Preparação de novos nanocompósitos absorvedores de luz na região do visível baseado em nanopartículas de ouro (AuNPs) e óxido de zinco (ZnO)

M. C. S. Oliveira, J. C. Germino, C. K. S. Azevedo e F. J. Quites Departamento de Química, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá- MT, 78060-900, Brasil – carol26mary@gmail.com

RESUMO

Este trabalho apresenta a síntese de nanocompósitos baseados em nanopartículas de ouro e compostos lamelares. O hidroxinitrato de zinco lamelar (ZHL) foi usado como hospedeiro (suporte) para a deposição de nanoparticulas de ouro (AuNPs) para a formação de híbridos AuNPs/ZHL. Medidas de difração de raios-X indicaram que as AuNPs foram adsorvidas sobre a superfície do ZHL lamelar. As AuNPs foram rapidamente formadas quando adicionadas a uma suspensão etanólica de ácido tetracloroáurico (III) contendo o sólido ZHL à temperatura ambiente. Nestas condições de síntese, o etanol atuou como agente redutor e como solvente da reação. Medidas de cromatografia gasosa/espectrometria de massa mostraram que as AuNPs são produzidas com a formação de acetaldeído (devido à oxidação do álcool etílico). As propriedades estruturais, morfológicas e ópticas desses híbridos AuNPs/ZHL foram investigadas observando que as AuNPs apresentaram morfologia esférica. Também foi demonstrado que os híbridos AuNPs/ZHL podem ser empregados como precursores para a preparação de óxido de zinco decorado com AuNPs (AuNPs/ZnO) utilizando uma transformação de fase a baixa temperatura.

Palavras Chave: nanopartículas de ouro, hidroxinitrato de zinco lamelar, óxido de zinco.

INTRODUÇÃO

As nanopartículas de ouro (AuNPs) têm recebido atenção considerável ao longo das últimas décadas devido às suas excelentes aplicações em catálise, biossensores, entrega de drogas e fotônica⁽¹⁾. A síntese de AuNPs de tamanhos e formas homogêneas tem enorme importância em nanotecnologia, por causa do seu tamanho e morfologia serem dependentes de suas propriedades ópticas, eletrônicas e catalíticas ⁽¹⁾.

Embora vários métodos físicos e químicos tenham sido desenvolvidos para síntese de nanopartículas, os principais desafios permanecem na utilização de novas rotinas para a redução dos precursores de íons de Au(III) para AuNPs sem o uso de agentes redutores externos e novas estratégias, a fim de evitar a aglomeração dessas nanopartículas no estado sólido, devido à remoção do agente estabilizador, resultando na perda de estabilidade e a agregação das partículas na fase condensada ⁽¹⁾.

Portanto, quando as nanopartículas são utilizadas isoladamente, elas apresentam alguns problemas comuns, tais como a aglomeração. Para superar a agregação das NPs uma das soluções mais eficazes é a preparação de materiais híbridos usando compostos lamelares como suportes e estabilizantes para a deposição das mesmas no estado sólido. A vantagem de se usar os compostos lamelares é que as nanoparticulas podem ser intercaladas no espaço interlamelar ou podem ser adsorvidas na sua superfície externa. A síntese de nanopartículas metálicas em suportes sólidos, tais como argilas ou materiais mesoporosos é uma forma adequada controlar o seu tamanho e a sua morfologia. Várias técnicas têm sido desenvolvidas nos últimos anos para a produção de híbridos baseados em nanopartículas metálicas e suportes inorgânicos. Neste contexto, os materiais lamelares inorgânicos podem ser bons candidatos para a deposição e estabilização das nanopartículas (NPs) no estado sólido ⁽²⁾.

No presente estudo, uma simples estratégia foi utilizada para na redução *in situ* de íons Au(III) as nanopartículas de ouro (AuNPs) e a sua dispersão sobre a superfície externa do hidroxinitrato de zinco lamelar. O hidroxinitrato de zinco lamelar é um material lamelar com capacidade de troca aniônica que apresenta excelente propriedades de adsorção ⁽³⁾, que pode ser especialmente interessante para a impregnação de nanopartículas metálicas no seu espaço interlamelar ou sob a sua superfície externa. Neste sentido, este estudo demostrou que as nanopartículas de ouro são rapidamente formadas quando adicionadas à uma suspensão etanólica contendo o precursor metálico (HAuCl4) e o sólido ZHL. Neste sistema, o álcool etílico atuou como um solvente do precursor dos íons Au(III) e ao mesmo tempo como um agente redutor, em que os íons Au(III) foram reduzidos por uma reação redox a NPs de ouro e o solvente etanol foi oxidado a acetaldeído ^(4,5).

As propriedades estruturais, morfológicas e ópticas dos híbridos baseados em AuNPs e ZHL (AuNPs/ZHL) também foram estudadas. Após a produção dos

materiais AuNPs/ZHL, a transformação de fase destes compostos a óxido de zinco (ZnO) decorados com NPs de ouro foi avaliada ⁽⁶⁾. O interesse em nanomateriais baseados em AuNPs/ZnO é devido às suas propriedades fotocatalíticas relacionadas às bandas ressonantes plasmônicas que as NPs de ouro apresentam quando no estado nanométrico ^(7,8,9,10,11,). A caracterização físico-química dos compostos híbridos AuNPs/ZnO foi realizada através de várias técnicas estruturais, morfológicas e espectroscópicas. Os compostos AuNPs/ZnO produzidos aqui neste estudo tem um grande potencial como fotocatalisadores ativados por luz solar, devido à presença das NPS de ouro, para a degradação de poluentes orgânicos ambientais ⁽¹¹⁾.

SEÇÃO EXPERIMENTAL

<u>Materiais</u>

Todos os reagentes usados foram de grau analítico. O ácido tetracloroáurico (III) (HAuCl₄), álcool etílico e álcool terc-butílico foram adquiridos da Sigma-Aldrich. O sal nitrato de zinco hexaidratado (Zn(NO₃)₂.6H₂O, 98%) e NaOH foram fornecidos pela Synth-Brasil. A preparação de hidróxido de zinco lamelar em forma de hidroxinitrato (ZHL) foi feita a partir de nosso trabalho recentemente publicado na literatura ⁽⁴⁾. Em uma síntese típica, uma solução aquosa (20 ml) contendo 16 mmol de NaOH (0,2 M) foi adicionada, sob agitação magnética, em 20 mL de uma solução 10 mmol de Zn(NO₃)₂.6H₂O (0,2 M). O precipitado branco (ZHL) foi filtrado, lavado extensivamente com água deionizada e, em seguida, seco a 50°C durante 24 h.

Síntese dos híbridos AuNPs/ZHL

O procedimento da redução *in situ* para a formação dos híbridos foi realizado à temperatura ambiente. Uma quantidade do sólido ZHL (0,5 g) foi adicionado a 20 mL de solução etanólica de HAuCl₄ em diferentes concentrações. Instantaneamente, a coloração da suspensão mudou de amarelo para rosa. Esta suspensão foi agitada vigorosamente durante 24 h, o sólido foi separado por centrifugação e lavado com água até que o material híbrido fosse livre de íons cloreto (usando solução de AgNO₃ como teste para íons cloreto) e etanol; e seco à temperatura ambiente. Após filtração, o sobrenadante era incolor, indicando que todos as AuNPs foram adsorvidas sobre o suporte lamelar. Os materiais obtidos nesta etapa foram denominados Au(1)-ZHL, Au(2)-ZHL e Au(3)-ZHL, em que o número entre

parênteses indica a quantidade de ouro utilizada na síntese: 0,05; 0,10 e 0,20 mmol, respectivamente.

Preparação dos híbridos AuNPs/ZnO através da transformação de fase dos compostos AuNPs/ZHL

O híbrido Au(2)-ZHL foi empregado como precursor para a preparação de nanoestruturas de óxido de zinco decoradas com NPs de Au. Para isto, 500 mg do sólido Au-(2)-ZHL foram calcinadas a diferentes temperaturas (200, 250 e 300°C) durante 2 h a uma taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹ em atmosfera de oxigênio. O material sintetizado neste procedimento foi nomeado como Au(2)-ZnO-Y, em que Y denota a temperatura de calcinação utilizada (Y = 200, 250 ou 300°C).

<u>Caracterização</u>

A estrutura cristalina das amostras foi caracterizada por difração de raios X (DRX) em um equipamento Bruker D8 Advance operando a 40 kV e 40 mA com radiação de CuKa. Os difratogramas obtidos em diferentes temperaturas foram realizados in situ com uma câmara da Anton PaarHTK-16N, em atmosfera de ar. Medidas de termogravimetria e análise térmica diferencial (TG/DTA) foram registradas em um DTG-60H da Shimadzu. As amostras foram aquecidas desde a temperatura ambiente a 1000° C a uma taxa de aquecimento de 10°Cmin⁻¹, sob oxigênio, (100 mLmin⁻¹). Cadinhos de alumina foram usadas para as curvas TG-DTA. Análises de carbono, nitrogênio e hidrogênio foram realizadas em um Perkin-Elmer, modelo PE 2400, analisador microelementar de amostras sólidas. Um microscópio eletrônico de varredura (FEGLEO 1525 FE-SEM) foi usado para caracterizar a morfologia das amostras. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta resolução (HRTEM), no modo campo claro, foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão LIBRA120 modelo Carl Zeiss operado a 80 kV. Os espectros de refletância difusa foram registados em um espectrômetro Perkin-Elmer Lambda UV-vis com uma esfera de integração usando BaSO4 como a referência. Os espectros foram recolhidos na faixa de comprimento de onda 200-800 nm. Os estudos de espectroscopia absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizados num espectrômetro Nicolet Avatar 360 FTIR com as amostras diluídas em pastilhas de KBr a uma concentração de 0,5 wt.%.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A primeira evidência da formação in situ das AuNPs foi a mudança de coloração da solução etanólica de HAuCl₄ de amarelo para rosa, resultante da adição do composto lamelar ZHL, indicando a formação de ouro metálico nanoparticulado. Para estudar as características estruturais dos híbridos AuNPs/ZHL, uma série de materiais com diferentes guantidades de NPs de ouro foram preparados e os perfis de DRX são mostrados na Figura 1b-d. Figura 1a apresenta o difratograma do ZHL, onde os picos de difração característicos com 20 a 8,96 e 18,1° foram indexados aos planos cristalinos (200) e (400) do composto inorgânico lamelar (JCPDS 24-1460) ⁽¹⁰⁾. Estes mesmos picos de difração são claramente observados nos híbridos AuNPs/ZHL (Figura 1b-d) indicando a preservação da estrutura lamelar do ZHL após a formação in situ das AuNPs. O espaçamento basal do hospedeiro ZHL (d₂₀₀= 0,98 nm) não se alterou após a reação de redução das AuNPs, o que sugere que as NPs de ouro estão localizadas sobre a superfície externa do suporte inorgânico. Pode também ser visto que, para os híbridos Au(2)-ZHL e Au(3)-ZHL, aparecem novos picos de difração a a 2θ = 38.2° e 44,4° correspondendo aos planos (111) e (200), respectivamente, da fase cúbica de Au metálico (JCPDS 04-0784). O material Au(3)-ZHL apresentou os picos de difração dos planos cristalinos do do Au metálico com maior intensidade, uma vez que nesta concentração há um maior teor de nanopartículas de ouro. A partir da análise elementar (C, H e N) foi ainda observado um decréscimo da quantidade de íons nitrato (calculados em porcentagem de nitrogênio) indicando a troca de íons NO_{3⁻} por [AuCl₄]⁻ o qual é reduzido a AuNPs e liberam íons cloreto (ver Esquema 1, abaixo). A análise térmica também confirmou estas observações.



Figura 1. Difração de raios X (a) do suporte lamelar ZHL e dos híbridos (b) Au(1)-ZHL, (c) Au(2)-ZHL e (d) Au(3)-ZHL. Os asteriscos denotam os picos de difração do Au metálico.

A Figura 2 mostra as curvas de TG/DTA do material ZHL e dos compostos AuNPS/ZHL com diferentes concentrações de ouro. A curva para o ZHL indica uma primeira perda de massa (cerca de 6,3%) próximo a 130° C devido a vaporização de água superficial no hospedeiro ZHL. A perda de peso remanescente (28,6%) entre 120 e 270°C corresponde à decomposição de íons nitratos e a liberação de moléculas de água ocluídas no espaço interlamelar do ZHL. Neste caso específico, a terceira perda (entre 150-190° C) é consistente com a decomposição dos íons NO₃⁻, e a última perda (próximo a 265º C) corresponde à formação do ZnO. A incorporação das NPs de ouro na superfície do ZHL muda muito pouco a estabilidade térmica da matriz inorgânica. Para os compostos AuNPs/ZHL, uma primeira perda de massa (6,1%) ocorre próximo a 130°C (Figura 2) e a segunda perda de massa (27, 26 e 24% para os compósitos Au(1)-ZHL, Au(2)-ZHL e Au(3)-ZHL, respectivamente) próxima a 265 °C indicando que alguns íons nitratos foram trocados por nanoparticulas de ouro, como observado na análise elementar CHN e na espectroscopia de absorção UV-vis (ver adiante). Através das curvas TG-DTA pode também ser visto que as AuNPs diminuem a temperatura de decomposição do hospedeiro ZHL.

Medidas FTIR (Figura 3A) apresentaram bandas na região de mais baixa energia a 1000-400 cm⁻¹ associadas às vibrações da rede do composto lamelar ZHL, e uma banda a 1385 cm⁻¹ atribuída à vibração N-O dos grupos nitratos no ZHL⁽³⁾. Após a formação dos híbridos (Figura 3A, b-d), estas mesmas vibrações também são vistas nos compostos, indicando que não houve alteração significativa na estrutura do composto lamelar, como já foi observado utilizando a técnica de DRX.

A formação de AuNPs na superfície externa do ZHL foi também confirmada pela espectroscopia de absorção UV-vis e pela microscopia MET. Os espectros de refletância difusa UV-vis dos sólidos AuNPs/ZHL em diferentes concentrações de NPs de Au estão apresentados na Figura 3B, onde uma banda plasmônica ressonante alargada centrada a 532 nm é vista, relacionada com a absorção de NPa de ouro com morfologia esférica. Este resultado claramente demonstra a formação e deposição das AuNPs sobre a superfície do suporte inorgânico. A banda na região do UV a 292 nm, relacionada à absorção molecular dos grupos de nitrato no ZHL, também foi diminuída nos híbridos sugerindo a troca de íons NO₃⁻ por Cl⁻ com a formação das AuNPs.

22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais 06 a 10 de Novembro de 2016, Natal, RN, Brasil



Figura 2. Análise termogravimétrica (A) e análise térmica diferencial (B) (em atmosfera oxidante) do (a) ZHL e os seus compósitos (b) Au(1)-ZHL, (c) Au(2)-ZHL e (d) Au(3)-ZHL.



Figura 3. (A) Espectros FTIR e (B) Espectros UV-vis de refletância difusa do (a) ZHL e dos compósitos (b) Au(1)-ZHL, (c) Au(2)-ZHL (d) Au(3)-ZHL. O *inset d*a Figura 3B mostra fotografias dos materiais antes e depois da deposição de AuNPs no ZHL.

As imagens de MEV da superfície do ZHL e híbrido Au(2)-ZHL são apresentadas na Figura 4a e 4b, respectivamente. A morfologia da superfície do composto Au(2)-ZHL é idêntica à do suporte ZHL. Para estudar a existência e a morfologia das AuNPs na matriz lamelar do ZHL, a caracterização por MET do composto Au(2)-ZHL foi investigada (Figura 4c). A imagem MET (Figura 4c) mostra claramente que as AuNPs são distribuídas uniformemente sobre a superfície externa do hospedeiro inorgânico e elas apresentam morfologia esférica, tal como sugerido pela banda de ressonância plasmônica nos espectros de absorção UV-vis. Em relação à distribuição de tamanhos das nanopartículas de ouro no suporte lamelar, espera-se que ambos os compostos exibam uma excelente atividade catalítica, pois é conhecido que NPs de metais nobres com um diâmetro inferior a 10 nm

demonstram excelente atividade catalítica nos mais variados processos de transformações químicas⁽¹¹⁾.



Figura 4. Imagens de MEV do (a) ZHL-lamelar (escala: 100 nm), (b) Au(2)-ZHL (escala: 100 mm) e imagem MET do (c) Au(2)-ZHL (escala: 500 nm)

Investigou-se também o mecanismo possível para a redução dos íons Au (III), na presença de álcool etílico e ZHL. Com base nos estudos de Toshima⁽¹¹⁾, medidas como a cromatografia gasosa/espectrometria de massa (CG-MS) e tais cromatografia gasosa/emissão de campo (CG-FID), sugeriram um possível mecanismo para a reação de redução in situ dos íons precursores de Au (III) no sistema álcool etílico e ZHL, como apresentado no Esquema 1. O mecanismo foi proposto após a análise dos produtos da reação entre o Au (III))/álcool etílico e ZHL, utilizando a cromatografia gasosa/espectrometria de massa (CG-MS), onde a presença de acetaldeído foi confirmada nestes sistemas. Com base nestes resultados, acredita-se que a solução etanólica de HAuCl₄ na presença do composto ZHL é capaz de oxidar o álcool etílico a acetaldeído ⁽¹¹⁾, e concomitantemente, os íons Au(III) são reduzidos a AuNPs. Com base nas investigações mencionadas acima, para racionalizar a redução das espécies de Au(III) no material ZHL foi assumido que antes da adição de [AuCl4], a superfície do ZHL lamelar é recoberta por moléculas de água e álcool etílico fisiossorvidos. Após a adição dos íons Au(III), а atração eletrostática entre complexos de [AuCl₄] (ou complexos clorohidroxiauratos (III) formados pela pequena quantidade de água presente no solvente)^(30,31) e a superfície positiva das lamelas do ZHL favorece a atração entre estas espécies causando a substituição de um dos ligantes cloreto do [AuCl4-] com um grupo hidroxila na superfície do ZHL. A reação entre o Au (III) e álcool etílico adsorvido em posições próximas da superfície provavelmente conduz a oxidação do

átomo de carbono associado com o grupo OH à aldeído com a concomitante redução dos íons Au(III) em Au(I), que, em seguida, é ainda mais reduzido a Au(0) (11).

$$3 \longrightarrow_{OH} + 2 HAuCl_4 \xrightarrow{ZHL layered} 3 \longrightarrow_{O} + 2 Au^0 + 8 H^+ 8 Cl_4$$

Esquema 1. O mecanismo proposto para o método de redução dos íons Au(III) na presença de ZHL e álcool etílico.

Os híbridos AuNPs/ZHL sintetizados foram também utilizados como precursores para a produção de óxido de zinco decorado com nanopartículas de ouro (AuNPs/ZnO). Primeiramente, o DRX *in situ* a diferentes temperaturas foi utilizado para verificar a transformação de fase do ZHL lamelar para óxido de zinco, na presença e na ausência das AuNPs. Os DRXs *in situ* a diferentes temperaturas (desde temperatura ambiente até 500° C) do material Au(2)- ZHL são mostrados na Figura 5. A presença da fase de hidróxinitrato de zinco lamelar só pode ser vista até 150°C. Após esta temperatura, novos picos de difração começam a aparecer, indicando mistura de fases de hidróxido e óxido de zinco. A 200°C, um padrão de difração típico da fase wurtzita do ZnO foi observada (Figura 5). Estes resultados estão de acordo com os eventos térmicos observados pelas medidas de termogravimetria (veja Figura 2).



Figura 5. DRX *in situ* a várias temperaturas (entre a temperatura ambiente e 500° C) do híbrido Au(2)- ZHL. # Refere-se ao porta amostra utilizado nas medidas de DRX.

Como esperado, o perfil de difração (Figura 6A) do híbrido Au(2)-ZHL tratado separadamente, em diferentes temperaturas (200, 250 e 300° C) apresentou picos de difração relacionados à fase wurtzita do ZnO ⁽³³⁾.



Figura 6. (A) DRX e (B) Espectros UV-vIS de refletância difusa do compósito Au(2)-ZnO-Y tratado a diferentes temperaturas, (a) 200, (b) e 250 (c) 300°C. O *inset* mostra a imagem MEV do Au(2) -ZnO-200.

A Figura 6B apresenta os espectros UV-vis do compósito Au(2)-ZnO calcinado a diferentes temperaturas. O *inset* na Figura 6B mostra a imagem MEV do Au(2)-ZnO – 200 onde a presença de nanopartículas agregadas de ZnO pode ser vista. No que diz respeito aos espectros UV-vis, todas as amostras exibiram uma absorção intensa na região do UV, o que é devido à energia do band gap do ZnO. Pode ser vista também uma banda de absorção na região de 520 nm atribuída a banda plasmônica ressonante das NPs de ouro confimando que as mesmas foram depositadas com sucesso na superfície dos nanocristais de ZnO. Estes resultados também indicam que os híbridos ANPs/ZnO apresentam forte absorção de luz na região do visível, em relação ao ZnO puro, o que aparentemente mostra que eles podem apresentar maior fotoatividade para a degradação de poluentes orgânicos ambientais usando luz solar natural como fonte de radiação.

CONCLUSÃO

Em resumo, verificou-se que a presença do ZHL em solução etanólica de ácido tetracloroáurico (III), à temperatura ambiente, é capaz de reduzir *in situ* os íons Au(III) a AuNPs por uma reação redox espontânea, onde o etanol foi usado como solvente e como agente redutor. A produção das AuNPs se dá com a oxidação do álcool etílico. Em comparação com os vários métodos descritos na literatura^(3,4,10) a redução *in situ* proposta aqui ocorre em uma única etapa à temperatura ambiente sem o uso de agentes redutores externos. Desta forma, as nanopartículas de ouro resultantes tendem a crescer na superfície das lamelas de ZHL sem agregação. Em

relação à caracterização estrutural dos materiais AuNPs/ZHL, o espaçamento basal do ZHL não alterou após a redução das AuNPs, o que indica que as mesmas foram depositados sob a superfície externa de suporte inorgânico. Os híbridos resultantes AuNPs/ZHL mostraram uma banda ressonante plasmônica a 532 nm associada às AuNPs com morfologia esférica.

Finalmente, os materiais AuNPs/ZHL foram utilizados como precursores para a formação de nanoestruturas de AuNPs/ZnO, através da transformação de fase térmica. Os híbridos AuNPs/ZnO também apresentaram bandas de absorção nas regiões do visível e ultravioleta relacionadas com a morfologia esférica das AuNPs e ao semicondutor de ZnO, respectivamente. Neste sentido, tanto os compostos AuNPs/ZHL como os AuNPs/ZnO são interessantes materiais para uso em catálise ou fotocatálise. Além disso, estes híbridos também podem ser interessantes candidatos para a utilização como catalisadores na reação de redução de poluentes orgânicos ambientais.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos o apoio financeiro da FAPEMAT (Processo: 222535/2015), CNPq e UFMT.

REFERÊNCIAS

(1) A. Corma, H. Garcia, Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 2096-2126.

(2) L.P. da Costa, F.J. Quites, F.A. Sigoli, I.O. Mazali, H.O. Pastore, Ag/lamellar hosts composites: a route to morphology controllable synthesis of Ag nanoparticles, *J. Nanopart. Res.* 15 (2013) 1810.

(3) F.J. Quites, J.C. Germino, T.D.Z. Atvars, Improvement in the emission properties of a luminescent anionic dye intercalated between the lamellae of zinc hydroxide- layered, Coll. Surf. A *Physicochem. Eng. Aspects* 459 (2014) 194-201.

(4) S. Ayyappan, R.S. Gopalan, G.N. Subbanna, C.N.R. Rao, Nanoparticles of Ag, Au,Pd, and Cu produced by alcohol reduction of the salts, *J. Mater. Res.* 12 (1997) 398-401.

(5) A. Moezzi, M. Cortie, A.M. McDonagh, Formation of zinc hydroxide nitrate by H_b-catalyzed dissolution-precipitation, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2013) 1326-1335.

(6) S.T. Kochuveedu, J.H. Oh, Y.R. Do, D.H. Kim, Surface-plasmon-enhanced band emission of ZnO nanoflowers decorated with Au Nanoparticles, *Chem. Eur. J.* 18 (2012) 7467-7472.

(7) Y. Chen, D. Zeng, K. Zhang, A. Lu, L. Wang, D.-L. Peng, Au-ZnO hybrid nanoflowers, nanomultipods and nanopyramids: one-pot reaction synthesis and photocatalytic properties, *Nanoscale* 6 (2014) 874-881.

(8) (a) T. Bora, H.H. Kyaw, S. Sarkar, S.K. Pal, J. Dutta, Highly efficient ZnO/Au Schottky barrier dye-sensitized solar cells: role of gold nanoparticles on the charge-transfer process, *Beilstein J. Nanotechnol.* 2 (2011) 681-690;

(9) C. Mondal, J. Pal, M. Ganguly, A.K. Sinha, J. Jana, T. Pal, A one pot synthesis of Au-ZnO nanocomposites for plasmon-enhanced sunlight driven photocatalytic activity, *New J. Chem.* 38 (2014) 2999-3005.

(10) N. Gogurla, A.K. Sinha, S. Santra, S. Manna, S.K. Ray, Multifunctional Au-ZnO plasmonic nanostructures for enhanced UV photodetector and room temperature NO sensing devices, *Sci. Rep.* 4 (1-9) (2014) 6483.

(11) A. Primo, A. Corma, H. García, Titania supported gold nanoparticles as photocatalyst, Phys. Chem. Chem. Phys. 13 (2011) 886-910;

Preparation of new nanocomposite based on gold nanoparticles (AuNPs) and zinc oxide (ZnO) able to absorbing visible light

ABSTRACT

This paper presents the synthesis of hybrids based on gold nanoparticles and lamellar compound. The zinc hydroxide layered (ZHL) was used as host (support) for the deposition of gold nanoparticles (AuNPs). Measurements of X-ray diffraction indicated that AuNPs were adsorbed on the external surface of ZHL. The AuNPs were rapidly produced when added to an ethanolic suspension containing the tetrachloroauric acid (HAuCl₄) and ZHL material at room temperature. According this synthesis, ethanol acted both as reducing agent and as solvent. Gas chromatography/mass spectrometry measures showed that the AuNPs are produced with acetaldehyde formation (due to the oxidation of ethanol). The structural, morphological and optical properties of AuNPs/ZHL hybrids were investigated where the AuNPs presented spherical morphology on the ZHL surface. It was also shown that AuNPs/ZHL hybrids can be used as precursors for the preparation of zinc oxide decorated with AuNPs (AuNPs/ZnO) using a phase transformation at low temperature.

Key words: gold nanoparticles, zinc hydroxide layered, zinc oxide.