



Propiedades electroquímicas y de interrupción en monocapas moleculares de ferroceno en líquido iónico

Aguilar Sánchez Rocío*, Cabrera Hilerio Sandra Luz, Gárate Morales José Luis,
Cerna Cortez Jorge Raúl

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ciencias Químicas. Av San Claudio y 22 Sur, CU, San Manuel, Puebla, C. P. 72570. México.

*Autor para correspondencia: ras747698@gmail.com

Recibido:

04/agosto/2019

Aceptado:

09/septiembre/2019

Palabras clave:

SAMs ferroceno,
Au(111)-(1×1),
líquido iónico

Keywords:

SAMs ferrocene,
Au(111)-(1×1),
ionic liquid

RESUMEN

La preparación de dispositivos moleculares híbridos a partir de monocapas autoensambladas (SAMs por sus siglas en inglés), ofrece una plataforma muy conveniente y reproducible para fabricar superficies híbridas con diversas propiedades físicas químicas, ópticas y/o eléctricas. Las SAMs son sistemas formados a partir de la adsorción química espontánea de un grupo ancla sobre superficies sólidas las cuales se pueden fabricar en solución y tener diversas propiedades dependiendo del grupo funcional. El uso de SAMs de moléculas electroactivas como interruptores y dispositivos electroquímicos requiere un conocimiento de las propiedades de moléculas redox como el ferroceno. Uno de los problemas por resolver es la preparación reproducible y la estabilidad de las monocapas a la aplicación de voltaje. En este trabajo se estudian las propiedades electroquímicas de ferrocenotiol en el líquido iónico 1-hexil-3-metilimidazolio tris(pentafluoroetil)-trifluorofosfato (HMImFEP).

ABSTRACT

The preparation of hybrid molecular devices from self-assembled monolayers (SAMs) offer a unique opportunity to fabricate hybrid surfaces with a wide range of physical, chemical, optical and electrical properties. SAMs are well-known systems formed from the spontaneous chemical adsorption of anchor functional groups on solid surfaces which can be fabricated in solution. The use of SAMs has been proposed for electrochemical switching, dye-sensitized solar cells and molecular devices. For all these possible applications is mandatory to have a solid knowledge of the electrochemical properties of redox molecules such as ferrocene. In this work, we studied the electrochemical properties of ferrocenethiol on gold surfaces in the ionic liquid 1-hexyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)-trifluorophosphate (HMIm FEP) assembled to a gold surface.

Introducción

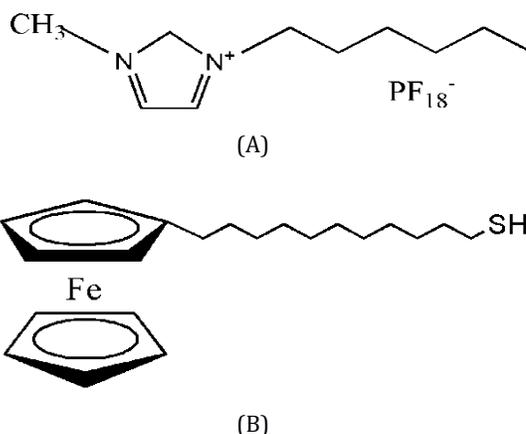
La preparación de dispositivos moleculares híbridos a partir de monocapas autoensambladas (SAMs por sus siglas en inglés), ofrece una plataforma muy conveniente y reproducible para fabricar superficies híbridas con diversas propiedades físicas químicas, ópticas y/o eléctricas. Las SAMs son sistemas formados a partir de la adsorción química espontánea de un grupo ancla sobre superficies sólidas las cuales se pueden fabricar en solución y tener diversas propiedades dependiendo del grupo funcional (Ulman, 1996), por lo que son sistemas muy versátiles y poderosos de modificación de superficies a nivel molecular.

Las propiedades estructurales y de conductividad eléctrica superficial de las SAMs se pueden estudiar mediante técnicas complejas como microscopias electroquímicas de tunelamiento (STM) (Han et al., 2009), de fuerza atómica conductora (C-AFM) (Xu, Xiao and Tao, 2003) y técnicas de rompimiento mecánico de uniones moleculares (MCBJ) (Hong et al., 2012). Sin embargo, las propiedades eléctricas y de interrupción (un fenómeno directamente relacionado con cambios en una propiedad específica, como la conductancia y los estados de carga) pueden ser estudiadas empleando técnicas electroanalíticas como la voltamperometría cíclica.

Hace algunos años Liu y colaboradores (Liu et al., 2003) estudiaron SAMs de moléculas electroactivas como interruptores electroquímicos. Típicamente los estados de interrupción pueden ser medidos a través de la respuesta óptica o magnética (Ruiter and Boom, 2012). A pesar de los resultados tan interesantes hay dos desventajas muy grandes que impiden su progreso hacia campos reales de aplicación principalmente relacionados con: a) el proceso de lectura que se requiere para determinar la señal de salida el cual es difícil de integrar en dispositivos reales y b) la interrupción entre los diferentes estados redox accesibles en los sistemas moleculares, requiere de soluciones de electrolitos para estabilizar los estados de carga y asegurar la conductividad iónica en la celda electroquímica. Además, el uso de electrolitos acuosos tiene la gran desventaja de presentar una ventana corta de estabilidad electroquímica a la aplicación de potencial (electrolisis del solvente) y alta presión de vapor. A este respecto, se propone: 1) el uso de líquidos iónicos como una alternativa viable debido a propiedades tales como; baja presión de vapor, alta conductividad, y muy buena estabilidad química y electroquímica (aprox. 5V) y 2) el empleo de una SAM con propiedades electroactivas como el ferrocenotiol (Esquema 1).

Dispositivos electroquímicos tales como celdas solares sensibilizadas con tintas y circuitos moleculares

(Hagfeldt et al. 2010) requieren un conocimiento de las propiedades electroquímicas de moléculas redox como el ferroceno.



Esquema 1. Estructura molecular de los sistemas empleados. (A) Líquido iónico 1-Hexil-3-metilimidazolio tris(pentafluoro etil)-trifluorofosfato (HMIImFEP) y (B) 11-Ferrocenil-1-undecanotiol (FcC11).

Este sistema ha sido estudiado como un prototipo para determinar la relación entre las propiedades electroquímicas y estructura microscópica además de permitir el estudio de fenómenos de transferencia electrónica en moléculas redox. Uno de los problemas por resolver es la preparación reproducible de las monocapas por lo que los estudios acerca de los estados electrónicos y las propiedades electroquímicas están limitados.

En este trabajo proponemos la preparación de monocapas mixtas de 11-ferrocene-undecanotiol (FcC11) y decanotiol (C10) las cuales despliegan una respuesta electroquímica casi ideal con un solo par redox empleando voltamperometría cíclica.

Metodología

Sustancias

Decanotiol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{SH}$, 96%) fue grado reactivo y se usó sin mayor purificación. El líquido iónico HMIImFEP ($\geq 99\%$) fue grado HPLC y previo a su uso, se secó a 90°C bajo vacío. El 11-ferrocene-undecanethiol se preparó de acuerdo a lo reportado en la literatura. El líquido iónico fue deareado con argón de ultra-alta pureza.

Preparación del electrodo

Como sustrato se empleó un electrodo monocristalino Au(111)-(1×1) el cual fue tratado térmicamente empleando una flama de butano. Se sabe que estas superficies sufren el fenómeno de reconstrucción (Han, 2009). La superficie reconstruida es inestable

termodinámicamente lo cual da lugar a defectos cuando se deposita la monocapa, por lo tanto, es necesario eliminarla previo a la deposición de ésta. La eliminación de la superficie reconstruida se realizó bajo control de potencial en una solución 10 mM HCl (Aguilar-Sanchez et al, 2007). A continuación, se lavó exhaustivamente empleando agua desionizada (Milli-Q 18.2 MΩ) que fue removida con etanol (Merck suprapuro) caliente. Para la formación de la monocapa, el electrodo fue inmerso en una solución etanólica de 1mM C10 durante 11 hrs a 60°C, removido, lavado con etanol y transferido a una solución que contenía 0.2 mM FcC11 en acetona seguido de un tratamiento térmico a 60°C durante 4 hrs.

Estudios electroquímicos

Los estudios electroquímicos se realizaron en una celda electroquímica de tres electrodos bajo una configuración de menisco colgante para asegurar que solo la superficie orientada del sustrato sea expuesta durante el experimento. Como electrodo de trabajo se empleó Au(111)-(1×1)/FcC11 y como contraelectrodo y electrodo de cuasi-referencia se emplearon alambres de Pt. Las mediciones voltamperométricas se llevaron a cabo con un potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT30 con el líquido iónico HMIFEP como electrolito. La celda electroquímica fue deareada con Argón (ultra-alta pureza) antes y durante las mediciones.

Resultados y discusión

Caracterización electroquímica de las SAMs de ferroceno

Las propiedades electroquímicas de las SAMs fueron investigadas usando el líquido iónico HMImFEP como electrolito. Las SAMs mixtas FcC11+C10 despliegan un comportamiento casi ideal a bajas concentraciones superficiales. Sí se incrementa esta concentración, la respuesta electroquímica muestra hombros o señales de corriente adicionales. La figura 1A muestra una serie de voltamperogramas cíclicos registrados empleando un electrodo Au(111)-(1×1) modificado con una SAM mixta de FcC11+C10, a varias velocidades de barrido. Por comparación se muestra la respuesta electroquímica de una monocapa preparada en Au(111)-(1×1) solo con FcC11 (Figura 1B) en la cual se observa un comportamiento no ideal.

En el caso de la SAM mixta, a una velocidad de barrido de 100 mV s⁻¹ se despliega una respuesta típica de un proceso reversible que involucra la transferencia de un electrón. Se observa un pico correspondiente a la oxidación del ferroceno en aprox. 0.4 V y al revertir el voltaje se obtiene que la diferencia de voltajes entre el pico de oxidación y el de reducción es insignificante (varía solo alrededor de 4 mV). La posición de los picos y

la forma refleja la naturaleza de interacciones laterales entre especies de ferroceno y los iones co-adsorbidos, así como de la estructura de la monocapa y propiedades superficiales del sustrato (Lee, 2010). Las corrientes correspondientes al par redox varían linealmente con la velocidad de barrido, lo cual es típico de especies confinadas a la superficie en dominios ordenados de Fc.

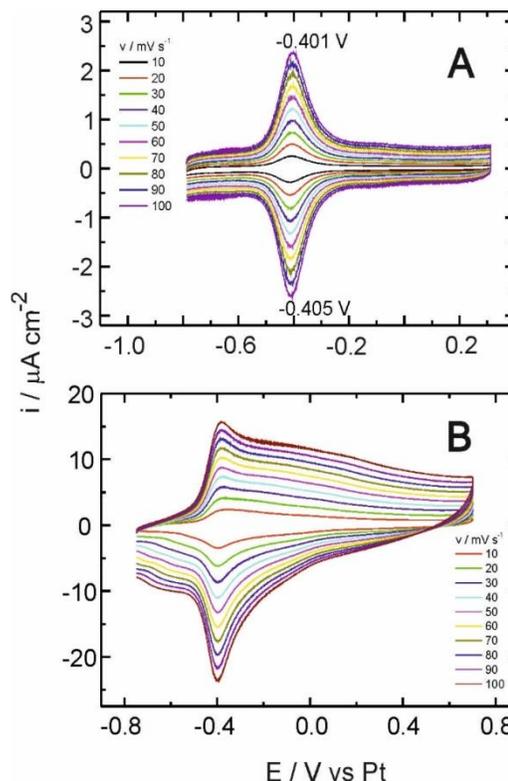


Figura 1. Voltamperogramas registrados en líquido iónico (HMImFEP) en un electrodo Au(111)-(1×1) modificado con (A) una SAM mixta FcC11+C10 y (B) una SAM sencilla FcC11.

Los potenciales de pico se mantienen casi constantes para las diferentes velocidades de barrido como se puede observar en la figura 2. A 100 mV s⁻¹, el ancho de pico ($W_{1/2}$) a la mitad fue 0.110 ± 0.005 V, un valor cercano al teórico (0.091 V). La integración del área bajo la curva anódica y catódica arrojó valores iguales de carga, la cual representa contribuciones del ferroceno, así como de los iones co-adsorbidos en este caso los del HMImFEP.

A partir de la integración del área bajo los picos anódico y catódico resulta una carga efectiva de $Q_{\text{eff}} = Q_{\text{ox}} = Q_{\text{red}} = 3.0 \pm 0.2 \mu\text{C cm}^{-2}$, y suponiendo que la contribución de los iones del líquido iónico son despreciables, entonces estimamos una concentración superficial de $(3.1 \pm 0.2) \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$. Este valor es mucho menor al reportado en electrolitos acuosos (Rudnev et al, 2013). Lo que hace suponer que sí todas las moléculas de ferroceno en la superficie de la SAM están siendo

oxidadas al estado Fc^+ , los aniones FEP⁻ (muy estéricos) no pueden compensar la carga positiva a través de la formación de pares iónicos Fc^+-FEP^- , especialmente en los dominios donde las moléculas de ferroceno están estrechamente empaçadas lo que impide el acceso del anión a la monocapa.

Para dilucidar el mecanismo a través del cual sucede este fenómeno es necesario realizar más estudios con otros líquidos iónicos para investigar el efecto del anión en la respuesta eléctrica observada.

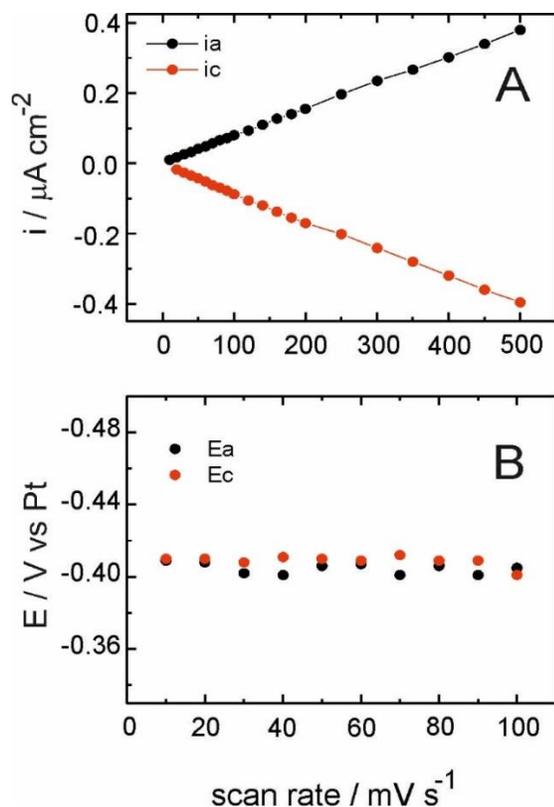


Figura 2. Estabilidad de los parámetros electroquímicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido en SAMs mixtas de FcC11+C10. (A) Corriente y (B) potencial de pico.

La figura 3A muestra la respuesta en “estado estático” (sin variación) a través de los perfiles voltamperométricos de monocapas mixtas FcC11+C10 en Au(111)-(1×1) registrados a 100 mV s⁻¹, la cual fue obtenida después de realizar un estudio completo que involucró, estudios de la cinética y mecanismo del proceso redox a diferentes velocidades de barrido y experimentos de inmersión para la determinación del potencial de carga cero ($E_{pzc} = -0.426$ V). La interrupción entre los diversos estados redox se mantiene estable con el tiempo y bajo barrido de potencial.

La figura 3B muestra la variación entre los valores de corriente anódica y catódica obtenidos bajo barrido continuo de potencial y medidos a partir de los

voltamperogramas que muestran la respuesta entre diversos ciclos a la misma velocidad de barrido. La forma de los voltamperogramas no se modifica después de un barrido continuo de voltaje.

Esto representa una ventaja enorme del uso de líquidos iónicos comparados con los electrolitos acuosos (Rudnev et al, 2013). En solución acuosa esta estabilidad es mucho menor desorbiéndose la monocapa en los primeros barridos de potencial.

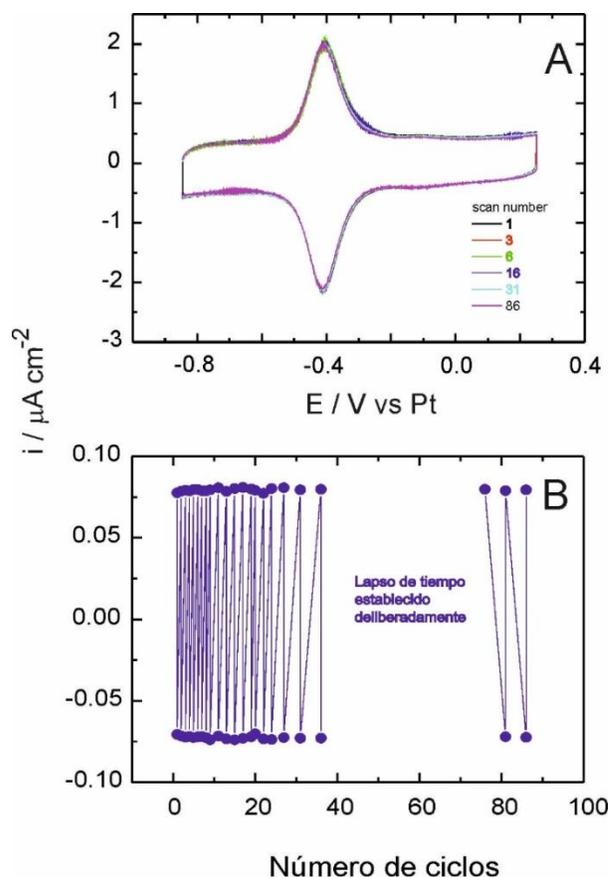


Figura 3. Voltamperogramas cíclicos registrados sucesivamente durante 86 ciclos a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹ de FcC11-C10 sobre Au(111)-(1×1) en HMIImFEP. Respuesta anódica y catódica.

Conclusiones

Los resultados por voltamperometría cíclica permiten establecer parámetros de propiedades eléctricas e interrupción electroquímica de diversos estados redox de sustancias electroactivas de interés tecnológico como el ferroceno.

Agradecimientos

Los autores agradecen a CONACYT (CB-2014/243030) y VIEP-BUAP (100467499-VIEP2019) por el financiamiento para la realización de este proyecto.

Referencias

Aguilar-Sanchez R., Su G. J., Homberger M., Simon U., and Th. Wandlowski. (2007). Structure and electrochemical characterization of 4-methyl-4'-(n-mercaptoalkyl) biphenyls on Au(111)-(1×1). *J. Phys. Chem. C.*, 111, 17409-17419.

Hagfeldt A., Boschloo G., Sun L., Kloo L. and Pettersson H. (2010). Dye-sensitized solar cells. *Chem. Rev.* 110, 6595–6663.

Han B., Li Z., Li C., Pobelov I., Su G., Aguilar-Sanchez R., Wandlowski T (2009). From self-assembly to charge transport with single molecules in *Topics in current chemistry*. Springer-Verlag Berlín 287, 181–255.

Hong W., Manrique D.Z., Moreno-García P., Gulcur M., Mishchenko A., Lambert C.J., Bryce M.R., Wandlowski T. (2012). Single molecular conductance of tolanes: experimental and theoretical study on the junction evolution dependent on the anchoring group. *J. Am. Chem. Soc.* 134, 2292-2304 (2012).

Lee L.Y.S., Sutherland T.C., Rucareanu S., Lennox R.B. (2006). Ferrocenylalkylthiolates as a probe of heterogeneity in binary self-assembled monolayers on gold. *Langmuir.* 22, 4438-4444.

Liu Z., Yasseri A. A., Lindsey J. S., Bocian D. F. (2003). Molecular memories that survive silicon device processing and real-world operation. *Science*, 302, 1543–1545.

Rudnev A. V., Yoshida K., Wandlowski T. (2013). Electrochemical characterization of self-assembled ferrocene-terminated alkanethiol monolayers on low-index gold single crystal electrodes. *Electrochim. Acta* 87, 770– 778.

De Ruiter G. and Van der Boom M. E. (2012). Orthogonal addressable monolayers for integrating molecular logic. *Angew. Chem. Int. Ed.* 51, 8598 –8601.

Ulman A. (1996). Formation and structure of self-assembled monolayers. *Chem. Rev.* 96, 1533-1554.

Xu B., Xiao X., Tao N.J. (2003). Measurements of single-molecule electromechanical properties. *J. Am. Chem. Soc.* 125, 16164-16165.