

ESTUDIO MORFOLÓGICO Y ESTRUCTURAL DE NANOPARTÍCULAS DE CuO EMPLEANDO TÉCNICAS DE DISPERSIÓN DE LUZ Y RAYOS X

G. Ríos^a, C. Giannini^b, D. Siliqi^b, D. Altamura^b, T. Sibillano^b, J.L. Solís^a, M.M. Gómez^{*a}

RESUMEN

Nanopartículas esféricas de óxido de cobre (CuO) fueron sintetizadas por vía húmeda partiendo de acetato de cobre e hidróxido de sodio. Las nanopartículas de CuO fueron caracterizadas por dispersión dinámica de luz (DLS de los términos en inglés *Dynamic Light Scattering*) y por dispersión de rayos X en ángulos pequeños (SAXS de los términos en inglés *Small Angle X-Ray Scattering*). Además, para completar el estudio estructural y morfológico de las nanopartículas se hicieron análisis de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido por emisión de campo. Los resultados mostraron que las nanopartículas de CuO presentaron alta dispersión. Sin embargo, estrecha distribución de tamaños en las poblaciones de tamaños menores de 100 nm. Además se observó muy buena concordancia entre las medidas de dispersión de luz y rayos X, así como con difracción de rayos X y microscopía electrónica.

Palabras clave: CuO, nanopartículas, dispersión dinámica de luz (DLS), dispersión de rayos X en ángulos pequeños (SAXS).

ABSTRACT

Spherical copper oxide (CuO) nanoparticles were synthesized by wet route using copper acetate and sodium hydroxide. The CuO nanoparticles were characterized by dynamic light scattering (DLS) and small angle X-ray scattering (SAXS). Furthermore to complete structural and morphological studies of the nanoparticles were performed X-ray diffraction and electron microscopy analysis. The results displayed that the CuO nanoparticles showed high dispersion; however, has a narrow size distribution for particles with size less than 100 nm. Besides, the correlation between dispersion analysis, light and X-ray, and X-ray diffraction and electron microscopy was very good.

Key words: CuO, nanoparticles, dynamic light scattering (DLS), small angle X-ray scattering, X-ray diffraction (SAXS).

INTRODUCCIÓN

Actualmente, las nanopartículas de CuO poseen un gran interés debido a sus novedosas propiedades y su amplio potencial para aplicaciones catalíticas, fotocatalíticas, energéticas (como su uso en celdas solares y electrodos para baterías), electrónicas (para uso en sensores de gases) y ambientales (materiales antimicrobiales).¹⁻⁵ Para toda esta gama de aplicaciones es de gran importancia obtener polvos constituidos de nanopartículas de alta calidad y ultra finos, con características específicas requeridas en términos de tamaño, morfología, microestructura, pureza, etc; dado que, el conjunto de todas estas características determinan el rendimiento de los productos finales.

Algunos métodos para la preparación de nanopartículas de CuO han sido reportados, tales

^a Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Lima25, Perú mgomez@uni.edu.pe

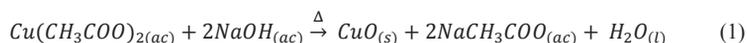
^b Institute of Crystallography, Italian National Research Council, Via Amendola 122/O, Bari, Italia

como el método de precipitación rápida,^{6,7} molienda mecánica de polvos comerciales,⁸ el método sonoquímico,⁹ método de reacción de estado sólido de un solo paso a temperatura ambiental,¹⁰ método de rociado pirolítico asistido con ultrasonido,¹¹ etc. Entre las diferentes técnicas de síntesis desarrolladas durante los últimos años, el método de precipitación rápida de nanopartículas de CuO es un método con gran potencial porque es simple, económico, seguro y eficiente.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis de las nanopartículas de CuO

La síntesis de las nanopartículas de CuO se realizó empleando 250 ml de una solución acuosa 0,020 M de acetato de cobre monohidratado, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, a la cual se le agregó, gota a gota ácido acético glacial, CH_3COOH , hasta alcanzar un pH~4. Posteriormente la solución fue simultáneamente agitada durante 3 min a 400 rpm y calentada hasta una temperatura cercana a los 100 °C. Luego se agregó 1,5 ml de una solución de hidróxido de sodio 11 M. La reacción química que representa el proceso de síntesis del CuO es:



Para el lavado del precipitado de CuO marrón oscuro, se eliminó el líquido sobrenadante y se agregó agua destilada; se agitó y se procedió a centrifugar para separar nuevamente el precipitado.

Los análisis de la morfología de las nanopartículas por medio de las técnicas de dispersión se desarrollaron empleando dos suspensiones acuosa de nanopartículas (muestras 1 y 2) a una concentración 1mg/ml a un pH~6.

Para los análisis estructurales y morfológicos por medio de difracción de rayos X y microscopía electrónica, respectivamente, las nanopartículas se secaron a 80°C durante 2 horas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis de las nanopartículas de CuO

La caracterización estructural y morfológica de un material nanoparticulado es un factor determinante para entender sus propiedades, no solo físicas sino también químicas, y en base a ello explorar diversas aplicaciones tecnológicas que permitan obtener un mayor rendimiento de sistemas energéticos, mecánicos, ambientales, etc.

En esta sección presentamos el estudio morfológico de las nanopartículas de CuO mediante técnicas de dispersión de luz y de rayos X. Finalmente, estos análisis han sido complementados con estudios de difracción de rayos X y microscopía electrónica.

Dispersión de luz

Para desarrollar esta caracterización se empleó un equipo analizador de partículas Brookhaven Instruments 90Plus Nanoparticle Size Analyzer.

Previo a cada medida, las suspensiones de las nanopartículas de CuO fueron sonicadas durante 2 min. Cada medida consistió en tres corridas de 20 s cada una. Se empleó un láser de longitud de onda (λ) de 658nm a un ángulo de detección (dispersión) de 90° . Se consideró a las partículas de CuO (índice de refracción $n_{CuO} = 2,741 + 0,389i$) como esféricas difundiéndose con movimiento Browniano en agua (índice de refracción $n_{H_2O} = 1,33$ y viscosidad 0,890 cP) a una $T = 25^\circ C (=298K)$.

La figura 1 muestra los histogramas para las dos muestras de CuO sintetizadas. La frecuencia relativa está denotada como Intensidad, la cual está definida como intensidad dispersada relativa de las poblaciones de partículas dispersadas por unidad de tamaño de clase.

$$Intensidad = \left(\frac{100}{I_0} \right) \frac{dI}{dD} \quad (2)$$

Donde I_0 es la intensidad dispersada de partículas dentro de la población total de partículas dispersadas, dI es la intensidad de la población de partículas dispersadas de tamaño dD

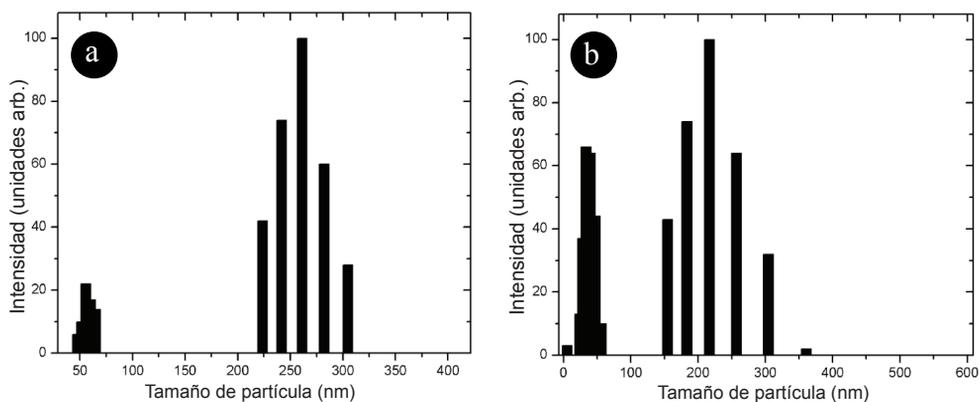


Figura 1. Distribución de tamaños de las nanopartículas del CuO respecto a la intensidad dispersada relativa para (a) muestra 1 y (b) muestra 2.

De las figuras 1a y 1b se puede observar que ambas muestras presentan dos poblaciones de nanopartículas. Para el caso de la muestra 1 (figura 1a) una población está alrededor de 55 nm y otra alrededor de 261 nm. Mientras que para el caso de la muestra 2 (figura 1b) las poblaciones presentaron los tamaños de 37 nm y 217 nm.

Dispersión de rayos X en ángulos pequeños

El equipo utilizado para estas medidas fue un sistema SAXS/WAXS del XMILab, equipado con fuente de ánodo rotante Rigaku Fr-E+ (2,5 kW de potencia) de emisión CuK_α ; $\lambda = 0,15405$ nm, acoplado a un arreglo óptico focalizante CMF 15-105, y cámara SMAX3000; la dispersión a ángulo pequeño se colectó en un detector multi-hilo (1024x1024 píxeles)

puesto a 2,2 m de distancia de la muestra. El intervalo accesible en términos de vectores de dispersión fue entre 0,006 y 0,2 Å⁻¹, mientras que el rango angular accesible entre -1 y +6°.

El tamaño del haz en la posición de las muestras fue de aproximadamente 200 μm de diámetro; y se usó un bloqueador de haz de 5,5 mm.

Previo a las medidas se empleó para la calibración del equipo un polvo estándar de *Ag Behenate* puesto en un capilar de 8 mm de diámetro y se midió su dispersión de rayos X con el objetivo de determinar la relación pixeles ↔ vectores q.

Los análisis se realizaron para el solvente y las soluciones puestas en capilares de 8 mm en diferentes posiciones de cada capilar y para tiempo de colección de datos de 600 s y 1200 s. La intensidad del haz incidente (la máxima intensidad transmitida sin muestra) fue medida dentro de la cámara por un detector adicional. La intensidad proveniente de la dispersión de rayos X fue medida por un detector 2D a 2,2 m lejos de la muestra.

La intensidad dispersada colectada fue la proveniente de la región central de cada capilar (para el solvente y cada suspensión solución). Similarmente, la intensidad transmitida fue medida en los mismos puntos investigados en el experimento SAXS, y el coeficiente de transmisión (*T*) fue calculado en cada punto como:

$$T = \frac{I_{\text{Transmitido}}}{I_0} \quad (3)$$

donde I_0 es la intensidad del haz primario; en los experimentos se ha considerado que $I_{\text{solución}} \approx I_{\text{solvente}}$. La intensidad del *Background* (la intensidad total debido al solvente, aire dentro de la cámara, ventanas, etc., es decir, sin muestras) $I_{\text{Background}}$ fue entonces sustraído de los datos de dispersión para obtener la intensidad de las partículas $I_{\text{Partículas}}$ solamente, tomando en cuenta los coeficientes de transmisión según:

$$I_{\text{Partículas}} = I_{\text{medido}} - T \times I_{\text{Background}} \quad (4)$$

La figura 2 muestra los perfiles de dispersión obtenidos directamente de los experimentos para (a) el solvente, (b) para la muestra 1 y (c) la muestra 2. El ángulo azimutal representado por α es el azimutal (no ángulo de dispersión) el cual está definido en el plano de detección como el ángulo en posición normal (trigonométrico) cuyo vértice coincide con el punto de impacto entre el haz de rayos X y la muestra. Para cada muestra se ha considerado varios puntos del capilar, pero por razones prácticas, en las siguientes figuras se está mostrando sólo un punto del capilar.

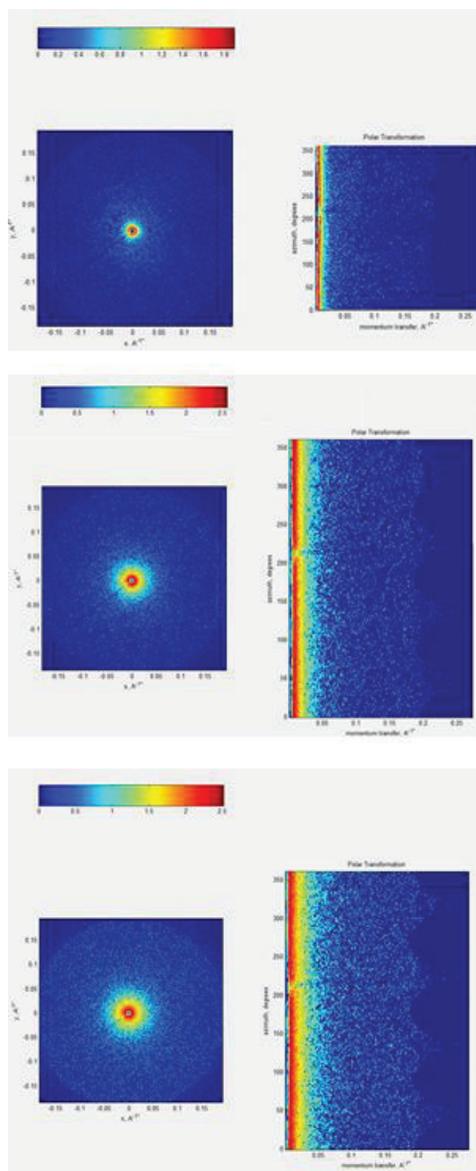


Figura 2. Perfil de dispersión de (a) la matriz o solvente (agua), (b) muestra 1 y (c) muestra 2, en un punto central del capilar (de coordenadas: $x = 22,5$ mm, $y = 0,016$ mm) con un tiempo de medición de 600 s y 1200 s. (Izquierda) En coordenadas cartesianas: $x = q_x$, $y = q_y$. (Derecha) En coordenadas polares: $x = q$, $y = \alpha$, $q = \sqrt{q_x^2 + q_y^2}$, $0^\circ < \alpha < 360^\circ$, α es el ángulo azimutal (ángulo central en posición normal del perfil de dispersión). La escala de grises corresponde a los valores de intensidad dispersada. Gris oscuro para intensidad: 0, y blanco para intensidad: 2,5. La posición del bloqueador del haz debería ser mostrada en ausencia de dispersión (como una línea gris oscura) a un ángulo ' α ' ligeramente mayor que 200°

Comparando los resultados SAXS con los obtenidos por DLS se puede ver que, particularmente para la muestra 2 (partículas con diámetro alrededor de 30 nm en promedio), el diámetro promedio de partícula obtenido por SAXS está en buen acuerdo con el diámetro promedio de partícula en la intensidad vs. diámetro obtenido con DLS. Efectivamente, la configuración SAXS usada para el experimento no es muy sensible para partículas más grandes que 100 nm (a causa de los 2,2 m de distancia muestra-detector y los 5,5 mm de dimensión del bloqueador de haz). Así que la población de partículas con tamaños más grandes en cada muestra básicamente no es esperado que contribuya en la señal SAXS. Una comparación consistente entre los datos DLS y SAXS debería hacerse entonces considerando solamente la población de partículas de tamaño medio comprendido entre el rango común de 1-100nm. En el caso de la muestra 1 un diámetro promedio de partícula en el rango 33 - 36 nm fue obtenido de SAXS, el cual debería ser comparado con el diámetro promedio de 55 nm obtenido por DLS para la población de tamaños más pequeños. Esta discrepancia en tamaños puede ser explicada debido a que según DLS la concentración de nanopartículas más pequeñas en la muestra 1 es menor comparada con la muestra 2, sin embargo la medida de SAXS es independiente de la concentración y se realizaron medidas en varios puntos del capilar.

La tabla 1 muestra la comparación de los resultados obtenidos por ambas técnicas DLS y SAXS.

Tabla 1. Comparación de los resultados obtenidos por dispersión de luz (DLS) y dispersión de rayos X en ángulos pequeños (SAXS).

Muestra de nanopartículas de CuO	Diámetro DLS (nm)	Diámetro SAXS (nm)
1	57	34
2	37	29

Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo

La morfología de las nanopartículas fue investigada por microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM de los términos en inglés *Field Emission Scanning Electron Microscopy*) usando un microscopio JEOL JSM-7100FT operado a un 1 kV de voltaje. Las muestras también fueron analizadas a 30kV usando un detector STEM (*Scanning Transmission Electron Microscope*). Previo a cada análisis las nanopartículas de CuO fueron dispersadas en alcohol con sonicación durante unos minutos.

La figura 3 presenta las micrografías de nanopartículas de CuO. Como se puede observar en la figura 3a, las nanopartículas están aglomeradas formando cúmulos de alrededor de 30 nm que, a su vez, forman extensiones largas de varios cientos de nanómetros. Estos cúmulos a su vez están constituidos por nanocristales que presentan un tamaño aproximado de 10 nm (Figura 3b).

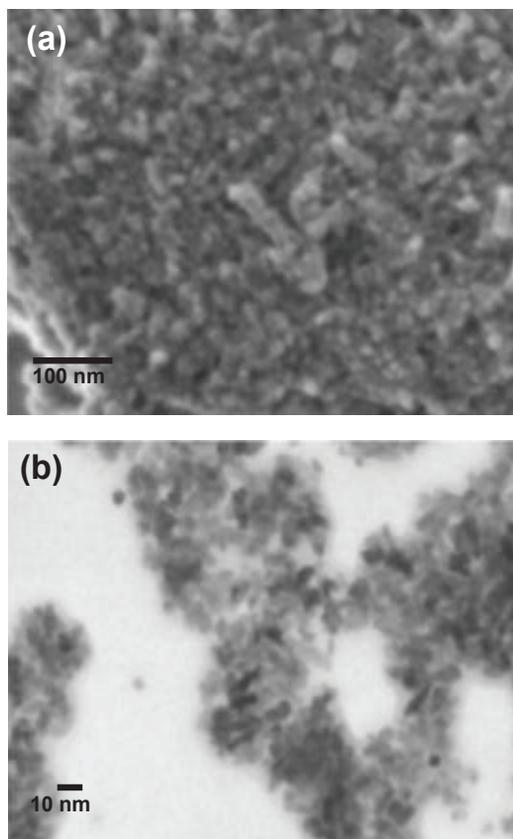


Figura 3. Micrografías electrónicas de nanopartículas de CuO. (a) Imagen obtenida bajo la modalidad de SEM y (b) imagen obtenida en modo STEM.

Difracción de rayos X

La estructura y tamaño de dominios cristalinos de las nanopartículas de CuO fueron determinadas por difracción de rayos X usando un difractómetro Rigaku Miniflex II Desktop operando con radiación CuK_α ($\lambda = 0,15045 \text{ nm}$) a 30 kV y 20 mA con una velocidad de barrido de ángulo de 3 deg min^{-1} . Para la determinación del tamaño de cristalino de las nanopartículas los datos de difracción fueron analizados con un proceso general de convolución (Topas-Academic) permitiendo, en principio, cualquier combinación de funciones apropiadas para ser empleadas para modelar el perfil del difractograma del CuO obtenido.¹²

La figura 4 muestra el difractograma obtenido experimentalmente y el análisis efectuado con el programa Topas. Todos los picos pudieron ser indexados perteneciendo a la fase tenorita de acuerdo a la base de datos JCPDS número 45-0937. Los tamaños de los dominios cristalinos fueron determinados a partir del ancho de las líneas (picos) de difracción de

rayos X asumiendo una función Voigt.¹³ El tamaño del dominio cristalino promedio para las nanopartículas de CuO fue ~ 8 nm.

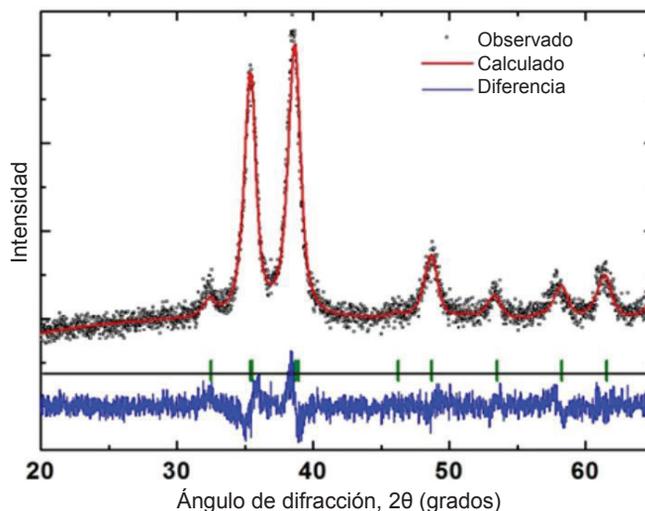


Figura 4. Patrón de difracción de rayos X de nanopartículas de CuO.

CONCLUSIONES

Las muestras de CuO sintetizadas por precipitación rápida están formadas estructuralmente por nanopartículas constituidas por una red monoclinica de base centrada, con dominios cristalinos de ~ 8 nm de tamaño en promedio. Estos cristallitos formaron principalmente conglomerados de partículas esféricas de 30 nm de diámetro promedio y también cúmulos largos de aproximadamente 102 nm. Las técnicas de dispersión de luz (DLS) y rayos X en ángulos pequeños (SAXS) fueron empleadas para determinar su morfología y tamaño, y se encontró muy buena concordancia en los resultados obtenidos entre ambas.

AGRADECIMIENTO

Uno de nosotros (G.R.) agradece al Instituto General de Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería (IGI-UNI) por la beca otorgada.

El presente trabajo fue desarrollado bajo el auspicio de la Cooperación Científica Bilateral entre la CNR (Consiglio Nazionale delle Ricerche - Italia) y el CONCYTEC (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología - Perú).

BIBLIOGRAFÍA

1. Ben-Moshe T, Dror I, Berkowitz B. Oxidation of organic pollutants in aqueous solutions by nanosized copper oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2009**;85(3–4):207-11.

2. Musa AO, Akomolafe T, Carter MJ. Production of cuprous oxide, a solar cell material, by thermal oxidation and a study of its physical and electrical properties. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. **1998**;51(3–4):305-16.
3. Bandara J, Guasaquillo I, Bowen P, Soare L, Jardim WF, Kiwi J. Photocatalytic Storing of O₂ as H₂O₂ Mediated by High Surface Area CuO. Evidence for a Reductive–Oxidative Interfacial Mechanism. *Langmuir*. **2005**;21(18):8554-9.
4. Shishiyanu ST, Shishiyanu TS, Lupan OI. Novel NO₂ gas sensor based on cuprous oxide thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical*. **2006**;113(1):468-76.
5. Podhajecky P, Scrosati B. Copper oxide cathodes for lithium organic electrolyte batteries. *Journal of Power Sources*. **1985**;16(4):309-17.
6. Zhu J, Li D, Chen H, Yang X, Lu L, Wang X. Highly dispersed CuO nanoparticles prepared by a novel quick-precipitation method. *Materials Letters*. **2004**;58(26):3324-7.
7. Lanje AS, Sharma SJ, Pode RB, Ningthoujam RS. Synthesis and optical characterization of copper oxide nanoparticles. *Adv Appl Sci Res*. **2010**;1(2):36-40.
8. Bianchi AE, Stewart SJ, Punte G, Viña R, Plivelic TS, Torriani IL. Grain growth of CuO nanocrystal activated by high energy ball milling. *Physica B: Condensed Matter*. **2007**;389(1):135-9.
9. Deng C, Hu H, Ge X, Han C, Zhao D, Shao G. One-pot sonochemical fabrication of hierarchical hollow CuO submicrospheres. *Ultrasonics Sonochemistry*. **2011**;18(5):932-7.
10. Xu JF, Ji W, Shen ZX, Tang SH, Ye XR, Jia DZ, et al. Preparation and Characterization of CuO Nanocrystals. *Journal of Solid State Chemistry*. **1999**;147(2):516-9.
11. Oh SW, Bang HJ, Bae YC, Sun Y-K. Effect of calcination temperature on morphology, crystallinity and electrochemical properties of nano-crystalline metal oxides (Co₃O₄, CuO, and NiO) prepared via ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of Power Sources*. **2007**;173(1):502-9.
12. Cheary RW, Coelho AA, Cline JP. Fundamental Parameters Line Profile Fitting in Laboratory Diffractometers. *J Res Natl Inst Stand Technol*. **2004**;109:1-25.
13. Cheary RW, Coelho A. A Fundamental Parameters Approach to X-ray Line-Profile Fitting. *J Appl Cryst*. **1992**;25:109-21.