

Investigando a reação galvânica entre nanopartículas de Ag e AuCl_4^- na presença de citrato: síntese de nanodendritos de Ag-Au

Rafael T. P. da Silva (IC) e Pedro H. C. Camargo (PQ) – rafael.trivella.silva@usp.br

Departamento de Química Fundamental, Universidade de São Paulo, Av. Lineu Prestes, 748, Brasil

Palavras Chave: nanoestruturas, ouro, prata, substituição galvânica, bimetálico

Introdução

O desenvolvimento de nanoestruturas de ouro (Au) com morfologias controladas tem sido amplamente estudada.¹ Estes materiais apresentam aplicações promissoras em áreas como a catálise, plasmônica e medicina.² Neste trabalho a reação de substituição galvânica entre nanopartículas de prata (Ag NPs) e AuCl_4^- na presença de citrato foi estudada objetivando investigar o efeito da adição de citrato sobre a morfologia dos nanomateriais produzidos.

Resultados e Discussão

Nossos estudos iniciaram com a síntese de Ag NPs, que estão mostradas na imagem MEV mostrada na Fig. 1A.³ Pode ser observado que as NPs apresentam morfologia esférica e são relativamente uniformes, com diâmetro de ~40 nm. Estas Ag NPs foram então empregadas como *templates* para a obtenção de nanoestruturas de Ag-Au através da reação de substituição galvânica com íons AuCl_4^- (aq). Devido a miscibilidade entre Ag e Au na nanoescala, este procedimento leva a geração de Ag-Au NPs contendo superfícies relativamente lisas, interiores vazios, e paredes ultrafinas. Contudo, é estabelecido que a forma de nanoestruturas metálicas é dependente de vários parâmetros, dentre eles a cinética de redução do precursor metálico que afeta as etapas de nucleação e crescimento do nanomaterial. Conseqüentemente, decidimos incluir o citrato, que é um agente redutor para AuCl_4^- (aq) mais forte que a Ag^0 , para investigar como o aumento na cinética de redução do AuCl_4^- (aq) influenciaria a morfologia do produto obtido. Nossa rota de síntese se deu a partir da adição de 1,0; 1,5; ou 3,0 mL de uma solução 0,2 mM de AuCl_4^- (aq) sobre uma suspensão aquosa contendo as Ag NPs, polivinilpirrolidona e citrato a 100°C. Esta mistura foi deixada para reagir por 10 min. As Fig. 1B-D mostra imagens MEV dos produtos obtidos através destes procedimentos. Podemos observar a deposição de Au NPs com diâmetro < 10 nm sobre a superfície das NPs após sua reação com 1,0 mL de AuCl_4^- (aq) 0,2 mM (Fig. 1B), levando a formação esferas de Ag contendo pequenas ilhas de Au sobre sua superfície. Após reação com 1,5 mL de AuCl_4^- (aq) 0,2 mM (Fig. 1C) houve a oxidação da Ag bem como o

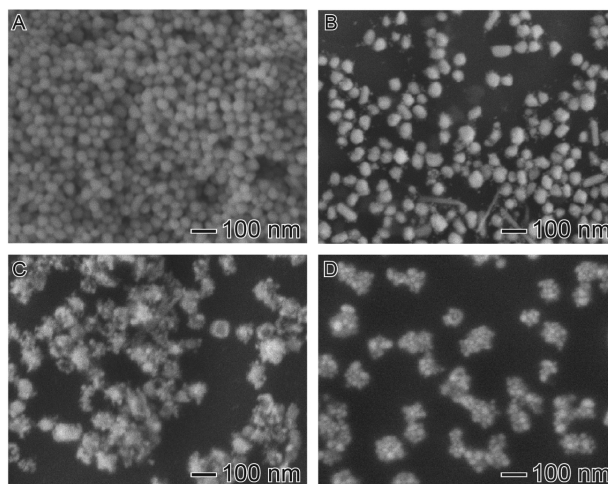


Figura 1. Imagens MEV para (A) Ag NPs e (B-D) nanodendritos de Ag-Au

crescimento de vários ramos de Au sobre a superfície das NPs, gerando nanodendritos de Ag-Au. Finalmente, a reação com 3,0 mL de AuCl_4^- (aq) 0,2 mM (Fig. 1D) levou ao crescimento dos ramos de Au para ~20 nm sobre a superfície das NPs. Resultados preliminares com respeito a atividade catalítica dos produtos mostrados nas Fig. 1B-D frente a reação de redução do 4-nitrofenol indicaram constantes de velocidades de 0,279; 0,627; e 0,468 min^{-1} , respectivamente.

Conclusões

A adição de citrato na reação de substituição galvânica entre Ag NPs e AuCl_4^- (aq) levou a formação de vários ramos de Au sobre a superfície das Ag NPs utilizadas como *template* de sacrifício. Nesse caso, o crescimento de Au pode ser controlado através da adição de diferentes quantidades de AuCl_4^- (aq) na reação. A caracterização completa dos produtos obtidos, bem como a correlação entre morfologia e atividade catalítica, estão em andamento.

Agradecimentos

FAPESP e IQ-USP

¹ Xia, Y., et. al. *Angew. Chem Int. Ed.* **2009**, 48, 6

² Goesmann H.; Feldmann, C. *Angew. Chem Int. Ed.* **2010**, 49, 1362

³ Lee, P.C.; Meisel, D., *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 3391