



Nanopartículas ocas de ouro contendo óxido semicondutor para aplicação em fotocatalise plasmônica

Orientado: Geovana Geanine Padovani; **Orientador:** Prof. Dr. Italo Odone Mazali

Instituição: Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

Highlights: Obtenção de uma *nanocage* de morfologia cúbica oca composta de Ag-Au através do método de substituição galvânica. Deposição de uma camada fina de TiO_2 pelo método SHINERS à *nanocage* para aplicação em fotocatalise plasmônica.

Devido ao aumento dos problemas ambientais e da busca por uma energia sustentável e limpa, a fotocatalise ganhou um espaço importante nas pesquisas atuais. A partir dela, pode-se, por exemplo, quebrar a molécula de água, gerando gás hidrogênio que é um combustível limpo (CHADHA et al., 2014) além de poder aplicá-la no tratamento de água, auxiliando na degradação de resíduos farmacêutico que são altamente estáveis. (FANOURLAKIS et al., 2020)

A fotocatalise consiste em um processo que excita os elétrons da banda de valência para a banda de condução de uma substância fotocatalisadora a partir da incidência de radiação. (CHAN; BARTEAU, 2005) No entanto, um dos óxidos semicondutores mais empregados na fotocatalise, o dióxido de titânio, apresenta propriedades que limitam seu uso, entre elas, a alta taxa de recombinação elétron-buraco e seu alto *band gap* de 3,2 eV. Isso faz com que, para atuar como fotocatalisador, seja necessário luz em comprimentos de onda abaixo de 400 nm, além de que sua atividade catalítica na região do visível é muito baixa, não utilizando mais do que 4% a luz solar. (LI et al., 2017)

Assim, a estratégia para o aumento da atividade catalítica na região do visível é utilizar-se de uma nanopartícula metálica. Dessa maneira, devido à ressonância plasmônica de superfície localizada (LSPR) das nanopartículas metálicas e a junção de Schottky, é possível o processo de fotocatalise plasmônica. O LSPR contribui absorvendo fortemente à luz visível, enquanto a junção de Schottky, que aparece devido o contato entre o metal e o semicondutor, força a separação entre elétrons e buracos e transfere carga. (SUBRAMANIAN; WOLF; KAMAT, 2004; WANG et al., 2012; ZHANG et al., 2017)

A nanopartícula utilizada no projeto é denominada *nanocage* de morfologia cúbica oca obtida através do método de substituição galvânica em um nanocubo maciço de prata. Desse modo, pode-se ajustar a banda plasmônica através do grau de substituição $\text{Ag} \rightarrow \text{Au}$. (SKRABALAK et al., 2007) O semicondutor utilizado é o dióxido de titânio que foi depositado sobre a *nanocage* através do método de obtenção de substratos SHINERS. (HARTMAN; WECKHUYSEN, 2018; KRAJCZEWSKI; KUDELSKI, 2019)

Palavras-chave: substituição galvânica, *nanocage*, LSPR, fotocatalise plasmônica, SHINERS.

METODOLOGIA

Antes do início de cada síntese, toda vidraria que seria utilizada foi limpa e descontaminada com “solução piranha” (H_2SO_4 : H_2O_2 4:1) e, em seguida, com água régia (HNO_3 : HCl 1:3).

○ *Nanocubo de prata*

Inicialmente, sob atmosfera inerte, se aqueceu sem grandes variações de temperatura, 15mL de etilenoglicol anidro (EG) à 150°C durante 1 hora. Após esse período, foi feita a adição de 3,75 mL de uma solução 20 mg/mL de polivinilpirrolidona (PVP – 55000) e 0,175 mL de uma solução 0,72 mg/mL de sulfeto ácido de sódio (NaHS). Em seguida, foi feita a adição de uma solução 48 mg/mL de nitrato de prata (AgNO_3) com o auxílio de uma bomba peristáltica na taxa de 1 ml/min, em que se adicionou 1,24 mL da solução no total. Após as adições aguardou-se a mudança de coloração para um “verde ocre”, um dos indicativos da formação

dos nanocubos, e em seguida, resfriou-se o balão de reação em banho de gelo. (SKRABALAK et al., 2007; SANTINOM, 2017)

Para isolar os nanocubos em meio aquoso (SKRABALAK et al., 2007) foi necessário utilizar acetona para transferir todo o volume de reação e centrifugar durante 25 min à 2000 g. Retirou-se o sobrenadante, dispersou-se as partículas em água pura 18,2 MΩ.cm e centrifugou-se novamente por 10 min à 9000 g. Repetiu-se a centrifugação com água por mais três vezes. A suspensão foi mantida protegida da luz e armazenada em geladeira.

○ *Nanocage*

A *nanocage* foi obtida através do método de substituição galvânica no nanocubo maciço de prata. O procedimento consiste em aquecer 100 μL da suspensão de nanocubos obtidos anteriormente em 5,0 mL de uma solução 9,0 mM de PVP até fervura por 10 minutos. Após esse período, com o auxílio de uma bomba de seringa, foi adicionado uma solução 0,1 mM de H₂AuCl₄ na taxa de 45 mL/h. Após a mudança de coloração, o sistema deve permanecer em refluxo por 10 minutos até que a cor seja estabilizada.

○ *Filme TiO₂*

Essa síntese (HARTMAN; WECKHUYSEN, 2018) consiste em concentrar 0,5 mL da suspensão de *nanocages* obtidas anteriormente e dispersá-las em 3 mL de isopropanol. Em seguida, sob agitação de 2000 rpm, é feita a adição de 73,8 μL uma solução 1,1 mM de (3-aminopropil) trimetoxissilano (APTMS). Após 10 minutos, é adicionado 184,5 μL de uma solução 2,5 mM de isopropóxido de titânio (IV) (trietanolaminato - TTEAIP) que permanece em agitação durante 1 hora. Por fim, após esse período, adiciona-se 49,5 μL de uma solução de hidróxido de amônia (27% m/v) e o sistema deve permanecer em agitação durante uma noite.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

○ *Nanocubo de prata*

O espectro de extinção obtido para os nanocubos de Ag após o término da síntese está representado na **Figura 1**, em que o máximo da banda de extinção está centrado em 467 nm. Um espectro das mesmas partículas foi tirado 20 dias após a síntese e o máximo de extinção não se deslocou após esse período, o que indica a alta estabilidade dessas nanopartículas. O branco utilizado foi o etilenoglicol. Na **Figura 2** está apresentado o espectro para os nanocubos dispersos em água, em que apesar do deslocamento de 28 nm, o formato da curva indica os cubos.

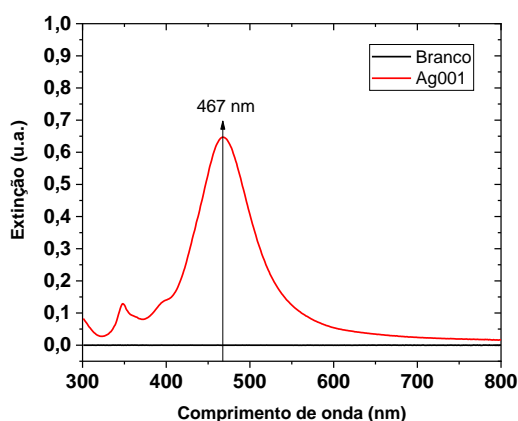


Figura 1: Espectro de extinção para os nanocubos de prata (nanocubos dispersos em etilenoglicol).

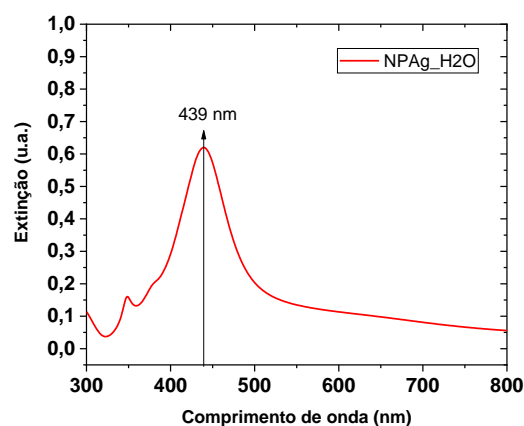


Figura 2: Espectro de extinção para os nanocubos de prata após 20 dias de síntese (nanocubos dispersos em etilenoglicol).

A **Figura 3** mostra imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) que confirma a formação da morfologia cúbica de interesse. A partir dela, pôde-se medir o tamanho médio das partículas que se deu em 60 ± 8 nm. As imagens de TEM revelam uma alta “pureza” de morfologia e um controle efetivo no tamanho dos nanocubos.

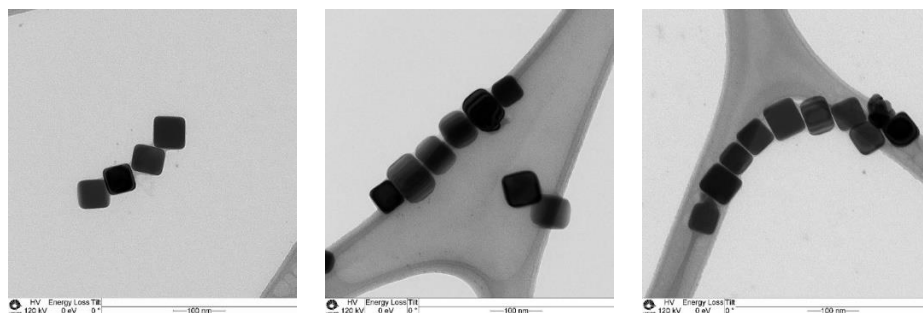


Figura 3: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtida para os nanocubos de prata (Ag001).

○ *Nanocage*

A **Tabela 1** sintetiza os resultados obtidos para a síntese da *nanocage*, indicando o comprimento de onda máximo de extinção obtido para determinado volume de solução de ouro adicionada. Os valores marcados com um asterisco (*) se referem à valores lidos no *display* da bomba de seringa, podendo variar de 100 a 200 μL acima do valor lido na graduação da seringa.

Tabela 1: Condições de síntese da *nanocage* AgAu.

Síntese	Taxa (ml/h)	Volume de nanocubo de Ag adicionado (μL)	Volume de solução HAuCl_4 0,1 mM adicionado (mL)	Comprimento de onda de máximo de extinção (nm)
1			0,7*	679
2	45		0,5	607
3		100	0,9	600
4	33		0,4	478
5			0,3	539
6		142	0,7*	637
7	27		0,8	635
8		200	0,8	644

Apesar da taxa descrita na literatura (SKRABALAK et al., 2007) ser de 45 mL/h, tentou-se ajustar para a fim de controlar a mudança de cores, permitindo melhor ajuste da posição da banda plasmon. No entanto, a diferença não foi significativa devido ao tamanho da gota despejada que era constante. Os resultados esperados são que, quanto mais prata é substituída, ou seja, quanto maior a quantidade de solução de ouro adicionada, maior o deslocamento da banda plasmon para o vermelho (*red shift*) (JENKINS et al., 2015; SKRABALAK et al., 2007) No geral, os resultados obtidos são os esperados, com exceção da síntese 3 e 5.

Quando comparado à síntese 1, a síntese 3 apresenta menor deslocamento com mais solução de ouro adicionada, permanecendo todos os outros parâmetros iguais. Para a mesma síntese, observou-se que a cor final da suspensão estava bem mais intensa comparado às demais. Com isso, uma das possíveis conclusões é que, antes de adicionar as nanopartículas de prata para aquecer, faltou a homogeneização da suspensão, o que pode ter feito com que uma maior concentração de partículas de prata fossem adicionadas, o que condiz com o fato de que, para alcançar um maior deslocamento da banda, seria necessário adicionar mais solução de ouro.

A síntese 5 diverge pois ela foi realizada com uma solução HAuCl_4 0,08 mM. Sendo assim, espera-se que, para a mesma quantidade de prata, fosse necessário adicionar uma maior quantidade da solução precursora de ouro para que o espectro deslocasse até determinado comprimento de onda quando comparado à uma adição com solução HAuCl_4 0,1mM. Pode-se observar a divergência quando se compara a síntese 5 com a síntese 4. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras evidenciam a formação da morfologia de interesse: cubo oco de composição prata-ouro. É possível observar que a nanopartícula cúbica de prata foi “esculpida” através do contraste da imagem comparando-se a **Figura 4(a)** com as microscopias apresentadas na **Figura 3**. Na **Figura 4** também está apresentado mapeamentos EDS de alta resolução, em que pode-se observar a distribuição da prata (b), ouro (c) e a sobreposição das duas distribuições (d) para a mesma nanopartícula.

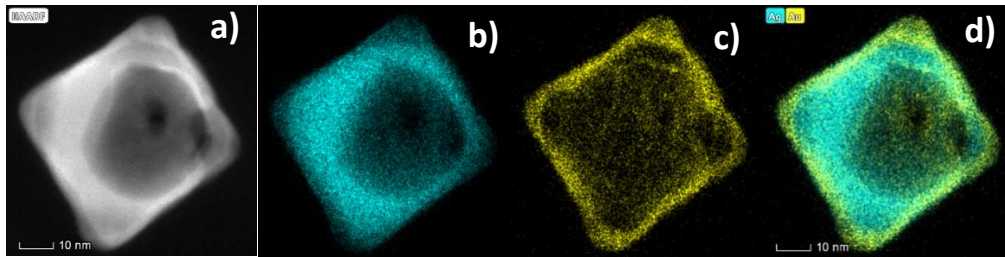


Figura 4: Imagens de microscopia (a) e EDS de Ag (b), Au (c) e a sobreposição AgAu (d)

○ Filme TiO_2

Os cálculos feitos foram para sintetizar filmes de 4 nm de espessura. Após o final da síntese também foi obtido um espectro UV-Vis em que o esperado era observar um deslocamento da banda LSPR para o vermelho devido ao revestimento de TiO_2 . Quanto maior esse revestimento, maior deve ser o deslocamento devido ao aumento da constante dielétrica do TiO_2 . (HARTMAN; WECKHUYSEN, 2018)

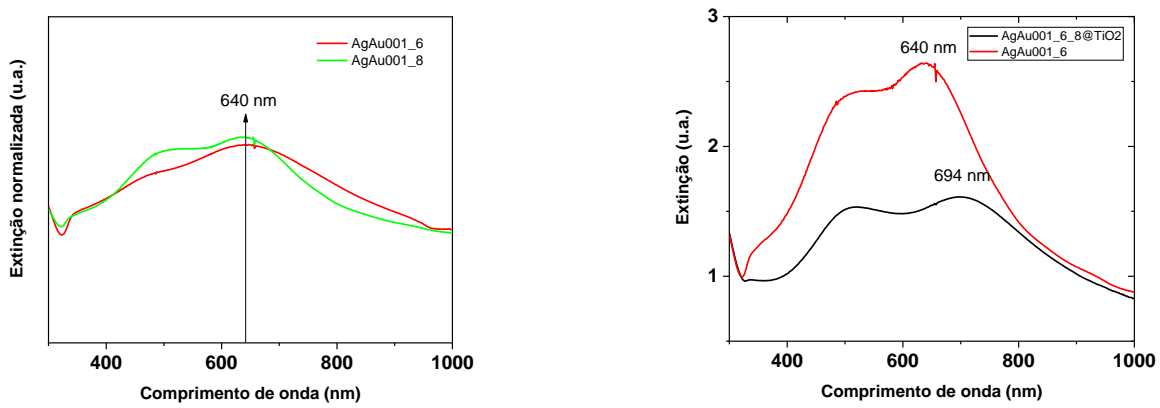


Figura 5: Espectros de extinção das nanopartículas referentes às sínteses 6 e 8 (à esquerda) e comparação dos espectros antes e após a síntese do filme de TiO_2 (à direita).

Na **Figura 5**, está apresentado os espectros referentes às sínteses 6 e 8 (à esquerda) que foram misturadas para se obter quantidade suficiente de nanopartículas metálicas para a síntese. Após a síntese, o espectro (à direita) mostrou o máximo de absorbância em 694 nm, ou seja, houve um deslocamento para maiores comprimentos de onda, como o esperado. No entanto, apesar de haver deslocamento, esse espectro foi realizado utilizando isopropanol como solvente e não água, para que fosse possível uma comparação com as nanopartículas metálicas que estavam em meio aquoso. Isso ocorreu devido as dificuldades em se obter as nanopartículas isoladas em água, pois durante o procedimento as nanopartículas aderiram completamente ao frasco.

A **Figura 6** apresenta imagens TEM para confirmar a formação do filme de TiO_2 . Nas imagens é possível observar que o filme não se formou da maneira esperada. Além disso, como as partículas não estavam devidamente isoladas, havia excesso de reagente da síntese. Na **Figura 7** observa-se Ti em torno das nanopartículas, no entanto não se assemelha ao esperado, uma vez que não é um filme homogêneo. Além disso, deve-se ressaltar que as imagens EDS foram obtidas apenas para o Ti e não para o TiO_2 , ou seja, mesmo que se observe um contorno ao redor da *nanocage*, este pode estar associado ao excesso de reagente que não foi retirado do meio além do TiO_2 formado.

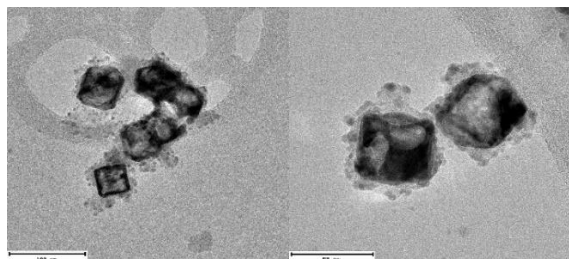


Figura 6: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da síntese AgAu001_6_8@TiO₂.

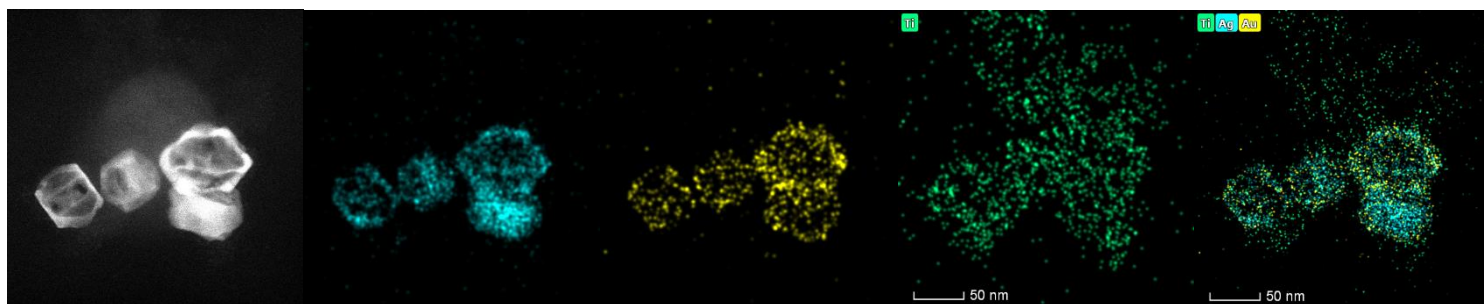


Figura 7: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de um grupo de nanopartículas da síntese AgAu001_6_8@TiO₂.

CONCLUSÃO

Por depender de condições bem controladas, a síntese do nanocubo de prata pode ser de difícil obtenção. No entanto, foram alcançados resultados satisfatórios relacionados à esta síntese, em que as imagens de microscopia e EDS mostram a morfologia cúbica da nanopartícula como planejado apresentando controle na distribuição de tamanhos que se deu em torno de 60 ± 8 nm. Além disso, as nanopartículas se mostraram extremamente estáveis durante um longo período.

Durante a reação de substituição galvânica para a obtenção das *nanocages*, obteve-se resultados previstos em sua maioria e possíveis justificativas para aqueles que não saíram como o esperado.

A síntese do filme fino de TiO₂ sobre a *nanocage* apresentou resultados divergentes do esperado, de tal forma que deveriam ter sido sintetizados mais vezes e por diferentes metodologias até que fosse obtido. Apesar de terem sido obtidas imagens de EDS que mostram o que parece ser o filme esperado, o mapeamento de titânio observado pode estar relacionado ao excesso de reagente já que também existiram dificuldades para isolar as nanopartículas. Devido à situação de pandemia de Covid-19 as sínteses não puderam continuar, de tal modo que os testes catalíticos também não foram realizados. Apesar disso, foram obtidos resultados satisfatórios em relação à *nanocage*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHADHA, T. S. et al. Gold nanocage coupled single crystal TiO₂ nanostructures for near-infrared water photolysis. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 16, n. 11, p. 2696, nov. 2014.

CHAN, S. C.; BARTEAU, M. A. Preparation of Highly Uniform Ag/TiO₂ and Au/TiO₂ Supported Nanoparticle Catalysts by Photodeposition. **Langmuir**, v. 21, n. 12, p. 5588–5595, jun. 2005.

FANOURAKIS, S. K. et al. Nano-based adsorbent and photocatalyst use for pharmaceutical contaminant removal during indirect potable water reuse. **npj Clean Water**, v. 3, n. 1, p. 1, jan. 2020.

HARTMAN, T.; WECKHUYSEN, B. M. Thermally Stable TiO₂ - and SiO₂ -Shell-Isolated Au Nanoparticles for In Situ Plasmon-Enhanced Raman Spectroscopy of Hydrogenation Catalysts. **Chemistry - A European Journal**, v. 24, n. 15, p. 3733–3741, 12 mar. 2018.

JENKINS, S. V. et al. Synthesis of Hollow Gold–Silver Alloyed Nanoparticles: A “Galvanic Replacement” Experiment for Chemistry and Engineering Students. **Journal of Chemical Education**, v. 92, n. 6, p. 1056–1060, 9 jun. 2015.

KRAJCZEWSKI, J.; KUDELSKI, A. Shell-Isolated Nanoparticle-Enhanced Raman Spectroscopy. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, p. 410, 4 jun. 2019.

LI, C.-J. et al. Photocatalytic Activities Enhanced by Au-Plasmonic Nanoparticles on TiO₂ Nanotube Photoelectrode Coated with MoO₃. **Nanoscale Research Letters**, v. 12, n. 1, p. 560, dez. 2017.

SANTINOM, A. **Síntese e estudos da variação do ambiente químico no sinal SERS para nanocubos de prata**. 2017.

SKRABALAK, S. E. et al. Facile synthesis of Ag nanocubes and Au nanocages. **Nature Protocols**, v. 2, n. 9, p. 2182–2190, set. 2007.

SUBRAMANIAN, V.; WOLF, E. E.; KAMAT, P. V. Catalysis with TiO₂ /Gold Nanocomposites. Effect of Metal Particle Size on the Fermi Level Equilibration. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 15, p. 4943–4950, abr. 2004.

WANG, P. et al. Plasmonic photocatalysts: harvesting visible light with noble metal nanoparticles. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 28, p. 9813, 2012.

ZHANG, H. et al. In situ dynamic tracking of heterogeneous nanocatalytic processes by shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy. **Nature Communications**, v. 8, p. 15447, 24 maio 2017.