

# Controlando a estrutura, composição, propriedade óptica e atividade catalítica de Ag-Au NPs através da reação de substituição galvânica

Marcos V. Petri (IC)\* e Pedro H. C. Camargo (PQ) – marcos.petri@usp.br

Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo

Palavras Chave: nanopartículas, ouro, substituição galvânica, catálise, SERS, bimetálicos

## Introdução

Nanoestruturas bimetálicas contendo interiores vazios permitem não só a combinação e/ou sinergismo de propriedades dos metais componentes, mas também áreas superficiais mais altas relativos a seus análogos sólidos.<sup>1</sup> Neste sentido, este trabalho visa: *i*) a utilização da reação galvânica entre nanopartículas (NPs) de Ag e  $\text{AuCl}_4^-$  para produção de Ag-Au NPs contendo estrutura (sólida ou vazia), composição e forma controladas; e *ii*) a análise de como estes parâmetros afetam as propriedades ópticas e catalíticas desses materiais.

## Resultados e Discussão

Iniciamos nossos estudos com a síntese de Ag NPs através da redução de  $\text{AgNO}_3$  com citrato de sódio a  $100^\circ\text{C}$ .<sup>2</sup> As Ag NPs obtidas (Fig. 1A) apresentaram morfologia esférica e tamanho uniforme ( $41\pm 4.8$  nm em diâmetro). As Ag NPs foram então utilizadas como *templates* de sacrifício na reação de substituição galvânica com íons  $\text{AuCl}_4^-$ . Com o objetivo de se controlar a estrutura e a composição das NPs produzidas, a quantidade de Ag NPs foi fixada e o volume de uma solução de  $\text{AuCl}_4^-$  (aq) 0,2 mM adicionada à reação foi sistematicamente variada. Neste caso, 1 mL de uma suspensão contendo Ag NPs foi adicionado a 5 mL de uma solução aquosa de polivinilpirrolidona (PVP). Este sistema foi aquecido a  $100^\circ\text{C}$  e 0,2; 1,0; ou 2,0 mL de uma solução de  $\text{AuCl}_4^-$  (aq) 0,2 mM foi adicionada. Após 10 min, as Ag-Au NPs foram isolados. As Fig. 1B-D mostram imagens MEV das NPs obtidas após a reação com 0,2, 1,0, ou 2,0 mL de  $\text{AuCl}_4^-$  (aq) 0,2 mM, respectivamente. Após a reação com 0,2 mL de  $\text{AuCl}_4^-$  (aq) (Fig. 1B), algumas NPs apresentaram buracos em sua superfície devido ao início da reação galvânica. A reação com com 1,0 mL de  $\text{AuCl}_4^-$  (aq) (Fig. 1C) levou a formação de interiores vazios e poros superficiais, com um diâmetro externo de  $48\pm 7.6$  nm. Finalmente, as Ag-Au NPs produzidas pela reação com 2,0 mL de  $\text{AuCl}_4^-$  (aq) (Fig. 1D) apresentaram interiores vazios e paredes finas. O diâmetro externo das Ag-Au NPs foi de  $53\pm 5.5$  nm, indicando um aumento de 12 nm comparado as Ag NPs e portanto uma espessura de camada de 6 nm. As % atômicas de Au obtidas por EDS para as NPs mostradas na Fig. 1B-D foram 4,1; 20,4; e 38,4; respectivamente. Esse resultado indica um aumento linear em função do volume de  $\text{AuCl}_4^-$  (aq) adicionado.

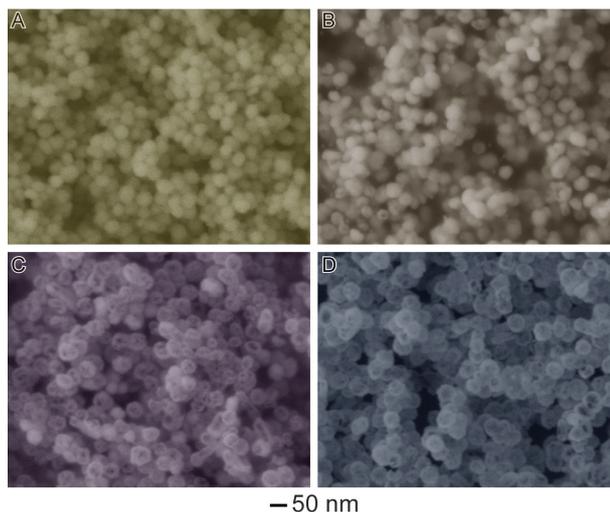


Figura 1. Imagens MEV para (A) Ag e (B-D) Ag-Au NPs obtidas através da reação galvânica entre Ag e (B) 0,2; (C) 1,0 e (D) 2,0 mL de  $\text{AuCl}_4^-$ .

Com respeito às propriedades ópticas, houve o alargamento e deslocamento do pico de excitação do SPR para comprimentos de onda mais longos a medida que a % atômica de Au aumentou e os interiores vazios foram formados.<sup>3</sup> A atividade catalítica em função da estrutura e composição foi estudada empregando a redução do 4-nitrofenol como modelo. As constantes de velocidade (para uma mesma concentração de NPs) foram 0,24, 0,69 e  $0,87\text{ min}^{-1}$  para as Ag-Au NPs produzidas com 0,2, 1,0, e 2,0 mL de  $\text{AuCl}_4^-$  (aq), respectivamente. Isso indica um aumento de 3,0, 8,6 e 10,9 vezes, respectivamente, relativo às Ag NPs ( $0,08\text{ min}^{-1}$ ).<sup>4</sup>

## Conclusões

Nossos resultados indicam que a reação de substituição galvânica pode ser empregada como uma rota simples, efetiva e versátil para se obter Ag-Au NPs com estrutura (sólida ou vazia), composição, propriedades ópticas e atividades catalíticas controláveis.

## Agradecimentos

FAPESP e IQ-USP

<sup>1</sup> Wang, D. S.; Li, Y. D. *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, 1044

<sup>2</sup> Lee, P. C.; Meisel, D. *J. Phys. Chem.*; **1982**, *86*, 3391

<sup>3</sup> Au, L.; *et. al. Nano. Res.*, **2008**, *2*, 441

<sup>4</sup> Petri, M. V.; Ando, R. A.; Camargo, P. H. C., *submetido*