



CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE NANOPARTÍCULAS DE CuO OBTENIDAS MEDIANTE TRATAMIENTO TÉRMICO CON POLY(VINYLPOLYPYRROLIDONA)

Rodríguez Bonet, Sergio¹

¹Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), UNL/CONICET, Santa Fe, Argentina

Directora: Calaza, Florencia

Codirector: Bonivardi, Adrian

Área: Ciencias Exactas

Palabras clave: óxido de cobre, nanopartículas, PVP.

INTRODUCCIÓN

Los óxidos de cobre han sido ampliamente estudiados debido a sus diversas aplicaciones, que incluyen sensores de gas, catálisis (Hu et al., 2016), fotocatalisis (Aktar et al., 2020) baterías, superconductores de alta temperatura crítica y conversión de energía solar, como agente antimicrobiano (Meghana et al., 2015) entre otras. Se han investigado varios métodos de síntesis para preparar nanopartículas de Cu_xO con diferentes formas y tamaños. El control del crecimiento específico de las nanopartículas de CuO es esencial para optimizar sus propiedades fisicoquímicas, como reactividad química, energía superficial, capacidad adsorbente y estructura electrónica del material (Aguilar et al., 2022).

En el presente trabajo, se propone un método sencillo de síntesis de nanopartículas de Cu_xO mediante tratamiento térmico de una solución de nitrato de cobre y poli(vinilpirrolidona) (PVP). El PVP actúa como agente de recubrimiento y moderador del tamaño de las nanopartículas, el cual se elimina posteriormente durante el tratamiento térmico. Se espera obtener un material de alta pureza con propiedades consistentes mediante un proceso amigable con el medio ambiente, ya que no se generan materiales tóxicos ni se requiere una gran cantidad de químicos para su producción. La temperatura óptima de calcinación será determinada para obtener Cu_xO ($x=1-2$) de alta pureza y con un control sobre el estado de oxidación del cobre. Las propiedades estructurales, morfológicas y la composición química de las nanopartículas resultantes serán analizadas en detalle.

OBJETIVOS

- Caracterizar la estructura y morfología de las nanopartículas de óxidos de cobre obtenidas por tratamiento térmico con PVP aplicando técnicas de caracterización.
- Analizar la relación entre la temperatura de calcinación y el estado de oxidación del cobre superficial mediante adsorción de CO seguida por espectroscopia infrarroja.

Título del proyecto: Control growth and characteristics of solution-processed copper oxide (Cu_xO) thin films as hole transport materials for efficient Perovskite solar cells
Instrumento: IsDB-TWAS Postdoctoral Fellowships Programme - UNESCO
Año de convocatoria: 2021
Organismo financiador: TWAS UNESCO
Directora: Calaza, Florencia

METODOLOGÍA

Preparación de las Cu_xO-NPs: El PVP (PM = 40.000 g/mol) y el nitrato de cobre (Cu(NO₃)₂·3H₂O) 99,1%, utilizados para la síntesis de los materiales fueron de la marca Anedra. La disolución de PVP se preparó disolviendo 2 g de PVP en 100 mL de agua desionizada, la cual se agitó magnéticamente durante 2 h a 60 °C para asegurar la obtención de una mezcla homogénea. A la disolución se le agregó 0,2 g de Cu(NO₃)₂·3H₂O y se continuó con agitación magnética a 60°C por 2 h. La mezcla obtenida se secó en estufa a 70 °C por 24 h hasta obtener un sólido quebradizo de color celeste que posteriormente molido en un mortero de ágata y calcinado en mufla a 300, 350, 400, 450 y 500 °C sin rampa de temperatura y en atmósfera de aire durante 4h. Adicionalmente se prepararon muestras con 4 g de PVP siguiendo el mismo procedimiento y calcinadas a 400 y 500 °C.

Análisis y caracterización: Mediante análisis termogravimétrico (TGA) se determinó la temperatura mínima de calcinación para eliminar completamente el PVP, la que resultó >350 °C. La estructura cristalina fue estudiada mediante difracción de rayos X (XRD), usando radiación Cu K α con 2 θ en el rango de 10° a 80° con pasos de 0,05°. La morfología y estructura de las Cu_xO-NPs se estudiaron por microscopía electrónica de transmisión (TEM) con un microscopio JEM-2100 Plus, operando a 200 kV. La composición química de la muestra se estudió mediante espectroscopía fotoelectrónica por rayos X (XPS) para lo cual los espectros se recogieron con un equipo XPS VG ESCA2000 del Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies – INFAP (San Luis). Se analizó además el estado de oxidación del cobre en la superficie por quimisorción de CO seguida por espectroscopía infrarroja (FTIR), en la que se observó la unión característica del CO-Cu. El análisis de adsorción de CO fue realizado en modo transmisión en una celda de vacío (P= 1.10⁻⁴ Torr) con un espectrofotómetro Nicolet 8700 FTIR con detector de Hg-Cd-Te.

RESULTADOS

La micrografía TEM de baja magnificación en la Figura 1a muestra la presencia de agregados de nanopartículas policristalinas, con tamaños que varían de manera muy heterogénea entre 20 a 120 nm aproximadamente.

En la Fig. 1b y 1c se observan algunos planos con distancias interplanares de 1,9 Å, 2,3 Å, 2,5 Å y 2,7 Å que corresponden a planos (211), (200), (002) y (110)

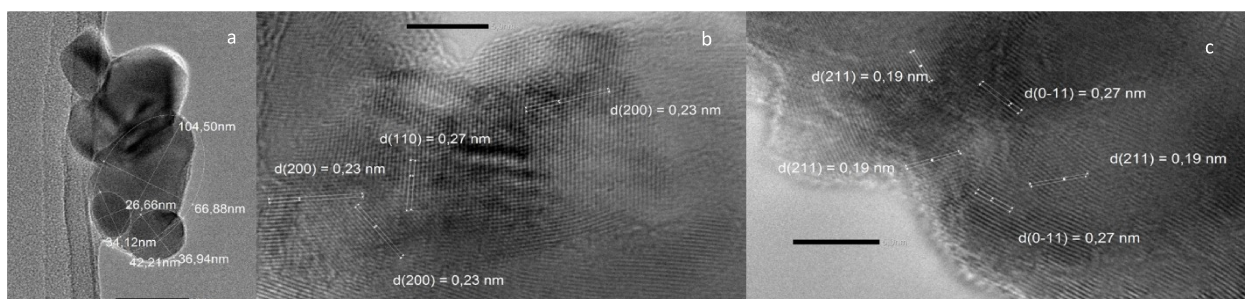


Fig. 1: Imágenes de TEM de la muestra de CuO preparada con 4 g de PVP y calcinada a 400°C (a) imagen TEM de CuO de baja magnificación. (b y c) imágenes de alta magnificación.

respectivamente. Se continua con el análisis de las imágenes para determinar cuáles son las facetas expuestas de las nanopartículas.

La Fig.2 Los patrones XRD de las muestras antes y después de la calcinación. Se observa como ocurre una transformación de un estado amorfo (correspondiente al PVP) a una fase cristalina. Temperaturas de calcinación mayores a 300°C condujeron a la aparición de picos de difracción correspondientes a diferentes planos de cristal, que se asignan a la fase monoclinica de CuO (JCPDS Card no.48-1548). Se determinaron las constantes de red de la fase CuO $a = 4,69 \text{ \AA}$, $b = 3,42 \text{ \AA}$ y $c = 5,13 \text{ \AA}$. La muestra calcinada a 300°C exhibió un pico no definido que podría indicar la probablemente a la fase Cu⁰. Sin embargo, las muestras calcinadas a > 300°C muestran una sola fase (CuO). A mayores temperaturas, los picos de difracción se vuelven más nítidos y estrechos, lo que sugiere una cristalinidad mejorada y un tamaño de partícula más grande. Estos hallazgos concuerdan con investigaciones previas sobre la oxidación térmica de películas delgadas de CuxO (Aktar et al., 2020).

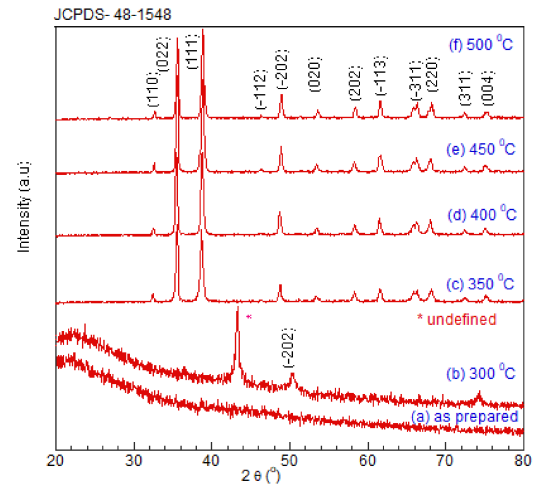


Fig. 2: Patrón XRD de CuO-NPs a varias temperaturas de calcinación.

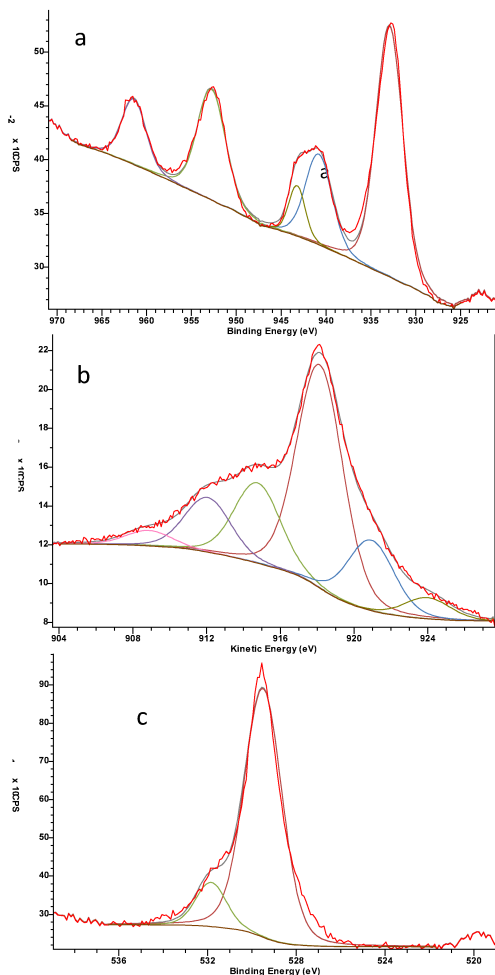


Fig. 3: Espectros XPS de CuO (a) Cu 2p (b) Cu LMM (c) O1s.

En el espectro de la Fig. 3a, se observan picos característicos

correspondientes a los niveles internos del $\text{Cu}2p_{1/2}$ ($\sim 952,7$ eV) y $\text{Cu}2p_{3/2}$ ($\sim 932,9$ eV) con una diferencia de $\sim 19,8$ eV, las que corresponden a señales características de Cu^{2+} . No se distinguen contribuciones de señales que se puedan asignar a Cu^+ o Cu^0 . Se observa además las señales de los picos satélites (shake-up) del $\text{Cu}2p$ a $\sim 940,9$, $\sim 943,3$ y $\sim 961,4$ eV que son atribuidos a CuO , así como la señal de transición Auger $L_3\text{MM}$ del Cu (Figura 3b) aparece a $918,4$ eV en energía cinética. Estos valores de energía son coherentes para CuO , y son consistentes con lo reportado por Biesinger (2017). En el análisis del espectro completo (0 a 1200 eV) tomados con ánodos de Al y Mg no se observan señales que puedan pertenecer otros elementos (datos no mostrados). La Fig. 3c muestra la señal $\text{O}1s$ ($529,5$ eV) correspondiente al oxígeno de la red de CuO y la señal a $531,8$ eV puede ser atribuida a otras especies de oxígeno como ser oxidrilos (OH) o iones O^{2-} intrínsecos que podrían ser de defectos (Priyanka et al., 2023).

El análisis de adsorción de CO en el material se realizó para las muestras calcinadas a distintas temperaturas. La muestra calcinada a 500°C no mostró sitios de adsorción de CO (datos no mostrados), sin embargo, en la Fig. 4 pueden observarse señales características de CO adsorbido en sitios correspondientes a Cu^0 o Cu^+ ($2115 - 2108$ cm^{-1}) (Baidya et al., 2020), para las muestras calcinadas a 400 y 450°C . Estas especies adsorbidas fueron estables hasta $> 150^\circ\text{C}$ y la intensidad de las señales fue mucho mayor para la muestra de menor temperatura de calcinación. La muestra calcinada a 300°C (S300) no mostró ninguna señal característica de CO adsorbido, posiblemente porque aún contiene PVP en la superficie.

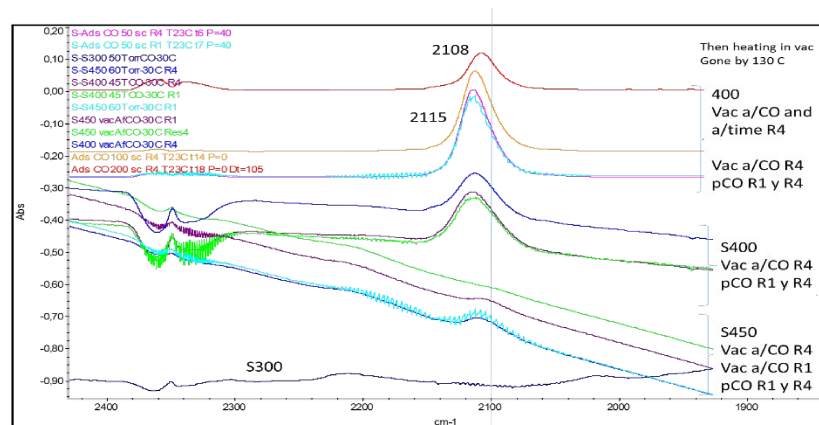


Fig. 4: Espectros IR de adsorción de CO sobre Cu_xO -NPs

El análisis de adsorción de CO en el material se realizó para las muestras calcinadas a distintas temperaturas. La muestra calcinada a 500°C no mostró sitios de adsorción de CO (datos no mostrados), sin embargo, en la Fig. 4 pueden observarse señales características de CO adsorbido en sitios correspondientes a Cu^0 o Cu^+ ($2115 - 2108$ cm^{-1}) (Baidya et al., 2020), para las muestras calcinadas a 400 y 450°C . Estas especies adsorbidas fueron estables hasta $> 150^\circ\text{C}$ y la intensidad de las señales fue mucho mayor para la muestra de menor temperatura de calcinación. La muestra calcinada a 300°C (S300) no mostró ninguna señal característica de CO adsorbido, posiblemente porque aún contiene PVP en la superficie.

CONCLUSIONES

El tratamiento térmico de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ con PVP produjo nanopartículas policristalinas de óxido de cobre de alta pureza y con amplia variabilidad en sus formas y tamaños. La cristalinidad y el tamaño de nanopartícula se mejoran con el aumento de la temperatura de calcinación. Temperaturas de calcinación mayores a 350°C asegura la eliminación de

residuos de PVP de las muestras. Si bien los análisis por XPS y XRD no detectaron la presencia de especies de Cu^+ o Cu^0 , la quimisorción de CO a temperatura ambiente seguida por FTIR comprueba la existencia de estos sitios en la muestra a temperaturas intermedias de calcinación. Estos resultados sugieren que la temperatura de calcinación influye en el estado de oxidación de Cu y que mediante técnicas específicas con mayor sensibilidad a especies superficiales pueden ser observadas aun cuando no se detectan por XRD y XPS, probablemente por encontrarse en tamaños o concentraciones inferiores a sus límites de detección.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Aguilar, M. S., Mares-Briones, F., García, L. G., & Rosas, G. (2022). Effect of PVP surfactant on the synthesis of CuO nanoribbons by the chemical reduction method. *Journal of Crystal Growth*, 600.
- Aktar, A., Ahmmed, S., Hossain, J., & Ismail, A. B. M. (2020). Solution-Processed Synthesis of Copper Oxide (Cu_2O) Thin Films for Efficient Photocatalytic Solar Water Splitting. *ACS Omega*, 5(39), 25125–25134.
- Baidya, T., Mazumder, T., Koltunov, K. Y., Likhar, P. R., Clark, A. H., Tiwari, K., Sobolev, V. I., Payra, S., Murayama, T., Lin, M., Bera, P., Roy, S., Biswas, K., Safonova, O., Srinivasa Rao, B., & Haruta, M. (2020). Low-Temperature Propylene Epoxidation Activity of CuO-CeO₂ Catalyst with CO + O₂: Role of Metal-Support Interaction on the Reducibility and Catalytic Property of CuO Species. *Journal of Physical Chemistry C*, 124(26), 14131–14146.
- Biesinger, M. C. (2017). Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra. *Surface and Interface Analysis*, 49(13), 1325–1334.
- Hu, Z. P., Zhu, Y. P., Gao, Z. M., Wang, G., Liu, Y., Liu, X., & Yuan, Z. Y. (2016). CuO catalysts supported on activated red mud for efficient catalytic carbon monoxide oxidation. *Chemical Engineering Journal*, 302, 23–32. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.008>
- Meghana, S., Kabra, P., Chakraborty, S., & Padmavathy, N. (2015). Understanding the pathway of antibacterial activity of copper oxide nanoparticles. *RSC Advances*, 5(16), 12293–12299.
- Priyanka, Yadav, S., Dutta, S., Rana, P., Arora, B., Sharma, R. K., Srivastava, A., & Sharma, R. K. (2023). Unleashing the catalytic potency of nanoporous copper oxide particles derived from copper 5-nitroisophthalate MOF towards the multicomponent synthesis of 2,3-dihydroquinazolinones. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 661.