



ANNA TESTOLIN
PHD STUDENT (XXXII CYCLE)
DIPARTIMENTO DI CHIMICA
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO
ANNA.TESTOLIN@UNIMI.IT

NANOPARTICELLE D'ORO IN ELETTRODI COMPOSITI

In questo lavoro di tesi magistrale, condotto presso il Dipartimento di Chimica dell'Università degli Studi di Milano sono state indagate le potenzialità delle nanoparticelle d'oro in elettrodi compositi per applicazioni in catalisi e sensoristica. I sistemi ibridi investigati (Au+Pd o Pt, Au+TiO₂ e Au+grafene) mostrano caratteristiche e prestazioni differenti rispetto ai singoli componenti, indicando l'instaurarsi di un intimo contatto tra i materiali, che genera strutture nuove e con proprietà incrementate rispetto ai sistemi iniziali.

Nel corso degli ultimi anni si è assistito alla rapida crescita nell'utilizzo dei nanomateriali, ossia sistemi in cui almeno una dimensione è nell'intervallo di grandezza 1-100 nm. Questi oggetti hanno permesso, grazie alle loro particolari ed eccellenti proprietà (in primo luogo un rapporto superficie/volume maggiore, che si traduce in un miglior rapporto segnale/rumore, diffusione e catalisi incrementata, migliore selettività, ecc.) di rivoluzionare ampi settori della chimica, tra cui la catalisi e l'elettroanalisi, ambiti di studio di questa tesi di laurea magistrale. In particolare, nel presente lavoro, è stato analizzato il comportamento elettrochimico ed elettroanalitico di nanoparticelle d'oro in elettrodi compositi per applicazioni in catalisi e in sensoristica.

Compositi bimetallici Au/Pd e Au/Pt

I primi sistemi studiati sono compositi Au/Pd e Au/Pt in lega bimetallica o in strutture "core-shell" (ossia particelle caratterizzate da un cuore metallico circondato da una corona di un metallo differente). In applicazioni come la catalisi eterogenea (uno degli scenari in cui questi sistemi possono fare da protagonisti) è stato osservato come l'utilizzo di bimetallici a base d'oro permetta di svincolarsi da ambienti di reazione basici, migliorando la selettività e riducendo i problemi di sporcamento e passivazione solitamente legati a catalizzatori a base Pd e Pt

[1, 2]. La loro sintesi è generalmente semplice, anche se il controllo sulla struttura finale richiede analisi morfologiche costose, sia in termini di denaro, sia di tempo. In questo contesto, le tecniche elettrochimiche (voltammetria, spettroscopia di impedenza) costituiscono un utile supporto a basso costo [3, 4]. Ad esempio, nello studio delle nanoparticelle in lega (Au+Pd), che manifestano nella catalisi di ossidazione degli alcoli una maggiore attività rispetto alle singole NP di Au e Pd ed una selettività molto simile al solo Pd, queste eccellenti prestazioni sono state attribuite ad un effetto di "diluizione" da parte dell'oro con la conseguente formazione di siti isolati di palladio, che mostrano una reattività differente, ma un'attività migliore rispetto al singolo metallo [5]. Tale ipotesi è stata confermata dagli studi elettrochimici che evidenziano un comportamento intermedio di tali leghe rispetto ai singoli componenti, sia in termini di stabilità degli ossidi metallici, sia in termini di resistenza al trasferimento di carica.

Analoghi studi condotti su sistemi a base di Au e Pt, mostrano shift dei potenziali di picco di riduzione rispetto alle controparti monometalliche nei sistemi lega (Au+Pt) e ipotetica core-shell Au@Pt. Ciò porta a concludere che le morfologie finali sono sempre delle leghe, in cui i due metalli interagiscono l'un l'altro, dando vita ad un materiale nuovo con proprietà intermedie.

La dott. Anna Testolin è risultata vincitrice del premio di laurea della Divisione di Elettrochimica della SCI offerto da "MetrOhm".

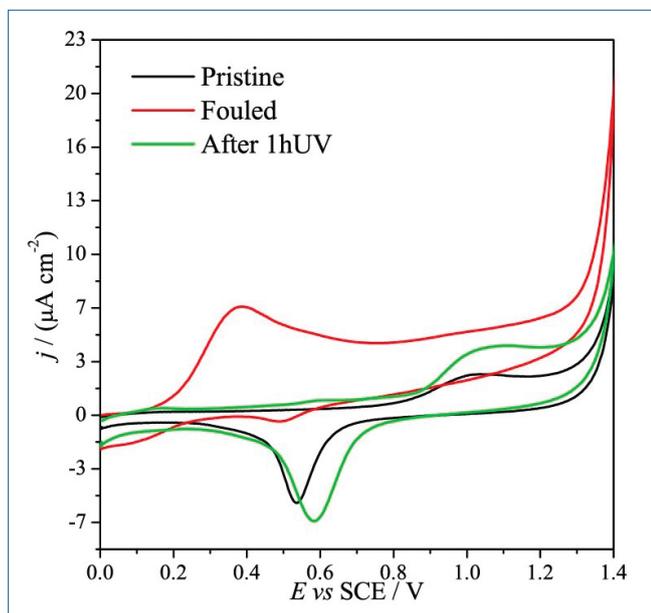


Fig. 1 - CV di elettrodo nuovo, sporco e ripulito tramite trattamento UV

Nel caso relativo a Pd@Au è invece possibile parlare di una reale struttura core-shell, la quale pare, però, evolvere nel tempo. Tale evoluzione è stata studiata analizzando il comportamento in ciclovoltammetria. Si osserva una fase iniziale in cui i due metalli sono presenti in lega, un periodo (attorno alle due ore dalla sintesi) in cui si ha realmente la presenza di strutture core-shell ed un ritorno verso una struttura a lega dopo circa tre ore. Fermando la reazione di sintesi al tempo opportuno (verificabile con esperimenti di voltammetria) è possibile ottenere la struttura desiderata (in questo caso core-shell) con tecniche di monitoraggio semplici e poco costose.

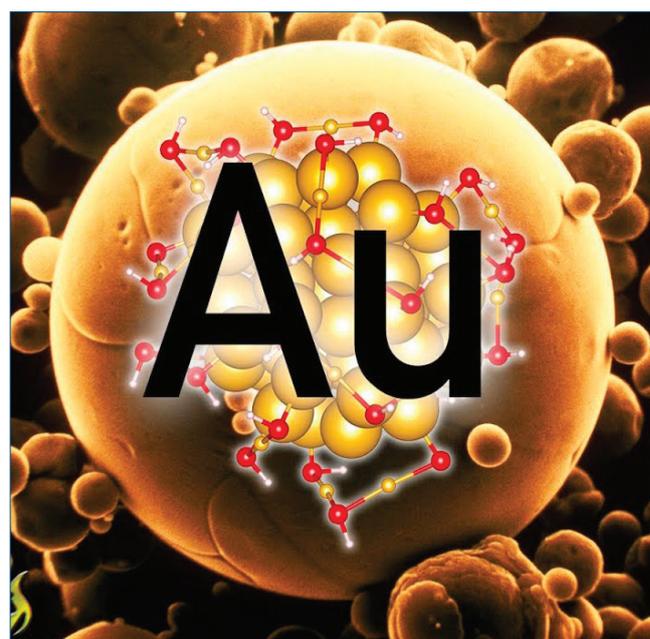
Compositi AuNP/TiO₂

Nel secondo materiale studiato, le nanoparticelle d'oro sono state associate ad un semiconduttore come il biossido di titanio allo scopo di realizzare sensori foto-rinnovabili [6], ossia che possano essere rigenerati dopo l'uso, per semplice esposizione a luce UV. Questi sistemi, dopo ampia caratterizzazione chimico-fisica ed elettrochimica sono stati applicati nella determinazione della dopamina, un composto organico appartenente alla famiglia delle catecolammine, di fondamentale importanza all'interno del corpo umano. Essa infatti agisce a livello cerebrale da neurotrasmettitore,

un reagente chimico rilasciato dai neuroni per trasmettere impulsi nervosi. La determinazione della dopamina è fondamentale poiché livelli anomali di tale molecola sono legati a gravi disturbi come il morbo di Parkinson. La presenza dell'oro ne ha reso possibile la rilevazione, mentre il biossido di titanio evita problemi di sporco e passivazione dell'elettrodo (Fig. 1), fenomeni ricorrenti durante la determinazione di tale analita.

Compositi AuNP/RGO

Il terzo sistema caratterizzato è costituito da materiali ibridi contenenti grafene ridotto (RGO) e nanoparticelle d'oro. In particolare, l'ossido di grafene ridotto è stato modificato con AuNPs che a loro volta sono funzionalizzate con due differenti agenti: oleilammina e 3,4-dimetilbenzotriolo. Si tratta di una sintesi "in situ" in cui l'RGO, esfoliato e funzionalizzato con amminopirene o acido pirencarbossilico, agisce da sito di crescita e nucleazione per le nanoparticelle d'oro. L'attenzione è stata riposta nel comprendere come il materiale ibrido si comporti rispetto alle sue singole componenti e come l'agente capping agisca sulle prestazioni generali del dispositivo. L'elettrodo in cui le nanoparticelle sono funzionalizzate con tiolo è stato impiegato nella rilevazione di arsenico, uno degli elementi più tossici (sostanza cancer-



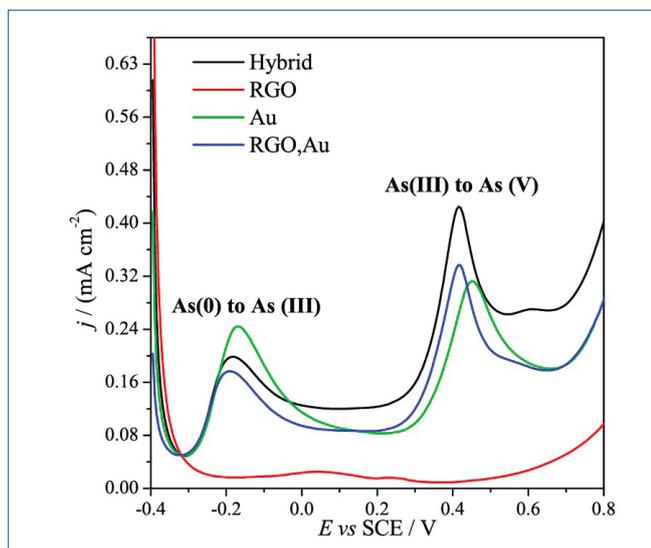


Fig. 2 - Voltammetria di stripping anodica di elettrodi modificati con solo RGO (curva rossa), solo AuPNs (curva verde), RGO e AuPNs in successione (curva blu) e ibrido (curva nera)

rogena di tipo 1 secondo il regolamento della IARC) per il corpo umano nella sua forma inorganica. La sua possibile presenza nelle acque fa sì che vi sia al giorno d'oggi una necessità sempre più urgente di trovare dei sistemi di rilevazione affidabili, robusti e sensibili. I materiali ibridi qui utilizzati, hanno mostrato ottime prestazioni in questo senso, permettendo di ottenere ottimi risultati, non solo in termini di sensibilità e limiti di rilevabilità, ma anche in termini di possibilità di speciazione tra As(III) ed As(V), come evidente in Fig. 2. La tossicità dell'arsenico è strettamente legata al suo stato di ossidazione: As(III) è di gran lunga più tossico del corrispondente catione As(V) e ciò giustifica l'importanza di poter distinguere in quale forma questo elemento si trovi nel campione in analisi. L'ibrido in cui le nanoparticelle sono funzionalizzate con oleilammina è stato invece utilizzato per analizzare la dopamina. Anche in questo caso le prestazioni dell'ibrido sono migliori rispetto alle singole controparti. In particolare, abbiamo dimostrato come i risultati migliori si ottengono utilizzando nanoparticelle di dimensioni inferiori (12 nm circa di diametro medio) e dopo eliminazione dell'agente capping (tramite spin coating con acido acetico e metanolo). In questo caso, la presenza della lunga catena carboniosa dell'oleilammina agisce da isolante e limita le prestazioni analitiche del dispositivo coprendo le nanoparticelle d'oro, la spe-

cie elettroattiva insieme all'ossido di grafene ridotto. In conclusione, il presente lavoro di tesi ha evidenziato la versatilità delle nanoparticelle d'oro nella preparazione di materiali compositi per la modifica di elettrodi da utilizzarsi in diverse applicazioni elettroanalitiche. In generale, si osserva come le prestazioni dei materiali compositi siano differenti e superiori rispetto al materiale massivo o alle singole componenti. Per questo motivo, i compositi possono essere considerati dei materiali innovativi, con eccellenti proprietà da scoprire e utilizzare secondo le necessità di ricerca.

BIBLIOGRAFIA

- [1] B. Katryniok, H. Kimura *et al.*, *Green Chem.*, 2011, **13**, 1960, doi: [10.1039/c1gc15320j](https://doi.org/10.1039/c1gc15320j)
- [2] S.E. Davis, M.S. Ide, R.J. Davis *et al.*, *Green Chem.*, 2013, **15**, 17, doi: [10.1039/C2GC36441G](https://doi.org/10.1039/C2GC36441G)
- [3] V. Pifferi, C. Chan-Thaw *et al.*, *Molecules*, 2016, **21**, 261, doi: [10.3390/molecules21030261](https://doi.org/10.3390/molecules21030261)
- [4] K. Tschulik, K. Ngamchuea *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, 2015, **25**, 5149, doi: [10.1002/adfm.201501556](https://doi.org/10.1002/adfm.201501556)
- [5] L.R. Holt, B.J. Plowman *et al.*, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2016, **55**, 397, doi: [10.1002/anie.201509008](https://doi.org/10.1002/anie.201509008)
- [6] G. Soliveri, V. Pifferi *et al.*, *Analyst*, 2015, **140**, 1486, doi: [10.1039/C4AN02219J](https://doi.org/10.1039/C4AN02219J)

Gold Nanoparticles in Composite Electrodes

In this Master Thesis work, performed by the Department of Chemistry of Università degli Studi di Milano, the potentialities of gold nanoparticles in composite electrodes have been investigated for applications in catalysis and sensoristic. The hybrid systems (Au+Pd or Pt, Au+TiO₂ and Au+graphene) show different characteristics and performances with respect to the single components, meaning the creation of an intimate contact between the materials, which generates new structures with increased properties with respect to the precursors.