Incorporación de nano partículas de especies de cobre en una matriz de sílica xerogel

G. Orlega-Zarzosa, J.R. Martínez, O. Domínguez-Espinós, F. Ruíz, J.A. Matutes-Aquino.

Usando absorción IR y difracción de rayos X analizarnos la incorporación de cúmulos de especies de cobre de dimensión nanométrica en una matriz de Si02 en muestras preparadas por el método sol-gel. La sílica xerogel fue impurificada usando dos diferentes fuentes de cobre: Cu(NO₃)₂ · 2.5 H₂O y nanopartículas de cobre sintetizadas químicamente. Las muestras fueron estudiadas en función de la temperatura de tratamiento. Encontramos que bajo tratamientos térmicos y con el precursor apropiado se pueden producir nanopartículas de cobre metálico, óxido cuproso y óxido cúprico. Los resultados obtenidos de absorción IR nos permiten estudiar la interacción de las especies metálicas y la matriz de óxido usada como soporte.

Descriptores: Sol-gel; espectroscopía infrarroja; rayos X; estructura; vidrios.

Introducción

Entre las muchas aplicaciones de los nanocompuestos de vidrio-metal, una de las más importantes es la aplicación de este tipo de materiales como catalizadores. Catalizadores de cobre soportado en sílica han sido reportados como excelentes catalizadores en la reducción de NO [1-3]. La estabilización de la fase activa en catalizadores soportados dependen de los soportes y de su método de preparación: respecto al método de preparación de este tipo de materiales la técnica sol-gel ofrece



algunas ventajas. Con este método de preparación las especies de cobre son uniformemente incorporadas en la matriz de soporte [4,5] y pueden conducir a un catalizador más estable que aquellos preparados por métodos convencionales. La polimerización de los alcóxidos de métales en la presencia de sales inorgánicas conduce a la formación de óxidos cerámicos que exhiben importantes propiedades microestructurales [6].

El principal objetivo de este trabajo fue explorar la microestructura del material de soporte (vidrio) y la evolución de las especies metálicas en la red del óxido. Xerogeles de sílica fueron preparados por la ruta sol-gel y tratados térmicamente a diferentes temperaturas. Para obtener muestras en forma de polvos, los geles fueron molidos antes de ser calentados. Las muestras fueron usadas para obtener información acerca de las modificaciones estructurales, a nivel molecular, inducidas por el elemento de impurificación y los tratamientos térmicos, y principalmente para entender la evolución de las especies metálicas al igual que la interacción vidrio-metal. Muestras de xerogeles de sílica fueron impurificadas usando dos diferentes precursores de cobre: nitratos de cobre y nanopartículas de cobre fueron determinadas para obtener vidrios silicatos de CuO-SiO₂ y Cu-SiO₂ con concentraciones del elemento de impurificación de 30% en peso.



TABLA I. Concentraciones de los agentes químicos empleados en la preparación de las soluciones A y B; asimismo se indican los compuestos esperados y se incluye con propósitos de referencia las concentraciones correspondientes a una muestra no impurificada. La cantidad de nitratos y nanopartículas corresponde a un 70% en peso para la matriz de vidrio y un 30% en peso de los compuestos esperados.

Solución	precursor	volumen (ml)	compuesto esperado
Referencia	H_2O	9.38	SiO ₂
	$Si(OC_2H_5)_4$	10.2	
	C_2H_5OH	10.45	
A	H ₂ O	6.75	SiO ₂ :CuO
	HNO ₃	1.0	
	Si(OC ₂ H ₅) ₄	10.2	
	C_2H_5OH	10.45	
	Cu(NO3)2 · 2.5 H2O	3.38 (gr)	
В	H_2O	7.38	SiO ₂ :Cu
	HNO ₃	1.0	
	$Si(OC_2H_5)_4$	10.2	
	C ₂ H ₅ OH	10.45	
	Cu-nanométrico	1.2 (gr)	

Procedimiento experimental

Las soluciones iniciales, para el xerogel de sílica, fueron preparadas mezclando tetraetilortosilicato (TEOS), agua y etanol. Las razones molares de etanol a TEOS y agua a TEOS fueron 4:1 y 11:67:1, respectivamente. En ambos conjuntos de muestras, la concentración de los precursores de cobre fueron calculadas para obtener un 30% en peso de las especies metálicas. Para catalizar la reacción de hidrólisis/condensación se añadieron 0.034 moles de HNO₃ por mol de TEOS. La tabla l muestra las concentraciones, en volumen y gramos, de los agentes químicos empleados en la preparación de las muestras.

Los nitratos usados para la adición de cobre fueron Cu(No₃)₂·2.5 H₂O, los nitratos de metal fueron disueltos en agua y separadamente en el TEOS y el etanol



fueron mezclados; una solución homogénea de todos los componentes fue obtenida al mezclarlos un tiempo de 15 minutos usando un agitador magnético.

Las partículas de cobre nanométricas fueron obtenidas usando una microemulsión de agua-aceite y usando NABH₄ como agente reductor. La microemulsión fue preparada por solubilización acuosa de soluciones CuCl₂ o NaBH₄ en una solución sufactante/hexanol/hexano TX-100. El CuCl₂ fue solubilizado en una solución y NaBH₄ en otra solución, donde las concentraciones de sal en las fases acuosas fueron 0.1M en CuCl₂ y 0.3 en NaBH₄, respectivamente. La preparación de partículas de cobre fue lograda mezclando rápidamente el mismo volumen de cada agua/microemulsión. Dependiendo de la razón agua/microemulsión y el pH en la solución de CuCl₂, la cantidad de Cu₂O presente en la nanopartícula de cobre puede variar drásticamente.



(a)





FIGURA 1. Nanopartículas de cobre sintetizadas químicamente a) imagen de transmisión de electrones en campo claro, b) patrón de difracción de rayos X.

En el presente caso, las nanopartículas de cobre (tamaño promedio de 60 nm, ver Fig. la) fuceron preparadas a temperatura ambiente sin remoción de oxígeno. Un la Fig. 1ª se muestra una imagen en campo claro obtenida mediante microscopía de transmisión de electrones y la Fig. 1b muestra el patrón de difracción de rayos X correspondiente. La cantidad final de Cu2O medida en las partículas de Cu por ifracción de rayos X, indica la presencia de menos del 4% en peso del óxido. Para la preparación de los xerogeles impurificados con las nanopartículas, éstas fueron mezcladas con etanol directamente a la solución homogénea de TEOS:H₂O y la solución final fue obtenida al mezclarlas por 15 minutos usando un agitador magnético. En los dos casos, las soluciones fueron colocadas en un contenedor en un baño de temperatura constante a 35°C.

Los conjuntos de muestras fueron nombradas A para el caso de nitratos de cobre y B para el caso de nanopartículas. En ambos conjuntos de muestras fueron



obtenidas piezas del gel después de 48 horas. Previamente, la temperatura del baño fue fijada a 50°C durante 2 horas. Para subsecuentes tratamientos térmicos las muestras fueron introducidas en un horno en condiciones atmosféricas a la temperatura deseada durante 25 minutos. Las muestras fueron molidas hasta formar polvos finos.



Los espectros infrarrojos (IR) fueron obtenidos en un espectómetro FT-IR Nicolet modelo Avatar 360 usando el modo de reflectancia difusa (RD), para lo cual 0.05 gr de muestra en forma de polvo fue mezclada con 0.3 gr de KBr. Los patrones de difracción de rayos X fueron obtenidos en un difractómetro Rigaku 2200 usando radiación CuKa (λ=1.54 Å).

Resultados

En las Figs. 2a y 2b se muestran los espectros de absorción IR en el intervalo de 400 a 2200cm⁻¹ para las muestras A y B, respectivamente. Las tres principales bandas de absorción TO que se muestran en las figuras pueden ser caracterizadas en términos de los modos de vibración del átomo de oxígeno (O) respecto al átomo de silicio (Si) con el cual se enlaza. El movimiento de balanceo (B) del átomo O alrededor de un eje que uno los dos átomos de silicio caracteriza el comportamiento vibracional de la banda



de baja frecuencia TO centrada en ≈ 457 cm⁻¹. El movimiento de flexión (F) del átomo O a lo largo de la línea que bisecta el eje formado por los dos átomos de silicio caracteriza el modo vibracional en la banda de media frecuencia TO centrada en \approx 800cm⁻¹. La restante banda TO y su hombro a frecuencias altas es debida a un movimiento de estiramiento asimétrico en el cual el átomo O se mueve hacia atrás y adelante a lo largo de la línea paralela al eje que une dos átomos de silicio [7,8]. La banda principal y más intensa del espectro IR del SiO₂ es el modo de estiramiento asimétrico (E) en 1078 cm⁻¹, sin embargo, la adscripción de su hombro en el intervalo de 1150-1300cm⁻¹ no es suficientemente claro. En trabajos previos hemos reportado espectros de IR en los cuales el hombro, en el intervalo de frecuencias de 1150 a 1250 cm⁻¹ puede tener una amplitud comparable o mayor a la de la banda de estiramiento principal [9,19] en 1076 cm⁻¹. Esto se puede conseguir en muestras vítreas de SiO₂ preparadas por el método sol-gel usando condiciones de preparación específicas. De las Figs. 2a y 2b podemos observar que la banda correspondiente al modo de flexión (F), en ambos conjuntos de muestras, sufre ligeras modificaciones de acuerdo a los tratamientos térmicos. Mientras la banda correspondiente al modo de balanceo (B) muestra un evidente incremento en su intensidad relativa, respecto a la banda principal, este hecho es más pronunciado en las muestras A. Ha sido reportado que la vibración Cu-O en óxido cúprico tiene modos vibracionales en las frecuencias de 420, 425 y 528 cm⁻¹ [11], así el incremento relativo de la intensidad de las bandas (B) puede ser consecuencia de superposiciones de la banda (B) y la banda correspondiente a vibraciones de enlaces Cu-O en su fase Cu₂O [12]. Igualmente de las Figs. 2a y 2b



podemos observar una banda situada en ~950cm⁻¹, la cual es asignada a la vibración de grupos silanoles Si-[OH] [13]; esta banda muestra una evidente evolución y cambios de acuerdo a la temperatura de tratamiento. La banda de estiramiento de los enlaces Si-O, localizada en 1078cm⁻¹ sufre modificaciones significativas con la temperatura como es de esperarse, principalmente debido al proceso de densificación. Existen dos bandas adicionales localizadas en ~1450cm⁻¹ y ~1650cm⁻¹, estas bandas están relacionadas a la presencia de vibraciones de los grupos nitratos y agua molecular libre, respectivamente [14]. De los espectros correspondientes al conjunto de muestras A, es posible observar como la banda asignada a la vibración de los grupos nitrato disminuye notablemente a temperaturas de tratamiento de 200°C y desaparece después de temperaturas 400°C indicando la evolución de los compuestos de nitrógeno, probablemente en forma de óxidos de nitrógeno. Esta banda también está presente para las muestras B, sin tratamiento y tratadas a 200°C, pero con una amplitud pequeña. La explicación de la aparición de esta banda en el conjunto de muestras B es que pequeñas cantidades de ácido nítrico fueron adicionadas para catalizar la reacción de hidrólisis/condensación y algunas de las especies de cobre reaccionan para producir especies de nitrato de cobre, mismas que son, posteriormente, descompuestas por los tratamientos térmicos.

Podemos observar, de ambas figuras, que para temperaturas mayores a 200°C la banda de los silanoles Si-[OH] comienza a incrementar su intensidad relativa y a ensancharse, este hecho es acompañado por la disminución de la banda de los



nitratos, dando como consecuencia una evidente modificación de la parte izquierda de la banda principal.



FIGURA 3. Espectros de absorción IR en el rango de 400 a 1350 cm^{-1} para xerogeles de SiO₂: a) no impurificadas y tratadas a 600° C, b) impurificadas con cobre y tratadas a 600° C y c) impurificadas con cobre y tratadas a 600° C y c) impurificadas con cobre y tratadas a 800° C.

Es bien conocido que el contenido de OH decrece, en muestras no impurificadas, cuando una densificación es inducida por tratamientos térmicos [15], entonces, bajo estas condiciones, se observa una evidente disminución de la banda en 950 cm⁻¹. Sin embargo, en las muestras impurificadas observamos lo opuesto. En la Fig. 3 se muestran los espectros IR en el intervalo de 400 a 1350 cm⁻¹. Para muestras de xerogeles de SiO₂: a) no impurificada y tratada a 600°C, b) impurificada con cobre y tratada a 800°C; en todos los casos el tiempo de tratamiento fue de 25 minutos. Como hemos mencionado anteriormente, el contenido de OH decrece en las muestras de xerogeles no impurificadas cuando es inducida la densificación mediante temperatura. De la figura podemos ver como esta banda se sobrepone a la banda principal de estiramiento a temperaturas de 600°C. A una temperatura de 800°C las especies Si-



[OH] disminuyen notablemente, este hecho es acompañado a Cu-O posicionadas en 530-560cm⁻¹.

La Fig. 4a muestra los patrones de rayos X para las muestras del conjunto A tratadas a 200°C, 400°C y 600°C. Para la muestra tratada a 200°C el patrón correspondiente al nitrato de cobre está todavía presente como en una fase parcialmente hidrolizada Cu₂(OH)·3(NO₃). Considerando que la cantidad de nitrato de cobre adicionada al agua es menor que el límite de solubilidad y que se tomaron todas las precauciones para disolver totalmente los nitratos, entonces pueden ocurrir dos situaciones durante los tratamientos térmicos del gel, las cuales pueden explicar el efecto anterior: la precipitación de los compuestos o la precipitación de iones separados, formando los compuestos durante los tratamientos. Para temperaturas de tratamiento de 400°C y 600°C podemos ver los patrones de rayos X correspondientes a la fase CuO [16]. De estos resultados podemos decir que para este conjunto de muestras no existe evidencia de la presencia de especies de Cu₂O.







FIGURA 4. Patrones de difracción de rayos X para a) la muestra A tratada y b) la muestra B sin tratar y tratada, a 200° C, 400° C y 600° C.

En la Fig. 4b se muestran los resultados de rayos X para las muestras del conjunto B. Para la muestra sin tratamiento térmico es posible observar un patrón de rayos X con pocos picos correspondientes principalmente a especies de cobre tales como cobre metálico (nanopartículas), nitratos de cobre parcialmente hidrolizado y cuprita (Cu₂O). Para la muestra tratada a 200°C, los picos corresponden a cobre metálico y a esta temperatura el pico del nitrato de cobre parcialmente hidrolizado disminuye notablemente, mientras que los picos de Cu₂O son predominantes. Para una temperatura de 400°C se pueden observar picos con la misma intensidad que corresponden a Cu₂O y CuO. Finalmente, para la muestra a 600°C de tratamiento predominan los picos correspondientes a CuO con una pequeña contribución de especies de Cu₂O.



TABLA II. Tamaños de partícula calculados a partir del pico de ma-
yor intensidad en el patrón de difracción de rayos X del conjunto
de muestras dopadas con nitratos de cobre. (Nota: los resultados
rayos X correspondientes a 800°C no se muestran en este trabajo.)

Temperatura (°C)	CuO	Cu ₂ O
200	_	_
400	111.5 nm	
600	150.2 nm	_
800	>200 nm	_

TABLA III. Tamaños de partícula calculados a partir del pico de mayor intensidad en el patrón de difracción de rayos X del conjunto de muestras dopadas con nanopartículas de cobre sintetizadas químicamente.

CuO	Cu_2O
-	42 nm
	52 nm
67 nm	45 nm
88 nm	
	CuO — 67 nm 88 nm

Es bien sabido que a partir de los patrones de difracción de rayos X es posible obtener información sobre el tipo del sistema cristalino y el tamaño de la celda unitaria (posición de los picos), el contenido de fases (intensidades relativas de los picos) y el tamaño de grano o micro cristales (forma o ancho de pico). Esto último puede ser calculado mediante la fórmula de Scherrer [17]:

$$t = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta_B},$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X, B es el ancho a la mitad del máximo del pico d mayor intensidad y θ_B es la posición (en 2 θ) de dicho pico. Utilizando esta fórmula se determinaron los tamaños de partícula de las especies metálica



incorporadas a la matriz vítrea. Las Tablas II y III muestran los resultados correspondientes y en la Fig. 5 se ilustra como a partir de los datos experimentales de rayos X y la fórmula de Scherrer es posible obtener el tamaño de partícula. Es importante mencionar que para el caso de los picos correspondientes a cobre metálico (muestra B a 200°C) no fue posible determinar de manera confiable el tamaño de grano.

Discusión

De nuestros resultados de IR y rayos X podemos concluir que para el conjunto de muestras A, existe fuerte evidencia de la formación de cúmulos de cobre principalmente en la forma de tenorita. Hemos reportado con anterioridad, que bajo las condiciones de preparación utilizadas en el conjunto de muestras A, los cúmulos de especies de óxidos metálicos formados dentro de la matriz tienen dimensiones nanométricas [18].



FIGURA 5. Patrón de difracción de rayos X correspondiente a la muestra B tratada a 200° C, el recuadro indica el ajuste de una curva lorentziana al pico de mayor intensidad, en este caso correspondiente a Cu₂O.



La evolución de las especies de cobre va de nitratos de cobre a especies de CuO. En el caso de las nanopartículas de cobre como impurezas, conjunto de muestras B, la evolución va de cobre metálico a Cu₂O, a través de una fase intermedia de Cu₂(OH).3(NO₃) cuando es usado ácido nítrico y finalmente a la fase CuO. Utilizando la fórmula de Sherrer se determinaron los tamaños de las partículas huéspedes dentro de la matriz SiO₂; se encontró que estas tienen dimensiones nanométricas.

Otro de los resultados importantes que pueden ser derivados de este trabajo es que muestras mediciones de absorción IR evidencian de manera clara la interacción entre las especies metálicas y la matriz anfitriona. Ha sido reportado que la interacción metal-soporte es llevada a cabo a través de átomos de hidrógeno; esto es, el metal, o en nuestro caso las partículas de óxido metálico, interactúan con la matriz de SiO₂ vía grupos OH. Este hecho puede ser corroborado por los resultados de IR. Es bien conocido que la banda en 900-980⁻¹ atribuida a los grupos de Si-[OH] desaparece en muestras xerogeles de sílica no dopadas cuando son tratadas a temperaturas de 400°C o mayores; en nuestras muestras incluso a estas temperaturas esta banda está todavía presente. A temperaturas de 800°C esta banda casi desaparece. Creemos que este hecho indica la desaparición de los átomos de hidrógeno. En la Fig. 6 se ilustra cómo el metal-vidrio interacciona vía átomos de hidrógeno localizados en la interface entre las partículas metálicas y el material de soporte (vidrio). Tratamientos térmicos mayores a 600°C conducirían a una remoción de los átomos de hidrógeno y propiciaría que las especies metálicas estén en contacto directo con los átomos de oxígeno de la



red del soporte. A temperaturas mayores el material de soporte puede también

interactuar químicamente con las impurezas dando pie a la formación de silicatos.



FIGURA 6. Representación esquemática de la interacción metalvidrio vía átomos de hidrógeno localizados en la interface entre las partículas de metal y la matriz de soporte.

Conclusiones

Se estudió la incorporación de nancúmulos basados en partículas de cobre. Encontramos que mediante tratamientos térmicos y con los apropiados precursores podemos producir partículas de cobre metálico, óxido cuproso y óxido cúprico. Estos compósitos de nancúmulos metálicos tienen una excelente estabilidad y reproducibilidad. De las mediciones de absorción infrarroja hemos sido capaces de estudiar la interacción de las especies metálicas y la matriz de soporte (óxido de silicio). Actualmente, se está llevando a cabo un estudio de la distribución de tamaño de las nanopartículas embebidas en vidrios SiO₂ en función de la temperatura de tratamiento térmico.



Agradecimientos

Trabajo parcialmente apoyado por el CONACyT, México, contrato No. G25851-

Ε.

Referencias

- 1. M Iwamoto and H. Hamada, Catal. Today 17 (1991= 94.
- 2. M. Iwamoto, Stud. Surf. Sci. Catal. 54 (1990) 121.
- 3. M Shimokawage, N. Takezawa, and H. Kobayashi, Appl/. Catal. 2 (1982) 379.
- J. Yan. A.M. Buckley, and M. Greenblatt. J. Non-Cryst. Solids 180 (1995) 180.
- M.G.F Da Silva and J. M. Fernández-Navarro, J. Non-Cryst. Solids 100 (1988) 447.
- 6. A.M. Buckley and M. Greenblatt, J. Non-Cryst. Solids 146 (1992) 97.
- 7. P. Sen And M.F. Thorpe, Phys. Rev. B 15 (1979) 4292.
- 8. F. L. Galeener Phys. Rev. B 15 (1979) 4292.
- 9. J. R. Martínez et al., J. Chem. Phys. 109 (1998) 7511.
- 10. J.R. Martínz et al., Rev. Mex. Fís. 44 (1998) 575.
- 11.S.B. Ogale et al., j. Appl. Phys. 72 (1992) 3765.
- 12.G. Cordoba, R. Arroyo. J.L.G. fierro, and M, Viniegra, J. Solid State Chem. 123 (1994) 93.
- 13. A. Duran, C. Serna, V. Fornes, and J.M. Fernández.-Navarro, J.Noncryst. Solids 63 (1984) 45.



- 14. N.B. Colthup, L.H. Daly, and S.E. Wiberly, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 2nd edition, (Academico Press, New York, 1975).
- 15. R. K. Iler, The chemistry of Silica, (Wiley, New York, 1979).
- 16. International Center of Diffraction Data, Inorganic Phases, 1993.
- 17. B.E. Warren, X-Ray Diffraction, (Dover Publications Inc., New York, 1990).
- 18. J.F. Pérez-Robles et al., Phys. Stat. Sol (a) 172 (1999) 49.

