

## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO CUPROSO CON MORFOLOGÍA CONTROLADA

**Chavarini Simonetto Gina**

*Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química INTEC-UNL*

**Director:** Collins, Sebastián Enrique

**Codirectora:** Bosco, Marta Verónica

**Área:** Ciencias Exactas

Palabras claves: Síntesis, Óxido Cuproso, Nanopartículas.

### INTRODUCCIÓN

Los nanomateriales, específicamente las nanopartículas con morfología controlada muestran propiedades únicas dependientes de las facetas que exponen (Wu, 2016). El óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) es un material ampliamente estudiado debido a sus propiedades electrónicas, de semiconducción (band gap), y catalíticas. Por tal motivo, es importante desarrollar estrategias de síntesis de nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  con diferentes morfologías.

En el presente trabajo se reportan los resultados de dos rutas de síntesis, con y sin el empleo de un agente direccionador de estructura, para la preparación de óxido cuproso nanoestructurado.

### OBJETIVOS

- Dilucidar el efecto de la polivinilpirrolidona (PVP) como agente direccionador de estructura en la síntesis de óxido cuproso.
- Caracterizar los sistemas sintetizados en cuanto a su estructura morfológica y planos expuestos haciendo uso de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM).

### METODOLOGÍA

En una síntesis típica, se prepararon 100 mL de una solución acuosa del precursor  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,01 M), a la cual se le adicionó 10 mL de una solución de NaOH (2 M) hasta  $\text{pH}=12$ . A esta mezcla se le agregó 10 mL de una solución de ácido ascórbico (0,6 M) como agente reductor y se mantuvo bajo agitación durante 3,5 horas. En el caso de la ruta de síntesis en la cual se empleó PVP como agente direccionador de estructura (K30,  $\text{PM}=40000$  g/mol), el mismo se agregó en forma sólida (4,444 g) en la etapa posterior a la adición del precursor y

Título del proyecto: "Síntesis Epitaxial de Óxidos Metálicos Activos sobre Nano-Soportes con Morfología Controlada: Diseño Racional y Propiedades Químicas"

Instrumento: PICT

Año convocatoria: 2018

Organismo financiador: ANPYCT

Director: Collins Sebastián Enrique

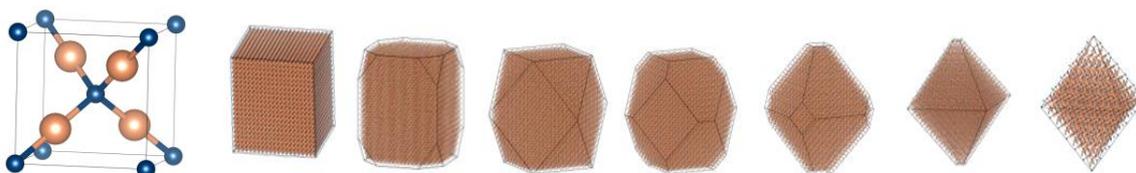
previa al agregado de la base (Zhang, 2009). En todos los casos se utilizaron las siguientes relaciones molares:  $\text{Cu}^{+2}:\text{OH}^- = 1:20$ ,  $\text{Cu}^{+2}:\text{AA} = 1:6$  y  $\text{Cu}^{+2}:\text{PVP-K30} = 9$ . La síntesis se llevó a cabo con agitación magnética en un balón de vidrio de tres bocas conectado a un refrigerante a bolas y sumergido en baño de agua a  $55\text{ }^\circ\text{C}$ . El precipitado se obtuvo mediante centrifugado (6000 rpm) y lavado secuencialmente tres veces con agua ultrapura y finalmente una vez con etanol. Por último, el sólido obtenido se secó en estufa a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  durante 12 horas.

La nanomorfología de los óxidos sintetizados se determinó por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) empleando un instrumento JEOL 2100 Plus y por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) mediante en un equipo Phenom proX. Se emplearon los programas ImageJ y SightViewer para analizar las micrografías obtenidas.

Para determinar las morfologías y las facetas cristalinas expuestas se analizaron comparativamente las imágenes TEM y SEM con respecto a imágenes modeladas utilizando el Software VESTA. Empleando la estructura cristalina del  $\text{Cu}_2\text{O}$  (Pn-3m, obtenida de la base de datos Crystallography Open Database) se construyeron modelos (3D) de nanopartículas con diferentes morfologías como, por ejemplo, cubos, octaedros y cuboctaedros. A partir de las proyecciones (2D) de las partículas simuladas se obtuvieron los ángulos entre los planos expuestos y se asignaron a los ángulos medidos experimentalmente en las imágenes de microscopía (Sun, 2020).

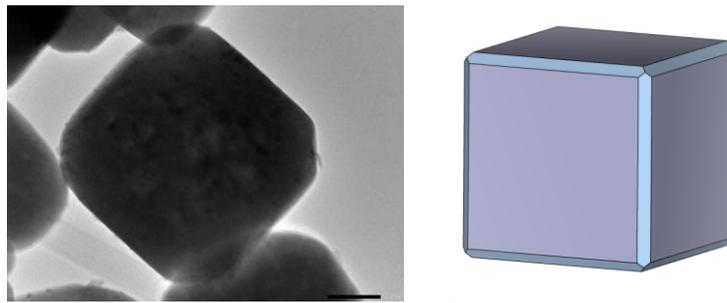
## RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En la Fig. 1 se muestra la celda unitaria del  $\text{Cu}_2\text{O}$  con simetría cúbica (Pn-3m). A partir de la misma se generaron los modelos utilizando el programa VESTA. En el extremo izquierdo se presenta una partícula de morfología cúbica exponiendo los planos {100}. En el extremo derecho se muestra una partícula con morfología octaédrica exponiendo solo los planos {111}. Los modelos intermedios muestran diferentes partículas cuboctaédricas logradas a partir de cortes en planos {100} y {111}. Estos modelos se utilizaron para caracterizar las nanopartículas obtenidas.



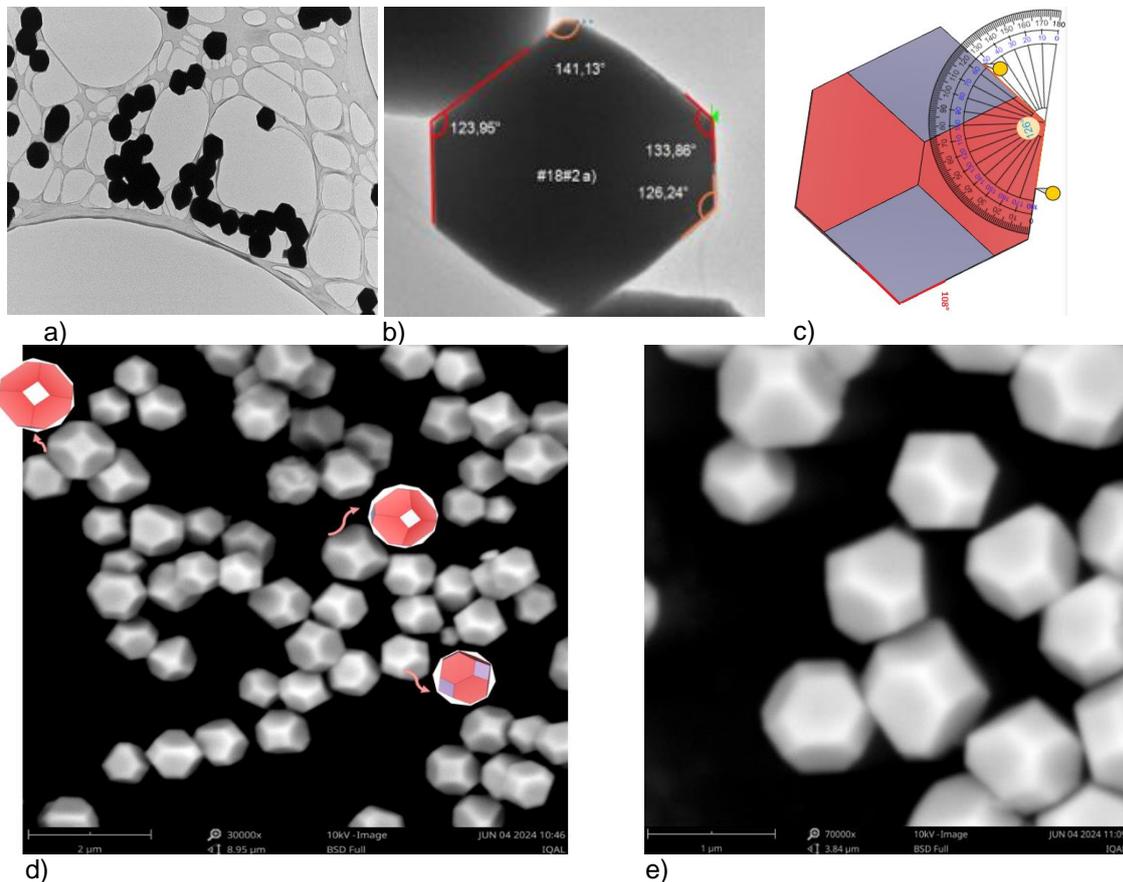
**Figura 1:** celda unitaria del  $\text{Cu}_2\text{O}$  y modelos generados con VESTA.

En la Fig. 2 se muestran imágenes TEM del  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenido a partir de la ruta de síntesis sin la utilización del agente direccionador de estructura. En esta imagen se observa la presencia de partículas con morfología cúbica de aproximadamente 100 nm de lado, exponiendo preferencialmente las facetas {100}. No obstante, también se observa que los bordes están parcialmente truncados, exponiendo los planos {110}.



**Figura 2:** a) imagen TEM de nanocubos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y b) modelo generado en VESTA donde se visualizan los planos  $\{100\}$  en color lila y bordes truncados por planos  $\{110\}$  en color celeste.

En la Fig. 3 se presentan las imágenes TEM y SEM de las partículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sintetizadas utilizando PVP. Las partículas obtenidas presentan morfología poliédrica y tamaños uniformes de aproximadamente 500 nm. A partir del análisis de estas imágenes y su comparación con los modelos generados con el programa VESTA se determinó que la morfología predominante es de cuboctaedros que exponen facetas  $\{111\}$  y  $\{100\}$ . En la figura d) se verifica el buen acuerdo entre los modelos y las imágenes obtenidas.



**Figura 3:** a) y b) imágenes TEM de los cuboctaedros, con medición de los ángulos entre planos expuestos. c) modelo de partícula proyectada de forma comparativa a la imagen experimental (b) donde se visualizan los planos  $\{100\}$  en color lila y los planos  $\{111\}$  en color rosado. d) y e) imágenes SEM comparativas con modelos cuboctaédricos.

En conclusión, se logró sintetizar y caracterizar nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  con diferentes estructuras. La morfología obtenida en la síntesis sin uso de PVP fue de cubos que exponen

preferencialmente planos  $\{100\}$  y bordes truncados por planos  $\{110\}$ . El agregado de PVP modifica drásticamente la estructura obtenida. En este caso, se obtuvieron partículas cuboctaédricas que exponen planos  $\{111\}$  y  $\{100\}$ . En continuidad con este trabajo, se explorará el rol del PVP para modificar la cinética del crecimiento de los diferentes planos cristalinos.

### BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

**Zhaohui Wu, Shuanglei Yang and Wei Wu, 2016.** Shape control of inorganic nanoparticles from solution. *Nanoscale*, 8 (2016) 1237–1259

**Dong-Feng Zhang, Hua Zhang, Lin Guo, Kun Zheng, Xiao-Dong Han and Ze Zhang, 2009.** Delicate control of crystallographic facet-oriented Cu<sub>2</sub>O nanocrystals and the correlated adsorption ability. *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 5220–5225

**Shaodong Sun, Xiaochuan Zhang, Jie Cui and Shuhua Liang, 2020.** Identification of the Miller indices of crystallographic plane: A tutorial and comprehensive review on fundamental theory, universal methods based on different case studies and matters needing attention. *Nanoscale*, 2020