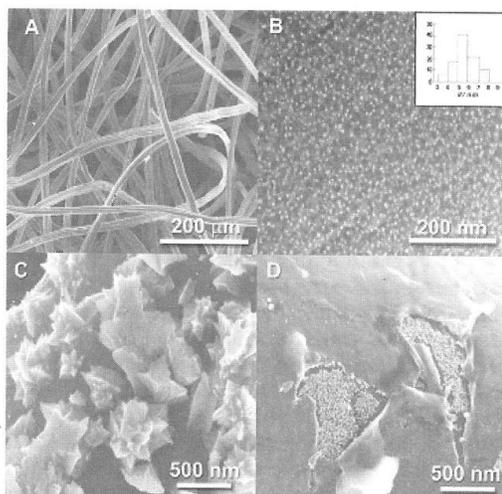


Fig. 8. Microscopía de barrido electrónico de electrodos de carbono modificados con: A. (PAH/PAA)PAH + 2 Pd (baja magnificación) B. (PAH/PAA)PAH + 2 Pd (alta magnificación) C. Electrodos modificados por electroreducción directa de PdCl_4^{2-} a 300 mV por 180 s. D. (PAH4/PAA4)PAH + 4 Pd. En la muestra D, las nanopartículas de Pd se ven solo en las zonas delaminadas. Inclusión en B: Histograma de los diámetros de las nanopartículas de Pd.

Pd(II) deben acercarse al electrodo para poder ser reducidos. Esta es una marcada diferencia en relación al uso de agentes químicos reductores que pueden acceder homogéneamente la película entera [34, 35, 37].

La hidrogenación electrocatalítica es una alternativa interesante para la hidrogenación catalítica que permite la reducción de especies orgánicas insaturadas sin los riesgos de utilizar hidrógeno gaseoso. Las propiedades electrocatalíticas de las nanopartículas ((PAH2/PAA2)PAH + 2 Pd) y de las micropartículas fueron estudiadas con la reacción modelo de hidrogenación de acetofenona [31, 32]. El proceso se llevo adelante en un reactor batch de dos compartimientos monitoreando la banda de absorción $n \rightarrow \pi^*$ a 245 nm de la acetofenona, ausente en los productos de la reacción. La Figura 9 muestra como la concentración de acetofenona decae con los dos electrodos de un modo similar, esto es consistente con el hecho que ambos catalizadores tienen áreas electroquímicamente activas comparables. Como el contenido de Pd de los nanocatalizadores es la décima parte del que contienen el de las

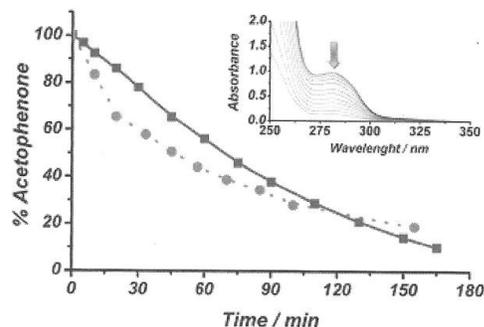


Fig. 9. Concentración de acetofenona determinada por espectroscopía UV en función del tiempo de electroreducción para el proceso batch a -500 mV usando un electrodo modificado con nanopartículas (PAH2/PAA2)PAH + 2 Pd (línea azul) o un microelectrodo generado por reducción directa de una solución acuosa de PdCl_4^{2-} (línea punteada roja). Las áreas electroquímicamente activas son 28 cm^2 y 33 cm^2 respectivamente. Inclusión: Evolución temporal de la banda de acetofenona a 245 nm para el electrodo modificado con nanopartículas.

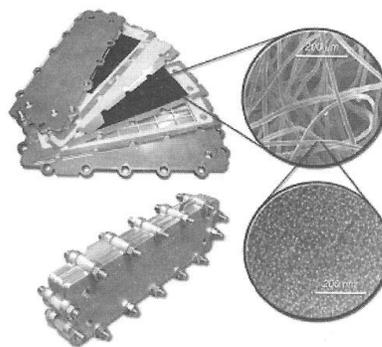


Fig. 10. Prototipo industrial de la celda electroquímica con electrodos modificados con nanopartículas de Pd.

micropartículas, la eficiencia por gramo de metal noble en el catalizador es mucho más alta en el nanocatalizador. En otras palabras, la mejora en eficiencia electrocatalítica es una consecuencia de la mayor relación de área: volumen que poseen las nanopartículas. Además, el análisis de HPLC de los productos de reacción muestra que el electrodo modificado con nanopartículas exhibe

un 100% de selectividad hacia la formación de feniletanol a 90% de conversión. Este resultado es destacable dado que el microcatalizador posee una selectividad del 84 % (16 % de etilbenceno como producto secundario) para una conversión similar. Este resultado está de acuerdo con los reportes de la literatura [31] que muestran que etilbenceno se obtiene en una proporción del 15 al 50%. Se ha sugerido en la literatura que etilbenceno y feniletanol son formados en canales paralelos sobre diferentes sitios activos, y por lo tanto la relación final dependerá de la proporción de cada sitio, que a su vez depende del tamaño de los cristales del catalizador. Debemos remarcar que en ambos catalizadores tanto la actividad catalítica como el área electroquímica superficial permanecen sin modificaciones después de 120 minutos de operación continua.

La Figura 10 muestra un prototipo industrial de la celda electroquímica que se ha desarrollado considerando la electroreducción de especies orgánicas, proceso de interés en la industria farmacéutica. Los electrodos en el prototipo son modificados con nanopartículas de Pd depositadas siguiendo el procedimiento descrito arriba.

En esta sección mostramos un nuevo método para la funcionalización de superficies de sustratos con geometrías complejas con nanopartículas metálicas. Nuestros resultados demuestran que se puede electrodepositar homogéneamente nanopartículas metálicas dentro de multicapas de un polielectrolito en electrodos conductores de geometrías complejas. A su vez, los nanocatalizadores generados poseen una mejor performance electrocatalítica que los electrodos que contienen micropartículas.

Conclusiones

En este trabajo hemos resumido los principales logros de nuestro grupo de investigación en el campo de la funcionalización de superficies. Mostramos como se pueden diseñar materiales con determinadas propiedades a partir del control sistemático de las funciones químicas presentes en sus superficies. De esta manera se han presentado ejemplos sobre la creación de superficies superhidrofóbicas y películas pasivantes sobre acero creando nuevos sistemas que podrían tener un impacto tecnológico en el campo de la protección contra la corrosión. También hemos descrito como generar membranas permselectivas a través del control de las funciones químicas unidas a los nanoporos de materiales mesoporosos. Finalmente presentamos un nuevo método para la deposición uniforme de nanopartículas metálicas sobre sustratos de geometría compleja, creando nuevos nanocatalizadores.

Agradecimientos

Le agradezco a la Academia Nacional de Ciencias Físicas, Exactas y Naturales por el premio estímulo en Química 2009 que dedico a Carlos Guillermo Jorge Williams desaparecido el 17 de diciembre de 1976.

Los trabajos presentados en esta publicación se realizaron en conjunto con los siguientes investigadores: Dr. Galo Soler-Illia, Dr. Omar Azzaroni, Lic. Alejandra Calvo (Membranas Permselectivas), Dra María Joselevich (Superficies Superhidrofóbicas), Dr. Ernesto Calvo, Lic. Edgar Völker (Superficies Nanoestructuradas) y Dr. Mario Tagliacruzchi (Nanocatalizadores). A todos ellos, mi mas profundo agradecimiento.

Referencias

- [1] W. Barthlott & C. Neinhuis, *Planta* **1**, 202 (1997).
- [2] R. Blosssey, *Nat. Mater.* **2**, 301 (2003).
- [3] R. Furstner, W. Barthlott, C. Neinhuis & P. Walzel, *Langmuir* **21**, 956 (2005).
- [4] S. Minko, M. Muller, M. Motornov, M. Nitschke, K. Grundke & M. Stamm, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 3896 (2003).
- [5] Q. Xie, J. Xu, L. Feng, L. Jiang, W. Tang, X. Luo & C. C. Han, *Adv. Mater.* **16**, 302 (2004).
- [6] Q. Xie, G. Fan, N. Zhao, J. Xu, J. Dong, L. Zhang, Y. Zhang & C. C. Han, *Adv. Mater.* **16**, 1830 (2004).
- [7] N. J. Shirtcliffe, G. McHale, M. I. Newton, G. Chabrol, & C. C. Perry, *Adv. Mater.* **16**, 1929 (2004).
- [8] X. T. Zhang, O. Sato, M. Taguchi, Y. Einaga, T. Murakami & A. Fujishima, *Chem. Mater.* **17**, 696 (2005).
- [9] M. Joselevich & F. J. Williams, *Langmuir* **24**, 11711 (2008).
- [10] H. El Rassy & A. C. Pierre, *J. Non-Cryst. Solids* **351**, 1603 (2005).
- [11] C. Combellas, M. Delamar, F. Kanoufi, J. Pinson & F. I. Podvorica, *Chem. Mater.* **17**, 3968 (2005).
- [12] J. Pinson, F. I. Podvorica, *Chem. Soc. Rev.* **34**, 429 (2005).
- [13] V. Aguilera, K. Kontturi, L. Murtomaki & P. Ramirez, *J. Controlled Release* **32**, 249 (1994).
- [14] Y. Rojnasakul & J.R. Robinson, *Int. J. Pharm.* **55**, 237 (1989).
- [15] J.J. Smith & I. Zharov, *Langmuir* **24**, 2650 (2008).
- [16] E.H. Otal, P.C. Angelomé, S.A. Bilmes & G.J.A.A. Soler-Illia, *Adv. Mater.* **18**, 934 (2006).
- [17] G.J.A.A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau & J. Patarin, *Chem. Rev.* **102**, 4093 (2002).
- [18] T.-C. Kuo, L.A. Sloan, J.V. Sweedler & P.W. Bohn, *Langmuir* **17**, 6298 (2001).
- [19] J. Dai, D. M. Sullivan & M. L. Bruening, *Ind. Eng. Chem. Res.* **39**, 3528 (2000).
- [20] T. R. Farhat & J. B. Schlenoff, *Electrochem. Solid-State Lett.* **5**, B13 (2002).
- [21] L. Wang, D. Xiao, E. Wang & L. Xu, *J. Colloid Interface Sci.* **285** (2005).
- [22] M. Tagliacruzchi, F. J. Williams & E. J. Calvo, *J. Phys. Chem. B* **111**, 8105 (2007).
- [23] A. Ricci, C. Rolli, S. Rothacher, L. Baraldo, C.

- Bonazzola, E. J. Calvo, N. Tognalli, A. Fainstein, *J. Solid State Electrochem.* **11**, 1511 (2007).
- [24] J.-C. Bradley, S. Babu, A. Mittal, P. Ndungu, B. Carroll & B. Samuel, *J. Electrochem. Soc.* **148**, C647 (2001).
- [25] X. Chen, N. Li, K. Eckhard, L. Stoica, W. Xia, J. Assmann, M. Muhler & W. Schuhmann, *Electrochem. Commun.* **9**, 1348 (2007).
- [26] M. O. Finot, G. D. Braybrook & M. T. McDermott, *J. Electroanal. Chem.* **466**, 234 (1999).
- [27] K. Nielsch, F. Müller, A.-P. Li & U. Gösele, *Adv. Mater.* **12**, 582 (2000).
- [28] R. M. Penner, *J. Phys. Chem. B* **106**, 3339 (2002).
- [29] J. V. Zoval, J. Lee, S. Gorer & R. M. Penner, *J. Phys. Chem. B* **102**, 1166 (1998).
- [30] M. Vago, F. J. Williams & E. J. Calvo, *Electrochemistry Communications* **9**, 2725 (2007).
- [31] A. M. Polcaro, S. Palmas & S. Derrini, *Ind. Eng. Chem. Res.* **32**, 1315 (1993).
- [32] A. M. Polcaro, S. Palmas & S. Derrini, *Electrochim. Acta* **38**, 199 (1993).
- [33] S. Joly, R. Kane, L. Radzilowski, T. Wang, A. Wu, R. E. Cohen, E. L. Thomas & M. F. Rubner, *Langmuir* **16**, 1354 (2000).
- [34] T. C. Wang, M. F. Rubner & R. E. Cohen, *Langmuir* **18**, 3370 (2002).
- [35] T. C. Wang, M. F. Rubner & R. E. Cohen, *Chem. Mater.* **15**, 299 (2003).
- [36] J. Dai & M. L. Bruening, *Nano Letters*, **2**, 497 (2002).
- [37] S. Kidambi, J. Dai, J. Li & M. L. Bruening, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 2658 (2004).

Manuscrito recibido el 6 de abril de 2010.

Aceptado el 11 de mayo de 2010.