

Título em Português: Desenvolvimento de nanoestruturas de ouro para modulação da intensidade de emissão de nanomateriais luminescentes

Título em Inglês: development of gold nanostructures for intensity modulation of luminescent nanomaterials

Autor: Giulia Alves dos Santos

Instituição: Universidade de São Paulo

Unidade: Instituto de Física de São Carlos

Orientador: Andréa Simone Stucchi de Camargo Alvarez Bernardez

Área de Pesquisa / SubÁrea: Química Inorgânica

Agência Financiadora: CNPq - PIBIC

DESENVOLVIMENTO DE NANOESTRUTURAS DE OURO PARA A MODULAÇÃO DA INTENSIDADE DE EMISSÃO DE NANOMATERIAIS LUMINESCENTES

Giulia Alves dos Santos

Andréa Simone Stucchi de Camargo Alvarez Bernadez

Instituto de Física de São Carlos/Universidade de São Paulo

giuliaquim@usp.br

Objetivos

Sintetizar, caracterizar e otimizar nanoestruturas de ouro com forma e tamanhos controlados, visando seu emprego na modulação da luminescência de UCNPs para aplicação em sensores e sistemas supramoleculares.

Métodos e Procedimentos

As nanopartículas esféricas foram sintetizadas a partir do procedimento relatado por DONG *et al.* Para a síntese das nanoesferas, uma solução de 50,0 mL de 0,25 mM HAuCl₄ é preparada com água deionizada, e em seguida, é submetida ao aquecimento em chapa sob vigorosa agitação. Separadamente, uma solução de 34,0 mM (1,0 wt.%) de citrato de sódio é preparada. Após a solução de HAuCl₄ atingir o ponto de ebulição sob pressão atmosférica, um volume específico da solução de citrato é rapidamente injetado na solução do precursor. A proporção citrato:precursor usada neste trabalho foi de 2,8:1, que resultava em nanopartículas com bandas de absorção no UV centradas em torno de 520 nm e de tamanho médio de 15 nm. Os nanobastões de ouro foram sintetizados de acordo com o método de crescimento mediado por semente previamente descrito por HE *et al.* O preparo da solução semente é feito misturando-se 50,0 µL de 0,01 M HAuCl₄ com 1,95 mL de uma solução 0,1 M CTAB, seguida por uma rápida injeção de 120,0 µL de solução 0,01 M NaBH₄ recém preparada. As sementes permanecem sob temperatura ambiente durante 30 minutos

antes de seu uso. Para o preparo da solução de crescimento são misturados: 40,0 mL de solução de CTAB 0,1 M, 3,5 mL HAuCl₄ 0,01 M, 0,4 mL AgNO₃ 0,01 M, 0,60 mL AA 0,1 M e 0,8 mL HCl 0,1 M, nessa ordem. Por fim, inicia-se o processo de crescimento injetando-se 10,0 µL da solução semente na solução de crescimento, e a solução final é deixada em repouso durante 3 horas à temperatura ambiente para crescimento dos nanobastões. Após decorrido este período, as nanoestruturas são isoladas através de centrifugação (6000 rpm, 40 minutos) e redispersas em água. Este procedimento de lavagem é repetido por três vezes e o produto resultante é mantido em 40,0 mL de água. As nanoestrelas de ouro foram sintetizadas de acordo com o procedimento relatado previamente por PHIRI *et al.* Para a síntese, 10,0 mL de água bi-destilada são acidificados com 10,0 mL 1,0 M HCl. Em seguida, adiciona-se à mistura 50,0 mL AA 100,0 mM e 50,0 mL HAuCl₄ 50,0 mM sob agitação suave. Imediatamente após, 50,0 mL AgNO₃ 10,0 mM são adicionados à solução e esta muda de cor em alguns segundos. Posteriormente, 500,0 µL de uma solução PVP 2,5 mM são adicionados, dando origem à solução final, que é então centrifugada (6000 rpm, 60 minutos). Por último é feita a redispersão das nanoestruturas obtidas em água. As nanoestruturas em formato de prisma foram obtidas a partir do procedimento descrito por AMBROSONE *et al.*, e consiste em preparar uma solução aquosa de 25,0 mL HAuCl₄ 2,0 mM a ser misturada com 30,0 mL de uma solução aquosa recém preparada de Na₂S₂O₃·5H₂O 0,5 mM. A mistura resultante é então agitada por 9 minutos e após este

período, um volume de 12,5 mL da solução de tiosulfato é adicionado. E então, a solução final de AuNPs é mantida à temperatura ambiente. Todas as amostras sintetizadas foram caracterizadas através da espectroscopia UV-Vis e análise MEV.

Resultados

Os principais resultados obtidos durante o decorrer do projeto estão relacionados com as amostras presentes na Figura 1. Estas amostras foram as mais promissoras. A NP04, amostra de nanopartícula, possui uma banda de ressonância plasmônica simétrica e centrada em 527 nm, e as esferas contidas nela possuem um tamanho médio de 21,57 nm, com baixa polidispersividade. A NR02, amostra de nanobastões, possui duas bandas plasmônicas localizadas em 520 nm e 700 nm, assim como o esperado. A largura média dos bastões é de 19,14 nm, e o comprimento médio de 72,17 nm, assim a razão de aspecto $R(\text{comprimento/largura})$ $R = 3,77$. A NS06, amostra de nanoestrela, apresenta banda plasmônica em 800 nm, e possui nanoestrelas altamente ramificadas e com baixa contaminação de nanoestruturas de outros formatos. Todavia, não existe uma distribuição uniforme de tamanho dentre as partículas, evidenciada pelo espectro de absorção da amostra. A NPr01 e a NPr04, ambas amostras de nanoprismas possuem dois máximos de absorção. Sendo eles localizados em 520 nm e 954 nm para a NPr01, evidenciando uma grande quantidade de nanoesferas na amostra. E dois máximos localizados em 527 nm e 1160 nm (de baixa intensidade) para a NPr04. Para estas estruturas as bandas de maiores comprimentos de onda condizem com a literatura, porém a presença de bandas em torno dos 520 nm é indesejada.

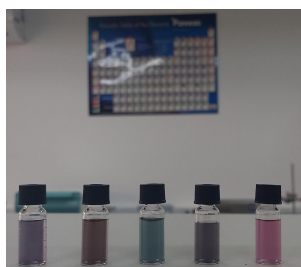


Figura 1: Foto de todas as amostras. Da esquerda para a direita: NP04, NR02, NS06, NPr01, NPr04.

Conclusões

A síntese química de nanoestruturas de ouro é um processo sensível, facilmente afetado por diversas variáveis, no entanto, as amostras NP04, NR02, NS06, NPr01 e NPr04, apresentaram resultados promissores. As sínteses se provaram eficazes para a obtenção destas estruturas. Entretanto, apesar dos bons resultados, julga-se necessário refazer os estudos de 3 nanoestruturas, sendo elas: nanoestrelas, nanoprismas e nanobastões. Com o preparo das nanoestrelas, a quantidade de amostra obtida foi baixa, e insuficiente para ser usada em estudos posteriores, de forma que repetir o procedimento seria ideal. A questão dos nanoprismas é a necessidade de um método de separação eficaz de prismas e esferas. Quanto aos nanobastões, um próximo passo no trabalho seria seu preparo com maior comprimento longitudinal, com bandas de absorção longitudinais centradas em 980 nm, que é o comprimento de onda de excitação de UCNPs. Ao refazer, e otimizar a obtenção das nanoestruturas, seria possível começar o teste de associação destas com as UCNPs. Todavia, esta etapa do projeto não foi concluída, pois o projeto não pôde ser findado, devido ao cancelamento da bolsa.

Referências Bibliográficas

- [1] He, J. et al. Plasmonic enhancement and polarization dependence of nonlinear upconversion emissions from single gold nanorod@SiO₂@CaF₂:Yb³⁺,Er³⁺ hybrid core-shell-satellite nanostructures. *Light Sci. Appl.* 6, e16217–e16217 (2017).
- [2] Phiri, M.M., Mulder, D.W., Vorster, B.C.. Seedless gold nanostars with seed-like advantages for biosensing applications. *Royal society open science*, 2019, 6, 2, <https://doi.org/10.1098/rsos.181971>.

DEVELOPMENT OF GOLD NANOSTRUCTURES FOR INTENSITY MODULATION OF LUMINESCENT NANOMATERIALS

Giulia Alves dos Santos

Andréa Simone Stucchi de Camargo Alvarez Bernadez

São Carlos Institute of Physics/University of São Paulo

giuliaquim@usp.br

Objectives

To synthesize, characterize and optimize gold nanostructures with controlled shapes and sizes, aiming their use in modulating the luminescence of UCNPs for application in sensors and supramolecular systems.

Materials and Methods

Spherical nanoparticles were synthesized using the procedure reported by DONG et al. For the synthesis of the nanospheres, a solution of 50.0 mL of 0.25 mM HAuCl_4 is prepared with deionized water, and then it is heated on a plate under vigorous stirring. Separately, a 34.0 mM (1.0 wt.%) solution of sodium citrate is prepared. After the HAuCl_4 solution reaches boiling point under atmospheric pressure, a specific volume of the citrate solution is rapidly injected into the precursor solution. The citrate:precursor ratio used in this work was 2.8:1, which resulted in nanoparticles with UV absorption bands centered around 520 nm and with an average size of 15 nm. Gold nanorods were synthesized according to the seed-mediated growth method previously described by HE et al. The seed solution is prepared by mixing 50.0 μL of 0.01 M HAuCl_4 with 1.95 mL of a 0.1 M CTAB solution, followed by a rapid injection of 120.0 μL of 0.01 M solution. Freshly prepared NaBH_4 . The seeds remain at room temperature for 30 minutes before use. To prepare the growth solution, mix: 40.0 mL of 0.1 M CTAB solution, 3.5 mL 0.01 M HAuCl_4 , 0.4 mL 0.01 M AgNO_3 , 0.60 mL AA 0, 1 M and 0.8 mL 0.1 M HCl, in that order. Finally, the growth process begins by injecting 10.0 μL

of the seed solution into the growth solution, and the final solution is left to rest for 3 hours at room temperature for growth of the nanorods. After this period, the nanostructures are isolated by centrifugation (6000 rpm, 40 minutes) and re-dispersed in water. This washing procedure is repeated three times and the resulting product is kept in 40.0 mL of water. Gold nanostars were synthesized according to the procedure previously reported by PHIRI et al. For the synthesis, 10.0 mL of bi-distilled water are acidified with 10.0 mL of 1.0 M HCl. Then, 50.0 mL 100.0 mM AA and 50.0 mL 50.0 mM HAuCl_4 are added to the mixture under gentle stirring. Immediately afterwards, 50.0 mL 10.0 mM AgNO_3 is added to the solution and the solution changes color within a few seconds. Subsequently, 500.0 μL of a 2.5 mM PVP solution is added, resulting in the final solution, which is then centrifuged (6000 rpm, 60 minutes). Finally, the obtained nanostructures are redispersed in water. The prism-shaped nanostructures were obtained from the procedure described by AMBROSONE et al, and consists of preparing an aqueous solution of 25.0 mL of 2.0 mM HAuCl_4 to be mixed with 30.0 mL of a freshly prepared aqueous solution of 0.5 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. The resulting mixture is then stirred for 9 minutes and after this period, a volume of 12.5 mL of the thiosulfate solution is added. And then, the final AuNPs solution is kept at room temperature. All synthesized samples were characterized by UV-Vis spectroscopy and SEM analysis.

Results

The main results obtained during the project are related to the samples shown in Figure 1. These samples were the most promising. NP04, a nanoparticle sample, has a symmetrical plasmonic resonance band centered at 527 nm, and the spheres contained in it have an average size of 21.57 nm, with low polydispersity. NR02, a sample of nanorods, has two plasmonic bands located at 520 nm and 700 nm, as expected. The average width of the rods is 19.14 nm, and the average length is 72.17 nm, so the aspect ratio $R(\text{length/width})$ $R = 3.77$. NS06, a nanostar sample, has a plasmonic band at 800 nm, and has highly branched nanostars with low contamination from nanostructures of other formats. However, there is no uniform size distribution among the particles, as evidenced by the absorption spectrum of the sample. NPr01 and NPr04, both nanoprism samples have two absorption maximums. They were located at 520 nm and 954 nm for NPr01, showing many nanospheres in the sample. And two maxima located at 527 nm and 1160 nm (low intensity) for NPr04. For these structures, the longer wavelength bands are consistent with the literature, but the presence of bands around 520 nm is undesirable.



Picture 1: Photo of all samples. From left to right: NP04, NR02, NS06, NPr01, NPr04.

Conclusions

The chemical synthesis of gold nanostructures is a sensitive process, easily affected by several variables, however, samples NP04, NR02, NS06, NPr01 and NPr04 showed promising results. The syntheses proved to be effective in obtaining these structures. However, despite the good results, it is deemed necessary to redo the studies of 3 nanostructures, namely: nanostars, nanoprisms

and nanorods. With the preparation of nanostars, the amount of sample obtained was low, and insufficient to be used in further studies, so repeating the procedure would be ideal. The issue with nanoprisms is the need for an effective method for separating prisms and spheres. As for the nanorods, the next step in the work would be their preparation with a longer longitudinal length, with longitudinal absorption bands centered at 980 nm, which is the excitation wavelength of UCNPs. By redoing and optimizing the obtaining of nanostructures, it would be possible to start testing their association with UCNPs. However, this stage of the project was not completed, as the project could not be completed, due to the cancellation of the scholarship.

References

- [1] He, J. et al. Plasmonic enhancement and polarization dependence of nonlinear upconversion emissions from single gold nanorod@SiO₂@CaF₂:Yb³⁺,Er³⁺ hybrid core-shell-satellite nanostructures. *Light Sci. Appl.* 6, e16217–e16217 (2017).
- [2] Phiri, M.M., Mulder, D.W., Vorster, B.C.. Seedless gold nanostars with seed-like advantages for biosensing applications. *Royal society open science*, 2019, 6, 2, <https://doi.org/10.1098/rsos.181971>.