



## Síntesis de Nanopartículas de Cu por Reducción Química

Ma. Del Socorro Aguilar, G. Rosas

Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMSNH, Morelia Mich. 58000. MEXICO.

E-mail: shamj21@gmail.com, grtrejo07@yahoo.com.mx

**RESUMEN:** En este trabajo, se llevó a cabo la síntesis de nanopartículas de Cu mediante un método de reducción química, usando como agente reductor  $\text{NaBH}_4$  y variando la concentración de  $\text{CuCl}_2$ . Los experimentos se hicieron a temperatura de  $40^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$  y algunos a temperatura ambiente. La caracterización de las nanopartículas se hizo por microscopía electrónica. Las observaciones indicaron tamaños de partícula promedio de 5nm y una distribución de tamaño de partícula en el rango de 3 a 15 nm, así mismo, las imágenes de alta resolución muestran que las partículas más pequeñas tienen forma esférica y se encuentran libres de maclado, mientras que las más grandes presentan una y dos maclas.

### 1. INTRODUCCIÓN

Las nanopartículas son entidades ultrafinas de tamaño nanométrico. "Nano" es un prefijo que denota la potencia  $10^{-9}$  m, es decir, una milmillonésima parte del metro. Esta definición de nanopartículas varía dependiendo de la morfología y dimensión de los materiales, los campos y las aplicaciones en cuestión. En sentido estricto, las partículas mayores a 10nm son consideradas nanopartículas, donde las propiedades físicas de los materiales sólidos cambian drásticamente, y por debajo de ellas se encuentran los puntos cuánticos que dependen de las propiedades cuánticas<sup>[1]</sup>. Los nanomateriales se pueden sintetizar usando una amplia variedad de métodos, que se clasifican en dos grandes categorías<sup>[2]</sup>: La primera, de arriba hacia abajo que consiste en extraer el material de un objeto a mayor escala, para crear nanoestructuras y la segunda de abajo hacia arriba, en el cual los bloques de construcción (átomos, moléculas) se ensamblan en estructuras cada vez más grandes hasta alcanzar un tamaño a nanoescala. Un ejemplo de estos últimos es el método por reducción química.

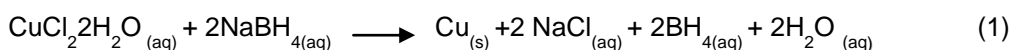
En los últimos años, un considerable interés se ha centrado en las nanopartículas de metal debido a sus propiedades especiales y potenciales aplicaciones en diversos campos. Entre las diversas partículas de metal, las nanopartículas de cobre han atraído considerable atención debido a sus propiedades conductoras catalíticas, ópticas y eléctricas. Varios métodos han sido desarrollados para la preparación de nanopartículas de cobre, incluyendo la reducción térmica, la síntesis de vapor de metal, métodos de radiación, las técnicas de microemulsión, ablación con láser y la molienda mecánica<sup>[3-5]</sup>.

Este trabajo consistió en sintetizar nanopartículas de cobre mediante reducción química, utilizando como agente reductor borohidruro de sodio y como agente desaglomerante polivinilpirrolidona (PVP). Se evaluó la relación del agente reductor a la sal metálica a diferente temperatura ( $25-50^\circ\text{C}$ ). La caracterización estructural se efectuó por microscopía electrónica de transmisión.



## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Las partículas fueron preparadas de acuerdo al método de Rivera Betancourt <sup>[6]</sup>, realizando pequeñas variaciones, por ejemplo, el número de revoluciones durante la agitación de las soluciones, la secuencia en la adición del agente desaglomerante y la variación en las concentraciones de sal metálica. La reacción química resumida corresponde a la reacción mostrada en la ecuación 1. El valor de la energía libre de la ecuación 1 es -201.92 kcal lo que significa que es una reacción espontánea.



$$\Delta G = -201.92 \text{ Kcal}$$

a).-Disolución de la sal precursora ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Como primer paso, se pesaron las cantidades de sal de cloruro de cobre ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ), utilizando como agente desaglomerante Polivinilpirrolidona (PVP). Se procedió a diluir los reactivos por separado en agua destilada, iniciando con la sal metálica la cual fue diluida en un matraz Erlenmeyer, así mismo en vasos de precipitado fue diluido el agente reductor y el desaglomerante, ambas diluciones, fueron sometidas a agitación magnética utilizando una parrilla por un tiempo de 20 minutos, calentándose la solución a una de temperatura dentro de un rango de 25 a 50 °C.

b).-Reducción del Cu por especies en solución del  $\text{NaBH}_4$ . Como Segundo paso, se agregó el agente reductor mientras la solución de sal metálica estuvo bajo agitación magnética constante.

c).-Nucleación y crecimiento de las partículas. Como último paso, se agregó el agente desaglomerante variando el tiempo de la adición. Para detener la reacción, se agregaron 30 ml de agua destilada fría, dejando la solución en agitación magnética por 10 minutos. La solución resultante fue utilizada de manera directa para la caracterización por microscopía electrónica de transmisión en un equipo Phillips Tecnai F-20.

## 3. RESULTADOS

Las muestras obtenidas fueron analizadas por microscopía electrónica de transmisión, los resultados nos indican la formación de nanopartículas de cobre. En la figura 1 los incisos a), b) y c) muestran imágenes de campo claro a diferentes ampliaciones.

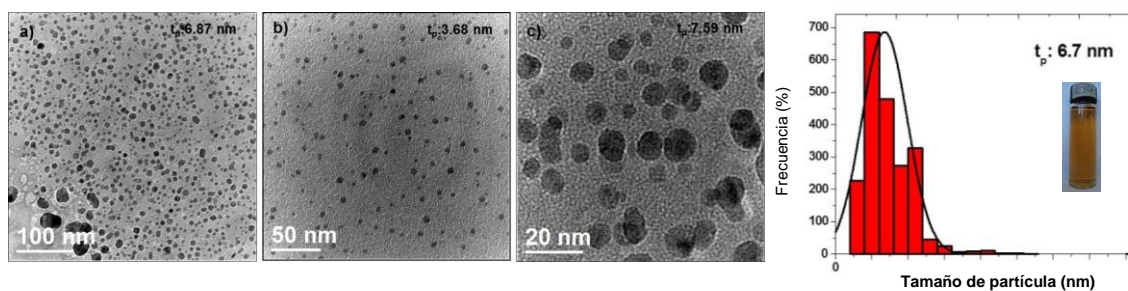


Figura 1. a), b), c) imágenes de campo claro (TEM) que muestran la distribución de tamaño de partícula, d) Histograma que evidencia la presencia de partículas en un rango de tamaño nano-métrico.



En las cuales se aprecia la formación de nanopartículas de Cu que presentan una morfología semiesférica y en el inciso d) la gráfica indica la distribución de tamaño de partícula promedio igual a 7nm, partículas que fueron sintetizadas a temperatura ambiente.

También se obtuvieron partículas con una morfología ramificada lo cual es mostrado en la figura 2, resultado que también es interesante debido a que aunque el tamaño de las partículas se encuentra por encima de los 200nm, en la figura 2, inciso a) puede observarse que el tamaño de las ramificaciones se encuentra dentro del rango nanométrico con una medida de 200nm respecto a la longitud y de 100nm de ancho figura 2, inciso b). El análisis EDS mostrado en c) es el resultado obtenido de estas partículas en el cual se muestran los picos característicos del Cu y algunos picos del Cl lo cual se atribuye a los residuos de la sal que no se alcanzaron a reducir.

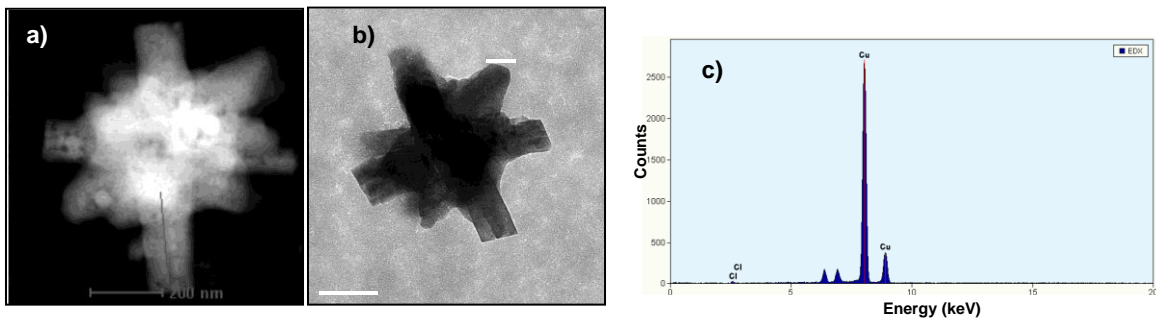


Figura 2. a), b) Imágenes de campo claro a mayores ampliaciones, que muestran una morfología similar a una estrella.

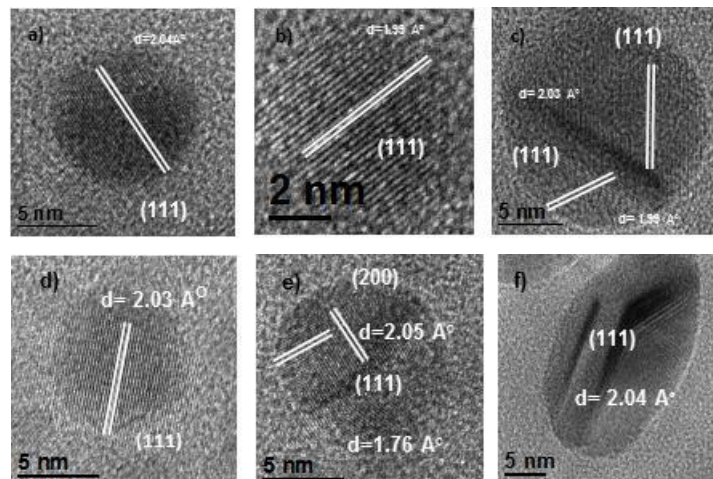


Figura 3 Imágenes obtenidas por HRTEM de los cristales, mostrando los planos (111) y (200) correspondientes al cobre, a), b) y d) muestran una estructura de tipo FCC, c) y e) del tipo STP, y f) presenta múltiple maclado



El análisis de las muestras nos permitió obtener imágenes de alta resolución por medio de las cuales se realizó la medición de los planos que presentan las partículas obtenidas, las distancias interplanares son:  $1.99 \text{ \AA}$ ,  $2.03 \text{ \AA}$  y  $2.04 \text{ \AA}$  distancias que pertenecen a los planos (111), figura 2 y haciendo una comparación con la figura 4 que muestra una tarjeta correspondiente a las distancias interplanares del cobre se encontró que las partículas obtenidas en este trabajo corresponden a las distancias interplanares del cobre, lo cual indica que efectivamente se trata de las mismas. En lo que respecta a la estructura, la mayor parte presentan una del tipo cúbica centrada en las caras (FCC, figura 2, a), b) y d)), aunque en poca cantidad otras presentan una estructura de simple macla, es decir, la partícula presenta dos orientaciones las cuales están determinadas por un macla como puede apreciarse en figura 2,c) y también se observó la presencia de pocas estructuras del tipo múltiple maclado (MTP) las que tienen dos o más maclas figura 2,f).

Pattem: 03- 065-9743 Radiation= 1.540600					
	d( $\text{\AA}$ )	i	h	k	L
Cu Copper	2.082	999	1	1	1
	1.803	425	2	0	0
	1.275	171	2	2	0

Figura. 4 Cu PDF # 03 -065 - 9743

#### 4. CONCLUSIONES

Fueron obtenidas nanopartículas de cobre que presentan morfología semiesférica con un tamaño promedio de 7nm, dentro de un rango de 2 a 20 nm, presentando una mayor frecuencia en tamaños de 5nm, para una relación molar de sal-agente reductor de 0.5, a una temperatura ambiente y agitación magnética a 120 rev/min durante 60 minutos.

También se observó la presencia de nanopartículas que presentan una estructura con una o dos maclas, aunque en su mayoría las partículas muestran una estructura del tipo FCC.

#### BIBLIOGRAFIA

1. Masuo Hosokawa, Kiyoshi Nogi, Makio Naito, Toyokazu Yokoyama; Nanoparticle technology handbook; 2007 Elsevier B.V.
2. Kelsall, R.W., Hamley, I.W., Geoghegan, M. (eds.) Nanoscale Science and Technology, pp. 32–55. Wiley, New Jersey (2005)
3. HUANG Jun-sheng, REN Shan. Development on nanocrystalline powder copper preparation [J]. Materials Science and Engineering, 2001, 19(2): 76–79. (in Chinese)
4. CHU Guang, TANG Yong-jian, LIU Wei, LUO Jiang-shan, LI Jun, YANG Tian-zu. The preparation technology and application of nanocrystalline copper powder [J]. Metallic Functional Materials, 2005, 12(3): 18–21. (In Chinese)
5. CHEN Qing-chun. Hydrothermal conditions for fabrication of Cu nanorods and nanowires through reduction [J]. Fine Chemicals, 2005, 22(6): 417–419. (In Chinese)



6. Omar E. Rivera-Betancourt "Synthesis and Characterization of Copper Nanoparticles: Architectural Morphologies and Applications In Surface Enhanced Raman Spectroscopy" University Puerto Rico, 2009.