

# Síntese e Caracterização de Nanotubos de Titanato Modificados com Nanopartículas de Ouro

Wellington Alves<sup>1</sup> (PG)\*, Pedro M. Takahashi<sup>1</sup> (PQ), Fady El Haber<sup>2</sup> (PQ), Gerard Froyer<sup>2</sup> (PQ), Olivier Chauvet<sup>2</sup> (PQ), Wendel A. Alves<sup>1</sup> (PQ)

wellington.alves@ufabc.edu.br; wendel.alves@ufabc.edu.br

<sup>1</sup> Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Santo André – SP, Brasil.

<sup>2</sup> Institut des Matériaux Jean Rouxel, Université de Nantes, France

Palavras Chave: Nanotubos de titanato, nanopartículas de ouro, dióxido de titânio

## Introdução

O comportamento físico e químico único das nanoestruturas a base de  $\text{TiO}_2$  e sua morfologia diferenciada tornam esses materiais atrativos em diversas áreas como fotocatalise e eletrocatalise, sensores, baterias de íon lítio e células solares.<sup>1</sup> Neste trabalho, nanotubos de titanato (TiNTs) foram obtidos por tratamento hidrotérmico do pó de  $\text{TiO}_2$ -anatase em meio básico. Em seguida, foi realizada a funcionalização com nanopartículas de ouro (AuNps) e posterior caracterização através de técnicas microscópicas e espectroscópicas objetivando futuras aplicações como biosensores.

## Resultados e Discussão

O espectro FTIR para os TiNTs possui duas bandas em  $1625,7$  e  $3367,09 \text{ cm}^{-1}$ , atribuídas às vibrações  $\delta_{\text{H-O-H}}$  e  $\nu_{\text{O-H}}$ , respectivamente. A formação dos nanotubos é verificada pela banda em  $466,7 \text{ cm}^{-1}$  atribuída a vibração  $\nu_{\text{Ti-O-Ti}}$ , que foi confirmada através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (Fig. 01A). A banda fraca em  $670 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída aos átomos de oxigênio coordenados com íons  $\text{Na}^+$  formando ligações do tipo  $\text{Ti-O-Na}^+$ . A presença de íons  $\text{Na}^+$  nas amostras de TiNTs foi comprovada através de espectros EDS ( $1,04 \text{ keV}$ ) e XPS ( $1072,8 \text{ eV}$ ). Outra fraca banda ocorre por volta de  $920 \text{ cm}^{-1}$ , sendo atribuída as vibrações de rede de ligações  $\text{Ti-O}$  no  $\text{TiO}_6$ . A relação  $\text{Ti/O}$  foi determinada por EDS sendo encontrado o valor de  $0,430$ . Este resultado é consistente com trabalhos publicados na literatura e sugerem uma estrutura do tipo titanato com composição  $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7$ .<sup>1</sup>

Conforme a Figura 01A, os TiNTs apresentam multiparedes, extremidades abertas e diâmetros interno e externo da ordem de  $3$  e  $9 \text{ nm}$ , respectivamente. A Figura 01B mostra os TiNTs após a funcionalização com AuNps. De acordo com as imagens, as AuNps estão confinadas nas cavidades ocas e/ou suportadas sobre a superfície dos nanotubos. A ausência de agente estabilizante sugere que as AuNps podem interagir com os átomos presentes na superfície dos TiNTs. A maioria das AuNps exibe dimensões da mesma

ordem de grandeza que o diâmetro dos TiNTs, sendo uma forte evidência de que estas estejam suportadas nas paredes internas dos nanotubos. A presença de nanocristais de ouro com estrutura do tipo CFC é confirmada por SAED, sendo encontrado o espaçamento de  $0,2367 \text{ nm}$ .

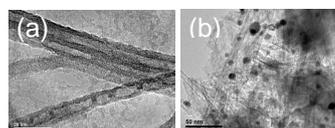


Figura 01. TEM: (A) TiNTs e (B) Au-TiNTs.

A análise composicional das amostras foi investigada por XPS. A escala de energia foi fixada com base no pico de  $285,8 \text{ eV}$  do  $\text{C1s}$ . O sinal de fotoemissão para o  $\text{O1s}$  se divide em 3 picos. O primeiro pico em  $531,25 \pm 0,15 \text{ eV}$  é atribuído ao oxigênio do  $\text{TiO}_2$  (ligações  $\text{Ti-O}$ ) e o segundo pico com energia de  $532,8 \pm 0,2 \text{ eV}$  é atribuído ao grupo  $\text{OH}$  (ligações  $\text{Ti-OH}$ ). O terceiro pico possui energia de ligação de  $534,8 \pm 0,1 \text{ eV}$ . Cálculos teóricos usando DFT atribuem esse pico a transição  $(\text{OH}) \rightarrow \sigma^*(\text{OH})$ . Os espectros para o  $\text{Ti2p}$  exibem dois picos em  $459,5$  e  $465,3 \text{ eV}$ , correspondendo às espécies  $\text{Ti2p}_{3/2}$  e  $\text{Ti2p}_{1/2}$ , respectivamente, indicando a presença de  $\text{Ti}^{4+}$ . Após a funcionalização, a energia de ligação do  $\text{Ti2p}_{3/2}$  desloca-se de  $459,5$  para  $459,7 \text{ eV}$ , o que pode ser atribuído a transferência de elétrons do titanato para a banda de condução das AuNps. Essa transferência de elétrons resulta na diminuição da densidade eletrônica dos íons  $\text{Ti}^{4+}$ , sugerindo a ocorrência de interação entre os TiNTs e as AuNps.

## Conclusões

As análises por FTIR e EDS sugerem que os nanotubos obtidos por síntese hidrotérmica exibem estrutura do tipo titanato. Conforme os espectros de XPS, a estabilização das AuNps ocorre por transferência de carga entre os TiNTs e as AuNps.

## Agradecimentos

FAPESP, CNPq, INCT de Bioanalítica, LME-LNLS

<sup>1</sup> Viana, B. C. et al. *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, *20*, 167.