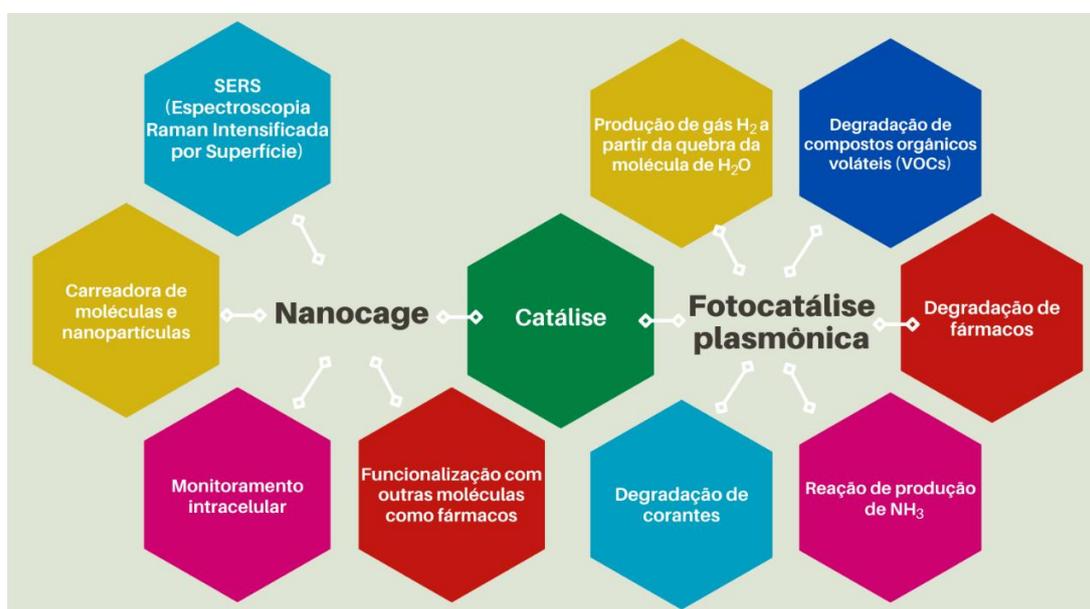


## NANOCUBOS OCOS DA LIGA Ag/Au REVESTIDO COM FILME ULTRAFINO DE TiO<sub>2</sub> PARA APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE PLASMÔNICA

**Palavras-Chave:** LSPR, *nanocage*, fotocatalise plasmônica

**Geovana Geanine Padovani – Instituto de Química - UNICAMP**

**Prof. Dr. Italo Odone Mazali (orientador) – Instituto de Química – UNICAMP**



### INTRODUÇÃO

Fotocatalise plasmônica é um fenômeno que ocorre a partir da incidência de fótons em uma substância fotocatalisadora que tem seus elétrons excitados de sua banda de valência para sua banda de condução gerando elétrons e buracos que podem participar de reações redox na superfície do fotocatalisador antes de se recombinarem. Um dos semicondutores mais utilizados como fotocatalisador é o TiO<sub>2</sub>, no entanto, este semicondutor apresenta um alto valor de band gap (3,2 eV), alta taxa de recombinação elétron/buraco e necessita de luz ultravioleta para que ocorra a transferência do elétron para a banda de condução. Nesse sentido, são aplicadas as nanopartículas metálicas em contato com este semicondutor que, devido suas características como a banda plasmônica de superfície localizada (LSPR), aumento de campo eletromagnético na sua interação com a luz, armadilha de portadores de carga, absorção da luz visível, e a junção de Schottky formada, aumentam o tempo de recombinação elétron/buraco facilitando para que as reações redox aconteçam na presença da incidência de luz visível, podendo ser a luz solar. Neste projeto, a nanopartícula metálica utilizada será uma *nanocage* de ouro que será obtida através de um processo de substituição galvânica utilizando inicialmente um nanocubo maciço de prata. O TiO<sub>2</sub> será obtido através de diferentes rotas sintéticas. Os nanomateriais sintetizados serão caracterizados por difratometria de raios X, UV-Vis, microscopia eletrônica e espectroscopia Raman. A fotocatalise plasmônica será realizada em um reator fotocatalítico, sendo incidida radiação de comprimento de onda específico para interagir com a nanoestrutura metálica.

Devido à pandemia de Covid-19, durante o período do projeto foi produzido um levantamento bibliográfico buscando identificar rotas alternativas para a síntese das *nanocages* de AuAg, aplicação das estruturas das nanopartículas metálicas em fotocatalise plasmônica, o mecanismo em que ocorre o fenômeno e experimentos para confirmação da atividade fotocatalítica da nanopartícula sintetizada.

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### *Nanocage de AgAu*

A revisão bibliográfica foi realizada entre artigos que foram publicados nos últimos 5 anos. Dentre as rotas sintéticas encontradas para a síntese de *nanocages* da liga AgAu (**Figura 1**), a maioria é realizada através do método de substituição galvânica, porém com diferentes agentes passivantes, diferentes procedimentos, diferentes solventes, entre outros. Importante notar que muitos dos artigos se referem a *nanocage* como uma nanopartícula oca, mas que não necessariamente apresenta morfologia cúbica.

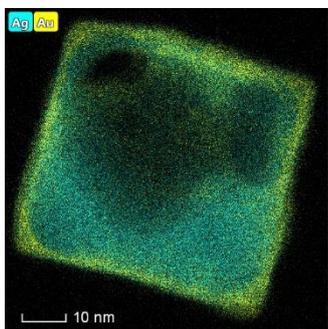


Figura 1 Nanocage de prata (azul) e ouro (amarelo)

Entre uma das diferentes metodologias, encontrou-se a de Cao *et al.* (CAO *et al.*, 2020) que propuseram a síntese da *nanocage* através da coordenação do íon  $\text{Au}^{3+}$  com a hexametilenotetramina (HMT) que forma uma estrutura similar a um cubo. Assim, quando o agente redutor é adicionado, as nanopartículas de ouro são formadas e apresentam-se em formato de *cage*. Os átomos de prata são então reduzidos e depositados em sua superfície. A *nanocage* formada apresentou partículas uniformes, com prata e ouro distribuídos homogeneamente, com aproximadamente 40 nm de aresta e espessura de parede de 5 nm. O espectro UV-Vis mostra o máximo de extinção em 740 nm e o espectro Raman da molécula 4-MBA foi intensificado na presença da *nanocage*, usando laser em 785 nm. (CAO *et al.*, 2020)

No trabalho de Lu *et al.* (LU *et al.*, 2018) foi descrita a obtenção da *nanocage* através da substituição galvânica sendo cetilpiridínio (CPC) o agente passivante. O resultado foi uma *nanocage* com um poro maior, sendo denominada pelos pesquisadores de *nanowrapper* (**Figura 2**). O objetivo do trabalho era o transporte de outras nanopartículas no interior da *nanowrapper*, como forma de encapsulamento. Os resultados indicaram uma nanopartícula composta de 66% de Au e 34% de Ag, 112 nm de aresta, 8 nm de espessura, se aproximando de 15 nm nas bordas originais do cubo e cintos com largura de aproximadamente 38 nm. (LU *et al.*, 2018)

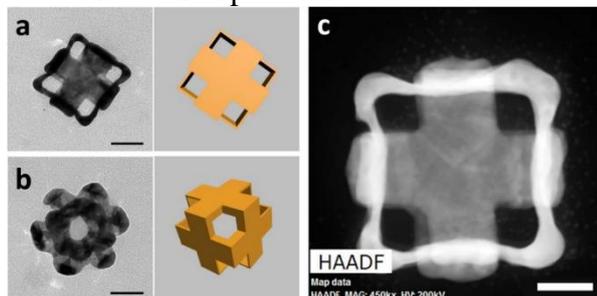


Figura 2 Morfologia da nanowrapper (LU *et al.*, 2018)

Através do mesmo procedimento relatado por Lu *et al.*, Guo *et al.* sintetizaram a mesma nanopartícula com o objetivo de aplicar como substratos SERS (Espectroscopia Raman Intensificada por Superfície) e obtiveram as nanopartículas com diferentes graus de substituição galvânica. (GUO *et al.*, 2018)

Foi encontrado na literatura (REHN; RINGE, 2018) a síntese de *nanocages* em meio não aquoso, em que foi utilizado como solvente o metanol, etanol e N,N-dimetilformamida: tolueno (1:1), o que estende a utilização do método de substituição galvânica para obter *nanocages* de metais que são instáveis em água e, com a devida modificação, metais instáveis ao ar. Além disso, essa nanopartícula poderia transportar moléculas insolúveis em água através da inserção em sua cavidade. A mudança do solvente implica também na mudança da suavidade das cascas e nos furos.

Moreau *et al.* relatam a síntese de *nanocages* à temperatura ambiente. Neste trabalho nanoesferas de Ag passaram pelo processo de substituição galvânica tornando-se ocas mantendo a morfologia da nanopartícula. (MOREAU *et al.*, 2017)

Devido a maior simplicidade, a metodologia escolhida para o trabalho foi a obtenção de *nanocages* a partir do método de substituição galvânica sob um nanocubo maciço de prata obtido previamente a partir do método poliol (SANTINOM, 2017; SKRABALAK *et al.*, 2007). O CPC não seria utilizado como agente passivante, pois retiraria os vértices do cubo, que para fotocatalise plasmônica não é interessante pois são nos vértices que ocorre a maior atividade catalítica devido ao aumento da intensidade do campo eletromagnético. (FENG *et al.*, 2019)

### ***Aplicação de sistemas híbridos metal-semicondutor em fotocatalise plasmônica***

Nos diferentes trabalhos publicados, foram encontradas nanopartículas de diferentes morfologias que foram aplicadas como sistemas fotocatalisadores plasmônicos. Na **Tabela 1** encontra-se um resumo das nanopartículas e suas respectivas eficiências como fotocatalisadores, assim como as condições experimentais e a molécula alvo de degradação ou então de produção.

Além dos diferentes catalisadores pesquisados, foi estudado mecanismos pelo qual a fotocatalise plasmônica ocorre. Xuming Zhang e colaboradores (ZHANG *et al.*, 2013) publicaram, em 2013, um *review* que aborda os fundamentos da fotocatalise plasmônica. Como descrito pelos autores, o fenômeno ocorre em 5 passos independentes (I) transferência dos reagentes na superfície do fotocatalisador, (II) adsorção dos reagentes, (III) reações redox na fase adsorvida, (IV) dessorção dos produtos formados da superfície e (V) transferência dos produtos para longe da superfície. A ressonância plasmônica de superfície localizada (LSPR), a junção de Schottky, as armadilhas para o portador de carga e a alta área superficial causam o aumento da separação de carga e,

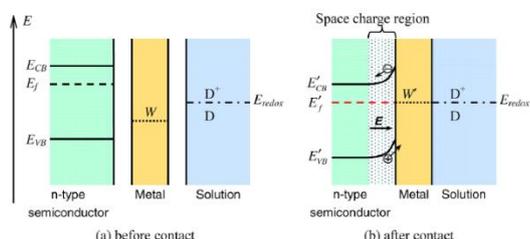


Figura 3 Diagrama de energia da fotocatalise plasmônica antes do contato com a nanopartícula metálica (a) e após o contato (b) (ZHANG *et al.*, 2013)

consequentemente, aumentam a taxa de reação, favorecendo a etapa (III). Além disso, a luz incidente na nanopartícula metálica causa o aumento da temperatura que também faz com que ocorra o aumento da taxa de reação.

Na **Figura 3** observa-se os diagramas de energia da fotocatalise plasmônica para  $TiO_2$  do tipo *n*. É possível notar que o contato entre o semicondutor e o metal faz com que o nível de energia de Fermi ( $E_f$ ), a

função de trabalho do metal ( $W$ ) e o potencial redox ( $E_{redox}$ ) são equilibrados e a região de carga espacial é formada. (ZHANG *et al.*, 2013)

O contato entre um semicondutor de  $TiO_2$  do tipo *n* e uma nanopartícula metálica faz com que ocorra uma difusão de elétrons que vai do  $TiO_2$  para o Au, o que cria uma região de carga espacial no  $TiO_2$ , ou seja, uma região que é livre de portadores de carga e induz cargas opostas na nanopartícula de Au, criando um campo elétrico que aponta do  $TiO_2$  para o Au. Esse campo gerado impede a recombinação do par elétron/buraco, forçando os elétrons a permanecerem no Au enquanto os buracos permanecem no  $TiO_2$ . Neste momento, as reações redox ocorrem na superfície do catalisador, sendo os elétrons e buracos formados pela incidência de luz capturados pelos aceptores e doadores presentes na solução. (ZHANG *et al.*, 2013)

Outra maneira em que ocorre a transferência de elétrons é através dos elétrons excitados pelo LSPR no Au que tem energia suficiente para atravessar a região de carga espacial, alimentando a banda de condução do  $TiO_2$ . (ZHANG *et al.*, 2013)

**Tabela 1:** Fotocatalisadores e suas respectivas eficiências de acordo com a molécula alvo e condições do experimento

Nanopartícula	Molécula poluente ou objetivo do trabalho	Condições do experimento	Eficiência do fotocatalisador	Referência
N-Ag-TiO <sub>2</sub> -ZnO	Corante Orange II	Orange II 20 mg/L; 30 min de adsorção; lâmpada de Xe (máx.= 500 nm); filtros de corte de 420 nm; intensidade da luz de ~ 40 mW/cm <sup>2</sup>	Degradou 93,4% do corante	(QIN et al., 2019)
Au-Ag <sub>2</sub> O	Produção de NH <sub>3</sub>	Lâmpada de Xe 300 W; intensidade de 100 mW/cm <sup>2</sup> ; distância de 6 cm do reator	Produziu 28,2 mg/m <sup>2</sup> h <sup>-1</sup> de NH <sub>3</sub> e apresentou eficiência de conversão solar de 0,017% em apenas 1 incidência.	(NAZEMI; EL-SAYED, 2019)
Nanofibras de TiO <sub>2</sub> decoradas com Au	Rodamina B (RhB) e azul de metileno (AM)	5 mg de Ag-TiO <sub>2</sub> dispersados em 50 mL de solução de RhB (máximo de absorção em 553 nm) ou AM (máximo de absorção em 668 nm); 1h de adsorção; simulador solar (AM 1.5G)	Degradou 81% de RhB em 1h e 100% após 3h de experimento. Degradou 88% do AM sob 3h de irradiação solar	(TANG et al., 2021)
Nanopartículas de Au decoradas com TiO <sub>2</sub>	Azul de metileno (AM)	AM 4 ppm (máxima absorção em 664 nm); 100 mg de Ag@TiO <sub>2</sub> ; iluminação UV 30W; intervalo de tempos de medida de 25, 50, 75 e 100 minutos	Degradação de 95% em 100 minutos de irradiação UV	(SAGADEVAN et al., 2020)
Nanopartículas de diferentes teores de Au decoradas com esferas ocas de TiO <sub>2</sub>	R6G	20 mg de AuTiO <sub>2</sub> foram dispersas em 250 mL de R6G (30 ppm); lâmpada PLS-SXE300C; distância de 10 cm do reator; filtro AM 1.5G; intensidade de 0,2 W/cm <sup>2</sup>	NP com 5% Au degradou 96,9% do R6G em 30 minutos	(FU et al., 2020)
Au/TiO <sub>2</sub>	Azul de metileno (AM)	10 mg de Ag/TiO <sub>2</sub> em 20 mL de AM; 30 min de adsorção; cabine de reação <i>home made</i> ; lâmpadas de LED; intensidade de 540 W/m <sup>2</sup>	Degradação de 97% em 150 minutos de irradiação com luz visível	(CELEBI et al., 2021)
AgCINC#AgCl/AuNPs	<i>o</i> -fenilenediamina (OPD) RhB, Reactive Red, Amaranto e Cr (VI)	Luz visível com presença de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> no meio reacional (exceto na reação de redução do cromo); potência de 400W na lâmpada do experimento de degradação dos corantes	Degradação de 99% de OPD em 21 min; 96% de RhB em 3h, 97% de Reactive Red em 1,5h, 96% de amaranto em 30 min e 97% de Cr (VI) em 1h20min	(JOO; KIM; LEE, 2017)

Na **Tabela 2** estão apresentadas as principais reações de oxirredução que ocorrem em fotocatalisadores plasmônicos baseados em TiO<sub>2</sub>. (KUMAR et al., 2021)

Reactions	E° (V) versus NHE (pH = 0)	Photocatalytic N <sub>2</sub> fixation	
Photocatalytic hydrogen generation		N <sub>2</sub> + e <sup>-</sup> → N <sup>2-</sup>	-4.16
2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> (g)	0	N <sub>2</sub> + H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → N <sub>2</sub> H	-3.20
2H <sub>2</sub> O (aq) + 4h <sup>+</sup> → O <sub>2</sub> (g) + 4H <sup>+</sup>	1.23	N <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → N <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-1.32
Photocatalytic CO <sub>2</sub> reduction		N <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> → N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-0.36
2CO <sub>2</sub> (g) + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (aq)	-0.48	N <sub>2</sub> + 5H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> → N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	-0.23
CO <sub>2</sub> (g) + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → HCOOH (aq)	-0.19	N <sub>2</sub> + 6H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> → 2NH <sub>3</sub>	-0.14
CO <sub>2</sub> (g) + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → CO (g) + H <sub>2</sub> O	-0.12	NO <sub>2</sub> (g) + 2H <sub>2</sub> O + 3h <sup>+</sup> → NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup>	0.96
CO <sub>2</sub> (g) + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> → HCHO (aq) + 2H <sub>2</sub> O	-0.07	NO <sub>2</sub> (g) + H <sub>2</sub> O + h <sup>+</sup> → NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 2H <sup>+</sup>	0.80
CO <sub>2</sub> (g) + 8H <sup>+</sup> + 8e <sup>-</sup> → CH <sub>4</sub> (g) + 2H <sub>2</sub> O	0.17	NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O → NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O ≈ NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup>	-
CO <sub>2</sub> (g) + 6H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> → CH <sub>3</sub> OH (aq) + H <sub>2</sub> O	0.03	Photocatalytic pollutant degradation	
2CO <sub>2</sub> (g) + 8H <sup>+</sup> + 12e <sup>-</sup> → C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g) + 12OH <sup>-</sup>	0.07	O <sub>2</sub> + e <sup>-</sup> → O <sup>2-</sup>	-0.28
2CO <sub>2</sub> (g) + 9H <sub>2</sub> O + 12e <sup>-</sup> → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (aq) + 12 OH <sup>-</sup>	0.08	O <sub>2</sub> + e <sup>-</sup> + H <sup>+</sup> → HO <sub>2</sub> <sup>·</sup>	-0.05
3CO <sub>2</sub> (g) + 13H <sub>2</sub> O + 18e <sup>-</sup> → C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH (aq) + 18OH <sup>-</sup>	0.09	HO <sub>2</sub> <sup>·</sup> + e <sup>-</sup> + H <sup>+</sup> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.44
		OH <sup>-</sup> + h <sup>+</sup> → ·OH	2.40

Tabela 2: Valores de potencial de redução padrão para as possíveis reações com fotocatalisadores plasmônicos baseados em TiO<sub>2</sub> (KUMAR et al., 2021)

## CONCLUSÃO

Através da revisão bibliográfica efetuada, foi possível verificar que as *nanocages* podem ser sintetizadas através de diferentes procedimentos e que suas aplicações são variadas, incluindo desde Espectroscopia Raman Intensificada por Superfície (SERS) até monitoramento

intracelular. No entanto, para a fotocatalise plasmônica, existem algumas características dessa nanopartícula metálica, tais como a composição, tamanho, alta área superficial e, principalmente, a banda plasmon de superfície localizada (LSPR), que irão permitir sua aplicação na fotocatalise plasmônica. Por sua vez, o fenômeno de fotocatalise plasmônica exerce sua função na degradação de poluentes orgânicos, degradação de corantes, produção de gás hidrogênio, entre outras reações que são importantes, por exemplo, no contexto da química verde. Os fotocatalisadores encontrados na literatura se mostraram eficazes na degradação de corantes e outras moléculas.

## BIBLIOGRAFIA

- CAO, X. et al. Gold nanocage-based surface-enhanced Raman scattering probes for long-term monitoring of intracellular microRNA during bone marrow stem cell differentiation. *Nanoscale*, v. 12, n. 3, p. 1513–1527, 2020.
- CELEBI, N. et al. Ligand-free fabrication of Au/TiO<sub>2</sub> nanostructures for plasmonic hot-electron-driven photocatalysis: Photoelectrochemical water splitting and organic-dye degradation. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 860, p. 157908, abr. 2021.
- FENG, Y. et al. Differential photothermal and photodynamic performance behaviors of gold nanorods, nanoshells and nanocages under identical energy conditions. *Biomaterials Science*, v. 7, n. 4, p. 1448–1462, 2019.
- FU, H. et al. Au modified nanosheet-branched TiO<sub>2</sub> hollow spheres exhibiting superior performance of adsorption and solar-light-driven photocatalysis. *Powder Technology*, v. 376, p. 593–603, out. 2020.
- GUO, J. et al. Controllable corrosion-assisted fabrication of Au–Ag alloyed hollow nanocrystals for highly efficient and environmentally-stable SERS substrates. *Nanotechnology*, v. 29, n. 45, p. 455604, 9 nov. 2018.
- JOO, J. H.; KIM, B.-H.; LEE, J.-S. Synthesis of Gold Nanoparticle-Embedded Silver Cubic Mesh Nanostructures Using AgCl Nanocubes for Plasmonic Photocatalysis. *Small*, v. 13, n. 43, p. 1701751, nov. 2017.
- KUMAR, A. et al. Recent Advances in Plasmonic Photocatalysis Based on TiO<sub>2</sub> and Noble Metal Nanoparticles for Energy Conversion, Environmental Remediation, and Organic Synthesis. *Small*, p. 2101638, 15 ago. 2021.
- LU, F. et al. Tailoring Surface Opening of Hollow Nanocubes and Their Application as Nanocargo Carriers. *ACS Central Science*, v. 4, n. 12, p. 1742–1750, 26 dez. 2018.
- MOREAU, L. M. et al. How Ag Nanospheres Are Transformed into AgAu Nanocages. *Journal of the American Chemical Society*, v. 139, n. 35, p. 12291–12298, 6 set. 2017.
- NAZEMI, M.; EL-SAYED, M. A. Plasmon-enhanced photo(electro)chemical nitrogen fixation under ambient conditions using visible light responsive hybrid hollow Au–Ag<sub>2</sub>O nanocages. *Nano Energy*, v. 63, p. 103886, set. 2019.
- QIN, G. et al. Rational fabrication of plasmonic responsive N–Ag–TiO<sub>2</sub>–ZnO nanocages for photocatalysis under visible light. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 772, p. 885–899, jan. 2019.
- REHN, S. M.; RINGE, E. Controllably Hollow AgAu Nanoparticles via Nonaqueous, Reduction Agent-Assisted Galvanic Replacement. *Particle & Particle Systems Characterization*, v. 35, n. 5, p. 1700381, maio 2018.
- SAGADEVAN, S. et al. Improved antimicrobial efficacy and photocatalytic performance of gold decorated titanium dioxide nanohybrid. *Optik*, v. 224, p. 165515, dez. 2020.
- SANTINOM, A. *Síntese e estudos da variação do ambiente químico no sinal SERS para nanocubos de prata*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 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.
- TANG, K. Y. et al. Gold-decorated TiO<sub>2</sub> nanofibrous hybrid for improved solar-driven photocatalytic pollutant degradation. *Chemosphere*, v. 265, p. 129114, fev. 2021.
- ZHANG, X. et al. Plasmonic photocatalysis. *Reports on Progress in Physics*, v. 76, n. 4, p. 046401, 1 abr. 2013.