## CHIMICA & ISA 2008



Rosa Pilollia, Lorenzo Colaiannia, Nicola Cioffia,b,\*, Francesco Palmisanoa,b, Pier Giorgio Zambonina,b aDipartimento di Chimica Università di Bari bCentro Interdipartimentale "S.M.A.R.T." Università di Bari cioffi@chimica.uniba.it

# NANO-FRATTALI DI ARGENTO SINTESI ELETTROCHIMICA E CARATTERIZZAZIONE XPS

Nanostrutture di argento a morfologia frattale sono state ottenute per via elettrochimica e sono state sottoposte a caratterizzazione morfologica e spettroscopica. Le nanostrutture presentano interessanti prospettive applicative in Spettrometria di Massa.

anostrutture frattaliche (NF) di metalli nobili sono di potenziale impiego in catalisi, in sistemi ottici ed elettronici, in sensori ed altre applicazioni chimico-analitiche [1, e riferimenti ivi citati]. Di particolare interesse risultano i frattali a base di argento, in virtù dell'elevata conducibilità termica ed elettrica di questo metallo. Queste nanostrutture rappresentano un interessante esempio nell'ambito dello studio di sistemi ad elevato grado di disordine in quanto la formazione di frattali è in genere osservata in regimi di crescita di non-equilibrio. Due diversi modelli sono stati impiegati per descrivere la formazione di NF: l'aggregazione sotto controllo diffusivo (*Diffusion-Limited Aggregation*, DLA) [2, 3] e quella inter-cluster (*Cluster-Cluster Aggregation*, CCA) [4, 5].

Ad oggi, diverse strategie di sintesi sono state impiegate per la produzione di frattali di metalli nobili (sia micro- che nano-dimensionati), quali la deposizione elettrochimica (*ElectroChemical Deposition*, ECD) [1, 6-13], la foto-riduzione [14-15], le tecniche sonoelettrochimiche pulsate [16] e processi di riduzione chimica [17-18] o tramite reazioni di scambio [19-23]. Caratteristica distintiva dei processi ECD è l'ottenimento di depositi adesi al substrato elettrodico, sia esso argento [1, 9-13], vetro [1, 7, 10-13] o ITO (*Indium Tin Oxide*) modificato con poli-elettrolita [8]. L'ECD è stata impiegata in diverse varianti, in assenza [1, 10-13] ed in presenza di agenti stabilizzanti e/o di sistemi di stampo [7-9], con conseguente differenziazione dell'intervallo dimensionale delle strutture ottenute: da micrometrico (nel primo caso) a nanometrico, quando si ricorra alla stabilizzazione. L'aggiunta di agenti stabilizzanti comporta il confinamento della struttura metallica all'interno di uno strato organico con inevitabile alterazione delle proprietà superficiali della nanostruttura. A seconda delle applicazioni, questo aspetto può costituire un vantaggio (aumentata stabilità, idrofobicità ecc.) o uno svantaggio (disaccoppiamento dei processi di interazione mediati dalla superficie metallica).

Già a livello micrometrico, le strutture frattaliche possono risultare estremamente interessanti in applicazioni bioanalitiche, come ad esempio la rivelazione tramite *Surface-Enhanced Fluorescence* (SEF) di marcatori biologici, per la diagnosi precoce di stati patologici [1]. È stato dimostrato che micro-frattali di argento incrementano notevolmente la fluorescenza quando il fluoroforo d'interesse è in prossimità (50-100 Å) della superficie metallica, grazie alla combinazione dell'elevata area superficiale e della significativa interazione dell'analita con la distribuzione elettronica di superficie del frattale metallico [1, 10-13].

A Chinese, Novembre '08 171

## CHIMICA & ISA 2008



Fig. 1 - Schema della cella a tre elettrodi impiegata per l'elettrosintesi di AgNF. L'inserto mostra una visualizzazione esemplificativa della crescita dei frattali sulla superficie dell'elettrodo di lavoro



Fig. 2 - Immagini TEM (Transmission Electron Microscopy) di AgNF rimossi meccanicamente dalla superficie del catodo

Le nuove proprietà ottiche mostrate dall'argento frattalico, e l'applicazione di microfrattali in tecniche spettroscopiche quali la SEF, non sono gli unici argomenti a sostegno dello studio di nuovi approcci per l'ottenimento di Ag-NF sempre più finemente dispersi.

Da alcuni anni nei nostri laboratori curiamo lo sviluppo di nanostrutture di metalli di transizione per applicazioni in spettrometria di massa SALDI-MS (*Surface Assisted Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry*). In generale, i requisiti richiesti per questo genere di applicazione sono: elevata area superficiale, assorbimento nella regione spettrale di emissione del laser, possibilità di trasferimento energetico dalla superficie della nanostruttura all'analita, promozione dei fenomeni di desorbimento e ionizzazione.

Ad oggi, l'impiego di nanostrutture a base di argento è limitato a pochi esempi, relativi a specifici problemi analitici, quali l'estrazione e la preconcentrazione di peptidi e proteine da matrici biologiche complesse [24], e l'analisi diretta SALDI-MS di peptidi in presenza di tensioattivi ed elevate concentrazioni saline [25]. Le strategie di sintesi proposte in letteratura per frattali di argento portano di solito a micro-strutture [1, 10-13], oppure producono Ag-NF stabilizzati da agenti polimerici che rendono il prodotto scarsamente utilizzabile in LDI-MS [7-9]. Ad esempio, l'impiego di un forte agente stabilizzante polimerico, come il polietilenglicole [7], pur consentendo l'ottenimento di strutture nanometriche, risulta indesiderato in prospettiva dell'applicazione dei nanofrattali come promotori di desorbimento e ionizzazione in analisi LDI-MS. Il polimero infatti determina un eccessivo isolamento della superficie di Ag, con inibizione delle possibili interazioni metallo/analita ed inoltre può determinare un elevato background spettrale.

Per rispondere alla necessità di realizzare Ag-NF ultrafini, adesi ai substrati di crescita e protetti da agenti dotati di limitato carattere stabilizzante, in questo studio si è messa a punto una specifica procedura elettrosintetica e si è curata la caratterizzazione chimicoanalitica delle strutture prodotte. In particolare, gli Ag-NF sono stati caratterizzati dal punto di vista morfologico e tramite spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS). La dettagliata conoscenza dello stato chimico di superficie dei nanomateriali risulta cruciale in prospettiva del loro possibile impiego come promotori di desorbimento e ionizzazione in analisi LDI-MS volte alla rivelazione di terpeni ed altri analiti di bassa massa molecolare.

### Elettrosintesi e caratterizzazione morfologica

Le nanostrutture frattali di argento (Ag-NF) sono state sintetizzate secondo una versione modificata della cosiddetta *Sacrificial Anode Electrolysis* (SAE, elettrolisi con anodo sacrificale), proposta a metà degli anni Novanta dal gruppo di M.T. Reetz [26] e successivamente impiegata da vari gruppi di ricerca per la preparazione di nanoparticelle colloidali di vari metalli di transizione [27-30], nonché di ossidi [31], compositi bimetallici [32] ed altre strutture a morfologia più complessa, come *nano-rod* [33] e *nanowire* [34].

In questo studio, l'elettrosintesi di Ag-NF è stata realizzata utilizzando una comune configurazione di cella a tre elettrodi, rappresentata in Fig. 1. L'elettrodo *di lavoro* ed *il controelettrodo* sono di Ag, il riferimento è un elettrodo Ag/AgNO<sub>3</sub> 0,1 M in acetonitrile (ACN). La soluzione di elettrolisi contiene dimetil-3-sulfo-propil-ottil-ammonio idrossido (un agente stabilizzante a struttura zwitterionica) e AgNO<sub>3</sub>, entrambi disciolti in ACN in concentrazione di 0,1 M. L'elettrosintesi, realizzata in atmosfera inerte, è stata condotta in modalità potenziostatica, con potenziali compresi tra -1,5 e -5 V. In tutti i casi, il processo genera una piccola quantità di nanoparticelle colloidali sferiche e grandi quantità di un deposito spugnoso, adeso all'elettrodo di lavoro.

Queste condizioni sono state ottimizzate per favorire la formazione dei NF sulla superficie del catodo. In particolare, la scelta di un tensioattivo zwitterionico con catene alchiliche laterali corte, dal basso potere stabilizzante, ha consentito di limitare la produzione di dispersioni stabili di nanoparticelle colloidali; inoltre, l'impiego di elevate polarizzazioni catodiche (≤-1,5 V) risulta determinante per il

controllo dimensionale: lavorando in condizioni meno drastiche si ottengono infatti NF di maggiori dimensioni.

La morfologia dei nano-frattali di argento è stata studiata tramite microscopia elettronica in trasmissione (TEM). Tipiche micrografie TEM, riportate in Fig. 2, mostrano come svariate terminazioni sferiche si diramino da un network (di aspetto spugnoso) formato da strutture elongate che raccordano l'intero nanomateriale e gli conferiscono alcune caratteristiche metalliche, come ad esempio la conducibilità elettrica [35].

#### Composizione chimica di superficie

La composizione chimica di superficie degli Ag-NF è stata studiata tramite spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) [36]. In Fig. 3a e nel relativo inserto sono riportati, rispettivamente, un tipico spettro di *insieme (wide scan)* e la composizione atomica di superficie degli Ag-NF, espressa in percentuale atomica. In figura si distinguono i segnali principali e secondari dell'argento, meno intensi i picchi delle regioni C1s, O1s, N1s e S2p.

L'elevata percentuale atomica dell'argento, maggiore del 50%at, evidenzia una significativa disponibilità superficiale del metallo nano disperso, cruciale per i processi di interazione/desorbimento di analiti nel caso di applicazioni sensoristiche o LDI-MS. I rapporti atomici degli altri elementi non sono tutti in accordo con i valori attesi sulla base della struttura del tensioattivo pristino. Si registrano infatti i seguenti rapporti atomici sperimentali: C/O=3,6±0,3, C/N=7,4±1,0, C/S=21±5, il cui confronto con i valori attesi di C/O=3,3, C/N=13,

C/S=13 offre un interessante spunto di riflessione. Mentre i valori sperimentali e teorici del rapporto C/O mostrano un buon accordo, l'apparente discrepanza osservata per i rapporti C/N e C/S può essere spiegata in termini di parziale degradazione ossidoriduttiva del tensioattivo, derivante da reazioni elettrochimiche secondarie. Questa eventualità è confermata dai risultati del *curve-fitting* delle singole regioni ad alta risoluzione, le quali, oltre ai segnali attesi, mostrano la presenza di specie ossidate del carbonio quali residui carbonilici e carbossilici, di funzionalità amminiche e tioliche.

Per definire la speciazione chimica dell'argento sono state prese in considerazione le regioni ad alta risoluzione del picco fotoelettronico principale dell'argento Ag3d<sub>5/2</sub> e dei principali segnali Auger Ag<sub>MNN</sub> (riportati rispettivamente nel primo e negli altri due pannelli di Fig. 3b). La posizione del picco fotoelettronico per le strutture frattaliche (368,4±0,1 eV) non differisce significativamente dai valori attesi per uno standard di Ag *bulk*  (368,3±0,1 eV), così come accade per l'ampiezza a mezz'altezza del picco (Full Width at Half Maximum of the signal, FWHM), la quale risulta in entrambi i casi pari a 1,0±0,1 eV. Dati i ben noti problemi di speciazione chimica diretta [37], la caratterizzazione è stata approfondita acquisendo i segnali Auger più sensibili a fenomeni di spostamento chimico o dimensionale (chemical shift o size shift). Il segnale Auger Ag<sub>MNN</sub> è la combinazione di due transizioni indicate come M<sub>5</sub>N<sub>45</sub>N<sub>45</sub> (352,3 eV) e M<sub>4</sub>N<sub>45</sub>N<sub>45</sub> (358,3 eV) [38-39]. Sulla base di indicazioni di letteratura [38], per il curve fitting del primo segnale si sono impiegate quattro componenti, indicate nel pannello centrale di Fig. 3b come c, d, e, f; sono invece state impiegate due componenti per il secondo segnale Auger. È importante notare come Bera e collaboratori [38] abbiano recentemente proposto un metodo per individuare lo stato chimico dell'argento basato sullo studio delle transizioni associate al picco Auger e sul calcolo del parametro Auger modificato ( $\alpha' = KEAg_{M_4NN} + BEAg_{3d_{5/2}}$ ). Le componenti del segnale M<sub>5</sub>N<sub>45</sub>N<sub>45</sub> associate ai diversi livelli di stato finale, sono dovute alle interazioni delle vacanze generate nel processo di emissione di elettroni Auger. Posizione, larghezza e area sottesa a questi picchi forniscono importanti informazioni diagnostiche ai fini della speciazione chimica dell'argento. In particolare, il rapporto delle aree dei picchi d ed e varia da 0,37, per il metallo, a valori minori per gli alti stati di ossidazione (0,24 nel caso di Ag<sub>2</sub>O [38]). Nel presente studio si è ottenuto un valore d/e=0,40±0,4 per uno standard di argento bulk e 0,46±0,4 per gli Ag-NF, ottenendo una prima evidenza dello stato metallico dei NF.



Fig. 3 - *Pannello a*: spettro XPS *di insieme* di AgNF. In tabella si riportano i valori medi della composizione elementare di superficie, e le relative deviazioni standard (n=3). Le percentuali atomiche sono state calcolate a partire dalle aree sottese ai segnali fotoelettronici in alta risoluzione, corrette per i relativi fattori di sensibilità empirici. *Pannello b (dall'alto)*: spettri XPS ad alta risoluzione delle regioni Ag3d, Ag<sub>MaNacNac</sub>, Ag<sub>MaNacNac</sub>,



Inoltre si è calcolato il parametro  $\alpha$ ', il cui valore, (726,0±0,3 eV), è risultato compatibile con lo stato di ossidazione zero ( $\alpha'_{Ag^2}$ =726,1 eV) e significativamente diverso da quello atteso per alti stati di ossidazione ( $\alpha'_{AgO}$ =724,8 eV;  $\alpha'_{AgO}$ =724,5 eV).

In conclusione, la posizione del picco fotoelettronico principale, la sua FWHM, i dati ottenuti dal curve *fitting* del segnale  $Ag_{M_5NN}$  ed il parametro Auger modificato calcolato sulla base del segnale  $Ag_{M_4NN}$ , hanno consentito di attribuire alle strutture frattaliche un carattere essenzialmente metallico. Il buon accordo fra i dati ottenuti sugli Ag-NF e quelli registrati nel caso del metallo macroscopico, suggerisce di escludere la presenza di *shift* spettrali indotti da effetti dimensionali, tipicamente osservati nel caso di nanoparticelle sferiche [40-41].

#### **Bibliografia**

- [1] T. Shtoyko et al., Anal. Chem., 2008, 80, 1962.
- [2] T.A. Witten, L.M. Sander, Phys. Rev. Lett., 1981, 47, 1400.
- [3] S.R. Forrest, T.A. Witten, J. Phys. A, 1979, **12**, L109.
- [4] P. Meakin, Phys. Rev. Lett., 1983, 51, 1119.
- [5] M. Kolb, R. Botet, R. Jullien, Phys. Rev. Lett., 1983, 51, 1123.
- [6] V. Fleury, Nature, 1997, **390**, 145.
- [7] Z. Kang et al., Mat. Lett., 2005, 59, 2289.
- [8] N. Zhao et al., Langmuir, 2005, **21**, 4713.
- [9] Q. Zhou et al., Mat. Lett., 2006, 60, 3789.
- [10] C.D. Geddes et al., J. Fluoresc., 2003, **13**, 119.
- [11] C.D. Geddes et al., J. Fluoresc., 2003, 13, 267.
- [12] A. Parfenov et al., J. Phys. Chem. B, 2003, 107, 8829.
- [13] C.D. Geddes et al., J. Phys. Chem. B, 2003, 107, 9989.
- [14] S. Wang, H. Xin, J. Phys. Chem. B, 2000, 104, 5681.
- [15] R. He et al., Chem. Phys. Lett., 2003, **369**, 454.
- [16] J. Zhu *et al., Langmuir*, 2000, **16**, 6396.
- [17] L. Lu et al., J. Phys. Chem. B, 2006, 110, 23234.
- [18] G.H. Jiang et al., J. Mat. Scie., 2005, 40, 1681.
- [19] X. Wen et al., Langmuir, 2006, 22, 4836.
- [20] J. Fang et al., Cryst. Grow. Des., 2007, 7, 864.
- [21] T. Qiu et al., Appl. Phys. A, 2005, **81**, 669.
- [22] T. Qiu et al., Appl. Surf. Scie., 2008, **254**, 5399.
- [23] Z. Wang et al., J. Phys. Chem. Sol., 2008, 69, 1296.
- [24] K. Shrivas, H.F. Wu, Anal. Chem., 2008, 80, 2583.
- [25] L. Hua et al., J. Nanopart. Res., 2007, 9, 1133.
- [26] M.T. Reetz, W. Helbig, J. Am. Chem. Soc., 1994, **116**, 7401.
- [27] M.T. Reetz et al., Science, 1995, **267**, 367.

### Conclusioni e prospettive di impiego delle nanostrutture

In questo studio si sono elettrosintetizzati e caratterizzati nanofrattali di Ag. I dati TEM ed XPS concordano nell'evidenziare un carattere metallico delle nanostrutture, nonché ottimi valori di area superficiale e di disponibilità superficiale del metallo nano-disperso. È stata inoltre esclusa la presenza di specie ossidate dell'Ag in superficie, quali ossidi e sali. La particolare morfologia delle nanostrutture, associata alla buona efficienza dell'argento nel complessare molecole organiche insature, quali i terpeni, suggeriscono la possibilità di impiegare gli elettrodi modificati con Ag-NF come materiali attivi per l'analisi SALDI (*Surface Assisted Laser Desorption Ionization*) MS di queste specie.

- [28] L. Rodríguez-Sánchez et al., J. Phys. Chem. B, 2000, 104, 9683.
- [29] N. Cioffi et al., Chem. Mater., 2005, 17, 5255.
- [30] E. Ieva, N. Cioffi, "Electrochemical synthesis of colloidal gold nanoparticles", in Nanomaterials: New Research Developments, Nova Science Publishers Inc., 400 Oser Avenue, Hauppauge, NY, USA, in press.
- [31] A. Dierstein et al., Scripta Mater., 2001, 44, 2209.
- [32] M.T. Reetz et al., Chem. Mater., 1995, 7, 2227.
- [33] Y.Y. Yu et al., J. Phys. Chem. B, 1997, 101, 6661.
- [34] N. Cioffi et al., "Approaches to Synthesis and Characterization of Spherical & Anisotropic Copper Nanomaterials", in Nanomaterials for the Life Sciences, C. Kumar (Ed.), Wiley-VCH, in press.
- [35] L. Colaianni et al., Anal. Bioanal. Chem., 2008, in preparazione.
- [36] La caratterizzazione XPS degli Ag-NF è stata condotta utilizzando uno spettrometro Thermo VG Theta Probe dotato di sorgente monocromatica AlKα con spot di 400 μm. Sia lo spettro di insieme che le regioni ad alta risoluzione sono state acquisite in modalità *Constant Analyser Energy* (CAE) con energia di passo rispettivamente di 150 e 100 eV.
- [37] J.F. Moulder *et al.*, in Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, Eden Praire, Minnesota, 1992.
- [38] S. Bera et al., J. Electr. Spectr. Rel. Phen., 2006, **152**, 91.
- [39] P.J. Bassett et al., Surf. Sci., 1973, 35, 63.
- [40] I. Lopez-Salido et al., Surf. Sci., 2005, 588, 6
- [41] H.S. Shin et al., Chem. Phys. Lett., 2004, 383, 418, 9.

#### Silver Nano-Fractals. Electrochemical Synthesis and XPS Characterization

Silver fractal nanostructures (Ag-NFs) have been electrosynthesized and characterized by means of morphological and spectroscopic analytical techniques. In particular, Xray photoelectron spectroscopy has been used to assess the nanomaterial surface chemical state. Ag-NFs show interesting perspective in bioanalytical applications, including their use as non-conventional matrices in Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry.

174