UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

CAIO CÉSAR SPÍNDOLA DE OLIVEIRA

**Nanoestruturas Baseadas em Prata Apresentando
Morfologia Controlada para Aplicações em SERS e
Catálise**

Versão original da Dissertação defendida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
29/05/2015

CAIO CÉSAR SPÍNDOLA DE OLIVEIRA

**Nanoestruturas Baseadas em Prata Apresentando
Morfologia Controlada para Aplicações em SERS e
Catálise**

*Dissertação apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Mestre em Química*

Orientador: Prof. Dr. Pedro Henrique Cury Camargo

São Paulo
2015

AGRADECIMENTOS

Há muitas formas de se começar um trabalho, uma delas é conhecer os sonhos de alguns homens e se ver parte deles. Ao amigo, professor e orientador Doutor Pedro Henrique Cury Camargo que me inspirou a, como ele, descobrir pelo conhecimento e saber a nobre arte do apreender.

Ao Professor Doutor Rômulo Augusto Ando, mais que o incentivo e as muitas contribuições, o registro de uma amizade sincera.

E meus sinceros agradecimentos:

A meus pais, Terezinha Spíndola e Carlos Oliveira pelo eterno incentivo e fé em mim.

Aos professores, funcionários e colegas da Pós-Graduação em Química da Universidade de São Paulo pela oportunidade de convívio em sala de aula, nos seminários de pesquisa e, sobretudo, pela livre troca de ideias. Grato principalmente a colega Alexandra Simille pelas suas sugestões e apoio.

Para ganhar conhecimento, adicione coisas todos os dias. Para ganhar sabedoria,
elimine coisas todos os dias.

Lao-Tsé

RESUMO

Oliveira, C. C. S. **Nanoestruturas baseadas em prata apresentando morfologia controlada para aplicações em SERS e catálise**. 2014. 100p. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Na primeira parte desta dissertação, nos concentramos na utilização de uma abordagem baseada na remoção oxidativa controlada de sementes/núcleos promovida pela adição de HCl na síntese poliol de nanofios de prata (Ag). Isto possibilitou um controle fino sobre a espessura dos nanofios gerados na faixa de de 65 a 765 nm, no qual as larguras obtidos apresentaram um aumento linear em função do aumento na concentração de HCl utilizado na reação. Embora a largura também se mostrou dependente de outros parâmetros experimentais, tais como a concentração de AgNO_3 e polivinilpirrolidona (PVP) e temperatura, remoção oxidativa promovida por HCl possibilitou o controle sobre uma faixa de tamanhos mais ampla. Também investigamos as propriedades ópticas dos nanofios de Ag em função do seu tamanho e sua aplicabilidade como substratos para detecção através do fenômeno de espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS). Na segunda parte deste trabalho, nanotubos de Ag-Au, Ag-Pt e Ag-Pd contendo morfologias de superfície controladas foram obtidos através da reação de substituição galvânica entre os nanofios de Ag e íons AuCl_4^- , PtCl_6^{2-} , e PdCl_4^{2-} , respectivamente. Nesse caso, superfícies lisas foram obtidas a 100 °C enquanto superfícies rugosas foram observadas a temperatura ambiente. Mostramos ainda que superfícies lisas também puderam ser obtidas usando-se uma solução saturada de NaCl como solvente durante a reação galvânica. Na terceira parte deste trabalho, investigamos o efeito da excitação da ressonância plasmônica de superfície (SPR) nos nanofios de Ag sobre a atividade catalítica frente a redução do 4-nitrofenol. Contudo, nossos resultados mostraram um queda da atividade catalítica pela excitação SPR, mostrando que a excitação do SPR também pode levar a efeitos deletérios sobre a atividade catalítica dependendo do mecanismo de reação estudado e natureza de intermediários na etapa determinante da velocidade de reação. Como as propriedades de nanoestruturas metálicas são fortemente dependentes de tamanho, forma e composição, acreditamos que os resultados apresentados aqui relatados podem ter implicações importantes para o design de nanomateriais unidimensionais com características/propriedades desejadas para aplicações em diversas áreas, incluindo óptica e catalise.

Palavras-chave: Nanoestrutura, Prata, SERS, Catálise, Ressonância Plasmônica Superficial.

ABSTRACT

Oliveira, C. C. S. **Silver nanostructures presenting controlled form with applications in SERS and catalysis.** 2014. 100p. Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

In the first part of this thesis, we focused on the utilization of an approach based on controlled oxidative etching for the removal of seeds/nuclei promoted by the addition of HCl in the polyol synthesis of silver nanowires (Ag). This allowed a precise control over the width of the Ag nanowires in the 65-765 nm range. In this case, the widths showed a linear increase with the HCl concentration employed in the reaction. While the width was also dependent on other experimental parameters such as the concentration of AgNO_3 and polyvinylpyrrolidone (PVP) as well as the temperature, oxidative etching promoted by HCl enabled the control over a wider range of sizes. We also investigated the optical properties of Ag nanowires as a function of their size and their applications as substrates for surface enhanced Raman scattering (SERS). In the second part of this work, Ag-Au, Ag-Pt, and Ag-Pd nanotubes displaying controlled surface morphologies were obtained by galvanic replacement reaction between the Ag nanowires and AuCl_4^- , PtCl_6^{2-} , and PdCl_4^{2-} ions, respectively. In this case, while smooth surfaces were obtained at 100 °C, rough surfaces were observed at room temperature. We also showed that smooth surfaces could be obtained by using a saturated solution of NaCl as the solvent during the galvanic reaction. Finally, in the third part of this study, we investigated the effect of surface plasmon resonance (SPR) excitation on Ag nanowires over the catalytic activity towards the 4-nitrophenol reduction. However, our results indicated a drop in catalytic activity with SPR excitation, showing that the SPR excitation can also lead to detrimental effects on the catalytic activity depending on the nature of the chemical reaction mechanism and intermediates in the rate-determining step of the reaction. As properties in metallic nanostructures are strongly dependent on size, shape and composition, we believe that the results reported here may have important implications for the design of one-dimensional nanomaterials design with desired features/properties for applications in various fields that include optics and catalysis.

Keywords: Nanostructures, Silver, SERS, Catalysis, Surface Plasmon Resonance.

SUMÁRIO

1. Introdução	07
1.1. Nanomateriais	07
1.2. Nanomateriais metálicos	09
1.2.1. Aplicações em plasmônica	10
1.2.2. Catálise intensificada ou mediada pela excitação do SPR	14
1.3. Nanofios de prata	15
1.4. Nanotubos metálicos	23
2. Objetivos	28
3. Experimental	29
3.1 Materiais e métodos	29
3.2. Síntese de nanofios de prata	30
3.3. Síntese de nanotubos de Ag-Au, Ag-Pt e Ag-Pd apresentando paredes lisas	31
3.4. Síntese de nanotubos de Ag-Au, Ag-Pt e Ag-Pd apresentando paredes rugosas	32
3.5. Utilização dos nanofios de Ag e nanotubos de Ag-Au como substratos SERS	32
3.6. Catálise mediada pela excitação do SPR	33
4. Resultados e discussão	35
4.1. Síntese de nanofios de prata	35
4.2. Síntese de nanotubos de prata-(ouro, platina e paládio)	48
4.3. Catálise mediada pela excitação do SPR em nanofios de Ag	58
5. Conclusões	65
6. Referências	66

1. INTRODUÇÃO

1.1 Nanomateriais

Segundo a IUPAC, nanopartícula é qualquer partícula que apresenta pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica (inferior a < 100 nm).¹ Em versões anteriores da enciclopédia de terminologias da IUPAC, além de respeitar o critério descrito acima, a partícula deveria exibir uma propriedade inovadora em virtude dessa escala. Porém, com o avanço da nanotecnologia, diversos materiais foram miniaturizados/descobertos nesse tamanho sem que apresentassem qualquer propriedade inovadora por conta disso. Outros materiais como enzimas e polímeros, sempre existiram em dimensões nanométricas sem que qualquer propriedade nova ocorra por conta disso. Em decorrência desse fato, a IUPAC retirou esse critério da definição de nanopartícula, mas deixou em nota a possibilidade. Além do mais, materiais com mais de 100 nm podem também ser considerados nanoestruturados, porém eles devem necessariamente expressar uma propriedade inovadora por conta disso.

Atualmente, o limiar aplicado à definição de nanomateriais pode parecer não muito bem definido, mas à medida que aprofundamos no assunto, ele se torna mais claro. Para entender como o conceito de novas aplicações funciona para a definição de nanomateriais, existem alguns bons exemplos como na utilização de biosensores^{2,3} e em novas abordagens para o tratamentos contra o câncer (ao funcionalizar a superfície de nanomateriais, no intuito de que esses reconheçam tipos específicos de célula, como a cancerígena, é possível alocar as nanoestruturas nessas células, e, através a

utilização de luz ou um campo magnético alternado, eliminar seletivamente células cancerígenas).⁴⁻⁸ Há também várias aplicações em áreas como eletrônica,⁹⁻¹² catálise,¹³⁻¹⁶ entre outros.

Em cada uma dessas ciências, as propriedades inovadoras dos materiais nanoestruturados surgem por diversos fatores, sendo o principal deles o aumento de área superficial. Isso ocorre em virtude da diminuição do tamanho para a escala nanométrica, como ilustrado na Figura 1. À medida que dividimos o material, expomos mais átomos na superfície, aumentando sua área superficial. Isso certamente tem implicância em propriedades que dependem da área superficial, como a catálise, por exemplo. Se imaginarmos que a atividade catalítica de um catalisador depende da quantidade de sítios ativos presentes na superfície do mesmo, obviamente, transpor de um material com área superficial significativamente aumentada, implicará em benefícios extremos.¹⁷

Figura 1: Modelo simplificado da variação de área superficial em função do tamanho da partícula, considerando um sólido de massa constante.¹⁷

1.2 Nanomateriais metálicos

Dentro da gama de nanopartículas já descritas na literatura, as metálicas merecem especial atenção, uma vez que apresentam um conjunto de propriedades químicas, eletrônicas, magnéticas e ópticas singulares;¹⁸⁻²² possibilitando novas oportunidades de aplicação em áreas como: eletrônica,^{23,24} medicina,^{25,26} e plasmônica.²⁷⁻²⁹ Interessantemente, as propriedades de um nanomaterial metálico são determinadas por um conjunto de parâmetros, sendo eles: tamanho, forma, composição e estrutura (sólido ou vazio). Em princípio, suas propriedades podem ser ajustadas através do controle sobre estes parâmetros, abrindo a possibilidade do design de nanomateriais apresentando performance otimizada ou desejável para uma aplicação de interesse. Por causa disso, a síntese de nanoestruturas metálicas com tamanho e forma controlados (tal como esperas, cubos, fios, bastões, etc.) se torna muito importante.³⁰

Além das áreas superficiais elevadas, outra característica importante na nanoescala são os efeitos de confinamento quântico dos elétrons. Por exemplo, ao imaginarmos um metal atômico, seus orbitais são muito bem definidos (quantizados) e a energia de transição do último orbital ocupado (HOMO) com o primeiro orbital não ocupado (LUMO) tem um valor definido. Ao começarmos a adicionar mais átomos para a formação de um sólido, por exemplo, os orbitais moleculares HOMO e LUMO se aproximam e, conseqüentemente, diminuem a energia de transição. Ao atingirmos a escala macro, esses orbitais estão tão próximos entre si que fica difícil distinguir entre eles, formando bandas de energia que se sobrepõem (Figure 2). Em nanopartículas temos o estado de transição entre estes dois regimes: nem tão pequenas em tamanho

que a quantidade de átomos gere energia de transição muito alta; nem tão grandes que as bandas de valência e condução se sobreponham. Nesse caso os elétrons, ao invés de estarem “livres” ou deslocalizados nas bandas de energia, experimentam efeitos de confinamento devido à discretização de níveis de energia.³¹

Figura 2: Esquema simplificado da variação de energia de transição com o aumento do número de unidades em uma estrutura molecular.

1.2.1. Aplicações em plasmônica

As propriedades ópticas nanoestruturas baseadas em prata (Ag) e ouro (Au) na região do visível representam um excelente exemplo de novos fenômenos que aparecem quando transitamos do mundo macro para o mundo nano.²⁷⁻²⁹ De fato, essas propriedades possibilitam várias aplicações na área da plasmônica, que se refere ao estudo da interação entre um metal e a radiação eletromagnética. Mais especificamente, plasmônica trata da localização, transporte, e manipulação de radiação eletromagnética em escala nanométrica devido a sua interação com os plasmons de superfície de uma nanoestrutura metálica, que pode atuar como antenas

para a conversão de radiação eletromagnética em campos elétricos localizados ou ainda em guias de onda para direcionar luz com precisão nanométrica.³²⁻³⁶

Nanoestruturas baseadas em prata (Ag) e ouro (Au) apresentam propriedades ópticas excepcionais que são induzidas devido a ressonância de seus *plasmons* de superfície (SPR, *Surface Plasmon Resonance*) na região do visível.³⁷ A excitação do SPR ocorre quando o componente campo elétrico oscilante de uma radiação eletromagnética incidente induz a oscilação coletiva dos elétrons de condução da nanoestrutura metálica (Figura 3), o que acontece a uma frequência característica que é dependente da identidade do metal, o tamanho, forma, composição, e estrutura do nanomaterial e a constante dielétrica do meio.³⁷⁻³⁹

Figura 3. Excitação do SPR: oscilação coletiva dos elétrons de condução induzida por um campo elétrico oscilante de uma radiação eletromagnética incidente. Para metais com Ag e Au, a excitação do SPR ocorre na região do visível.

A excitação do SPR resulta em adsorção e espalhamento substancial de radiação eletromagnética (EM) na frequência de ressonância (ou próximas), bem como a geração de campos eletromagnéticos intensos nas proximidades da superfície da nanoestrutura.⁴⁰⁻⁴² Estes efeitos tem possibilitado a utilização de nanoestruturas de Ag e Au para uma variedade de aplicações como mostrado na Figura 4.

Figura 4. Exemplos de aplicações possíveis a partir da excitação do SPR em nanoestruturas de Ag e Au.

Como mostrado na Figura 4, a geração de campos eletromagnéticos próximos à superfície decorrente da excitação do SPR tem sido utilizado na espectroscopia de espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS, *surface-enhanced Raman scattering*). O fenômeno SERS consiste na amplificação, por várias ordens de magnitude, na intensidade do espalhamento Raman quando moléculas de interesse estão localizadas nas proximidades de nanoestruturas de Ag e Au (que são os metais que apresentam maior atividade SERS no visível).^{41,42} O mecanismo responsável pelas intensificações observadas se dividem em duas categorias: o mecanismo químico e eletromagnético. O mecanismo químico ocorre quando moléculas de interesse estão diretamente ligadas à nanoestrutura metálica, criando estados de transferência de carga entre metal e a molécula adsorvida que, por sua vez, levam ao aumento na probabilidade de transições Raman. Este mecanismo contribui para a intensificação do sinal de cerca de 100x com respeito ao espectro Raman convencional.^{43,44} Já o

mecanismo eletromagnético, que fornece a maior contribuição para a amplificação das bandas Raman, é um efeito de campo próximo e é observado quando a radiação incidente se encontra em ressonância (ou próximas) com o SPR.⁴⁵ Consequentemente, o mecanismo eletromagnético requer que as moléculas de interesse estejam localizadas dentro dessas regiões de campo eletromagnéticos intensos gerados nas proximidades da superfície da nanoestrutura metálica.⁴⁶ Este mecanismo é responsável por intensificações da ordem de 10.000x, com a magnitude exata dependendo de vários fatores, incluindo o comprimento de onda da radiação incidente e a frequência de excitação do SPR.⁴⁷⁻⁴⁹

No que se diz respeito à detecção ultrasensível de analitos através do fenômeno SERS, o desenvolvimento de substratos apresentando intensificações eletromagnéticas elevadas é crucial. Neste sentido, tem sido estabelecido que a intensificação eletromagnética possa ser maximizada quando a frequência de excitação do SPR encontra-se em ressonância com a frequência da radiação excitante. Como a frequência do SPR é dependente da forma, estrutura (sólida ou vazio) e composição, a síntese de nanoestruturas de Ag e Au na qual estes parâmetros possam ser controlados é muito atrativa.³⁸ Por exemplo, a frequência de SPR de nanoestruturas de Ag pode ajustado em toda a faixa do visível através da formação de nanoestruturas bimetalicas de Ag-Au contendo diferentes proporções de Au (a frequência se desloca para maiores comprimentos de onda com um aumento na proporção de Au).¹⁹ Além disso, nanoestruturas contendo interiores vazios são atrativas para aplicações em plasmônica pois apresentam altos coeficientes de absorção/espalhamento e sua frequência de SPR pode ser ajustada com base em variações nas dimensões dos interiores vazios e espessura da camada.⁵⁰⁻⁵²

1.2.2. Catálise intensificada ou mediada pela excitação do SPR

A catálise desempenha um papel central em várias áreas, incluindo a geração de energia, química sustentável e química fina.⁵³ Portanto, o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes, mais baratos e ambientalmente amigáveis representam um campo extraordinário de pesquisa.⁵⁴ Em catálise, é bem estabelecido que a atividade catalítica pode ser otimizada e/ou melhorada significativamente quando mais de um metal é incorporado em uma mesma nanoestrutura devido ao sinergismo entre os metais e maior controle sobre a estrutura e composição química de sua superfície.⁵⁵⁻⁶¹ Um outro aspecto é que muitos metais empregados em catálise, como ouro (Au), paládio (Pd) e platina (Pt), são caros e pouco abundantes. Neste sentido, catalisadores contendo esses metais combinados a um metal menos nobre, tal como Ag, representa uma estratégia promissora. Além disso, como as reações catalíticas acontecem na superfície do catalisador, a síntese de nanoestruturas apresentando elevadas áreas superficiais é essencial para a obtenção de elevadas atividades catalíticas.

Transformações químicas intensificadas ou mediadas pela excitação plasmônica (catálise intensificada ou mediada pelo SPR) representam uma nova fronteira na catálise heterogênea, na qual a luz é utilizada como fonte de energia sustentável para a ocorrência as reações químicas.⁶² No contexto da catálise, a excitação SPR pode melhorar ou mediar transformações químicas por vários mecanismos que estão mostrados na Figura 5. Estes incluem: 1) gerando um aquecimento local na superfície do metal que fornecem energia para as conversões fototérmicas; 2) através da geração

de pares de elétrons-buraco que permitem a ocorrência de processos de transferência de carga na interface metal-molécula; e 3) pelo aumento do campo elétrico local, perto da superfície da nanoestrutura, que aumenta a absorção na interface metal-molécula (efeito antena).⁶²

Figura 5. Mecanismos através dos quais a excitação do SPR em nanoestruturas metálicas pode ser usado para mediar ou intensificar processos químicos.

1.3 Nanofios de prata (Ag)

Recentemente, nanomateriais unidimensionais (1D) de metais nobres, têm atraído notável atenção devido suas exclusivas propriedades que permitem aplicações fotônica,^{63,64} SERS⁶⁵⁻⁶⁸ e plasmônica.⁶⁹⁻⁷¹ Nanofios de Ag são especialmente interessantes neste contexto uma vez que a Ag exibe os mais altos valores de condutividade elétrica e térmica dentre todos os metais.⁷² Além disso, a partir da excitação da ressonância de plasmon de superfície das nanoestruturas de Ag, essas apresentam excelentes propriedades ópticas na região do visível.^{73,74}

Várias estratégias têm sido relatadas para a síntese de nanofios de Ag. Dentre muitas, o uso de outras estruturas unidimensionais como templates foi largamente

empregada, como exemplo podemos citar canais de alumina,⁷⁵ membranas de polímeros,⁷⁶ materiais mesoporosos⁷⁷ e nanotubos.⁷⁸ Enquanto bom controle sobre as dimensões puderam ser alcançados nestes sistemas, frequentemente conduziam a produtos com pouca cristalinidade. Além disso, etapas posteriores de remoção de templates podem complicar os procedimentos sintéticos, limitar a quantidade de materiais que podem ser processados em cada síntese, e pode levar a danos sobre a morfologia do material produzido. A fim de superar estas limitações, abordagens em solução que não envolve a utilização de moldes tornam-se muito atrativas.⁷⁹ Entre eles, a abordagem de síntese de poliol foi desenvolvida como uma via poderosa e simples para a síntese de nanofios de prata.⁸⁰ Essa síntese apresenta elevados rendimentos, elevada cristalinidade, grandes quantidades, morfologias bem definidas e alta razão comprimento/largura.⁸¹⁻⁸³ Embora o método poliol tenha sido bem sucedido, a síntese de nanofios de prata com larguras finamente controladas ao longo de uma vasta faixa de tamanhos permanece um desafio. Como as propriedades de nanoestruturas de metal dependem do tamanho, forma, estrutura, e homogeneidade, a utilização das estratégias de síntese que permitem manobrar precisamente estes parâmetros é essencial para a obtenção de materiais com propriedades e/ou funções desejadas para uma aplicação de interesse.^{84,85}

O método poliol baseia-se na redução de AgNO_3 em EG a 140-160° C, na presença de PVP e de íons cloreto. Nesse método, EG serve tanto como solvente como fonte de agentes redutores; AgNO_3 como precursor; PVP como surfactante/estabilizante e cloreto como estabilizador de sementes formadas durante estágios de nucleação e crescimento.⁸⁰

Este processo tem início com a redução dos íons Ag^+ que se juntam para formar núcleos. Apesar do mecanismo de redução ainda não ter sido perfeitamente elucidado, acredita-se que o etileno glicol oxide-se parcialmente (ainda não é claro se é uma oxidação é um processo intra ou intermolecular) com o calor e presença de oxigênio para funções aldeído (ainda não se determinou a distribuição de componentes presentes na degradação térmica do EG, considerando que isso pode ser variado pela presença do oxigênio, presença de impurezas, temperatura, etc.) as quais são facilmente oxidadas para ácido e apresentam alto potencial de oxidação, induzindo assim a redução e íons Ag^+ . Ainda em tamanhos suficientemente pequenos, estes núcleos de Ag são estabilizados pelos íons Cl^- , em um modelo de estabilização iônica.⁸⁰⁻⁸³ Nesse estágio, em função de seu tamanho, as nanoestruturas podem sofrer flutuações estruturais, permitindo assim a incorporação de defeitos de superfície, sendo os mais comuns os contornos de macla, os quais sempre buscam minimizar a energia superficial como mostrado na Figura 6.⁸⁶

Figura 6. A) Desenho simplificado ilustrando um defeito de contorno de macla, B) Formação de um plano geminado em função do defeito de macla.

Como podemos acompanhar na Figura 7, se imaginarmos formas geométricas de mesmo volume (ou seja, mesmo número de átomos) e calcularmos sua área superficial, vemos que esse valor é intrinsicamente dependente da forma. Agora se imaginarmos que a área superficial é proporcional ao número de átomos na superfície, e átomos na superfície significam átomos com ligações incompletas se comparados com átomos do interior, vemos que dependendo da forma mais átomos estarão na superfície, ou seja, terão energia de superfície mais alta. Podemos concluir então que a forma é um fator importante na determinação da energia superficial da partícula, e como a energia superficial é um dos principais fatores para determinar as propriedades das nanopartículas, fica claro que as propriedades das nanopartículas são dependentes da forma.³⁰

Figura 7. Comparação entre formas geométricas diferentes e suas respectivas áreas superficiais.

A forma da nanopartícula, além de influenciar a área superficial, também determina o empacotamento de átomos na superfície. Ao imaginar um cubo, todas as suas faces terão o mesmo arranjo de átomos. Porém, se cortarmos esse cubo em

sentidos específicos, a nova superfície se apresentará com uma disposição de empacotamento de átomos diferentes como mostrado na Figura 8.⁸⁶

Figura 8. Diferentes orientações de superfície em função de diferentes cortes em um modelo estrutura.

No método poliol, com o crescimento subsequente dos núcleos, as flutuações estruturais chegam a um fim (se torna energeticamente mais custosas que a energia térmica não é suficiente para a sua promoção), dando origem a uma distribuição de sementes monocristalinas e sementes com um único, ou múltiplos, defeitos como mostrado na Figura 9.³⁰

Figura 9. Diferentes sementes formadas durante a síntese poliol que podem dar origem a nanocristais de Ag com diferentes formas.

Nesta fase, o decaedro pentagonal (contendo múltiplos contornos de macla), nas condições reacionais de síntese dos nanofios de prata descritas acima, representa a semente mais abundante devido a sua menor energia pela exposição preferencial de facetas do tipo $\{111\}$. Vale a pena ressaltar, que as faces do tipo $\{111\}$ em metais com estrutura fcc (cúbica de face centrada) tem menor energia em relação as faces $\{100\}$ e $\{110\}$ como ilustrado na Figura 10.⁸⁷

Figura 10. A) Diferentes orientações de corte para obtenção da face $\{100\}$ e $\{111\}$. B) Diferentes energias superficiais em função do arranjo espacial nas superfícies $\{100\}$, $\{110\}$ e $\{111\}$.⁸⁴

O mecanismo para síntese dos nanofios de Ag baseia-se no crescimento das sementes decaédricas pentagonais na presença de PVP. Graças a seus múltiplos

defeitos, o decaedro poligeminado é mais abundante que qualquer semente monocristalina ou monogeminadas. Assim, à medida que mais átomos de Ag são produzidos na mistura reacional, estes são preferencialmente depositados sobre os defeitos na semente decaédrica, levando seu crescimento gerando pequenos bastões. Logo então, com um tamanho adequado para interagir com o PVP, esse se liga mais fortemente com as faces $\{100\}$ (com número maior de ligações faltantes, ou seja, de maior energia) em relação à face $\{111\}$ (de menor energia, ou mais estável). Como resultado, as faces laterais tornar-se mais passivadas com o PVP, diminuindo sua velocidade de crescimento e tornando possível o crescimento anisotrópico para gerar os nanofios (Figura 11).⁸⁷

Figura 11: Esquema simplificado da passivação da face 100 para crescimento anisotrópico do nanofio.⁸⁸

As faces apresentam energias diferentes por causa do número de ligações que cada superfície oferece aos átomos mais externos. Se considerarmos um átomo no meio da nanopartícula, ele terá ao seu redor 12 ligações em um empacotamento cúbico

de face centrada. Porém, ao olhar para as duas superfícies, vemos que para a superfície $\{100\}$ estará faltando para os átomos 4 ligações (em inglês com termo “dangling”). E no caso da face $\{111\}$, 3 ligações. Isso é a raiz da diferença entre energia superficial para cada face, e fica mais claro na Figura 12.^{89,90}

Figura 12: Diferentes números de ligações faltantes para estabilização igual a um átomo no meio da partícula.

1.4 Nanotubos metálicos

Nanotubos metálicos consistem em estruturas unidimensionais na escala nanométrica contendo interiores vazios.⁹¹ Obviamente, nanoestruturas contendo interiores vazios apresentam razão superfície/volume mais elevadas que seus análogos sólidos de tamanho semelhante, o que as torna muito atrativa para aplicações que incluem a catálise,⁹² plasmônica⁹³ e armazenamento/conversão de energia.⁹⁴⁻⁹⁶

O método mais popular para a síntese de nanoestruturas vazias são aqueles baseados na utilização de um template no qual o material de interesse é depositado sobre a sua superfície e o template é então removido em uma etapa posterior.⁹⁷⁻⁹⁹ Os templates mais comumente empregados nesta abordagem são microesferas sílica e polímeros (poliestireno) com diâmetro superior a 200 nm devido a facilidade de sua síntese com elevada uniformidade. Contudo, esta abordagem tem se limitado a obtenção de materiais de forma esférica e tamanho superior a 200 nm, visto que a síntese de microesferas de sílica e poliestireno com tamanhos menores ou morfologias diferentes e apresentando uniformidade satisfatória é mais desafiadora.¹⁰⁰⁻¹⁰² Outra desvantagem é a necessidade do pós-tratamento para a remoção do template, que adiciona complexidade ao processo, emprega solventes ou reagentes tóxicos, e aumenta a possibilidade de deformação estrutural e incorporação de impurezas no produto.¹⁰³⁻¹⁰⁴

Para superar esta limitação, algumas metodologias têm sido desenvolvidas para a obtenção de nanoestruturas metálicas vazias com dimensões < 100 nm, dentre as quais podemos citar a dissolução química e a utilização de nanotemplates. Na dissolução química, o interior de uma nanoestrutura metálica é dissolvido de maneira

controlada. Por exemplo, nanocaixas e nanogaiolas de ferro (Fe) tem sido produzidas a partir da corrosão de nanocubos de Fe. Neste processo, os nanocubos foram produzidos a partir da decomposição térmica de um complexo de estearato de Fe(II) na presença de oleato de sódio e ácido oleico. Os nanocubos foram então convertidos a nanocaixas pela corrosão por sais fundidos de sódio derivados do oleato no meio reacional a 380 °C.¹⁰⁵ Outros exemplos incluem a produção de nanogaiolas de cobalto (Co) através da dissolução assistida de nanocubos de Co por fluoreto de sódio e nanogaiolas de Pd através da corrosão de nanocubos de Pd por oxigênio. A utilização de nanotemplates, por sua vez, consiste na utilização de nanoestruturas uniformes como templates físicos ou químicos sobre o qual o material de interesse é depositado ou formado sobre sua superfície. Esta metodologia foi utilizada, por exemplo, para a síntese de nanopartículas vazias de cobalto (Co) a partir da utilização nanocristais de óxido de cobalto (CoO) como material de partida para reação com oleilamina a 290 °C. Neste estudo, CoO foi reduzido em alta temperatura a Co pelas moléculas oleilamina ligadas aos cátions Co^{2+} na superfície dos nanotemplates.¹⁰⁶ É importante ressaltar que tanto a dissolução química quanto a utilização de nanotemplates são de limitada aplicabilidade no que se diz respeito a praticidade e versatilidade de materiais que podem ser produzidos. Adicionalmente, esses métodos não permitem a obtenção nanomateriais que sejam, simultaneamente, vazios e multimetálicos.

Apesar da existência de vários protocolos para a síntese de nanopartículas monometálicas com tamanhos uniformes, a obtenção de nanopartículas bimetálicas com controle fino sobre tamanho, morfologia e composição ainda permanece desafiadora. Metodologias de síntese empregadas atualmente, por exemplo, são baseados na co-redução, co-decomposição térmica, e crescimento por semente (no

qual um nanocristal metálico é empregado como template para nucleação e crescimento de um outro metal). Um outro aspecto é que muitas metodologias descritas para a síntese de nanoestruturas metálicas e bimetálicas empregam solventes orgânicos, reagentes de elevada toxicidade e envolvem reações em temperaturas relativamente elevadas.³⁰

Visando praticidade e cuidado com o meio ambiente, este trabalho propõe utilização de metodologias sintéticas para a produção de nanoestruturas de interesse que possam ser facilmente empregadas para a produção em larga escala, ou seja, em metodologias que sejam de baixa complexidade, rápidas, versáteis, que não apresentem custo elevado e que sejam ambientalmente amigáveis.

A reação de substituição galvânica é um processo de oxidação-redução e representa uma rota simples, versátil e totalmente baseada em reações em fase aquosa para a síntese de nanoestruturas bimetálicas contendo interiores vazios e paredes ultrafinas em uma única etapa.¹⁰⁷⁻¹¹⁵ Na reação de substituição galvânica, a diferença no potencial eletroquímico de redução entre um metal empregado como template de sacrifício (M) e íons de um outro metal presente em solução (X^{n+}) constitui a força direcionadora da reação, isto é, a oxidação e dissolução do template metálico (componente menos nobre) acompanhado pela redução dos íons metálicos presentes em solução (componente mais nobre) e sua deposição sobre a superfície do template de sacrifício. Nesta rota, a morfologia do material final pode ser manipulada através da utilização de templates de sacrifício com diferentes morfologias e através do controle da extensão de reação entre templates de sacrifício e íons metálicos em solução (razão molar entre M e X^{n+}).¹¹⁶⁻¹¹⁹

Em princípio, esta metodologia pode ser utilizada para qualquer combinação de metais que apresentem diferenças nos potenciais elétricos de redução compatíveis para a ocorrência de um processo redox entre eles. Neste projeto, o interesse na utilização de nanofios de Ag como templates de sacrifício para a reação de substituição galvânica é motivado pelo seu baixo custo, a existência de protocolos para a sua síntese, e a seu potencial padrão de redução relativamente baixo, o que permite a síntese de uma variedade de nanoestruturas bimetálicas através desta rota. A Tabela 1 lista alguns potenciais padrão de redução, que confirmam que Ag pode ser utilizado como template de sacrifício para gerar os nanomateriais de Ag-Au, Ag-Pd, e Ag-Pt, por exemplo, a partir de nanofios de Ag (Figura 13). Como a reação de substituição galvânica permite não apenas o controle sobre a composição destes sistemas (através do controle da razão molar entre Ag e a quantidade de precursor metálico adicionado à reação), mas também a obtenção de interiores vazios (que fornecem maior razão superfície/volume quando comparado à nanoestruturas sólidas de tamanho similar), esta estratégia representa uma alternativa promissora para a obtenção de nanomateriais apresentando propriedades desejáveis para aplicações em plasmônica e catálise.

Tabela 1. Potenciais padrões de redução

Reação	<i>E</i>°/V
$\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}_{(\text{s})}$	0,7996
$\text{Au}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}_{(\text{s})}$	1,498
$\text{Pd}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pd}_{(\text{s})}$	0,951
$\text{Pt}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}_{(\text{s})}$	1,18

Figura 13. Nanoestruturas bimetálicas contendo interiores vazios (nanotubos) que serão produzidas a partir da utilização de nanofios de Ag como templates de sacrifício na reação de substituição galvânica com íons AuCl_4^- , PdCl_4^{2-} , ou PtCl_6^{2-} .

2. Objetivos

Para superar os desafios descritos até aqui, este trabalho tem como primeiro objetivo o desenvolvimento de uma rota simples e versátil para a obtenção de nanofios de prata (Ag NWs) uniformes e com espessuras (tamanhos controlados). Especificamente, nossa rota será baseada em remoção oxidativa através da adição de HCl ao meio reacional durante a síntese poliol de nanofios de Ag. Após a sua síntese, estamos interessados na utilização de uma metodologia baseada na reação de substituição galvânica como uma plataforma para obtenção de uma variedade de nanoestruturas polimetálicas apresentando interiores vazios bem como morfologia de superfície (superfície lisa ou rugosa) e composição controladas do tipo prata-ouro (Ag-Au), prata-paládio (Ag-Pd), e prata-platina (Ag-Pt). Após sua síntese, as propriedades ópticas dos nanofios de Ag serão investigadas em função de seu tamanho, e os nanofios e nanotubos gerados serão utilizados como substratos para detecção através da espectroscopia Raman Intensificada por Superfície. Na última etapa deste trabalho, demonstraremos a utilização de nanofios de Ag para o estudo de processos catalíticos mediados pela excitação do SPR, usando a reação de redução do 4-nitrofenol como uma reação modelo.

3. Experimental

3.1. Materiais e métodos

Produtos químicos de qualidade analítica, AgNO_3 (nitrato de prata, Sigma-Aldrich, 99.0% pureza), PVP (polivinilpyrrolidona, Sigma-Aldrich, M.W. 55.000 g/mol), EG (etileno glicol, Vetec, 99.5%), HCl (ácido clorídrico – MAIA Industries Co. Ltd., 36.5–38% em água), 4-mercaptopiridina (4-MPy, Sigma-Aldrich, 95%), K_2PdCl_6 (hexachoretopaladato de potássio, Sigma-Aldrich, 99.0%), H_2PtCl_6 (ácido cloroplatinato hexahidratado, Sigma-Aldrich, 99.5%), HAuCl_4 (Ouro(III) cloro trihidratado, Sigma-Aldrich, 99.0%), 4-nitrofenol (Sigma-Aldrich, 99,5%), NaBH_4 (borohidreto de sódio, Sigma-Aldrich, 98%) foram utilizados como recebidos. Todas as soluções foram preparadas com água deionizada 18 ΩM sem nenhum tratamento adicional.

As imagens de Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV) foram obtidas utilizando o equipamento JEOL com canhão de emissão de campo JSM 6330F operado a 5 kV. As amostras foram preparadas gotejando a suspensão aquosa contendo as nanoestruturas de interesse sobre uma placa de silício, secando-a sob condições ambientes. A média dos tamanhos das nanopartículas foram determinadas por medição individual de 100 espécies a partir das imagens do MEV. O mesmo equipamento foi utilizado para obtenção das análises elementares de EDS - Espectroscopia por dispersão em energia de raios-X. Nesse caso, as análises foram realizadas aplicando-se uma tensão de 10,0 kV e obtidos com ângulo de 29°.

As imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram obtidas utilizando o equipamento microscópio JEOL 1010 operado em 80 kV. A média dos

tamanhos das nanopartículas foi determinada por medição individual de 100 espécimes a partir das imagens do MET. As amostras foram preparadas gotejando a suspensão aquosa contendo as nanopartículas de interesse sobre um porta amostra de Cu recoberto com uma fina camada de carbono e secando-a sob condições ambientes.

Os espectros UV-VIS foram adquiridos a partir da suspensão aquosa das nanopartículas utilizando um espectrofotômetro Shimadzu UV-1700.

3.2. Síntese de nanofios de Ag

Em um procedimento padrão, 5 mL de etilenoglicol (EG) foram aquecidos em agitação vigorosa por uma hora a 140 °C (controlado por termopar com variação máxima de 0,5 °C) em balão de 15 mL semiaberto imerso em silicone. Logo após esse tempo, 200 µL de HCl 3 mM, preparado em EG, foi rapidamente adicionado e deixado por 10 minutos. Após isso, 3 mL de uma solução de AgNO₃ 94 mM foi adicionada gota a gota (45 mL/h) simultaneamente com 3 mL de uma solução de PVP 147 mM e deixado da noite para o dia, gerando uma suspensão bege. Na manhã seguinte, a suspensão foi retirada do banho e deixada esfriar a temperatura ambiente. A suspensão contendo os nanofios de Ag foram então lavadas com água 3 vezes para remover o excesso de PVP em um processo de centrifugação, decantação do sobrenadante e resuspensão. O produto então lavado foi suspenso em 40 mL de água e guardado a temperatura ambiente.

No intuito de investigar o efeito da variação da concentração de HCl na largura resultante dos nanofios de Ag, foi realizada uma série de experimentos em que o volume de solução 3 mM de HCl utilizado na reação foi variado de 0,05 mL à 0,8 mL,

enquanto todos os outros parâmetros foram mantidas constantes. Isto correspondeu a uma variação na concentração de HCl na mistura reacional de 14,3 mM a 203,4 mM. Da mesma forma, o efeito das concentrações de AgNO₃ e PVP, e da temperatura sobre o tamanho síntese controlada de nanofios de Ag foram também estudados por comparação através da realização de uma série de experiências em que os volumes de AgNO₃ 94 mM e PVP 147 mM, tal como bem como a temperatura da reação, foram individualmente variada enquanto todos os outros parâmetros foram mantidos constantes. Neste caso, o volume de AgNO₃ 94 mM, 147 mM de PVP, e a temperatura foram variados de 2,8 mL a 3,2 mL, entre 2,0 mL a 4,0 mL, e 130-150 °C, respectivamente. Em termos de concentração, a molaridade de AgNO₃ e PVP na mistura reacional foi variada desde 23,9 mM a 26,4mM e 28,8 mM a 48,2 mM, respectivamente.

3.3. Síntese de nanotubos de prata-ouro (Ag-Au), prata-platina (Ag-Pt) e prata-paládio (Ag-Pd) apresentando paredes lisas

Para a reação de substituição galvânica entre nanofios de Ag e AuCl₄⁻_(aq), PdCl₄²⁻_(aq), ou PtCl₆²⁻_(aq) (para gerar nanotubos de Ag-Au, Ag-Pd, e Ag-Pt, respectivamente), 2 mL da suspensão contendo os nanofios de Ag sintetizados como descrito acima foi adicionada a 5 mL de uma solução aquosa de PVP 16.34 mM e aquecido a 90° C sob agitação vigorosa. Depois de 10 min, diferentes quantidades (de 0,1 a 6 mL) de AuCl₄⁻_(aq), PdCl₄²⁻_(aq), ou PtCl₆²⁻_(aq) (para gerar nanotubos de Ag-Au, Ag-Pd, e Ag-Pt, respectivamente) 1 mM foram adicionados gota a gota e deixados sob agitação por mais 1 h. A mistura reacional foi então deixada esfriar a temperatura ambiente, e os

materiais foram lavados três vezes com água através de ciclos sucessivos de centrifugação e remoção do sobrenadante para remover o excesso de PVP. Os nanotubos gerados foram então suspensos em 10 mL de água deionizada e guardados.

Desenvolvemos também uma rota para a síntese de nanotubos de Ag-Au, Ag-Pd e Ag-Pt apresentando paredes lisas a temperatura ambiente. Neste caso, o procedimento foi semelhante ao descrito acima, exceto que a solução de PVP foi preparada usando-se uma solução saturada de $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ ao invés de H_2O , e a temperatura da reação correspondeu a temperatura ambiente.

3.4. Síntese de nanotubos de prata-ouro (Ag-Au), prata-platina (Ag-Pt) e prata-paládio (Ag-Pd) apresentando paredes rugosas

O procedimento utilizado foi o mesmo descrito no item 3.3, exceto que a reação galvânica foi realizada a temperatura ambiente, seguido pela lavagem dos nanotubos gerados através de ciclos sucessivos de centrifugação e remoção do sobrenadante usando uma solução saturada de $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ ao invés de H_2O (para a remoção de AgCl formado).

3.5. Utilização dos nanofios de Ag e nanotubos de Ag-Au como substratos SERS

Os espectros Raman foram adquiridos a partir da suspensão aquosa das nanopartículas na presença da molécula sonda, 4-MPy, utilizando um Jobin-Yvon T64000 com espectrofotômetro triplo, detector CCD a 90° de configuração de espalhamento. As linhas laser de excitação foram: 647,1 nm, 568,2 nm, 514,5 nm e

488,0 nm (laser coerente 70C com mistura dos íons Ar^+/Kr^+) e 30 mW de potência. As amostras foram preparadas utilizando 990 μL da suspensão de nanofios de prata, seguida da adição de 10 μL de 4-MPy 10^{-3} M, totalizando uma suspensão de 1 mL contendo os nanofios e a 4-MPy 10^{-5} M. A amostra foi então transferida para um tubo de fundo esférico de quartz com 2 mm de diâmetro por 3 cm de comprimento. O tubo então foi alocado no equipamento de forma que seu fundo ficou suspenso e sob leve rotação, a qual foi fornecida por um pequeno eletroímã. O foco do laser foi apontado para a extremidade do tubo, e o espectro foi adquirido com 16 acumulações de 16 s de exposição. Para comparar os efeitos da presença das nanopartículas, o mesmo experimento foi realizado, porém sem a presença de nanopartículas (espectro Raman ordinário). As bandas atribuídas a 4-MPy não foram detectadas nestas condições. Todas as soluções foram preparadas usando-se água deionizada (18.2 M Ω).

3.6. Catálise mediada pela excitação do SPR

O estudo da catálise foi realizado preparando-se uma solução gelada de NaBH_4 42 mM em água, 4-nitrofenol 0,14 mM e os nanofios de Ag foram utilizados como produzidos após a lavagem. Para o experimento controle no qual a reação foi monitorada por espectroscopia no UV-VIS, foram misturados 150 μL de 4-nitrofenol, com 1000 μL de NaBH_4 e 100 μL de nanofios de prata foram adicionados por último e o espectro foi imediatamente adquirido em equipamento UV-Vis entre 300 e 500 nm, em um intervalo de 30 s.

Para o experimento em espectrofotômetro Raman, 5,5 μL de 4-nitrofenol 83,39 mM para 75 μL de NaBH_4 8339 mM e 50 μL de nanofios de Ag. Os espectros foram gravados de 1200 cm^{-1} a 1400 cm^{-1} com acumulação de 6 espectros com tempo de

exposição de 5 segundos. Uma curva de calibração foi construída com as mesmas soluções citadas acima de NaBH_4 e 4-nitrofenol, porém com adição de água para simular o efeito do decaimento da banda. As quantidades e concentrações estão descritas a seguir na Tabela 1:

[4-nitrofenol] (mM)	Volume de água adicionado (uL)	Porcentagem da [4-nitrofenol] com relação à concentração inicial
8,26	0,00	100,00%
7,44	6,17	90,00%
6,20	18,5	75,00%
4,13	55,5	50,00%
2,07	166,5	25,00%
0,83	499,5	10,00%
0,00	500,0	0,00%

Tabela 2: Esquema de soluções para construção da curva de calibração do experimento de catálise realizado em equipamento Raman.

4. Resultados e Discussões

4.1. Síntese de nanofios de prata (Ag NWs)

O método poliol tem sido amplamente investigado como uma abordagem para obtenção reprodutível de nanofios de Ag uniformes e em alto rendimento.³⁰ É importante notar que, nesta síntese, a presença de cloreto estabiliza as sementes contra a agregação (aproximadamente numa proporção de 1:500 Cl⁻:Ag), enquanto pequenas quantidades de íons ferro estão presentes como impurezas no EG, previnem o ataque oxidativo as sementes. Além disso, tem sido relatado formação do precipitado cloreto de prata (AgCl) nas fases iniciais da reação, os quais podem servir como sementes para a formação de partículas.¹²⁰

Nesta etapa do trabalho, abordamos primeiramente o papel do HCl na síntese poliol de nanofios de Ag. Para este fim, a concentração de HCl na mistura de reação foi variada de 14,3 mM a 203,4 mM. Esta variação foi obtida pela adição de diferentes volumes de uma solução de HCl a 3 mM à mistura de reação (0,05-0,8 mL), enquanto todos os outros parâmetros foram mantidos constantes de acordo com o protocolo padrão. A Figura 14A mostra a dependência do diâmetro dos nanofios de Ag em função da concentração de HCl utilizada na reação. Curiosamente, verifica-se um aumento linear da largura com o aumento da concentração de HCl na reação. Em particular, a largura pode ser ajustada de 65 a 765 nm, o que representa uma janela relativamente larga de tamanhos. A Figura 14B-D exibe imagens MEV dos Ag NWs que foram produzidos empregando 14,3 mM, 27,0 mM e 105,3 mM de HCl, respectivamente.

Pode-se observar que, em todos os casos, as amostras foram uniformes e os nanofios de Ag foram produzidos em rendimentos elevados.

Figura 14. (A) Largura dos nanofios de Ag plotada em função da concentração de HCl empregada na síntese poliol. (B-D) Imagens MEV dos nanodios de Ag obtidos através da adição de HCl 14,3 mM, 27,0 mM e 105,3 μ M (B, C, e D, respectivamente) na síntese poliol, enquanto todos os outros parâmetros foram mantidos constantes.

Pode ser observado que, na Figura 14B-D, a largura dos nanofios de Ag foram 77 ± 12 nm, 93 ± 20 nm e 305 ± 65 nm, respectivamente, e todos apresentaram comprimentos maiores que 3 μ m. O aumento da largura com relação ao aumento da quantidade de HCl presente na reação pode ser explicado com base na remoção oxidativa da Ag pelo par Cl^-/O_2 promovido pela adição de HCl. Tem sido demonstrado

que a remoção oxidativa pelo par Cl^-/O_2 pode ser empregado com sucesso no controle do tamanho de nanocubos de Ag produzidos pelo método poliol.⁷² De modo semelhante ao que foi reportado para os nanocubos, é plausível que o aumento de concentração de HCl no meio reacional leva ao ataque oxidativo das sementes decaédricas (sementes necessárias para formação dos nanofios de Ag). Neste caso, quanto mais HCl é adicionado, mais ataque oxidativo seria observado. Isto provoca uma redução do número de núcleos/sementes na suspensão reacional. Como a concentração do precursor de prata permanece constante, o tamanho resultante dos nanofios de Ag depende do número de sementes que sofrem de crescimento. Portanto, o número reduzido de sementes levaria a nanofios mais espessos. Embora seja evidente que as barras de erro na Fig. 14A aumentaram na medida em que os nanofios tornam-se mais espessos, a variação na uniformidade relativa das amostras foi relativamente pequena. Por exemplo, a adição de 14,3 mM e 27,0 mM de HCl produziram nanofios de Ag de (77 ± 12) nm e (305 ± 65) nm de largura, respectivamente. Neste caso, o desvio padrão correspondeu a 15,6 e 21,3%, respectivamente. Neste sistema, é importante notar que é possível que o papel de ferro presente em EG como impurezas na prevenção de ataque químico oxidante foi suprimido a medida que a quantidade de HCl adicionado na síntese foi aumentada. Além disso, nanofios não foram obtidos quando a concentração de HCl foi maior que 203,4 mM. Neste caso, é possível que o aumento da concentração de Cl^- levou a remoção oxidativa completa das sementes decaédricas. Portanto, a síntese de nanofios de Ag com tamanhos (diâmetro) controlados foi observada em uma faixa de concentração de HCl adicionado a síntese poliol que era necessária apenas para a eliminação parcial de sementes decaédricas.

O papel do Cl^- na síntese poliol de nanofios de Ag foi recentemente investigada através da adição de diferentes quantidades de NaCl no meio reacional. Foi relatado que a morfologia e rendimento exibiam forte dependência com respeito quantidade de Cl^- empregue na reação.¹²⁰ No entanto, nenhum efeito significativo sobre a largura dos fios obtidos foi detectado. Isto indica que a adição de NaCl não foi tão eficaz como HCl para atuar como oxidante das sementes decaédricas da mistura reacional. Esta observação pode ser compreendida pelo aumento da força oxidativa do Cl^- causada pela presença do HCl e, assim, possibilitando o controle de tamanho ao longo de uma ampla janela tamanhos, de acordo com as reações:^{121,122}

Equação 1: Variação do potencial de redução do oxigênio em função do pH do meio.

É importante notar que, no processo de remoção oxidativa, O_2 é reduzido de acordo com a equação acima (na presença de HCl), enquanto que Ag é oxidado a Ag^+ e dissolvido para a solução. A função da presença de íons H^+ foi investigada através de um experimento controle empregando uma combinação de HCl 53,6 mM e variando a concentração de CF_3COOH adicionado na síntese poliol. Nossos resultados mostraram que, pela adição de CF_3COOH na reação, não foi observada formação de nanofios de Ag (Figura 15).

Figura 15. Imagens MEV para as amostras obtidas empregando-se uma combinação de HCl 53,6 mM e diferentes quantidades de CF_3COOH , enquanto todos os outros parâmetros foram mantidos constantes. As concentrações de CF_3COOH empregadas foram: (A) 0.03 mM; (B) 0.05 mM; and (C) 0.1 mM. A adição de CF_3COOH na síntese poliol não levou a formação dos nanofios nas condições empregadas.

Em uma próxima etapa, decidimos investigar o efeito da alteração da concentração de AgNO_3 , PVP e a temperatura de reação sobre o tamanho dos nanofios produzidos, a fim de comparar estes resultados com os obtidos pela remoção oxidativa promovida pela adição de HCl. Em primeiro lugar, foi realizada uma série de experimentos para investigar o efeito da concentração de AgNO_3 empregada na síntese poliol sobre a largura dos nanofios obtidos. Neste caso, realizamos uma série de experimentos no qual a concentração de AgNO_3 foi mudada enquanto todos os outros parâmetros foram mantidos inalterados. Mais especificamente, a concentração de AgNO_3 na reação foi variada de 23,9 a 26,4 mM (volume de uma solução de AgNO_3 94 mM em EG variou de 2,8 a 3,2 mL). A Figura 16A mostra a dependência da largura dos nanofios obtidos em função da concentração de AgNO_3 empregada na síntese, enquanto as Figuras 16B-D mostram imagens MEV dos nanofios que foram 98 ± 23 , 114 ± 16 e 121 ± 31 nm em largura obtidos empregando 23,9, 24,5, e 26,4 mM de AgNO_3 na síntese poliol. Similarmente ao que foi descrito para o HCl, a largura dos nanofios aumentou linearmente com o aumento na concentração de AgNO_3 . Como o número de

sementes permanece a mesma neste caso, os nanofios podem crescer enquanto houver um fornecimento de Ag na mistura reacional. Por conseguinte, as quantidades crescentes de Ag^+ proporcionam uma maior quantidade de átomos de Ag durante o crescimento. Como o número de sementes é o mesmo, os nanofios ficam mais espessos. Por exemplo, o aumento de 23,9 mM para 26,4 mM de AgNO_3 , representa um aumento de 1,2 vezes na concentração de mols de Ag^+ presente na síntese. Curiosamente, isto correspondeu a um aumento de 1,2 vezes na largura dos nanofios. É importante notar que, quando as concentrações de AgNO_3 foram inferiores a 23,9 mM ou superiores a 26,4 mM, um rendimento significativamente reduzidos de nanofios foi observado, com a presença de muitas partículas irregulares. Esta observação está de acordo com resultados previamente estabelecidos que mostram que a relação PVP: AgNO_3 desempenha um papel crucial na síntese poliol para a formação de nanofios de Ag. Portanto, estes resultados indicam que a variação na quantidade de AgNO_3 adicionado na reação foi eficaz para controlar a largura dos nanofios apenas sobre uma faixa estreita de tamanhos.

Figura 16. (A) Largura dos nanofios de Ag obtidos em função da concentração de AgNO_3 empregada na síntese poliol. (B-D) Imagens MEV para nanofios de Ag sintetizados empregando concentrações de AgNO_3 que correspondem a 23,9 (B), 24,5 (C), e 26,4 (D) mM enquanto todos os outros parâmetros da síntese poliol foram mantidos constantes.

A Figura 17A ilustra a dependência da largura dos nanofios em função da concentração de PVP na reação de poliol (que variou de 28,8 mM a 48,2 mM). Os resultados indicaram que, com aumento da concentração do PVP, a largura diminuiu. Neste caso, ao contrário do que foi observado na variação da concentração de HCl e AgNO_3 , a variação da largura não foi linear. Estas observações podem ser explicadas com base no efeito de capeamento do PVP na superfície da Ag durante as fases de nucleação e crescimento. Quanto mais PVP é adicionado, mais sementes podem ser

estabilizadas em tamanhos menores. Além disso, a superfície lateral dos nanofios do tipo {100} torna-se ainda mais passivadas com PVP em relação à superfície terminal. {111}. Isto, por sua vez, reduz a cinética de crescimento da superfície lateral em relação à terminal, gerando nanofios mais finos.⁷² É importante notar que não houve variação significativa na largura quando a concentração de PVP foi aumentada acima de 34,3 mM. Isto indicou que, acima de uma determinada concentração, houve uma saturação considerando o efeito de capeamento do PVP em relação a superfície da Ag. Além disso, uma diminuição na distribuição de larguras dos nanofios foi observada. A medida que mais PVP é adicionado, a superfície de Ag se torna mais passivada, e, conseqüentemente, o crescimento torna-se mais limitado por processos de difusão, o que estreita a dispersão de tamanhos. As Figuras 17B-D mostram imagens MEV de nanofios com (238 ± 87) nm, (117 ± 31) nm e (87 ± 21) nm de largura obtido empregando 28,8 mM, 34,3 mM e 48,2 mM de PVP, respectivamente, na síntese poliol. Estes resultados mostraram que o PVP pode ser empregado para controlar a largura dos nanofios de 120 a 240 nm. No entanto, detectou-se que variações na concentração de 28,8 mM a 34,3 mM levaram a um grande aumento na dispersão das larguras. Estas observações, juntamente com a dependência não linear da largura em função da concentração, indicam que a alteração da quantidade de PVP não é tão versátil para controlar o tamanho dos nanofios relativo a variação na concentração de HCl.

Figura 17. (A) Largura dos nanofios de Ag plotados em função da concentração de PVP empregada na reação poliol. (B–D) Imagens MEV dos nanofios obtidos empregando-se concentrações de PVP na mistura reacional que corresponderam a: 28,8 (B), 34,3 (C) e 48,2 (D) mM, enquanto todos os outros parâmetros foram mantidos constantes.

Por fim, investigamos o efeito da temperatura de reação. Em particular, a temperatura foi variada de 130 °C a 150 °C, enquanto todos os outros parâmetros foram mantidos constantes durante a síntese poliol. A Figura 18A ilustra a dependência da largura dos nanofios em função da temperatura, enquanto as Figuras 18B-D mostram imagens MEV dos nanofios com (206 ± 49) nm, (188 ± 39) nm e (179 ± 40) nm de largura obtidos pela utilização de 130 °C, 140 °C e 150 °C, respectivamente, como a temperatura de reação. Como pode ser observado, o aumento na temperatura foi acompanhada por uma diminuição linear da largura dos nanofios. Tendo a temperatura

papel central na geração de espécies redutoras de EG, quanto maior for a temperatura, maior a concentração de agentes redutores que são gerados, e a redução de Ag^+ a Ag torna-se mais rápida.¹²³ Isto, por sua vez, pode produzir um maior número de sementes na mistura da reação. Sendo a concentração do precursor de Ag fixa, um número maior de sementes leva a larguras menores. Os nossos resultados indicam que a largura dos nanofios foram controladas entre apenas 180 nm a 210 nm baseado na variação de temperatura. Quando a temperatura foi inferior a 130 °C, nanofios não foram formados, visto que a incorporação de defeitos de contorno de macla nos núcleos/sementes pode tornar-se desfavorável a temperaturas inferiores 130 °C. Embora existam relatos sobre a síntese de nanofios entre 160 °C e 180 °C, a sua formação não foi observada sob nossas condições experimentais.⁷²

Os nossos resultados indicam que, em princípio, todos os parâmetros de síntese podem ser utilizados para manipular o tamanho de nanofios no processo poliol. No entanto, a remoção oxidativa promovido pela adição de HCl possibilita o controle efetivo sobre a largura dos nanofios sobre a faixa mais ampla de tamanhos, apresentando uma variação linear entre a concentração de HCl e a largura dos nanofios resultantes.

Figura 18. (A) Largura dos AgNFs plotadas em função da temperatura da reação empregado na síntese poliol. (B-D) Imagens MEV dos nanofios obtidos empregando-se 130 °C (B), 140 °C (C) e 150 °C (D) como a temperatura de reação enquanto todos os outros parâmetros foram mantidos constantes.

Após investigar a função de cada parâmetro de síntese no processo poliol sobre a largura dos nanofios resultantes, estudamos a dependência das propriedades ópticas com relação ao tamanho dos nanofios. Neste estudo, utilizou-se nanofios com larguras entre 77 nm a 584 nm. A Figura 19 mostra os espectros de extinção no UV-VIS normalizados a partir de suspensões aquosas contendo nanofios 77 nm, 188 nm e 584 nm em largura (traços sólidos, pontilhada e tracejada, respectivamente). Pode ser observado que nanofios com largura de 77 nm apresentaram máximo de extinção em 384 nm. Isso pode ser atribuído ao modo transversal da ressonância plasmônica de

superfície (SPR).¹²⁴ Nenhuma banda devida ao modo longitudinal foi detectada devido aos elevados comprimentos dos nanofios. À medida que a largura dos nanofios aumentou o pico SPR deslocou-se para o vermelho e ficaram mais largos (nanofios com 188 nm e 584 nm de largura apresentaram bandas de extinção centradas em 410 nm e 467 nm, respectivamente). Esse resultado está de acordo com a maior separação de carga durante oscilação do plasmon de superfície durante a excitação do SPR decorrente do aumento de tamanho dos nanofios.¹²⁵ O aumento da separação de carga reduz a força restauradora para a oscilação de elétrons, fazendo assim com que o pico de ressonância apareça em frequências mais baixas (comprimentos de onda maiores).³⁹ O aumento da largura da banda com o aumento no tamanho dos nanofios pode ser atribuídos a processos de amortecimentos do SPR devido a perda de energia devido ao espalhamento.¹²⁶

Figure 19. Espectro de extinção no UV-VIS normalizado obtido a partir de suspensões aquosas contendo nanofios de Ag com 77 (traço sólido), 188 (pontilhado) e 584 nm (tracejado) em largura.

Graças as suas propriedades ópticas de campo próximo, os nanofios de Ag têm sido empregados como substratos para detecção ultrasensível através do fenômeno SERS.¹²⁷ Como uma demonstração de sua aplicação em SERS, 4-MPy foi adicionada como uma molécula sonda em uma suspensão aquosa contendo nanofios de Ag (77 nm de largura) e seus espectros SERS foram registrados (a concentração de 4-mercaptopiridina correspondeu a 10^{-5} M). A Figura 20 mostra os espectros de SERS obtidos sob estas condições em função dos comprimentos de onda da radiação excitante: 488,0 nm, 514,5 nm, 568,2 nm e 647,1 nm (de cima para baixo, respectivamente). O espectro adquirido com excitação 488,0 nm foi o mais intenso, sendo que os sinais característicos da 4-MPy foram claramente mais visíveis.¹²⁸ Isto está de acordo com a ocorrência do efeito SERS, visto que nenhum pico foi detectado na ausência de nanofios utilizando-se solução de 4-MPy de mesma concentração. À medida que o comprimento de onda utilizado nas medições foi deslocado para o vermelho, o sinal tornou-se gradualmente menos intenso. Isso está de acordo com uma menor concordância entre o comprimento de onda da radiação excitante e a posição do pico de SPR.

Figure 20. Espectros SERS obtidos a partir de uma suspensão aquosa contendo nanofios de Ag (77 nm em largura) e 4-MPy (mercaptopiridina, 10^{-5} M). O comprimento de onda da radiação excitante empregado nas medidas foram 488,0, 514,5, 568,2 e 647,1 nm (de cima para baixo, respectivamente) .

4.2. Síntese de nanotubos de Ag-Au, Ag-Pt e Ag-Pd

Os nanofios de Ag apresentando 100 nm em largura em $> 3 \mu\text{m}$ em comprimento foram utilizados como materiais de partida (templates químicos) na reação de substituição galvânica com íons AuCl_4^- (aq) de acordo com a equação 2:⁹¹

Nessa abordagem, tanto a estrutura (interiores sólidos ou vazios) bem como a composição podem ser facilmente ajustados através do controle da razão molar entre $\text{Ag}_{(\text{s})}$ e AuCl_4^- (aq) empregadas na reação.⁹¹ A Figura 21A-D mostra imagens MEV para

nanotubos de Ag-Au obtidos através da reação galvânica entre nanofios de Ag e diferentes volumes de uma solução de AuCl_4^- (aq) 1 mM a 90 °C. Estes volumes corresponderam a 0,5 mL, 1,0 mL, 3,0 mL, e 4,0 mL em A-D, respectivamente. Podemos observar que, quando a quantidade de AuCl_4^- (aq) adicionada correspondeu a 0,5 mL e 1 mL, foi observado a presença de buracos na superfície dos fios/tubos, o que correspondem a sítios de corrosão da Ag. Com o aumento da quantidade de AuCl_4^- (aq) adicionado, houve o aumento na dissolução da Ag acompanhado pela deposição de Au como resultado da reação galvânica a formação de interiores vazios. O *inset* mostrado na Figura 21D ilustra uma imagem de MET que confirma a formação dos nanotubos contendo interiores vazios e paredes ultrafinas. Especificamente, a espessura de parede correspondeu a aproximadamente 10 nm.

Figura 21: Images MEV dos nanotubos de Ag-Au obtidos através da reação galvânica entre nanofios de Ag e diferentes volumes de uma solução de AuCl_4^- (aq) 1 mM a 90 °C: (A) 0.5 mL, (B) 1.0 mL, (C) 3.0 mL, e (D) 4.0 mL. O inset em (D) mostra uma imagem MET dos nanotubos, ilustrando a obtenção de interiores vazios. A barra de escala no inset corresponde a 500 nm.

Em uma próxima etapa, estávamos particularmente interessados em investigar o efeito da temperatura durante a reação de substituição galvânica sobre a morfologia de superfície dos nanotubos de Ag-Au gerados. Para isso, realizamos uma série de experimentos sob condições similares as descritas acima, porém empregando temperatura ambiente (25 °C) ao invés de 90 °C. A Figura 22A-D mostra imagens MEV para os nanotubos de Ag-Au obtidos pela adição de 0,2 mL, 0,8 mL, 2,4 mL, e 5,0 mL de AuCl_4^- (aq) 1 mM, respectivamente, a temperatura ambiente. Apesar de uma

morfologia parecida com as descritas na Figura 21 foi observada para quando a quantidade de AuCl_4^- (aq) 1 mM adicionada correspondeu a 0,2 e 0,8 mL, diferenças significativas ocorreram para volumes de 2,4 e 5,0 mL. Especificamente, podemos observar a deposição de várias ilhas de Au, juntamente com a formação de paredes lisas e interiores vazios, sobre a superfície dos nanotubos, gerando uma superfície relativamente rugosa. A imagem MET para o nanotubo obtido pela adição de 5,0 mL de AuCl_4^- (aq) 1 mM (*inset* na Figura 22) confirma a deposição de ilhas de Au na superfície dos nanotubos bem como a geração de paredes ultrafinas e interiores vazios.

Figura 22: Imagens MEV dos nanotubos de Ag-Au obtidos através da reação galvânica entre nanofios de Ag e diferentes volumes de uma solução de AuCl_4^- (aq) 1 mM a temperatura ambiente: (A) 0,2 mL, (B) 0,8 mL, (C) 2,4 mL, e (D) 5,0 mL. O inset em (D) mostra uma imagem MET dos nanotubos, ilustrando a obtenção de interiores vazios e superfícies rugosas.

A Figura 23 mostra uma comparação entre os nanotubos de Ag-Au obtidos a temperatura ambiente (A-B, adição de 5,0 mL de AuCl_4^- (aq) 1 mM) com os nanotubos de Ag-Au obtidos a 90 °C (C-D, adição de 4.0 mL de AuCl_4^- (aq) 1 mM). Nossos resultados indicam que a temperatura foi bastante efetiva no controle da morfologia de superfície dos nanotubos. Enquanto a utilização de 90 °C levou a formação de paredes lisas a temperatura ambiente a deposição de ilhas de Au sobre a superfície para gerar nanotubos rugosos foi observada.

Figura 23. Imagens MEV e TEM de nanotubos de Ag@Au sintetizados a temperatura ambiente (A-B, adição de 5,0 mL de AuCl_4^- (aq) 1 mM) e a 90°C (C-D, adição de 4.0 mL de AuCl_4^- (aq) 1 mM).

Essas diferenças de morfologia observadas em função da temperatura de reação podem ser atribuídas a dois fatores principais. Primeiramente, o AgCl sólido pode precipitar na superfície dos tubos/fios durante a reação quando esta é realizada a temperatura ambiente devido a seu baixo K_{ps} ($1,2 \cdot 10^{-10}$). Neste caso, o AgCl na superfície dos fios/tubos podem atuar como templates/sítios para a deposição de ilhas de Au sobre a superfície, como ilustrado na Figura 23. Vale a pena ressaltar que o produto foi lavado com solução saturada de NaCl após a síntese para remoção de qualquer AgCl precipitado. Além disso, é possível afirmar que a taxa de interdifusão entre Ag e Au também é bastante reduzida em temperaturas mais baixas, resultando na deposição de ilhas de Au ao invés de ligas uniformes. Portanto, esses resultados mostram que a formação de AgCl sólido pode afetar a morfologia de superfície dos nanotubos.

Figura 24. Esquema para obtenção de nanotubos de Ag-Au apresentando superfícies rugosas (temperatura ambiente) ou lisas (90°C). A 90 °C, é observada a deposição epitaxial de Au na superfície da Ag bem como a formação de uma liga uniforme de Ag-Au, gerando nanotubos lisos. Já a 25 °C, ocorre a precipitação de AgCl na superfície, que atua como molde ou sítios de deposição de Au levando a obtenção de superfícies rugosas. A menor interdifusão entre o Au e a Ag a temperatura ambiente também pode contribuir para a deposição de ilhas de Au na superfície ao invés de uma liga uniforme.

Para melhor observar esta afirmação, utilizamos nanofios de Ag com diâmetros de 580 nm na reação galvânica a temperatura ambiente para gerar nanotubos de Ag-Au, que estão ilustrados na Figura 24. Neste caso, após a lavagem com solução saturada de NaCl, podemos observar claramente espaços vazios que possivelmente foram ocupados por cristais de AgCl precipitados. A análise de EDS sobre o ponto mais claro na imagem (região superior a direita) confirma a presença de AgCl no material, o que está de acordo com o mecanismo proposto.

Figura 25. Imagens MEV dos nanotubos de Ag-Au com diâmetro de 580 nm obtidos a partir da reação galvânica entre Ag e AuCl_4^- (aq) 1 mM realizada a temperatura ambiente.

Com base nestes resultados e com o intuito de se obter nanotubos com paredes lisas a temperatura ambiente eliminando a precipitação de AgCl sem a necessidade de se usar 90 °C como a temperatura de reação, decidimos utilizar NaCl no meio reacional. Neste caso, a solução de PVP foi preparada com NaCl saturado. Vale destacar que AgCl formado reage com íons Cl^- em excesso para gerar o complexo solúvel $[\text{AgCl}_2]^-$. A imagem MEV dos nanotubos de Ag-Au obtidos através da reação de

substituição galvânica entre nanofios de Ag e 3,0 mL AuCl_4^- (aq) 1 mM a temperatura ambiente na presença de NaCl confirma a obtenção de nanotubos com paredes lisas, indicando que a utilização de NaCl no meio reacional atual como uma alternativa eficaz ao aumento de temperatura para remoção de qualquer AgCl formado (Figura 25). Além disso, como discutido na síntese efetuada a 90 °C, a banda de SPR para os nanotubos obtidos a temperatura ambiente na presença de NaCl gradualmente deslocou para maiores comprimentos de onda (e alargou) devido a deposição de Au e formação de interiores vazios (Figura 26). A Figura 27 mostra as % at. de Au obtidas por EDS, mostrando que o teor de Au aumentou com o aumento na quantidade de precursor de Au adicionado a reação.

Figure 26. Imagem MEV para nanotubos de Ag-Au obtidos através da reação de substituição galvânica entre nanofios de Ag e 3,0 mL AuCl_4^- (aq) 1 mM a temperatura ambiente na presença de NaCl.

Figure 27. (A) Espectro de extinção na região do visível normalizado para os nanotubos de Ag-Au obtidos na reação galvânica a temperatura ambiente entre nanofios de Ag e diferentes volumes de AuCl_4^- (aq) 1 mM, que variou de 0,4 mL (linha preta) até 2,8 mL (linha verde) com intervalos de 0,2 mL. (B) Correlação entre o volume de AuCl_4^- (aq) 1 mM adicionado na reação com a % Au obtidas por EDS.

Com base nos resultados obtidos para os nanotubos de Ag-Au, decidimos investigar o efeito da temperatura para a síntese de nanotubos de Ag-Pt e Ag-Pd através da reação de substituição galvânica entre nanofios de Ag e PtCl_6^{2-} (aq) ou PdCl_4^{2-} (aq), respectivamente. Especificamente, estávamos interessados em observar a morfologia dos nanotubos gerados a temperatura ambiente na presença de NaCl em relação a reação galvânica conduzida a 90 °C (sem NaCl). A Figura 28A e B mostram imagens MEV para os nanotubos de Ag-Pt e Ag-Pd, respectivamente, obtidos a temperatura ambiente na presença de NaCl. Interessantemente, enquanto os nanotubos de Ag-Pt apresentaram uma superfície composta por ilhas de Ag-Pt, os nanotubos de Ag-Pd apresentaram paredes lisas, sugerindo a formação de uma liga. Isso indica que, para os nanotubos de Ag-Pt, apesar da utilização de NaCl ser eficaz para a remoção de qualquer AgCl produzido como resultado da reação galvânica, é plausível que a interdifusão reduzida entre a Ag e a Pt a temperatura ambiente contribuiu para a formação de uma superfície rugosa composta por ilhas de Ag-Pt. As

maiores diferenças entre os parâmetros de rede da Ag e Pt comparado ao Au e a Ag bem como Ag e o Pd podem ter contribuído para este resultado (as diferenças nos parâmetros de rede da Ag e Pt; Ag e Pd; e Ag e Au correspondem a 12 e 4 e 0,7 %, respectivamente). Interessantemente, a 90 °C, tanto os nanotubos de Ag-Pt e Ag-Pd apresentaram superfícies lisas e paredes ultrafinas (Figura 28C e D, respectivamente)

Figure 28. Imagens MEV para nanotubos de Ag-Pt (A e C) e Ag-Pd (B e D) obtidos através da reação de substituição galvânica entre nanofios de Ag e $\text{PtCl}_6^{2-}(\text{aq})$ ou $\text{PdCl}_4^{2-}(\text{aq})$ (05 mL de soluções 1 mM), respectivamente, conduzida a temperatura ambiente na presença de NaCl (A e B) ou a 90° C (C e D).

4.3 Catálise mediada pela excitação do SPR em nanofios de Ag

Após observar o impacto da excitação do SPR em SERS, nós decidimos investir nossos esforços em entender como os mesmos poderiam afetar uma reação química. Para isso, escolhemos a redução do 4-nitrofenol (Equação 1) como modelo por uma série de motivos: (1) sua cinética é altamente dependente da presença de um catalisador para acontecer (o tempo da reação sem catalisador pode chegar a semanas); (2) o tempo de reação na presença de nanopartículas cai para poucos minutos, o que torna viável inúmeras repetições; (3) é visualmente fácil de acompanhar o progresso da reação (amarelo no início e incolor no final, podendo ser facilmente monitorada por UV-VIS); (4) ocorre em condições ambientes; (5) fácil preparo; (5) não inicia imediatamente ao misturarem-se os reagentes – necessita de alguns segundos para início, o que é exelente para ajustar equipamentos de medição.¹²⁹

Equação 3: Reação química estequiométrica de redução do 4-nitrofenol com borohidreto de sódio.

Para simplificar as observações experimentais, o borohidreto de sódio é colocado em excesso suficiente de tal sorte que podemos assumir que sua concentração é constante. Dessa forma, a reação química se processa em uma

pseudo-primeira ordem. Isso é importante para tornar a observação do processo linear, ou seja, a variação de nitrofenol é linear com o tempo. Além disso, devemos compensar o consumo do borohidreto pela água (uma reação paralela que deve ser compensada para evitar erros de cinética).^{130,131}

Equação 4: Reação paralela entre o borohidreto de sódio e a água.

No momento em que o borohidreto é adicionado à água, essa reação paralela já começa a ocorrer (a qual pode ser observada pela liberação de bolhas), por causa disso, devemos preparar a solução de borohidreto em água gelada, para diminuir a cinética dessa reação paralela. Logo em seguida o borato entra em equilíbrio com a água deixando-a levemente básico, na seguinte reação:

Equação 5: Equilíbrio ácido-base do borato na água.

Essa basicidade é fundamental para a próxima etapa do mecanismo, que ocorre quando misturamos a solução de borohidreto com a de 4-nitrofenol, formando o 4-nitrofenolato, o qual é assumido ser o responsável por ligar a espécie em questão na nanopartícula:

Equação 6: Formação do 4-nitrofenolato.

Nessa etapa a solução passa de um leve amarelo para um forte amarelo, o qual tem absorção máxima em 400 nm no espectro do visível.¹³⁰ É entendido que 4-nitrofenolato é o agente responsável por ligar-se na superfície do catalisador, promovendo assim a reação. Ao adicionarmos uma pequena quantidade de nanopartículas e acompanharmos o decaimento da banda nesse comprimento de onda por um equipamento de UV-Vis, temos o seguinte resultado:

Figura 29: Decaimento da banda de 400 nm em função do tempo para reação de redução do 4-nitrofenol.

Na figura 29 é possível então acompanhar o decaimento da banda em 400 nm em função do tempo. Importante notar que o decaimento não é linear, ou seja, o intervalo de leitura das bandas é sempre constante, mas o espaçamento entre elas é variável. Outra banda possível de acompanhar a reação é o surgimento da banda em 320 nm (atribuída ao produto 4-aminofenol).

Assumindo então reação de pseudo-primeira ordem, é possível aferir que a variação de concentração do 4-nitrofenol em função do tempo pode ser dada pela seguinte equação 11:

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = -K \cdot [NO_2]$$

Equação 7: Velocidade da reação em função da concentração de 4-nitrofenol.

Integrando a equação, temos:

$$\ln([NO_2]) - \ln([NO_2]_o) = -K \cdot t$$

Equação 8: Integrando equação da cinética da reação e isolando o termo de constante de velocidade.

Na equação 12 fica claro então por que o decaimento da banda não é linear, uma vez que uma variação de tempo causa uma variação logarítmica na concentração das espécies, fazendo com que o decaimento não seja contínuo.

Nisso temos que ao plotar o “ln” da intensidade em função do tempo, o valor da inclinação da reta é a constante de velocidade da reação. Essa constante é a combinação de diversos fatores que assumimos como constantes, como a concentração da água, do borohidreto, da temperatura, etc. No caso da utilização dos nanofios de Ag, na quantidade utilizada, o valor para a constante de velocidade foi de

8.10^{-3} s^{-1} para o experimento realizado em equipamento de UV-Vis (ou seja, houve exposição de diversos comprimentos de onda na faixa do UV e visível ao longo de toda reação).

Para então entender a influencia da excitação SPR nessa reação, o mesmo experimento foi realizado em equipamento Raman. Nesse caso, o laser incidente empregado foi de 514,5 nm, que tem o papel de excitar o SPR nos nanofios e também monitorar o consumo de reagentes através do fenômeno Raman. Os resultados estão mostrados na Figura 30, no qual poderíamos acompanhar o decaimento da banda de 1291 cm^{-1} atribuída ao 4-nitrofenolato em função do tempo analogamente ao UV-VIS.

Figura 30: Espectros Raman em função do tempo para a redução do 4-nitrofenol catalisada por nanofios de Ag.

A Figura 31 mostra as constantes de velocidade calculadas para a reação em função da potencia do laser empregada nos experimentos. Pode-se observar que os valores de constante de velocidade foram bem inferiores a reação referência monitorada através da espectroscopia UV-VIS. Além disso, um decaimento nos valores

de constante de velocidade em função do aumento na potência da radiação excitante foi detectada.

Figura 31: Constante de velocidade da reação de redução do 4-nitrofenol em função da potência do laser utilizada.

Esses resultados indicam que, na verdade, a excitação do SPR interfere negativamente na reação, diminuindo suas constantes de velocidade. Isso pode ser explicado com base no mecanismo da reação. A etapa determinante da velocidade corresponde a transferência de íons hidreto para a superfície do metal. Nesse caso, é possível que a excitação do SPR favoreça a “eliminação” dos ligantes hidreto da superfície, levando a formação de H_2 . Isso pode ocorrer tanto pela oxidação de H^- e/ou aquecimento local em decorrência da excitação do SPR. Neste caso, esse fenômeno desfavorece a transferência de íons H^- para o nitrofenol e, portanto, contribui para a diminuição na velocidade de reação. Esse mecanismo está mostrado na Figura 32.¹²⁹

Figura 32: Modelo de Langmuir-Hinshelwood para a redução do 4-nitrofenol com borohidreto de sódio na presença de nanopartículas de Au.

5. Conclusão

Na primeira parte deste trabalho, mostramos que o ataque oxidativo do HCl pode ser utilizado como uma estratégia eficaz para síntese de nanofios de Ag através do método poliol com espessuras bem controladas na faixa de 65 até 765 nm. O efeito do AgNO_3 , PVP, e temperatura também foram investigados. Embora os nossos resultados indiquem que a largura é dependente sobre todos estes parâmetros, o ataque oxidativo HCl habilita a síntese de nanofios de Ag de tamanhos controlados sobre a maior variedade de larguras. O estudo da dependência das propriedades ópticas sobre o tamanho dos nanofios revelou que os picos de SPR deslocam-se para o vermelho com o aumento da largura, isso devido ao aumento de separação de carga durante oscilação plasmônica. Estudamos também as propriedades SERS dos nanofios para a detecção de 4-MPy como uma função do comprimento de onda de excitação. Os nossos dados mostraram que com a maior correspondência entre a posição do pico e SPR e o comprimento de onda de excitação levou a melhores performances SERS, de acordo com o mecanismo eletromagnético de intensificação. Como propriedades de nanoestruturas metálicas são fortemente dependentes do tamanho, os resultados aqui relatados podem ter implicações importantes para projetar a síntese de nanofios de Ag com propriedades desejadas.

Na segunda parte do trabalho, descrevemos a obtenção de nanotubos de Ag-Au, Ag-Pt e Ag-Pd. Nesse caso, investigamos o efeito da temperatura como uma rota para o controle da morfologia de superfície. Nesse caso, superfícies lisas foram obtidas a 90 °C enquanto que superfícies rugosas foram obtidas a temperatura ambiente. Além

disso, desenvolvemos também uma rota para a síntese de nanotubos com superfícies lisas a temperatura ambiente, que foi baseado na adição de NaCl no meio reacional.

Na ultima parte deste trabalho, investigamos o efeito da excitação do SPR sobre a atividade catalítica frente a redução do 4-nitrofenol. Contudo, nossos resultados mostraram um queda da atividade catalítica pela excitação SPR, mostrando que a excitação do SPR também pode levar a efeitos dentrimentais sobre a atividade catalítica dependendo do mecanismo de reação estudado e natureza de intermediários na etapa determinante da velocidade de reação.

6. Referências

- 1) IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997).
- 2) Paul, A. Nat. Biotechnol. 2004, 22, 47.
- 3) Yu, C. X.; Irudayaraj, J. Anal. Chem. 2007, 79, 572.
- 4) Loo, C.; Lowery, A.; Halas, N. J.; West, J.; Drezek, R. Nano Lett. 2005, 5, 709.
- 5) Huang, X. H.; El-Sayed, I. H.; Qian, W.; El-Sayed, M. A. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 2115.
- 6) Chen, J. Y.; Wang, D. L.; Xi, J. F.; Au, L.; Siekkinen, A.; Warsen, A.; Li, Z. Y.; Zhang, H.; Xia, Y. N.; Li, X. D. Nano Lett. 2007, 7, 1318.
- 7) Huff, T. B.; Tong, L.; Zhao, Y.; Hansen, M. N.; Cheng, J. X.; Wei, A. Nanomedicine 2007, 2, 125.
- 8) Gobin, A. M.; Lee, M. H.; Halas, N. J.; James, W. D.; Drezek, R. A.; West, J. L. Nano Lett. 2007, 7, 1929.

- 9) Maier, S. A.; Brongersma, M. L.; Kik, P. G.; Meltzer, S.; Requicha, A. A. G.; Atwater, H. A. *Adv. Mater.* 2001, 13, 1501.
- 10) Maier, S. A.; Kik, P. G.; Atwater, H. A.; Meltzer, S.; Harel, E.; Koel, B. E.; Requicha, A. A. G. *Nat. Mater.* 2003, 2, 229.
- 11) Barnes, W. L.; Dereux, A.; Ebbesen, T. W. *Nature* 2003, 424, 824.
- 12) Bozhevolnyi, S. I.; Volkov, V. S.; Devaux, E.; Laluet, J. Y.; Ebbesen, T. W. *Nature* 2006, 440, 508.
- 13) Schrinner, M.; Ballauff, M.; Talmon, Y.; Kauffmann, Y.; Thun, J.; Möller, M.; Breu, J. *Science* 2009, 323, 617.
- 14) Stamenkovic, V. R.; Fowler, B.; Mun, B. S.; Wang, G.; Ross, P. N.; Lucas, C. A.; Markovic, N. M. *Science* 2007, 315, 493.
- 15) Zhang, J.; Sasaki, K.; Sutter, E.; Adzic, R. R. *Science* 2007, 315, 220.
- 16) Zhao, D.; Xu, B. Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2006, 45, 4955.
- 17) C. Feldmann and H. Goesmann. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 1362 – 1395
- 18) Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications; Feldheim, D. L., Foss, C. A., Jr., Eds.; Marcel Dekker: New York, 2002.
- 19) El-Sayed, M. A. *Acc. Chem. Res.* 2001, 34, 257-264.
- 20) Valden, M.; Lai, X.; Goodman, D. W. *Science* 1998, 281, 1647-1650.
- 21) Murphy, C. J. *Science* 2002, 298, 2139-2141.
- 22) Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of*
- 23) Huang, Y.; Duan, X.; Lieber, C. M. *Science* 2001, 291, 630-633.
- 24) Mallouk, T. E.; Kovtyukhova, N. I. *Chem. Eur. J.* 2002, 8, 4354-4363.
- 25) Salem, A. K.; Searson, P. C.; Leong, K. W. *Nature Mater.* 2003, 2, 668-671.

- 26) Tkachenko, A. G.; Xie, H.; Coleman, D.; Glomm, W.; Ryan, J.; Anderson, M. F.; Franzen, S.; Feldheim, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 4700-4701.
- 27) Law, M.; Sibuly, D. J.; Johnson, J. C.; Goldberger, J.; Saykally, R. J.; Yang, P. *Science* 2004, 305, 1269-1273.
- 28) Maier, S. A.; Brongersma, M. L.; Kik, P. G.; Meltzer, S.; Requichia, A. A. G.; Atwater, H. *Adv. Mater.* 2001, 13, 1501-1505.
- 29) Maier, S. A.; Kik, P. G.; Atwater, H. A.; Meltzer, S.; Harel, E.; Koel, B. E.; Requichia, A. A. *Nature Mater.* 2003, 2, 229-232.
- 30) Y. Xia, Dr. B. Lim, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 60 – 103.
- 31) Guozhong Cao, *Nanostructures & Nanomaterials – Synthesis, Properties & Applications*. Imperial College Press, 2004.
- 32) Brongersma, M. L.; Shalaev, V. M. *Science* 2010, 328, 440;
- 33) Gramotnev, D. K.; Bozhevolnyi, S. I. *Nat. Photonics* 2010, 4, 83;
- 34) Schuller, J. A.; Barnard, E. S.; Cai, W.; Jun, Y. C.; White, J. S.; Brongersma, M. L. *Nat. Mater.* 2010, 9, 193;
- 35) Shalaev, V. M. *Science* 2008, 322, 384;
- 36) Lal, S.; Link, S.; Halas, N. J. *Nat. Photonics* 2007, 1, 641.
- 37) Campbell, D.J.; Xia, Y. *J. Chem. Educ.* 2007, 84, 91.
- 38) Lu, X.; Rycenga, M.; Skrabalak, S. E.; Wiley, B.; Xia, Y. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2009, 60, 167;
- 39) Wiley, B. J.; Im, S. H.; Li, Z.-Y.; McLellan, J.; Siekkinen, A.; Xia, Y. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 15666;
- 40) Haynes, C. L.; McFarland, A. D.; Van Duyne, R. P. *Anal. Chem.* 2005, 77, 338A;
- 41) Pieczonka, N. P. W.; Aroca, R. F. *Chem. Soc. Rev.* 2008, 37, 946;

- 42) Stiles, P. L.; Dieringer, J. A.; Shah, N. L.; Van Duyne, R. P. *Annu. Rev. Anal. Chem.* 2008, 1, 601.
- 43) Lombardi, John R.; Birke, Ronald L.; Lu, Tianhong; Xu, Jia (1986). "Charge-transfer theory of surface enhanced Raman spectroscopy: Herzberg–Teller contributions". *The Journal of Chemical Physics* 84 (8).
- 44) Lombardi, J.R.; Birke, R.L. (2008). "A Unified Approach to Surface-Enhanced Raman Spectroscopy". *Journal of Physical Chemistry C* 112 (14).
- 45) Smith, E.; Dent, G., *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*. John Wiley and Sons: 2005.
- 46) Moskovits, M., *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: a Brief Perspective*. In *Surface-Enhanced Raman Scattering – Physics and Applications*, 2006; pp. 1–18.
- 47) Campion, Alan; Kambhampati, Patanjali (1998). "Surface-enhanced Raman scattering". *Chemical Society Reviews* 27 (4).
- 48) Creighton, J. Alan; Eadon, Desmond G. (1991). "Ultraviolet-visible absorption spectra of the colloidal metallic elements". *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 87 (24).
- 49) Langhammer, Christoph; Yuan, Zhe; Zorić, Igor; Kasemo, Bengt (2006). "Plasmonic Properties of Supported Pt and Pd Nanostructures". *Nano Letters* 6 (4): 833–838.
- 50) a) Rycenga, M.; Kim, M. H.; Camargo, P. H. C.; Cobley, C.; Li, Z. -Y.; Xia, Y. J. *Phys. Chem. A* 2009, 113, 3932.
- 51) Skrabalak, S. E.; Chen, J. Y.; Sun, Y. G.; Lu, X. M.; Au, L.; 17 Cobley, C. M.; Xia, Y. *Accounts Chem. Res.* 2008, 41, 1587.
- 52) Schwartzberg, A. M.; Olson, T. Y.; Talley, C. E.; Zhang, J. Z. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 19935.

- 53) Lide, D. L. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Ed., CRC, 2009.
- 54) Chen, Z.; Waje, M.; Li, W.; Yan, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2007, 46, 4060.
- 55) Cortie, M. B.; McDonagh, A. M. *Chem. Rev.* 2011.
- 56) Wang, D.; Li, Y. *Adv. Mater.* 2011, 23, 1044; c) Jellinek, J. *Faraday Discuss.* 2008, 138, 11. 12.
- 57) Lim, B.; Jiang, M.; Camargo, P. H. C.; Cho, E. C.; Tao, J.; Lu, X.; Zhu, Y.; Xia, Y. *Science* 2009, 324, 1302.
- 58) Adams, B. D.; Wei, W.; Li, S.; Millstone, J. E.; Banholzer, M. J.; Chen, X.; Xu, X.; Schatz, G. C.; Mirkin, C. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 4210;
- 59) Wu, G.; Nigro, S.; Chen, A.; *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 6930.
- 60) Krenke, T.; Duman, E.; Acet, M.; Wassermann, E. F.; Moya, X.; Manosa, L.; Planes, A. *Nature Mater.* 2005, 4, 450;
- 61) Rodriguez, J. A.; Goodman, D. W. *Science* 1992, 257, 897.
- 62) Nesha May Andoy, Xiaochun Zhou, Eric Choudhary, Hao Shen, Guokun Liu, and Peng Chen. Single-Molecule Catalysis Mapping Quantifies Site-Specific Activity and Uncovers Radial Activity Gradient on Single 2D Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 1845–1852.
- 63) D. A. Clayton, D. M. Benoist, Y. Zhu and S. L. Pan, *ACS Nano*, 2010, 4, 2363–2373.
- 64) C. J. Murphy, T. K. San, A. M. Gole, C. J. Orendorff, J. X. Gao, L. Gou, S. E. Hunyadi and T. Li, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 13857–13870.
- 65) J. M. Baik, S. J. Lee and M. Moskovits, *Nano Lett.*, 2009, 9, 672–676.
- 66) M. L. Tran, S. P. Centeno, J. A. Hutchison, H. Engelkamp, D. Liang, G. Van Tendeloo, B. F. Sels, J. Hofkens and H. Uji-i, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 17240–17241.

- 67) P. H. C. Camargo, C. M. Cobley, M. Rycenga and Y. N. Xia, *Nanotechnology*, 2009,20, 434020.
- 68) I. Yoon, T. Kang, W. Choi, J. Kim, Y. Yoo, S. W. Joo, Q. H. Park, H. Ihee and B. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009,131, 758–762.
- 69) J. A. Hutchison, S. P. Centeno, H. Odaka, H. Fukumura, J. Hofkens and H. Uji-i, *Nano Lett.*, 2009,9, 995–1001.
- 70) M. W. Knight, N. K. Grady, R. Bardhan, F. Hao, P. Nordlander and N. J. Halas, *Nano Lett.*, 2007,7,2346–2350.
- 71) A. W. Sanders, D. A. Routenberg, B. J. Wiley, Y. Xia, E. R. Dufresne and M. A. Reed, *Nano Lett.*, 2006,6,1822–1826.
- 72) Y. G. Sun and Y. N. Xia, *Adv. Mater.*, 2002,14, 833–837.
- 73) B. J. Wiley, S. H. Im, Z. Y. Li, J. McLellan, A. Siekkinen and Y. N. Xia, *J. Phys. Chem. B*, 2006,110, 15666–15675.
- 74) P. L. Stiles, J. A. Dieringer, N. C. Shah and R. R. Van Duyne, *Annu. Rev. Anal. Chem.*, 2008,1, 601–626.
- 75) J. P. Zhang, J. E. Kielbasa and D. L. Carroll, *Mater. Chem. Phys.*, 2010,122, 295–300.
- 76) R. L. Zong, J. Zhou, Q. Li, B. Du, B. Li, M. Fu, X. W. Qi, L. T. Li and S. Buddhudu, *J. Phys. Chem. B*, 2004,108,16713–16716.
- 77) T. D. Lazzara, G. R. Bourret, R. B. Lennox and T. G. M. vande Ven, *Chem. Mater.*, 2009,21, 2020–2026.
- 78) J. Sloan, D. M. Wright, H. G. Woo, S. Bailey, G. Brown, A. P. E. York, K. S. Coleman, J. L. Hutchison and M. L. H. Green, *Chem. Commun.*, 1999, 699–700.

- 79) Y. N. Xia, P. D. Yang, Y. G. Sun, Y. Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. D. Yin, F. Kim and Y. Q. Yan, *Adv. Mater.*, 2003, 15, 353–389.
- 80) Y. G. Sun and Y. N. Xia, *Adv. Mater.*, 2002, 14, 833–837.
- 81) Y. G. Sun, B. Mayers, T. Herricks and Y. N. Xia, *Nano Lett.*, 2003, 3, 955–960
- 82) Y. G. Sun, B. Gates, B. Mayers and Y. N. Xia, *Nano Lett.*, 2002, 2, 165–168.
- 83) K. K. Caswell, C. M. Bender and C. J. Murphy, *Nano Lett.*, 2003, 3, 667–669.
- 84) Y. N. Xia, Y. J. Xiong, B. Lim and S. E. Skrabalak, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, 48, 60–103.
- 85) K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao and G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 668–677.
- 86) William D. Callister, Jr., David G. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*. 8th ed, 2009.
- 87) B. Wiley, Y. Sun and Y. Xia, *Acc. Chem. Res.*, 2007, 40, 1067–1076.
- 88) Jingyi Chen, Benjamin J. Wiley, and Younan Xia, *Langmuir* 2007, 23, 4120-4129.
- 89) J.T. Yates, Jr, "Surface chemistry of silicon - the behavior of dangling bonds" *J. of Physics: Condensed Matter*, 1991, v3, S143-S156.
- 90) B.P. Lemke and D. Haneman, "Dangling bonds on silicon", *Physical Review B*, 1978, v17, 1893-1907.
- 91) Xiaohu Xia, Yi Wang, Aleksey Ruditskiy, and Younan Xia. *Adv. Mater.*, 2013.
- 92) Kim, S. W.; Kim, M.; Lee, W. Y.; Hyeon, T.J. *Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 7642.
- 93) Murphy, C. J.; Jana, N. R. *Adv. Mater.* 2002, 14, 80.
- 94) Ma, Y. Y.; Kuang, Q.; Jiang, Z. Y.; Xie, Z. X.; Huang, R. B.; Zheng, L. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2008, 47, 8901.
- 95) Yu, Y.; Zhang, Q. B.; Lu, X. M.; Lee, J. Y. *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 11119.

- 96) Lu, C. L.; Prasad, K. S.; Wu, H. L.; Ho, J. A. A.; Huang, M. H.J. Am. Chem. Soc.2010,132, 14546.
- 97) Xia, Y.; Xiong, Y. J.; Lim, B.; Skrabalak, S. E.Angew. Chem., Int.Ed.2009,48, 60.
- 98) Tao, A. R.; Habas, S.; Yang, P. D. Small, 2008,4, 310.
- 99) Lim, B.; Jiang, M. J.; Tao, J.; Camargo, P. H. C.; Zhu, Y. M.; Xia,Y.Adv. Funct. Mater.2009,19, 189.
- 100) Philipse, A. P.; van Bruggen, M. P. B.; Pathmananoharan, C. Langmuir 1994, 10, 92.
- 101) Chang, S. Y.; Liu, L.; Asher, S. A.J.Am. Chem. Soc.1994,116, 6739.
- 102) Giersig, M.; Ung, T.; Liz-Marza'n, L. M.; Mulvaney, P.AdV. Mater.1997,9, 570.
- 103) Yao, H.;Takada, Y.; Kitamura, N.Langmuir1998,14, 595.
- 104) Ung, T.; Liz-Marza'n, L. M.; Mulvaney, P.Langmuir1998,14, 3740.
- 105) Kim, D.; Park, J.; An, K.; Yang, N.-K.; Park, J.-G.; Hyeon, T. J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 5812.
- 106) Wang, X.; Fu, H.; Peng, A.; Zhai, T.; Ma, Y.; Yuan, F.; et al., Adv. Mater. 2009, 21, 1636.
- 107) Cobley, C. M.; Xia, Y. Mater. Sci. Eng. R 2010, 70, 44.
- 108) Lu, X.; Chen, J.; Skrabalak, S. E.; Xia, Y. Proc. IMechE Part N: J. Nanoengineering and Nanosystems 2008, 221, 1.
- 109) Sun, Y.; Mayers, B. T.; Xia, Y. Nano Letters 2002, 2, 481; d) Sun, Y.; Mayers, B.; Xia, Y. Adv. Mater. 2003, 15, 641.
- 110) Sun, Y.; Xia, Y. J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 3892;
- 111) Sun, Y.; Xia, Y. Science 2002, 298, 2176. 1617.
- 112) Skrabalak, S. E.; Au, L.; Li, X.; Xia, Y. Nat. Protoc. 2007, 2, 2182.

- 113) Chen, J.; McLellan, J. M.; Siekkinen, A.; Xiong, Y.; Li, Z.-Y.; Xia, Y. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 14776.
- 114) Skrabalak, S. E.; Chen, J.; Sun, Y.; Lu, X.; Au, L.; Cobley, C. M.; Xia, Y. Acc. Chem. Res. 2008, 41, 1587.
- 115) Skrabalak, S. E.; Chen, J.; Au, L.; Lu, X.; Li, X.; Xia, Y. Adv. Mater. 2007, 19, 3177.
- 116) Lee, P. C.; Meisel, D. J. Phys. Chem. 1982, 86, 3391.
- 117) Camargo, P. H. C.; Cobley, C.; Rycenga, M.; Xia, Y. Nanotechnology 2009, 20, 434020;
- 118) Chen, J.; Wiley, B. J.; Xia, Y. X. Langmuir 2007, 23, 4120;
- 119) Sun, Y.; Mayers, B.; Herricks, T.; Xia, Y. Nano Lett. 2003, 3, 995. 21. Lide, D. L. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Ed., CRC, 2009.
- 120) S. Coskun, B. Aksoy and H. E. Unalan, Cryst. Growth Des., 2011, 11, 4963–4969.
- 121) B. Li, R. Long, X. Zhong, Y. Bai, Z. Zhu, X. Zhang, M. Zhi, J. He, C. Wang, Z. Y. Li and Y. Xiong, Small, 2012, 8, 1710–1716.
- 122) Y. J. Xiong, J. Y. Chen, B. Wiley, Y. N. Xia, S. Aloni and Y. D. Yin, J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 7332–7333.
- 123) S. E. Skrabalak, B. J. Wiley, M. Kim, E. V. Formo and Y. N. Xia, Nano Lett., 2008, 8, 2077–2081.
- 124) A. Tao, F. Kim, C. Hess, J. Goldberger, R. R. He, Y. G. Sun, Y. N. Xia and P. D. Yang, Nano Lett., 2003, 3, 1229–1233.
- 125) J. Zuloaga and P. Nordlander, Nano Lett., 2011, 11, 1280–1283.
- 126) G. V. Hartland, Chem. Rev., 2011, 111, 3858–3887.
- 127) J. C. S. Costa, R. A. Ando, P. H. C. Camargo and P. Corio, J. Phys. Chem. C, 2011, 115, 4184–4190.

- 128) L. Zhang, Y. Bai, Z. G. Shang, Y. K. Zhang and Y. J. Mo, *J. Raman Spectrosc.*, 2007, 38, 1106–1111.
- 129) Pengxiang Zhaoa, Xingwen Fenga, Deshun Huang, Guiying Yanga, Didier Astruc. *Coordination Chemistry Reviews* 287 (2015) 114–136.
- 130) S. Wunder, Y. Lu, M. Albrecht, M. Ballauff, *ACS Catal.* 1 (2011) 908-916
- 131) W. Xu, J. S. Kong, Y. E. Yeh, P. Chen. *Nat. Mater.* 7 (2008), 992.