

Síntesis de nanoestructuras con propiedades plasmónicas y magnéticas con potenciales aplicaciones en fotocatalisis

Synthesis of nanostructures with plasmonic and magnetic properties with potential applications in photocatalysis

Presentación: 08/10/2023

Rocío A. González

Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC), CONICET, Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Físicoquímica, Córdoba, Argentina.

rogonzalez.ochea@unc.edu.ar

Tamara Benzaquén

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ), CONICET, Universidad Tecnológica Nacional, Córdoba, Argentina.

tbenzaquen@gmail.com

Ezequiel Encina

Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC), CONICET, Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Físicoquímica, Córdoba, Argentina.

ezencina@fcq.unc.edu.ar

Resumen

Las nanoestructuras híbridas (NHs) compuestas por metales plasmónicos y materiales semiconductores han sido estudiados debido a sus características multifuncionales y a su capacidad por convertir la energía lumínica en energía química por lo que han sido empleados en aplicaciones de remediación ambiental. El uso de magnetita (Fe_3O_4) como material semiconductor, es relevante debido a sus propiedades ferromagnéticas, lo que permite extraer el material mediante un imán externo. Las síntesis de NHs compuestas por oro y magnetita ($\text{Au-F}_3\text{O}_4$) se realizan generalmente mediante la descomposición térmica de precursores de hierro en solventes orgánicos. En este estudio, se implementó una metodología para sintetizar NHs compuestas por $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ en medio acuoso. Las NHs se caracterizaron por técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopía UV-Vis. Además, se estudió el efecto de un parámetro de síntesis en la morfología, fase y propiedades ópticas de las NHs sintetizadas.

Palabras clave: Nanomateriales, plasmónica, semiconductor

Abstract

Hybrid nanostructures (NHs) composed of plasmonic metals and semiconductor materials have been studied due to their multifunctional characteristics and their ability to convert light energy into chemical energy, which is why they have been used in environmental remediation applications. The use of magnetite (Fe_3O_4) as a semiconductor material is relevant due to its ferromagnetic properties, which allows the material to be extracted using an external magnet. Syntheses of NHs composed of gold and magnetite ($\text{Au-F}_3\text{O}_4$) are generally

carried out by thermal processing of iron precursors in organic solvents. In this study, a methodology was implemented to synthesize NHs composed of Au-Fe₃O₄ in aqueous medium. The NHs were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and UV-Vis spectroscopy techniques. Furthermore, the effect of a synthesis parameter on the morphology, phase and optical properties of the synthesized NHs was studied.

Keywords: Nanomaterials, plasmonic, semiconductor

Introducción

Las nanoestructuras híbridas (NHs) compuestas por metales plasmónicos, típicamente oro (Au) y plata (Ag), y materiales con propiedades semiconductoras, que exhiben actividad fotocatalítica, son empleadas, por ejemplo, para la fotodegradación de sustancias contaminantes. El empleo de la fase magnetita (Fe₃O₄) como material semiconductor tiene relevancia debido a su comportamiento ferromagnético permitiendo la extracción del material focalizador del sistema de reacción mediante un imán externo [1]. En general, los métodos reportados para la síntesis de NHs Au-Fe₃O₄ siguen el método de la descomposición térmica de precursores organometálicos de hierro, tales como el pentacarbonilo de hierro (Fe(CO)₅), en solventes orgánicos de alto punto de ebullición [2]. El desarrollo de métodos de síntesis de NHs en medio acuoso es beneficioso porque le confiere mayor sostenibilidad ambiental a dicho proceso. En este trabajo se implementó una metodología para preparar, en medio acuoso, NHs compuestas por nanopartículas (NPs) de Au y Fe₃O₄.

Desarrollo

Las NHs se sintetizaron mediante la oxidación parcial de sulfato ferroso (FeSO₄) en presencia de NPs de Au, sintetizadas previamente por el método de Turkevich [3]. Como agente oxidante se utilizó peróxido de hidrógeno (H₂O₂) en cantidades estequiométricas adecuadas. Brevemente, a una solución de FeSO₄ libre de O₂ y a temperatura ambiente, se le añade secuencialmente determinados volúmenes de, una solución de NaOH, NPs de Au dispersadas en agua y por último H₂O₂. Una vez agregados todos los reactivos, la temperatura se eleva a 80 °C y se mantiene a ese valor durante una hora. Se analizaron los efectos del valor del parámetro $R = \frac{[NaOH]}{[FeSO_4]}$ en la fase, morfología y propiedades ópticas de las NHs formadas. Las caracterizaciones se efectuaron mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopía UV-Vis.

En la siguiente Figura 1, (panel izquierdo), se presenta el espectro de extinción de las NPs Au sintetizadas por el método Turkevich descriptas por la curva negra, junto con el espectro de extinción de las NHs descriptas por la curva roja. El corrimiento observado en la posición espectral de la resonancia plasmónica de las NPs de Au aisladas, desde 535 nm hacia mayores longitudes de onda (572-605 nm) cuando éstas forman parte de las NHs, se atribuye al incremento del entorno dieléctrico de las NPs de Au como consecuencia de la formación de óxido de hierro, Fe₃O₄, en su entorno local. Los altos valores de extinción para longitudes de onda mayores a 600 nm, sugiere un alto grado de agregación de las NPs de Au. Las posiciones de los picos observados en los respectivos patrones de DRX (Figura 1, panel central) son asignadas a las reflexiones de los planos de Au y de la fase del óxido de hierro Fe₃O₄, indicando que la metodología implementada conduce a la formación mayoritaria de NHs Au-Fe₃O₄. Las micrografías TEM (Figura 1, panel derecho) muestran la presencia de Fe₃O₄ en la superficie de las NPs de Au, posiblemente formada por un mecanismo de nucleación heterogénea, lo cual es consistente con el desplazamiento hacia mayores longitudes de onda de la resonancia plasmónica de las NPs de Au. Asimismo, se observa una cantidad significativa de NPs de Fe₃O₄ que no presentan contacto directo con las NPs de Au y que posiblemente se forman por un mecanismo de nucleación homogénea.

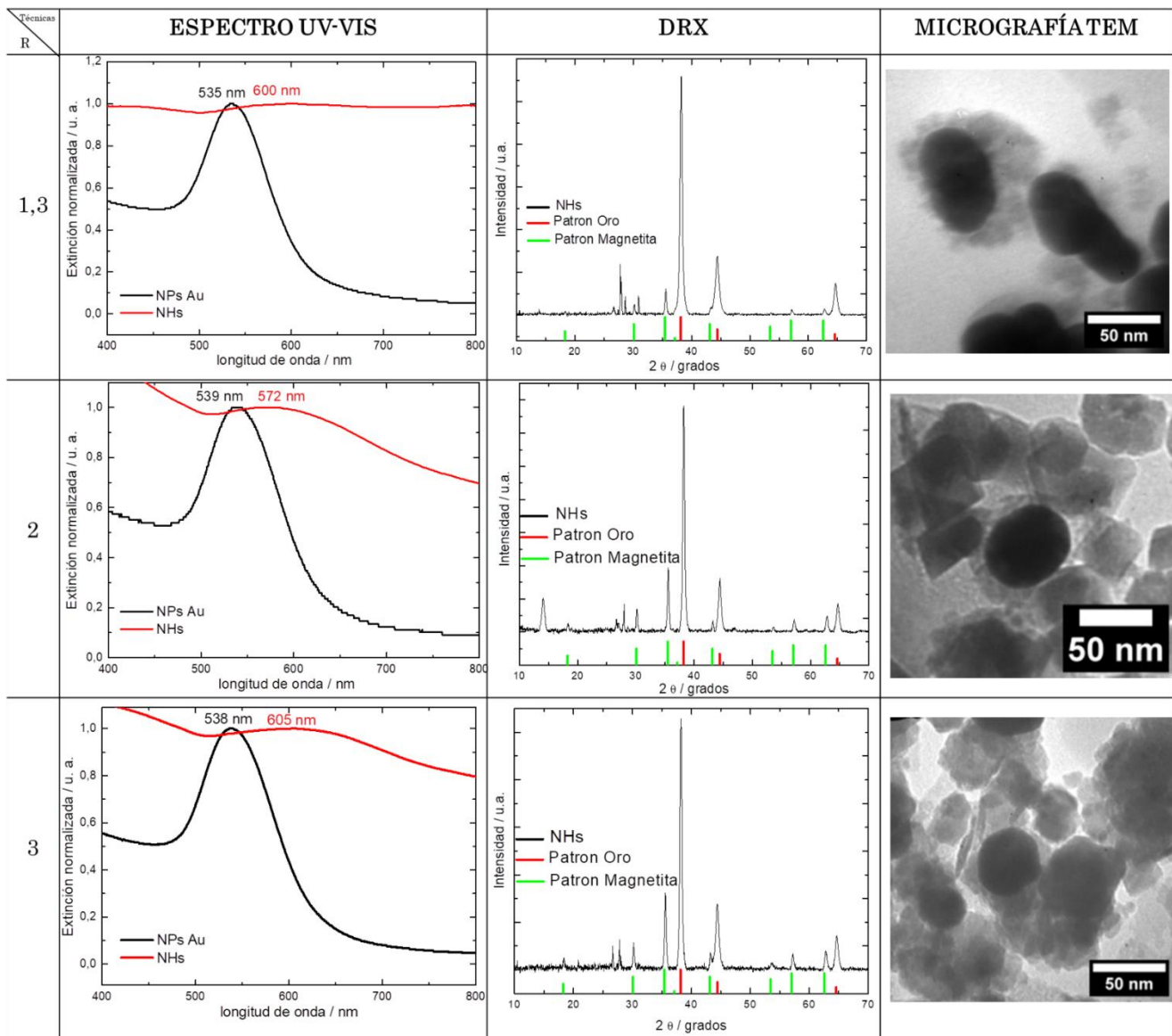


Figura 1: Espectros de extinción (panel izquierdo), difractogramas de rayos x (panel central) y micrografías TEM (panel derecho) de NHs Au-Fe₃O₄

Conclusiones

En este trabajo se implementó una estrategia de síntesis que permite obtener, en medio acuoso, NHs compuestas mayoritariamente por Au y Fe₃O₄ con propiedades plasmónicas y magnéticas. Se encontró que el valor del parámetro R no afecta sustancialmente la fase del óxido de hierro formado pero sí tiene influencia en el espectro de extinción de las NHs formadas. Las NHs obtenidas por este método pueden presentar potenciales usos como fotocalizadores heterogéneos.

Referencias

- [1] R. V. Solomon, I. S. Lydia, J. P. Merlin, P. Venuvanalingam. (2012). Iranian Chemical Society, 101-109.
- [2] H. Yu, M. Chen, P. M. Rice, S. X. Wang, R. L. White, S. Sun. (2005). Nanoletters, 379-382.
- [3] N. G. Bastus, F. Merkoci, J. Piella, V. Puntès. (2014). Chemistry of Materials, 26, 2836-2846.