

SÍNTESIS ELECTROQUÍMICAS DE CONGLOMERADOS DE AU SOBRE LÁMINAS DELGADAS DE TITANIO (LDTI)

Heredia Agustina, Díaz Narciso, Filippin Francisco y Fuentes Silvina.

Laboratorio de electroquímica Básica y Aplicada (LEByA) – CEFyEN– Facultad de Ciencias Exactas y Naturales – UNCA

Email: asfuentes@exactas.unca.edu.ar

INTRODUCCIÓN

El estudio de las propiedades fisicoquímicas del oro y sus aplicaciones potenciales en diferentes áreas, representa un campo de investigación bastante amplio y de gran importancia en la actualidad. La actividad catalítica y la estabilidad de los catalizadores de oro sobre el soporte, dependen del tamaño y distribución de las partículas del oro y de las propiedades de contacto superficial oro soporte. Las propiedades superficiales del soporte afectan fuertemente la dispersión final del oro y por consiguiente el rendimiento catalítico del sólido. El rendimiento de los catalizadores de oro es conocido por ser altamente dependiente de la combinación de dos factores, el tamaño de los cristalitas de oro y el tipo de soporte. Una amplia gama de óxidos metálicos se han investigado como soporte para el oro, siendo el TiO_2 uno de los más utilizados. Pero hay pocos estudios de titanio metálico utilizado como soporte.

OBJETIVOS

El objetivo principal de la presente trabajo es estudiar y establecer los parámetros electrodeposición de Au sobre laminas delgadas de titanio (LDTi) que permiten controlar de manera eficiente la nanoestructuras y la dispersión de las partículas metálicas, a fin de obtener sistemas electrocatalíticos Au-LDTi con propiedades altamente mejoradas y demostrar la posibilidad de utilizar este tipo de depósito como sistema modelo en electrocatalisis.

MÉTODOS

- 1 Como electrodos de trabajo se utilizaron rectángulos de vidrio recubierto con una lámina delgada de Ti (LDTi) de 2 μm de espesor con una pureza de 99,8%, suministrado por la compañía Mateck cuyas dimensiones son 10X30X1 mm.
- 2 Se empleó la técnica cronoamperométricas a un potencial de -0,60 V y diferentes tiempos de electrodeposición, utilizando una solución de $HAuCl_4$
- 3 Los ensayos electroquímicos fueron realizados en una celda de vidrio (imagen 2) diseñada especialmente y construida en nuestro laboratorio para realizar este tipo de mediciones.
- 4 Los sistemas obtenidos se caracterizaron usando Microscopía Electrónica de Barrido – SEM FEG/CARL ZEISS-Sigma los espectros se obtuvieron mediante el EPMA/EDS. Por otra parte, se realizaron las caracterizaciones electroquímicas correspondientes utilizando voltamperometría cíclica.



Imagen 1: Potenciostato – Galvanostato Metrohm- Autolab y celda utilizada para mediciones Voltamperométrica

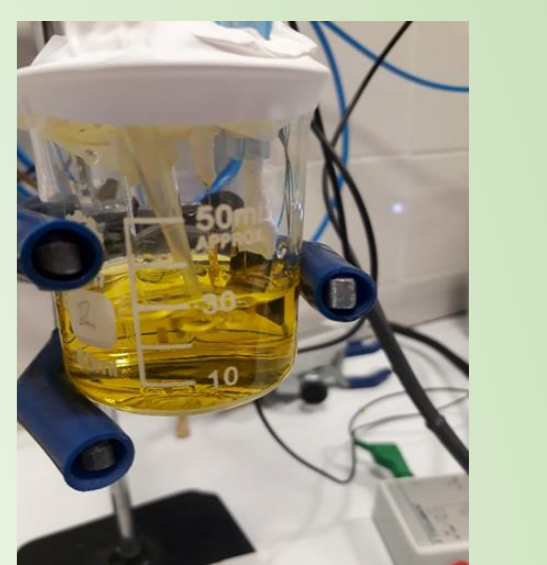


Imagen 2: Celda de trabajo



RESULTADOS

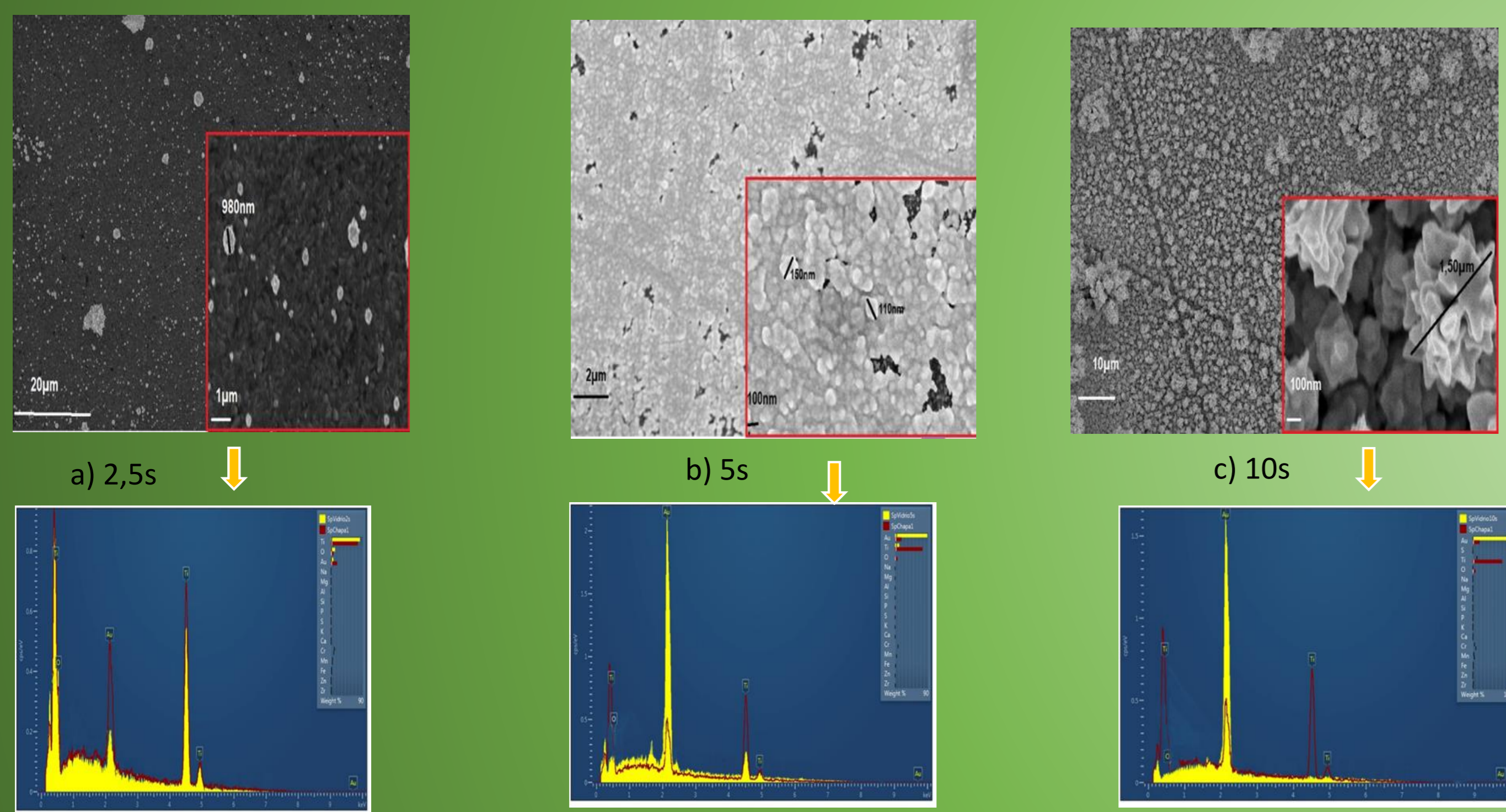


Imagen 3: Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) de Au/LDTi. Y Espectros EPMA/EDS a) 2,5s, b)-5s c)- 10s.

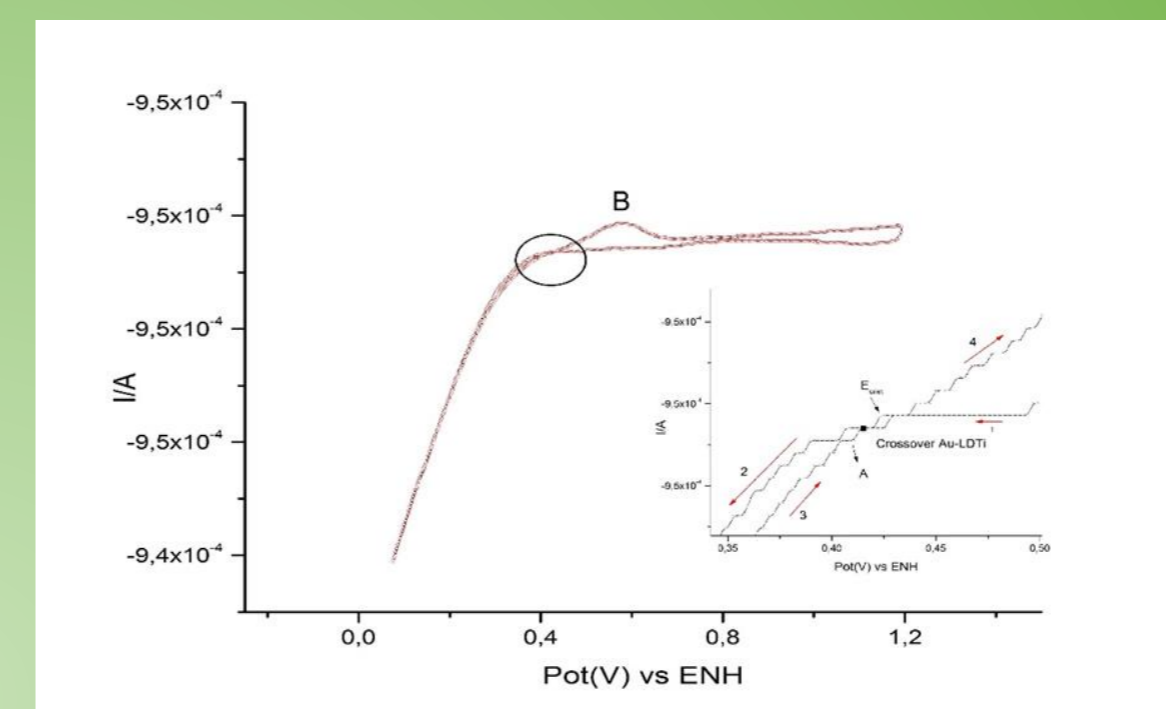


Figura 1: Voltamperograma cíclico para el sistema 10 mM de $AuCl_4^-$ / LDTi 1 a una velocidad de barrido $|dE/dt| = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ a 25°C

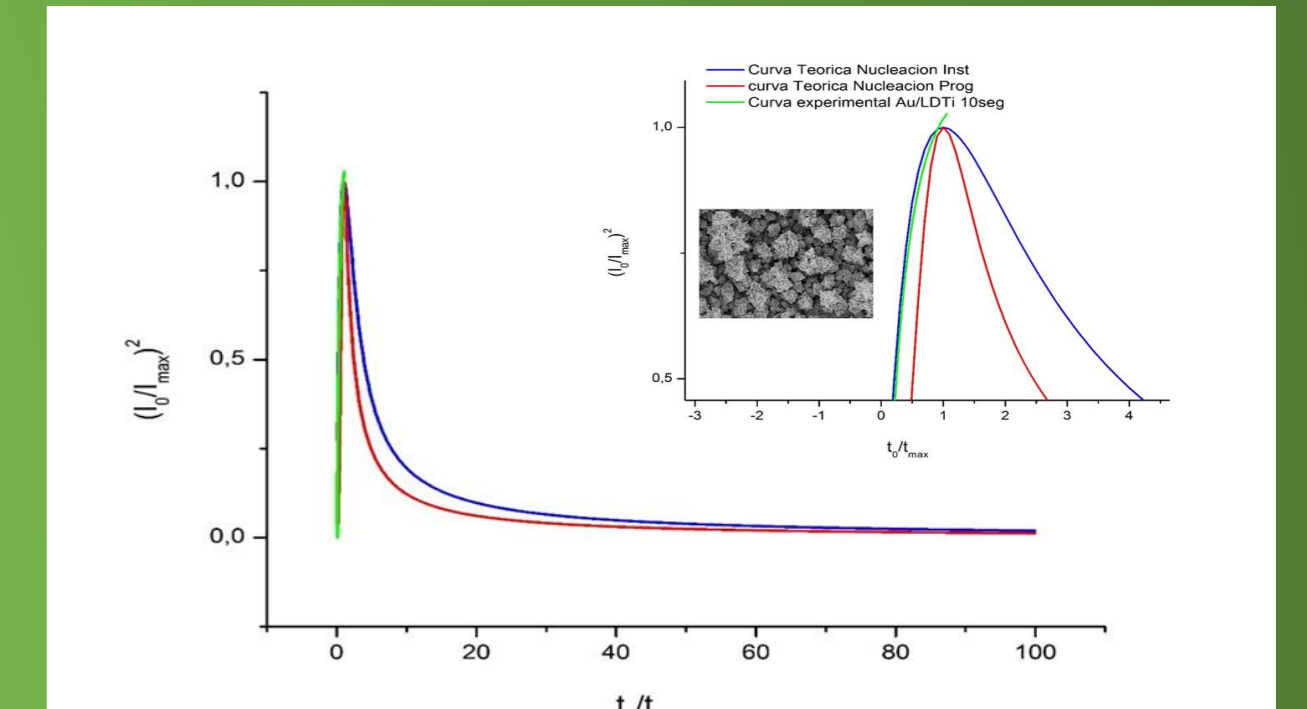


Figura 4: Gráfico adimensional $(i / i_m)^2$ vs (t / t_{max}) de Au/LDTi e imagen del sistema Au/LDTi a una escala de $1\mu m$ obtenida por electrodeposición a potencial aplicado de $E_{dep} = -0,6V$ a un tiempo de 10seg

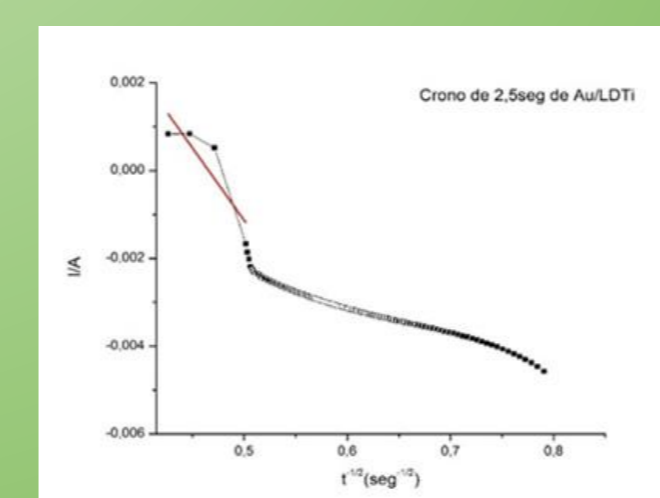


Figura 3: Transitorio corriente i vs $t^{1/2}$ de Au sobre LDTi a 10 s.

Sistema Au/LDTi	t = 2,5 s	t = 5 s	t = 10 s
D/cm ² .seg-1	$1,05 \times 10^{-5}$	$1,87 \times 10^{-5}$	$4,05 \times 10^{-6}$
Kf/cm.seg-1	$1,01 \times 10^{-3}$	$2,17 \times 10^{-3}$	$3,95 \times 10^{-3}$

Tabla : valores de D y Kf de los sistemas Au/LDTi a diferentes tiempos de depósito.

CONCLUSIONES

En este trabajo se investigó la formación por vía electroquímica de nanoestructuras metálicas de Au utilizando como sustrato LDTi. Se evaluaron los procesos de nucleación y crecimiento del Au sobre el sustrato utilizando técnicas electroquímicas y micrográficas. Teniendo en cuenta los resultados mostrados se llega a las siguientes conclusiones:

- ✓ Del análisis de la cronoamperométrica de acuerdo al modelo de Scharifker-Hills sugirió que la nucleación de los depósitos presentan naturaleza "instantánea". Los sitios activos se originan rápidamente y el crecimiento alcanza su saturación máxima de forma instantánea.
- ✓ La deposición electroquímica de Au sobre LDTi sigue un mecanismo de nucleación y crecimiento 3D controlado por difusión.
- ✓ El proceso de nucleación de las nanopartículas se encuentra influenciado por el soporte.
- ✓ Los valores de difusión se encuentran dentro de los obtenidos en la literatura.
- ✓ Los estudios por medio de SEM indican que los granos de Ti son claramente visibles en el sustrato LDTi, sobre los cuales se pueden diferenciar los depósitos de nanopartículas de Au.
- ✓ El grado de dispersión de las mismas disminuye a medida que aumenta el tiempo de deposición. Llegando a cubrir completamente toda la superficie del sustrato.
- ✓ La morfología de los conglomerados dependen de la concentración del precursor y de la morfología del sustrato (LDTi) para la síntesis.

BIBLIOGRAFIA

- Graham J. Hutchings and Jennifer K. Edwards, Frontiers of Nanoscience, chapter 6 "Application of Gold Nanoparticles in Catalysis", pag. 249-293, Vol. 3. 2012 Elsevier.
- Subramanian, V., Wolf, E. E., & Kamat, P. V. (2004). Catalysis with TiO_2 /gold nanocomposites. Effect of metal particle size on the Fermi level equilibration. Journal of the American Chemical Society, 126(15), 4943-4950
- Sara Mahshid, Edward H. Sargent, Adam H. Mephram, and Shana O. Kelley, Sahar Sadat Mahshid, Ian B. Burgess, Tina Saberi Safaei, Mechanistic Control of the Growth of Three-Dimensional Gold Sensors. Phys. Chem. C 2016, 120, 21123-21132