

Título em Português:	Síntese e caracterização de nanopartículas luminescentes para aplicação em sistemas supramoleculares
Título em Inglês:	Synthesis and characterization of luminescent nanoparticles for application in supramolecular systems
Autor:	Gabriel Vinicius Brambilla
Instituição:	Universidade de São Paulo
Unidade:	Instituto de Física de São Carlos
Orientador:	Andréa Simone Stucchi de Camargo Alvarez Bernardez
Área de Pesquisa / SubÁrea:	Física da Matéria Condensada
Agência Financiadora:	CNPq - PIBIC

Síntese e caracterização de nanopartículas luminescentes para aplicação em sistemas supramoleculares

Gabriel Vinícius Brambilla

Marylyn Setsuko Arai, Leonnam Gotardo Merízio

Andrea Simone Stucchi de Camargo

Instituto de Física de São Carlos/Universidade de São Paulo

gabrambilla@usp.br

Objetivos

Sintetizar e caracterizar nanopartículas luminescentes por conversão ascendente de energia (UCNPs) de $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+},2\%\text{Er}^{3+}$ de fase hexagonal (β) e revesti-las com uma camada inerte de NaYF_4 e de sílica mesoporosa (mSiO_2). Adicionalmente, produzir nanobastões de ouro (AuNRs) que possuam bandas de absorção plasmônica na mesma região de emissão das UCNPs e que sejam capazes de provocar a supressão do sinal luminoso destas possibilitando a aplicação em sistemas supramoleculares destinados a sensores químicos e biológicos.

Métodos e Procedimentos

As UCNPs foram sintetizadas pelo método de decomposição térmica,¹ usando cloretos de terras raras, NH_4F e NaOH como reagentes precursores, ácido oleico como agente complexante e 1-octadeceno como solvente. O revestimento com NaYF_4 seguiu o mesmo método, adicionando as UCNPs anteriormente preparadas na solução ao invés dos íons dopantes. A camada de mSiO_2 foi produzida pelo método de reação em duas fases,² com a fase aquosa basificada consistindo em brometo de cetrimônio (CTAB) e as UCNPs@ NaYF_4 , e a fase orgânica composta por tetraetoxisilano (TEOS) diluído em ciclohexano. Após formação da sílica as NPs foram lavadas com uma solução de NH_4NO_3 para remover o CTAB dos poros, resultando em grupos $-\text{OH}$ em sua

superfície. Parte dessas UCNPs passaram por uma reação de aminação usando (3-aminopropil)triethoxisilano (APTES), tendo trietilamina como catalisador e etanol como solvente, resultando em grupos $-\text{NH}_2$ na superfície.³ Já as AuNRs foram preparadas pelo método de crescimento de germe,⁴ preparando as sementes de Au com HAuCl_4 , CTAB e NaBH_4 em água e a solução de crescimento com CTAB, HAuCl_4 , AgNO_3 , ácido ascórbico e HCl . As caracterizações fotofísicas das UCNPs foram feitas obtendo espectros de emissão por conversão ascendente de energia (UC) com excitação em 976 nm. Os espectros de absorção das AuNRs foram medidos durante a reação até que suas bandas convergissem para os mesmos valores das bandas de emissão das UCNPs. A estrutura cristalina das UCNPs foi determinada pela técnica de difratometria de raios-X (DRX) e sua morfologia e tamanho foi determinada pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET), com o auxílio do programa ImageJ, enquanto a morfologia das AuNRs foi determinada com imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e MET. Por fim, os testes de supressão da emissão foram feitos misturando 1 mL de solução de $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ de UCNPs em água com 100 μL de solução $0,17 \text{ mM Au}^0$ de AuNRs.

Resultados

A Figura 1 apresenta o difratograma de raios-X obtido para as UCNPs@ NaYF_4 . Ele está de acordo com dados da literatura,⁵ indicando a obtenção de UCNPs na fase β desejada. Na

Figura 2 estão presentes imagens de MET obtidas para as UCNPs@NaYF₄, bem como a análise de tamanho destas. É possível observar que é uma amostra polidispersa, com suas formas variando entre hexagonal, circular e bastão, e seus tamanhos variando de 17 a 54 nm, com a maioria tendo cerca de 43 nm. A camada de mSiO₂ foi formada na superfície das UCNPs com sucesso e possui espessura de cerca de 24 nm. Com relação às AuNRs, na Figura 4 pode-se observar que elas possuem o formato desejado, e possuem um tamanho médio de 68 nm de comprimento por 32 nm de largura.

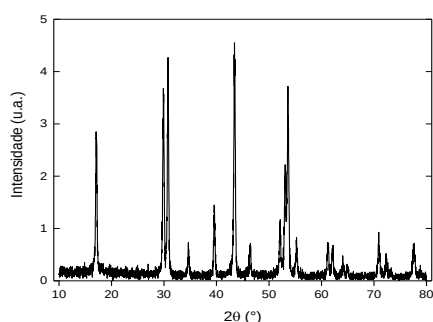


Figura 1: Difratoograma de raios-X obtido para as UCNPs@NaYF₄ preparadas.

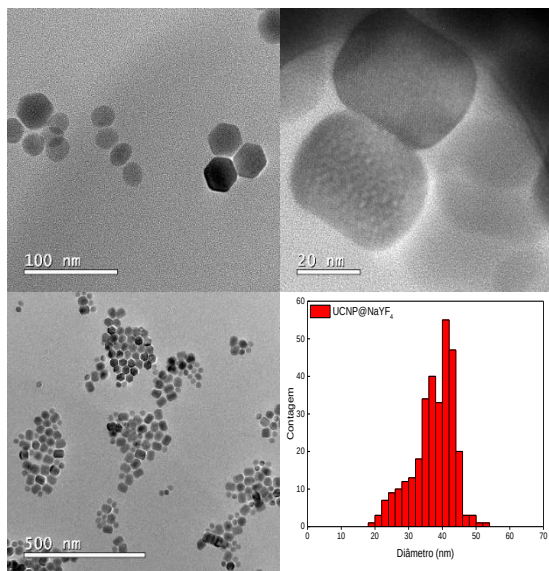


Figura 2: Imagens de MET das UCNPs@NaYF₄ preparadas e sua distribuição de tamanhos.

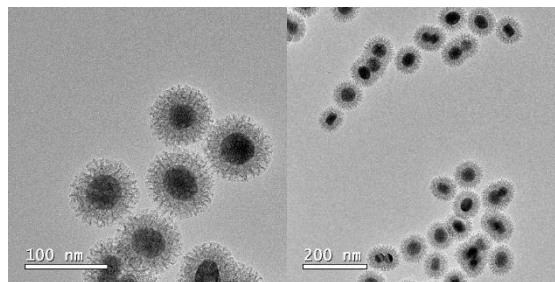


Figura 3: Imagens de MET das UCNPs@NaYF₄@mSiO₂ preparadas.

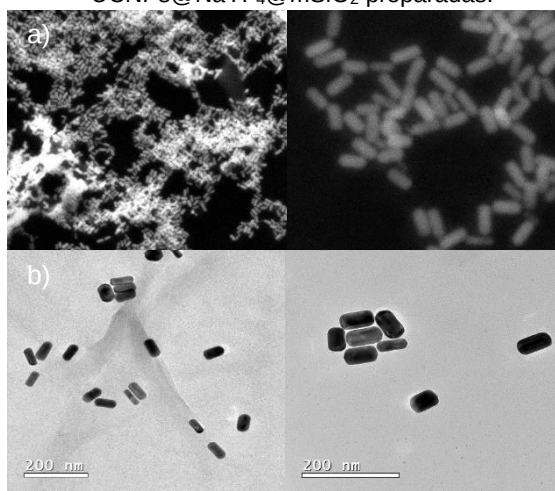


Figura 4: Imagens de (a) MEV e (b) MET das AuNRs preparadas.

A Figura 5 apresenta o espectro de emissão das UCNPs sobreposto com o espectro de absorção das AuNRs. É possível perceber que as duas bandas plasmônicas de absorção, uma transversal em aproximadamente 515 nm e outra longitudinal próxima a 670 nm, se sobrepõem consideravelmente com as emissões das UCNPs, com picos na região do verde em 520 e 538 nm e na região do vermelho em 652 nm.

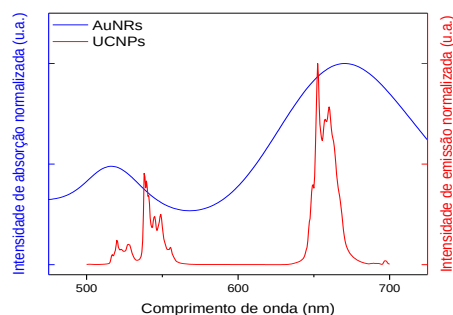


Figura 5: Comparação dos espectros de absorção das AuNRs em água e emissão ($\lambda_{exc} = 976$ nm) das UCNPs em pó.

Com relação aos testes de supressão do sinal luminoso das UCNPs, a Figura 6 mostra os espectros obtidos para a mistura UCNPs@NaYF₄@mSiO₂ e AuNRs. É possível verificar que houve uma diminuição considerável na intensidade de emissão das UCNPs, indicando a ocorrência da supressão de sinal por transferência de energia por conta da presença das AuNRs. Essa diminuição foi de 74% para a emissão referente à transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (520 nm), 68% para a emissão referente à transição $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (538 nm) e 71% para a emissão referente à transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (652 nm).⁶ Por fim, quando misturadas as UCNPs@NaYF₄@mSiO₂-NH₂ com as AuNRs, o efeito de supressão da luminescência foi menor conforme mostra a Figura 7, uma vez que os grupos -NH₂ conferem uma carga superficial positiva às UCNPs (+23 mV), diferente dos grupos -OH (-13 mV),³ o que diminui a interação com as AuNRs, também carregadas positivamente devido ao CTAB em sua superfície. A porcentagem de supressão para este caso foi 67%, 63% e 58% para as transições $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ respectivamente.

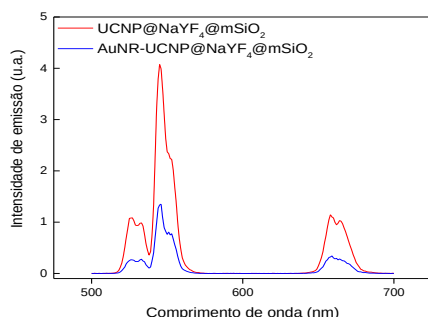


Figura 6: Espectros de emissão das UCNPs de carga negativa (-OH) na presença e ausência de AuNRs. $\lambda_{exc} = 976$ nm.

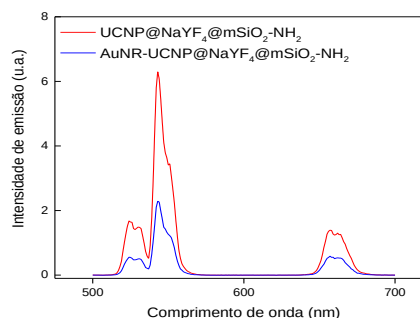


Figura 7: Espectros de emissão das UCNPs de carga positiva (-NH₂) na presença e ausência de AuNRs. $\lambda_{exc} = 976$ nm.

Conclusões

Foi possível sintetizar UCNPs na fase cristalina β desejada, bem como fazer os revestimentos com NaYF₄ e com mSiO₂. Após a casca de NaYF₄ as UCNPs tiveram um tamanho médio de 43 nm, enquanto a casca de mSiO₂ tem uma espessura de 24 nm. As AuNRs preparadas também tiveram o formato desejado, bem como bandas de absorção sobrepostas às emissões das UCNPs na região do verde, em 520 e 538 nm, e do vermelho, em 652 nm. Também foi possível observar a supressão da intensidade de emissão das UCNPs quando estas interagem com as AuNRs em solução, por conta da transferência de energia que ocorre entre elas. Ainda, verificou-se que diferentes funções na superfície da UCNP interferem diretamente na eficiência da supressão de sinal, indicando que há a possibilidade de se realizar diferentes funcionalizações para modular o efeito de supressão, fazendo dessa combinação um ótimo sistema supramolecular para aplicações em sensoriamento.

Referências Bibliográficas

- [1] Gnanasammandhan, M. K., Idris, N. M., Bansal, A., Huang, K., Zhang, Y. (2016). Near-IR photoactivation using mesoporous silica-coated NaYF₄:Yb,Er/Tm upconversion nanoparticles. *Nature Protocols*. 11, 688-713.
- [2] Wiercigroch-Walkosz, K., Cichos, J., Karbowski, M. (2019). Growth of silica shell on hydrophobic upconverting nanocrystals – mechanism and control of porosity. *Colloids and Surfaces A*. 572, 1-9.

- [3] Grüner, M. C., Arai, M. S., Carreira, M., Inada, N. & de Camargo, A. S. S. (2018). Functionalizing the mesoporous silica shell of upconversion nanoparticles to enhance bacterial targeting and killing via photosensitizer-induced antimicrobial photodynamic therapy. *ACS Appl. Bio Mater.*, 1, 1028-1036.
- [4] He, J. *et al.* (2017). Plasmonic enhancement and polarization dependence of nonlinear upconversion emissions from single gold nanorod@SiO₂@CaF₂:Yb³⁺,Er³⁺ hybrid core-shell-satellite nanostructures. *Light: Science and Applications*. 6, e16217.
- [5] Ding, M. *et al.* (2015). Simultaneous morphology manipulation and upconversion luminescence enhancement of β -NaYF₄:Yb(3+)/Er(3+) microcrystals by simply tuning the KF dosage. *Scientific Reports*. 5:12745.
- [6] Tessitore, G. *et al.* (2019). Recent insights into upconverting nanoparticles: spectroscopy, modeling, and routes to improved luminescence. *Nanoscale*. 11, 12015.

Synthesis and characterization of luminescent nanoparticles for application in supramolecular systems

Gabriel Vinícius Brambilla

Marylyn Setsuko Arai, Leonnam Gotardo Merízio

Andrea Simone Stucchi de Camargo

São Carlos Institute of Physics/ University of São Paulo

gabrambilla@usp.br

Objectives

To synthesize and characterize upconverting nanoparticles (UCNPs) $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+},2\%\text{Er}^{3+}$ of hexagonal phase (β) and to coat them with a NaYF_4 inert shell and a mesoporous silica (mSiO_2) shell. Additionally, to prepare rod-like gold nanostructures (AuNRs) with plasmonic absorption bands in the same spectral region of UCNPs emission and that can quench the UCNPs luminescence. The UCNP-AuNR pair will be further used in supramolecular systems for sensing devices.

Materials and Methods

The UCNPs were synthesized by the thermal decomposition method,¹ using rare earth chlorides, NH_4F and NaOH as precursors, oleic acid as complexing agent and 1-octadecene as solvent. The NaYF_4 shell followed the same method, but with the addition of the prepared UCNPs instead of the precursors of doping ions. The mSiO_2 shell followed a two-phase procedure,² with the aqueous basic phase consisting of cetrimonium bromide (CTAB) and UCNPs@ NaYF_4 , and the organic phase composed of tetraethoxysilane (TEOS) diluted in cyclohexane. The NPs were then washed with a NH_4NO_3 solution to remove the CTAB from the pores, leaving -OH groups in the mSiO_2 surface. Some of these UCNPs went under an amination reaction, using (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES), with triethylamine as a catalyst and ethanol as a solvent, leaving $-\text{NH}_2$ groups in the

silica surface.³ The AuNRs were prepared following the seed mediated growth method,⁴ making the Au seeds with HAuCl_4 , CTAB and NaBH_4 in water, and the growth solution with CTAB, HAuCl_4 , AgNO_3 , ascorbic acid and HCl . The UCNPs photophysics characterization was realized measuring the upconversion (UC) spectra with excitation in 976 nm. The AuNRs absorption spectra were measured during the reaction until its plasmonic absorption bands were in the same wavelength as the UCNPs emission bands. The crystalline structure of the UCNPs was determined using the X-ray diffractometry (XRD) technique and its morphology and size were determined by the transmission electronic microscopy (TEM) and with ImageJ software. The AuNRs morphology was determined with the scanning electronic microscopy (SEM) and TEM images. The emission quenching tests were done mixing 1 mL of a $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ UCNP solution with 100 μL of a 0,17 mM of Au^0 AuNR solution.

Results

Figure 1 shows the XRD diffractogram for the UCNPs@ NaYF_4 . It agrees with other literature patterns,⁵ indicating that the UCNPs are in the desired β phase. Figure 2 presents TEM images for UCNPs@ NaYF_4 , as well as the size distribution of the sample. The NPs are polydisperse, with the shape varying from hexagonal, to circular and rod-like. Their sizes vary from 17-54 nm, while the majority has approximately 43 nm. The mSiO_2 shell was well formed in the UCNPs surface, as shown in

Figure 3, with a thickness of about 24 nm. Figure 4 shows that the AuNRs have the desired rod-like shape, and they have a length of approximately 68 nm long and a width of about 32 nm.

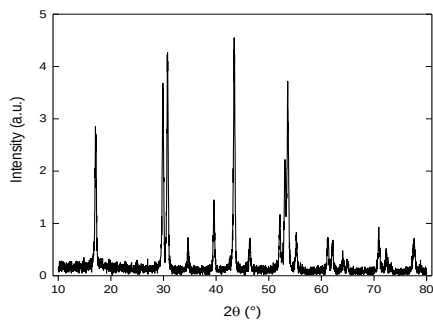


Figure 1: XRD pattern of the UCNPs@NaYF₄.

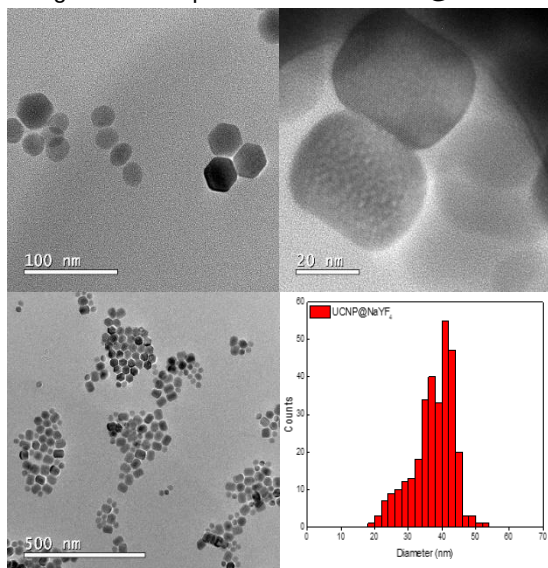


Figure 2: TEM images of UCNPs@NaYF₄ and their size distribution.

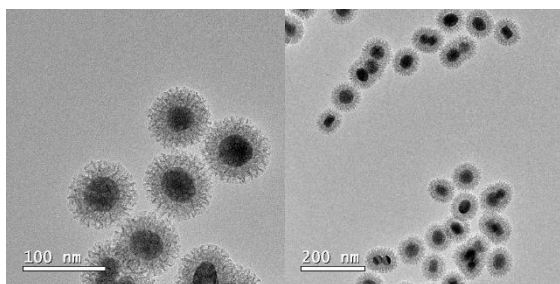


Figure 3: TEM images of the UCNPs@NaYF₄@mSiO₂.

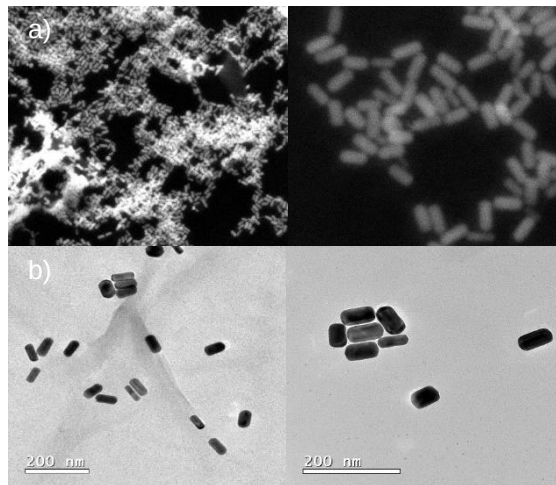


Figure 4: (a) SEM images and (b) TEM images of the AuNRs.

Figure 5 presents the UCNPs emission spectrum compared with the AuNRs absorption spectrum. It is possible to observe that the two plasmonic absorption bands, the first transversal one in 515 nm and the second longitudinal in 670 nm, are well overlapped with the UCNPs emissions, with peaks at the green region in 520 and 538 nm and at the red region in 652 nm.

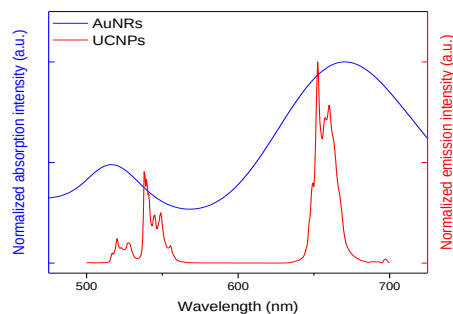


Figure 5: Comparison between the absorption and emission spectra of AuNRs in water and powder UCNPs, respectively. $\lambda_{exc} = 976$ nm.

About the UC quenching tests, Figure 6 compares the UCNPs@NaYF₄@mSiO₂ emission spectra before and after the addition of AuNRs. It is possible to observe a considerable decrease in the signal, indicating the occurrence of energy transfer from the UCNPs to the AuNRs. The quenching effect was 74% efficient to the emission from the $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ transition (520 nm), 68% efficient to the $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ emission (538 nm) and 71% efficient to the $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ emission (652 nm).⁶ At last, when the UCNPs@NaYF₄@mSiO₂-NH₂ were mixed with the AuNRs, the quenching effect was less

intense when compared to the previous system. This happens because the -NH₂ groups leads to a positive superficial charge in the UCNPs (+23 mV), while the -OH groups lead to a negative charge (-13 mV),³ which makes the interaction between UCNP and AuNR less efficient, as the CTAB at the AuNRs surface are also positive. The comparison between the emission spectra of aminated NPs before and after the AuNRs addition is presented at Figure 7. The efficiency of the quenching effect in this case was 67%, 63% e 58% for the $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ transitions, respectively.

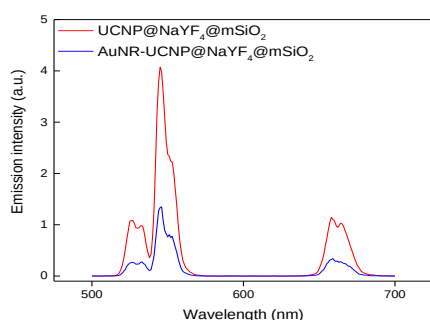


Figure 6: Emission spectra of negative charged UCNPs in the presence and absence of AuNRs. $\lambda_{exc} = 976$ nm.

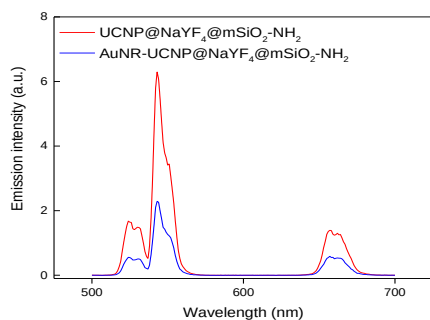


Figure 7: Emission spectra of positive charged UCNPs in the presence and absence of AuNRs. $\lambda_{exc} = 976$ nm.

Conclusions

It was possible to synthesize the desired β -UCNPs, as well as to coat it with NaYF₄ and mSiO₂. After the NaYF₄ shell, the UCNPs has an average size of 43 nm, while the mSiO₂ shell has a thickness of 24 nm. The AuNRs have the desired shape, and their absorption bands match the emission peaks of the UCNPs at 520,

538 and 652 nm. The expected quenching effect from the AuNR-UCNP interaction was also observed, and it was affected by the superficial charge of the UCNPs, indicating the possibilities to functionalize the UCNPs to modulate the desired quenching effects, which makes this combination a promising supramolecular system to be employed in sensing devices.

References

- [1] Gnanasammandhan, M. K., Idris, N. M., Bansal, A., Huang, K., Zhang, Y. (2016). Near-IR photoactivation using mesoporous silica-coated NaYF₄:Yb,Er/Tm upconversion nanoparticles. *Nature Protocols*. 11, 688-713.
- [2] Wiercigroch-Walkosz, K., Cichos, J., Karbowski, M. (2019). Growth of silica shell on hydrophobic upconverting nanocrystals – mechanism and control of porosity. *Colloids and Surfaces A*. 572, 1-9.
- [3] Grüner, M. C., Arai, M. S., Carreira, M., Inada, N. & de Camargo, A. S. S. (2018). Functionalizing the mesoporous silica shell of upconversion nanoparticles to enhance bacterial targeting and killing via photosensitizer-induced antimicrobial photodynamic therapy. *ACS Appl. Bio Mater.*, 1, 1028-1036.
- [4] He, J. et al. (2017). Plasmonic enhancement and polarization dependence of nonlinear upconversion emissions from single gold nanorod@SiO₂@CaF₂:Yb³⁺,Er³⁺ hybrid core-shell-satellite nanostructures. *Light: Science and Applications*. 6, e16217.
- [5] Ding, M. et al. (2015). Simultaneous morphology manipulation and upconversion luminescence enhancement of β -NaYF₄:Yb(3+)/Er(3+) microcrystals by simply tuning the KF dosage. *Scientific Reports*. 5:12745.
- [6] Tessitore, G. et al. (2019). Recent insights into upconverting nanoparticles: spectroscopy, modeling, and routes to improved luminescence. *Nanoscale*. 11, 12015.