

ANÁLISIS DEL POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO DURANTE LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ORO

German S. Kürten; María Ángela Álvarez Manso; Mariano H. Fonticelli

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Buenos Aires, Argentina

gskurten@gmail.com

Se describen estudios sobre mezclas de reacción a las que se adiciona NaBH_4 para la síntesis de nanopartículas metálicas. Se midió el potencial a circuito abierto de las soluciones utilizando diferentes electrodos y composiciones de las mezclas. Estos estudios permitieron determinar cuáles fenómenos pueden dificultar la reducción total de especies metálicas solubles, un aspecto de relevancia que ha sido informado [1]. Se determinó que la síntesis debe llevarse utilizando (i) medios ligeramente alcalinos de pH regulado, para evitar la hidrólisis de los aniones borohidruro; (ii) soluciones con baja concentración de oxígeno molecular, de manera de evitar un consumo del reductor por parte del O_2 ; (iii) fuerzas iónicas moderadas, para evitar la aglomeración de las nanopartículas formadas.

Borohidruro de sodio, potencial a circuito abierto, nanopartículas

El borohidruro de sodio (NaBH_4) es el agente reductor más comúnmente utilizado en la síntesis de nanopartículas (NPs) metálicas en vía húmeda. Es también ampliamente utilizado en el desarrollo de nuevas tecnologías como las de las celdas de combustible. Su asequibilidad y su gran capacidad reductora lo hace un reactivo óptimo para tal fin.

La síntesis de nanopartículas de Au (AuNPs) protegidas con ácido tiomálico (TMA) fue desarrollada por Kimura et al[2]. Posteriormente, Corthey et al [1] propusieron que las especies poliméricas de Au(I) y tiomolato no se reducen completamente. Esto da lugar a estructuras de tipo carozo@coraza , Au@Au(I)TMA .

El NaBH_4 es un reductor fuerte, comparado por ejemplo con el H_2 molecular, y, sin embargo, la reducción de las especies de Au(I) puede ser incompleta. Esto podría deberse a impedimentos cinéticos, por lo que se ensayaron alternativas que permitan prolongar el tiempo en el que se dan francas condiciones reductoras. En tal sentido, y debido a que existen diversas reacciones competitivas y simultáneas que conducen al consumo indeseado del anión borohidruro, se realizó un estudio sistemático de las condiciones de reacción, con el fin de optimizar la síntesis de nanopartículas de Au (AuNPs).

Para abordar el análisis de este sistema se utilizaron (i) soluciones de pH regulado con soluciones amortiguadoras; (ii) diferentes concentraciones de soluciones de NaBH_4 ; y (iii) condiciones en las que se eliminó el oxígeno molecular mediante burbujeo de gas nitrógeno o se aumentó la concentración de O_2 saturando con este gas puro. Todos estos factores repercuten en la estabilidad del BH_4^- y en el potencial de reducción.

Los ensayos preliminares consistieron en analizar el potencial a circuito abierto (OCP, *Open Circuit Potential*) de una solución buffer acuosa sin el agregado de iones áuricos. Para ello se utilizaron electrodos de Au como electrodos de trabajo y un electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia. Del mismo modo, se efectuaron medidas de OCP durante la síntesis de Au@Au(I)TMA pero en este caso se protegió al electrodo de Au con una monocapa autoorganizada de ácido mercatoundecanoico.

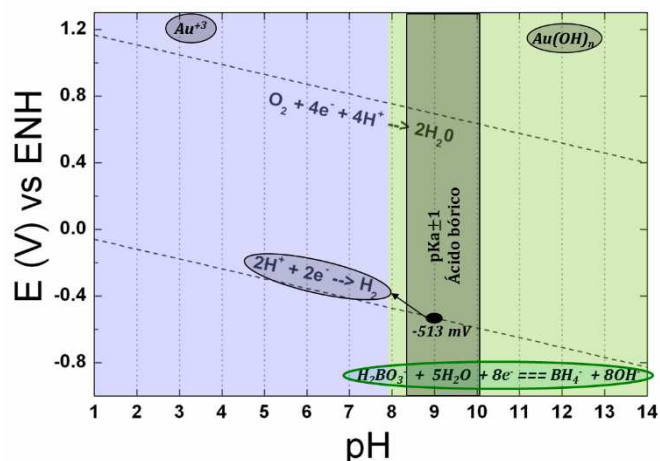


Figura 1: Diagrama de Pourbaix presentando diferentes regiones de estabilidad tanto del agua como de algunos de los reactivos utilizados en la síntesis de AuNPs.

La figura 1 esquematiza las regiones de estabilidad para las especies involucradas. Para valores de pH menores que 8 la hidrólisis del NaBH_4 ocurre de manera rápida, mientras que a mayores valores, la hidrólisis es lenta.

Es necesario aclarar también que el HAuCl_4 utilizado en la síntesis forma hidroxocomplejos a elevado pH, dificultando la reducción de la sal.

Debido a que uno de los productos de la oxidación del NaBH_4 es el ion borato las medidas fueron hechas con un buffer de ácido bórico/borato de pH = 9. Se observa, además, el potencial RHE obtenido a partir de la ecuación de Nernst. Nótese que la observación de potenciales menores que el correspondiente al RHE (-513 mV a pH = 9, respecto del electrodo normal de hidrógeno, NHE) debe corresponder al reductor agregado y no al hidrógeno molecular producido por a la descomposición de este.

De acuerdo con la figura 2a, al utilizar una solución 150 mM de NaBH_4 en contacto con aire o, alternativamente, saturada en N_2 el potencial se aproxima al valor esperado para soluciones de borohidruro. Estos valores de potencial, los que dependen de la concentración de NaBH_4 , van desde -940 mV hasta -932 mV.

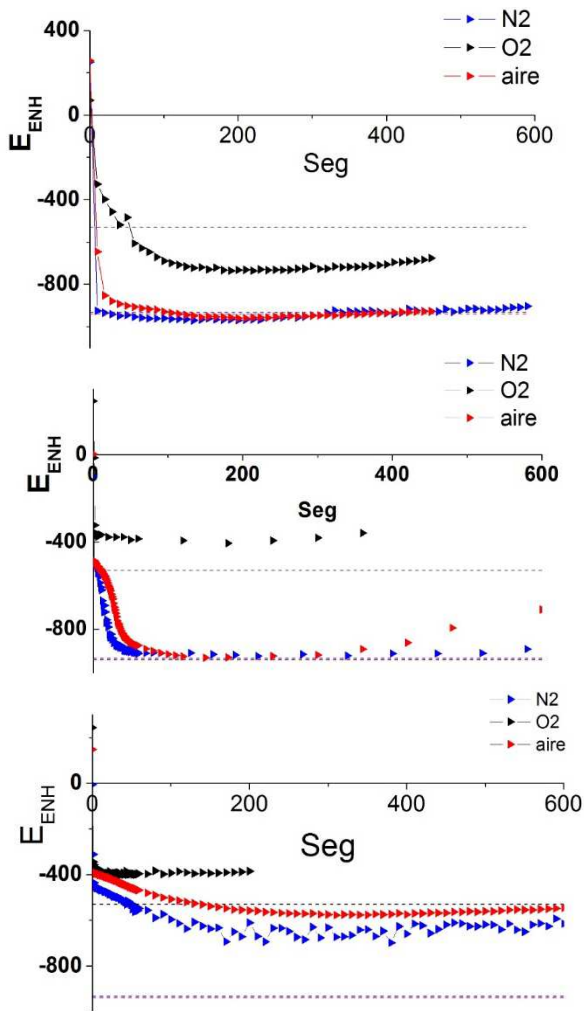


Figura 2: Medidas OCP en solución a) 150, b) 40 y c) 20 mM de NaBH_4 en soluciones buffer ácido bórico/borato, pH =9 saturadas en nitrógenos (azul), oxígeno (negro) y aire (rojo).

Puesto que varios procesos redox pueden ocurrir de manera simultánea sobre el electrodo, los potenciales medidos corresponden a potenciales mixtos. Más aun, no se observa un valor definido de potencial debido a que no hay un proceso suficientemente rápido que prevalezca sobre los otros que condicione el valor de potencial obtenido. Para los casos en que hay O_2 , a medida que la concentración de NaBH_4 disminuye, figura 2b y 2c, la presencia de este oxidante es relevante y para el caso de saturación con O_2 el potencial medido se encuentra por encima del que corresponde al del RHE. Esto demuestra que el oxígeno molecular consume cantidades significativas de borohidruro, incluso en ausencia de catalizadores como pueden serlo las AuNPs.

Posteriormente, se estudió la síntesis de Au@Au(I)TMA burbujeando N_2 y utilizando las mismas concentraciones de NaBH_4 . Puede observarse en la figura 3 que en todos los casos se alcanzan valores muy por debajo del potencial del RHE. Sin embargo, el intervalo de tiempo durante el que potencial corresponde a condiciones francamente reductoras depende de la concentración inicial de NaBH_4 .

Por otro lado al utilizar una gran concentración de NaBH_4 , por caso 150 mM, las NPs formadas se aglomeran debido al aumento de la fuerza iónica. Esto se hace evidente en el análisis de la figura 4. Para los casos de concentraciones iniciales de reductor 20 y 40 mM se observan los picos característicos de los plasmones superficiales de las AuNPs. En cambio, el aumento de concentración de borohidruro, aunque permite reducir parcial o totalmente las especies de Au, conduce a la formación de un precipitado oscuro. Presumiblemente formado por AuNPs aglomeradas.

De acuerdo con esto se puede establecer que existe una relación de compromiso entre la cantidad de NaBH_4 que se utiliza para tener un intervalo de tiempo óptimo para la reducción de las NPs, sin que estas sufran precipitación por una la excesiva fuerza iónica.

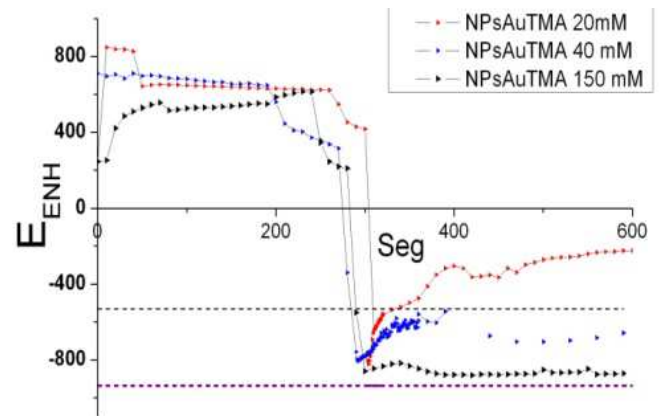


Figura 3: Medida del potencial a circuito abierto para una síntesis de NPs@AuTMA utilizando 20, 40 y 150 mM de NaBH_4

Los resultados aquí presentados muestran que a pesar de que el reductor se agrega en general en gran exceso estequiométrico su descomposición a través de hidrólisis y su oxidación por el oxígeno molecular afectan significativamente los procesos de síntesis de nanopartículas de Au. Por ello, es necesario trabajar con soluciones de pH regulado y en ausencia de oxígeno molecular para realizar preparaciones en forma controlada. Sin embargo, altas concentraciones de iones BH_4^- y/o B(OH)_4^- pueden conducir a la aglomeración de las nanopartículas preparadas.

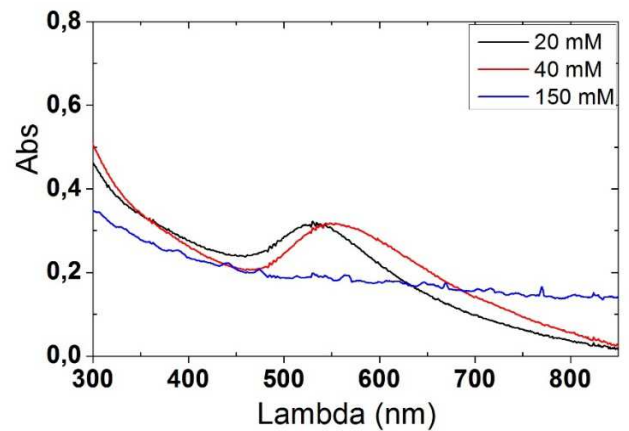


Figura 4: Espectro Uv visible de las NPs@AuTMA sintetizadas bajo atmosfera de N_2 utilizando diferentes concentraciones de NaBH_4

REFERENCIAS

[1] G. Corthey; L.J. Giovanetti; J.M. Ramallo-López; E. Zelaya; A. Rubert; G. Benitez; F. Requejo; M. Fonticelli; R. Salvarezza. "Synthesis and Characterization of Gold@Gold(I)-ThiomalateCore@Shell Nanoparticles" *ACS Nano*, **42010**, 3413-3421.
 [2] S. Chen; K. Kimura. "Synthesis and Characterization of Carboxylate-Modified Gold Nanoparticle Powders Dispersible in Water" *Langmuir*, **15**, **1999**, 1075-1082.