

## Síntese de esferas de TiO<sub>2</sub> decoradas com nanopartículas de Au para aplicações em catálise e SERS

Tatiana C. Damato (IC)\*, Marcos V. Petri (IC), Rômulo A. Ando (PQ) e Pedro H. C. Camargo (PQ)

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

Palavras Chave: TiO<sub>2</sub>, nanopartículas, ouro, catálise, SERS

### Introdução

A incorporação de nanopartículas de ouro (Au NPs) no TiO<sub>2</sub> possibilita, por exemplo, o aumento na sua atividade fotocatalítica.<sup>1</sup> Contudo, a síntese desses materiais com morfologia controlada ainda é limitada.<sup>2</sup> Nosso trabalho visa a síntese de esferas de TiO<sub>2</sub> seguido pela deposição de Au NPs sobre a sua superfície para gerar híbridos de TiO<sub>2</sub>-Au com recobrimentos e tamanho de Au NPs controlados.

### Resultados e Discussão

Iniciamos nossos estudos com a síntese de esferas TiO<sub>2</sub> uniformes. Nossa metodologia se baseou, primeiramente, na reação entre tetrabutóxido de titânio e etileno glicol a temperatura ambiente, que leva a substituição de alguns ligantes alcóxido por glicolato no precursor.<sup>3</sup> Após a hidrólise deste com acetona, água e ácido acético, houve a formação de esferas de glicolato de titânio, que foram convertidas a TiO<sub>2</sub> anatase após aquecimento a 70°C por 8 horas.<sup>4</sup> As esferas de TiO<sub>2</sub> (Fig. 1A) apresentaram tamanhos uniformes (~200 nm em diâmetro) e superfícies lisas. Numa próxima etapa, as esferas de TiO<sub>2</sub> foram empregadas como *templates* para nucleação e crescimento de Au NPs sobre sua superfície. Para isso, foi efetuada a redução de AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 1mM a 90°C em uma suspensão aquosa contendo as esferas de TiO<sub>2</sub> por 3 h. Mais especificamente, ácido ascórbico foi empregado como redutor e polivinilpirrolidona (PVP) como estabilizante. O produto obtido através desse procedimento está mostrado na Fig. 1B. Podemos observar que houve a deposição, de maneira homogênea, de várias Au NPs (15 nm em diâmetro) sobre a superfície de cada esfera de TiO<sub>2</sub>. Com a finalidade de se controlar o recobrimento do TiO<sub>2</sub> bem como o tamanho das Au NPs depositadas, utilizamos o produto mostrado na Fig. 1B como semente para a deposição e crescimento subsequente de Au. Neste caso, efetuamos procedimentos de adição sequencial de AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> na reação. Após adição de AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 1 mM sobre uma suspensão contendo TiO<sub>2</sub>-Au (Fig. 1B), foi observado um aumento na densidade de Au NPs sobre a superfície do TiO<sub>2</sub> bem como o aumento no tamanho para 17 nm (Fig. 1C). A adição posterior de AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 1 mM sobre uma suspensão contendo TiO<sub>2</sub>-Au (mostrado Fig. 1C) possibilitou o aumento

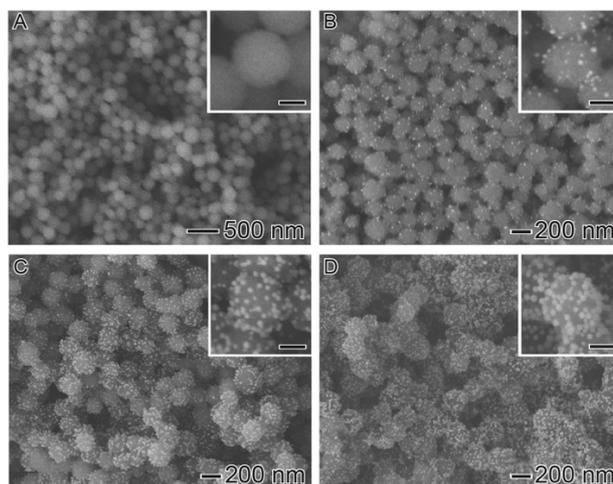


Figura 1. Imagens MEV para (A) esferas de TiO<sub>2</sub> e (B-D) esferas de TiO<sub>2</sub> decoradas com Au NPs

no diâmetro das Au NPs para 27 nm (Fig. 1D). Os espectros UV-VIS mostram o aparecimento da banda SPR do Au em 529 nm (para produtos mostrados em 1B e 1C) e em 534 nm (para 1D) condizentes com a formação de Au NPs sobre o TiO<sub>2</sub>. Resultados preliminares com respeito a atividade catalítica frente a reação de redução do 4-nitrofenol mostram um aumento de 3,8; 6,6; e 8,2 vezes para os nanomateriais híbridos mostrados nas Fig. 1B-D, respectivamente, relativo ao TiO<sub>2</sub>. Estes materiais também estão sendo investigados para a confecção de sensores baseado no fenômeno SERS (espalhamento Raman intensificado por superfície).

### Conclusões

Neste trabalho, foi desenvolvida uma rota simples e versátil para a obtenção de materiais híbridos compostos por esferas de TiO<sub>2</sub> decoradas com Au NPs. A metodologia utilizada permitiu o controle sobre o recobrimento e tamanho das Au NPs sobre as esferas TiO<sub>2</sub>. A caracterização completa dos produtos, bem como o estudo das suas atividades catalíticas e aplicações SERS estão em andamento.

### Agradecimentos

FAPESP e IQ-USP.

<sup>1</sup> Awazu, K. et. al. *J. C. J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1676

<sup>2</sup> Subramanian, V. et. al. *Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4943

<sup>3</sup> Jiang, X. et. al. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1205

<sup>4</sup> Zhong, L.-S. et. al. *Chem. Comm.* **2008**, 1184