



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS
EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

**SÍNTESIS VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE Ag, Au, Cu₂O Y
PREPARACIÓN CONVENCIONAL DE NANOESTRUCTURAS DE Cu,
Cu₂O Y CuO EN DIFERENTES MORFOLOGÍAS PARA LA
EVALUACIÓN DE SUS PROPIEDADES CATALÍTICAS Y ÓPTICAS.**

Tesis que para obtener el Grado de
Doctor en Ciencias en Metalurgia y Ciencias de los Materiales Presenta:

M. en C.: MA. DEL SOCORRO AGUILAR HERNÁNDEZ

Director de Tesis:

DR. GERARDO ANTONIO ROSAS TREJO

Co-Director:

DR. RODRIGO ALONSO ESPARZA MUÑOZ

Morelia, Michoacán, Agosto 2019

DEDICATORIA

A mis hijas:

Yamileth Jazmin García Aguilar

Valeria Lizeth García Aguilar

A mis padres:

Ma. Guadalupe Hernández Hernández

Armando Aguilar Fabián

AGRADECIMIENTOS

- **A mis hijas** por ser mi gran motivación, que me impulsa a ser cada día mejor. Gracias por cada momento vivido.
- **A mis padres** por haberme brindado la oportunidad de crecer en el ámbito educativo. Gracias por apoyarme a seguir adelante, por la confianza que me tienen, por su amor y por estar a mi lado en todas y cada una de las etapas de mi vida.
- **A mis hermanos y hermanas** ya que gracias a su apoyo incondicional, hoy veo mis sueños realizados.
- **A mi esposo** por su apoyo y sobre todo paciencia brindados todo este tiempo.
- **Al Doctor Gerardo Rosas** por su asesoría en el diseño, análisis e interpretación y publicación de los resultados, apoyo, confianza, conocimiento y consejos para lograr con éxito este proyecto. Gracias por ser un ejemplo a seguir.
- **Al Doctor Rodrigo Esparza** por ser mi co-asesor, por su asesoría y sugerencias para mejorar la obtención de resultados en este proyecto.
- **A la Dra. Tzarara López Luque**, que apoyo con el material para el desarrollo de una celda solar, apoyada con el proyecto 2019 UC-Mexus-Conacyt y en la interpretación de resultados.
- **Al Doctor Isaac Zarazúa** y a los estudiantes de doctorado **Emanuel Sánchez y Rubén** de CU-Lagos de la UDG, por el apoyo en las mediciones fotoeléctricas de la celda solar.
- **Al Doctor Salomón** que apoyo con el equipo de UV-vis para hacer las mediciones.
- **A CONACYT** por el apoyo económico otorgado para realizar este proyecto.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS.....	viii
ÍNDICE DE TABLAS	xvi
LISTA DE ABREVIATURAS	xvii
RESUMEN.....	xviii
ABSTRACT.....	xx
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	22
1.1 Justificación.....	23
1.2 Objetivos	23
1.2.1 <i>Objetivo general</i>	23
1.2.2 <i>Objetivos particulares</i>	24
1.3 Hipótesis.....	25
CAPÍTULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	26
2.1 Nanomateriales	26
2.1.1 <i>Clasificación de los nanomateriales en base a sus dimensiones</i>	26
2.2 Propiedades únicas de los nanomateriales.....	26
2.2.1 <i>Incremento del área superficial</i>	27
2.2.2 <i>Confinamiento cuántico de los electrones</i>	29
2.2.3 <i>Propiedades ópticas</i>	29
2.2.4 <i>Propiedades químicas</i>	31
2.2.5 <i>Propiedades térmicas</i>	31
2.2.6 <i>Propiedades eléctricas</i>	31
2.2.7 <i>Propiedades mecánicas</i>	31
2.3 Nanopartícula (NP).....	31
2.3.1 <i>Mecanismo de formación de las nanopartículas</i>	34
2.3.2 <i>Nucleación y crecimiento</i>	37
2.3.3 <i>Control del proceso de crecimiento</i>	38
2.4 Métodos de síntesis de Cu ₂ O	39
2.4.1 <i>Métodos físicos “Métodos de arriba hacia abajo”</i>	39
2.4.2 <i>Métodos químicos “Metodos de abajo hacia arriba”</i>	39

2.4.3 Métodos Biológicos	43
2.5 Propiedades de micro y nano partículas de Cu, Cu ₂ O y CuO	47
2.5.1 Propiedades Catalíticas	48
2.6 Aplicaciones de nanoestructuras de Cu, Cu ₂ O y CuO.....	52
2.7 Estado del arte	54
2.7.1 Estado actual de las NPsCu	54
2.7.2 Síntesis de nanopartículas de Cu ₂ O	58
2.7.3 Síntesis de nanopartículas de Cu-Cu ₂ O	63
2.7.4 Síntesis de nanopartículas de CuO	65
2.8 Síntesis verde de nanopartículas, Ag, Au y Cu ₂ O	69
2.8.1 Composición química de la planta de <i>Origanum vulgare</i>	69
2.8.2 Mecanismo de formación y estabilización de las nanopartículas mediante extractos de plantas	70
2.8.3 Oro	72
2.8.4 Nanopartículas bimetálicas Ag - Cu ₂ O y Cu ₂ O - Ag.....	72
CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	74
3.1 Materiales y reactivos	76
3.2 Síntesis convencional de nanopartículas	77
3.2.1 Síntesis de nanopartículas de Cu (CuNPs)	77
3.2.2 Síntesis de nanoestructuras de Cu ₂ O con diferentes morfologías.....	77
3.2.3 Nanoestructuras de CuO tipo erizo y su actividad catalítica.....	78
3.2.4 Nanoestructuras tipo cinta de CuO.....	78
3.2.5 Microesferas tipo flor de CuO	78
3.3 Síntesis verde de nanopartículas.....	79
3.3.1 Preparación del extracto.....	79
3.3.2 Nanopartículas de Cu ₂ O utilizando <i>Origanum vulgare</i>	79
3.3.3 Nanopartículas de oro usando <i>Origanum Vulgare</i>	80
3.3.4 Nanopartículas de Ag utilizando <i>Origanum vulgare</i>	80
3.3.5 Síntesis de nanopartículas bimetálicas Cu ₂ O–Ag	81
3.4 Síntesis híbrida de nanopartículas	81
3.4.1 Nanopartículas esféricas de Cu ₂ O para la degradación del azul de metileno.....	81
3.4.2 Síntesis de nanopartículas de Cu ₂ O y CuO con diferentes morfologías	82

3.5 Evaluación de propiedades	82
3.5.1 Propiedades catalíticas	82
3.5.2 Propiedades ópticas (celda solar).....	83
3.6 Caracterización.....	86
3.6.1 Técnicas de caracterización.....	86
3.6.2 Espectroscopía Ultra violeta Visible (UV-vis).....	86
3.6.3 Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)	86
3.6.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	87
3.6.5 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	87
3.6.6 Difracción de Rayos X.....	87
3.6.7 Autosorb iQ Station 1	88
3.6.8 Caracterización de la celda solar	88
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	89
a) Resultados obtenidos por síntesis convencional	89
4.1 Nanopartículas de Cu	89
4.2 Nanopartículas poliédricas de Cu ₂ O.....	96
4.3 Nanopartículas esféricas de Cu ₂ O sintetizadas con extracto de <i>Origanum vulgare</i> para la degradación del azul de metileno.....	108
4.4 Micropartículas híbridas de Cu ₂ O y CuO utilizando NaBH ₄ y <i>Origanum vulgare</i>	119
4.5 Nanoestructuras similares a erizos de CuO y su actividad catalítica	124
4.6 Nanoestructuras tipo cintas de CuO	135
4.7 Nano y Micro esferas de Cu ₂ O	142
4.8 Nanoestructuras tipo estrella.....	148
4.9 Nanoestructuras bimetálicas Cu ₂ O-Ag.....	157
b) Resultados obtenidos por síntesis verde	158
4.10 Nanopartículas de Cu ₂ O utilizando <i>Origanum vulgare</i>	158
4.11 Nanopartículas de Ag usando <i>Origanum Vulgare</i>	163
4.12 Nanopartículas de oro usando <i>Origanum Vulgare</i>	166
c) Análisis global de la síntesis convencional y verde	169
4.13 Efecto del surfactante en la síntesis de Cu ₂ O.....	169
d) Evaluación de nanopartículas de Cu ₂ O para su aplicación en celdas solares	175
4.14 Caracterización morfológica y estructural	175

<i>4.14.1 Partículas de Cu₂O</i>	175
<i>4.14.2 Películas de TiO₂- Cu₂O</i>	175
<i>4.14.3 Absorción óptica</i>	180
<i>4.14.4 Mediciones de conversión fotoeléctrica (Curvas J-V)</i>	182
CAPITULO V. CONCLUSIONES.....	185
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	187
ANEXOS	198

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Clasificación de los nanomateriales en base a sus dimensiones [7].	27
Figura 2.2 Cambio del área de superficie específica por miniaturización de un cubo sólido asumiendo una densidad sólida de 1 g/cm^3 [8].	28
Figura 2.3 Gráfica que muestra la tendencia de la cantidad de átomos en la superficie en relación al tamaño de partícula.	29
Figura 2.4 Nanopartículas de metales nobles. (Izquierda) Micrografías electrónicas de transmisión de (a) Au nanoesferas, (b) Au nanobarras y (c) nanoprismas de Ag. (Derecha) Imágenes de dispersiones coloidales de (d) nanopartículas de aleación de Au-Ag al incrementar la concentración de Au, (e) nanobarras de Au incrementando la relación aspecto, y (f) nanoprismas de Ag con aumento de tamaño lateral [10].	30
Figura 2.5 Solución de Cu rojo recién preparado 1), negro 2), violeta 3) al inicio de la oxidación 4) [11].	30
Figura 2.6 Ilustraciones de; a) la energía libre de exceso global general, b) el número promedio de grupos, y c) la energía libre de exceso global específica para la nucleación heterogénea y homogénea, en función del tamaño de la agrupación respectivamente [34].	36
Figura 2.7 Modelo de “La Mer” para la formación de sistemas monodispersos por el control de la nucleación homogénea y crecimiento: I. Periodo de prenucleación, II. Etapa de nucleación; III. Etapa de crecimiento.	38
Figura 2.8 Métodos de síntesis de nanoestructuras de arriba hacia abajo y de abajo hacia arriba.	40
Figura 2.9 Estructura del borohidruro de sodio.	41
Figura 2.10 a) Estructura molecular del monómero Nvinilpirrolidona y b) la unidad repetitiva de PVP. c) simulaciones instantáneas MD de una AgNP que interactúan con oligómeros de PVP en el ambiente acuoso, [45] y d) un esquema del mecanismo de crecimiento dirigido por PVP para NWnAg (PVP se une fuertemente a las facetas [46] para facilitar el crecimiento en las direcciones [47] [48].	42
Figura 2.11 Imágenes MET de la muestra tomadas en diferentes etapas: a) 0.5 h; b) 4 h; c) 8 h; d) 12 h; e) 24 h; y f) 48 h. La barra de escala de a)-d) es 200 nm; La barra de escala de e)-f) es de 500 nm. El recuadro de d) y e) es la parte del producto sintetizado [58].	46
Figura 2.12 Ensayo de difusión de disco para nanopartículas de cobre contra cepas microbianas [59].	47
Figura 2.13 Espectro de absorción UV-vis de la disminución de la intensidad en función del tiempo del colorante MB [62].	48
Figura 2.14 Imágenes MEB de CuO obtenidas por diferentes volúmenes de amoníaco: a), b) tipo Rugby; c), d) tipo hoja; e), f) tipo flor [64].	49
Figura 2.15 Espectros de absorción de RhB bajo irradiación de luz visible con diferentes nanoestructuras de CuO. a) Sin ningún catalizador y H_2O_2 , b) solo con H_2O_2 , c) tipo spindle, d) tipo Rugby, e) con la	

nanoleave, f) nanohojas, g) diente de leon, h) tipo flor y una gráfica del alcance de la fotodegradación de RhB [64].	50
Figura 2.16 a) Espectro de absorción de una solución de naranja de metilo en presencia de octaedros de Cu_2O . b) Espectro de absorción de una solución de naranja de metilo en presencia de partículas cúbicas de Cu_2O [68].	51
Figura 2.17 Espectros de absorción de la solución de MO en presencia de dendritas de Cu_2O [69].	52
Figura 2.18 a) Fotografía del sensor de gas y la imagen MEB de películas delgadas recubiertas. b) Diagrama esquemático que muestra la estructura de un sensor de gas de nanoesfera Cu_2O típico por vista superior y vista en sección [80].	53
Figura 2.19 Espectros de absorción UV-vis de nanopartículas de Cu a diferentes concentraciones de iones cúpricos. [CTAB] = 0.01 M; $[\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}] = 0.06$ M. $[\text{CuCl}_2] =$ a) 4, b) 3 c) 2 y d) 1 mM [105].	56
Figura 2.20 Imagen de MET de nanopartículas de cobre sintetizadas a 210 °C. Las vistas ampliadas muestran a) partículas en forma de bastón en forma de cubo, b) tetraédrica y c) [87].	56
Figura 2.21 Ilustración esquemática del mecanismo de crecimiento para la formación de a) Partículas en forma de cubo a partir de una semilla de cuboctaedro y b) Partículas en forma de barra de una semilla decaédrica [87].	57
Figura 2.22 Espectros de absorción UV-vis de la mezcla de reacción en varios momentos de oxidación que acompañan un cambio en la morfología de las partículas de los nanocristales de Cu_2O : a) 30, b) 60, c) 90, d) 120, e) 150, f) 180, y g) 210 min y h) después de envejecer durante 3 días [123].	60
Figura 2.23 Imágenes de MET de la muestra después de varios tiempos de oxidación: 0, 30, 90, 150 y 210 min y después de un periodo de envejecimiento de 3 días. a) NPs Cu, b) Nanocristales de Cu_2O facetadas, C) Nanoplacas hexagonales, d) Nanoprismas truncados, e) Nanoplacas triangulares y f) Nanocristales octaédricos [123].	61
Figura 2.24 Esquema del crecimiento de nanocristales con diferentes morfologías. La flecha indica las direcciones de difusión de los monómeros [123].	62
Figura 2.25 Representación esquemática del mecanismo de formación de a) Cu_2O cúbico y b) octa- Cu_2O [121].	63
Figura 2.26 Patrones DRX de nanopartículas de Cu y Cu_2O [90, 125].	64
Figura 2.27 Imágenes de MEB y patrones de DRX de partículas de cobre obtenidas usando NaBH_4 con diferente concentración: b), b') 0.1 mol / L y c), c') 0.2 mol / L [89].	65
Figura 2.28 Diagrama esquemático de una síntesis hidrotérmica típica para nanoestructuras de CuO [144].	66
Figura 2.29 Imágenes MEB mostrando diferentes morfologías de CuO tipo flor [64]	67
Figura 2.30 Ilustración esquemática del mecanismo de crecimiento de arquitecturas jerárquicas tridimensionales de CuO similares a flores preparadas a diferentes concentraciones de NaBH_4 [154].	69
Figura 2.31 Componentes fito-químicos en el extracto de <i>Origanum Vulgare</i> [155, 158]	70
Figura 2.32 Posible mecanismo de la biosíntesis de nanopartículas de Cu.	71

Figura 3.1 Diagrama de flujo del desarrollo experimental. _____	75
Figura 3.2 Pasos en la preparación del extracto de la planta. _____	79
Figura 3.3 Esquema ilustrativo de la biosíntesis de nanopartículas de Cu_2O . _____	80
Figura 3.4 Esquema experimental de la reducción química efectuada en la síntesis híbrida de nanopartículas. ___	82
Figura 3.5 Diagrama de flujo para el diseño de la celda solar. _____	84
Figura 4.1 a) Espectros UV-vis de CuNPs sintetizados para una relación RA / PS igual a 2.6. b) Patrón de DRX de los sólidos obtenidos. _____	90
Figura 4.2 Imágenes MEB de las partículas sintetizadas utilizando una relación RA / PS de 2.6 a) NPs de Cu semiesféricas con un tamaño promedio de 7 nm y b) partículas poliédricas de Cu_2O con un tamaño de 150 nm, c) análisis químico de los sólidos sintetizados. _____	92
Figura 4.3 a) - b) Imágenes de MET de CuNPs semiesféricas c) Micrografía de MET de partículas de Cu_2O poliédricas. d) - f) imágenes HRTEM que muestran distancias entre espacios que corresponden a la estructura cúbica de Cu. _____	93
Figura 4.4 a) - c) Micrografías MEB de partículas de Cu_2O sintetizadas a una relación de RA / PS igual a 2, 1.84 y 1.66 respectivamente, d) Análisis químico de las partículas. _____	94
Figura 4.5 a) y c) Imágenes de microscopía MET de campo claro que corresponden a partículas de Cu_2O sintetizadas con una relación RA / PS igual a 2 y 1.66, respectivamente. b) Micrografías HAADF-STEM muestran una morfología en forma de estrella. d) Imágenes de alta resolución donde la medición de las franjas corresponden a los planos cristalográficos (111) de la fase cúbica de Cu_2O . _	95
Figura 4.6 Imágenes donde se muestra el color inicial de la sal precursora (azul), el agente reductor (transparente) y los cambios de color de la solución, que contienen las nanopartículas de Cu_2O sintetizadas a diferentes concentraciones molares de CuCl_2 . _____	96
Figura 4.7 Espectros de absorción UV-vis de nanopartículas de Cu_2O variando la concentración molar de CuCl_2 . 97	
Figura 4.8 Imágenes MEB de nanocubos de Cu_2O sintetizados utilizando CuCl_2 15 mM. _____	98
Figura 4.9 Mapeo químico de los nanocubos de Cu_2O : a) imagen MEB, b) distribución de rayos X de cobre, c) distribución de rayos X de oxígeno y d) análisis químico puntual de los nanocubos realizado mediante EDS. _____	99
Figura 4.10 a)-d) Imágenes MEB de Cu_2O octaédrico sintetizado utilizando CuCl_2 16 mM. _____	100
Figura 4.11 a)-f) Distintas imágenes de MEB a altas y bajas ampliaciones de partículas octaédricas truncadas de Cu_2O sintetizadas a partir de 17-19 mM CuCl_2 . _____	101
Figura 4.12 a)-d) Imágenes MEB de octaedros truncados y cubos truncados de Cu_2O sintetizados a una concentración de 20 mM de CuCl_2 . _____	101
Figura 4.13 Patrones de DRX de las partículas de Cu_2O sintetizadas que varían en la concentración de la sal precursora de CuCl_2 . _____	104

Figura 4.14 Imágenes de MET de campo claro de los octaedros sintetizados, a)-d) CuCl_2 16 mM y b) patrón de difracción de electrones de los octaedros. _____	105
Figura 4.15 Imágenes MEB de las partículas de Cu_2O 1 mes después de efectuar la reacción usando como nanopartículas precursoras: a) octaedros, b) octaedros truncados y c)-d) octaedros y cubos truncados. _____	107
Figura 4.16 Imágenes de MEB de partículas de Cu_2O sintetizadas a una concentración molar de CuCl_2 de: a) 10 mM, b) 13 mM y c) 14 Mm. _____	108
Figura 4.17 Espectros UV-vis de Cu_2ONPs sintetizados para dos relaciones de agente reductor / precursor-sal: a) 3 y b) 2. _____	110
Figura 4.18 Patrones de DRX de Cu_2ONPs sintetizados para dos relaciones de concentración de agente reductor / sal precursora: (a) 3 y (b) 2. _____	111
Figura 4.19 a) La imagen MEB muestra partículas de Cu_2O sintetizadas a temperatura ambiente utilizando una proporción de 3 de agente reductor (NaBH_4) a la sal precursora y 0.02 g / ml de extracto, las partículas muestran un tamaño promedio de 200 nm. b) - c) Imágenes HAADF-STEM de partículas semiesféricas de Cu_2O . _____	112
Figura 4.20 Composición química realizada en las partículas de Cu_2O : a) imagen MEB, b) distribución de mapas de rayos X de cobre y c) distribución de oxígeno del mapa. _____	113
Figura 4.21 a) - b) Imágenes de MEB de las Cu_2ONPs sintetizadas en una relación de concentración de sal reductor / precursor de 2. c) - d) Imágenes MET de las nanopartículas y su distribución de tamaño (inserción). _____	115
Figura 4.22 Las siguientes son concentraciones del extracto: a) 0.0037 g / ml, b) 0.0024 g / ml, y c) 0.0004 g / ml. Las subsecciones d) y e) imágenes MET de campo claro que corresponden a las concentraciones de extracto de 0.0024 g / ml y 0.0004 g / ml, respectivamente. Las subsecciones f) - h) muestran los histogramas correspondientes a las imágenes de MEB a)-c). _____	116
Figura 4.23 a) - b) Imágenes de HRTEM que muestran distancias entre espacios que corresponden a la estructura cúbica de Cu_2O . _____	117
Figura 4.24 a) - b) Espectros UV-vis del colorante MB correspondientes al tamaño de partícula promedio de 90 nm y 200 nm, respectivamente. c) gráfico de eficiencia de degradación dependiente del tiempo, con y sin la presencia de nanopartículas de Cu_2O . d) Reacción cinética frente al tiempo. _____	118
Figura 4.25 Muestra el color inicial de la sal precursora (azul), el agente reductor (transparente), el extracto (amarillo oscuro) y los cambios de color de la solución, que contienen las partículas de Cu_2O y CuO . _____	119
Figura 4.26 Espectros de UV-vis de partículas de Cu_2O y CuO a diferentes concentraciones de extracto de <i>Origanum vulgare</i> . _____	120
Figura 4.27 Imágenes MEB a diferentes ampliaciones de partículas de Cu_2O (a1-a3) y CuO (b1-b3). _____	121
Figura 4.28 Imágenes MEB a diferentes ampliaciones de partículas de Cu_2O (a1-a3) y CuO (b1-b3). _____	122
Figura 4.29 Imágenes MEB a diferentes ampliaciones de partículas de Cu_2O (a1-a3) y CuO (b1-b3) _____	123

Figura 4.30 Patrones de difracción DRX a) extracto, sólidos sintetizados a una concentración de extracto: b) 0.0002 y c) 0.0004 g/ml. _____	124
Figura 4.31 a) - d) Imágenes MEB de nanoestructuras similares a erizos de CuO en diferentes ampliaciones, preparadas con una concentración de sal precursora de 20 mM. _____	126
Figura 4.32 a) Análisis químico (EDS) de los erizos, b) Patrón de difracción Rayos X de la misma muestra de los erizos de CuO, y c) espectros de UV-vis. _____	128
Figura 4.33 a1) - a3) Imágenes de MEB que muestran nanoestructuras similares a erizos de CuO a diferentes ampliaciones preparadas con una concentración de sal precursora de 18 mM, y b1) - b3) imágenes a una concentración de sal precursora de 20 mM. _____	129
Figura 4.34 Imagen de MEB que muestra la agregación de partículas facetadas de Cu ₂ O _____	130
Figura 4.35 Mapeo químico de los erizos de CuO: a) imagen MEB, b) distribución de rayos X de cobre y c) distribución de rayos X de oxígeno. _____	131
Figura 4.36 a) Imagen de HAADF-STEM de nanoestructuras de CuO que muestran morfologías de tipo erizo; b) imagen MET de campo claro, y c) imagen HR-TEM que indica espaciados interplanares de 0.25 nm correspondientes al plano (-111) del CuO. _____	132
Figura 4.37 Isotherma a) de adsorción-desorción de nitrógeno y distribución del tamaño de poro b) de nanoestructuras similares a erizo CuO. _____	133
Figura 4.38 a) - c) Espectros UV-vis que muestran la degradación de MB, RhB e IC con la dependencia del tiempo en presencia de partículas de CuO tipo erizo, d) muestran el porcentaje de degradación en función del tiempo y e) cinética de la degradación. _____	135
Figura 4.39 Imágenes MEB a) - f) nanoestructuras similares a cintas de CuO en diferentes ampliaciones, preparadas a una concentración de sal precursora 17 mM y utilizando PVP como surfactante. _____	137
Figura 4.40 Mapeo químico de cintas de CuO: a) imagen MEB; b) distribución de rayos X de de cobre , c) distribución de rayos X de oxígeno y d) análisis químico. _____	138
Figura 4.41 Patrón de DRX de las partículas de CuO preparadas a una concentración de la sal precursora de CuCl ₂ 17 mM. _____	139
Figura 4.42 Imágenes MEB a) - d) nanoestructuras similares a cintas de CuO en diferentes ampliaciones, preparadas con una concentración de sal precursora de 14 mM. _____	140
Figura 4.43 Imágenes MEB a) - d) microestructuras similares a cintas de CuO en diferentes ampliaciones, preparadas con una concentración de sal precursora 12 mM. _____	141
Figura 4.44 Imágenes MEB de la a) - d) nanoestructuras similares a cintas de CuO en diferentes ampliaciones, preparadas con una concentración de sal precursora 10 mM. _____	141
Figura 4.45 Imágenes MEB (a) - (d) que muestran microesferas de Cu ₂ O a bajas ampliaciones, preparadas con una concentración de sal precursora de 40 mM. _____	143
Figura 4.46 a) - d) Imágenes de MEB donde se muestran microesferas de Cu ₂ O a altas ampliaciones, preparadas con una concentración de sal precursora de 40 mM. _____	144

Figura 4.47 Imágenes de MEB, a) - c), de agregados esféricos de base pirámide de Cu_2O sintetizados a una concentración de 40 mM de CuCl_2 y 14 mM de NaBH_4 .	145
Figura 4.48 Mapeo químico realizado en las microesferas de Cu_2O : a) imagen MEB, b) distribución de rayos X de cobre y c) distribución de rayos X de oxígeno.	146
Figura 4.49 Análisis químico EDS de microesferas Cu_2O formadas por aglomeración de partículas con forma de pirámide.	146
Figura 4.50 Imágenes MEB de microesferas de Cu_2O sintetizados a una concentración de CuCl_2 (40 mM) y PVP (1.6 mM).	148
Figura 4.51 a) - c) Imágenes de MEB que exhiben nanopartículas esféricas y nanoestructuras similares a cintas de Cu_2O , CuO a diferentes ampliaciones, sintetizadas utilizando CuCl_2 (15 mM) y PVP (10 mM: 1 ml).	149
Figura 4.52 a)-c) Micrografías de MEB mostrando nanoestructuras de Cu_2O , CuO a diferentes ampliaciones, sintetizadas con CuCl_2 (15 mM) y PVP (10 mM: 1 ml) a 3 días de efectuada la reacción.	150
Figura 4.53 Imágenes MEB a)-d) de octaedros de Cu_2O a diferentes ampliaciones sintetizados utilizando CuCl_2 (15 mM) y PVP (10 Mm: 2 ml).	151
Figura 4.54 Imágenes MEB de nanoestructuras sintetizados utilizando CuCl_2 (15 mM) y PVP (10 mM: 2 ml) de a) octaedros de Cu_2O y su evolución a b) 1 día c) 2 días y d) 3 días.	153
Figura 4.55 Mapeo químico realizado en estrellas de CuO ; a) imagen MEB; b) distribución del mapa de rayos X de cobre; y c) distribución del mapa de oxígeno.	154
Figura 4.56 Análisis químico EDS de las nanoestructuras sintetizadas de CuO tipo estrella.	154
Figura 4.57 Imágenes de MEB de la evolución en función del tiempo de octaedros de Cu_2O sintetizados utilizando CuCl_2 (15 mM) y PVP (10 mM: 2 ml); a) 7 días b) 14 días c) 21 días de envejecimiento del sistema de reacción.	155
Figura 4.58 Imágenes MEB de nanoestructuras de Cu_2O sintetizadas utilizando CuCl_2 (15 mM) y PVP (10 mM: 3 ml).	156
Figura 4.59 Imágenes MEB de nanoestructuras de Cu_2O sintetizadas utilizando CuCl_2 (15 mM) y PVP (10 mM: 3 ml) después de 3 días de reacción.	156
Figura 4.60 Análisis químico (EDS) de las nanoestructuras sintetizadas de Cu_2O tipo espiga y esféricas.	157
Figura 4.61 Imágenes de MEB de nanoestructuras de Cu_2O -Ag variando la cantidad de nitrato de Ag (2 Mm) (a1-a3) 2 ml y (b1-b3) 6 ml.	158
Figura 4.62 Espectros de UV-vis de las nanopartículas de Cu_2O variando la cantidad de extracto, empleando 10 ml de una solución de 10 mM de CuCl_2 .	159
Figura 4.63 Micrografías MEB de nanopartículas de Cu_2O sintetizadas a 10 mM de CuCl_2 y 15ml de <i>Origanum Vulgare</i> .	160
Figura 4.64 Micrografías MEB de nanopartículas de Cu_2O sintetizadas a 10 mM de CuCl_2 y 20 ml de <i>Origanum Vulgare</i> .	160

Figura 4.65 Micrografías MEB de nanopartículas de Cu_2O sintetizadas a 10 mM de CuCl_2 y 25 ml de <i>Origanum Vulgare</i> .	161
Figura 4.66 Patrón DRX de las nanopartículas de Cu_2O sintetizadas utilizando extracto de <i>Origanum vulgare</i> .	161
Figura 4.67 a) Extracto, b) Hojas secas y c) nanopartículas de Cu_2O .	162
Figura 4.68 Análisis de UV-vis de las nanopartículas de plata variando la cantidad de extracto de <i>Origanum vulgare</i> y empleando 10 ml de una solución de 2 mM de AgNO_3 .	163
Figura 4.69 Imágenes MEB de nanopartículas de plata sintetizadas utilizando nitrato de plata (2 mM) y extracto de <i>Origanum vulgare</i> (1 ml).	164
Figura 4.70 Análisis químico (EDS) de las nanopartículas de plata sintetizadas con extracto de <i>Origanum vulgare</i> obtenido a partir de 2 g de planta y empleando 10 ml de solución de nitrato de plata (2 mM).	165
Figura 4.71 Imágenes MEB de nanopartículas de Ag sintetizadas utilizando nitrato de plata (2 mM) y Extracto de <i>Origanum vulgare</i> (2 ml).	165
Figura 4.72 Imágenes MEB de nanopartículas de Ag sintetizadas utilizando nitrato de plata (2 mM) y Extracto de <i>Origanum vulgare</i> (3 mL).	166
Figura 4.73 Espectros de UV-vis de AuNPs sintetizados a 3 mM de HAuCl_4 y diferentes concentraciones de extractos de plantas.	167
Figura 4.74 a)-b) Imágenes de MEB de nanopartículas de oro obtenidas con extracto de <i>Origanum vulgare</i> , c) imagen de MET de campo claro de las NPs Au sintetizadas y d) análisis realizado por EDS de los sólidos obtenidos.	167
Figura 4.75 Patrón de DRX de nanopartículas de oro sintetizadas.	168
Figura 4.76 Espectros de absorción UV-vis de nanopartículas de Cu_2O sintetizadas con: (a) NaBH_4 (b) NaBH_4 + PVP, (c) NaBH_4 + <i>Origanum</i> , (d) <i>Origanum</i> .	170
Figura 4.77 Imágenes MEB de estructuras de Cu_2O sintetizadas utilizando CuCl_2 con: (a) NaBH_4 (b) NaBH_4 + PVP, (c) NaBH_4 + <i>Origanum V.</i> y (d) <i>Origanum V.</i>	171
Figura 4.78 Análisis químico de EDS de las nanoestructuras de Cu_2O sintetizadas con: (a) NaBH_4 (b) NaBH_4 + PVP, (c) NaBH_4 + <i>Origanum V.</i> y (d) <i>Origanum V.</i>	172
Figura 4.79 Patrones DRX de las partículas de Cu_2O sintetizadas.	173
Figura 4.80 Análisis FT-IR de las nanopartículas Cu_2O , Cu, sintetizadas con: (a) NaBH_4 + PVP, (b) NaBH_4 + <i>Origanum V.</i> (c) <i>Origanum V.</i> y (d) NaBH_4 .	174
Figura 4.81 Imágenes MEB de micropartículas de Cu_2O utilizadas en las películas de TiO_2 .	175
Figura 4.82 Imágenes MEB a bajas ampliaciones de películas: a) TiO_2 , b) $\text{TiO}_2 / \text{Cu}_2\text{O}$, c) $\text{TiO}_2 / \text{CdS} / \text{ZnS}$, d) $\text{TiO}_2 / \text{CdS} / \text{ZnS} / \text{Cu}_2\text{O}$ y e) $\text{TiO}_2 / \text{Cu}_2\text{O} / \text{CdS} / \text{ZnS}$.	176
Figura 4.83 Imágenes MEB a altas ampliaciones de películas: a) TiO_2 , b) $\text{TiO}_2 / \text{Cu}_2\text{O}$, c) $\text{TiO}_2 / \text{CdS} / \text{ZnS}$, d) $\text{TiO}_2 / \text{CdS} / \text{ZnS} / \text{Cu}_2\text{O}$ y e) $\text{TiO}_2 / \text{Cu}_2\text{O} / \text{CdS} / \text{ZnS}$.	177
Figura 4.84 Análisis químico (EDS) del electrodo de sección transversal con $\text{TiO}_2 / \text{CdS} / \text{ZnS} / \text{Cu}_2\text{O}$.	177

Figura 4.85 Imagen de MEB y mapeo químico del electrodo de sección transversal con la matriz $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{ZnS}/\text{Cu}_2\text{O}$ _____	178
Figura 4.86 Análisis químico (EDS) del electrodo de sección transversal con $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CdS}/\text{ZnS}$. _____	179
Figura 4.87 Imagen de MEB y mapeo químico del electrodo de sección transversal con la matriz $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{ZnS}/\text{Cu}_2\text{O}$. _____	180
Figura 4.88 Espectros de absorción UV-vis de las películas de $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ en distintas configuraciones, sensibilizadas con puntos cuánticos de CdS y ZnS . Espectro de absorción de las partículas de Cu_2O . _____	181
Figura 4.89 Curvas de densidad-voltaje de corriente (J-V) de las películas de $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ en distintas configuraciones. _____	183

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2. 1 Condiciones de síntesis de NPsCu. _____	55
Tabla 2. 2 Síntesis de nanoestructuras de Cu ₂ O con diferentes morfologías. _____	59
Tabla 2. 3 Condiciones de síntesis de una mezcla de nanopartículas de Cu-Cu ₂ O. _____	64
Tabla 2. 4 Condiciones de síntesis de nanoestructuras de CuO tipo flor. _____	68
Tabla 3. 1 Reactivos utilizados para la síntesis de las nanopartículas y su actividad catalítica. _____	76
Tabla 4.1 Diferentes tipos de morfologías obtenidas en función de la sal precursora, así como la relación de intensidades (R) medida a partir de los picos de DRX (100%) para cada muestra. _____	103
Tabla 4. 2 Características de la corriente de corto circuito (J_{sc}), voltaje de circuito abierto (V_{oc}), factor de relleno (FF) y eficiencias (η) de foto-conversión de películas de TiO ₂ /Cu ₂ O en diferentes configuraciones bajo una iluminación solar _____	183

LISTA DE ABREVIATURAS

CTAB	Bromuro de hexadeciltrimetilamonio
FT-IR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
NPsCu	Nanopartículas de cobre
NM	Nanomateriales
NPs	Nanopartículas
MEB	Microscopía electrónica de barrido
MET	Microscopía electrónica de transmisión
PVP	Polivinilpirrolidona
QD	Puntos cuánticos
RA/PS	Relación de agente reductor a sal precursora
SPR	Resonancia de plasmón superficial
UV-vis	Espectroscopía ultravioleta visible

RESUMEN

En los últimos años, las micro y nanopartículas de la composición química de Cu, Cu₂O y CuO han despertado gran interés, debido a sus aplicaciones potenciales, principalmente en campos como la fotoconversión de la energía solar, los detectores de gas y las baterías de litio. Sin embargo, hasta ahora, los procesos de síntesis más eficientes requieren equipos costosos. Una alternativa al costo de preparar estas partículas está dirigida al método ampliamente utilizado llamado síntesis de reducción química, que puede controlar las nanopartículas en morfología y monodispersividad. Además, la reducción química es atractiva por otras características tales como su simplicidad y reproducibilidad. En este método, las sustancias que actúan como agentes reductores y surfactantes se usan comúnmente.

Una variante de este método es la síntesis verde, que consiste en un proceso de óxido - reducción en el que, al mismo tiempo, el agente reductor y estabilizador suelen provenir de un extracto vegetal, que contiene los metabolitos secundarios para reducir las sales de metales y estabilizar las nanopartículas formadas. Esta técnica se ha utilizado en múltiples investigaciones para la síntesis de nanopartículas de metales nobles, aunque apenas para partículas de Cu₂O.

En esta investigación, se estudió la síntesis convencional de nanopartículas de cobre y nanoestructuras de óxidos de cobre con borohidruro de sodio, además de la síntesis verde de nanopartículas de oro, plata y óxido de cobre con extracto de *Origanum vulgare*. La caracterización de los nanomateriales sintetizados se realizó mediante las técnicas de espectroscopía UV-vis, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, difracción de rayos X y espectroscopía FT-IR.

Cada bloque de concentraciones usado en este trabajo mostró una evolución morfológica diferente con la concentración y el tiempo de reacción, donde se llevó a cabo un grupo particular de experimentos sin el uso de algún surfactante. Por ejemplo, en el caso de las nanoestructuras de Cu₂O sintetizadas por el método de reducción química convencional, se evaluó el efecto de la concentración de la sal precursora (CuCl₂) y el envejecimiento de la solución. Se observó que para concentraciones molares relativamente bajas (10-14 mM) la formación de nanoestructuras no se produce. Sin embargo, cuando la concentración de sal aumentó entre 15 y 16 mM, las morfologías obtenidas fueron muy estables, siendo cubos y octaedros respectivamente.

Finalmente, a concentraciones más altas de 17-20 mM, las morfologías obtenidas en forma de cuboctaedro truncado fueron menos estables.

Con respecto a la síntesis de nanopartículas por un método verde utilizando extracto de *Origanum vulgare*, se obtuvieron los mejores resultados para las nanopartículas de plata, donde se observó una alta concentración de nanopartículas semiesféricas monodispersas. Seguido de las nanopartículas de oro obtenidas en grandes cantidades y, finalmente, las nanopartículas semiesféricas de Cu_2O que, debido a la cantidad de agentes tensioactivos en el extracto de planta utilizado, las partículas se obtuvieron aglomeradas.

Sin embargo, utilizando esta síntesis, fue difícil obtener nanopartículas de cobre metálico en comparación con las nanopartículas de plata y oro. Por otro lado, en estos experimentos, se determinó que el extracto de *Origanum vulgare* actúa como un modificador de la forma en la síntesis de Cu_2O , ya que las partículas preparadas en comparación con la síntesis con NaBH_4 no eran poliedros sino esferas. Se determinó que a medida que el sistema madura, las nanopartículas poliédricas evolucionan a diversas morfologías, entre las que se encuentran erizos, esferas huecas y cintas.

Se evaluaron las propiedades catalíticas y ópticas de las nanopartículas de Cu_2O , y se encontró que las principales funciones de estas partículas se encuentran como nanomateriales para la conversión de la energía solar, que es un éxito del trabajo realizado.

Palabras clave: Nanopartículas, cobre, reducción química, propiedades ópticas, propiedades catalíticas.

ABSTRACT

In recent years, micro and nanoparticles of Cu, Cu₂O, and CuO chemical composition, have aroused great interest, due to their potential applications, mainly in fields such as photoconversion of solar energy, gas detectors, and lithium batteries. However, up to now, the most efficient synthesis processes require expensive equipment. An alternative to the preparation cost of these particles is addressed to the widely used method called chemical reduction synthesis, which can be controlling the nanoparticles monodispersing. In addition, the chemical reduction is attractive by other characteristics as its simplicity and reproducibility. In this method, substances that act as reducing agents and surfactants are commonly used.

A variant of this method is the green synthesis, which consists of an oxide-reduction process in which, at the same time, the reducing agent and stabilizer usually come from a plant extract, which contains secondary metabolites to reduce metal salts and stabilize the formed nanoparticles. This technique has been used in multiple investigations for the synthesis of noble metal nanoparticles, although only for Cu₂O particles.

In this research, the conventional synthesis of copper nanoparticles and nanostructures of copper oxides using sodium borohydride in addition to the green synthesis of copper, silver, and gold oxide nanoparticles using *Origanum vulgare* extract was studied. The synthesized nanomaterials were characterized by UV-vis spectroscopy, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffraction and FT-IR spectroscopy.

In this work, a block of concentrations studied showed different particle morphology with both the molar salt-concentration and the reaction time, in this case, the experiments were carried out with no surfactant as capping agent. For example, in the case of the Cu₂O nanostructures synthesized by the conventional chemical reduction method, the effect of the concentration of the precursor salt (CuCl₂) and the aging of the solution was evaluated. It was observed that for lower molar concentrations (10-14 mM) the formation of nanostructures does not proceed. However, when the salt concentration increased between 15 and 16 mM, the morphologies obtained were very stable, being cubes and octahedra respectively. Finally, at higher concentrations of 17-20 mM, the obtained morphologies in the form of truncated cuboctahedron were less stable.

Concerning the synthesis of nanoparticles by a green method using the extract of *Origanum vulgare*, the best results were obtained for silver nanoparticles. Where a high concentration of monodisperse semispherical nanoparticles was observed.

With respect to the synthesis of nanoparticles by a green method using extract of *Origanum vulgare*, the best results were obtained for silver nanoparticles, where a high concentration of monodisperse semispherical nanoparticles was observed. Followed by gold nanoparticles obtained in large quantities and finally the semi-spherical Cu_2O nanoparticles that due to the amount of surfactant agents in the plant extract used, the particles were obtained agglomerated. These findings suggest the ability of the extract of *Origanum vulgare* to reduce metallic salts.

However, utilizing this synthesis, it was tough to obtain copper metallic nanoparticles compared to silver and gold nanoparticles. On the other hand, in these experiments, it was determined that the extract of *Origanum vulgare* acts as a form modifier in the synthesis of Cu_2O , since the particles prepared in comparison to the synthesis with NaBH_4 , were not polyhedral but spheres. It was determined that as the system matures, the polyhedral nanoparticles evolve to various morphologies, among which are found urchins, hollow spheres and ribbons.

The catalytic and optical properties of the Cu_2O nanoparticles were evaluated, finding that the main functions of these particles are found as nanomaterials for the conversion of solar energy, which is a success of the work carried out.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

La nanociencia y la nanotecnología se basan en la manipulación de átomos individuales, moléculas, y clusters para producir materiales a partir de ellos [1]. La nanociencia se define como el estudio de partículas, estructuras y materiales que se encuentran en la nanoescala (nm) y tienen propiedades únicas. Su configuración en el tamaño nanométrico promueve la alteración en sus comportamientos físicos, químicos y biológicos. Los efectos de confinamiento cuántico establecen que las propiedades de los materiales dependen del tamaño en este rango de escala. En los nanomateriales, los niveles de energía de los electrones no son continuos en comparación con la forma en masa. Son discretos debido al confinamiento de la función de onda electrónica en hasta las tres dimensiones físicas. Eso lleva a un cambio en el área de superficie y el confinamiento de electrones, que hace un cambio en las propiedades de los materiales. Por ejemplo, las propiedades como el punto de fusión, la fluorescencia, la conductividad eléctrica, la permeabilidad magnética y la reactividad química cambian en función del tamaño de la partícula [2].

El término “nanotecnología” se utilizó desde mediados de la década de 1980 para hacer énfasis a una visión descrita por primera vez por Richard Feynman en su discurso clásico, “Hay mucho espacio en la parte inferior de la materia” (R. Feynman, 1961). La visión de Feynman proyecta el desarrollo y capacidad para construir nanomáquinas y otros productos con el control átomo a átomo (un proceso denominado fabricación molecular) [3]. En el año 2000, la Iniciativa Nacional en Nanotecnología de los Estados Unidos declaró bajo “Definición de nanotecnología” a la capacidad de trabajar a nivel molecular átomo a átomo, para crear grandes estructuras con una organización molecular fundamentalmente nueva” [3]. La nanotecnología se ha ido desarrollando potencialmente en diversas áreas, el interés del investigador demanda la búsqueda de nuevas propiedades para explorar la gama de aplicaciones que estas pueden tener. Algunas de las principales aplicaciones de nanotecnología se encuentran en el área de optoelectrónica, litografía, sistemas de control, dispositivos y microsistemas, en lo que respecta a aplicaciones médicas se explota en áreas relacionadas con el tratamiento para el cáncer, sensores y detección, células, proteínas y ADN [4].

1.1 Justificación

En base a las posibles aplicaciones, existe una variedad de estudios en la actualidad enfocados a la síntesis de nanoestructuras monometálicas y bimetalicas que incluyen un proceso físico, químico o biológico. Las nanopartículas son de gran interés debido a sus propiedades de conducción, ópticas, mecánicas, catalíticas, eléctricas y térmicas que poseen en distinción con el metal a granel.

Actualmente han sido reportados varios métodos de síntesis con los que se ha logrado la obtención de nanopartículas mono y bimetalicas, sin embargo, uno de los grandes retos es la optimización del proceso de sintetizado para lograr una distribución de tamaños unimodal, formas uniformes y evitar la oxidación a corto plazo para lograr su estabilidad con el tiempo.

En los últimos años otros autores exploran el estudio de la síntesis de nanopartículas mono y bimetalicas mediante extractos de plantas con el fin de optimizar el proceso de sintetizado y respetar los principios de la química verde; una variante de interés es el aislamiento de las sustancias reductoras del extracto, ya que, se desconoce el mecanismo de reducción a través de extractos de plantas debido a la fitología de estas.

En la literatura ha sido reportada, la tendencia de una alta actividad catalítica de estructuras de Cu_2O en presencia de colorantes orgánicos, debido a esto se pretende evaluar la actividad catalítica de las estructuras a sintetizar, con el fin de enfocar las partículas de Cu_2O y $\text{Cu}_2\text{O-Ag}$ a una aplicación específica.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Sintetizar nanopartículas de Ag, Au, Cu_2O por un método verde, nanoestructuras de Cu, Cu_2O , CuO por un método convencional en solución acuosa mediante reducción química empleando borohidruro de sodio como agente reductor, extracto de *Origanum vulgare* como reductor-estabilizante-oxidante y evaluar las propiedades ópticas y catalíticas de las nanoestructuras.

1.2.2 Objetivos particulares

- 1) Sintetizar nanopartículas de Ag Au y Cu₂O, empleando *Origanum vulgare* como agente reductor y agente estabilizante.
- 2) Explorar las condiciones óptimas de síntesis de nanopartículas de Cu, Cu₂O y CuO por un método de reducción química empleando borohidruro de sodio como agente reductor, *Origanum vulgare* como agente reductor-estabilizante y polivinilpirroleidona como agente surfactante.
- 3) Sintetizar partículas bimetálicas de Cu₂O-Ag empleando *Origanum vulgare* como agente reductor-estabilizante.
- 4) Caracterizar los sólidos sintetizados mediante las técnicas de: UV-vis, DRX, MEB, MET y FT-IR.
- 5) Evaluar la actividad catalítica en las partículas sintetizadas en colorantes orgánicos.
- 6) Evaluar la capacidad de foto conversión de partículas de Cu₂O en una celda solar.

1.3 Hipótesis

En base a los métodos de síntesis biológicos de nanopartículas metálicas empleando extractos de plantas, se sabe que la presencia de metabolitos secundarios (flavonoides, taninos, antioxidantes y ácidos) presentes en las plantas actúan como agentes reductores y estabilizadores. Se evaluará la síntesis de nanopartículas monometálicas de Ag, Au, Cu, Cu₂O, CuO y bimetálicas Cu₂O-Ag bajo el uso de extracto de *Origanum vulgare*.

Los avances en las celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSC) se han centrado en mejorar el transporte de electrones y reducir la velocidad de recombinación utilizando materiales semiconductores. El alto costo de los materiales utilizados en la actualidad (Pt) podría ser reemplazado por otros materiales más baratos para fabricar el contraelectrodo menos costoso para DSSC. En este sentido, El óxido cuproso (Cu₂O) y óxido cúprico (CuO) son un semiconductor de tipo p con una brecha de banda directa que cubre la región 1.7-2.2 eV y 1.2 eV, respectivamente, materiales excelentes para la fabricación de varios dispositivos electrónicos y optoelectrónicos eficientes. Las nanopartículas de Cu₂O y CuO se consideran un material alternativo de contraelectrodo para la fabricación de DSSC.

CAPÍTULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo contiene una amplia revisión de los principios, bases teóricas y mecanismos de reducción y crecimiento de la síntesis convencional y síntesis verde de nanoestructuras de cobre, óxidos de cobre, plata y oro.

2.1 Nanomateriales

Un nanomaterial es una estructura en la que al menos una de sus dimensiones se encuentra dentro del rango nanométrico (1-100 nm).

2.1.1 Clasificación de los nanomateriales en base a sus dimensiones

Se agrupan en cuatro tipos en relación al número de dimensiones que poseen dentro del rango nanométrico figura 2.1.

2.2 Propiedades únicas de los nanomateriales

El descubrimiento de las propiedades únicas y excepcionales que adquieren los nanomateriales, atribuidas a su tamaño extremadamente pequeño y área de superficie substancialmente grande [5] ha sido, en los últimos años, una novedad potencial que incremento el interés del investigador en la síntesis de nanoestructuras cada vez más complejas para explicar la tendencia de sus propiedades. A escala nanométrica la relación superficie-volumen de los objetos es muy alta, y su comportamiento se vuelve controlado por las propiedades de superficie, que son cercanas a las de los átomos libres, en lugar de por las propiedades de volumen. En particular, los efectos de la gravedad y la inercia se vuelven insignificantes en comparación con las fuerzas de Van der Waals y las electromagnéticas [6].

El comportamiento en las propiedades tiene su origen principalmente en el incremento del área superficial y en el confinamiento cuántico de los electrones dentro de la partícula, además de la estructura cristalográfica de la superficie del material, las propiedades dependen de su tamaño y forma.

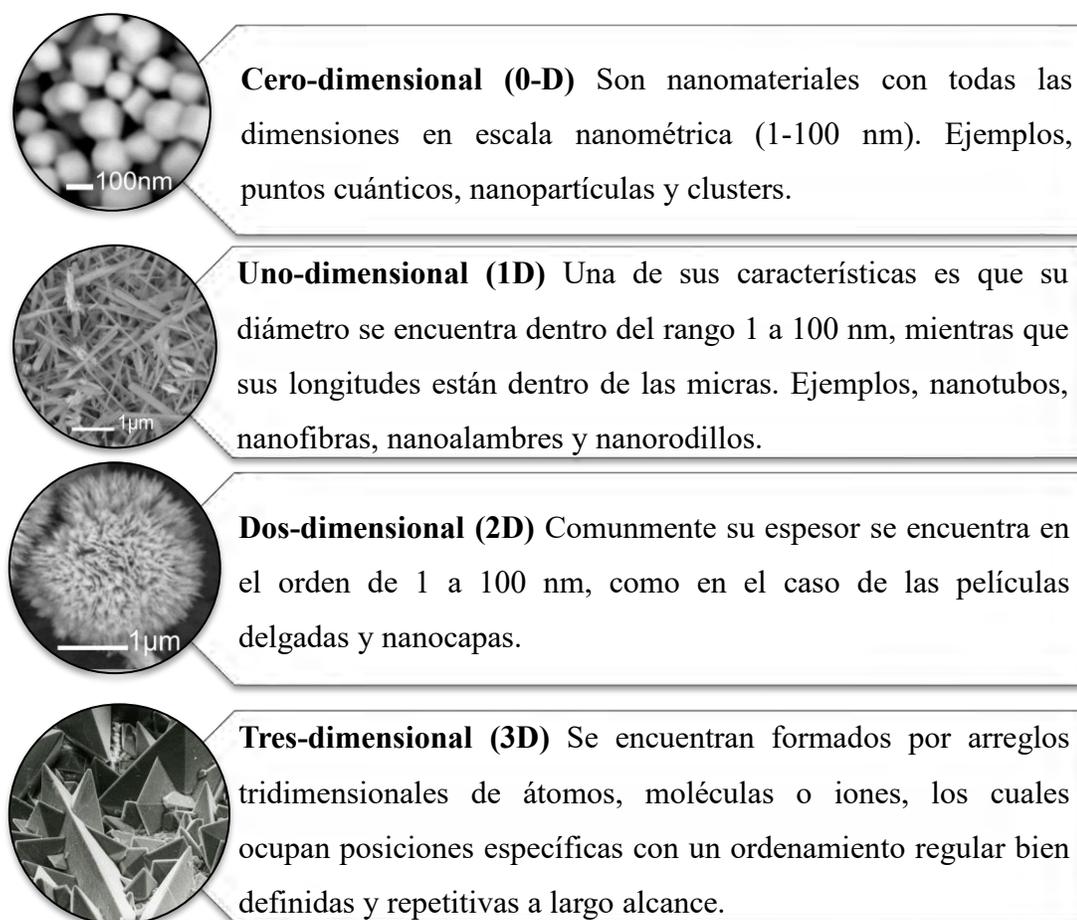


Figura 2.1 Clasificación de los nanomateriales en base a sus dimensiones [7].

2.2.1 Incremento del área superficial

La existencia de un crecimiento en el área superficial origina una redistribución de átomos, aumentando la fracción de átomos que se encuentran en la superficie de la partícula, este aumento crece de forma parabólica, a medida que la nanopartícula es más pequeña. Una nanopartícula de tamaño 1 nm tiene más del 90% de sus átomos situados en su superficie. En la figura 2.2 se ilustra de qué manera se incrementa el área superficial en un cubo, similarmente sucede en las NPs, lo cual puede apreciarse en la figura 2.3, que muestra la gráfica de tamaño de partícula vs % la relación masa / átomos en la superficie.

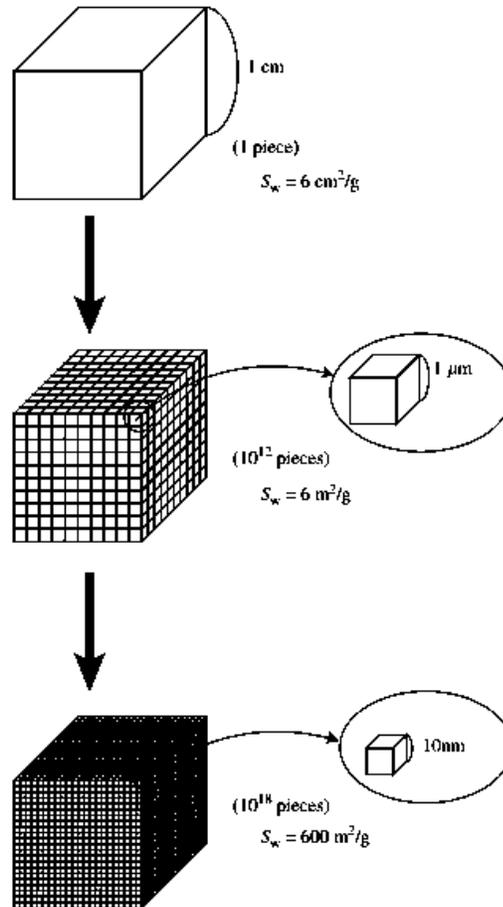


Figura 2.2 Cambio del área de superficie específica por miniaturización de un cubo sólido asumiendo una densidad sólida de $1 \text{ g} / \text{cm}^3$ [8].

Estos átomos situados en la superficie de las nanopartículas son inestables, tienen un mayor nivel energético y las fuerzas con que son atraídos por los átomos situados en el interior de la masa son muy débiles. En consecuencia, tienen un mayor potencial de reacción, son muy activos químicamente teniendo la capacidad de unirse a otros átomos superficiales de otras nanopartículas más próximas (auto ensamblado), con velocidades de reacción muy superiores y formando enlaces químicos más fuertes.

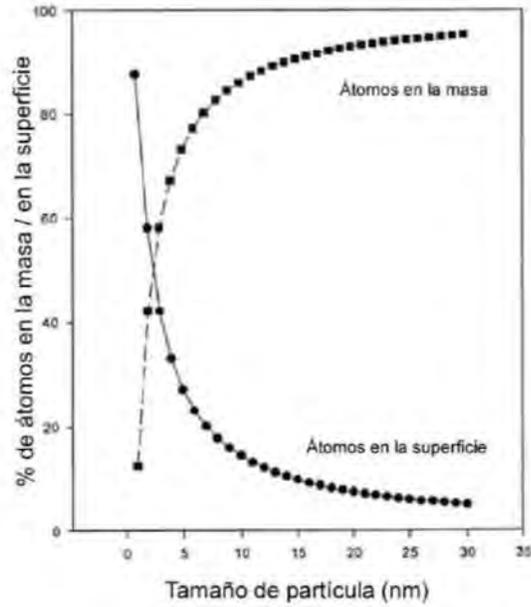


Figura 2.3 Gráfica que muestra la tendencia de la cantidad de átomos en la superficie en relación al tamaño de partícula.

2.2.2 Confinamiento cuántico de los electrones

Cuando los electrones se limitan a escalas de longitud aproximadas a la longitud de onda de De Broglie, su comportamiento está dominado por los efectos mecánicos cuánticos [9]. Es decir los electrones están restringidos a moverse en una región muy pequeña, como es el caso de los puntos cuánticos menores de 10 nm.

2.2.3 Propiedades ópticas

2.2.3.1 Resonancia de plasmón superficial (RPS)

La resonancia del plasmón superficial es una de las propiedades ópticas más relevantes en nanopartículas metálicas. El fenómeno implica una excitación coherente de los electrones libres al incidir la luz y el confinamiento de electrones; lo que permite que las nanopartículas absorban longitudes de onda específicas causando la oscilación de los electrones por la luz que incide en el material de estudio. En la escala nanométrica, esta propiedad óptica se distingue por un cambio de color durante la síntesis, característico del tamaño de nanopartícula, morfología y composición

química. Por ejemplo, en las nanopartículas de oro y plata se ha reportado un cambio de color significativo en relación a su tamaño y forma figura 2.4 [10].

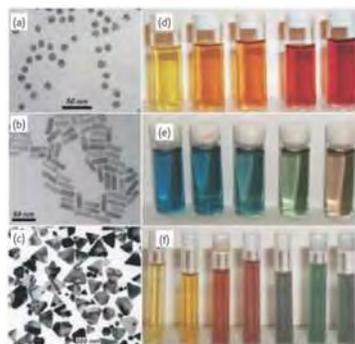


Figura 2.4 Nanopartículas de metales nobles. (Izquierda) Micrografías electrónicas de transmisión de (a) Au nanoesferas, (b) Au nanobarras y (c) nanoprismas de Ag. (Derecha) Imágenes de dispersiones coloidales de (d) nanopartículas de aleación de Au-Ag al incrementar la concentración de Au, (e) nanobarras de Au incrementando la relación aspecto, y (f) nanoprismas de Ag con aumento de tamaño lateral [10].

Con respecto a las nanopartículas de Cu, presentan una banda de absorción en el rango de 500 a 600 nm, con el pico de plasmón superficial centrado en 580 nm. En un principio, la presencia de color marrón en la solución durante o después de efectuar la reacción, generalmente sugiere la obtención de las nanopartículas por su color. Por ejemplo en la figura 2.5 se muestran soluciones obtenidas de la síntesis de NPsCu donde se puede distinguir su color característico en 1), en las otras soluciones 2-4) se observa un cambio de color que hace hincapié al resultado del proceso de oxidación en las NPsCu.



Figura 2.5 Solución de Cu rojo recién preparado 1), negro 2), violeta 3) al inicio de la oxidación 4) [11].

2.2.4 Propiedades químicas

2.2.4.1 Reactividad química

En los nanomateriales esta propiedad se atribuye a su gran área de superficie, así como a la presencia de más bordes, ángulos y defectos de cristal. Por ejemplo Aldo A. Ponce y Col. reportan en NPsCu cuyo diámetro promedio es de 20 a 45 nm y contienen un área de superficie igual a 24 a 30 m²/g, que la reactividad química es proporcional a su área de superficie [12]. La reactividad química hace que los nanomateriales sean candidatos ideales para su aplicación como catalizadores [13].

2.2.5 Propiedades térmicas

Las propiedades térmicas de nanomateriales implican una reducción de las temperaturas características, incluida la fusión, la transición vítrea, la degradación, la evaporación y la sinterización. Temperaturas, que resultan de un mayor número de átomos de superficie libres.

2.2.6 Propiedades eléctricas

Las propiedades eléctricas a nanoescala se fundamentan debido a que las dimensiones del objeto son más pequeñas que la trayectoria media libre de electrones [14]. Las colisiones con la superficie del nanoobjeto aumentan la resistividad del material. Además, el confinamiento de los niveles de energía puede hacer que los metales se conviertan en semiconductores, y los semiconductores se conviertan en aislantes [6].

2.2.7 Propiedades mecánicas

Los nanomateriales generalmente muestran una reducción en ductilidad y tenacidad debido a que su gran área de superficie de borde de grano restringe el movimiento de dislocación. Las excepciones son los materiales cerámicos que pueden volverse dúctiles a escala nanométrica y formarse a temperaturas más bajas.

2.3 Nanopartícula (NP)

Una nanopartícula se define como un sólido cuya agrupación de átomos se encuentra dentro de un rango de 1 a 100 nm. Sus propiedades dependen directamente de su tamaño y del tipo de material bajo estudio. Las partículas metálicas ultrafinas han recibido mucha atención debido a sus propiedades inusuales que difieren del metal en masa. Las propiedades químicas y físicas de

estas nanopartículas dependen de su tamaño, de su estructura, forma y distribución de tamaño. Por lo tanto, el control de estos factores es crucial y, a menudo, se logra variando los métodos de síntesis, los agentes reductores y los estabilizadores [15]. Ese control preciso permite los cambios físicos y químicos deseados en las nanopartículas.

En general, las nanopartículas metálicas se pueden preparar de dos maneras diferentes, es decir, métodos físicos y químicos [15]. Los métodos físicos incluyen la ablación por láser [16], la evaporación / condensación [17] y la radiación UV [15]. Aunque éstos métodos pueden producir partículas de tamaños nanométricos, su principal ventaja es el bajo rendimiento, a diferencia de los métodos químicos, que tienen un alto rendimiento, además de que algunos métodos físicos son extremadamente caros.

Informes sobre métodos químicos se pueden encontrar abundantemente en la literatura. En los últimos años, se han informado muchos métodos, incluidos el método del poliol [18] y el método líquido-líquido [19], la síntesis crioquímica [20], reducción electroquímica [21], Sonoroquímico [22], térmico [23], fotoquímico[24]. Técnicas de reducción, líquidos iónicos [25]y reducción química [26].

De los enfoques descritos anteriormente, el principal método químico es la reducción de iones metálicos en solución (método de reducción química). La reducción química es el método más común debido a su conveniencia y equipo simple, las nanopartículas pueden producirse a bajo costo y con alto rendimiento, se tiene un control sobre el crecimiento de las nanopartículas metálicas para obtener nanopartículas de tamaño pequeño con una forma esférica y una distribución estrecha en el diámetro [27]. Esta técnica también permite la variación en la concentración molar del reactante, dispersante y velocidad de alimentación del reactivo para producir nanopartículas con tamaños, formas y distribución de tamaños de partículas controlados. Para la fabricación de nanopartículas, un tamaño pequeño no es el único requisito. Para cualquier aplicación práctica, las condiciones de procesamiento deben controlarse de tal manera que las nanopartículas resultantes tengan las siguientes características: (i) tamaño idéntico de todas las partículas (también llamadas monotonas o con distribución de tamaño uniforme), (ii) forma o morfología idénticas , (iii) la composición química idéntica y la estructura cristalina que se desean entre partículas diferentes y dentro de partículas individuales, como la composición del núcleo y la superficie, deben ser iguales, y (iv) dispersas o monodispersadas individualmente, es

decir, sin aglomeración. Si se produce una aglomeración, las nanopartículas deberían ser fácilmente redispersables.

Las nanopartículas incluyen partículas de un solo cristal, policristalinas y amorfas con todas las morfologías posibles, como esferas, cubos y plaquetas. Si las nanopartículas son cristalinas individuales, a menudo se las denomina nanocristales. Cuando la dimensión característica de las nanopartículas es suficientemente pequeña y se observan efectos cuánticos, los puntos cuánticos son el término común utilizado para describir tales nanopartículas.

Para la fabricación de nanopartículas, un tamaño pequeño no es el único requisito. Para cualquier aplicación práctica, las condiciones de procesamiento deben controlarse de tal manera que las nanopartículas resultantes tengan las siguientes características: (i) tamaño idéntico de todas las partículas (también llamadas monosizadas o con distribución de tamaño uniforme), (ii) forma o morfología idénticas, (iii) la composición química idéntica y la estructura cristalina que se desean entre partículas diferentes y dentro de partículas individuales, como la composición del núcleo y la superficie, deben ser iguales, y (iv) dispersas o monodispersadas individualmente, es decir, sin aglomeración. Si se produce una aglomeración, las nanopartículas deberían ser fácilmente redispersables [28].

Las nanopartículas pueden ser de un solo cristal, policristalinas y amorfas con todas las morfologías posibles, como esferas, cubos y plaquetas. En general, la dimensión característica de las partículas no es mayor que varios cientos de nanómetros. Si las nanopartículas son cristalinas individuales, a menudo se las denomina nanocristales. Cuando la dimensión característica de las nanopartículas es suficientemente pequeña y se observan efectos cuánticos, los puntos cuánticos son el término común utilizado para describir tales nanopartículas[28]. El proceso de síntesis en solución emplea los siguientes tres componentes principales: (1) precursores metálicos, (2) agentes reductores y (3) agentes estabilizadores. La formación de soluciones coloidales a partir de la reducción de sales implica las etapas de nucleación y crecimiento. También se revela que el tamaño y la forma de los NP sintetizados dependen en gran medida de esos factores.

La nucleación inicial y el crecimiento posterior de los núcleos iniciales también se pueden controlar ajustando los parámetros de reacción, como la temperatura, el pH, los precursores, los agentes de reducción y los agentes estabilizantes [29-31].

La selección de un agente reductor apropiado también es un factor crucial, ya que el tamaño, la forma y la distribución del tamaño de las partículas dependen en gran medida de la naturaleza del agente reductor. La introducción de un agente reductor provoca la reducción del precursor metálico. La reducción de las sales metálicas requiere el ajuste de la reactividad del agente reductor al potencial redox del metal.

Durante el proceso de síntesis, si la velocidad de reacción es demasiado rápida, se producirá una rápida formación de una gran cantidad de núcleos metálicos y las partículas serán demasiado pequeñas. Por otro lado, la aglomeración de partículas tendrá lugar si la velocidad de reacción es demasiado lenta. Además, la elección del surfactante es crítica, ya que determina la estabilidad, solubilidad, reactividad, dispersabilidad e incluso el tamaño y la forma de las nanopartículas durante la síntesis [32, 33].

2.3.1 Mecanismo de formación de las nanopartículas

De acuerdo a la teoría clásica de la nucleación, el proceso puede ser descrito a través de la energía libre de Gibbs. El exceso de energía libre (ΔG_r), contiene dos términos compitiendo, es decir, los cambios en la energía superficial y la energía libre del nuevo volumen formado, alcanzando el máximo cuando los grupos crecen hasta un tamaño crítico. El exceso de energía puede ser descrito por las ecuaciones siguientes:

$$\Delta G_r = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \frac{RT \ln S}{V_m} \quad (2.1)$$

Donde: r es el radio de las agrupaciones, γ la energía libre superficial por unidad de área, R la constante de los gases ideales, ΔG_v el cambio de energía libre entre los átomos de soluto en la solución y el volumen del cristal, T la temperatura de reacción, V_m el volumen molar del cristal, y S la relación entre las concentraciones de soluto en las condiciones de sobresaturación y de equilibrio, a esta última también se le conoce como la relación de sobresaturación.

Con base en las ecuaciones de Boltzmann y la ecuación 2.1, el número de grupos (N_r) en función del radio r se puede escribir como:

$$N_r = N_0 \times e^{\left(\frac{-\Delta G_r}{RT}\right)} \quad (2.2)$$

Donde: N_0 es el número total de átomos libres de soluto por unidad de volumen. Cuando el soluto está por debajo de la saturación, es decir, $S \leq 1$, la ΔG_r sigue siendo positiva y aumenta con el crecimiento de las agrupaciones. La nucleación no es favorecida en estos sistemas.

Sólo cuando el soluto está sobresaturado, es decir, $S > 1$, la ΔG_r disminuye con el aumento del radio de las agrupaciones, y los grupos se estabilizan con el crecimiento. La relación entre ΔG_r o N_r y r , bajo la condición de saturación se ilustra en la figura 2.6b. Como se muestra en figura 2.6a existe un exceso crítico de energía libre, ΔG^* , asociado con el radio crítico, r^* de las agrupaciones. Cuando el radio es menor que el valor crítico, el sistema reduce su energía libre mediante la disolución de los grupos, y al mismo tiempo se forman nuevos debido a las colisiones espontáneas.

Las expresiones de radio crítico r^* y la energía libre máxima de exceso ΔG^* se puede escribir de la siguiente forma [34].

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} = -\frac{2\gamma V_m}{RT \ln S} \quad (2.3)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3(RT \ln S)^2} \quad (2.4)$$

La formación de núcleos estables es más probable cuando el radio crítico o el exceso de energía libre máximo es menor, lo cual implica que los grupos tienen la necesidad de incorporar solo algunos átomos o superar una barrera de energía pequeña para lograr su estabilidad. Si un sistema de reacción tiene valores grandes de radio crítico o energías libres de exceso máximas los núcleos estables no se forman. Sin embargo, cuando pequeños nanocristales están presentes en el sistema, se puede liberar parte de la energía en la superficie a través de la interacción con otras especies. Esta interacción cambia la nucleación y el crecimiento posterior de las agrupaciones.

En esencia, el radio crítico, el exceso de energía libre de Gibbs, el número de núcleos, y la velocidad de formación de una segunda especie en las partículas existentes puede ser descrito con las siguientes ecuaciones [34]

$$r_{\text{Hetero}}^* = -\frac{2\gamma V_m}{RT \ln S} \quad (2.5)$$

$$\Delta G_{\text{Hetero}}^* = \frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3(RT \ln S)^2} \cdot S(\theta) \quad (2.6)$$

Donde $S(\theta)$, es un valor numérico menor que la unidad, es un factor de forma que describe la relación geométrica entre los sitios de nucleación heterogénea por unidad de volumen. La energía libre de exceso global (ΔG_r) en función del tamaño de la agrupación (r) para la nucleación homogénea y heterogénea puede ser representado esquemáticamente en la figura 2.6c. La barrera de energía crítica es, generalmente, menor para la nucleación heterogénea que para la homogénea por un factor de $S(\theta)$, mientras que ellas deberán tener radios similares de núcleo crítico.

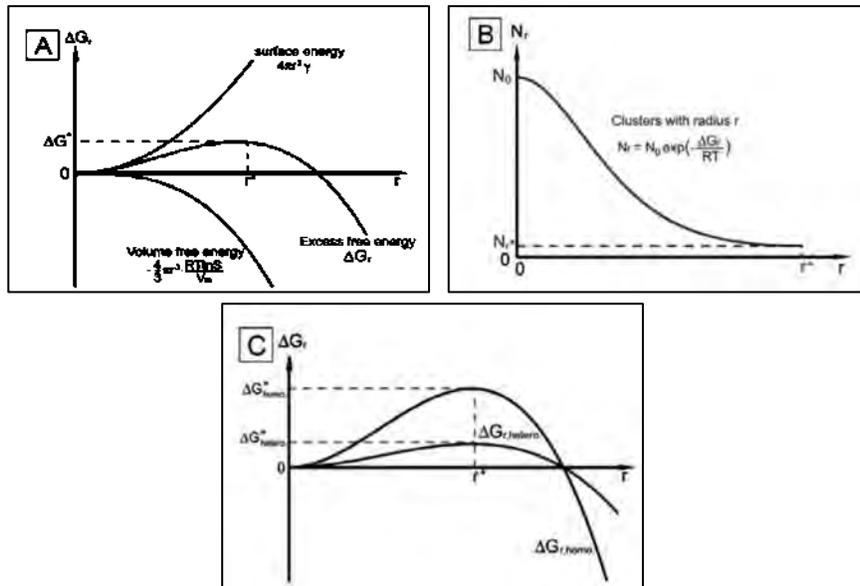


Figura 2.6 Ilustraciones de; a) la energía libre de exceso global general, b) el número promedio de grupos, y c) la energía libre de exceso global específica para la nucleación heterogénea y homogénea, en función del tamaño de la agrupación respectivamente [34].

2.3.2 Nucleación y crecimiento

De acuerdo con el modelo de La Mer, la formación de las partículas coloidales procede a partir de una solución sobresaturada homogénea (nucleación) seguida por la adición molecular de las partículas (difusión y crecimiento) [35].

La barrera de energía para la nucleación sólo puede ser superada en soluciones sobresaturadas, donde la probabilidad de choques moleculares sea suficiente para que la secuencia paso a paso de adición molecular sea alta.

La figura 2.7 Muestra un diagrama de La Mer para la formación de partículas coloidales monodispersas por nucleación homogénea y crecimiento. Este se describe a través de tres etapas.

Etapa I. Prenucleación: la concentración del metal (soluta) en la solución aumenta y llega a la concentración de saturación, lo que corresponde a la solubilidad de equilibrio del soluto en el disolvente.

Etapa II. La nucleación no tiene lugar hasta que la concentración del metal alcanza un valor crítico de sobresaturación por encima del equilibrio o solubilidad límite. Este valor crítico representa la energía de activación para generar la nucleación espontánea.

Etapa III. Después de la nucleación inicial, la concentración de solutos desciende por debajo del nivel crítico de sobresaturación y se detiene la nucleación. Al mismo tiempo, procede el crecimiento de las partículas hasta que la concentración del metal es de nuevo igual al equilibrio en el límite de solubilidad. Por lo tanto, la nucleación y el crecimiento se encuentran separados para la producción de partículas coloidales de tamaños uniformes.

El modelo de La Mer para la separación de la nucleación y crecimiento ha sido ampliamente aplicado en diversas síntesis de partículas monodispersas en soluciones homogéneas.

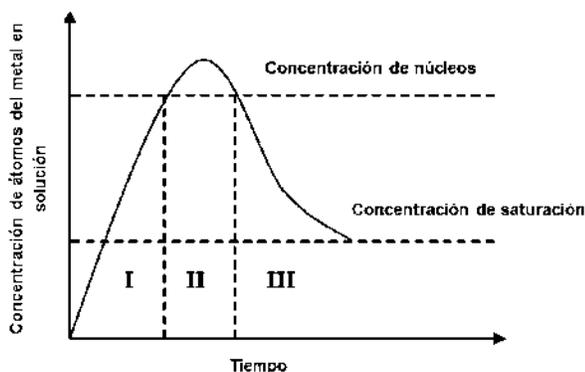


Figura 2.7 Modelo de “La Mer” para la formación de sistemas monodispersos por el control de la nucleación homogénea y crecimiento: I. Periodo de prenucleación, II. Etapa de nucleación; III. Etapa de crecimiento.

2.3.3 Control del proceso de crecimiento

El proceso de crecimiento es importante en la síntesis de nanopartículas monodispersas, ya que la distribución del tamaño y tamaño final de las partículas se ve influenciado por este. Las nanopartículas, en general, crecen por adición molecular a través de la adición gradual de las entidades monoméricas del soluto o por el proceso de crecimiento secundario, en donde la aglomeración de las partículas primarias se produce y forman partículas grandes secundarias [36]. La velocidad de un proceso térmicamente activado se describe mediante la ecuación de velocidad de reacción de Arrhenius (ecuación 2.7) por lo que la velocidad de nucleación, J , se puede expresar como:

$$J = A \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) = A \exp\left\{-f \frac{16\pi\Omega^2\gamma_i^3}{3(kT)^3[\ln(1+\sigma)]^2}\right\}, 0 < f \leq 1 \quad (2.7)$$

Donde A es el factor pre-exponencial, Ω es el volumen molecular, γ_i es la energía libre interfacial entre los núcleos sólidos y la fase líquida, y σ es la sobresaturación relativa. La variable, f , es un parámetro que describe la influencia de los cuerpos extraños en la barrera de energía de nucleación. Para una nucleación homogénea f es igual a 1. Puesto que f no puede ser mayor que 1, la nucleación heterogénea siempre es cinéticamente más favorable que la nucleación homogénea.

Además, para un sistema determinado de síntesis, donde la temperatura, T , y la energía interfacial, γ_i , entre los dos materiales están fijas, se puede derivar que la nucleación heterogénea dominará en sobresaturaciones bajas, mientras que la nucleación homogénea se prefiere a sobresaturaciones altas [37]. En otras palabras, la nucleación homogénea genuina puede ser considerada como un límite superior a la nucleación heterogénea, ya que requiere un alto grado de sobresaturación, lo que no puede ser alcanzado fácilmente en condiciones de reacciones estándar [38].

2.4 Métodos de síntesis de Cu_2O

2.4.1 Métodos físicos “Métodos de arriba hacia abajo”

Las estrategias de arriba hacia abajo para fabricar materiales de tamaño nanométrico, consiste en extraer el material de un objeto a mayor escala, para crear nanoestructuras (por ejemplo, la litografía). La litografía se utiliza mucho en la industria de procesamiento de semiconductores para fabricar circuitos integrados y componentes electrónicos. Alternativamente, el material puede descomponerse en partículas más pequeñas, hasta un tamaño a nanoescala (molino de bolas de alta energía). Este proceso es ampliamente utilizado para fabricar nanomateriales en forma de polvos. Partículas de Cu han sido sintetizadas por este método [39].

2.4.2 Métodos químicos “Metodos de abajo hacia arriba”

Se basa en la manipulación de los átomos para obtener las estructuras deseadas (ver Figura 2.8). Dicha síntesis de abajo hacia arriba forma estructuras a partir de mecanismos de crecimiento del material, este enfoque es mucho más popular en la síntesis de nanopartículas. Existen diversos métodos que utilizan la aproximación de “abajo hacia arriba” para la síntesis de nanopartículas, los más empleados son aquellos que utilizan procedimientos químicos. Por lo general, inician con la reducción de los iones metálicos para formar núcleos, seguido por la agregación controlada de átomos. El método químico es el más conveniente para la obtención de nanopartículas uniformes y pequeñas.

2.4.2.1 Reducción química

La reducción química es un método de “abajo hacia arriba” comúnmente utilizado en la síntesis de nanoestructuras, debido a que el proceso es simple y no requiere de equipo sofisticado ni de

material costoso, una de sus ventajas consiste en el control de tamaño y morfología. El proceso se efectúa mediante reacciones de óxido-reducción (reacción química en donde se transfieren electrones entre dos especies) utilizando un precursor del material de estudio, un agente reductor y un surfactante.

2.4.2.1.1 Agente reductor

Un agente reductor fuerte promueve una velocidad de reacción rápida debido a su poder reductor lo que favorece la formación de nanopartículas pequeñas. Un agente reductor débil induce una reacción lenta y favorece la formación de partículas grandes. Existe una gran variedad de agentes reductores que pueden ser usados, entre ellos se encuentran los alcoholes y borohidruros.

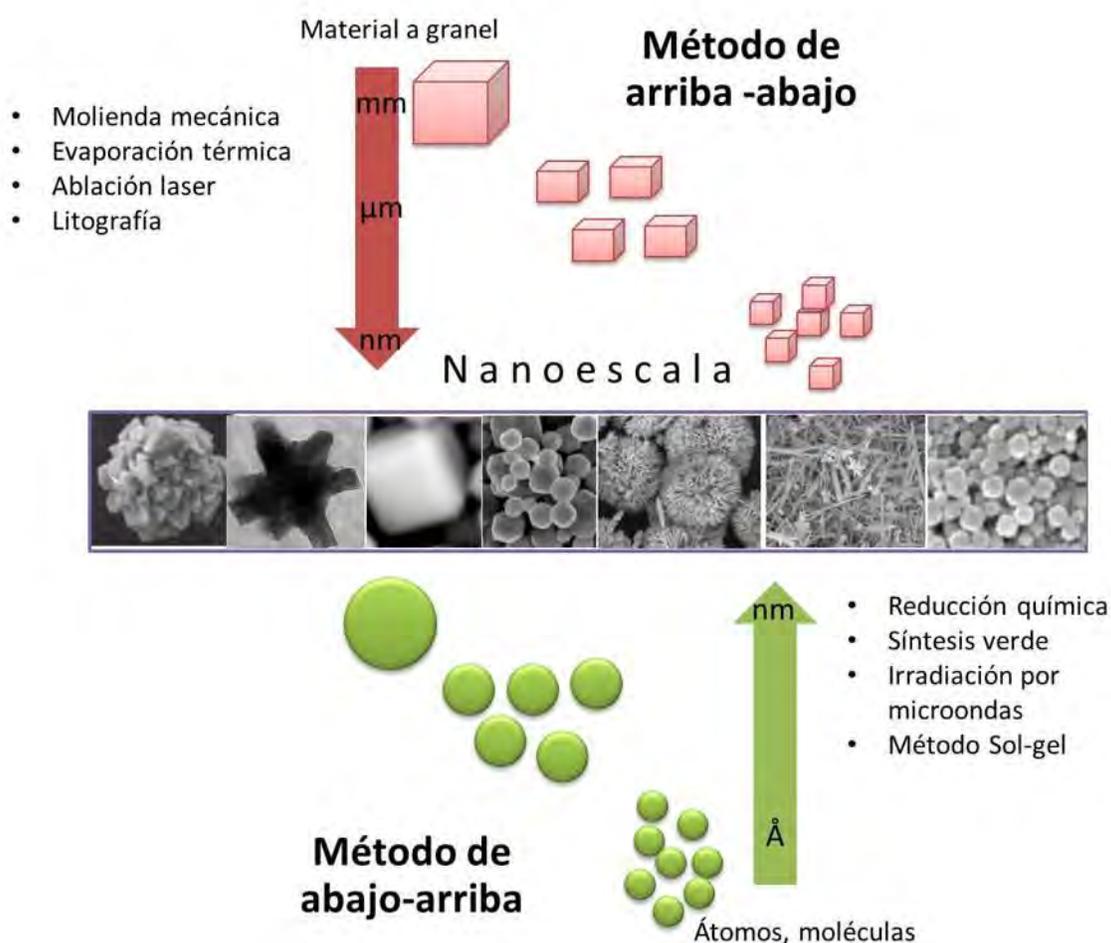


Figura 2.8 Métodos de síntesis de nanoestructuras de arriba hacia abajo y de abajo hacia arriba.

Por ejemplo, el borohidruro de sodio (NaBH_4), es un agente reductor inorgánico muy comúnmente utilizado, es fuertemente soluble en agua; dona electrones de forma fácil debido a que sus enlaces moleculares son débiles (Figura 2.9). Otros agentes reductores utilizados para la preparación de nanopartículas de diversas composiciones empleando la reducción química de las sales metálicas correspondientes, ya sea en agua o disolvente orgánico, son el ácido ascórbico, el citrato de sodio, la hidracina, polialcoholes, azúcares, extractos de plantas, etc [40].

2.4.2.1.2 Agentes surfactantes

Los iones metálicos en solución se encuentran rodeados por moléculas de agua. Por ejemplo el cobre ($2+$) está hidratado con cuatro moléculas de agua. Otros metales pueden tener más o menos moléculas rodeándolos. Al remplazo de estas moléculas por alguna de un agente quelante forma una estructura compleja en forma de anillo, a esto se le llama quelatación. A la molécula que remplaza el agua se le llama “Ligando”. Se puede formar un anillo o se pueden formar varios anillos dependiendo del número de coordinación del metal.

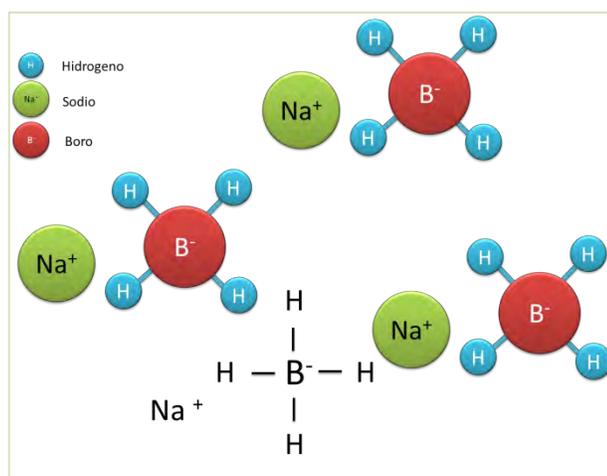


Figura 2.9 Estructura del borohidruro de sodio.

El número de coordinación corresponde al número de sitios del ligando que puede formar uniones de coordinación. Entre estos ligandos se cuenta con la Polivinilpirrolidona (PVP), cuya estructura se presenta en la figura 2.10. El PVP es un polímero orgánico polar (hidrófilo), no tóxico [41], con grupos funcionales $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{N}$ y CH_2 [42] que en condiciones secas es un polvo blanco que absorbe la humedad, . El PVP puede servir como estabilizador de superficie, modificador de crecimiento, dispersante de nanopartículas y agente reductor su papel depende de

las condiciones sintéticas. Esta dependencia surge de la naturaleza anfifílica de la PVP junto con el peso molecular del PVP seleccionada. Estas características pueden afectar el crecimiento y la morfología de las nanopartículas al proporcionar solubilidad en diversos solventes, estabilización selectiva de la superficie e incluso acceso a condiciones de crecimiento controladas cinéticamente [43]. En ausencia de un estabilizador, las partículas en dispersión no son lo suficientemente estables [44]. Es decir si la superficie de las nanopartículas no está protegida a través de la pasivación de la superficie, las interacciones entre las partículas se producirán fácilmente, generándose coalescencia entre las mismas, lo que causa que el tamaño de partícula crezca más allá del rango nanométrico.

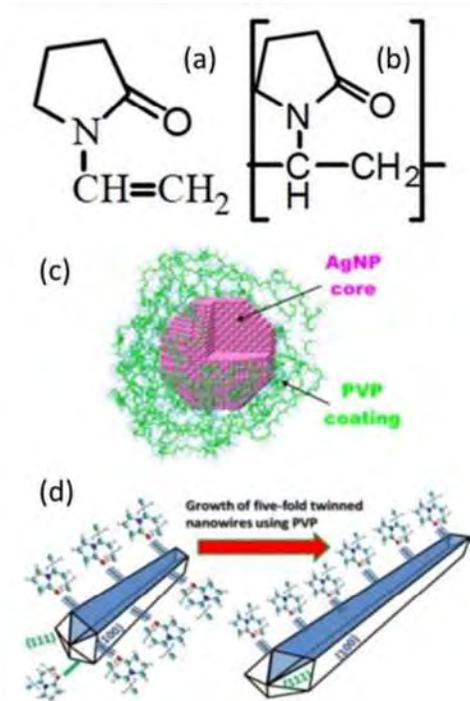


Figura 2.10 a) Estructura molecular del monómero Nvinilpirrolidona y b) la unidad repetitiva de PVP. c) simulaciones instantáneas MD de una AgNP que interactúan con oligómeros de PVP en el ambiente acuoso, [45] y d) un esquema del mecanismo de crecimiento dirigido por PVP para NWnAg (PVP se une fuertemente a las facetas [46] para facilitar el crecimiento en las direcciones [47] [48]).

De esta forma los surfactantes juegan un papel muy importante en la estabilización de las nanopartículas. Una molécula de surfactante tiene una cabeza hidrófila (amante del agua) y una larga cola hidrofóbica (que odia el agua o adora el aceite), como es el caso de la molécula de PVP contiene un fuerte componente hidrófilo (el resto pirrolidona) y un grupo hidrofóbico considerable (el grupo alquilo, Figura 2.10a-b). En la Figura 2.10c-d se puede apreciar un mecanismo de la interacción entre el PVP y nanoalambres de plata reportado por Saidi y col. que hace referencia al PVP como un modificador de forma.

Los carbohidratos, polímeros, copolímeros y surfactantes, son las moléculas estabilizadoras comúnmente usadas en el control de la pasivación de la superficie y en el control de la morfología de las nanopartículas de metales nobles y óxidos metálicos [49]. Un ejemplo específico lo constituye el bromuro de cetiltrimetilamonio, el cual es un surfactante catiónico muy común y bien establecido como un actor dirigente de la forma, así como también responsable del crecimiento anisotrópico de las nanopartículas en solución acuosa [50, 51].

2.4.3 Métodos Biológicos

2.4.3.1 Síntesis verde

Actualmente un método novedoso que emplea, como agente reductor y surfactante el uso de extractos de plantas, hongos y bacterias para sintetizar nanoestructuras metálicas es la síntesis verde. La bio-reducción de nanopartículas metálicas por combinaciones de bio-moléculas encontradas en extractos de plantas (por ejemplo, enzimas, proteínas, aminoácidos, vitaminas, polisacáridos y ácidos orgánicos tales como citratos) es ambientalmente benigna, pero químicamente compleja [52]. En los últimos años, se han llevado a cabo múltiples investigaciones que utilizan extractos de plantas para la síntesis, principalmente, de metales de transición y el número de trabajos en este campo se incrementa debido a su fácil disponibilidad, respecto al medio ambiente y rentabilidad. Muchos factores afectan la distribución de tamaño y forma de las nanopartículas obtenidas por este método, incluida la naturaleza del extracto de la planta, el pH de la solución y la temperatura de la reacción. Sin embargo, obtener una distribución uniforme del tamaño y la forma de los NP de Ag sigue siendo un tema de investigación [53].

2.4.3.2 Principales factores que influyen en la síntesis verde de NPs

Es bien sabido que varias condiciones de reacción tienen un mayor efecto sobre el tamaño y la morfología de las NP, así como sobre sus propiedades físicas y químicas, se describen a continuación los principales factores que afectan la naturaleza de las NP producidas en los sistemas biológicos.

2.4.3.2.1 Efecto de la temperatura

La temperatura es uno de los factores más importantes que afectan la formación y la estructura cristalina de los NP utilizando extractos de plantas. En un amplio rango, a medida que aumenta la temperatura, la velocidad de reacción y el valor de producción de NP aumentan [54].

2.4.3.2.2 pH del medio de reacción

El pH es otro factor importante que afecta la resistencia del medio de reacción e influyó fuertemente en la formación de NP, lo que afecta el tamaño y la morfología de los NP. En realidad, el pH tiene un gran impacto y efecto en la naturaleza del extracto fotoquímico, ya que el cambio en el pH finalmente cambió la naturaleza de las biomoléculas fotoquímicas, lo que afecta aún más su capacidad para unirse y reducir los iones positivos y negativos de los metales. Se ha informado que el cambio en el pH del medio de reacción da como resultado la formación de NP que tienen un tamaño y una forma variables. En particular, un pH más bajo contribuyó a producir las partículas grandes, mientras que un ligero aumento en el pH redujo significativamente el tamaño de las partículas finales.

2.4.3.2.3 Efecto de la concentración del reductor y la naturaleza del solvente

La concentración de los agentes bio-reductores es uno de los factores más importantes que influye directamente en las propiedades de los NP al controlar el tamaño, la forma y otras propiedades de los NP metálicas. Huang et al. han informado de que la variación en la concentración Cinnamomum camphora (alcanfor) secado al sol podría afectar considerablemente la forma y el tamaño de las nanopartículas de oro [55]. Del mismo modo, Maheshkumar et al. observó el efecto de la concentración de los extractos y solventes de sasa boreal en el tamaño y la forma de los NP metálicos. De este modo, se confirma que la forma, el tamaño y la morfología de las NP se han regulado y controlado por la naturaleza del solvente. Además, también se encontró que la concentración y la temperatura del extracto también mejoraron la capacidad reductora del etanol en comparación con las moléculas de agua [56].

El tiempo de reacción también afecta las propiedades finales de las NPs sintetizadas. Nanopartículas de Ag de forma redonda se sintetizaron en 2 min mezclando extracto de Ananas comosus con la sal precursora [57]. Además, se observó que no hay más cambios en el color durante un tiempo prolongado, lo que indica la finalización de la reacción; sin embargo, se observó una agregación de NP que cambia la química de la superficie.

En un informe similar, se utilizó la hoja del álbum de Chenopodium para formar NP de Ag y Au, se produjeron NP de mejor calidad en 15 minutos de reacción, mientras que a un tiempo prolongado de 2 h de reacción no produce mayor rendimiento y causa una distribución deficiente de NP y un tamaño mayor [57, 58]. Un estudio adicional paso a paso reveló que el tamaño de las partículas aumenta con el tiempo a medida que aumenta el tiempo de reacción de 30 minutos a 4 horas y aumenta el tamaño de las partículas de 10 a 35 nm. Por lo tanto, el tiempo de reacción afecta en gran medida el tamaño y la distribución de los NP resultantes, así como su forma.

Lin et al. estudió sistemáticamente el efecto del tiempo de reacción en la producción de nanomateriales, así como su forma / tamaño utilizando Ag como ejemplo, como se muestra en la Figura 2.11a-f [58].

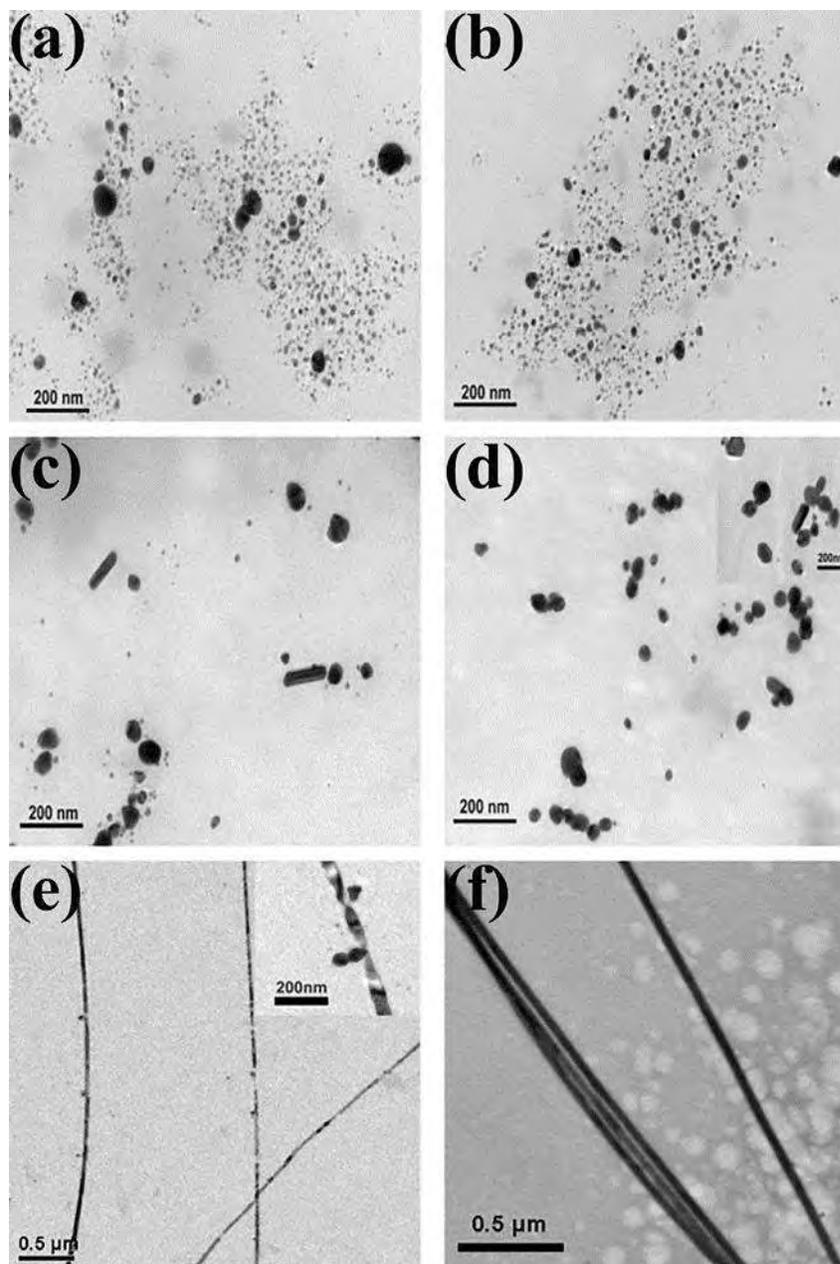


Figura 2.11 Imágenes MET de la muestra tomadas en diferentes etapas: a) 0.5 h; b) 4 h; c) 8 h; d) 12 h; e) 24 h; y f) 48 h. La barra de escala de a)-d) es 200 nm; La barra de escala de e)-f) es de 500 nm. El recuadro de d) y e) es la parte del producto sintetizado [58].

Encontraron que en una etapa más temprana de la reacción, la nucleación comienza por la reducción de iones metálicos individuales que comienzan a formar los pequeños agregados que se combinan a través de la maduración de Ostwald para formar partículas más grandes. El tiempo de reacción prolongado resulta en la formación de varillas y alambres que usan partículas crecidas

como bloques de construcción. Por lo tanto, el tiempo de reacción afecta fuertemente el tamaño y la forma de los nanomateriales resultantes mientras se mantienen constantes todos los demás parámetros.

2.5 Propiedades de micro y nano partículas de Cu, Cu₂O y CuO

Las NPs_{Cu} han mostrado su capacidad antibacterial contra diversas bacterias y hongos, por ejemplo Jeyaraman Ramyadevi y et al. reportaron la actividad antimicrobiana contra cinco cepas bacterianas y tres cepas fúngicas utilizando NPs_{Cu}, esto se puede corroborar con los resultados reportados en la Figura 2.12, donde se muestra la presencia del efecto antimicrobiano en los organismos correspondientes. Las nanopartículas de cobre mostraron actividad antibacteriana hacia las cepas patógenas probadas de *M. luteus* (16 ± 0.781), *S. aureus* (21 ± 1.612), *E. coli* (26 ± 0.985), *K. pneumoniae* (15 ± 0.689), *P. aeruginosa* (5 ± 1.136), de manera similar, se observó actividad antifúngica hacia *A. flavus* (13 ± 0.577), *A. niger* (16 ± 0.354), *C. albicans* (23 ± 1.258), respectivamente [59].

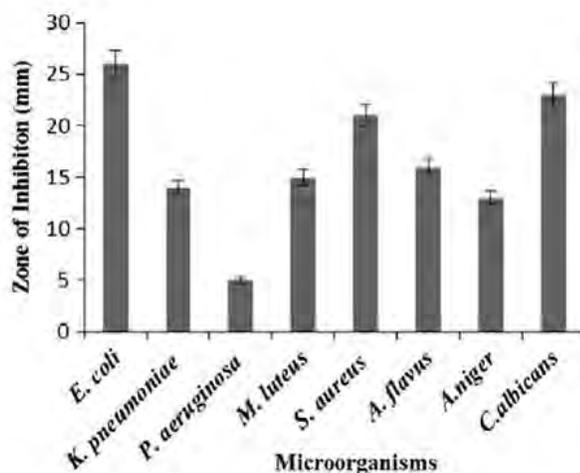


Figura 2.12 Ensayo de difusión de disco para nanopartículas de cobre contra cepas microbianas [59].

El CuO con morfología tipo flor tiene propiedades ideales de capacitancia lo que sugiere su aplicación como materiales de electrodo para condensadores [60].

2.5.1 Propiedades Catalíticas

Los colorantes orgánicos han sido sintetizados por el hombre, no se encuentra en forma natural en la biosfera. Debido a la complejidad estructural que presentan, las plantas de tratamiento convencionales tienen bajo porcentaje de remoción de estos, razón por la cual son vertidos a ríos u otro cuerpo receptor sin ser tratados [61]. Dichos efluentes son de alto impacto sobre el medio ambiente, encontrando así variaciones en las aguas respecto a sólidos suspendidos, carga iónica, toxicidad, concentración de oxígeno disuelto y color.

2.5.1.1 Azul de metileno

La capacidad de las nanopartículas de óxido de cobre se perfila alta en la degradación del azul de metileno ver figura 2.13. Los soles estables de las nanopartículas de Cu_2O y CuO podrían degradar los tintes industriales eficientemente. La eficiencia de degradación suele ser mayor al 50 %, lo cual se puede mejorar al incrementar la concentración de nanopartículas ya que se podría incrementar la velocidad de degradación [62].

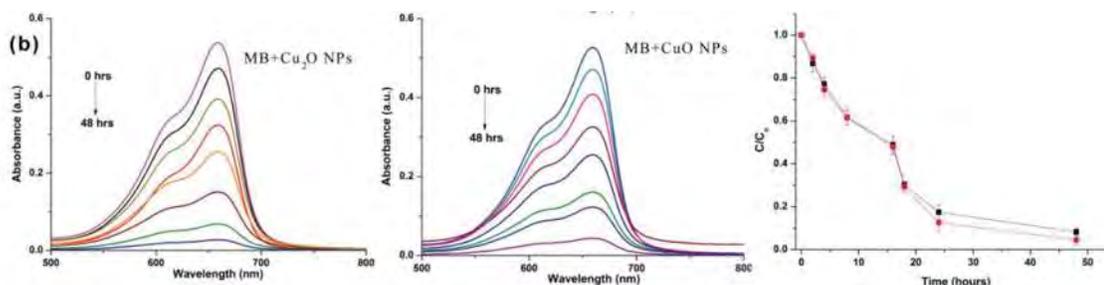


Figura 2.13 Espectro de absorción UV-vis de la disminución de la intensidad en función del tiempo del colorante MB [62].

2.5.1.2 Rodamina B

La actividad catalítica de nanoestructuras de CuO y Cu_2O en la degradación del colorante rodamina B ha sido poco estudiada [63], por ejemplo Xing Wang y Col. evaluaron la degradación de RhB utilizando partículas de CuO con forma similar a una flor [36]. Es bien sabido que el área superficial del catalizador promueve la reacción de reducción de óxido a través de sitios activos por lo que las partículas tipo flor han sido reportadas como catalizadores

eficientes. La figura 2.14a-f muestra nanoestructuras de CuO con diferentes morfologías utilizadas en la degradación de RhB. La figura 2.15a-h muestra espectros de la degradación de RhB a los 100 minutos en presencia de las seis muestras con diferente morfología de CuO (ver figura 2.14): nanohoja CuO (93.4%)> nano leave CuO (91.7%)> CuO similar a un eje (86.9%)> CuO similar a la flor (86%) > Diente de león (75%)> Rugby (51.1%) [64].

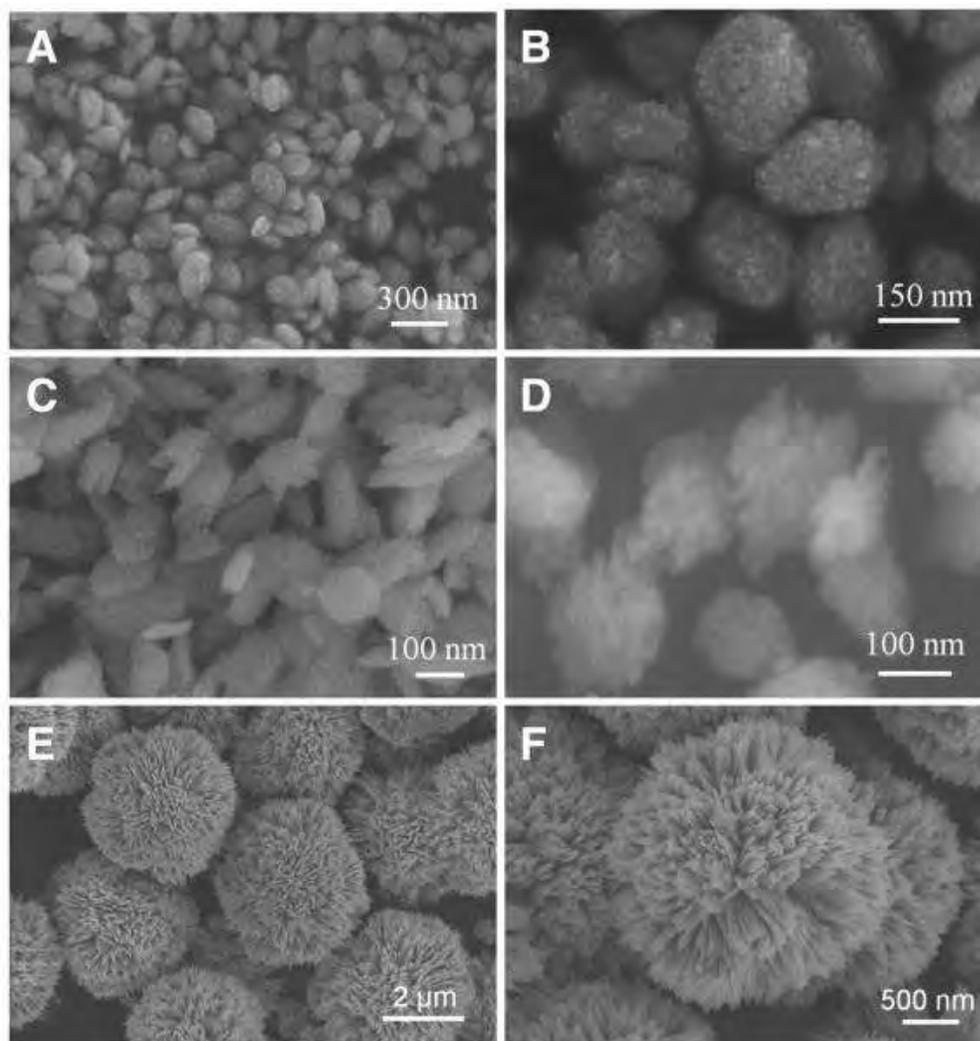


Figura 2.14 Imágenes MEB de CuO obtenidas por diferentes volúmenes de amoníaco: a), b) tipo Rugby; c), d) tipo hoja; e), f) tipo flor [64].

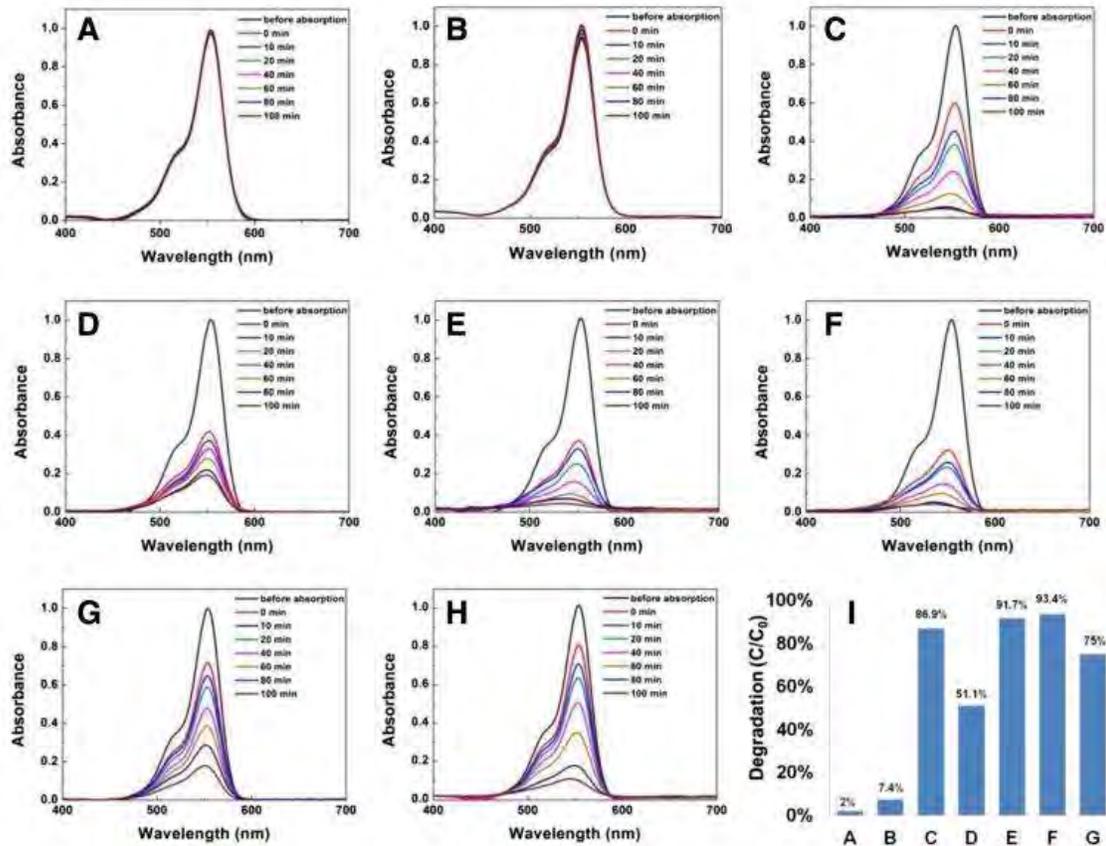


Figura 2.15 Espectros de absorción de RhB bajo irradiación de luz visible con diferentes nanoestructuras de CuO. a) Sin ningún catalizador y H₂O₂, b) solo con H₂O₂, c) tipo spindle, d) tipo Rugby, e) con la nanoleave, f) nanohojas, g) diente de león, h) tipo flor y una gráfica del alcance de la fotodegradación de RhB [64].

2.5.1.3 Índigo carmín (IC)

El índigo carmín, es comúnmente utilizado como agente colorante, aditivo en la industria textil, alimentos y en el área médica. Los efectos nocivos del colorante, se han reportado principalmente en el área de la salud [65, 66]. Esto implica un serio problema en la sociedad, que aumentó la importancia del estudio en el tratamiento del colorante en solución acuosa.

2.5.1.4 Naranja de metilo

En pocas investigaciones, ha sido evaluado el efecto de la morfología de las partículas de Cu₂O en relación a la capacidad de adsorción y la actividad fotocatalítica. Haolan Xu y col. reportaron la actividad catalítica del colorante orgánico naranja de metilo utilizando nanoestructuras de

Cu₂O con morfología octaédrica. Los octaedros poseen en las superficies del cristal las caras [67] expuestas a lo cual se le atribuye una actividad mucho mayor que las nanoestructuras Cu₂O con morfología cúbica [67]. Esto puede ser corroborado con los espectros de UV-vis de la degradación del colorante en función del tiempo Figura 2.16a-b [68]. Por otro lado, Hui Shi y col. evaluaron la actividad catalítica de nanoestructuras cubo-octaédricas y dendritas de Cu₂O en naranja de metilo, como resultado obtuvieron que las estructuras de Cu₂O con morfología cubo-octaédrica presentan mayor eficiencia de degradación Figura 2.17 [69]. De acuerdo a los estudios de evaluación de la actividad catalítica y fotocatalítica realizados en diferentes colorantes orgánicos utilizando micro y nano estructuras de Cu₂O se puede deducir que las nanoestructuras de Cu₂O tienen capacidad catalítica para ser utilizadas en el área de catálisis.

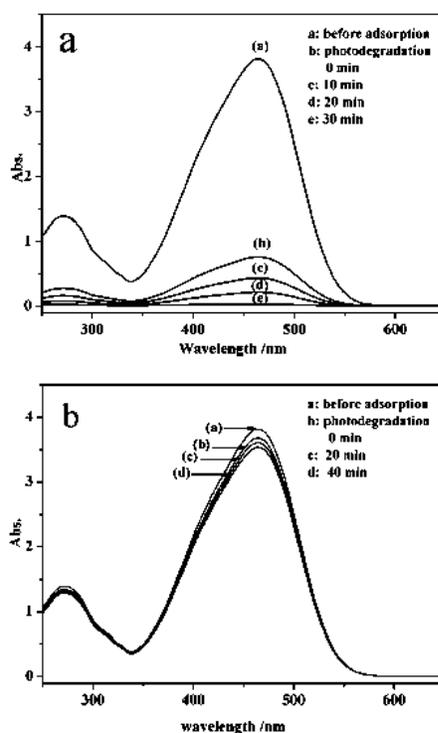


Figura 2.16 a) Espectro de absorción de una solución de naranja de metilo en presencia de octaedros de Cu₂O. b) Espectro de absorción de una solución de naranja de metilo en presencia de partículas cúbicas de Cu₂O [68].

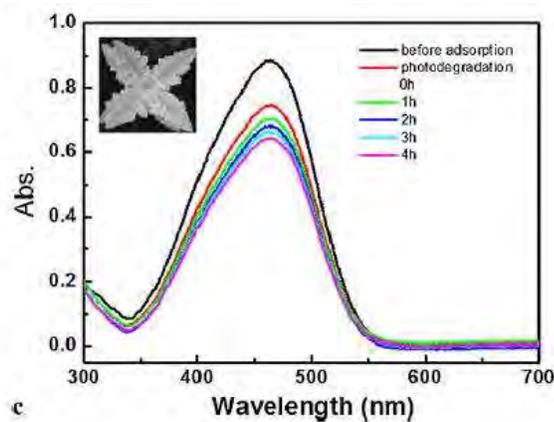
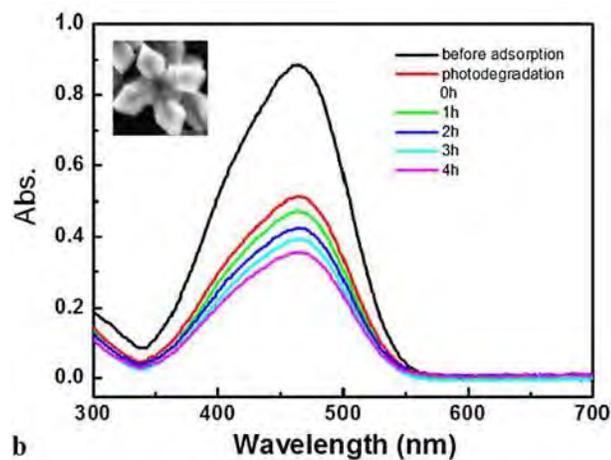


Figura 2.17 Espectros de absorción de la solución de MO en presencia de dendritas de Cu₂O [69].

2.6 Aplicaciones de nanoestructuras de Cu, Cu₂O y CuO

El Cu₂O es un material prometedor para aplicaciones en campos como catálisis [70, 71], fotocatalisis [72, 73], energía solar [74], biosensores [75], medicina [76], división de agua [77], y contaminantes ambientales [78]. Algunas nanoestructuras de Cu₂O han abordado aplicaciones

específicas, entre ellas, baterías de iones de litio [79], sensores [80], impresión electrónica [81] y agentes antimicrobianos [82] .

Por otra parte el CuO se ha utilizado en diferentes áreas como materiales antibacterianos [83], electrodos y materiales de ánodo para baterías de iones de litio [84, 85].

Jiatao Zhang y col. Sintetizaron nanoesferas de Cu_2O y CuO monodispersas y diseñaron un sensor de gas basado en nanoesferas de Cu_2O ver figura 2.18a-b. Los sensores de gas basados en nanoesferas Cu_2O tienen una alta sensibilidad y una buena selectividad a algunos gases inflamables. La modificación de la superficie con metales nobles u óxidos metálicos de tipo n basados en las nanoesferas obtenidas será más útil para enriquecer sus aplicaciones de sensores [80].

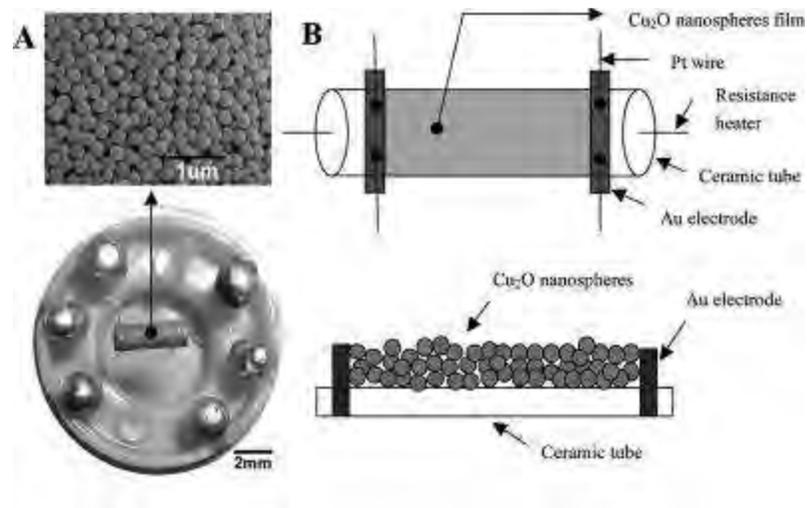


Figura 2.18 a) Fotografía del sensor de gas y la imagen MEB de películas delgadas recubiertas.
b) Diagrama esquemático que muestra la estructura de un sensor de gas de nanoesfera Cu_2O típico por vista superior y vista en sección [80].

2.7 Estado del arte

2.7.1 Estado actual de las NPsCu

En los últimos años, el interés en la síntesis controlada de nuevos nanomateriales ha aumentado dramáticamente debido a su amplia gama de aplicaciones en diversas áreas de la tecnología. Sin embargo, el desarrollo de las partículas metálicas para dispositivos nanoelectrónicos se ve afectado por su inestabilidad y reactividad [86]. Por ejemplo, la síntesis NPsCu puro es rara a menos que todo el procedimiento se lleve a cabo en una atmósfera inerte [87, 88]. Aunque muchos procesos de síntesis de NPsCu informan el uso de una atmósfera controlada, aun así obtienen una mezcla de Cu y Cu₂O [89]. Por lo tanto, la síntesis de nanopartículas de Cu estable sigue siendo un desafío.

Se han utilizado varios métodos para sintetizar nanopartículas de Cu, como la reducción química [90], el proceso de electroreducción [91], el método del poliol [92], la ablación con láser [93] y la irradiación con microondas [94]. La reducción química es uno de los métodos más factibles para la síntesis de nanopartículas, ofrece ventajas potenciales, como un procesamiento rápido y de bajo costo, además se puede tener mayor control en el tamaño homogéneo de las partículas.

Por ejemplo, se han reportado NPsCu utilizando ácido L-ascórbico como agente reductor y recubrimiento en medio acuoso [95]. Regularmente, se usan surfactantes como: polivinilpirrolidona (PVP) [96, 97] bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) [98] y dodecilsulfato de sodio (SDS) [96] para prevenir el crecimiento y controlar la oxidación. Las nanopartículas de cobre tienen aplicaciones en catálisis [99], [95], agentes antibacterianos [100], células solares [101], nanodispositivos, nanoelectrónica y nanosensores. El cobre es un material importante porque tiene altas propiedades eléctricas, ópticas y térmicas. En la tabla 2.1 se muestran algunas condiciones de síntesis que se han usado en la preparación de NPsCu.

Las NPsCu presentan un pico de plasmon superficial característico en el rango de 500 a 600 nm, en la Figura 2.19a-d se muestran espectros obtenidos de NPsCu a diferente concentración de iones de cobre, donde se puede observar que a medida que la concentración incrementa el plasmon se nota más pronunciado y estrecho lo que sugiere mayor cantidad de nanopartículas.

Los estudios indican la obtención de NPsCu con diferente forma como: esférica, cubos [87], bastón [87], alambres y tetraédrica entre otras, en la Figura 2.20a-c se ilustran algunas formas que han sido sintetizadas.

Tabla 2. 1 Condiciones de síntesis de NPsCu.

Método	Precursor	Reductor	surfactante	Temperatura	Tamaño
Reducción química [90]	sulfato de cobre (II)	Ácido ascórbico	almidón	80 °C, 2 h	28.73 nm
Reducción electroquímica [102]	Sulfato de cobre	NaBH ₄	PVP	60-75 °C	10-30 nm
Reducción en solución [103]	Amoniaco de cobre	NaBH ₄	almidón	25 °C	40-80 nm
Poliol [59]	Acetato de cobre	(polioxietileno - (80) monooleato de sorbitano	-	190- 200°C, 1, 2h	-
Poliol [104]	Sulfato de cobre	Fosfinato de sodio	PVP	140,170, 200 °C	45 nm
Solución acuosa[105]	Cloruro de cobre	Hidracina	CTAB	25 °C	5-15 nm

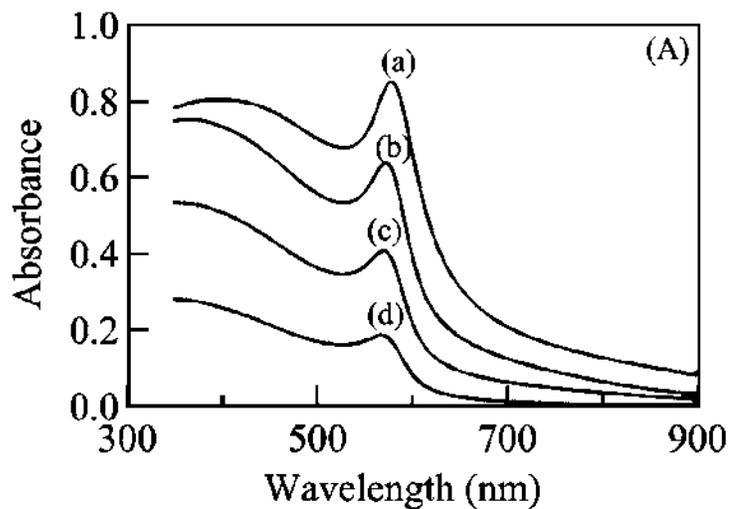


Figura 2.19 Espectros de absorción UV-vis de nanopartículas de Cu a diferentes concentraciones de iones cúpricos. [CTAB] = 0.01 M; [N₂H₅OH] = 0.06 M. [CuCl₂] = a) 4, b) 3 c) 2 y d) 1 mM [105].

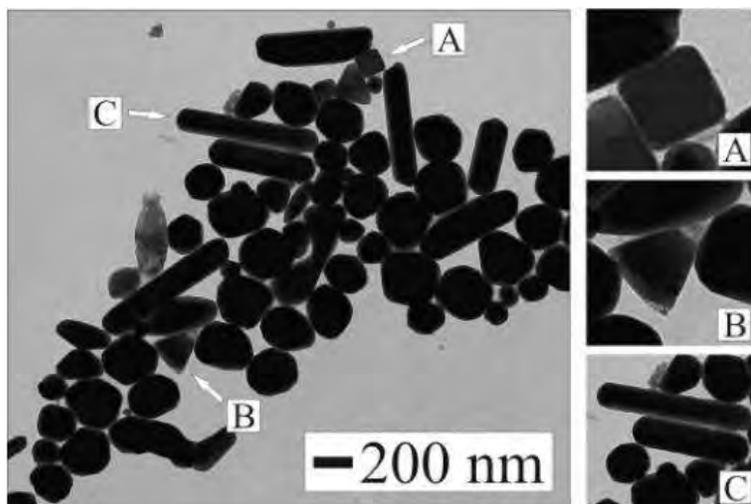


Figura 2.20 Imagen de MET de nanopartículas de cobre sintetizadas a 210 °C. Las vistas ampliadas muestran a) partículas en forma de bastón en forma de cubo, b) tetraédrica y c) [87].

2.7.1.1 Mecanismo de crecimiento de diferentes morfologías de cobre

Para explicar el mecanismo de crecimiento de diferentes morfologías en NPsCu influyen diversos factores tal y como lo reporto Derrick Mott y col. ver figura 2.22a, una partícula de semilla de cuboctróedro sirve como un precursor. Si esta semilla creciera por igual en todas las direcciones, entonces se agrandaría en una partícula de forma aproximadamente esférica; sin embargo, hay una diferencia en la velocidad de crecimiento a lo largo de sus caras. 1) La diferencia en la velocidad de crecimiento es causada por la energía libre variable de la superficie y, por lo tanto, la fuerza variable de la adsorción del agente limitador. 2) Debido a que el agente de recubrimiento se adsorbe con mayor fuerza en la cara 100 del nanocrystal de cuboctróedro, las caras 111 crecen a un ritmo más rápido que las caras 100. Esta diferencia cinética conduce a la formación de una partícula en forma de cubo en lugar de una esfera. De manera similar, para una partícula de semilla de decaedro, ilustrada en la figura 2.22b, las 111 caras crecen a una velocidad mayor que las 100 caras, lo que provoca el crecimiento favorecido cinéticamente de las 111 caras en una partícula en forma de barra alargada. 3) Es importante tener en cuenta que el tamaño final de las partículas no depende únicamente de la forma de la semilla, sino que también depende del tiempo de crecimiento total de la partícula [87].

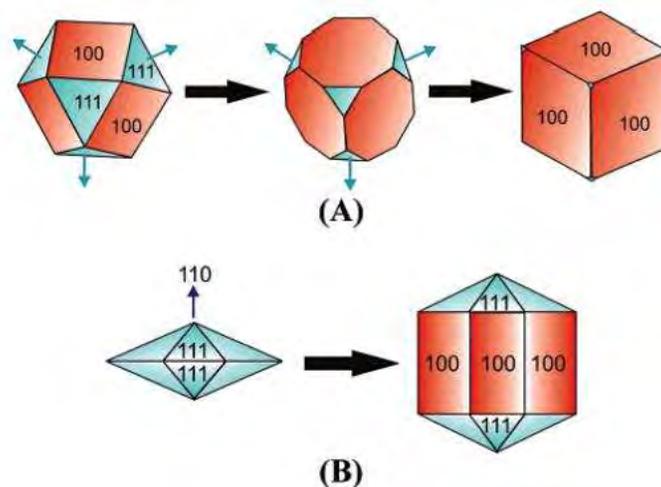


Figura 2.21 Ilustración esquemática del mecanismo de crecimiento para la formación de a) Partículas en forma de cubo a partir de una semilla de cuboctróedro y b) Partículas en forma de barra de una semilla decaédrica [87].

2.7.2 Síntesis de nanopartículas de Cu₂O

En los últimos años, el interés en las nanoestructuras de Cu₂O sintetizadas con diversas formas, como la octaédrica, la cúbica y la truncada, ha aumentado. La forma de los cristales de Cu₂O determina el número de átomos ubicados en los bordes o esquinas [67], que está directamente relacionado con la reactividad química, la energía de la superficie, la adsorción de la superficie y la estructura electrónica del material.

Se han utilizado varios métodos para sintetizar partículas de Cu₂O con diferentes formas, como sonoquímica [106], hidrotérmica [107, 108], solvotérmica [109], microondas [110, 111], proceso de poliol [112-114] y química coloidal [115]. En todos estos métodos, hay un interés particular en la ruta óptima para controlar el crecimiento específico de Cu₂O en diferentes formas debido a su dependencia de las propiedades fisicoquímicas. A pesar de que se han utilizado varios métodos sintéticos exitosos para obtener diferentes morfologías de Cu₂O, la mayoría de ellos se desarrollan en presencia de varios surfactantes. Por ejemplo, Zhang col. sintetizó una variedad de arquitecturas de Cu₂O (cubos, cubos truncados, cuboctaedros, octaedros truncados) ajustando la adición de PVP [116]. Wan-Chen Huang informó sobre la síntesis de nanocristales de Cu₂O (dodecaédrico, cúbico y rómbico) y también se estudió el cambio de morfología (cubos, flores y microesferas) utilizando diferentes sales de cobre y PVP [73]. Kuo y Col. sintetizaron nanocristales monodispersos truncados, cuboctaédricos, octaédricos truncados y octaédricos truncados en una solución acuosa en presencia de dodecilsulfato de sodio (SDS) como surfactante, variando el volumen de hidroxilamina agregada a la mezcla de reacción [117]. Wang y Col. sintetizó los cristales de Cu₂O reduciendo la solución del complejo de cobre-citrato con glucosa, obteniendo así diferentes formas de los cubos, el octaedro truncado y, finalmente, el octaédrico ajustando la concentración de polivinilpirrolidona (PVP) [118].

Además de estos procedimientos sintéticos, pocos informes indican la síntesis sin plantilla de nanocristales de Cu₂O con varias formas. Por ejemplo, Han y Col. informan una ruta sintética fácil de plantillas a baja temperatura para la preparación de octaedros de Cu₂O truncados utilizando glucosa como agente reductor [119]. Yan y Col. preparó partículas de Cu₂O mediante la reducción de CuSO₄ por la glucosa en condiciones alcalinas, cambiando las condiciones de reacción sin ninguna plantilla o surfactante [120]. Sin embargo, hay pocas investigaciones que involucren solo el uso de agentes reductores para obtener micro o nanocristales de Cu₂O. Las

nuevas rutas de síntesis simples que controlan el tamaño y la forma de los cristales son bienvenidas para la investigación de sus propiedades que dependen de la densidad de los estados electrónicos en las caras del cristal. En la tabla 2.2 se muestran algunas condiciones óptimas utilizadas en la síntesis de nanoestructuras de Cu₂O.

Tabla 2. 2 Síntesis de nanoestructuras de Cu₂O con diferentes morfologías.

Precursor	Reductor	Surfactante	Temperatura	Morfología	Tamaño
Cloruro de cobre [121]	Ácido ascórbico	PVP	25 °C	Cúbica, octaédrica	50 nm
Cloruro de cobre [68]	Hidracina	-	-	Octaédrica	130-600 nm
Cloruro de cobre [69]	Carbonato de potasio D- Glucosa	PVP	80°C, 2 h	Cubooctaedros dendritas	1.5 µm 2 µm
CuCl ₂ [122]	Hidroxilamina (NH ₂ OH · HCl)	Dodecil sulfato de sodio (SDS)	-	cubos, cubos truncados, cuboctaedros, octaedros truncados, hexápodos	400 y 700 nm

Choon Hwee Bernard Ng y col. reportan un posible mecanismo de crecimiento de nanocristales Cu₂O con diferentes morfologías (figura 2.22 y 2.23), el cual sugiere que en las etapas iniciales de la reacción las condiciones de crecimiento no equilibrado, altas concentraciones de monómero, oxidación lenta y bajas temperaturas, impulsan el proceso de crecimiento cinético donde el crecimiento selectivo cristalográfico de alta energía se facilita en las facetas y se forman especies transitorias. En este régimen es posible el control cinético por adsorción selectiva de surfactantes en diferentes facetas cristalográficas, resultando en modificación de la energía libre de la superficie de las facetas cristalográficas individuales, lo que lleva a la formación de nano placas anisotrópicas[123-125].

En la figura 2.22 a-h Los espectros de UV-vis muestran la oxidación de nanopartículas de Cu a nanoestructuras de Cu_2O . Después de 30 min de exposición al aire el pico de absorción de NPsCu A 565 nm emerge a 700 nm dando lugar a la formación de nanoclusters de Cu_2O , donde la disminución gradual de la intensidad del pico con el tiempo indica el agotamiento de nanopartículas de Cu. El cambio de color rojo en la absorción con el tiempo de envejecimiento puede atribuirse así a un aumento en el tamaño de los cristales. El proceso de oxidación estuvo acompañado por un cambio de color de rojo a azul a verde a amarillo. Finalmente, se obtuvieron cristales de color naranja al envejecer [123].

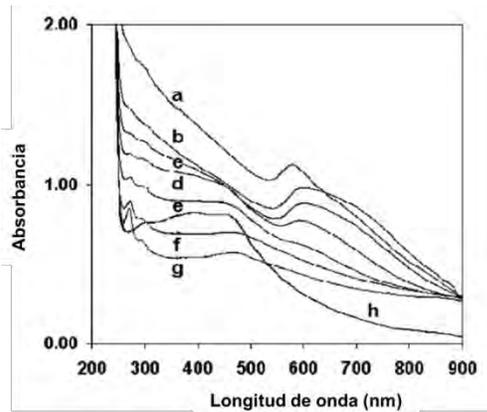


Figura 2.22 Espectros de absorción UV-vis de la mezcla de reacción en varios momentos de oxidación que acompañan un cambio en la morfología de las partículas de los nanocristales de Cu_2O : a) 30, b) 60, c) 90, d) 120, e) 150, f) 180, y g) 210 min y h) después de envejecer durante 3 días [123].

Se sabe que un cambio en los espectros de UV-vis sugiere cambios en el tamaño de partícula y en algunos casos en la morfología. En la figura 2.23a-f muestra el cambio de morfología obtenido a diferentes tiempos de oxidación de Cu. La evolución de la forma de los nanocristales de Cu_2O se atribuye a la lenta oxidación del Cu en condiciones ambientales, la adsorción preferencial de los planos [47] de las nanopartículas Cu_2O indujo el crecimiento selectivo de los cristales.

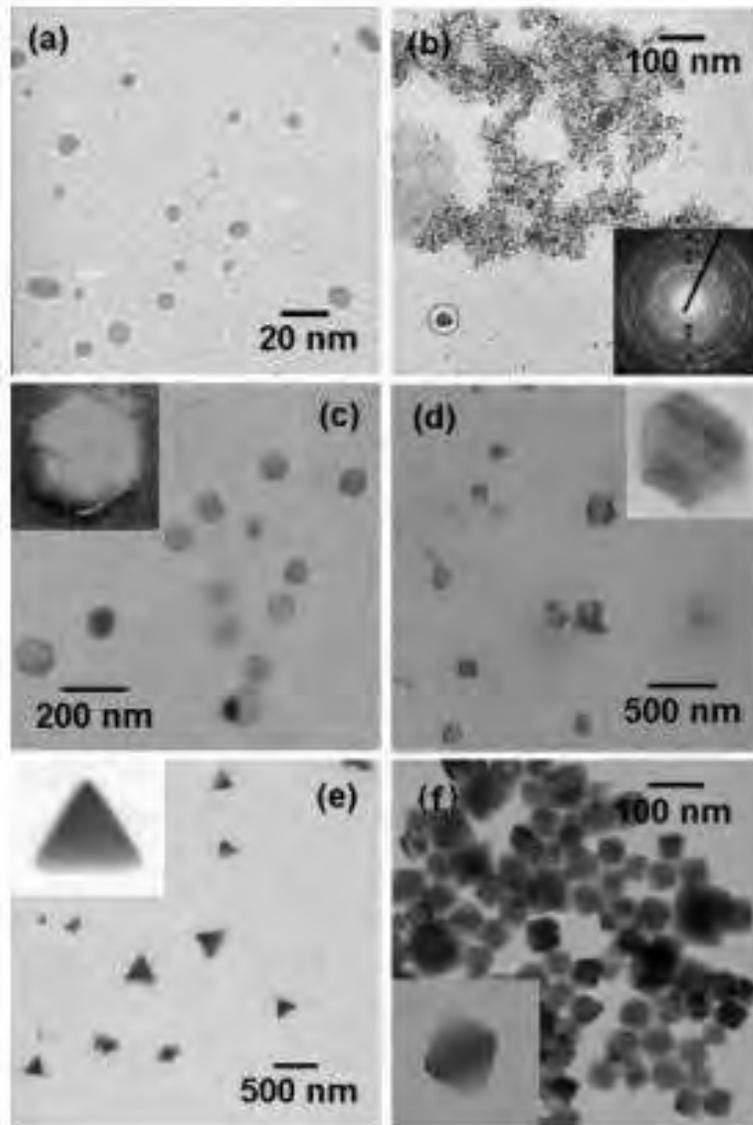


Figura 2.23 Imágenes de MET de la muestra después de varios tiempos de oxidación: 0, 30, 90, 150 y 210 min y después de un período de envejecimiento de 3 días. a) NPs Cu, b) Nanocristales de Cu_2O facetadas, C) Nanoplacas hexagonales, d) Nanoprismas truncados, e) Nanoplacas triangulares y f) Nanocristales octaédricos [123].

Similarmente, en la Figura 2.24 se muestra un posible mecanismo de la formación de diferentes morfologías inducidas por la presencia de surfactantes.

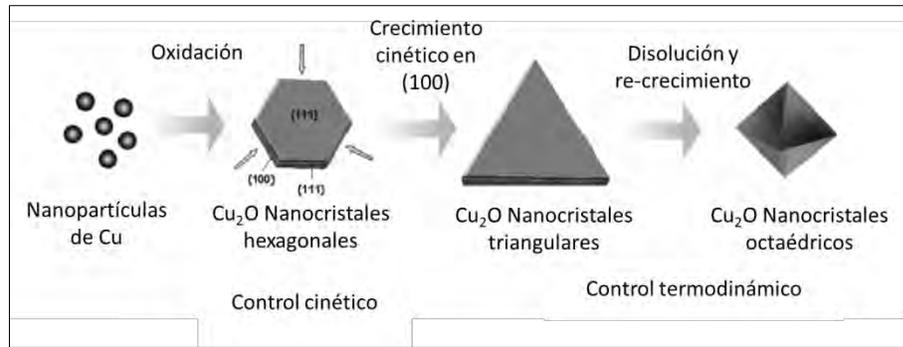


Figura 2.24 Esquema del crecimiento de nanocristales con diferentes morfologías. La flecha indica las direcciones de difusión de los monómeros [123].

Por otro lado, Guoli Fan y col. informaron el efecto del borohidruro de sodio en el proceso de crecimiento de películas de Cu_2O / CuO nanoestructuradas similares a flores utilizando como materia prima láminas de cobre, sin utilizar plantillas, surfactante u oxidante. La forma de las partículas de CuO cambió progresivamente de tridimensional a agregados de tipo crisantemo a diente de león. El tamaño de partícula promedio aumentó gradualmente desde $1.8 \mu\text{m}$, $2.9 \mu\text{m}$ y $4.4 \mu\text{m}$.

En la figura 2.25a-b se muestra un posible mecanismo en relación al crecimiento de estructuras cúbicas y octaédricas utilizando PVP como surfactante.

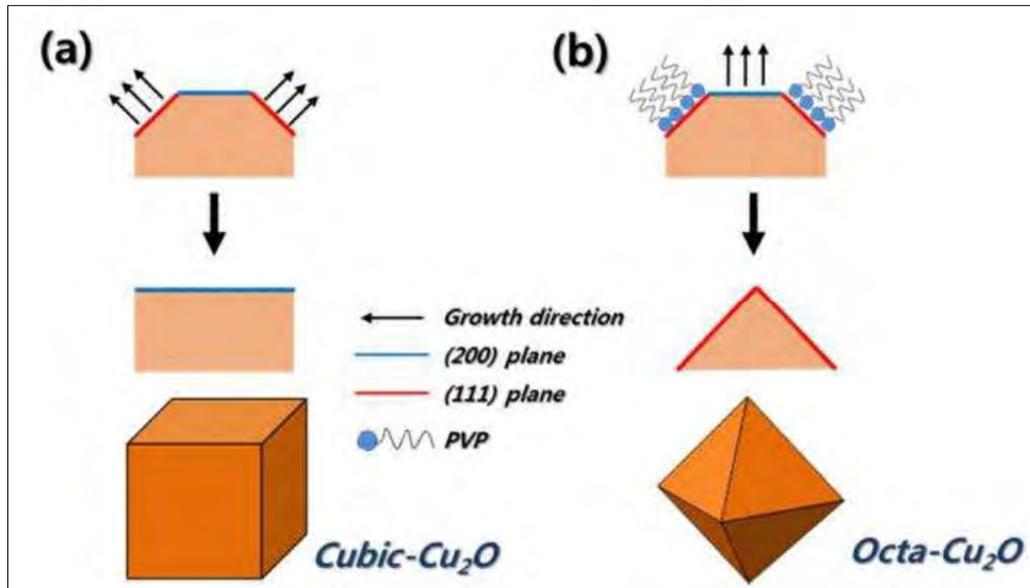


Figura 2.25 Representación esquemática del mecanismo de formación de a) Cu_2O cúbico y b) octa- Cu_2O [121].

2.7.3 Síntesis de nanopartículas de Cu- Cu_2O

A pesar de diversos estudios realizados en síntesis de NPsCu el uso de una atmósfera controlada de nitrógeno u argón no garantiza la obtención de la pureza de estas estructuras, esto se atribuye a la alta tendencia del cobre por oxidarse, en la tabla 5 se muestran algunas investigaciones que reportan la síntesis de una mezcla de nanopartículas de Cu y Cu_2O . La importancia de obtener un material puro ya sea de Cu u óxidos de cobre se debe a la eficiencia del material como resultado en una aplicación específica. Por ejemplo, si se utiliza una mezcla de nanopartículas Cu- Cu_2O para el diseño de una celda solar probablemente mejore la absorción de fotones e incremente la eficiencia del electrodo, ya que, el cobre absorbe a una longitud de onda en un rango de 500 nm a 600 nm y el Cu_2O a longitudes menores a 500 nm o mayores a 600 nm lo que amplía el rango de absorción y esa característica mejora las propiedades en celdas solares, es decir, en casos muy específicos suele ser un ventaja, sin embargo, para otras aplicaciones sería una desventaja.

Tabla 2. 3 Condiciones de síntesis de una mezcla de nanopartículas de Cu-Cu₂O.

Método	Precursor	Reductor	Surfactante	Atmosfera
Reducción química [90]	Sulfato de cobre	Ácido ascórbico	Almidón	ninguna
Reducción acuosa [89]	Sulfato de cobre	NaBH ₄	gelatina	argón
Descomposición térmica [125]	[bis(salicylaldiminato) copper(II)]	Oleylamine (C ₁₈ H ₃₇ N)	-	Nitrógeno

En la Figura 2.26 se muestran patrones de difracción de la síntesis de Cu la tendencia en la oxidación mostrada en estas investigaciones estriba en lo siguiente: en el patrón de la izquierda se puede observar picos con mayor intensidad correspondientes al Cu y dos picos de menor intensidad de Cu₂O lo que sugiere que las partículas ligeramente se oxidaron pero debido a que se utilizó almidón como surfactante el cual actúo como un agente que inhibe la oxidación aun cuando el proceso fue realizado sin atmosfera controlada. En el otro caso figura 2.26 derecha las condiciones fueron diferentes, se utilizó atmosfera controlada de nitrógeno y no se usó surfactante lo que tuvo como consecuencia la rápida oxidación del cobre esto se puede distinguir en los picos del patrón de difracción donde los picos más intensos corresponden al Cu₂O y los de menor intensidad a al Cu. Otro indicativo podría ser el color de los polvos los cuales denotan un color amarillo característico de nanopartículas de Cu₂O.

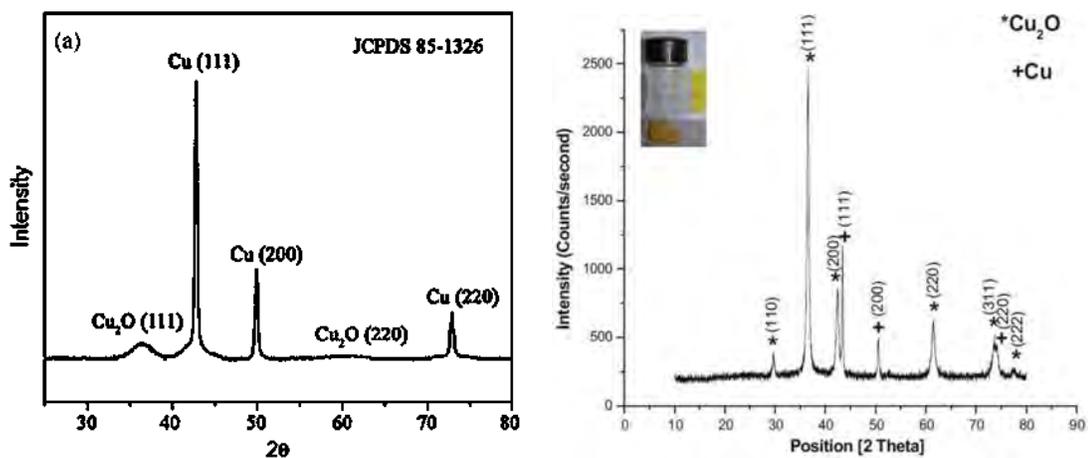


Figura 2.26 Patrones DRX de nanopartículas de Cu y Cu₂O [90, 125].

En la figura 2.27 se muestra otros patrones de difracción correspondientes a la síntesis de cobre ilustrativos de esta tendencia.

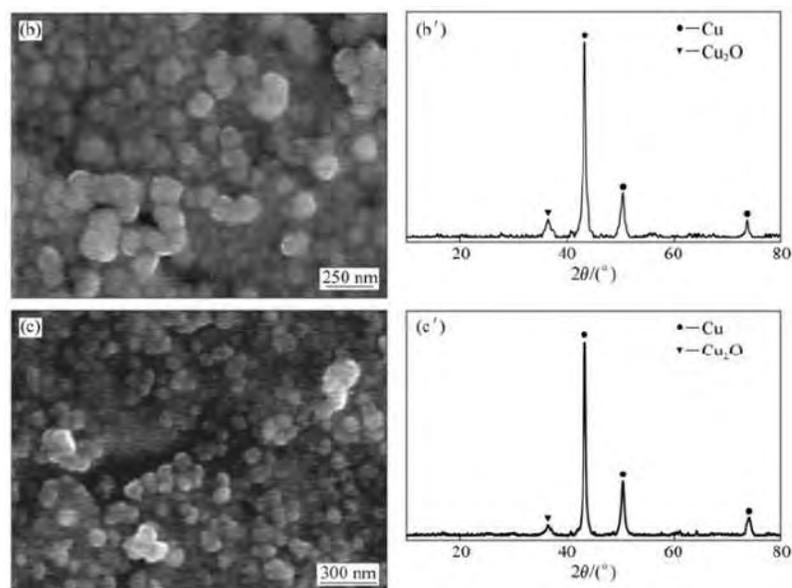


Figura 2.27 Imágenes de MEB y patrones de DRX de partículas de cobre obtenidas usando NaBH_4 con diferente concentración: b), b') 0.1 mol / L y c), c') 0.2 mol / L [89].

2.7.4 Síntesis de nanopartículas de CuO

Numerosos métodos se han desarrollado para sintetizar nanoestructuras de CuO con diversas morfologías, tamaños y dimensiones. En esta revisión, solo se presentan rutas sintéticas más comunes y los mecanismos asociados del control de la morfología y tamaño de las nanoestructuras de CuO .

Se han informado estructuras de CuO con diferentes formas, como nanoesferas [46, 80], nanocubos [126, 127], cubos truncados [127, 128], octaédrico [68], nanocables [129, 130], similares al diente de león [131], y similar a la lanzadera [132]. Entre ellas, algunas nanoestructuras novedosas y emocionantes son las formas de flores utilizadas como electrocatalizador y sensores de gas [133-138].

Además, se han utilizado varios métodos en la síntesis de micropartículas de CuO o nanopartículas como la hidrólisis [139], sonoquímica [140], irradiación con haz de electrones

[129] microondas [141], oxidación química [135], reducción química [142], ultrasonido [143] y electrodeposición [80].

En la Figura 2.28 se muestra un diagrama esquemático de una síntesis hidrotérmica típica para nanoestructuras de CuO.

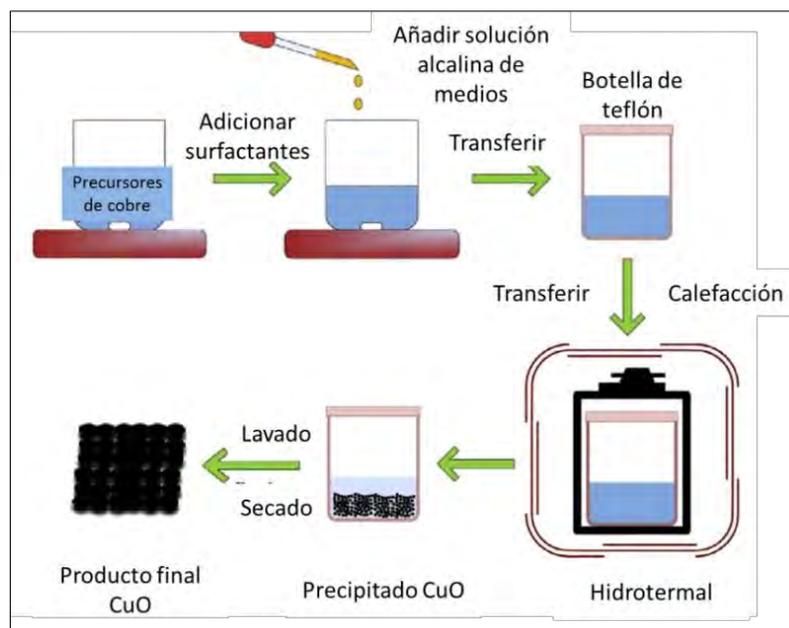


Figura 2.28 Diagrama esquemático de una síntesis hidrotérmica típica para nanoestructuras de CuO [144].

Se encontró que el método hidrotérmico es ampliamente utilizado para la síntesis de estructuras de tipo flor [132, 137, 138, 145, 146]. Este método consiste en realizar las reacciones en agua en un recipiente presurizado sellado, la temperatura de reacción se encuentra en el punto crítico de una solución [147]. Entre las ventajas de este método se encuentran las siguientes: Diversas sales inorgánicas son solubles en agua, lo que permite un ajuste muy flexible de la fuente de iones metálicos. (1) el agua es de bajo costo, no tóxica y respetuosa con el medio ambiente (2) pequeñas moléculas coordinadoras pueden aplicarse fácilmente para modular el crecimiento de los nanocristales finales; (3) la fuerte polaridad del agua puede ser favorable para el crecimiento orientado de los nanocristales [147].

2.7.4.1 Nanoestructuras de CuO con morfología tipo flor

En la figura 2.30 se muestran algunas morfologías tipo flor que sintetizadas en los últimos años.

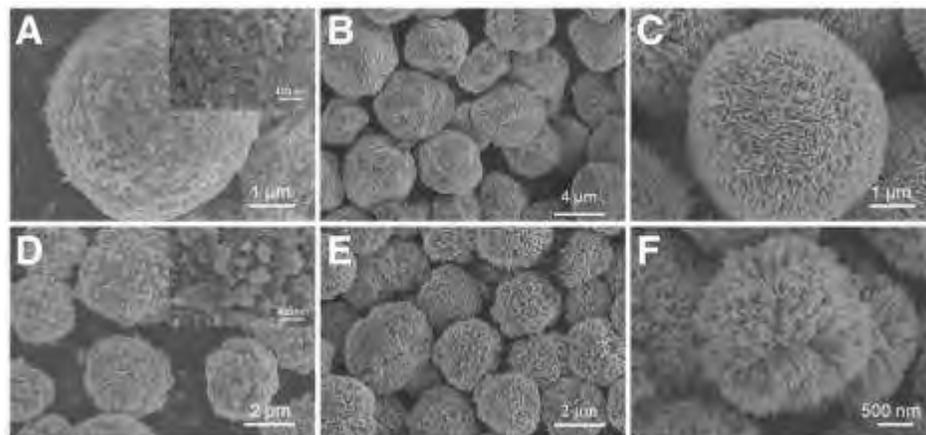


Figura 2.29 Imágenes MEB mostrando diferentes morfologías de CuO tipo flor [64]

N.F. Andrade y Col. informaron sobre la formación de nanopartículas similares a flores de CuO utilizando diferentes surfactantes y NH_4OH bajo la influencia de la variación del pH alcalino [140]. Los polvos de CuO mostraron una actividad fotocatalítica eficiente contra la degradación del colorante de azul de metileno. En otra investigación, Han Xinghua y Col. informan la síntesis de microestructuras tridimensionales similares a flores de CuO utilizando bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) e hidróxido de sodio [137]. Zailei Zhang y Col. también informaron microesferas de CuO similares sintetizadas con hidróxido de sodio y glucosa, con el mayor rendimiento electroquímico para el almacenamiento de litio [84]. Se sabe que este tipo de morfología posee una alta capacidad de almacenamiento [129], una capacitancia específica más alta [60, 142, 148] y un alto coeficiente de absorción óptico que aumenta su potencial para su aplicación en energía solar [149]. En la tabla 2.4 se muestra algunas condiciones de síntesis de nanoestructuras de CuO tipo flor.

Tabla 2. 4 Condiciones de síntesis de nanoestructuras de CuO tipo flor.

Método	Precursor	Reductor	Temperatura	Tamaño
Hidrólisis [139]	$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ninguno	100 °C, 1 h	0.4 - 0.8 μm
Precipitación química [60]	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Polietilenglicol hexametilentetramina	80 °C, 20 h	3 μm
Microondas [150]	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Trifluoroacetato de 1- octil-3-metilimidazolio	80 °C, 10 min	0.6 - 0.8 μm
Hidrotermal [151]	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Bromuro de cetiltrimetilamonio	150 °C, 12 h	6 μm
Proceso de solución [152]	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Hexametilentetramina Hidróxido de sodio	100 °C, 3 h	2-3 μm
Condensación de reflujo [153]	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Hidróxido de amonio	100 °C, 12 h	1-2 μm
Químico húmedo [84]	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Glicol y amoníaco	100 °C, 2 h	1-3 μm
Microondas hidrotermal [145]	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Polietilenglicol Hidróxido de amonio	393 °K, 1 h	0.7- 1.7 μm

2.7.4.2 Mecanismo de crecimiento posible de CuO tipo flor

Uno de los retos interesantes, en este tipo de estructuras, es precisamente la explicación de cómo procede el crecimiento de la morfología tipo flor, ya que, se han realizado síntesis libre de surfactantes y con surfactantes incluso algunos autores utilizan una placa de cobre y crecen las estructuras a partir de este precursor (figura 2.30).

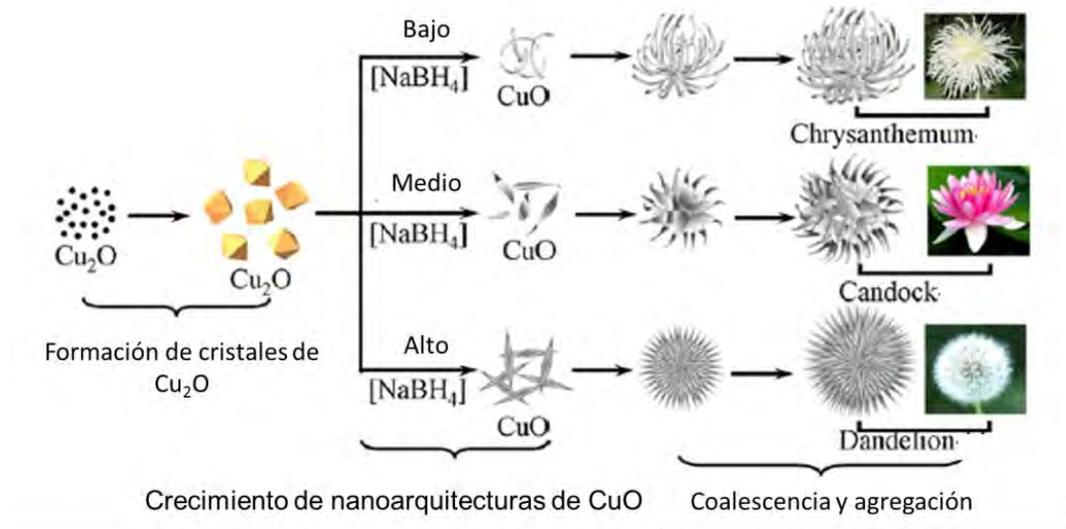


Figura 2.30 Ilustración esquemática del mecanismo de crecimiento de arquitecturas jerárquicas tridimensionales de CuO similares a flores preparadas a diferentes concentraciones de NaBH₄ [154].

2.7.4.3 Propiedades y aplicaciones de CuO tipo flor

En los últimos años, el interés en nanoestructuras de CuO con morfología tipo flor incremento debido a sus posibles aplicaciones en diferentes áreas. Por ejemplo se ha demostrado que a diferencia de partículas con morfología globular (26.44 Fg 1) a 2 mA / cm² tiene una mayor capacitancia específica (133.6 Fg 1) a 10 mA / cm² óptima para ser utilizado como un material de electrodo para condensadores [60].

2.8 Síntesis verde de nanopartículas, Ag, Au y Cu₂O

2.8.1 Composición química de la planta de *Origanum vulgare*

El uso de extracto de *Origanum vulgare* reduce en parte los agentes estabilizantes comúnmente empleados que algunos no son amigables con el medio ambiente. El *Origanum vulgare* es una planta ampliamente distribuida en todo el mundo. Algunos estudios fitoquímicos informan la presencia de flavonoides (quercetina, naringenina y apigenina), monoterpenos (carvacrol) y polifenoles (ácido rosmarínico, ácido gálico) [155]. Además, los estudios fitoquímicos en hojas de *Origanum vulgare* informan la presencia de compuestos fenólicos (ácido rosmarínico, carnosol

y ácido carnósico) [156, 157]. En la figura 2.31 se ilustran algunos de los componentes contenidos en el extracto de la planta de *Origanum vulgare* en mayor proporción.

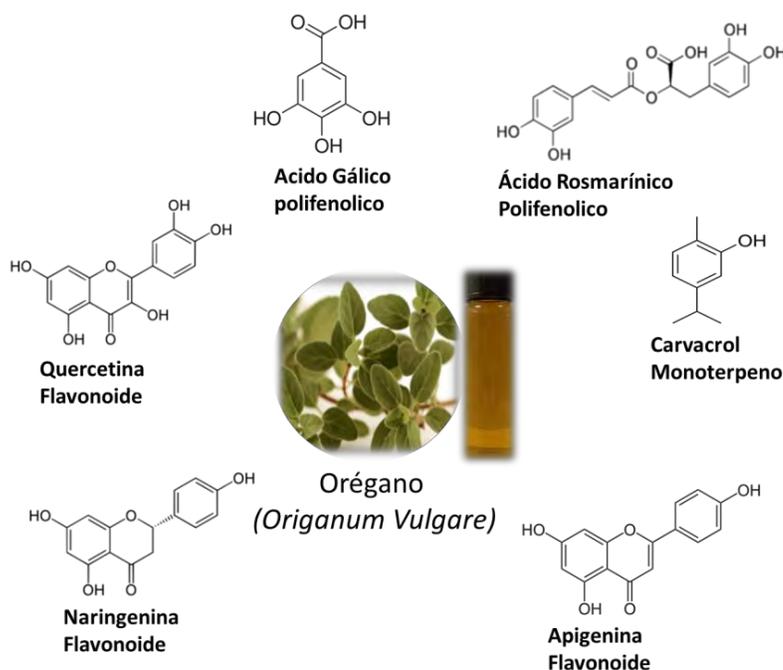


Figura 2.31 Componentes fito-químicos en el extracto de *Origanum Vulgare* [155, 158]

2.8.2 Mecanismo de formación y estabilización de las nanopartículas mediante extractos de plantas

El mecanismo del extracto de una planta como reductor no se especifica en la literatura de un modo preciso, ya que se desconoce con exactitud. Sin embargo, existen estudios que indican algunas características que influyen en este proceso.

Moctezuma y col. sintetizaron nanopartículas de oro a base de un extracto de *Opuntia ficus-indica*. La composición química de esta planta es bien conocida y muestra como sus componentes principales: agua (92%), carbohidratos (~4-6%), proteínas (~1%), grasas vegetales (~0.2%), minerales (~1%) y vitaminas, principalmente el ácido ascórbico (vitamina C)[159].

Por otra parte Shende y col [160] realizó estudios mediante Citrus médica Linn para sintetizar nanopartículas de cobre. La reducción del cobre la atribuye a lo siguiente: primeramente, considero que la reducción por lo general se detiene en la etapa de Cu_2O debido a la presencia de un gran número de moléculas de agua, por lo tanto, requiere reactivo que lleve grupos funcionales que podrían formar complejos con iones de cobre. Los tensioactivos usados en la solución actúan como agentes de recubrimiento para obtener las NPs de Cu. Sin la presencia de agentes de tapado, el tamaño de partícula estaría en el rango de micras (Song y Col. 2004), que puede ser debido a la aglomeración o formación de agregados de NPsCu. La naturaleza y la propiedad antioxidante del ácido de cidra evita la oxidación del cobre debido a que todos los protones presentes en el medio interfieren con la electro-deposición de cobre en el rango de pH bajo. Se informó que el jugo de limón (agente desaglomerante) presentó un constituyente ácido débil como el ácido ascórbico además de saponinas y flavonoides (Gattuso y Col. 2007). En la figura 2.32 se muestra un esquema de un posible mecanismo de la biosíntesis de nanopartículas de cobre.

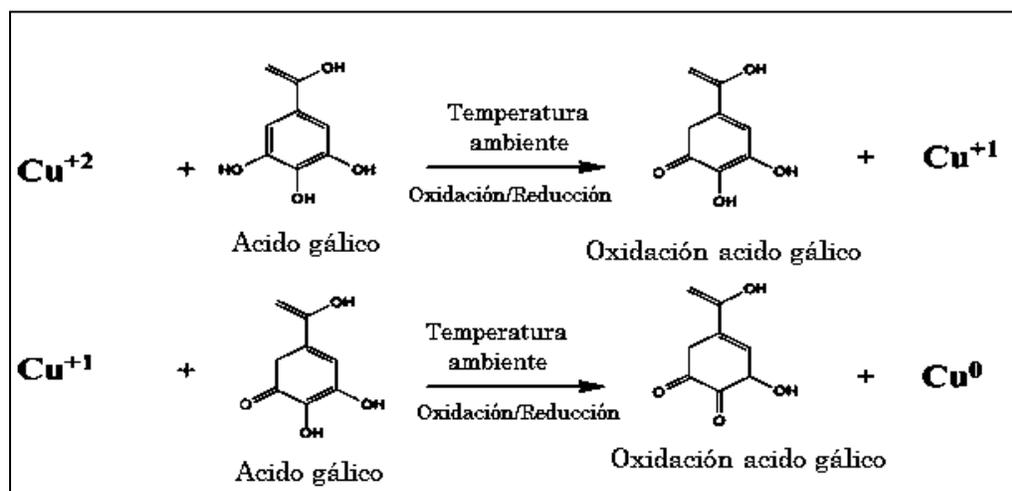


Figura 2.32 Posible mecanismo de la biosíntesis de nanopartículas de Cu.

2.8.3 Oro

La síntesis verde de nanopartículas de oro en los últimos años ha incrementado notablemente, debido a su simplicidad y respeto al medio ambiente. Además de que las nanopartículas de oro son un material prometedor en diversas aplicaciones. Varios extractos de plantas como: *Sansevieria roxburghiana*, [161], *Cinnamomum zeylanicum* [162], cereza de Cornelia [163], *Croton Caudatus Geisel* [164], han sido utilizados en la síntesis verde de AuNPs.

En su mayoría se ha logrado la obtención de AuNPs, sin embargo no solo se requiere de este objetivo, si no de optimizar el control de nucleación y crecimiento para la obtención de una distribución uniforme de forma y tamaño.

2.8.4 Nanopartículas bimetalicas Ag - Cu₂O y Cu₂O - Ag

Comparado las nanopartículas de Cu₂O con nanopartículas bimetalicas núcleo-coraza Ag-Cu₂O, las bimetalicas exhiben actividad fotocatalítica en un rango de longitud de onda extendido, debido a la presencia de resonancia de plasmón superficial localizada (LSPR) en el núcleo de Ag.

La actividad de las NPs de núcleo- coraza Ag-Cu₂O varía según la modulación del grosor de la cubierta en la escala nanométrica. La heteroestructura Ag-Cu₂O núcleo-coraza es un fotocatalizador plasmónico eficiente de luz visible, que permite absorción de luz sintonizable sobre toda la región de luz visible adaptando el grosor de la coraza [165]. También se ha reportado hetero-nanocables de Ag-Cu₂O los cuales exhiben una actividad fotocatalítica mucho mayor hacia la degradación de contaminantes orgánicos que las nanopartículas de núcleo-cubierta de Ag-Cu₂O o las nanoesferas de Cu₂O puras bajo irradiación de luz solar. La mejora drástica en la actividad fotocatalítica podría atribuirse a la resonancia del plasmón superficial y al efecto de sumidero de electrones de los núcleos Ag [166]. Por otro lado Weixin Zhang y Col. Sintetizaron nanoesferas compuestas de Cu₂O-Ag, la actividad fotocatalítica del Cu₂O-Ag es significativamente mejorada en comparación con las contrapartidas de Cu₂O puro. La actividad fotocatalítica mejorada se atribuye a la deposición de Ag que actúa como sumideros de electrones para evitar la recombinación de los electrones foto generados [167].

Algunos métodos de síntesis para la preparación de Cu₂O-Ag se han reportado, como la descomposición térmica, una ruta de síntesis efectiva para la obtención de nanopartículas núcleo-coraza poliédrica Cu₂O @ Ag con diversas morfologías [168].

CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Este capítulo contiene el desarrollo experimental llevado a cabo en esta investigación. En la Figura 3.1 se muestra un diagrama de los pasos experimentales. En la primera etapa se realizó la síntesis convencional y síntesis verde de nanopartículas monometálicas Ag, Au, Cu, Cu₂O y CuO, así como de nanoestructuras bimetálicas Cu₂O-Ag. En la segunda etapa se muestran las condiciones de la evaluación de la actividad catalítica de nanopartículas de Cu₂O y de nanoestructuras de CuO en colorantes orgánicos (azul de metileno, naranja de metilo, rodamina B e índigo carmín) y finalmente, se presenta un estudio de las propiedades ópticas de las estructuras de Cu₂O para su aplicación en celdas solares.

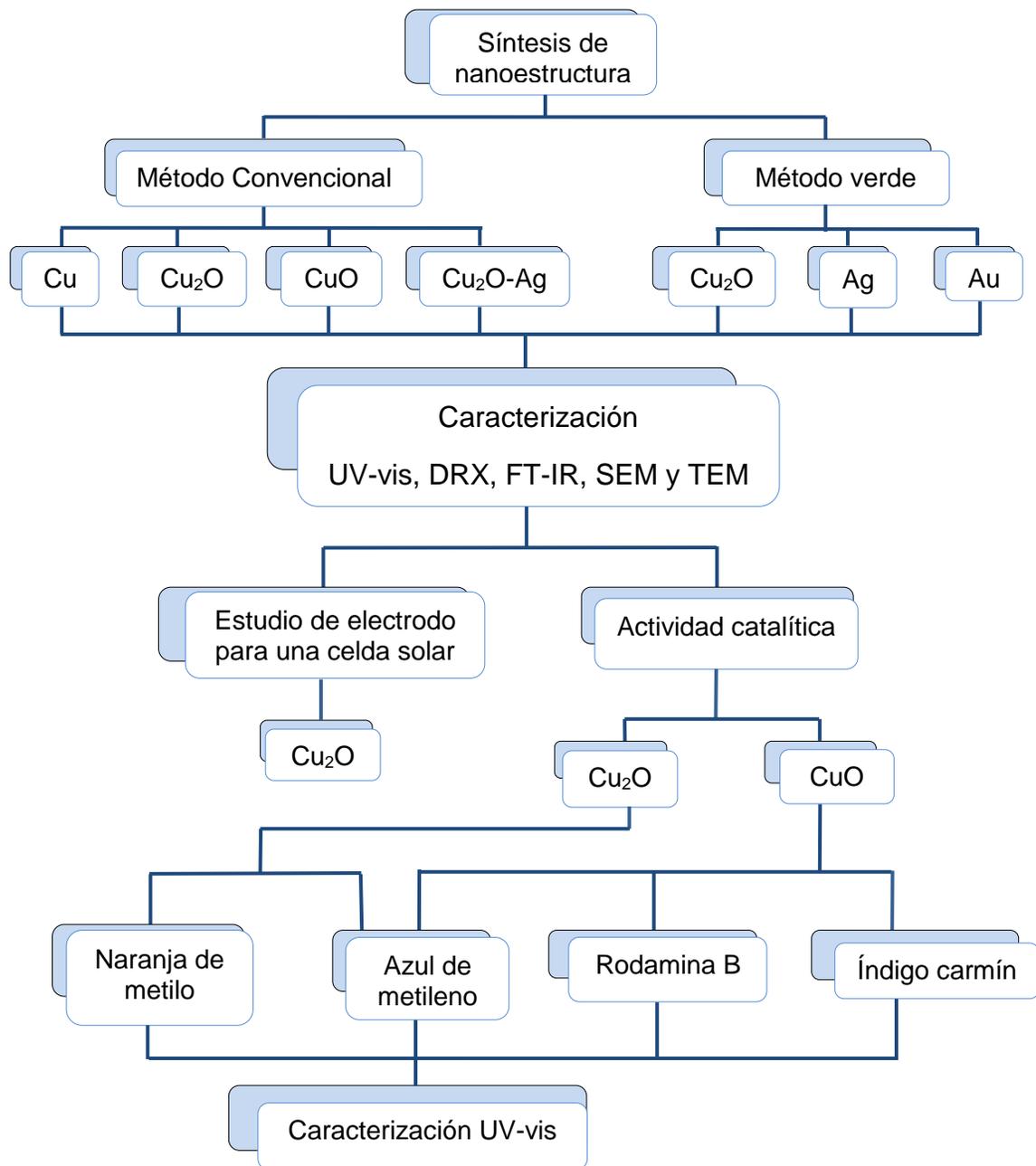


Figura 3.1 Diagrama de flujo del desarrollo experimental.

3.1 Materiales y reactivos

Para la síntesis de las nanoestructuras y la actividad catalítica, los reactivos utilizados para los experimentos se mencionan en la tabla 3.1, en la que se muestra el nombre, grado, pureza y marca del reactivo. Todas las disoluciones se realizaron utilizando agua grado reactivo.

Para los estudios realizados por síntesis verde se emplearon hojas secas de la planta: *Origanum vulgare* (Orégano), adquiridas en un mercado local en la ciudad de Morelia, Michoacán.

En lo que respecta al material de laboratorio, se utilizó una balanza analítica modelo APX-200, marca Denver Instrument, agitador magnético CIMAREC Thermo Scientific, parrilla magnética CIMAREC Thermo Scientific, ultrasonido, Mini centrifuga Premiere, soporte universal, horno y material de cristalería (Pyrex).

Tabla 3. 1 Reactivos utilizados para la síntesis de las nanopartículas y su actividad catalítica.

Reactivo	Abreviatura	% Pureza
Cloruro de cobre	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99.4 J.T. Baker
Acido cloro áurico	HAuCl_4	99.9 Aldrich
Nitrato de plata	AgNO_3	99.9 Meyer
Borohidruro de sodio	NaBH_4	99.9 Aldrich
Polivinilpirroleidona	PVP	99.9 Aldrich
Azul de metileno	MB	99.0 Meyer
Rodamina B	RhB	99.0 Meyer
Índigo Carmín	IC	99.0 Meyer
Naranja de metilo	MO	99.0 Meyer

Para el diseño del electrodo y contra electrodo de una celda solar se usaron: pasta de TiO_2 (WER2-0) y Pasta de TiO_2 (18NR-T) se obtuvieron de GreatCell Solar, diisopropóxido de titanio bis (acetilacetato) (97%), acetato de cadmio dihidratado ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), acetato de zinc dihidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y el hidróxido de sodio (NaOH) se obtuvieron de Sigma-Aldrich. El azufre (S) y el sulfuro de sodio nano hidratado ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) se obtuvieron de KARAL y óxido de estaño dopado con flúor (FTO) TEC-15 de MTI. Clorobenceno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$), espiro, Sal de litio (Li), 4-tert-Butylpyridine, acetonitrilo ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$). Acetona, etanol absoluto, metanol absoluto y agua tridestilada obtenidos de Sigma-Aldrich.

3.2 Síntesis convencional de nanopartículas

3.2.1 Síntesis de nanopartículas de Cu (CuNPs)

La síntesis de CuNPs se logró a través de la reducción de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con NaBH_4 en presencia de PVP. La reacción se llevó a cabo bajo agitación magnética a temperatura ambiente. Para sintetizar las nanopartículas, inicialmente, se preparó una disolución de 10 ml (5.6 M, 7.3 M, 7.9 M y 8.8 M) de sal precursora, 7.7 ml (14.6 M) de agente reductor y 35 ml (0.9 M) de surfactante por separado. Posteriormente, las disoluciones de reacción se mezclaron añadiendo el agente reductor y el agente surfactante a la sal precursora, de lo anterior, se dedujo una relación de agente reductor a sal precursora (RA / PS) igual a 2.6, 2.0, 1.84 y 1.66. Cuando se llevó a cabo la reacción, el color de la solución cambió a negro y gradualmente a marrón, característico de la formación de nanopartículas de cobre. Después de la síntesis, la solución obtenida se almacenó a 10°C , para evitar la oxidación de las nanopartículas.

3.2.2 Síntesis de nanoestructuras de Cu_2O con diferentes morfologías

La síntesis de nanopartículas de Cu_2O se evaluó variando la concentración de la sal precursora (15-20 mM), mientras que el agente reductor se mantuvo a molaridad constante (14 mM). La reacción se llevó a cabo mezclando 10 ml de sal precursora y 12 ml de agente reductor a una velocidad de 0.348 cm / s bajo agitación magnética y temperatura ambiente. Después de 3 horas de llevar a cabo la reacción, los sólidos se recuperaron por centrifugación a 10,000 r.p.m. Los productos se lavaron por triplicado con agua destilada para eliminar los subproductos de la sal y el agente reductor. Finalmente, se sometieron a un proceso de secado a 60°C durante 24 horas.

3.2.3 Nanoestructuras de CuO tipo erizo y su actividad catalítica

Se prepararon nanoestructuras de CuO dependientes del tiempo mediante un método de reducción química. Una solución acuosa de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (16 mM, 18 mM y 20 mM) se mezcló con una solución de NaBH_4 (14 mM), agregando la sal precursora al agente reductor en un matraz redondo. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente y bajo agitación magnética durante 5 min.

Inicialmente, la solución de sal precursora presenta un color azul claro y el agente reductor transparente. Después de llevar a cabo la reacción, la solución acuosa cambió a un color negro, que es característico de la presencia de partículas de CuO. Finalmente, los sólidos obtenidos se lavaron y se centrifugaron por triplicado con agua destilada a 12,000 rpm. Para una caracterización adicional, se secaron en un horno a 60 °C durante 12 h. Para la caracterización MEB de las nanoestructuras, las muestras se depositaron en cilindros de carbono.

3.2.4 Nanoestructuras tipo cinta de CuO

Algunas nanoestructuras son el resultado de la síntesis por evolución y envejecimiento en función del tiempo después de llevar a cabo la reacción. Se prepararon nanoestructuras tipo cintas de CuO mediante un método de reducción química. 10 ml de una solución acuosa de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (15 mM y 17 mM) se mezcló con 12 ml de una solución de NaBH_4 (26 mM) y 10 ml de PVP (1.6 mM). Se agregó la sal precursora al agente reductor y posteriormente el agente desaglomerante. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente y bajo agitación magnética durante 5 min. Posteriormente, la muestra fue centrifugada y lavada repetidamente con agua destilada para una caracterización posterior. Las estructuras se forman por envejecimiento aproximadamente después de 2 meses).

3.2.5 Microesferas tipo flor de CuO

En este trabajo se sintetizó estructuras tipo flor de CuO siguiendo la metodología experimental descrita en la sección 3.2.2 En este caso, se usó una concentración alta de la sal precursora (40 mM). La reacción se efectuó mezclando 10 ml de cloruro de cobre el cual fue reducido con 12 ml

de borohidruro de sodio (14 mM). Una variante realizada fue el uso de 10 ml PVP (1.6 mM) en un segundo experimento, para evaluar como limita o favorece el crecimiento de las estructuras.

3.3 Síntesis verde de nanopartículas

3.3.1 Preparación del extracto

Las hojas secas de la planta fueron utilizadas para la reducción química de las nanopartículas (ver la Figura 3.3). La planta se lavó con agua destilada para eliminar el polvo, y luego se trituró en un molino de bolas SPEX 8000 M durante 5 min. El extracto acuoso fue obtenido mezclando 2 g de polvo con 100 ml de agua destilada, la mezcla se calentó a 80 °C durante 30 min con agitación magnética a 6000 r.p.m, la solución se filtró para separar las partículas sólidas con papel filtro Whatman # 41.



Figura 3.2 Pasos en la preparación del extracto de la planta.

3.3.2 Nanopartículas de Cu_2O utilizando *Origanum vulgare*

Para la síntesis de Cu_2ONPs , se utilizó sal de cloruro de cobre (10 mM) como precursor y extracto de *Origanum vulgare* (0.02 g/ml) como agente reductor y estabilizante. Para efectuar la

reacción se mezclaron 10 ml de precursor con (15, 20 y 25 ml) de extracto a temperatura ambiente y sin agitación magnética (Figura 3.4).

3.3.3 Nanopartículas de oro usando *Origanum Vulgare*

Para la síntesis de AuNps, se utilizó como sal precursora el ácido cloro áurico (HAuCl_4) y extracto de *Origanum vulgare* como agente reductor y estabilizador. La biosíntesis de AuNps se realizó mezclando 5 ml de la solución de HAuCl_4 con 1.5 ml del extracto de hojas de la planta. El efecto de la concentración de sal precursora se evaluó empleando tres concentraciones (1, 3 y 5 mM), otra variable analizada fue la cantidad del extracto (0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 g/ml).

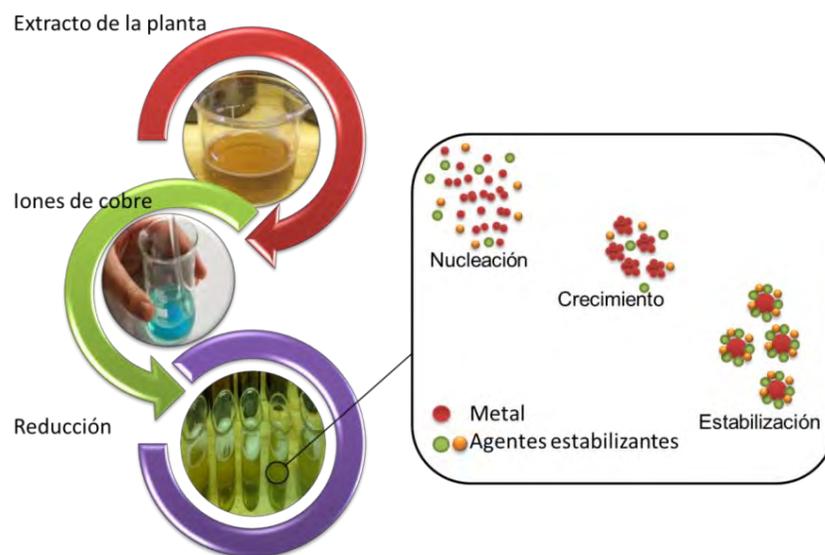


Figura 3.3 Esquema ilustrativo de la biosíntesis de nanopartículas de Cu_2O .

3.3.4 Nanopartículas de Ag utilizando *Origanum vulgare*

Para evaluar la síntesis de AgNps típicamente se mezcló 10 ml de sal de nitrato de plata (2 mM) con 1, 2 y 3 ml de extracto (0.02 g/ml) en solución acuosa. Se analizó el efecto de la concentración de extracto mientras que la cantidad de sal se mantuvo constante.

3.3.5 Síntesis de nanopartículas bimetálicas Cu₂O–Ag

Para la síntesis de estructuras bimetálicas se realizó el proceso en dos pasos.

a) La síntesis de nanoestructuras de Cu₂O fueron sintetizadas por un método convencional como se describe en la sección 2.3.2. Las nanoestructuras de Cu₂O con morfología cúbica y un tamaño de 150 nm, se utilizaron como núcleos o semillas para sintetizar estructuras bimetálicas.

b) La reacción se llevó a cabo mezclando 5 ml de semillas de Cu₂O con 1ml de *Origanum vulgare* (0.01 g/ml) y 2 ml AgNO₃ (2 mM), durante la reacción las semillas de Cu₂O actúan como agentes de nucleación, dando lugar a una nucleación heterogénea donde las AgNPs crecen en núcleos de Cu₂O. En estos experimentos se varió el volumen de AgNO₃ (2, 4 y 6 ml).

3.4 Síntesis híbrida de nanopartículas

3.4.1 Nanopartículas esféricas de Cu₂O para la degradación del azul de metileno

La preparación de las partículas de Cu₂O, se llevó a cabo utilizando CuCl₂.2H₂O como sal precursora, NaBH₄ como agente reductor y *Origanum vulgare* como agente estabilizador. El efecto de la concentración molar de la sal precursora sobre la síntesis de partículas de Cu₂O se evaluó utilizando 4.08 mM y 6.66 mM de CuCl₂.2H₂O, mientras que la concentración del agente reductor y el extracto se mantuvieron constantes en 12.7 mM y 0.02 g / ml, respectivamente. De estas concentraciones molares, se derivan las proporciones agente reductor / sal precursora 3 y 2. Para la preparación de nanopartículas de Cu₂O, se mezclaron simultáneamente 10 ml de una solución acuosa de CuCl₂.2H₂O (4.08 mM o 6.66 mM), 12 ml de NaBH₄ (12.7 mM) y 2.5 ml de extracto (0.02 g / ml) manteniendo una agitación magnética durante 5 minutos a temperatura ambiente. Después de esto, la mezcla se dejó reposar durante 3 h, después de ese tiempo, el color de la solución cambió de negro a amarillo. Los sólidos obtenidos se lavaron y se centrifugaron a 10,000 r.p.m con agua destilada. Finalmente, los productos se sometieron a un proceso de secado en un horno a 60 °C. Durante 24 h.

Otra variable analizada fue la cantidad de extracto que varió en: 0.0037 g / ml, 0.0024 g / ml y 0.0004 g / ml, manteniendo constante la sal precursora (4.08 mM) y el agente reductor (12.7 mM) ver Figura 3.2.

3.4.2 Síntesis de nanopartículas de Cu_2O y CuO con diferentes morfologías

Para la síntesis de Cu_2O , se prepararon soluciones de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (15 mM: 10 ml) y NaBH_4 (26 mM: 12 ml) con una relación de agente reductor a sal precursora igual a 2.08, a estas soluciones se le adicionó: (0.00009, 0.00026, 0.0006) g/ml de extracto de *Origanum vulgare*. La reacción se realizó bajo agitación magnética y a temperatura ambiente. Inicialmente la solución presentó un color negro, después de 1h de reacción se tornó a color amarillo característico de la formación de óxidos de cobre y precipitó un sólido negro indicando la formación de CuO . Los sólidos obtenidos fueron centrifugados a 12,000 r.p.m durante 15 min, después se lavaron con agua destilada por repetidas veces y secados en un horno a 60 °C para su posterior caracterización.

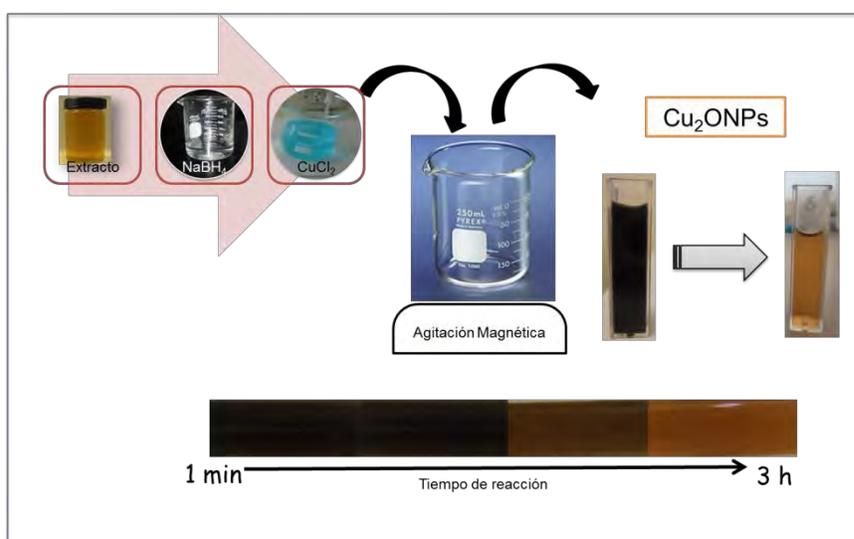


Figura 3.4 Esquema experimental de la reducción química efectuada en la síntesis híbrida de nanopartículas.

3.5 Evaluación de propiedades

3.5.1 Propiedades catalíticas

3.5.1.1 Partículas esféricas de Cu_2O

Se evaluó la actividad catalítica de las Cu_2ONPs en la degradación del azul de metileno. El análisis se realizó en celdas de cuarzo de 3.5 ml. Se mezclaron 1.5 ml de solución de azul de metileno (5 mg / L) y 2 ml de la solución que contenía Cu_2ONPs (3.15 mg / ml) en la celda. La

actividad catalítica de las nanopartículas se analizó mediante UV-vis, controlando los cambios en la banda de absorbancia del azul de metileno (665 nm).

3.5.1.2 Partículas similares a erizos de CuO

La actividad catalítica de las partículas similares a erizos de CuO se probó en la degradación del azul de metileno (MB), la rodamina B (RhB) y el índigo carmín (IC). El análisis se realizó en celdas de cuarzo de 3.5 ml. 2 ml de la solución que contiene CuO similares a un erizo se mezclaron con 1 ml de cada colorante orgánico (MB 8.44×10^{-6} M, RhB 8.62×10^{-6} M, e IC 3.55×10^{-5} M). La actividad catalítica de las partículas se analizó mediante UV-vis, observando los cambios en la banda de absorbancia de 663 nm, 554 nm y 611 nm, correspondientes a cada tinte orgánico, respectivamente.

3.5.2 Propiedades ópticas (celda solar)

3.5.2.1 Preparación de la película de óxido de Titanio (TiO₂)

Los vidrios de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) se limpiaron antes de usarse con agua, etanol y etanol-acetona en un baño de ultrasonido durante 15 min. Todos los fotoelectrodos consistieron de tres capas diferentes de TiO₂ que se apilaron una sobre otra. 1) capa compacta: una solución de titanio di-isopropóxido (18 g) en etanol (2 g)(22.8 ml: 2.01 ml V: V) depositada por pirólisis de pulverización (36 ciclos) sobre un FTO y sinterizada a 500 °C durante 30 min para obtener una capa de 190 nm (Figura 3.5). Esta capa garantiza la ausencia de atajos reduciendo los procesos de recombinación entre el electrolito y el FTO. 2) Capa transparente: la pasta de TiO₂ (18NR-T, tamaño de partícula promedio de 20 nm) se deposita sobre la capa compacta por el método de Doctor Blade obteniendo una película con un espesor de 6 nm y se sinteriza a 80 °C por 15 min. Esta capa será la capa activa donde los sensibilizadores serán adsorbidos y se realizará el proceso de foto-absorción. 3) Capa de dispersión: la pasta reflectora (WER2-0, tamaño de partícula promedio de 500 nm) se deposita sobre la capa transparente por el método de Doctor Blade obteniendo una capa con un grosor de 9 nm aproximadamente y se sinteriza a 80 °C por 15 min. Esta última capa dispersará la luz que ha pasado a través de las dos primeras capas sin ser absorbidas, dando una segunda oportunidad de ser absorbido por los puntos cuánticos. Las películas fueron sinterizadas por 30 min a 500 °C para obtener un buen contacto eléctrico entre nanopartículas.

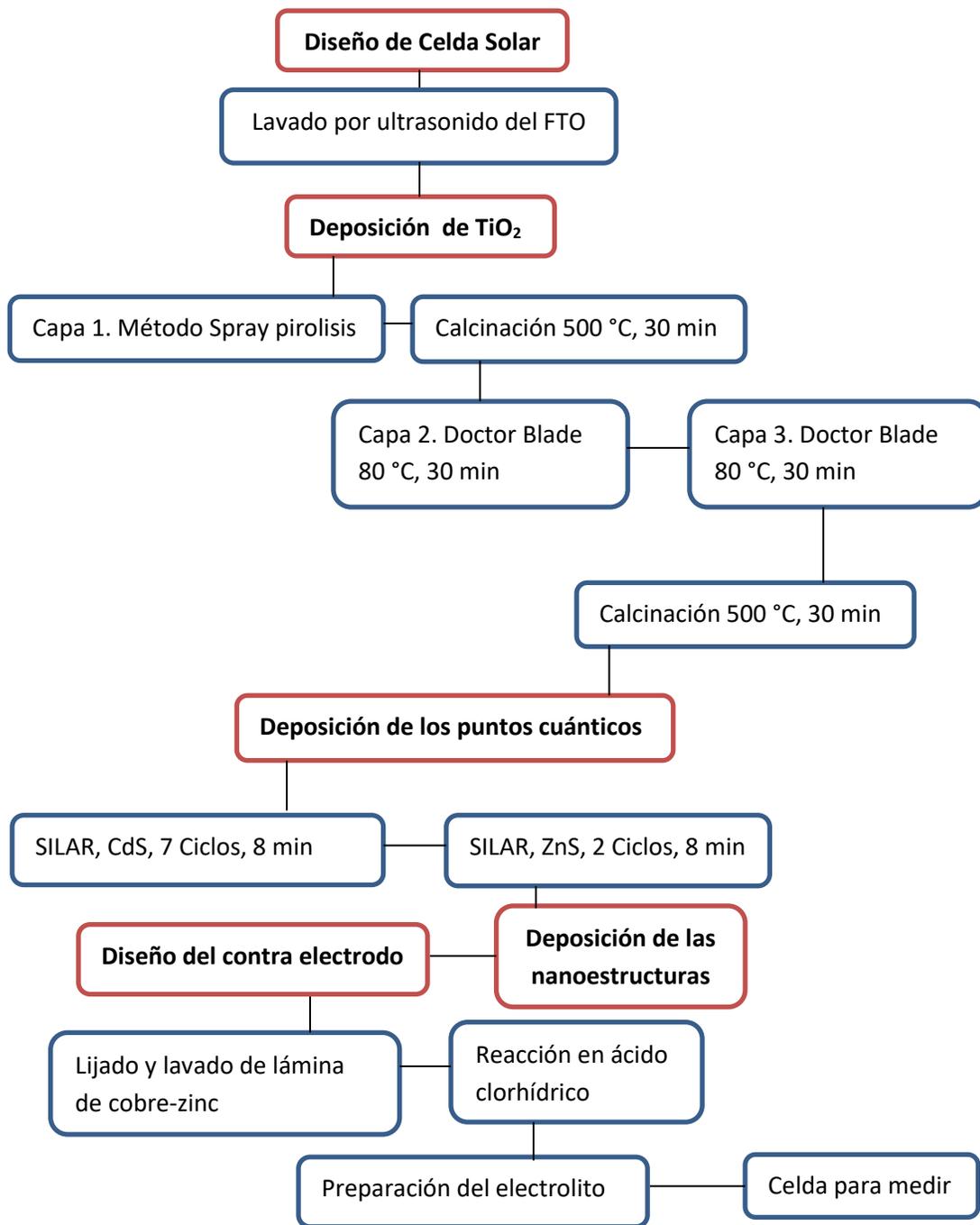


Figura 3.5 Diagrama de flujo para el diseño de la celda solar.

3.5.2.2 Deposición de los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio (QD CdS) y de sulfuro de zinc (QD ZnS) por el método (SILAR)

La deposición de los puntos cuánticos (QD) se realiza en dos etapas:

- a) Para la formación del sulfuro de cadmio (CdS) en la película de óxido de titanio (TiO₂) por el método SILAR se prepararon 4 soluciones: 1) Solución catiónica precursora (0.05 M CdAc en etanol 60 ml a 120 °C), 2) 30 ml de etanol, 3) solución aniónica precursora (0.05 M Na₂S en metanol: H₂O (V: V= 1:1) a temperatura ambiente) y 4) metanol: H₂O (V:V= 1:1). El método SILAR consiste en sumergir el sustrato de TiO₂ en cada una de las soluciones (7 ciclos, 1 min). El orden de sumersión fue el siguiente: el sustrato de TiO₂ se sumerge 1 min en la solución 1, donde los cationes son absorbidos en la superficie de la película de TiO₂, después el sustrato se sumerge en la solución 2 donde los cationes excedentes que no se encuentran absorbidos son removidos junto con otros iones que se encuentran en la capa de difusión, consecutivamente se sumerge ahora en la solución 3, donde los aniones reaccionan con los cationes absorbidos y forman los sólidos de QDCd. Por último, la película se sumerge en la solución 4 y los iones que se encuentran en exceso en la capa de difusión son removidos.

- b) El sustrato preparado se cubrió con QDs ZnS por un proceso SILAR el cual actúa como una capa de pasivación, se prepara una solución de acetato de Zinc (0.1 M ,30 ml H₂O) y otra de sulfuro de sodio (0.1M, 30 ml H₂O). El sustrato preparado se sumerge en las soluciones de cada precursor con intermedios de lavado mediante agua tridestilada (2 ciclos, 1 min cada sumersión)

3.5.2.3 Depósito de partículas de Cu₂O

Después de la síntesis, las partículas de Cu₂O se depositaron en las películas de TiO₂ por deposición con micro pipeta de forma directa a una distancia de 0.1 mm.

3.6 Caracterización

3.6.1 Técnicas de caracterización

Se emplearon diferentes técnicas de caracterización para evaluar la síntesis de las partículas. Se usó espectroscopía UV-vis (espectrofotómetro Beckman DU-20) para evaluar la formación de partículas. Microscopía electrónica de barrido (Jeol JSM 7600-F FEG-SEM), así como microscopía electrónica de transmisión (Phillips Tecnai F-20 operado a 200 KeV) se emplearon para determinar el tamaño, la morfología y la composición química de las muestras. Se llevó a cabo un análisis de difracción de rayos X (Bruker D8 ADVANCE DAVINCI) para determinar la estructura cristalina, y los grupos funcionales implícitos en la reacción utilizando extracto de *Origanum vulgare* se evaluaron por espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (Tensor 27, Bruker). El área de superficie específica, el tamaño de los poros y el volumen de poros de las muestras preparadas se determinaron mediante isothermas de adsorción-desorción de N₂ (Autosorb iQ Station 1, 77.35 ° K) bajo una condición de adsorción continua. Los resultados fueron obtenidos por análisis de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

3.6.2 Espectroscopía Ultra violeta Visible (UV-vis)

La espectroscopía consiste en la absorción de la radiación ultravioleta visible en un rango de longitud de onda de 160 nm a 750 nm por una partícula. Esta absorción se da por interacción entre los electrones de la superficie y la radiación electromagnética que inducen la resonancia de plasmón superficial la cual depende de la composición, forma, tamaño y cristalinidad de la muestra. Es una técnica factible y rápida, el análisis se realiza con muestras en solución acuosa.

3.6.3 Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)

Esta técnica proporciona un espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias inorgánicas y orgánicas, por lo cual es posible realizar una identificación de los materiales. El equipo permite el análisis directo de la superficie de las nanoestructuras. Este método permite obtener la absorción o emisión de energía originada por la interacción entre la radiación electromagnética y las nanoestructuras. Las moléculas tienen modos normales vibracionales es decir, una molécula puede absorber la energía de fotones en el rango energético de IR, en el caso en que exista una diferencia en el momento bipolar de la molécula mientras ocurre un movimiento vibracional rotacional y cuando la frecuencia asociada con la radiación resuena con el movimiento vibracional. Los espectros muestran bandas típicas de grupos

funcionales particulares y que tienen localizaciones e intensidades específicas dentro de los espectros infrarrojos.

3.6.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Esta técnica consiste en acelerar los electrones los cuales pasan a través de una muestra delgada por medio de una lente condensadora, al cruzar la muestra los electrones pueden ser o no desviados por las vacancias en la red cristalina, de esta manera es posible obtener el patrón de difracción de la muestra. En el TEM se puede alternar entre observar la imagen de la muestra y ver su patrón de difracción cambiando la potencia de la lente empleada. La gran resolución del MET es el resultado de las pequeñas longitudes de onda a las que opera. Existe otra técnica en este equipo, que provee datos precisos acerca del tamaño, la forma y la cristalografía de las NPs. Una gota de la muestra a observar se depositó en una rejilla de cobre y se dejó secar al aire libre para garantizar su análisis.

3.6.5 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Las imágenes de un microscopio electrónico se obtienen mediante la detección, procesamiento y visualización de las señales resultantes de las interacciones entre un haz de electrones de alta energía con la materia. Estas interacciones pueden proporcionar información sobre topografía, composición y estructura cristalográfica. En un microscopio electrónico de barrido la imagen se obtiene a partir de las señales emitidas por la muestra y se va formando a medida que el haz de electrones se desplaza sobre una porción de su superficie. Este barrido (scanning) se realiza línea por línea sobre una pequeña zona de forma rectangular (raster). Esta zona es la que se visualiza ampliada en la imagen final [169].

3.6.6 Difracción de Rayos X

Es una técnica de caracterización básica y muy importante que permite conocer la estructura cristalina de sólidos, composición química e identificar materiales desconocidos. En difracción un haz colimado de rayos X incide en la muestra y es difractado por la estructura cristalina de acuerdo a la ley de Bragg. La muestra no requiere de una preparación previa cuando es analizada en forma de polvos ultrafinos.

3.6.7 Autosorb iQ Station 1

El área superficial específica, el tamaño de poro y el volumen de poro de las muestras preparadas se determinaron mediante isothermas de adsorción y absorción de N₂ (Autosorb iQ Station 1 a 77,35 K) en condiciones de adsorción continua. Se utilizaron los análisis de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). (Soporte técnico, CINVESTAV-Querétaro).

3.6.8 Caracterización de la celda solar

Se utilizó un equipo de Spin coater (VTC-100B) en la deposición de micropartículas de Cu₂O sobre el electrodo y Denton vacuum (Desk IV) para la deposición del oro por plasma que se usó en algunas muestras como electrodo y contra electrodo.

Las curvas de densidad de corriente (J-V) se midieron en un equipo de Gamry potenciostat 600, escaneando de 0 a 600 mV a 100 mV /s. Las muestras se iluminaron con un Oriel Sol 3A simulador solar durante la medición. Se ajustó la intensidad de la luz empleando una celda solar de Si calibrada (NREL) que tiene KG-2 filtro para una intensidad de la luz solar (100 mW / cm²). Las mediciones IPCE de los espectros se realizaron con un monocromador (modelo de puerto 74125), (Soporte técnico, Universidad de Guadalajara, Centro universitario de los Lagos).

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este capítulo, contiene los resultados derivados del presente trabajo de investigación. En primer lugar, se muestra la síntesis de partículas de Cu, Cu₂O y CuO por el método de reducción química convencional, seguido por la biosíntesis de nanopartículas de Au y Cu₂O empleando un método de química verde, posteriormente, se presentan las nanoestructuras bimetálicas del tipo Cu₂O-Ag y finalmente, se muestran los resultados obtenidos de las propiedades catalíticas y ópticas de las nanoestructuras sintetizadas.

a) Resultados obtenidos por síntesis convencional

4.1 Nanopartículas de Cu

La Figura 4.1a muestra los resultados obtenidos después de la reducción química de la muestra con la mayor relación RA / PS utilizada en este trabajo (2.6). Se observó una banda típica de la resonancia de plasmón superficial de CuNPs situada a 569 nm. Además, también se encontró un pequeño pico de SPR a 485 nm, que indica la presencia de partículas de Cu₂O. La oxidación parcial de las partículas proviene de su contacto directo con el aire, lo que concuerda con trabajos anteriores[170]. Sin embargo, en este caso, considerando las diferencias en la intensidad de fase de ambas bandas, la cantidad de CuNPs es mayor en comparación con Cu₂O.

La técnica de difracción de rayos X se utilizó para ampliar la caracterización estructural. La Figura 4.1b muestra el patrón de DRX del polvo sintetizado, lo que indica una mezcla de fases derivadas de la reducción química de iones Cu²⁺ empleando NaBH₄ como agente reductor y PVP como estabilizador de superficie. Una mayor intensidad del pico de difracción (111) fcc- Cu NPs en comparación con el pico (111) fcc de las partículas de Cu₂O indica que se obtuvo más de la fase cristalina de CuNPs.

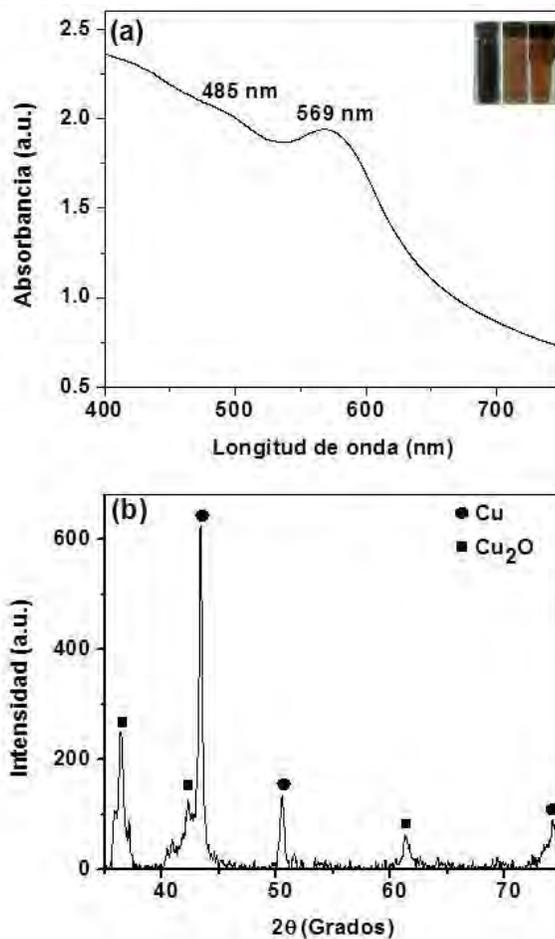


Figura 4.1 a) Espectros UV-vis de CuNPs sintetizados para una relación RA / PS igual a 2.6. b) Patrón de DRX de los sólidos obtenidos.

Para cuantificar el porcentaje de Cu y Cu₂O, se utilizaron las intensidades relativas del pico de Cu (111) y el pico de Cu₂O (111), como se describe en la fórmula (4.1) [113].

$$\% \text{ CuNPs} = \frac{I_{111} \text{ Cu}_2\text{O}}{I_{111} \text{ Cu}_2\text{O} + I_{111} \text{ Cu}} \quad (4.1)$$

Al utilizar esta técnica, se determinó que la fracción de volumen de CuNPs de la muestra sintetizada era del 72 %. Este resultado confirma que el presente método ha producido un gran

porcentaje de CuNPs en comparación con la fase de Cu_2O . Estos resultados concuerdan con la técnica UV-vis.

La Figura 4.2a-b muestra un par de imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) que ilustran los nano-sólidos formados después de la reducción química de CuCl_2 . Como se ve en la Figura 4.2a, se preparó una cantidad significativa de CuNPs que indica un buen rendimiento en la síntesis de la reacción. Además, a juzgar por la imagen retrodispersada de la Figura 4.2b, podemos apreciar partículas semiesféricas y poliédricas que tienen diferencias de contraste Z.

Las partículas semiesféricas se observan con un contraste de color gris claro y las partículas poliédricas con un contraste de color gris medio. Estos resultados y su combinación con los análisis de DRX muestran que las partículas semiesféricas corresponden a la composición de Cu, mientras que las morfologías poliédricas corresponden a las partículas de Cu_2O . La existencia de oxígeno en el aire reacciona con el Cu, oxidando el material y modificando su morfología. La cantidad más significativa observada de nanopartículas de cobre formadas en comparación con algunos trabajos anteriores [90, 97] puede estar relacionada con el uso de un exceso de agente de surfactante PVP, que logra una buena estabilización de las CuNPs, además retardando su oxidación.

El análisis químico obtenido por EDS de la muestra (Fig. 4.2c) indicó la presencia de Cu y O, confirmando la composición química de los productos. Estos resultados concuerdan con las técnicas de caracterización anteriores. Las partículas de CuNPs y Cu_2O también se observaron mediante microscopía electrónica de transmisión (MET).

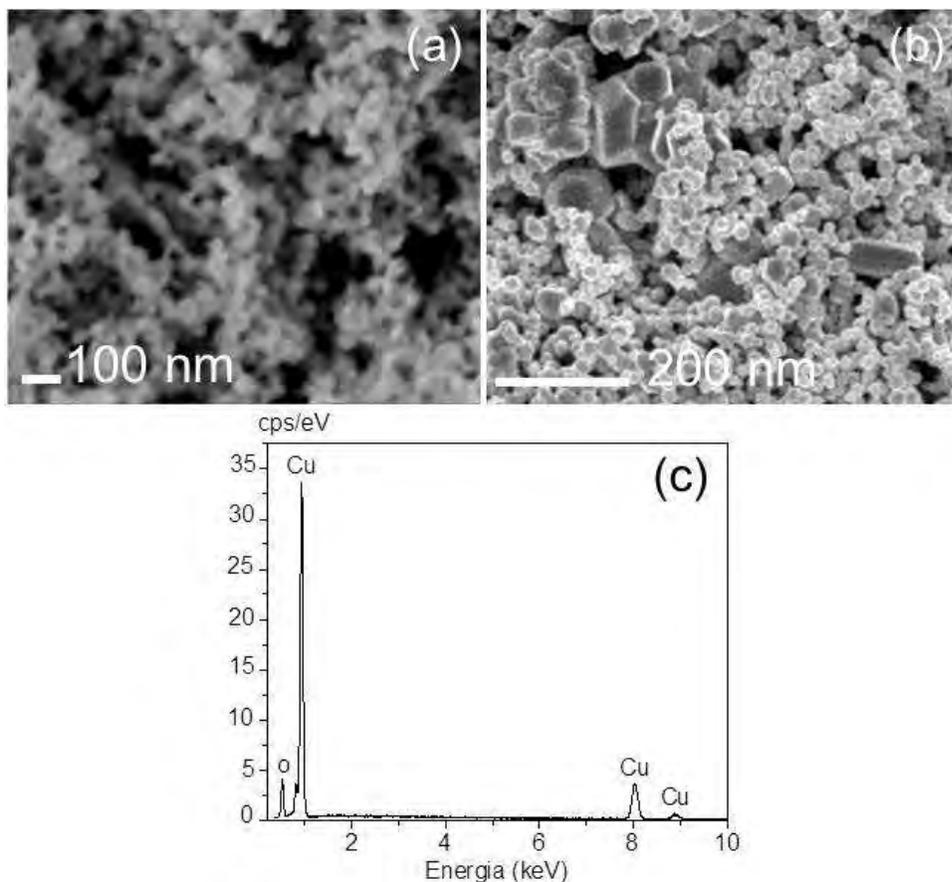


Figura 4.2 Imágenes MEB de las partículas sintetizadas utilizando una relación RA / PS de 2.6 a) NPs de Cu semiesféricas con un tamaño promedio de 7 nm y b) partículas poliédricas de Cu_2O con un tamaño de 150 nm, c) análisis químico de los sólidos sintetizados.

Las partículas de CuNPs y Cu_2O también se observaron mediante microscopía electrónica de transmisión (MET). Las Figuras 4.3 a-b muestran un par de imágenes MET de campo claro tomadas de las partículas de Cu. Se puede ver que son de forma semiesférica con una distribución de tamaño de partícula estrecha. El tamaño de partícula promedio, según lo determinado por micrografías de MET, fue de 7 nm.

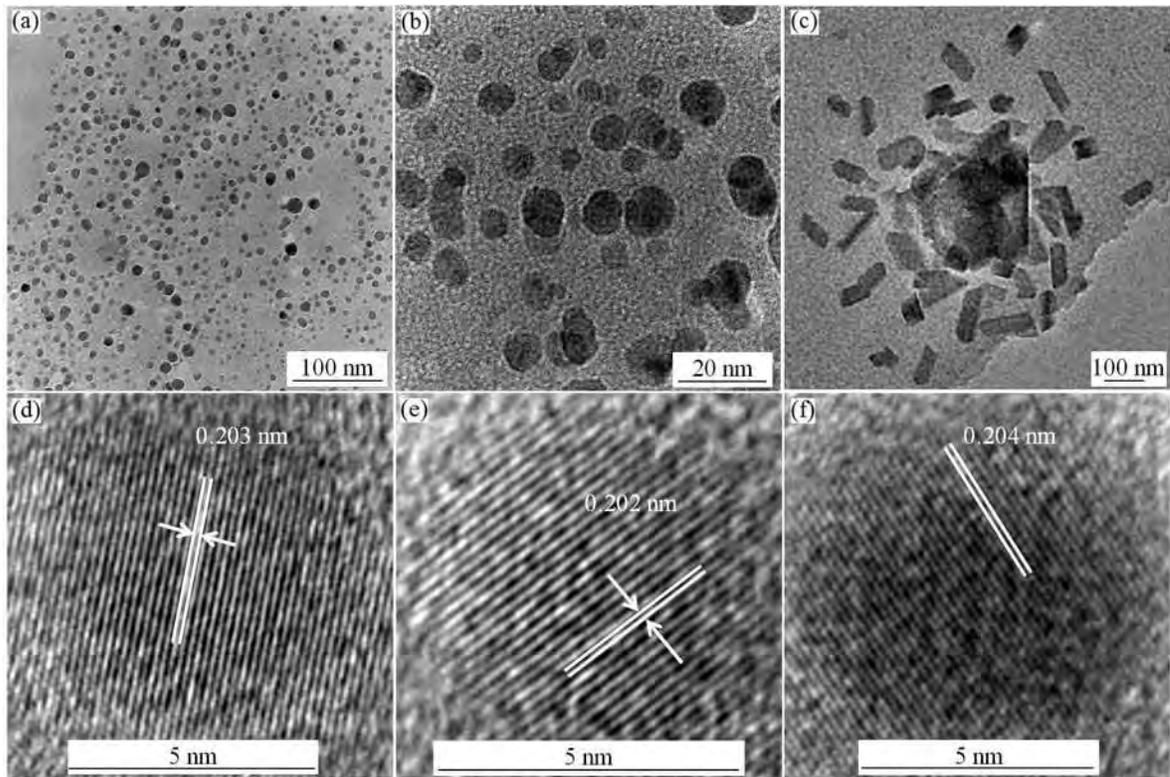


Figura 4.3 a) - b) Imágenes de MET de CuNPs semiesféricas c) Micrografía de MET de partículas de Cu_2O poliédricas. d) - f) imágenes HRTEM que muestran distancias entre espacios que corresponden a la estructura cúbica de Cu.

Mientras que las partículas de óxido poliédrico tienen tamaños más grandes de hasta 150 nm (Fig. 4.3c). En las Figuras 4.3 d-f se muestran imágenes de HRTEM típicas de las CuNPs. Las distancias entre las capas corresponden a 0.203 nm, 0.202 nm y 0.204 nm, respectivamente, y pertenecen a los planos cristalográficos (111) del Cu fcc. Los resultados anteriores demuestran que se obtuvieron partículas pequeñas en la proporción de concentración de agente reductor / sal precursora (RA / PS) que es igual a 2.6. Sin embargo, para una proporción menor (RA / PS), el tamaño de partícula promedio de los productos aumentó sustancialmente. Por ejemplo, la Figura 4.4a-b muestra la morfología de las partículas de Cu_2O para las relaciones de concentración RA / PS de 2.0 y 1.84, respectivamente. Se observaron de estas imágenes partículas con morfología en forma de estrella y su tamaño promedio fue de alrededor de $0.5 \mu\text{m}$. A medida que la relación RA / PS disminuyó aún más (1.66), las partículas se transforman en morfologías semiesféricas. Para

estas condiciones, el tamaño de partícula promedio está cerca de $2\ \mu\text{m}$ (Fig. 4.4c). La Figura 4.4d muestra un análisis químico de los sólidos que es ilustrado en la Figura 4.4c, en el que se observa el cobre con mayor intensidad, seguido de oxígeno con una menor intensidad; lo que indica que la composición del material obtenido es Cu_2O .

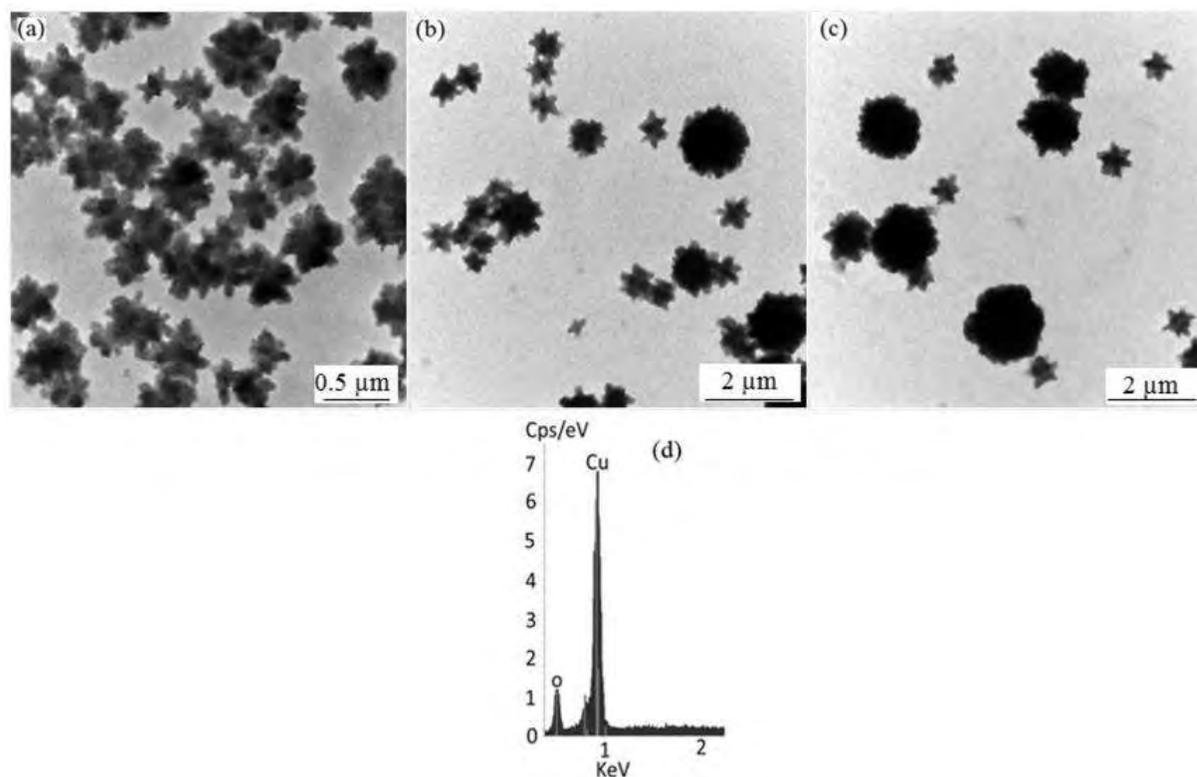


Figura 4.4 a) - c) Micrografías MEB de partículas de Cu_2O sintetizadas a una relación de RA / PS igual a 2, 1.84 y 1.66 respectivamente, d) Análisis químico de las partículas.

La Figura 4.5 muestra imágenes de microscopía electrónica de transmisión de los productos de Cu_2O obtenidos. La Figura 4.5a-b muestra micrografías de campo claro así como de campo oscuro anular de alto ángulo de microscopía electrónica de transmisión (HAADF-STEM) respectivamente, de la morfología en forma de estrella, como se puede observar en la Figura 4.5a, las puntas de la estrella tienen tamaños cercanos a la escala nanométrica. Además, algunos de ellos tienen una terminación de punta afilada, mientras que otros tienen una forma cuadrada. Este tipo de morfología se ha observado en otras composiciones como en oro, considerando la revisión bibliográfica exhaustiva que se realizó, es la primera vez que se observan en Cu_2O .

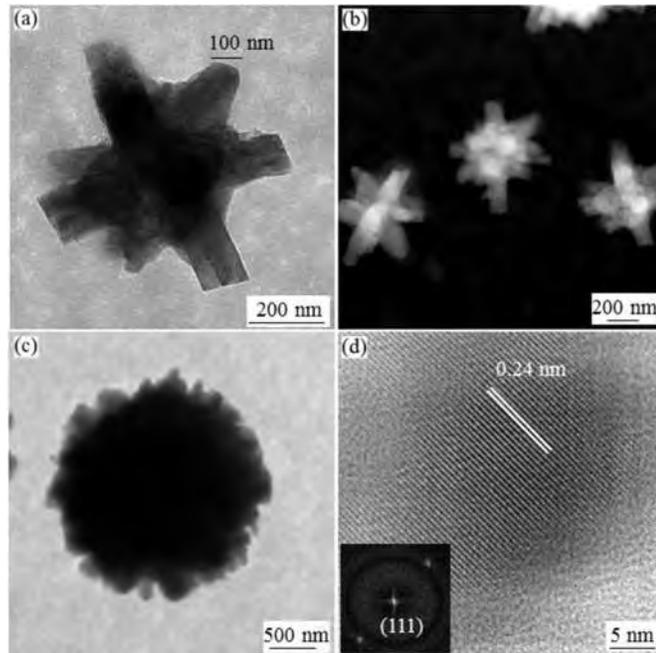


Figura 4.5 a) y c) Imágenes de microscopía MET de campo claro que corresponden a partículas de Cu_2O sintetizadas con una relación RA / PS igual a 2 y 1.66, respectivamente. b) Micrografías HAADF-STEM muestran una morfología en forma de estrella. d) Imágenes de alta resolución donde la medición de las franjas corresponden a los planos cristalográficos (111) de la fase cúbica de Cu_2O .

Este tipo de crecimiento se debe a la alta cantidad de iones de cobre reducidos que crecen en direcciones preferenciales. Sin embargo, con los aumentos relativos en la sal precursora (relación RA / PS), el tamaño de los productos aumenta por la saturación del material alrededor de la rama de las estrellas, lo que da morfologías esféricas, como se muestra en la Figura 4.5c.

Las observaciones de HRTEM tomadas de una rama de la morfología Cu_2O en forma de estrella mostraron su estructura cristalina, como se muestra en la Figura 4.5d. La imagen indica que la rama tiene una distancia entre capas de 0.25 nm, que está de acuerdo con los planos cristalográficos (111) de la fase Cu_2O cúbica. Estos resultados indican que para relaciones RA / PS altas (2.6), el producto principal fue CuNPs. A medida que la relación RA / PS disminuyó, la composición de las partículas de Cu_2O cambió, primero con la morfología en forma de estrella a 2.0 y 1.84 y luego a las partículas semiesféricas a 1.66.

4.2 Nanopartículas poliédricas de Cu₂O

Se puede analizar el color de la reacción el cual varía con la concentración de iones Cu, mostrando así la formación de Cu₂ONPs (Fig. 4.6). El color azul claro inicial de la sal precursora de CuCl₂ se convirtió en negro (10 mM, 13 mM y 14 mM), aceituna verde (15 mM), oliva verde mediana (16 mM), varilla marrón dorada (18-20 mM) y, finalmente, naranja (20 mM) con un aumento en la sal precursora que indica las diferentes características de las NPs obtenidas.

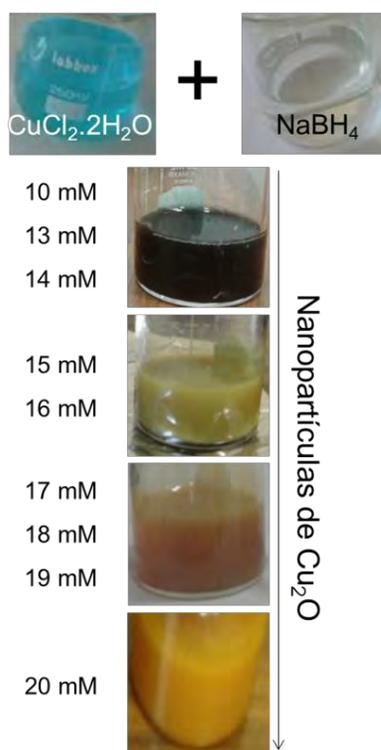


Figura 4.6 Imágenes donde se muestra el color inicial de la sal precursora (azul), el agente reductor (transparente) y los cambios de color de la solución, que contienen las nanopartículas de Cu₂O sintetizadas a diferentes concentraciones molares de CuCl₂.

Mediante la técnica UV-vis se monitorizó la formación de los coloides de Cu₂O. La Figura 4.7 muestra los espectros UV-vis de las NPs sintetizadas después de 15 minutos de reducción. En los Puede los espectros UV-vis puede verse la influencia del precursor de sal en la formación de Cu₂ONPs. Por ejemplo, en cada una de las concentraciones de 15 y 16 mM, los espectros muestran una banda SPR ubicada a 487 y 498 nm, respectivamente. Sin embargo, las muestras con niveles más altos de CuCl₂ tienen dos bandas de absorción de SPR. En el rango de

concentración de 17-19 mM, ambas bandas de SPR están ubicadas a 508 y 580 nm, mientras que para las bandas de concentración de sal 20 mM aparecen a 497 y 580 nm. En general, las posiciones de todas las bandas de SPR coinciden con las reportadas previamente para Cu₂ONPs [171]. Sin embargo, la existencia de dos bandas SPR podría estar relacionada con la presencia de dos tipos de morfologías como se discutirá más adelante.

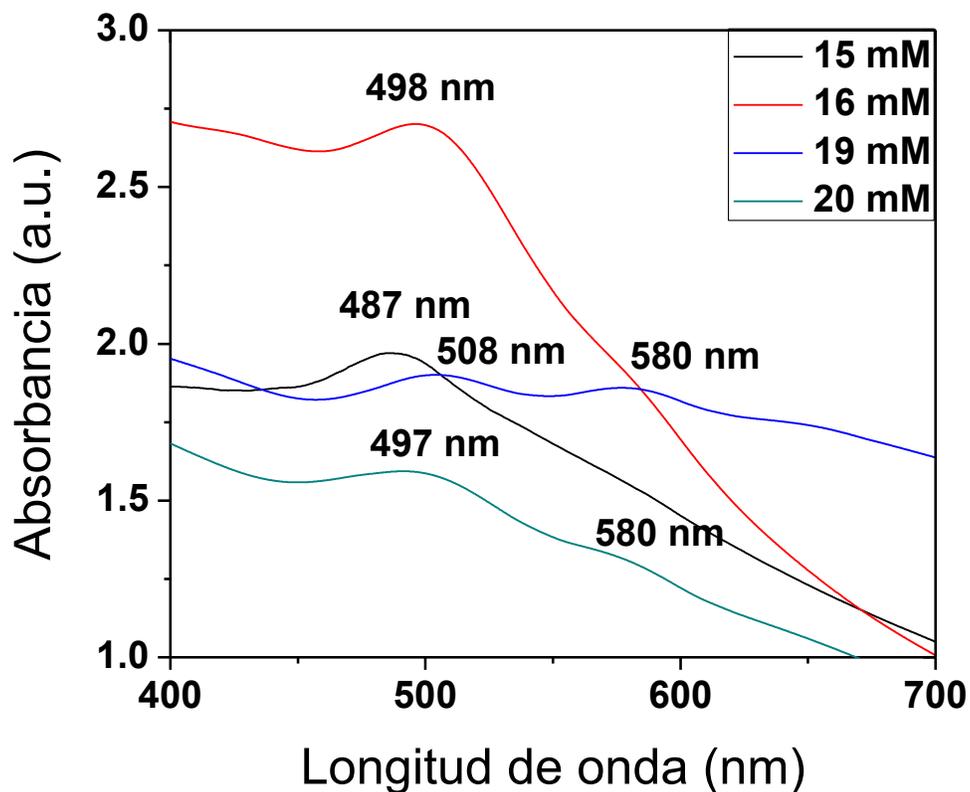


Figura 4.7 Espectros de absorción UV-vis de nanopartículas de Cu₂O variando la concentración molar de CuCl₂.

Para conocer la morfología de los sólidos preparados de Cu₂O, las muestras se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). La Figura 4.8a-c presenta micrografías MEB representativas de las partículas sintetizadas con la concentración de CuCl₂ 15 mM que revelan una cantidad significativa de nanocubos de Cu₂O, que muestran sus seis facetas {100}. La Figura 4.8d corresponde a una imagen de MEB de bajos aumentos presentando cristales

cúbicos de Cu_2O , lo que sugiere un producto con una forma uniforme y un diámetro promedio de alrededor de 100 nm.

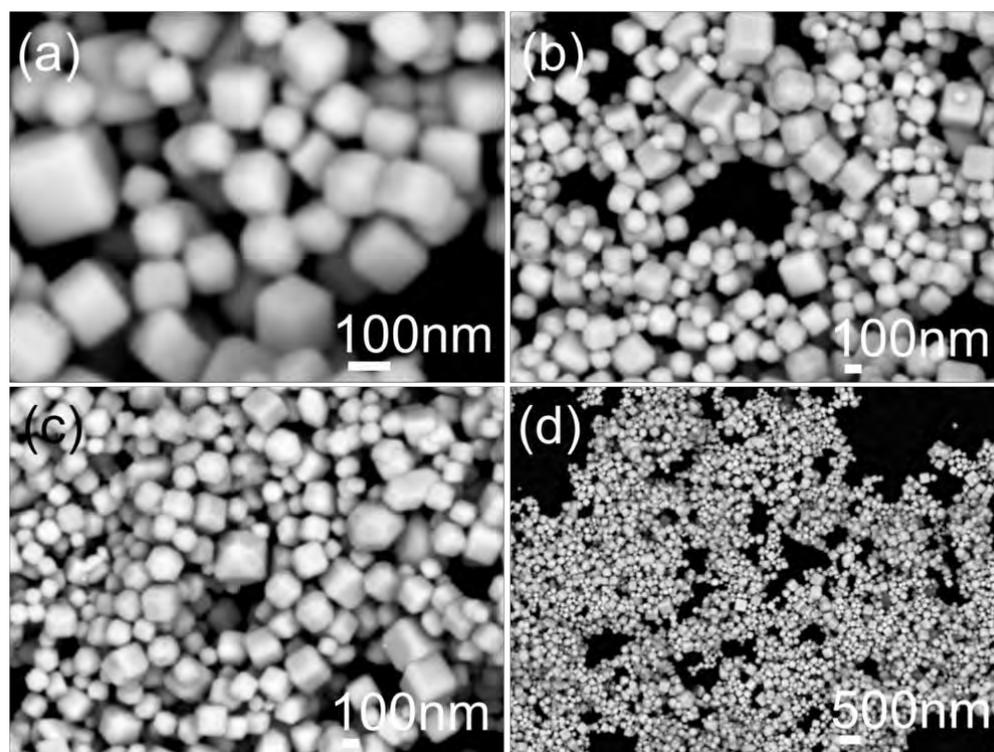


Figura 4.8 Imágenes MEB de nanocubos de Cu_2O sintetizados utilizando CuCl_2 15 mM.

No obstante, en las muestras se distingue una dispersividad no adecuada debido a la ausencia de un agente surfactante como se informó anteriormente en algunos trabajos [114].

La Figura 4.9 muestra el mapeo químico de las partículas que tienen una morfología cúbica. En la Figura 4.9a, se muestra la imagen de electrones secundarios (SE). La Figura 4.9b ilustra la distribución de los rayos X del elemento de cobre (Cu), y la Figura 4.9c muestra la distribución de los rayos X de oxígeno (O). Finalmente, la Figura 4.9d ilustra un análisis químico puntual efectuado en los sólidos. Estos resultados corroboran la composición simple de las partículas sintetizadas con Cu_2O .

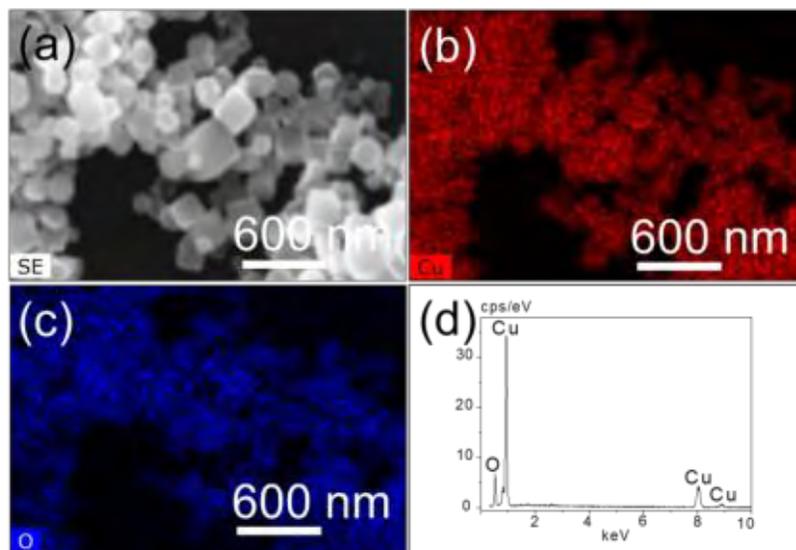


Figura 4.9 Mapeo químico de los nanocubos de Cu_2O : a) imagen MEB, b) distribución de rayos X de cobre, c) distribución de rayos X de oxígeno y d) análisis químico puntual de los nanocubos realizado mediante EDS.

Las NPCu_2O también crecen en forma octaédrica, con incrementos en el precursor de la concentración de sal (16 mM) como se muestra en la Figura 4.10. Por ejemplo, la Figura 4.10a presenta una imagen MEB de alta amplificación, donde los octaedros muestran sus ocho facetas $\{111\}$. En la Figura 4.10b-c, se muestra una forma uniforme y una distribución de tamaño de partícula relativamente estrecha. El tamaño promedio de los octaedros de Cu_2O es de aproximadamente 150 nm. Al mismo tiempo, la imagen de MEB de bajas amplificaciones, en la Figura 4.10d, corresponde a una imagen que confirma un gran número de partículas octaédricas obtenidas. Es obvio que las partículas de Cu_2O con sus diferentes facetas expuestas pueden exhibir distintas propiedades físicas y químicas.

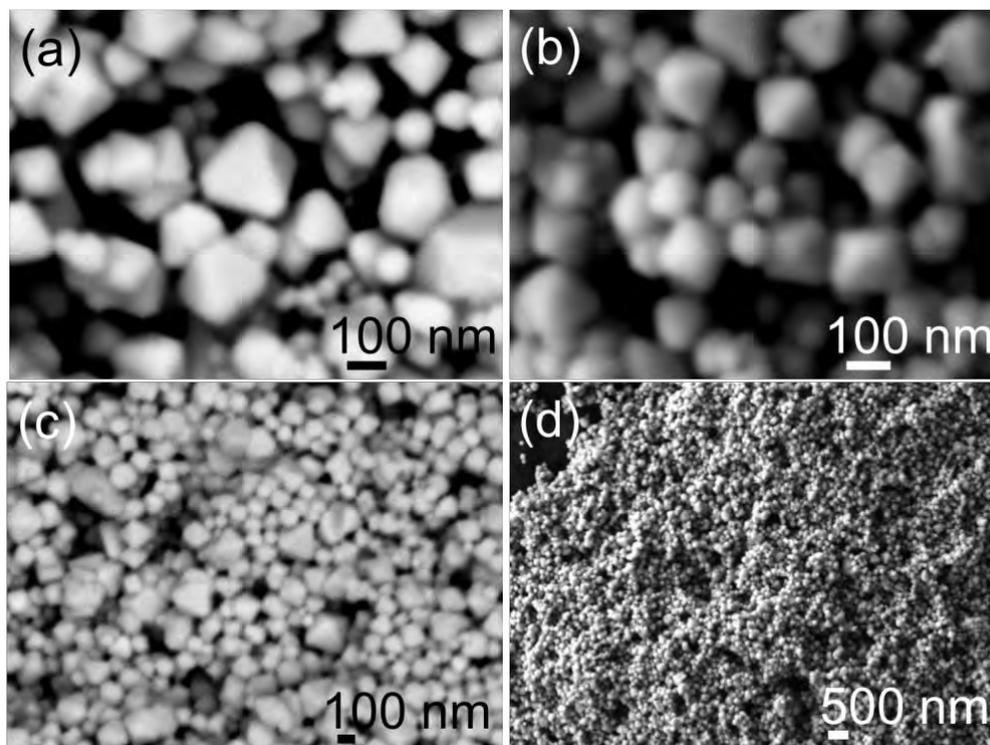


Figura 4.10 a)-d) Imágenes MEB de Cu₂O octaédrico sintetizado utilizando CuCl₂ 16 mM.

Al aumentar la concentración del CuCl₂ de 17 mM a 19 mM, se obtuvieron otras formas de nanopartículas tal como se muestra en las Figuras 4.11a-f. Todos estos especímenes exhibieron la misma microestructura formada por morfologías cúbicas truncadas y octaédricas truncadas de partículas de Cu₂O. El octaedro truncado está formado principalmente por ocho planos {111} y seis plano {100}. Además, se obtuvieron formas de octaedro truncado y formas cúbicas truncadas después de la reacción realizada con 20 mM de CuCl₂ (Figura 4.12 a-d). Las nanopartículas de Cu₂O con múltiples caras expuestas presentan mejores actividades fotocatalíticas que las caras de alta simetría debido a su mayor área de superficie específica [67].

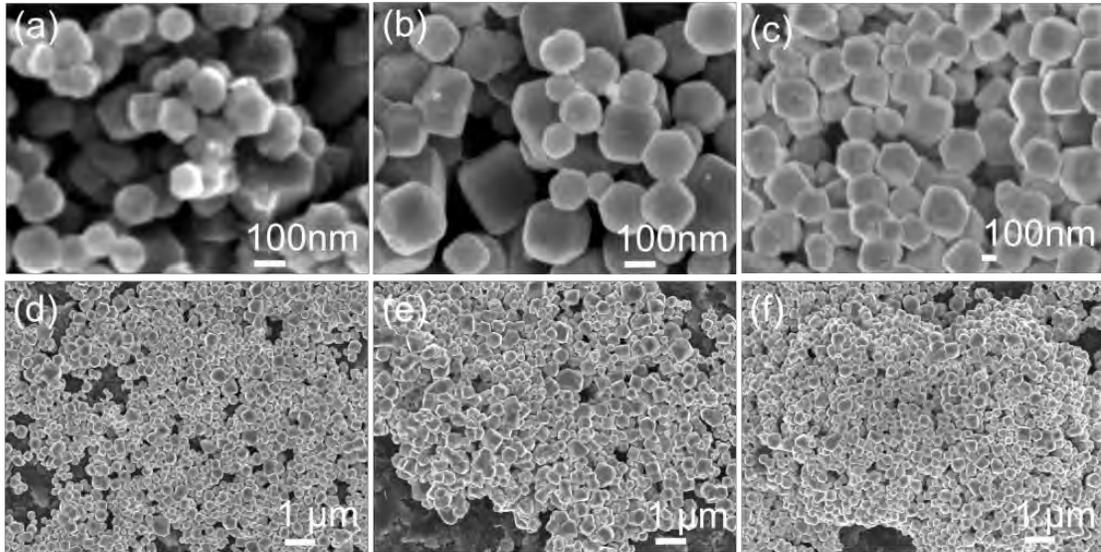


Figura 4.11 a)-f) Distintas imágenes de MEB a altas y bajas ampliaciones de partículas octaédricas truncadas de Cu_2O sintetizadas a partir de 17-19 mM CuCl_2 .

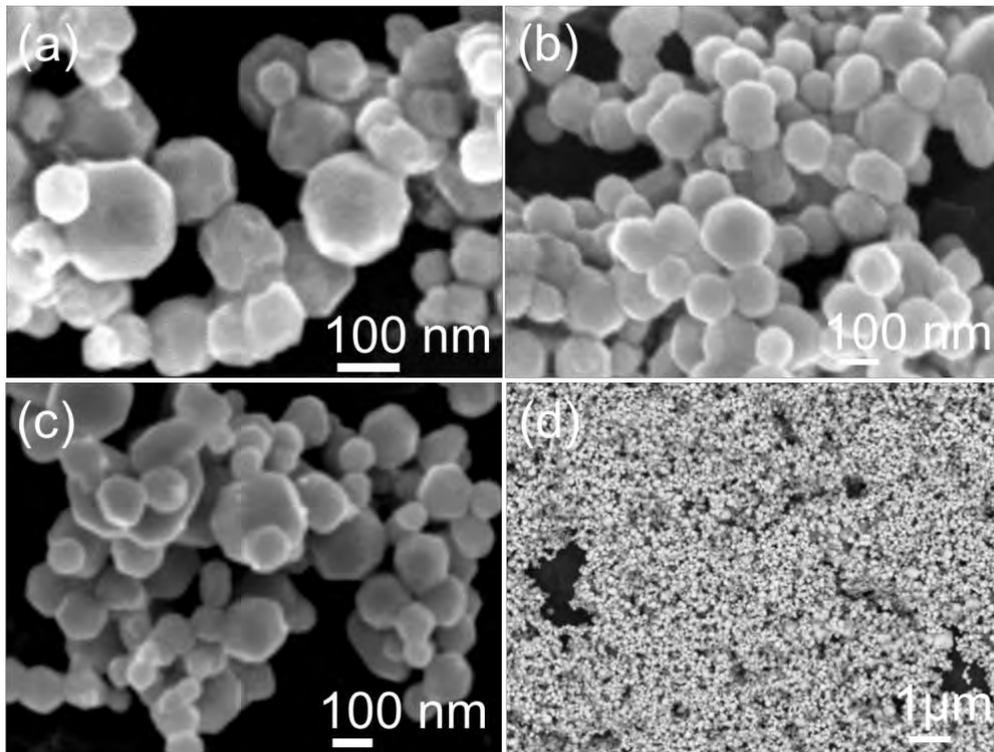


Figura 4.12 a)-d) Imágenes MEB de octaedros truncados y cubos truncados de Cu_2O sintetizados a una concentración de 20 mM de CuCl_2 .

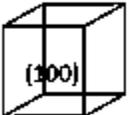
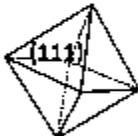
Como se puede recordar de la técnica UV-vis, las muestras a 15 y 16 mM presentan solo una banda SPR, mientras que las muestras a 19 y 20 mM muestran dos bandas de absorción SPR. A partir de los resultados de MEB registrados a las mismas concentraciones de CuCl_2 , se logra determinar una forma de NPCu_2O para el primer conjunto de concentraciones y dos formas de NPs para los dos conjuntos de concentración posteriores. De esta manera, ambas técnicas concuerdan bien con los tipos de morfología aquí obtenidos. La Tabla 4.1 resume las condiciones de síntesis utilizadas para preparar las partículas de Cu_2O que indican la forma cristalina, la concentración molar del precursor, el tamaño de partícula promedio y la distribución del tamaño de partícula.

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) para las diferentes concentraciones, también corroboran que existe una variación en la relación de intensidad de la fase Cu_2O entre los planos $\{111\}$ y $\{200\}$ con respecto a la relación teórica ($R = 2.87$). Las intensidades relativas de ambos picos proporcionan información sobre la orientación del cristal. Las relaciones R obtenidas para las diferentes concentraciones de las formas precursoras y morfológicas se presentan también en la Tabla 4.1.

Para confirmar la estructura cristalina de las Cu_2ONPs preparadas, se realizaron análisis de DRX. Los patrones DRX de las partículas al variar la concentración de la sal precursora se muestran en la Fig. 4.13. En donde todas las muestras exhiben picos a: 29.60° , 36.45° , 42.34° , 61.40° , 73.49° y 77.44° ésta distribución angular se puede indexar a los planos (110), (111), (200), (220), (311) y (222) lo cual coincide con el pdf (01-078-2076) del archivo de datos del Comité Conjunto de Estándares de Difracción de Polvo (JCPDS) correspondiente a la estructura cúbica del Cu_2O .

Los resultados confirman la presencia de una fase de óxido puro en los sólidos sintetizados, a excepción de las muestras a 17 y 18 mM, donde se distinguen dos picos de baja intensidad, correspondientes al cloruro de sodio. La presencia de NaCl se debe al remanente del precursor, pero no representa un problema significativo, ya que puede eliminarse en la etapa de lavado.

Tabla 4.1 Diferentes tipos de morfologías obtenidas en función de la sal precursora, así como la relación de intensidades (R) medida a partir de los picos de DRX (100%) para cada muestra.

Forma de los cristales	CuCl ₂ ·2H ₂ O (mM)	Distribución de tamaño de partícula (nm)	I _{111} /I _{200}
Cubo 	15	80 - 100	2.930
Octaedro 	16	100 - 150	3.525
Octaedro truncado 	17	80 - 110	3.593
	18		3.276
	19		3.721
Cubo truncado 	20	70 - 100	3.579
		25 - 100	

Se observa que la R aumenta cuando la morfología cambia desde los cubos pasando por los octaedros y, por último, los octaedros truncados, debido a la disminución de las caras, lo que concuerda con otras investigaciones [116]. Lo anterior sugiere que un crecimiento preferencial o las diferentes velocidades de crecimiento en las facetas en los cristales sintetizados justifica diferentes morfologías de los nanocristales de Cu₂O.

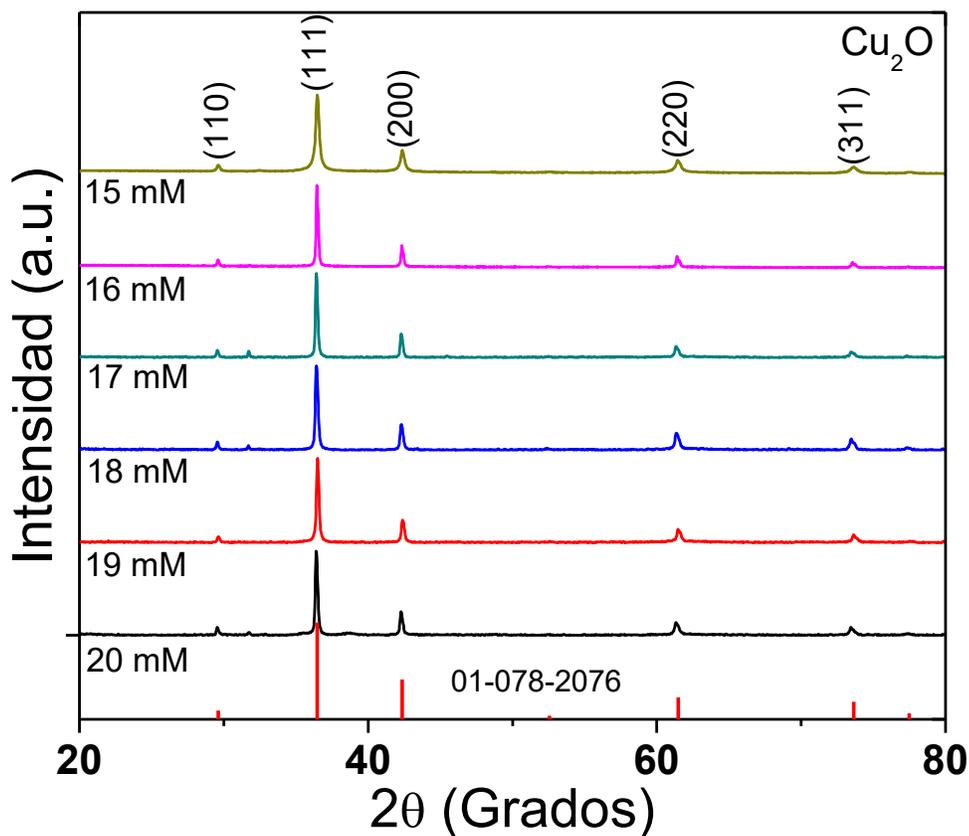


Figura 4.13 Patrones de DRX de las partículas de Cu₂O sintetizadas que varían en la concentración de la sal precursora de CuCl₂.

Investigaciones anteriores informan que las caras del cristal, con una velocidad de crecimiento más lenta, exhibirán más área de superficie, por lo tanto, muestran picos de difracción de mayor intensidad [172, 173]. Los resultados experimentales obtenidos hasta ahora indican la probabilidad de obtener nanopartículas de Cu₂O con diferentes morfologías. Por lo que la caracterización posterior por microscopía electrónica corroborara esta afirmación. Esta tendencia también se ha publicado en el cambio morfológico de los cubos a los octaedros en nanocristales de oro [174].

La figura 4.14 muestra imágenes de microscopía electrónica de transmisión (MET). La subsección a) muestra una imagen MET de campo claro en la que se muestran las estructuras con

morfología octaédrica y un tamaño de partícula promedio de 150 nm. En la subsección b), el patrón de difracción correspondiente a la subsección a) que muestra los anillos correspondientes a los planos cristalográficos (110), (111) y (200) de la estructura cúbica de Cu_2O . Las secciones c-d muestran micrografías de campo claro que revelan la morfología de los sólidos.

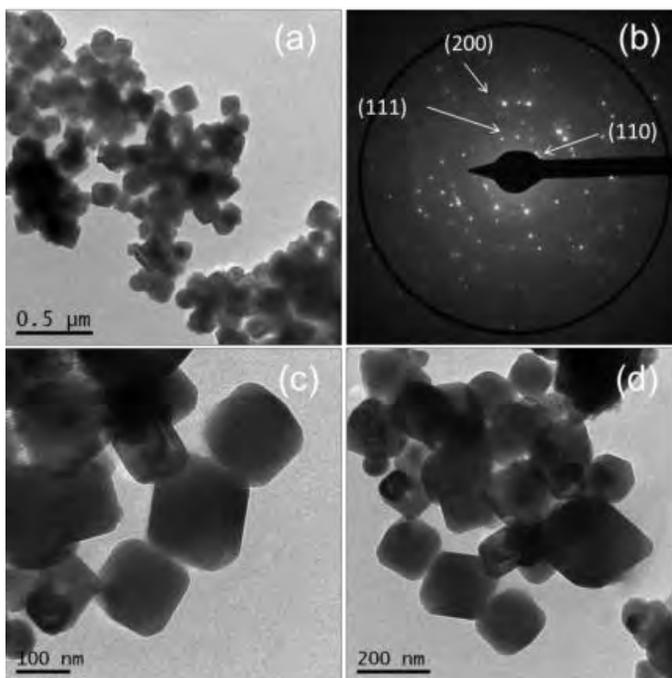


Figura 4.14 Imágenes de MET de campo claro de los octaedros sintetizados, a)-d) CuCl_2 16 mM y b) patrón de difracción de electrones de los octaedros.

En el pasado, se han realizado varias investigaciones sobre la evolución de las partículas de Cu_2O utilizando diferentes surfactantes [110]. El cambio en la morfología de Cu_2O se ve afectado por la variación de los surfactantes que inhiben o modifican la velocidad de crecimiento de las caras cristalográficas. Por ejemplo, se han observado cambios en la morfología de Cu_2O usando hidracina como agente reductor y ácido oleico como surfactante [175]. De hecho, un aumento en la cantidad de surfactante cambió la velocidad de crecimiento de las caras. Sin embargo, pocos estudios han indicado la evolución morfológica de las partículas de Cu_2O con el uso de solo agentes reductores [68, 120].

De acuerdo con el modelo de procesos de solución de cristalización y las velocidades de crecimiento relativas del cristal [176]. En esta investigación, el aumento de la concentración de la sal precursora aumenta el nivel de iones Cu^{2+} en solución y, en consecuencia, se favorece la

velocidad de nucleación. Sin embargo, debido a que no se usa surfactante, el crecimiento de los núcleos se está expandiendo rápidamente en la solución. Por lo tanto, la modificación de la cinética del proceso de crecimiento en los diferentes planos cristalinos de Cu_2O mediante la manipulación de las condiciones de reacción puede favorecer la formación de varias formas cristalinas [175, 177], lo que conduce a una variación de la relación (R) entre las velocidades de crecimiento a lo largo del cristal en las direcciones de los planos (100) y (111). Algunos investigadores, a diferencia de este trabajo, sintetizan estructuras de Cu_2O con diferentes formas utilizando moléculas que actúan como modificadores de la forma, como el óxido de grafeno y el dianhídrido de perileno-3,4,9,10-tetracarboxílico [178].

La estabilidad estructural de las partículas de Cu_2O con la adición de surfactantes se caracteriza además por su procesamiento. Se encontró que las partículas de forma octaédrica permanecen estables mientras que las otras morfologías cambian con el tiempo. Por ejemplo, la Figura 4.15a muestra las formas octaédricas obtenidas con la concentración de sal de CuCl_2 16 mM, donde se observa la misma forma de octaedro en las partículas. Para concentraciones en el rango de 17-19 mM (Fig. 4.15b), se observa sorprendentemente que las partículas octaédricas truncadas se convierten en partículas huecas. Finalmente, a la concentración de 20 mM, las formas que tienen un cubo octaédrico y truncado se han convertido en partículas de crecimiento anisotrópicas en su superficie (Figura 4.15c-d). Estas partículas están formadas por elementos en forma nanométrica, especialmente en la punta. También se aprecia de la Figura 4.15d en detalle que estas morfologías están relacionadas con su crecimiento en las estructuras huecas donde se especula; su crecimiento puede provenir de las esquinas de esa estructura hueca.

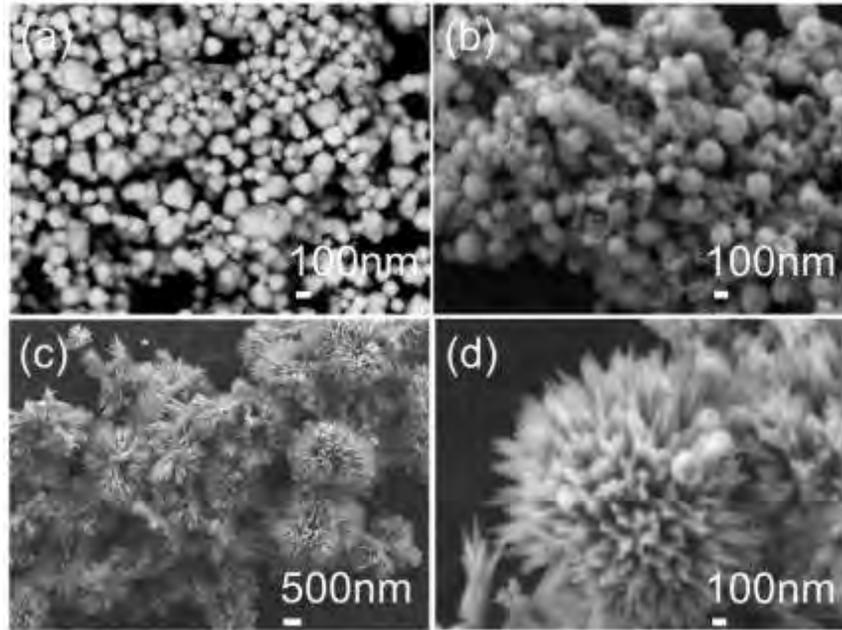


Figura 4.15 Imágenes MEB de las partículas de Cu_2O 1 mes después de efectuar la reacción usando como nanopartículas precursoras: a) octaedros, b) octaedros truncados y c)-d) octaedros y cubos truncados.

La Figura 4.16 a-c presenta micrografías de MEB correspondientes a los resultados obtenidos a las concentraciones molares de 10, 13, y 14 mM de CuCl_2 , respectivamente, donde se pueden distinguir partículas con una morfología irregular. Lo cual sugiere que para concentraciones menores a 15 mM de CuCl_2 y, bajo las mismas condiciones experimentales, la formación homogénea y la forma bien definida de estructuras de Cu_2O no procede, lo cual puede ser debido a que la concentración de iones reducidos, disminuye para estas concentraciones menores, altera la termodinámica y cinética de crecimiento de estos pequeños cristales, por lo cual las velocidades de crecimiento necesarias no se presentan.

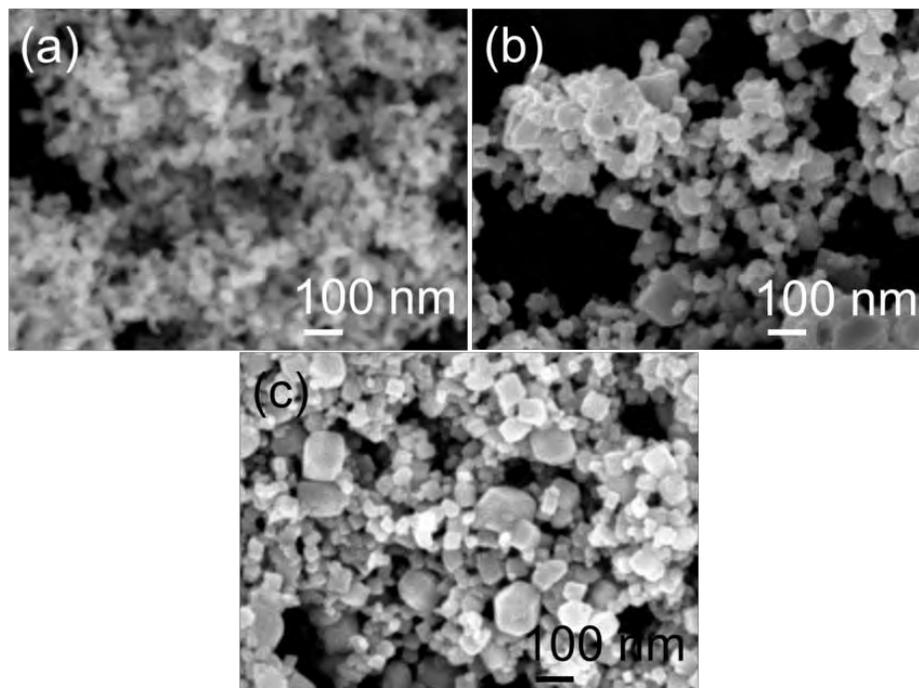


Figura 4.16 Imágenes de MEB de partículas de Cu_2O sintetizadas a una concentración molar de CuCl_2 de: a) 10 mM, b) 13 mM y c) 14 Mm.

4.3 Nanopartículas esféricas de Cu_2O sintetizadas con extracto de *Origanum vulgare* para la degradación del azul de metileno.

La Figura 5.17a muestra los espectros UV-vis correspondientes a la relación molar de agente reductor a sal precursora de 3 manteniendo constante el extracto de la planta *Origanum vulgare* en 0.02 g/ml durante 1 h, 2 h y 3 h del tiempo de reacción. El color de la solución cambió gradualmente durante la reacción. Durante la primera hora, la solución mostró un color negro y dos bandas de absorción amplias con baja intensidad situadas a 496 y 584 nm. Después de 2 h, la solución de reacción cambió a un color marrón claro con bandas más intensas. Finalmente, después de 3 h, las bandas de SPR se hicieron más estrechas y su intensidad aumentó mientras que la solución presentaba un color amarillo oscuro uniforme. Estas variaciones de color de negro a amarillo se deben al aumento en la formación de Cu_2ONPs con el tiempo, que se corroboró por la presencia de una banda de resonancia de plasmón de superficie (SPR) ubicada a 496 nm. Otros autores informan picos de SPR a 487 y 462 nm cuando se obtienen nanoesferas de Cu_2O [179].

Además, las bandas de absorción de SPR situadas a 507, 522 y 563 nm se informaron para las nanoesferas huecas de Cu_2O [180].

Sobre esta base, mediante el uso de la técnica UV-vis, fue posible identificar la presencia de nanopartículas de Cu_2O por un pico de plasmón de superficie típico en dos longitudes de onda diferentes, con la posición del SPR obtenida en una y otra longitud de onda dependiendo de la forma de las partículas. En este trabajo, se distinguen dos picos (SPR); sin embargo, a medida que pasa el tiempo, el pico ubicado a 489 y 496 nm aumenta en intensidad y, como resultado, se obtienen nanopartículas de forma esférica, que se corroboran posteriormente mediante las técnicas MEB y MET.

La Figura 4.17b muestra los espectros UV-vis de Cu_2ONPs para una relación molar (agente reductor / sal precursora) igual a 2 y 0.02 g / ml de extracto de *Origanum vulgare*. Se puede observar que para el aumento en la concentración de la sal precursora, se observa un pico de SPR más intenso y más estrecho, lo que indica un número más significativo de nanopartículas formadas con una distribución de tamaño de partícula más pequeña. Sin embargo, con el aumento en la concentración de la sal precursora, se observan dos picos de SPR a 489 y 589 nm; el primero se distingue con mayor intensidad y es más estrecho que el segundo, lo que indica un número más significativo de nanopartículas formadas con una distribución de tamaño de partícula más pequeña. Se ha informado en estudios UV-vis que cuando la banda de plasmón de SPR cambia a longitudes de onda más cortas, se observan tamaños de partícula más pequeños [179].

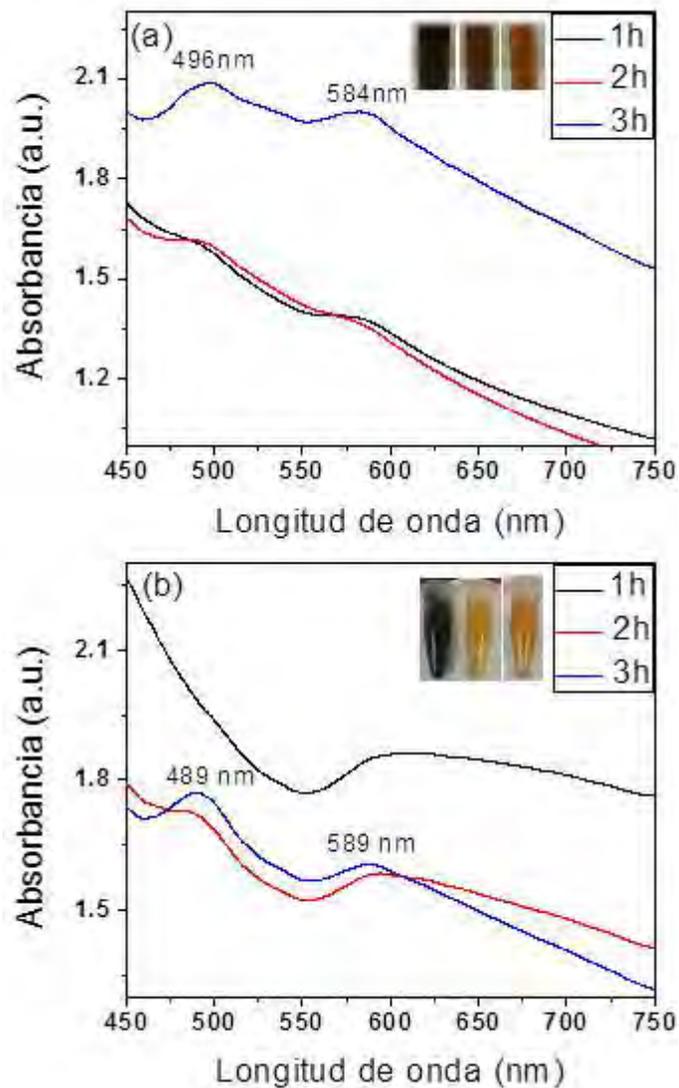


Figura 4.17 Espectros UV-vis de Cu_2ONPs sintetizados para dos relaciones de agente reductor / precursor-sal: a) 3 y b) 2.

La Figura 4.18a-b muestra el patrón de difracción de rayos X de las muestras preparadas con diferentes concentraciones de sales precursoras. Los dos datos de DRX recolectados en el rango angular de 2θ de 20° a 80° se pueden indexar bien con los planos cristalográficos de la estructura cúbica de Cu_2O (PDF No. 01-078-2076), confirmando así los resultados de UV-vis. Además, el pico a 32.63° puede atribuirse a los componentes derivados del extracto.

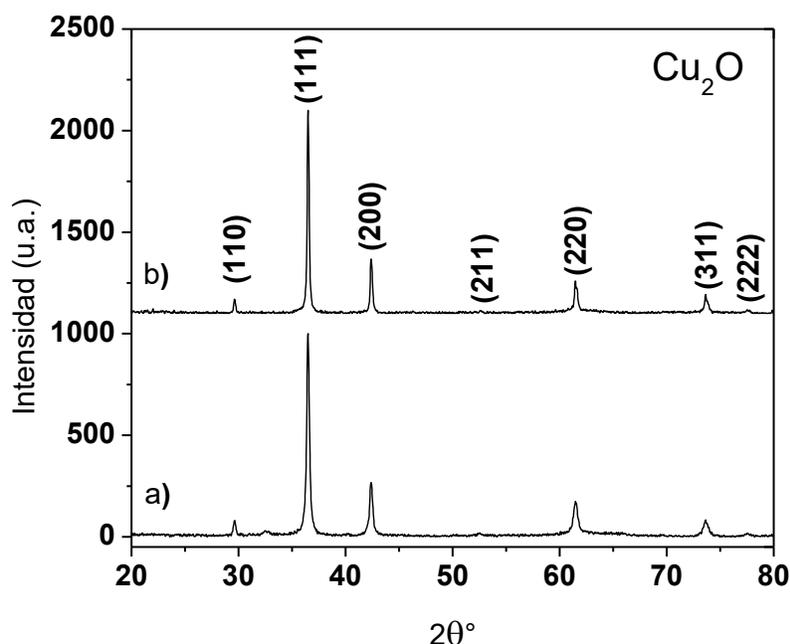


Figura 4.18 Patrones de DRX de Cu_2ONPs sintetizados para dos relaciones de concentración de agente reductor / sal precursor: (a) 3 y (b) 2.

La caracterización de NPCu_2O obtenidos de la síntesis se correlacionó con la técnica MEB, que también ayudó a identificar la morfología y la composición de las estructuras adquiridas. La Figura 4.19 muestra imágenes correspondientes a las partículas sintetizadas utilizando una relación de 3 de agente reductor (NaBH_4) a la sal precursor. La Figura 4.19a muestra una imagen MEB que muestra NP semiesféricas dispersas. Mientras que, la imagen de MET de campo oscuro anular de ángulo alto (HAADF) mostrada en la Figura 4.19b despliega un contraste más brillante en las regiones de las nanopartículas semiesféricas incrustadas en una fase de contraste inferior correspondiente a los residuos orgánicos de *Origanum vulgare*. En esta técnica, el contraste brillante indica partículas formadas por átomos con números atómicos más altos (Cu_2O). La distribución del tamaño de partícula (adjunto) muestra partículas en el rango de 100 a 250 nm con un tamaño promedio de 200 nm, mientras que la Figura 4.19c presenta una imagen MET (HAADF) que muestra nanopartículas esféricas. El análisis químico de EDS (adjunto) detecta la presencia de Cu y O en los polvos. El elemento Cu proviene del proceso de reducción, mientras que el O proviene de las condiciones ambientales del proceso de bio-reducción, lo que

sugiere la presencia de NPCu_2O de acuerdo con las técnicas de caracterización anteriores. Además, los diferentes compuestos fenólicos (radicales OH) presentes en el extracto de la planta promueven la rápida oxidación del Cu en la formación de Cu_2O .

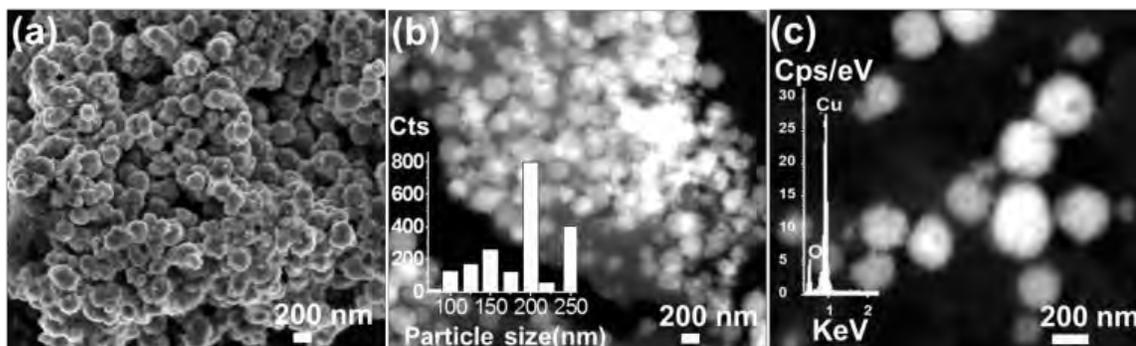


Figura 4.19 a) La imagen MEB muestra partículas de Cu_2O sintetizadas a temperatura ambiente utilizando una proporción de 3 de agente reductor (NaBH_4) a la sal precursora y 0.02 g / ml de extracto, las partículas muestran un tamaño promedio de 200 nm. b) - c) Imágenes HAADF-STEM de partículas semiesféricas de Cu_2O .

Las figuras 4.20a-c ilustran el mapeo químico realizado en las partículas resultantes. La primera imagen es la imagen de electrones secundarios (SE), mientras que la segunda y la tercera imágenes corresponden a la distribución de rayos X de cobre y de oxígeno, respectivamente. Como se puede observar, el cobre y el oxígeno se distribuyen homogéneamente en la partícula, lo que confirma los resultados de caracterización anteriores de las semiesferas de Cu_2O obtenidas.

En la Figura 4.20c, la partícula no tiene una distribución uniforme de oxígeno. Desafortunadamente, estas pequeñas cantidades de cobre no se registraron con la técnica DRX, lo que indica pequeñas regiones donde no se produce una reacción de oxidación atribuida a las biomoléculas de *Origanum vulgare*. Al mismo tiempo, el extracto actúa como un estabilizador debido al impedimento estérico, lo que conduce a un retraso en la reacción de oxidación provocada por el extracto. La presencia de estabilizantes en extractos de plantas se reporta para la reducción de nanopartículas de plata.

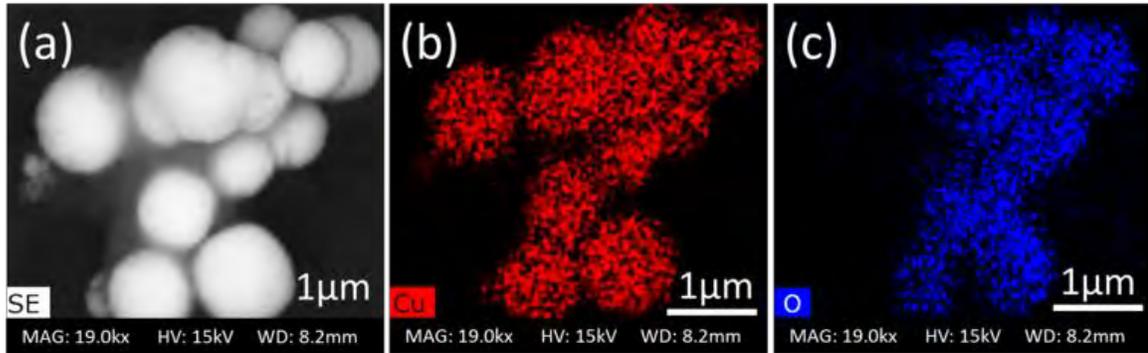
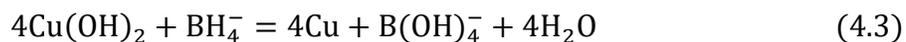


Figura 4.20 Composición química realizada en las partículas de Cu_2O : a) imagen MEB, b) distribución de mapas de rayos X de cobre y c) distribución de oxígeno del mapa.

Las Figuras 4.21a-b muestran imágenes MEB de bajo y alto aumento que ilustran la morfología de las partículas. Estas imágenes muestran partículas semiesféricas bien dispersas con contraste homogéneo en presencia de *Origanum vulgare*. Además, la composición química EDS confirma que los elementos Cu y O están presentes en los productos. Las observaciones de MET que se muestran en las Figuras 4.21c y 4.21d determinan la morfología de las partículas con más detalle. El histograma obtenido (inserto) exhibe una amplia distribución de tamaños de 60-120 nm con un tamaño de partícula promedio de alrededor de 90 nm.

Estos resultados indican que al incrementar la sal precursora, el tamaño de las partículas de Cu_2O disminuye. El papel del *Origanum vulgare* está en la oxidación después de la rápida reducción química de los iones.

Este argumento se basa en el hecho de que las nanopartículas de Cu o una mezcla de nanopartículas de Cu y Cu_2O se obtuvieron utilizando diferentes agentes de reducción y estabilización en una reducción química de dos pasos, el mecanismo de formación del cobre fue descrito por las ecuaciones (4.2) y (4.3) en función del tiempo de reacción [89]. Además, el extracto vegetal contiene sustancias orgánicas (grupos fenólicos) que imponen un mecanismo que acelera la oxidación de las partículas de Cu.



A un nivel bajo de concentración de NaBH_4 , las partículas resultantes contienen $\text{Cu}(\text{OH})_2$ y Cu_2O . A una mayor concentración de NaBH_4 , el $\text{Cu}(\text{OH})_2$ desaparece, pero Cu_2O desaparece solo cuando la concentración de NaBH_4 alcanza varias veces el valor estequiométrico [89].

En general, en esta investigación, se obtuvieron dos distribuciones de tamaño de partícula: una está en el rango de 100 a 250 nm (Fig. 4.19b) y la otra varía de 60 a 120 nm (Fig. 4.21d). Este comportamiento en el tamaño de las nanopartículas se puede atribuir al aumento en la concentración molar de la sal precursora de 4.08 a 6.66 mM, respectivamente. Además, el aumento en la concentración molar disminuye el tamaño de partícula y la velocidad de crecimiento.

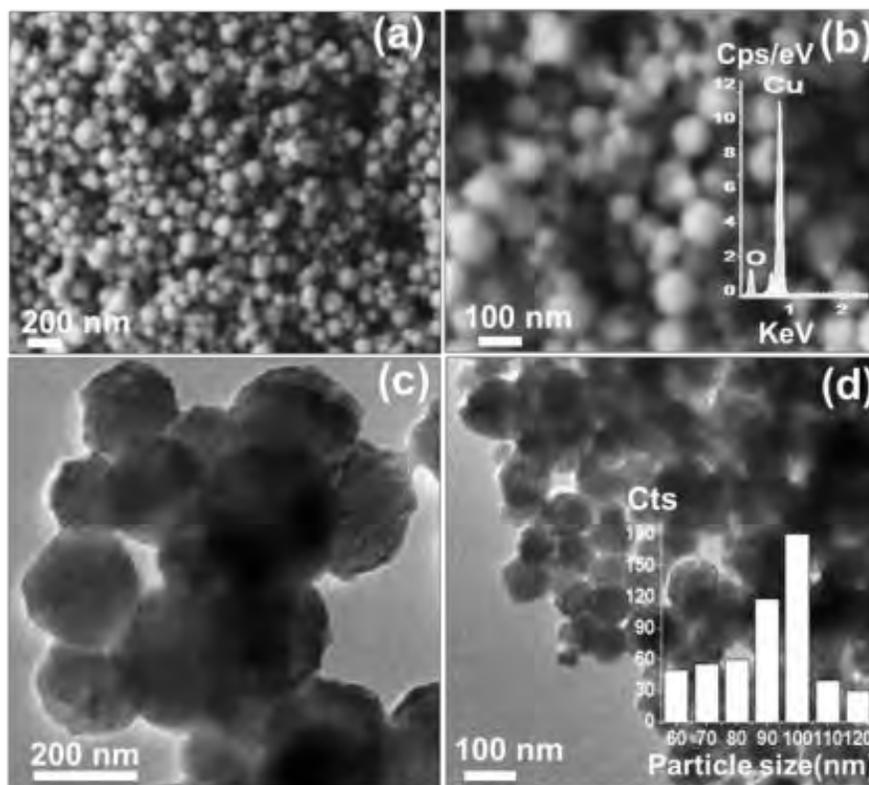


Figura 4.21 a) - b) Imágenes de MEB de las Cu₂ONPs sintetizadas en una relación de concentración de sal reductor / precursor de 2. c) - d) Imágenes MET de las nanopartículas y su distribución de tamaño (inserción).

Las Figuras 4.22a-c muestran micrografías de MEB de las nanopartículas de Cu₂O sintetizadas a una relación de agente reductor / sal precursora igual a 2 y diferente concentración de extracto (0.0037 g / ml, 0.0024 g / ml y 0.0004 g / ml). Las partículas de Cu₂O sintetizadas tienen una morfología semiesférica. Como se ve en la secuencia de imágenes, el número de partículas formadas aumentó con la concentración de sal precursora. Las micrografías MET de campo claro 4.22 d-e corresponden a las imágenes a los sólidos de las subsecciones 4.22 b-c, lo que corrobora la formación de partículas semiesféricas. La Figura 4.22f-h muestra los histogramas de tamaño de partícula correspondientes de las muestras anteriores. El primero y el segundo corresponden a la concentración de 0.0037 g / ml y 0.0024 g / ml, respectivamente, con una distribución de tamaño de 100 a 200 nm, mientras que el tercero corresponde a una concentración de 0.0004 g / ml en el rango de 400 a 600 nm.

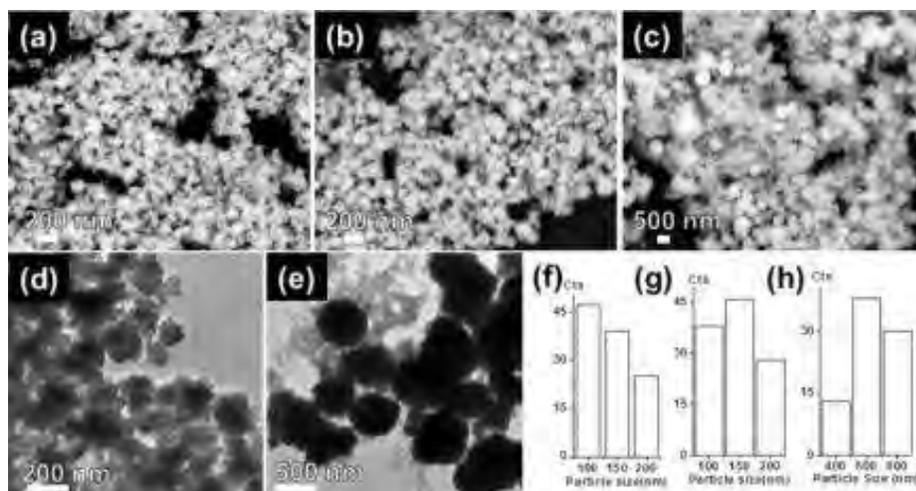


Figura 4.22 Las siguientes son concentraciones del extracto: a) 0.0037 g / ml, b) 0.0024 g / ml, y c) 0.0004 g / ml. Las subsecciones d) y e) imágenes MET de campo claro que corresponden a las concentraciones de extracto de 0.0024 g / ml y 0.0004 g / ml, respectivamente. Las subsecciones f) - h) muestran los histogramas correspondientes a las imágenes de MEB a)-c).

La Figura 4.23a-b muestra imágenes de alta resolución obtenidas por la técnica de MET correspondientes a las partículas sintetizadas utilizando una relación de 2 de agente reductor (NaBH_4) a precursor de sal y 0.02 g / ml de extracto. Basándonos en estas micrografías de HRTEM, se puede apreciar la naturaleza policristalina de las nanoestructuras de Cu_2O que muestran distancias 0.24 nm y 0.3 nm que corresponden al espaciado interplanar de los planos (111) y (110) de la estructura cúbica de Cu_2O (PDF No. 01-078-2076). Sobre la base del estudio anterior y las diferentes técnicas aplicadas aquí, se confirma la formación de nanopartículas de óxido cuproso semiesféricas.

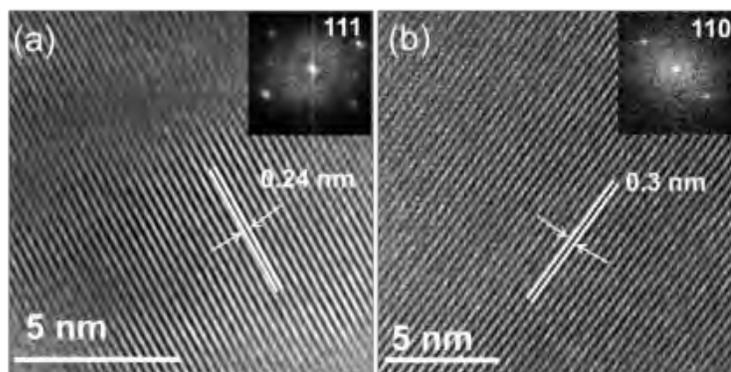


Figura 4.23 a) - b) Imágenes de HRTEM que muestran distancias entre espacios que corresponden a la estructura cúbica de Cu_2O .

La cubeta de cuarzo (inserto # 1) en la Figura 5.24a muestra el color correspondiente al colorante azul de metileno (MB) a una concentración de 5 mg / L. El color marrón claro típico de las partículas de Cu_2O se observa en el inserto # 2. Además, se puede ver en el inserto # 3 y # 4 (Fig. 4.24b) el cambio de color a azul verdoso después de la adición de las partículas de Cu_2O al MB que tienen un tamaño promedio de 90 y 200 nm, respectivamente. El último cambio de color está relacionado con la descomposición del tinte orgánico.

Se han realizado observaciones mediante la técnica de UV-vis para confirmar la degradación del tinte MB. La Figura 4.24 a-b muestra los espectros de absorción MB-V dependiente del tiempo de MB en presencia de partículas de Cu_2O con el tamaño de las partículas y la temperatura. MB tiene dos bandas de absorción: una centrada en 613 nm y otra en 665 nm. Estos datos se informaron ya en el pasado [181, 182]. Como se puede ver en los espectros UV-vis, el pico de intensidad máxima del MB a 0.93 u.a. disminuye significativamente a 0.32 a.u. y 0.50 a.u., respectivamente después de 80 minutos. Estos resultados sugieren la degradación de MB en presencia de partículas de Cu_2O con el tiempo; donde se observa que el proceso es más útil para partículas de Cu_2O con un tamaño de partícula promedio pequeño (90 nm). La Figura 4.24c-d muestra el gráfico de la eficiencia de degradación y la cinética dependiente del tiempo, con y sin la presencia de nanopartículas de Cu_2O .

Se ha informado que el aumento del área de superficie de NPCu_2O en presencia de naranja de metilo (MO) conduce a una mayor actividad catalítica [183]. Sin embargo, las comparaciones

entre este trabajo y las reportadas son difíciles de analizar ya que usan un catalizador adicional para ayudar al proceso como el H_2O_2 y el NaBH_4 .

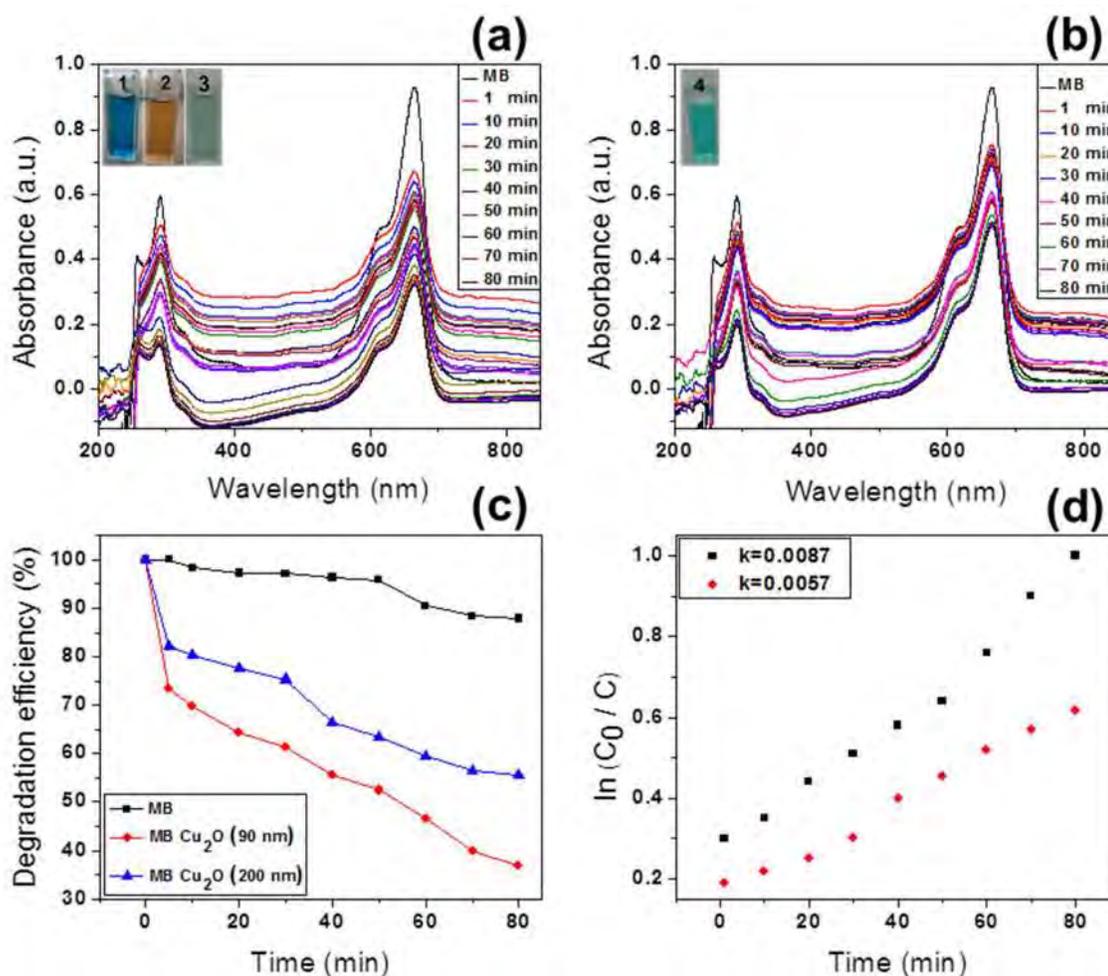


Figura 4.24 a) - b) Espectros UV-vis del colorante MB correspondientes al tamaño de partícula promedio de 90 nm y 200 nm, respectivamente. c) gráfico de eficiencia de degradación dependiente del tiempo, con y sin la presencia de nanopartículas de Cu₂O. d) Reacción cinética frente al tiempo.

Los colorantes orgánicos como se mencionó con anterioridad, por su configuración estructural son difíciles de eliminar, algunos investigadores utilizan un material absorbente con nanopartículas metálicas de Fe o Ag para incrementar la eficiencia de eliminación de estos, con la

finalidad de que proceda simultáneamente la adsorción y degradación del material. El proceso de adsorción de forma directa entre nanopartículas y el colorante depende del sistema de trabajo, por ejemplo entre nanopartículas de Fe y colorante Rojo Brillante Remazol no procede la adsorción [184].

4.4 Micropartículas híbridas de Cu_2O y CuO utilizando NaBH_4 y *Origanum vulgare*

En este apartado, se muestran los resultados obtenidos de la síntesis de estructuras de óxidos de cobre. Se evaluó el efecto del agente desaglomerante en la morfología de las partículas, usando la concentración de extracto de *Origanum vulgare* como variable mientras que la relación de sal (CuCl_2) a agente reductor (NaBH_4) se mantuvo constante. El color de la sal de cloruro de cobre es azul claro, el del borohidruro transparente y del extracto de *Origanum vulgare* amarillo verdoso, al efectuar la reacción el color cambió a verde con un precipitado negro (0.00009 g/ml), amarillo oscuro similarmente con un precipitado negro (0.00026 g/ml) y amarillo claro también con precipitado negro (0.0006 g/ml) como se muestra en la Figura 4.25.

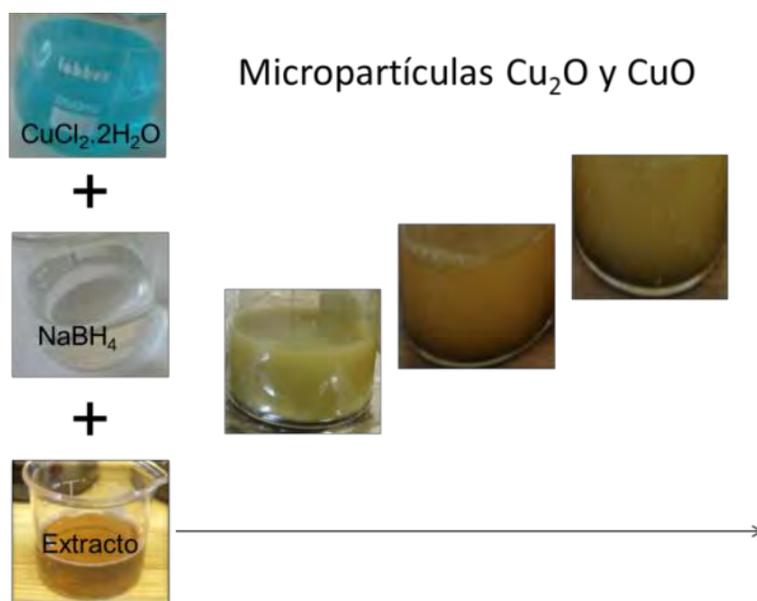


Figura 4.25 Muestra el color inicial de la sal precursora (azul), el agente reductor (transparente), el extracto (amarillo oscuro) y los cambios de color de la solución, que contienen las partículas de Cu_2O y CuO .

En la Fig. 4.26, se muestra los espectros de UV-vis correspondientes a la síntesis de estructuras utilizando una concentración de extracto igual a 0.0006, 0.00026 y 0.00009 g/ml, y una relación de agente reductor a sal precursora igual a 2, los espectros muestran picos de SPR ubicados en 291 nm y 489 nm característicos de la presencia de partículas de Cu_2O y CuO , respectivamente. El color de la solución después de 15 minutos de reacción mostró un cambio de color el cual paulatinamente precipitó a negro en la superficie indicativo de la formación de una mezcla de partículas de Cu_2O y CuO , lo cual más adelante podrá ser corroborado mediante la caracterización por MEB y DRX.

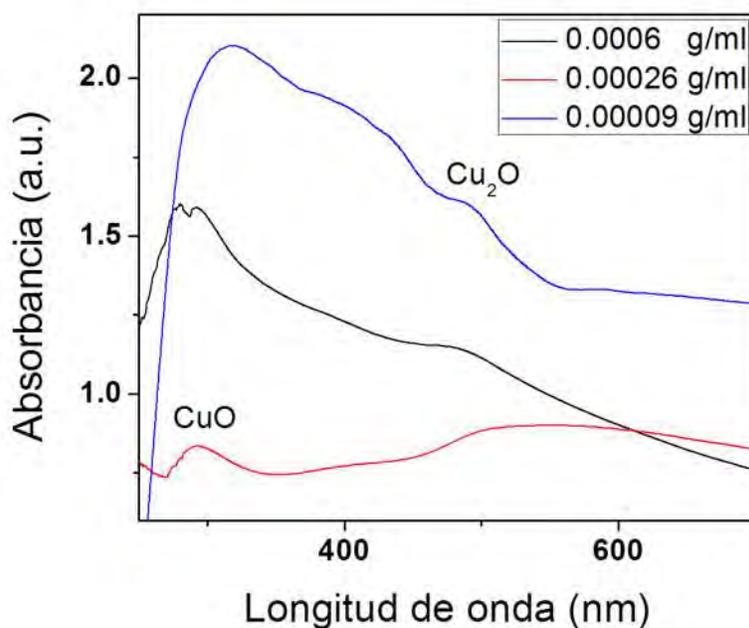


Figura 4.26 Espectros de UV-vis de partículas de Cu_2O y CuO a diferentes concentraciones de extracto de *Origanum vulgare*.

En la figura 4.27 se muestran micrografías a diferentes ampliaciones obtenidas por la técnica de MEB a una concentración de extracto (0.00009 g/ml). En la figura 4.27a1 - a3 se aprecian partículas con morfología cúbica obtenidas como sobrenadante en la solución que presentó un color amarillo oscuro, en figura 4.27b1 - b3 se distinguen partículas de forma rombicuboctaédrica

correspondiente al precipitado negro en la reacción de acuerdo a la técnica de UV-vis y a el análisis químico las partículas son de Cu_2O y de CuO , respectivamente.

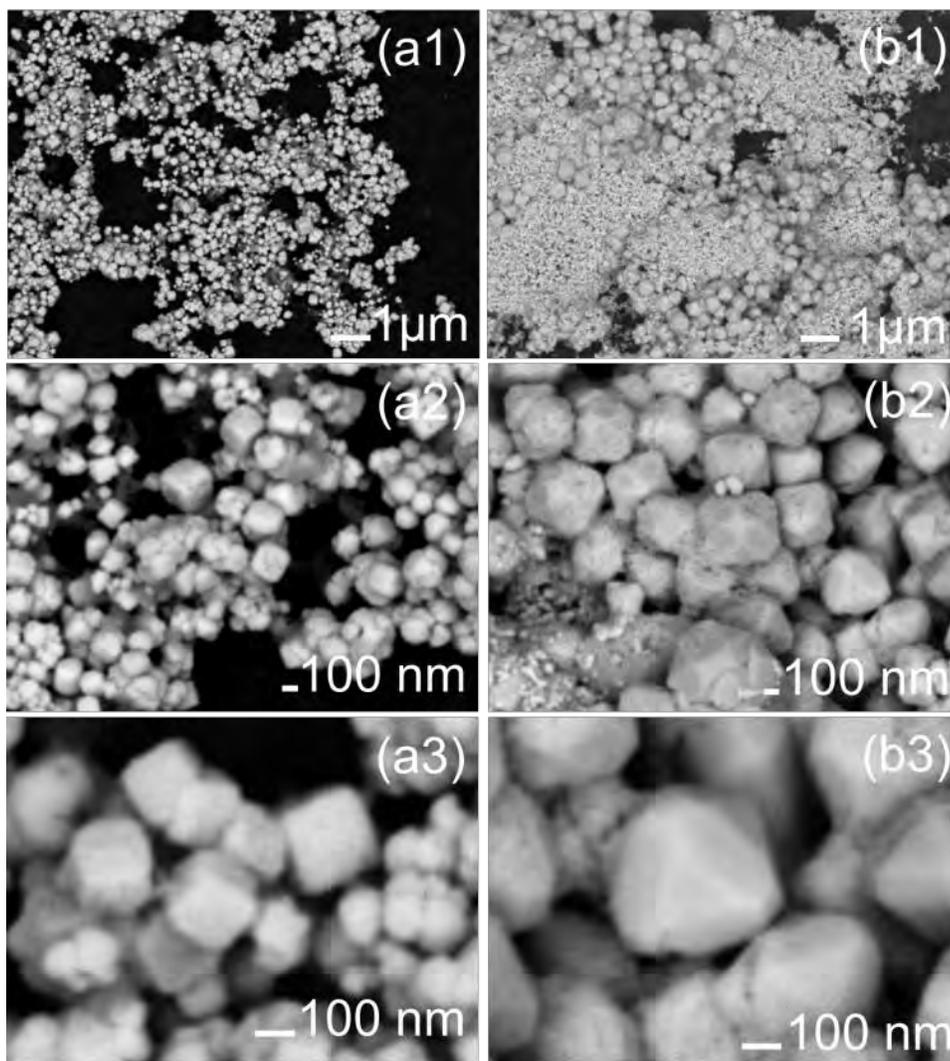


Figura 4.27 Imágenes MEB a diferentes ampliaciones de partículas de Cu_2O (a1-a3) y CuO (b1-b3).

Similarmente para una concentración de extracto igual a 0.00026 g/ml se obtuvo un comportamiento semejante, procedió la formación de una mezcla de partículas de Cu_2O y CuO de forma irregular y hexagonal respectivamente. En la figura 4.28 se muestran micrografías obtenidas mediante MEB, en donde se exhiben imágenes a diferentes ampliaciones, en éstas se

aprecian partículas de Cu_2O con morfología irregular (figura 4.28a1-a3) y partículas de CuO con forma hexagonal (Figura 4.28b1-b3).

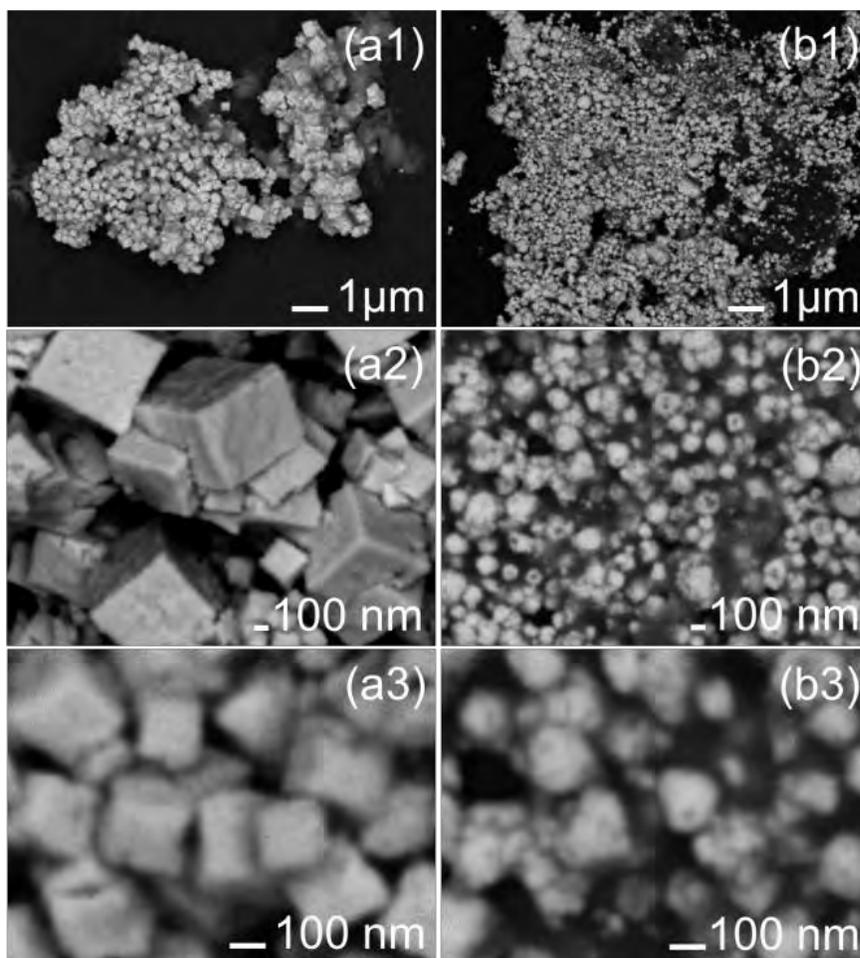


Figura 4.28 Imágenes MEB a diferentes ampliaciones de partículas de Cu_2O (a1-a3) y CuO (b1-b3).

Al incrementar la concentración de extracto hasta 0.0006 g/ml (Figura 4.29) se obtuvieron partículas de Cu_2O con morfología cúbica Figura 4.29a1-a3 y partículas de CuO con forma semiesférica (Figura 4.29b1-b3).

El cambio de morfología obtenida al incrementar ligeramente la concentración de extracto se atribuye a la presencia de agentes surfactantes contenidos en el extracto de *Origanum vulgare* lo que sugiere una velocidad de crecimiento distinta en las diferentes caras, ya que, la relación de

agente reductor a sal se mantuvo constante y la reacción se efectuó a temperatura ambiente bajo las mismas condiciones.

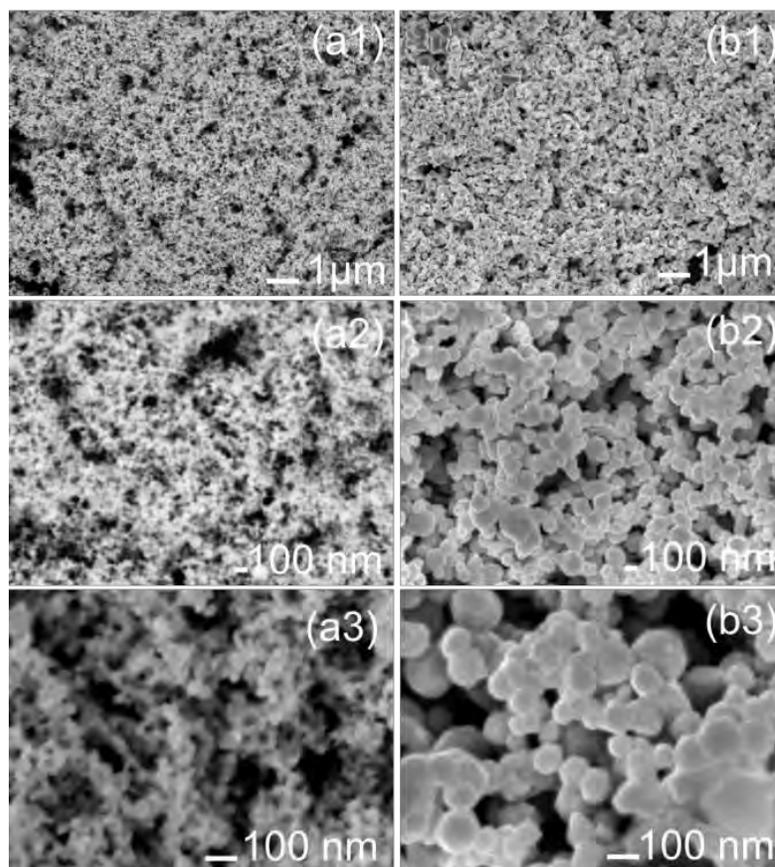


Figura 4.29 Imágenes MEB a diferentes ampliaciones de partículas de Cu_2O (a1-a3) y CuO (b1-b3)

En la Figura 4.30 se muestran los patrones de difracción DRX a) del extracto, b) y c) obtenidos de los sólidos sintetizados a dos concentraciones de extracto de 0.0004 y 0.00026 g/ml. Las condiciones de barrido fueron: 2Θ de 20° a 80° . Los picos localizados en b) y c) se encuentran a 29.57° , 36.40° , 42.31° , 52.60° , 61.50° , 73.63° , 77.46° e indexan a los planos cristalográficos (110), (111), (200), (211), (220), (311), (222) de la estructura cúbica del Cu_2O . (PDF No. 01-078-2076), en b) también se distingue un pico a 27.68° el cual se atribuye a la presencia de

elementos presentes en el extracto como lo indica el patrón en el inciso a) muestra un pico con mayor intensidad a una posición de 29.16° correspondiente a los elementos presentes en el extracto.

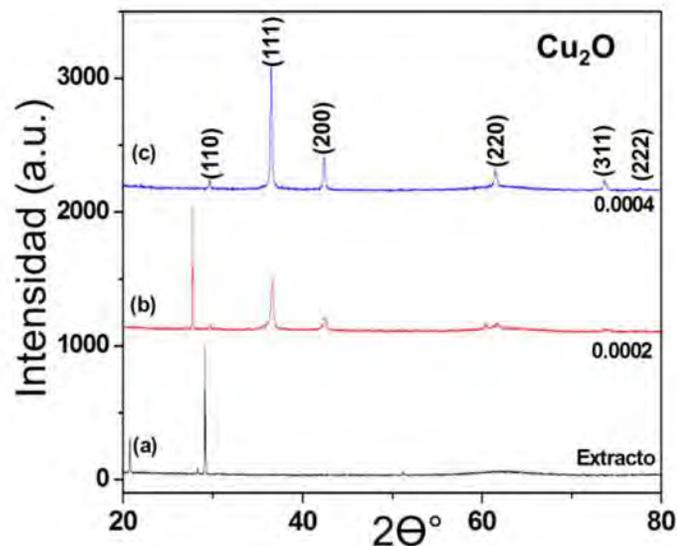


Figura 4.30 Patrones de difracción DRX a) extracto, sólidos sintetizados a una concentración de extracto: b) 0.0002 y c) 0.0004 g/ml.

En resumen en este apartado se sintetizaron partículas de Cu₂O con forma de rombicuboctaedros, cubos y hexágonos, al modificar la concentración de extracto de *Origanum vulgare*. Los tamaños promedio de partícula obtenidos fueron: rombicuboctaedros de medidas de 130 x 200 x 250nm, cubos 150 nm, hexágonos 80 nm.

4.5 Nanoestructuras similares a erizos de CuO y su actividad catalítica

En la investigación del apartado 4.2 de este documento, se mostró que la reacción de los iones de cobre con borohidruro de sodio como agente reductor conduce a la formación de formas cúbicas octaédricas truncadas y truncadas obtenidas para concentraciones en el rango de la sal precursora

de 17 - 20 mM. Como se describe, en las etapas iniciales de la reacción, el color original de las mezclas cambió a un olivo verde mediano (16 mM), un marrón dorado (18 mM) y naranja (20 mM). Se observó que la evolución en el color de las soluciones dependía del tiempo. Después de 30 días de la reacción, los sólidos sintetizados a una concentración de 20 mM se vuelven de color negro como indicativo de la transformación de las partículas de Cu_2O iniciales. Se observó una tendencia similar a una concentración de 18 mM después de 45 días y para las partículas a 16 mM después de 60 días.

Con las micrografías MEB se analizaron primero la morfología del envejecimiento de las partículas. La Figura 4.31 muestra las imágenes típicas de las muestras preparadas a 20 mM de CuCl_2 y obtenidas con aumentos altos y bajos. Las micrografías de bajo aumento de la Figura 4.31a-b revelan un gran número de nanoestructuras de tipo erizo con un tamaño de partícula de 1 a 3 μm . La Figura 4.31c-d muestra imágenes a mayores aumentos de MEB. La morfología de las partículas individuales indica que el nanomaterial está compuesto por numerosas nano-espigas unidimensionales que crecen desde un núcleo. Todas las nano-espigas se enlazan a través del centro, mostrando que el estilo de erizo en conjunto muestra una forma esférica. El ancho de estos nano-picos es de aproximadamente 40 nm, y su longitud es de aproximadamente 400 nm.

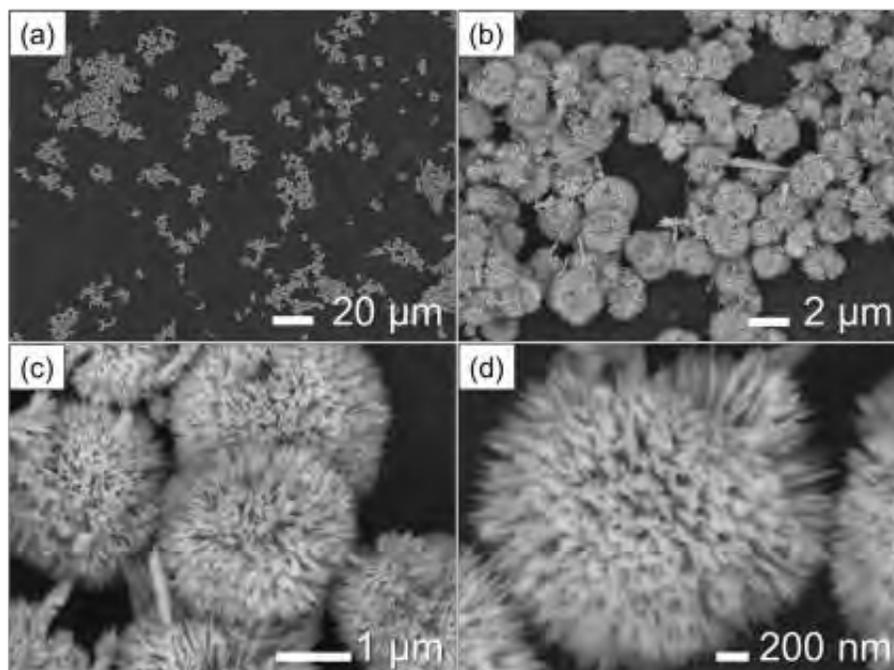


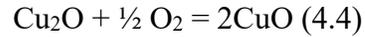
Figura 4.31 a) - d) Imágenes MEB de nanoestructuras similares a erizos de CuO en diferentes ampliaciones, preparadas con una concentración de sal precursora de 20 mM.

El análisis químico de EDS en la Figura 4.32a demuestra la presencia de elementos Cu y O en los polvos provenientes del proceso de reducción de los iones Cu después de 30 días de envejecimiento, lo que sugiere la existencia de partículas con una composición basada en Cu-O.

El análisis de difracción de rayos X se realizó para conocer la fase cristalográfica de los ensamblajes de tipo erizos CuO. La Figura 4.32b muestra los patrones de DRX de los productos preparados. Todas las reflexiones DRX se pueden indexar a la fase CuO monoclinica con parámetros de celda de $a = 4.689 \text{ \AA}$, $b = 3.42 \text{ \AA}$, $c = 5.13 \text{ \AA}$ y $\beta = 99.57^\circ$, lo que está de acuerdo con la base de datos estándar # JCPDS No. 01-089-5899. No se detectaron otros picos de fases secundarias, lo que indica una alta pureza del nanomaterial. Además, los picos ensanchados indican que las estructuras similares a los erizos de CuO están poco cristalizadas debido a su naturaleza nanocristalina.

Como se observó, además del cambio en la morfología y el tamaño de las partículas, el envejecimiento de las muestras provoca la transformación estructural de la fase cúbica de Cu₂O a

la red monoclinica de CuO. La oxidación de Cu₂O a CuO de acuerdo con la reacción 1 ya se ha informado en estos sistemas de composición en condiciones ambientales. De hecho, la presencia de ambas fases a menudo se informa durante la síntesis de nanopartículas de Cu [104, 185, 186].



La Figura 4.32c muestra el espectro UV-vis de las nanoestructuras sintetizadas después de la reacción de síntesis. Aparecen dos bandas de absorción de SPR diferentes situadas a 503 y 595 nm, respectivamente. Las posiciones de los picos de SPR coinciden con las informadas anteriormente para las nanoestructuras de CuO [187].

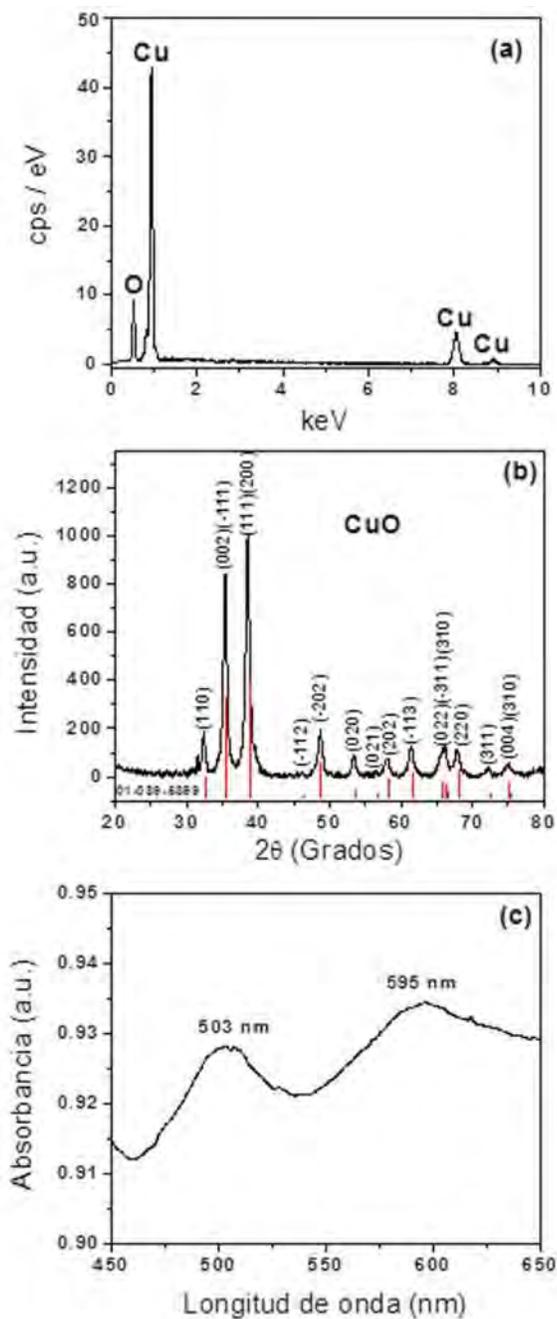


Figura 4.32 a) Análisis químico (EDS) de los erizos, b) Patrón de difracción Rayos X de la misma muestra de los erizos de CuO, y c) espectros de UV-vis.

La Figura 4.33 muestra imágenes de MEB de las nanoestructuras similares a erizos de CuO preparadas con diferentes concentraciones de la sal precursora que registran las variaciones

morfológicas. La Fig. 4.33a1 - a3 muestra micrografías a diversas ampliaciones de MEB de las nanoestructuras de CuO en concentraciones de CuCl_2 18 mM. En general, la morfología de las nanoestructuras de CuO no difiere apreciablemente, en comparación con la muestra a 16 mM (Figura 4.31). Mientras que las figs. 4.33b1 - b3 corresponden al producto de CuCl_2 a 20 mM y se registran en la misma ampliación que las imágenes anteriores; sin embargo, para esta concentración, las partículas cambian ligeramente en su morfología y tamaño como resultado de su coalescencia. Basándose en el análisis anterior, la morfología y el proceso de crecimiento de las nanoestructuras similares a erizos de CuO pueden controlarse mediante la reacción con NaBH_4 y alterarse en función del tiempo de reacción.

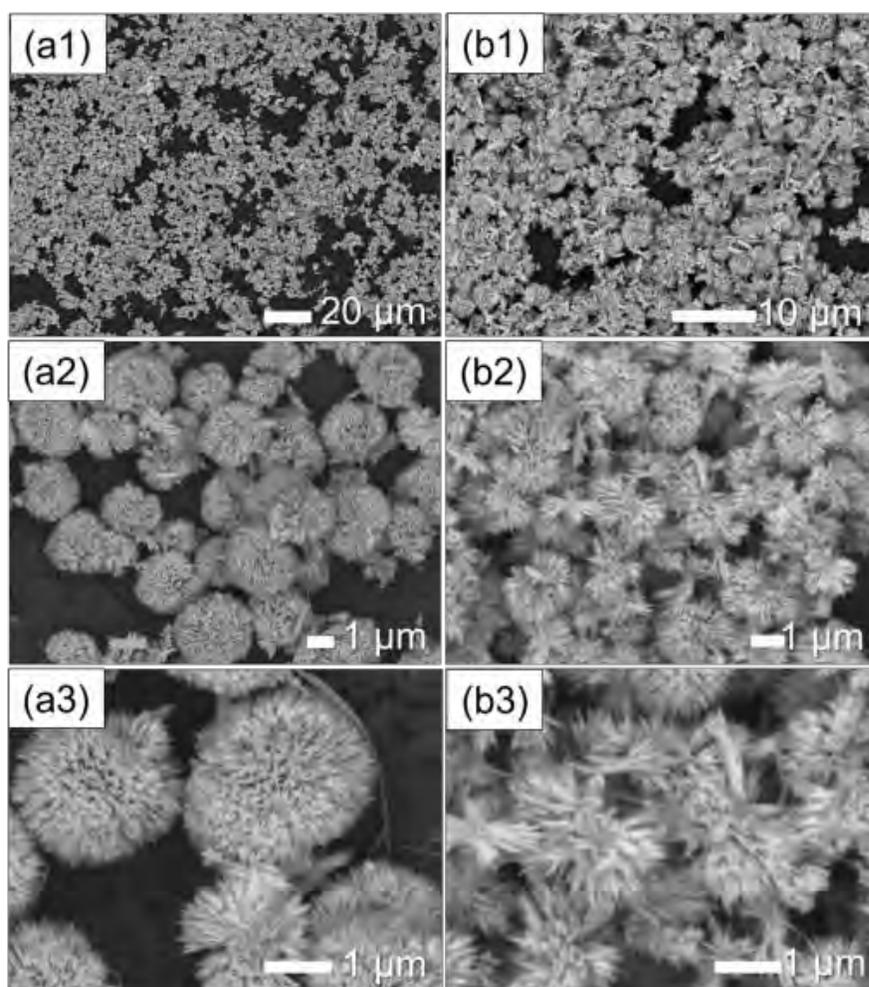


Figura 4.33 a1) - a3) Imágenes de MEB que muestran nanoestructuras similares a erizos de CuO a diferentes ampliaciones preparadas con una concentración de sal precursora de 18 mM, y b1) - b3) imágenes a una concentración de sal precursora de 20 mM.

En este trabajo, se puede ver que la coalescencia entre las partículas o el crecimiento secundario es muy común debido a la ausencia de un agente surfactante. La imagen de la Fig. 4.33 (b3) demuestra este hecho incluso para los tamaños de alrededor de 1 micrómetro de las nanoestructuras obtenidas.

Además, la imagen de la figura 4.34 muestra la coalescencia de las partículas facetadas que forman nuevas partículas agregadas que tendrían múltiples sitios de nucleación del crecimiento de los picos. Como se observa, el facetado múltiple de las partículas como cubos truncados formados en las etapas iniciales de la reacción de acuerdo con las velocidades de crecimiento de los planos cristalográficos, podría influir en el crecimiento del erizo durante el envejecimiento. Estas partículas facetadas pueden actuar como varios sitios preferenciales, para el desarrollo de los picos desde el núcleo para formar la morfología de los erizos. Sin embargo, debido a la forma compleja de la nanoestructura, su mecanismo de crecimiento debe investigarse más a fondo.

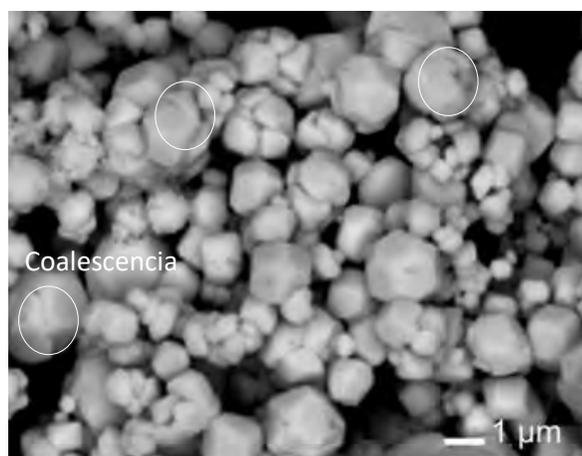


Figura 4.34 Imagen de MEB que muestra la agregación de partículas facetadas de Cu_2O

La Figura 4.35a-c presenta un análisis de mapeo químico de EDS de las partículas. Las imágenes de mapeo revelan una notable densidad de puntos de los elementos Cu y O distribuidos en todas las regiones de la morfología de las partículas, lo que indica que las nanoestructuras sintetizadas se forman a partir de la fase monoclinica de CuO determinada por los patrones de DRX.

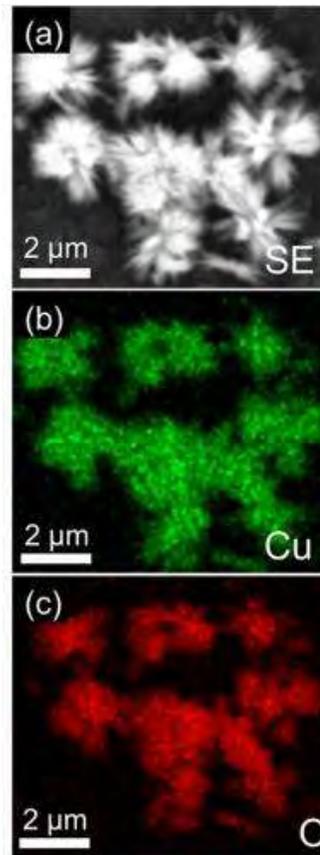


Figura 4.35 Mapeo químico de los erizos de CuO: a) imagen MEB, b) distribución de rayos X de cobre y c) distribución de rayos X de oxígeno.

El análisis de MET se realizó para complementar la caracterización estructural de las arquitecturas jerárquicas de CuO, como se muestra en la Fig. 4.36. De manera similar a los resultados de MEB, se observa que las partículas de CuO se ensamblan a partir de múltiples picos. Cada pico muestra sus puntas afiladas, donde la partícula completa se asemeja a una morfología similar a la de un erizo, como se muestra en la imagen de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF), Fig. 4.36a. El patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED) de las nanoestructuras similares a los erizos de CuO (inserto Fig. 4.36b) mostró un conjunto de anillos de difracción que indican la naturaleza policristalina de la muestra. Este estudio también demostró que las partículas crecen desde un centro polinuclear debido a varias orientaciones cristalográficas de los picos. Los anillos se pueden indexar a la fase monoclinica de CuO, que está de acuerdo con los resultados de DRX. Estas micrografías también revelan que los productos

sintetizados por este método de reducción química muestran una nueva morfología obtenida en CuO. Además, la imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) en la Fig. 4.36c muestra el espaciado d de 0.25 nm, que corresponde a los planos (-111) de la fase monoclinica de CuO.

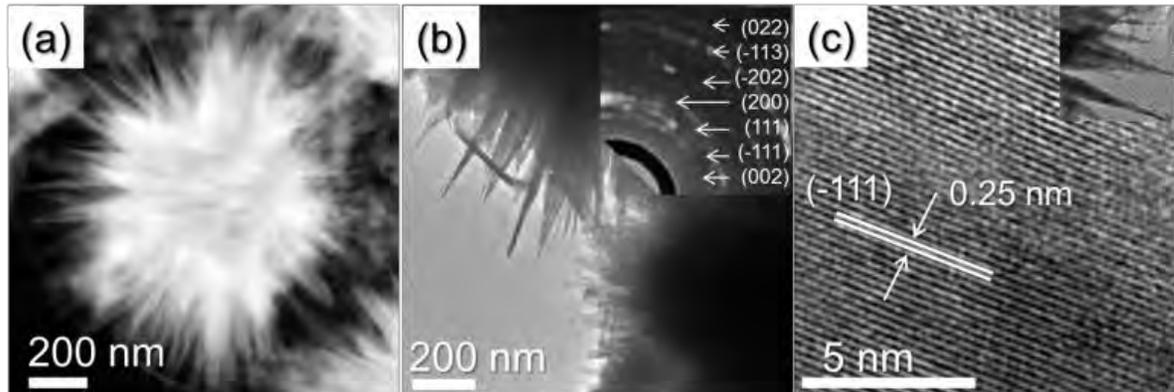


Figura 4.36 a) Imagen de HAADF-STEM de nanoestructuras de CuO que muestran morfologías de tipo erizo; b) imagen MET de campo claro, y c) imagen HR-TEM que indica espaciados interplanares de 0.25 nm correspondientes al plano (-111) del CuO.

La isoterma de adsorción-desorción de N_2 correspondiente a nanoestructuras de CuO se muestra en la Fig. 4.37a. Las mediciones isotérmicas de la adsorción de nitrógeno revelan un área de superficie específica de aproximadamente $19.41 \text{ m}^2 / \text{g}$. La distribución del tamaño de poro del CuO Fig. 4.37b muestra una distribución de poros con un valor medio de 4.41 nm y un volumen de poros de $0.056 \text{ cm}^3 / \text{g}$ lo anterior calculado utilizando el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

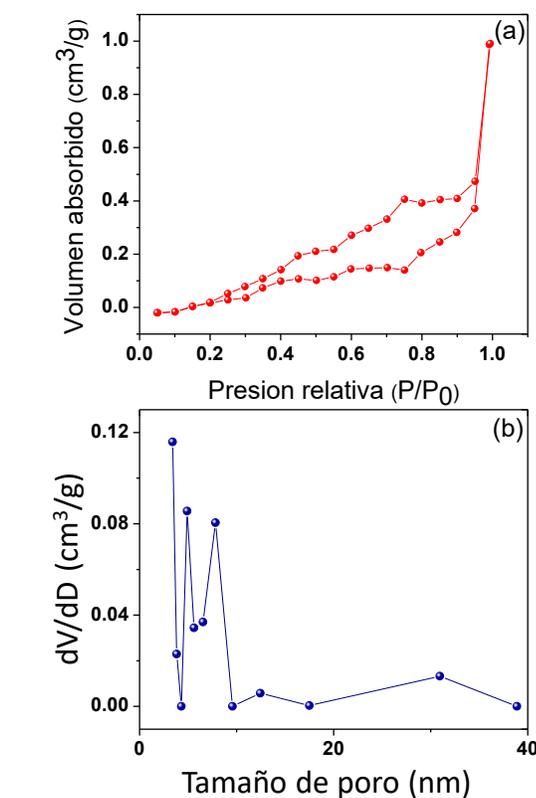


Figura 4.37 Isotherma a) de adsorción-desorción de nitrógeno y distribución del tamaño de poro b) de nanoestructuras similares a erizo CuO.

Las nanoestructuras sintetizadas tienen una gran cantidad de sitios activos debido a su área de superficie disponible que podría favorecer la actividad catalítica. Por lo tanto, las propiedades catalíticas de las nanoestructuras similares a los erizos de CuO se evaluaron para determinar la degradación de colorantes orgánicos como MB, RhB e IC a temperatura ambiente, como se muestra en la Figura 4.38a-c. Como se ha informado, la banda correspondiente a MB aparece a 664 nm [188], el RhB a 554 nm [64, 188] e IC a 608 nm [189]. Como se observa, una disminución significativa en la intensidad de las bandas en los tintes orgánicos demuestra la capacidad de las partículas de CuO en el proceso de degradación.

El porcentaje de eliminación de los colorantes después de un tiempo de reacción, se obtuvo utilizando la curva de calibración correspondiente, como se muestra en la Figura 4.38 d). Las gráficas muestran el porcentaje de degradación en función del tiempo de cada uno de los tintes con y sin la presencia de CuO como los erizos. Como se observa, en ausencia de micropartículas, los tintes orgánicos no presentan una degradación significativa. Sin embargo, utilizando partículas de CuO, el porcentaje de degradación fue del 86% para MB después de 100 min, del 89% para RhB después de 120 min y del 94% para IC después de 120 min.

La Figura 4.38e muestra las velocidades de degradación obtenidas derivadas de las Figuras 4.38a - c. Los resultados se expresan con respecto a la constante cinética (k), como la pendiente de la curva y $\ln(C / C_0)$ frente al tiempo de degradación para cada uno de los colorantes, según el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood [47]. Los valores de las velocidades de degradación fueron $k = 0.0173$, $k = 0.0176$ y $k = 0.0239$ para MB, RhB e IC, respectivamente. Estos resultados indican que el índigo carmín se degradó a una velocidad mayor. Las eficiencias del proceso se atribuyen a los sitios activos de las nano-espigas que aumentan sus sitios potenciales de la actividad catalítica. Por lo tanto, los usos potenciales de las nanoestructuras de óxido de cobre dependen en gran medida de su morfología.

En el presente trabajo, se evaluó la actividad catalítica de las partículas similares a los erizos CuO en el MB, RhB y IC. Es difícil comparar estos resultados con los obtenidos en la literatura de diferentes morfologías porque dependen de la superficie expuesta para cada material. Porque, no todos los resultados publicados sobre la degradación de los tintes orgánicos incluyen los resultados de las mediciones del área de superficie. Los presentes resultados mostraron una menor eficiencia de degradación y una velocidad cinética relativamente más baja que la reportada por Kumar y Col., atribuida tanto al uso de H_2O_2 como a la luz que mejoran su velocidad de reacción [190]. Sin embargo, en esta investigación, se obtuvieron mejores resultados de eficiencia de degradación usando erizos de CuO, en comparación con nanopartículas y microesferas de Cu_2O [46]. Por otro lado, estos resultados son similares a los publicados por Xing Wang y Col. en la degradación de RhB con partículas de CuO similares a una flor [64]. Es bien sabido que el área superficial del catalizador promueve la reacción de reducción de óxido a través de sitios activos. De igual forma, se han informado pocos estudios sobre la evaluación de la actividad catalítica en RhB e IC utilizando nanoestructuras de CuO [63,191, 192].

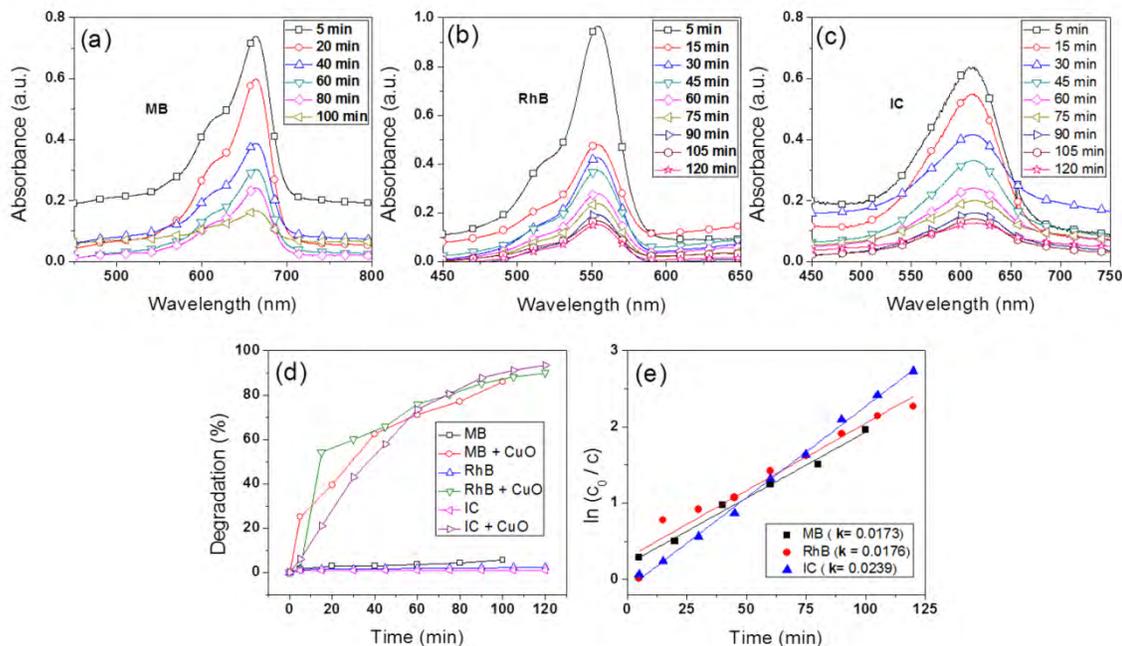


Figura 4.38 a) - c) Espectros UV-vis que muestran la degradación de MB, RhB e IC con la dependencia del tiempo en presencia de partículas de CuO tipo erizo, d) muestran el porcentaje de degradación en función del tiempo y e) cinética de la degradación.

4.6 Nanoestructuras tipo cintas de CuO

En este apartado, se muestran los resultados obtenidos de nanoestructuras en forma de cinta de CuO sintetizadas por un método de reducción química utilizando la sal de CuCl_2 (17 mM) como precursor, el borohidruro de sodio (26 mM) como reductor y PVP (1.6 mM) como agente surfactante. El NaBH_4 ha sido extensivamente utilizado en la síntesis de nanopartículas debido a que es un reductor potencial que favorece la formación de núcleos pequeños y homogéneos, el PVP es un surfactante que en condiciones óptimas evita el crecimiento excesivo y rápido de las nanopartículas. Además, el PVP es a menudo un agente de control de forma, que promueve el crecimiento de caras de cristal específicas mientras obstaculiza otras [193]. Por ejemplo, el PVP se une fuertemente a las facetas [46] de AgNPs cuando se dispersa en polioles, lo que permite el crecimiento a lo largo de las direcciones $\langle 111 \rangle$ para obtener nanocables de Ag (NW; Esquema 1d de la revisión bibliográfica).

La figura 4.39 a-f muestra imágenes de MEB a diferentes ampliaciones de nanoestructuras de CuO, en donde se puede apreciar una morfología tipo cinta muy interesante y poco común en la síntesis de óxidos de cobre y de otros materiales como plata y oro. Estas estructuras miden de largo 2 a 3 μm y de ancho de 40 a 150 nm lo que las hace novedosas. Como se puede notar tienen una morfología homogénea.

Se realizó un mapeo químico por MEB en las estructuras aquí mostradas para corroborar su composición química en la figura 4.40 a-d. Los resultados indicaron que los sólidos están formados de cobre y oxígeno distribuidos de manera homogénea en toda la nanoestructura, el análisis químico (EDS) nos permitió cuantificar el elemento Cu con mayor intensidad seguido por el elemento O con menor intensidad y el carbón que es atribuido al porta muestras en el cual se montan los polvos.

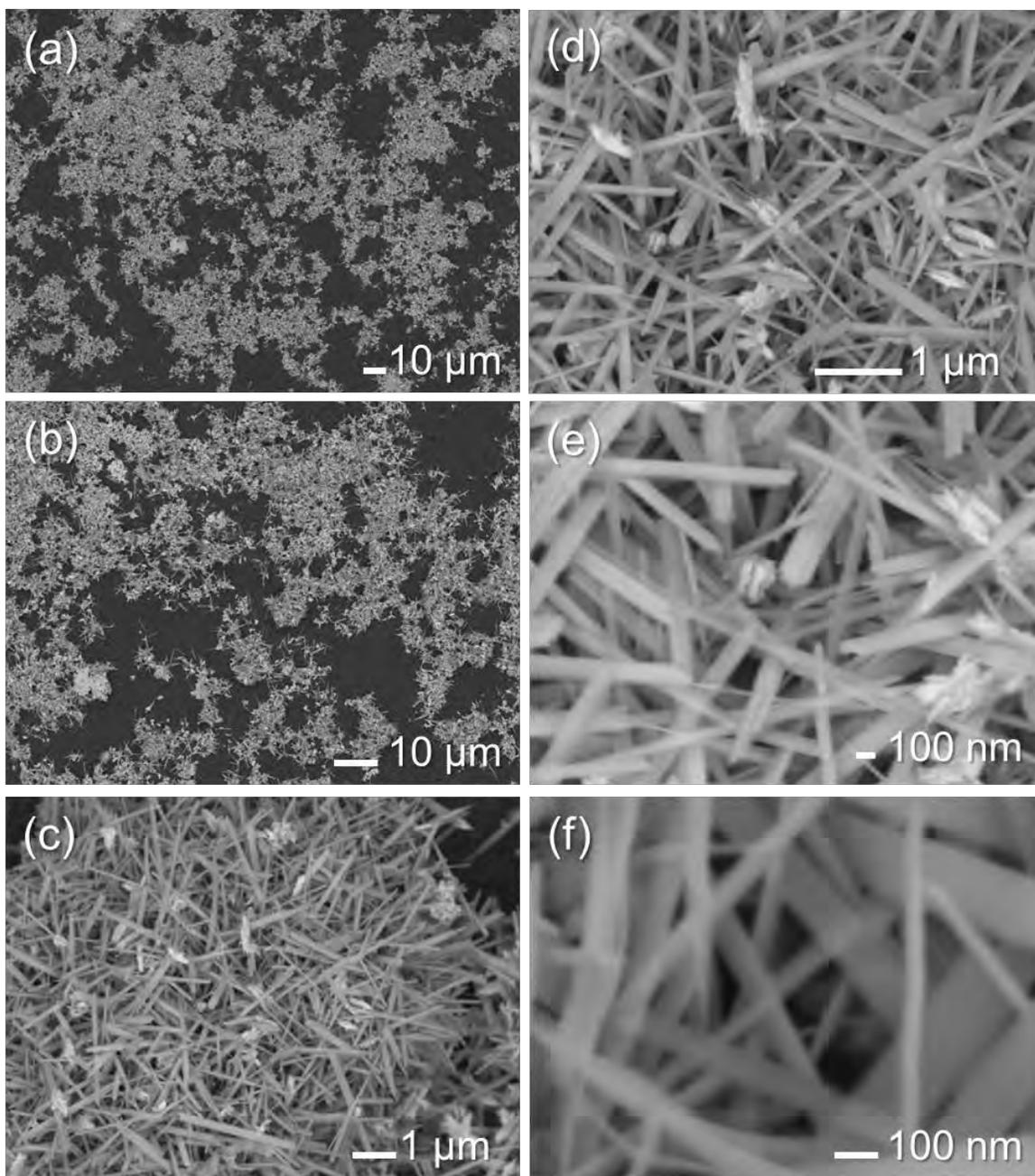


Figura 4.39 Imágenes MEB a) - f) nanoestructuras similares a cintas de CuO en diferentes ampliaciones, preparadas a una concentración de sal precursora 17 mM y utilizando PVP como surfactante.

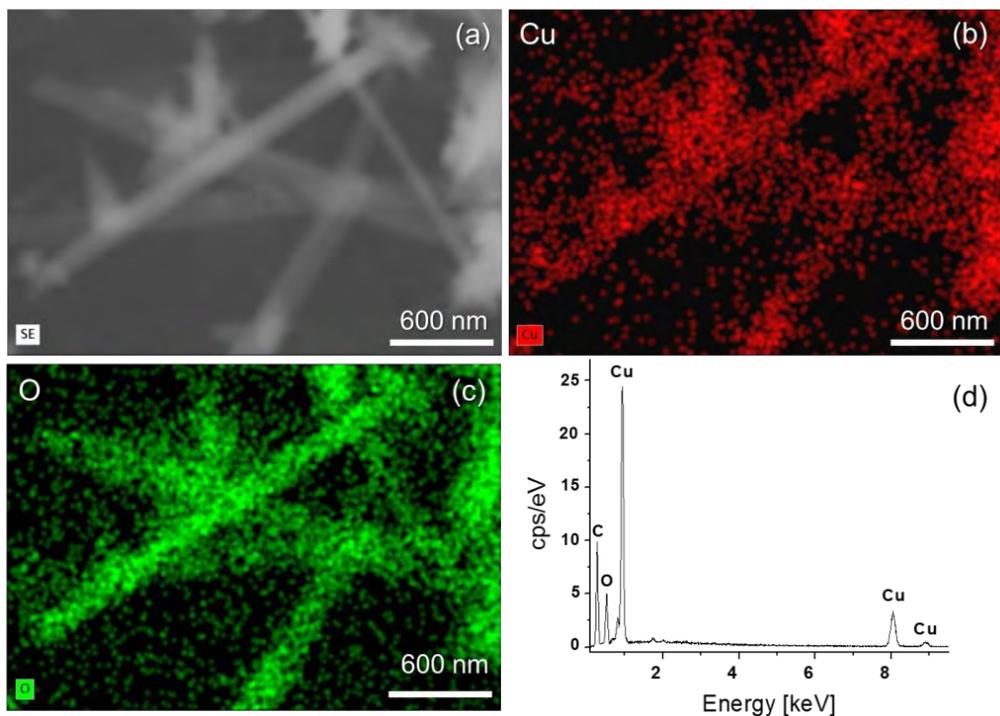


Figura 4.40 Mapeo químico de cintas de CuO: a) imagen MEB; b) distribución de rayos X de cobre , c) distribución de rayos X de oxígeno y d) análisis químico.

Para confirmar la estructura cristalina de las cintas de CuO preparadas, se realizó un análisis de difracción de rayos X. Los patrones DRX de las partículas sintetizadas se muestran en la Fig.4.41, donde se exhibe picos a (32.24°) , (35.33°) , (35.40°) , (38.56°) , (38.95°) , (45.99°) , (48.75°) , (51.06°) , (53.43°) , (58.10°) , (61.39°) , (65.86°) , (66.39°) , (66.82°) , (67.77°) , (72.38°) y (75.14°) . Esta distribución angular se puede indexar a los planos (110), (002), (-111), (111), (200), (-112), (-202), (020), (202), (-113), (022), (-311), (310), (220), (311), (004) y (310) de la estructura monoclinica de CuO que coincide con el archivo de datos del Comité Conjunto sobre Estándares de Difracción de Polvo (JCPDS) (01-089-5899). El patrón no muestra la presencia de picos correspondientes a otra fase distinta, lo que confirman la fase de óxido pura en los solidos sintetizados.

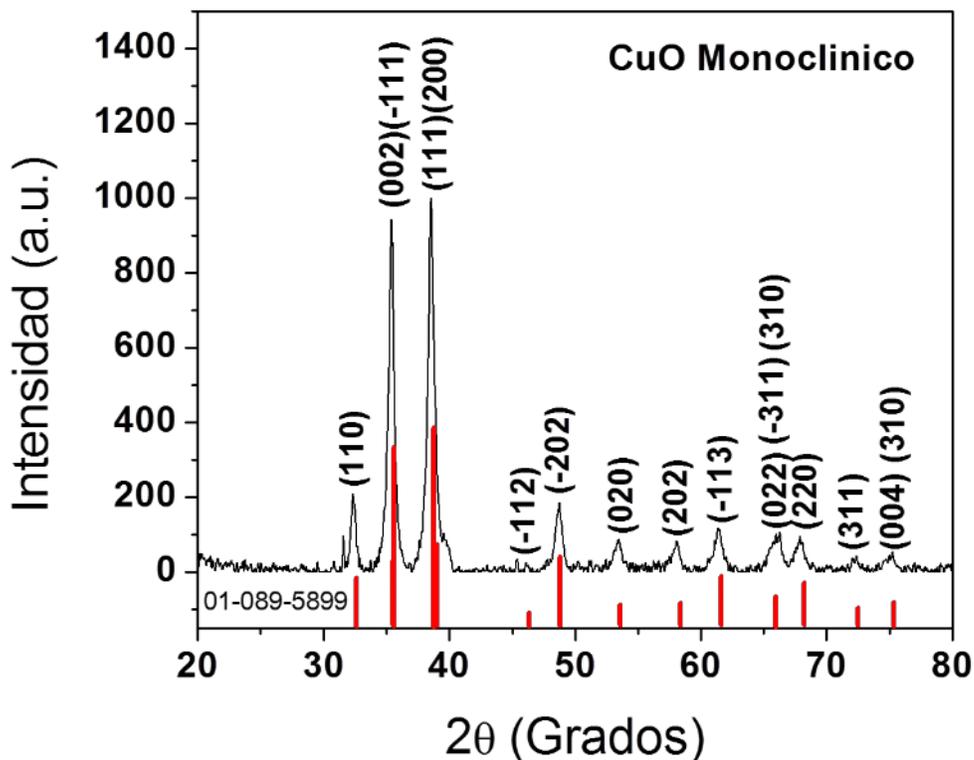


Figura 4.41 Patrón de DRX de las partículas de CuO preparadas a una concentración de la sal precursora de CuCl_2 17 mM.

Otras concentraciones de CuCl_2 (10, 12 y 14 mM) fueron evaluadas bajo las mismas condiciones de síntesis, sin embargo, las nanoestructuras no se obtuvieron con un tamaño similar al apreciado en 17 mM. La morfología obtenida fue muy semejante, lo cual se puede apreciar en las micrografías de MEB de las figuras 4.42, 4.43 y 4.44.

En la figura 4.42 a-d se muestra una imagen a bajas ampliaciones de las nanoestructuras tipo cinta, en esta se puede apreciar una gran cantidad de estructuras preparadas con morfología homogénea. Las cintas tienen un largo de 2 a 5 μm y ancho de 90 nm a 0.7 μm . Un posible mecanismo que explica el crecimiento de estas estructuras puede tener su origen en la formación de las estructuras iniciales, más adelante se abordará esta parte.

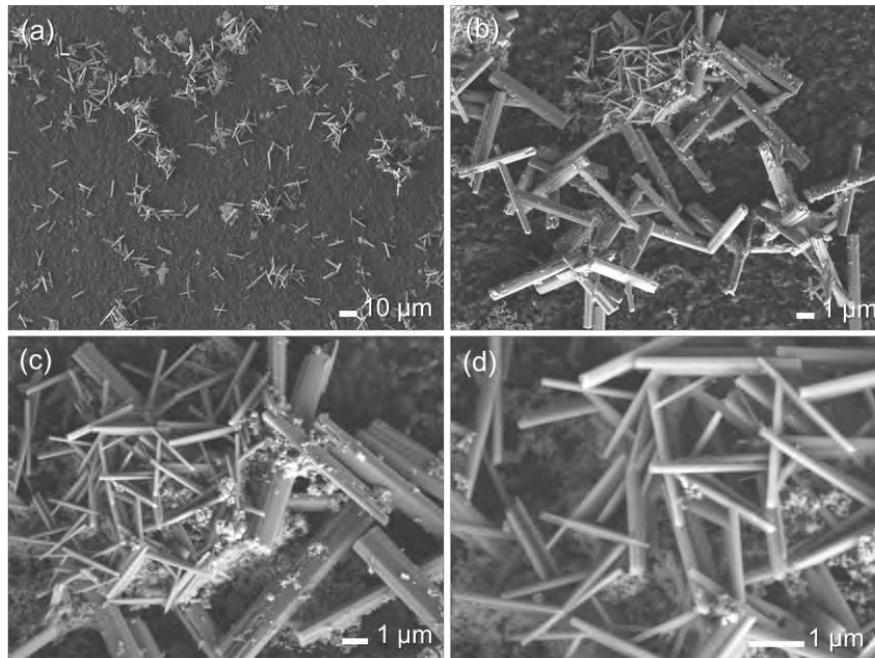


Figura 4.42 Imágenes MEB a) - d) nanoestructuras similares a cintas de CuO en diferentes ampliaciones, preparadas con una concentración de sal precursora de 14 mM.

Se puede apreciar en la figura 4.43 a-d una morfología tipo cinta con un tamaño mas grande que las estructuras sintetizadas a 17 mM. El largo es de 5 a 7 μm y el ancho de 0.5 μm a 1 μm por lo que el tamaño no cumple con la definición de nanoestructuras, es decir, como resultado se obtuvieron microcintas.

En la figura 4.44 a-d se muestran imágenes de MEB a bajas y altas ampliaciones las cuales nos permiten evidenciar la morfología sintetizada, debido a la baja relación de agente reductor a sal precursora se obtienen microcintas con un largo de 0.5 μm .

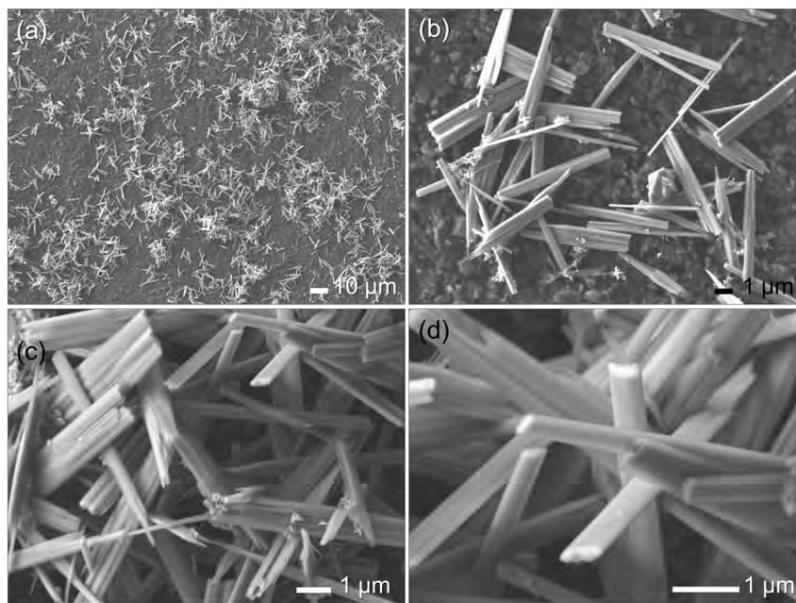


Figura 4.43 Imágenes MEB a) - d) microestructuras similares a cintas de CuO en diferentes ampliaciones, preparadas con una concentración de sal precursora 12 mM.

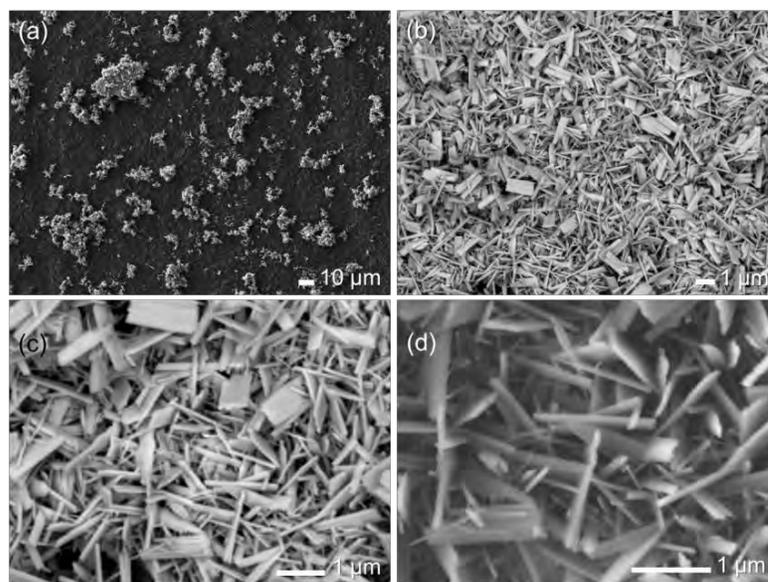


Figura 4.44 Imágenes MEB de la a) - d) nanoestructuras similares a cintas de CuO en diferentes ampliaciones, preparadas con una concentración de sal precursora 10 mM.

Un estudio computacional reciente del PVP adsorbido en nanocristales de Ag, utilizando DFT (Density functional theory) sugiere la interacción selectiva del PVP en la superficie de las facetas de energía más baja, [46] y [47] del cristal, la que se produce a través de la atracción y unión directa de van der Waals [194], lo que explica el crecimiento plano direccional de las cintas de Cu_2O .

4.7 Nano y Micro esferas de Cu_2O

La síntesis de estructuras complejas por métodos simples, cada vez, suele ser más atractivo en el mundo de la investigación y la nanotecnología, debido a las potenciales aplicaciones que estas estructuras sugieren en diferentes áreas. En el presente trabajo, se ha investigado ampliamente la síntesis de estructuras de óxidos de cobre, y en esta parte se estudia el efecto del PVP en el crecimiento de nanoestructuras de Cu_2O . Esta síntesis se realiza como un seguimiento a la parte 4.2. (Nanopartículas poliédricas de Cu_2O) en donde se maneja un rango de concentraciones de sal precursora (CuCl_2) de 12-20 mM, por lo que para dar continuidad ahora se maneja en esta sección el incremento de la concentración desde 20 mM hasta 40 mM de CuCl_2 , además, se adiciona una segunda experimentación utilizando el surfactante PVP, cabe mencionar que en las secciones anteriores no se utilizó surfactante alguno.

La figura 4.46 a-d muestra imágenes de MEB a bajas ampliaciones de las nanoestructuras de Cu_2O sintetizadas por un método de reducción química, utilizando cloruro de cobre (40 mM) como precursor y borohidruro de sodio (14 mM) como reductor. Debido a la velocidad de crecimiento rápida a la que procedió la formación de los sólidos, las estructuras se formaron con distintas morfologías, en donde la ausencia de surfactante juega, de igual modo, un rol importante ya que, las estructuras crecen alcanzando tamaños micrométricos lo que no sucede a concentraciones de cloruro de cobre menores a 20 mM.

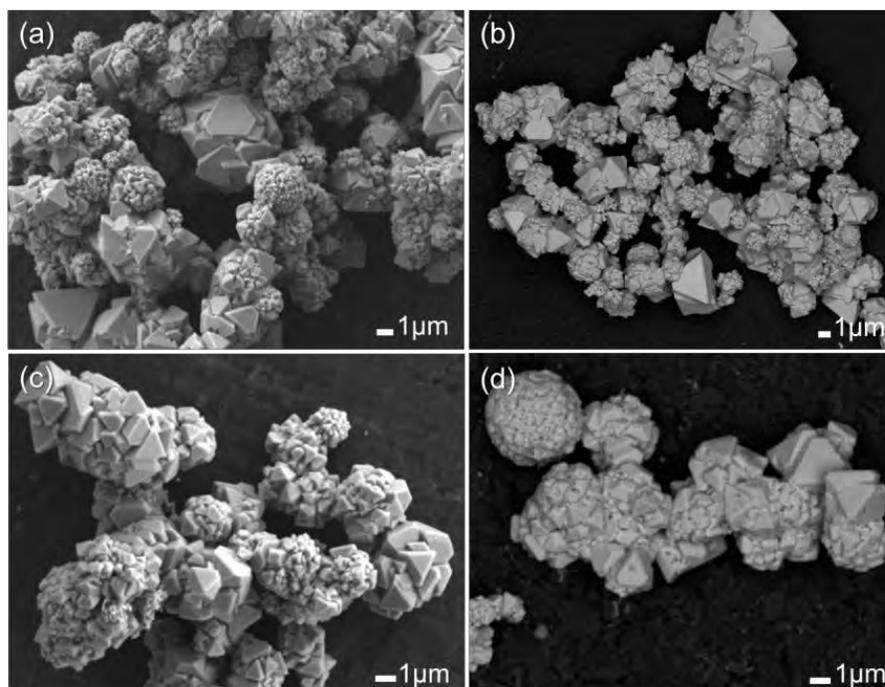


Figura 4.45 Imágenes MEB (a) - (d) que muestran microesferas de Cu₂O a bajas ampliaciones, preparadas con una concentración de sal precursora de 40 mM.

Inicialmente, se tienen iones de Cu²⁺ en solución acuosa a una concentración de 40 mM, concentración que es muy alta comparada con las ya utilizadas (15 - 20 mM). En esta concentración como, se aprecia, se obtuvieron diferentes morfologías con tamaños en un rango de 100 a 250 nm y lo más importante con morfología homogénea. Esto indica que al mezclar el borohidruro de sodio con la sal, la velocidad con la que se efectuó la reacción fue extremadamente rápida debido al potencial reductor del agente y a la alta concentración de sal, lo que favoreció la formación de muchos núcleos los cuales mediante un proceso de agregación crecieron rápidamente debido a que no se utilizó ningún agente surfactante.

El mecanismo del crecimiento de diferentes morfologías se atribuye al crecimiento preferencial en distintas caras. Es probable que en esta síntesis uno de los factores que influyó para dar origen a diferentes morfologías sea la velocidad a la cual fue adicionada la sal al agente reductor. En un primer momento durante la síntesis realizada con anterioridad parte 4.2, se observó un incremento en la velocidad de reacción a medida que se incrementó la concentración de la sal

utilizada, lo cual se observó más rápido, mediante el cambio de color característico de la formación de las partículas de Cu_2O , además, la caracterización por MEB indicó que las partículas fueron menos estables. Lo que sugiere que el crecimiento en las diferentes caras de los cristales formados varió mucho, lo que condujo a estructuras con morfologías diferentes, como puede apreciarse en la figura 4.46 a-d, las imágenes a distintas ampliaciones y más claramente en la figura 4.47 a-c mostrando partículas individuales a altas ampliaciones.

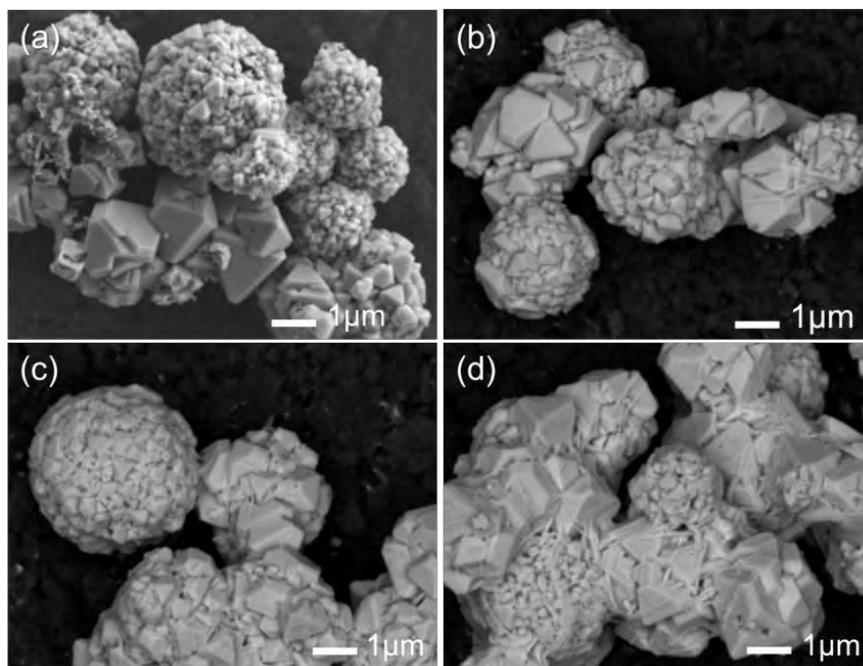


Figura 4.46 a) - d) Imágenes de MEB donde se muestran microesferas de Cu_2O a altas ampliaciones, preparadas con una concentración de sal precursora de 40 mM.

Las microesferas sintetizadas se encuentran en un rango de tamaño de 2 – 4 μm , y están formadas por aglomerados de partículas más pequeñas pseudo-tetraedrales (poliedros: pirámide con base rectangular) en donde predominan los planos (111) de la red cúbica fcc del Cu_2O presentes con distinta orientación y tamaño así como se observan, dos distribuciones de tamaño diferentes con aproximadamente 0.5 μm y 1 μm de tamaños promedio.

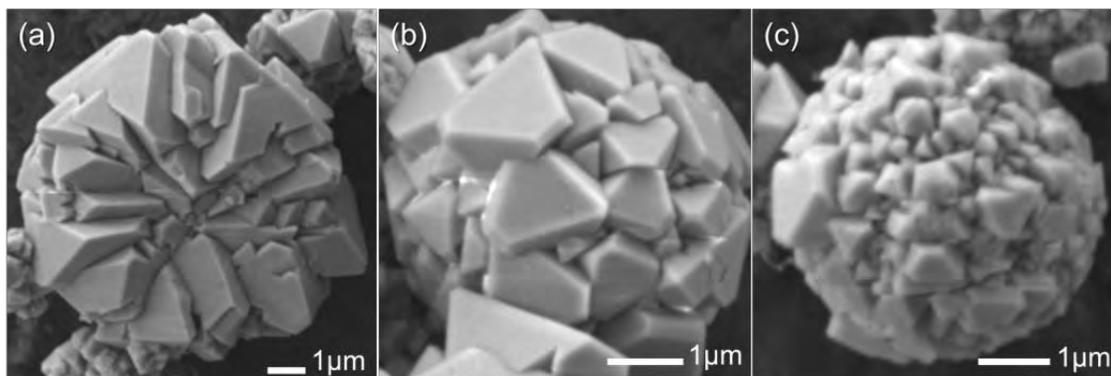


Figura 4.47 Imágenes de MEB, a) - c), de agregados esféricos de base pirámide de Cu_2O sintetizados a una concentración de 40 mM de CuCl_2 y 14 mM de NaBH_4 .

Para corroborar la composición química de estas estructuras se realizó un mapeo químico en los sólidos sintetizados. En la figura 4.48a, se muestra la imagen MEB, la Figura 4.48 (b) ilustra la distribución de imágenes de los rayos X del elemento de cobre, y la figura 4.48 c muestra la distribución de los rayos X de oxígeno.

La figura 4.49 muestra un análisis químico preciso realizado en los sólidos. Se puede ver en estos estudios que el elemento Cu se identificó con mayor intensidad, seguido del Cl y O. El Cu y O provienen del sólido mientras que el elemento Cl, proviene de la sal precursora y puede eliminarse fácilmente mediante los lavados respectivos. Estos resultados corroboran la composición química simple de las partículas sintetizadas de Cu_2O .

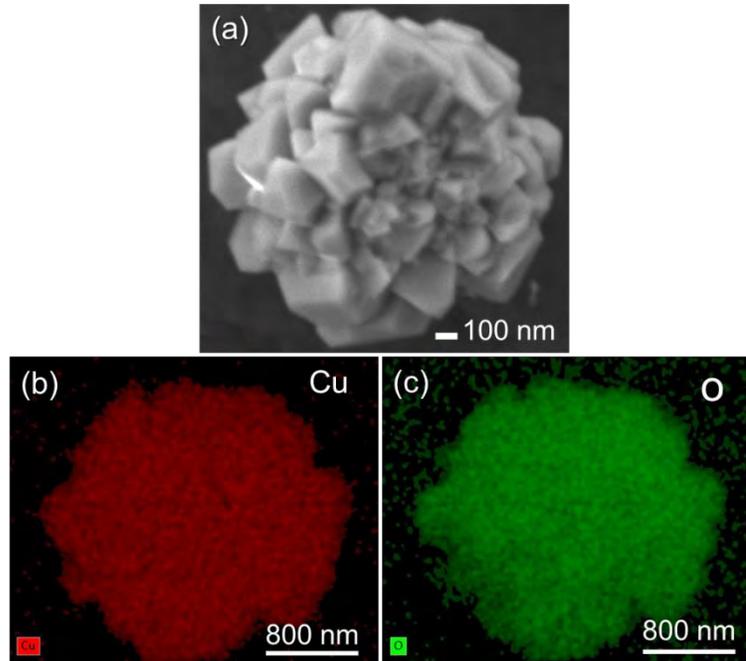


Figura 4.48 Mapeo químico realizado en las microsferas de Cu_2O : a) imagen MEB, b) distribución de rayos X de cobre y c) distribución de rayos X de oxígeno.

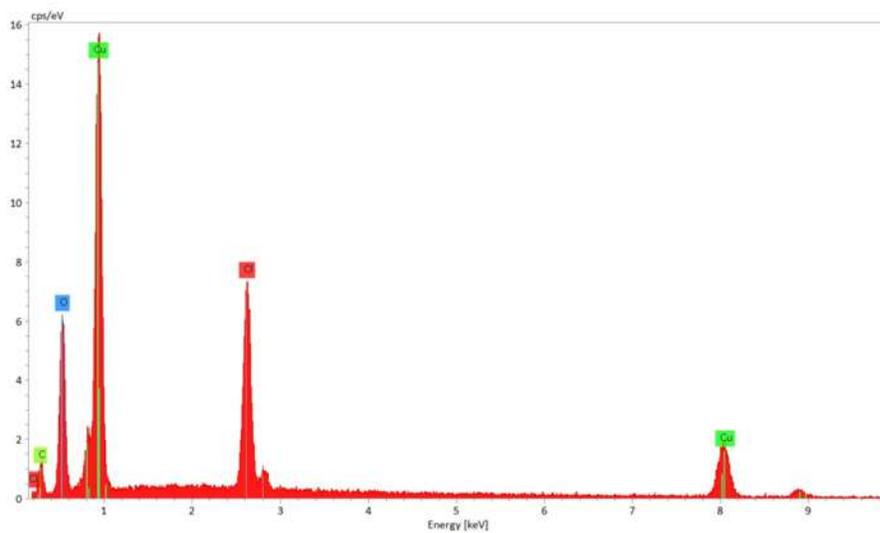


Figura 4.49 Análisis químico EDS de microsferas Cu_2O formadas por aglomeración de partículas con forma de pirámide.

La figura 4.51 muestra imágenes de MEB a diferentes ampliaciones de la síntesis utilizando CuCl_2 (40 mM), NaBH_4 (14 mM) y PVP (1.6 mM). Como se aprecia en este caso se utilizó un surfactante (PVP), con el objetivo de explicar la aglomeración y crecimiento de las microesferas mostradas con anterioridad en la figura 4.46. Los resultados por la técnica de MEB indican la obtención de nanoesferas de un tamaño entre 40 - 100 nm agregadas, al igual que el apartado anterior, en forma de microesferas las cuales presentan un rango de tamaño de entre 1- 3 μm .

La figura 4.50a, corresponde a una imagen de bajas ampliaciones en la que podemos observar una gran cantidad de partículas con dos distribuciones de tamaño, las más pequeñas son partículas esféricas individuales que se encuentran en el rango nanométrico y las esferas que se aprecian más grandes se encuentran en la escala de micras y están formadas por una aglomeración de las partículas esféricas más pequeñas. Esto se puede distinguir más claramente en la figura 4.50 b en donde las nanopartículas individuales se muestran dispersas e integrando las microesferas aglomeradas.

En la imagen de la figura 4.50c y d se puede observar las microesferas a altas ampliaciones las cuales nos permiten corroborar que efectivamente están formadas por una aglomeración de nanopartículas. Estos resultados sugieren que en un primer instante el poder reductor del NaBH_4 y la alta concentración de CuCl_2 dieron origen a la formación de una gran cantidad de núcleos para la formación de nanopartículas. Sin embargo, aun cuando el surfactante se adicionó de forma inmediata seguido de la sal precursora a la mezcla de reacción, la cantidad (PVP) adicionada fue suficiente para estabilizar el crecimiento por aglomeración de las nanopartículas aunque en formas semiesféricas, por otro lado, la agrupación de las mismas parece una característica del material ya que con y sin surfactante, y para las mismas condiciones de reacción un arreglo de nanopartículas se obtiene, de esta última forma dando origen a un mecanismo jerárquico espontáneo de autoensamblaje para la formación de microesferas.

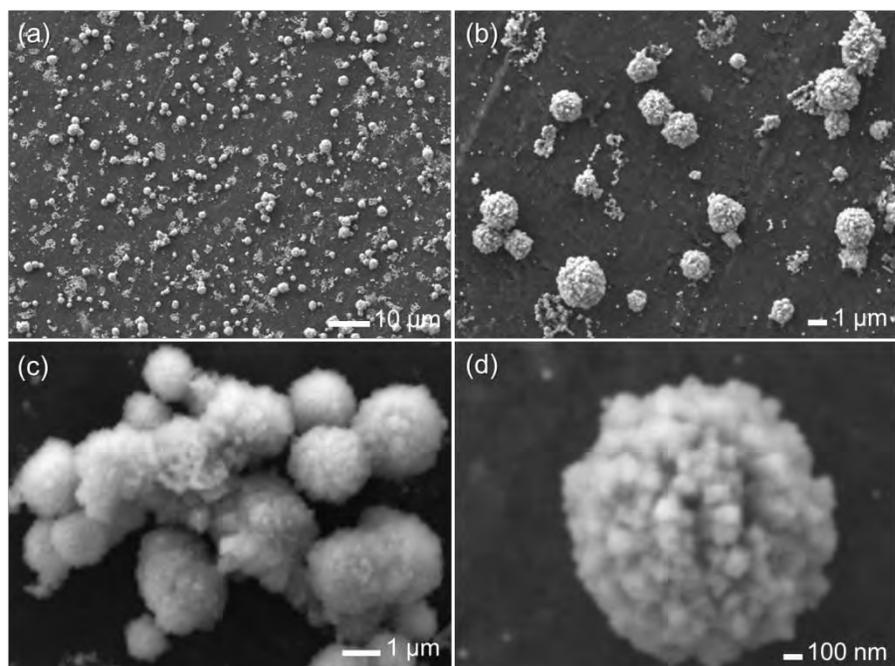


Figura 4.50 Imágenes MEB de microesferas de Cu_2O sintetizados a una concentración de CuCl_2 (40 mM) y PVP (1.6 mM).

Si comparamos las dos estructuras sintetizadas que fueron generadas bajo las mismas condiciones con respecto a la sal precursora y agente reductor, aunque una con y otra sin surfactante, es claro el rol que juega el uso de tensoactivos en la morfología y el tamaño de los bloques de construcción para formar los productos finales, por ejemplo, en la imagen 4.47 se puede apreciar el crecimiento de las partículas a poliedros debido a que no hay ningún surfactante que evite el crecimiento natural de estos cristales de Cu_2O , mientras que el uso del surfactante conlleva a cambiar la forma de crecimiento por el encubrimiento de la superficie de los núcleos dando partículas esféricas, que por igual da como resultado, la aglomeración de las nanoestructuras en forma esférica.

4.8 Nanoestructuras tipo estrella

En la figura 4.51 se muestran imágenes de MEB a altas (a-b) y bajas ampliaciones en (c), de nanoestructuras de Cu_2O esféricas facetadas y CuO tipo cinta preparadas utilizando CuCl_2 (15 mM) y variando el volumen del PVP (10 mM: 1, 2 y 3 ml) empleado como surfactante. En el

inciso (a - b) se distinguen nanoestructuras de CuO tipo cinta con un largo de 1 μm y ancho de 80-100 nm, estas estructuras son una evolución del CuO esférico tipo erizo sintetizado. En el inciso (c) se puede apreciar una gran cantidad de estas estructuras tipo cintas las cuales se encuentran poco dispersas debido a la cantidad de PVP utilizada que no fue suficiente para evitar la aglomeración, además puede concluir que debido a esto el cobre se oxida más rápido a CuO, esto se puede corroborar en la imagen de la figura 4.51(c) ya que la cantidad de nanopartículas esféricas de Cu₂O se presenta en menor cantidad comparada con las cintas de CuO. El proceso cinético se atribuye al hecho de que el surfactante se adsorbe en caras preferenciales del cristal, lo que sugiere un crecimiento más rápido en algunas otras que dan origen a las cintas. Para aclarar esto harían falta estudios de microscopía electrónica de alta resolución.

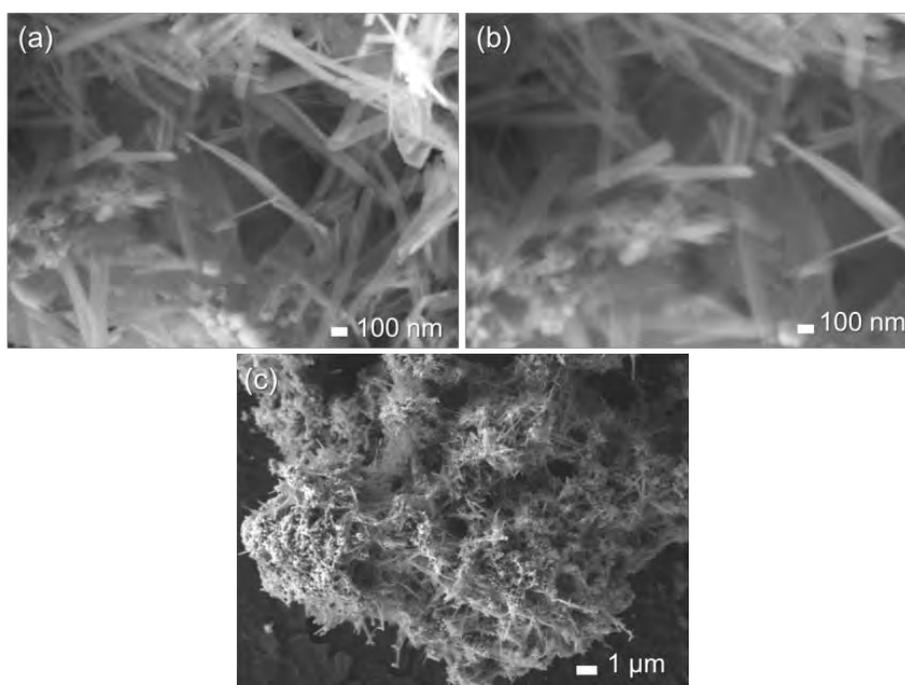


Figura 4.51 a) - c) Imágenes de MEB que exhiben nanopartículas esféricas y nanoestructuras similares a cintas de Cu₂O, CuO a diferentes ampliaciones, sintetizadas utilizando CuCl₂ (15 mM) y PVP (10 mM: 1 ml).

Las nanoestructuras también fueron caracterizadas después de 3 días de efectuar la reacción, los resultados se ilustran en la figura 4.52a-c. En las imágenes se pueden apreciar ligeramente, nanopartículas esféricas facetadas distribuidas uniformemente y a su vez nanoestructuras tipo

cintas que evolucionaron escasamente en su morfología comparadas con las obtenidas inicialmente.

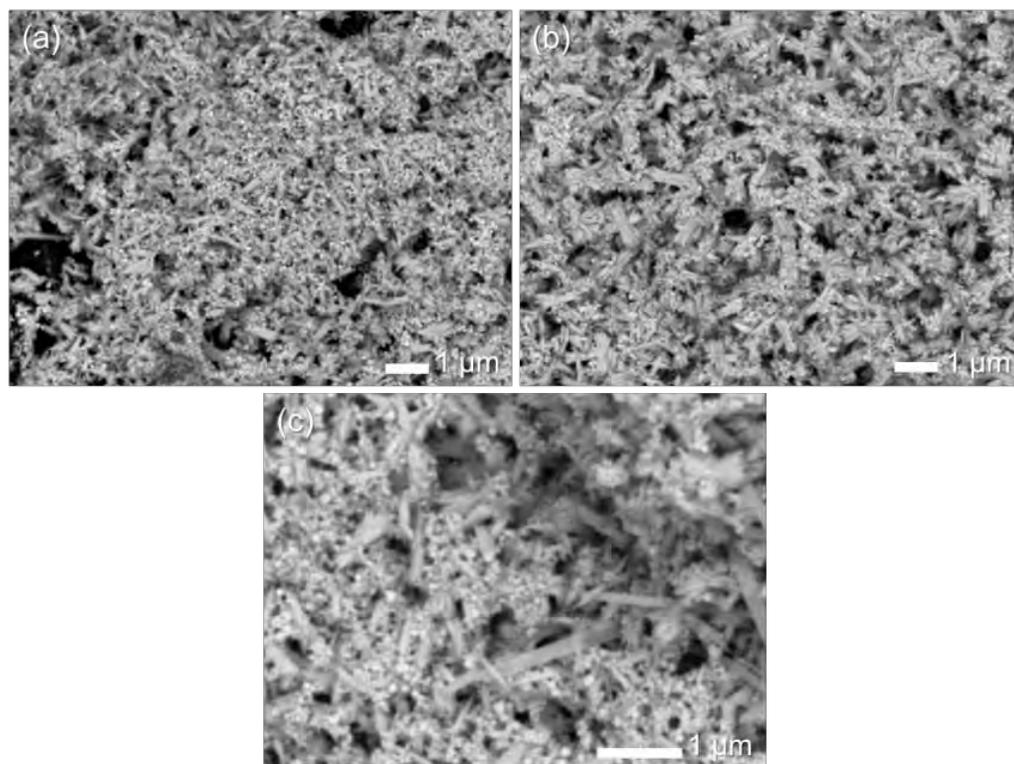


Figura 4.52 a)-c) Micrografías de MEB mostrando nanoestructuras de Cu_2O , CuO a diferentes ampliaciones, sintetizadas con CuCl_2 (15 mM) y PVP (10 mM: 1 ml) a 3 días de efectuada la reacción.

Por otra parte, se presentan los resultados alcanzados al incrementar el volumen del PVP en la síntesis a 2 ml permaneciendo constante la concentración en 10 mM. La figura 4.53a - d muestra las nanoestructuras obtenidas. Como se puede distinguir en las imágenes a bajas y altas ampliaciones el efecto del PVP es muy notorio, ya que, las partículas obtenidas son totalmente de morfología octaédrica, se obtuvieron en gran cantidad y son monodispersas, a diferencia de las imágenes inmediatamente anteriores en donde se usó solo 1 ml de PVP 10 mM. En la figura 4.53d se puede apreciar claramente octaedros en distinta orientación, algunos de ellos son estructuras 0D, mientras que otros presentan solo sus lados nanométricos, por ejemplo se presenta

un tamaño de sus lados entre 90 y 100 nm. Como fue mencionado en el apartado 4.2 el octaedro se compone de ocho caras $\{111\}$ de la estructura cúbica fcc del Cu_2O . Aunque en estas imágenes los octaedros parecen estar truncados, lo cual daría lugar a los planos del tipo $\{100\}$.

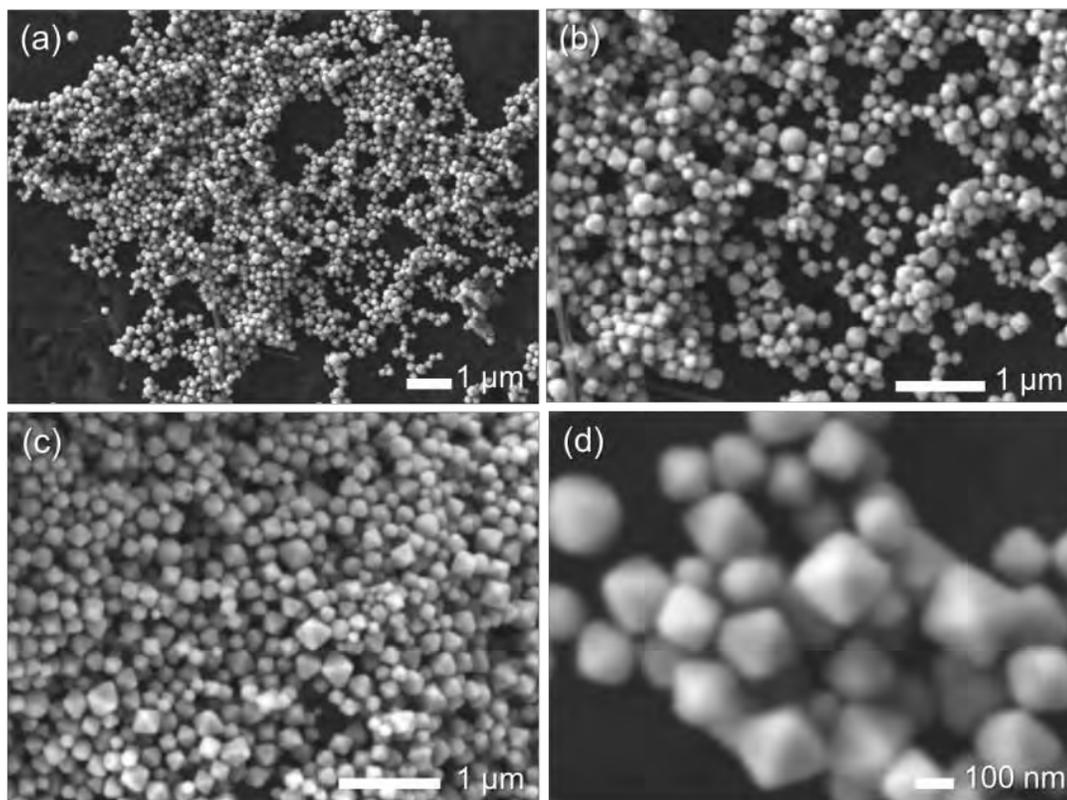


Figura 4.53 Imágenes MEB a)-d) de octaedros de Cu_2O a diferentes ampliaciones sintetizados utilizando CuCl_2 (15 mM) y PVP (10 Mm: 2 ml).

Aunque anteriormente de la sección 4.2, se indicó que la forma más estable de las nanopartículas eran los octaedros de Cu_2O , en este caso, el crecimiento de los cristales en función del tiempo después de 3 días de envejecimiento de las muestras anteriores procedió de forma distinta a lo descrito (Figura 4.34).

La síntesis inicial dio origen a la formación de Cu_2O con morfología octaédrica, los sólidos tienden a formas CuO debido a la cinética del proceso ya que éstos permanecieron en solución por lo que la reacción no se estabilizó y las estructuras siguen evolucionando.

En el caso actual, se forman morfologías en forma de cintas que se unen para dar un tipo de estrellas que probablemente crecieron de los núcleos de Cu_2O y se van ensamblando hasta dar origen a un ensamblado de un tamaño de $4.5\ \mu\text{m}$ de diámetro con puntas de $250\ \text{nm}$ (ver figura 4.54 (a-d)). Se puede apreciar la manera en que las cintas se van ensamblando, ya que, éstas se presentan en distintos momentos de la evolución de la reacción, por ejemplo, en un inicio se forman las nanopartículas esféricas de Cu_2O y tipo cinta CuO , como se observa de la figura 4.54 b, posteriormente se ensamblan a una morfología tipo espigas (figura 4.54 c) y finalmente, se forma una flor de CuO (figura 4.54 d). Es difícil explicar cómo procede este crecimiento, aunque más adelante se hace un intento de explicar el posible mecanismo de desarrollo.

Para complementar la caracterización de estos agregados, se realizó un mapeo químico específicamente en una de las estrellas, el cual se exhibe en la figura 4.55, en este se presenta la imagen MEB (a) de los sólidos con su distribución del mapa de rayos X de cobre (b); y distribución del mapa de rayos X de oxígeno (c), este análisis corrobora la composición química de las estrellas, que efectivamente están compuestas de los elementos Cu y O distribuidos homogéneamente. Así mismo, se aprecia un análisis de EDS en la figura 4.56 realizado en las estructuras con forma de estrellas corroborando la presencia de Cu y O.

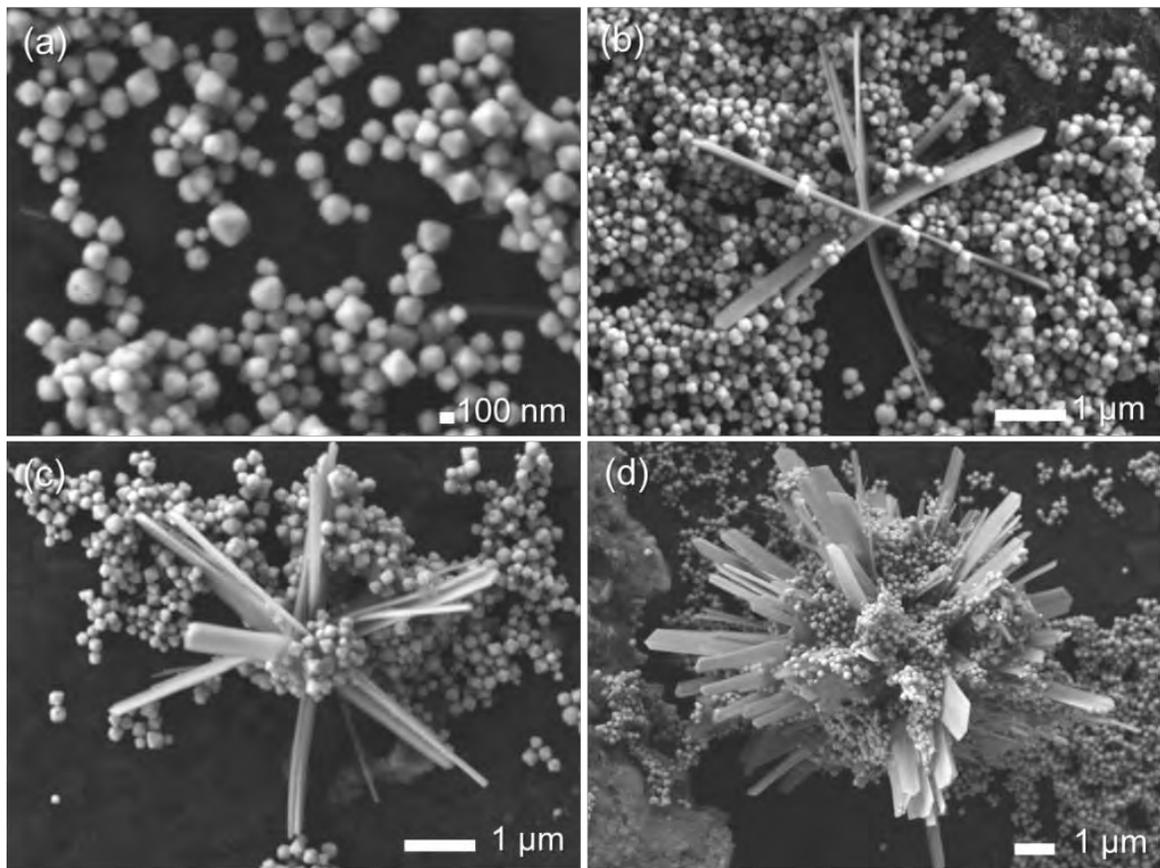


Figura 4.54 Imágenes MEB de nanoestructuras sintetizados utilizando CuCl_2 (15 mM) y PVP (10 mM: 2 ml) de a) octaedros de Cu_2O y su evolución a b) 1 día c) 2 días y d) 3 días.

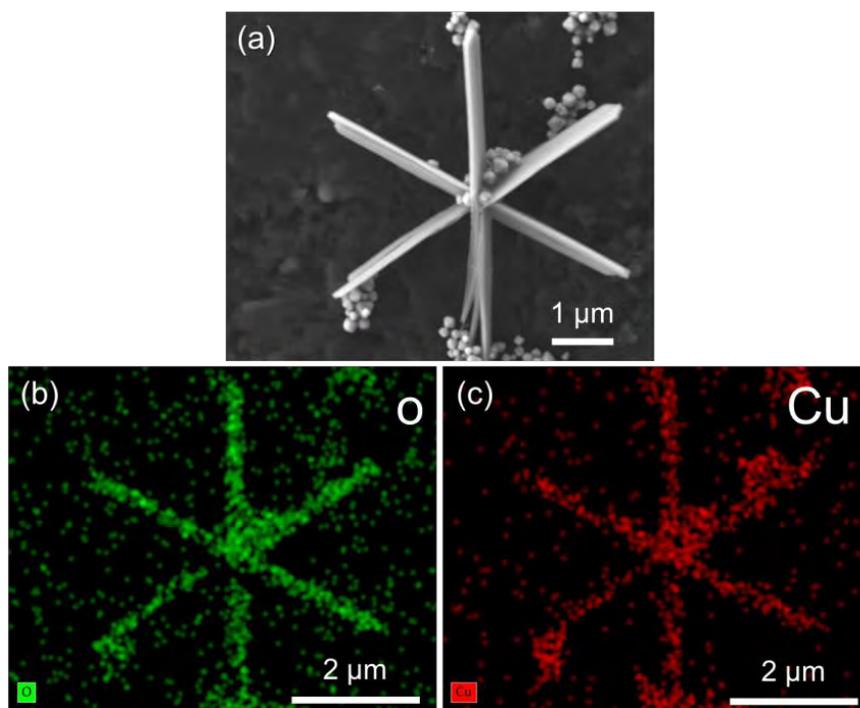


Figura 4.55 Mapeo químico realizado en estrellas de CuO; a) imagen MEB; b) distribución del mapa de rayos X de cobre; y c) distribución del mapa de oxígeno.

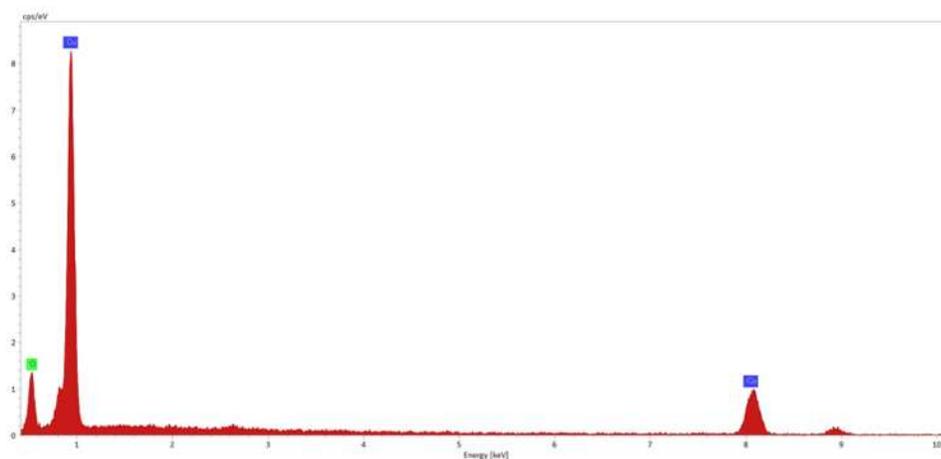


Figura 4.56 Análisis químico EDS de las nanoestructuras sintetizadas de CuO tipo estrella.

Los productos sintetizados con anterioridad (fig.4.54), se analizaron por MEB después de 7, 14 y 21 días, los resultados se presentan en la figura 4.57.

Las estructuras octaédricas evolucionaron de la siguiente forma; las estructuras formadas a los 7 días de efectuar la reacción se muestran en la figura 4.57a en donde se pueden observar estructuras en forma de estrella que posiblemente crecen a partir de los octaedros de Cu_2O , después de los 14 días algunas de estas estructuras crecieron en forma de cintas, figura 4.57b y finalmente, a los 21 días las partículas se muestran en forma de espigas ensambladas, figura 4.57c.

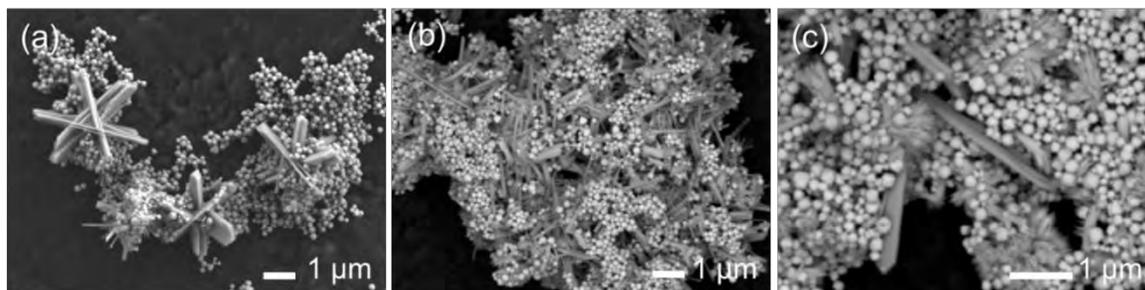


Figura 4.57 Imágenes de MEB de la evolución en función del tiempo de octaedros de Cu_2O sintetizados utilizando CuCl_2 (15 mM) y PVP (10 mM: 2 ml); a) 7 días b) 14 días c) 21 días de envejecimiento del sistema de reacción.

Finalmente, se presentan los resultados obtenidos al utilizar 3 ml de PVP (10 mM). La figura 4.58a muestra una imagen de MEB a bajas ampliaciones de los sólidos sintetizados utilizando una cantidad mayor en volumen de PVP. En esta micrografía, se puede observar una gran cantidad de nano y micropartículas con dos morfologías diferentes las cuales se pueden apreciar mejor en la figura 4.58b, se distingue una morfología tipo espigas con un tamaño de 1-1.5 μm y en la figura 4.58c una morfología semiesférica de un tamaño de 30 a 100 nm. Las estructuras también fueron caracterizadas después de 3 días, el comportamiento que mostraron se ilustra en la figura 4.59 a-b donde se puede notar que la cantidad de partículas con forma de espiga aumento notablemente y las otras disminuyeron lo que indica que probablemente las espigas crecen a expensas de la aglomeración de las nanopartículas esféricas.

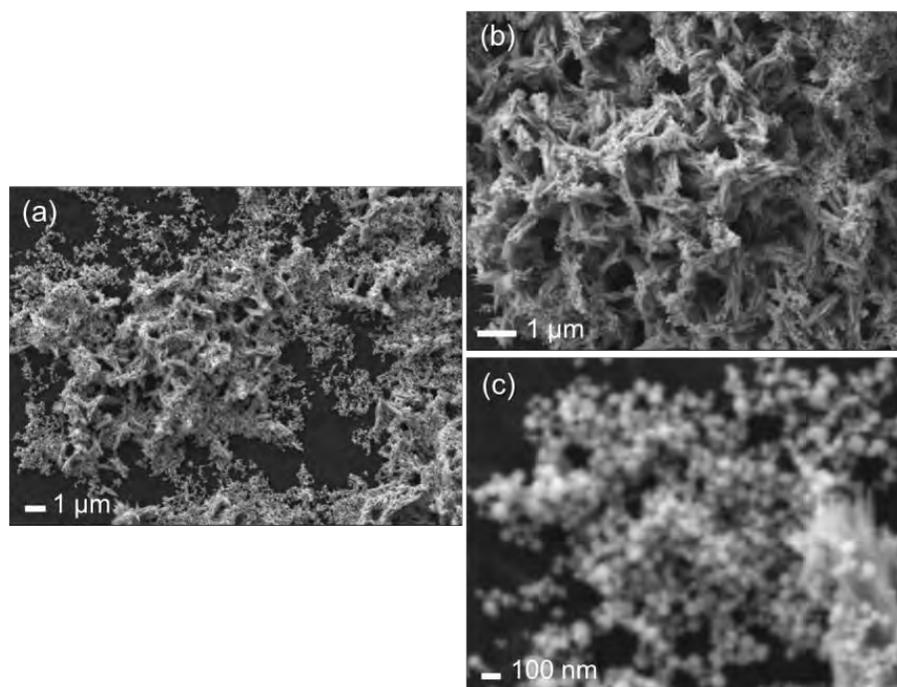


Figura 4.58 Imágenes MEB de nanoestructuras de Cu_2O sintetizadas utilizando CuCl_2 (15 mM) y PVP (10 mM: 3 ml).

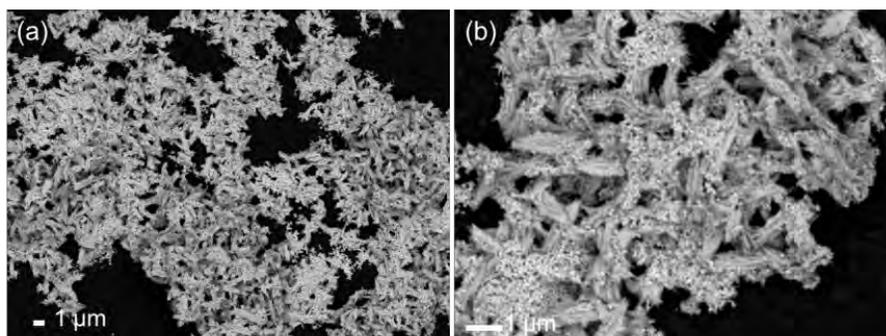


Figura 4.59 Imágenes MEB de nanoestructuras de Cu_2O sintetizadas utilizando CuCl_2 (15 mM) y PVP (10 mM: 3 ml) después de 3 días de reacción.

Los resultados del análisis químico (EDS) realizado en los sólidos sintetizados (Fig. 4.60) indicó la presencia de los elementos cobre y oxígeno, lo que sugiere que las estructuras están formadas por Cu y O, así como la pureza del material obtenido.

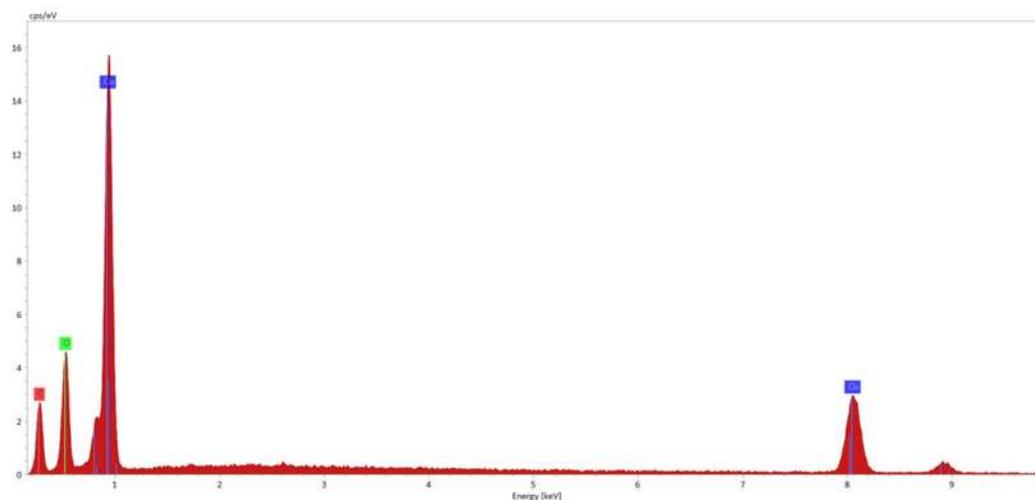


Figura 4.60 Análisis químico (EDS) de las nanoestructuras sintetizadas de Cu₂O tipo espiga y esféricas.

4.9 Nanoestructuras bimetálicas Cu₂O-Ag

Los resultados derivados de la síntesis de las partículas bimetálicas se muestran en las micrografías figura 4.61, las nanoestructuras de Cu₂O con morfología cúbica y un tamaño de 150 nm, se utilizaron como núcleos o semillas para sintetizar estructuras bimetálicas. En las imágenes 4.61a1-a3 se puede apreciar partículas grandes de Cu₂O donde nuclearon y crecieron las nanopartículas de plata que se aprecian como puntos brillantes. En este caso, puede observarse que en general, las partículas de plata modifican la forma cúbica del Cu₂O, recubriendo esa estructura para dar formas facetadas bimetálicas Cu₂O-Ag, lo cual indica una posible estructura núcleo-coraza. Aunque por otro lado, las imágenes 4.61b1-b3, muestran que el exceso de plata forma agregados pequeños de NPs de Ag, por lo que existe un éxito parcial en esta sección y deberá optimizarse el proceso en un futuro.

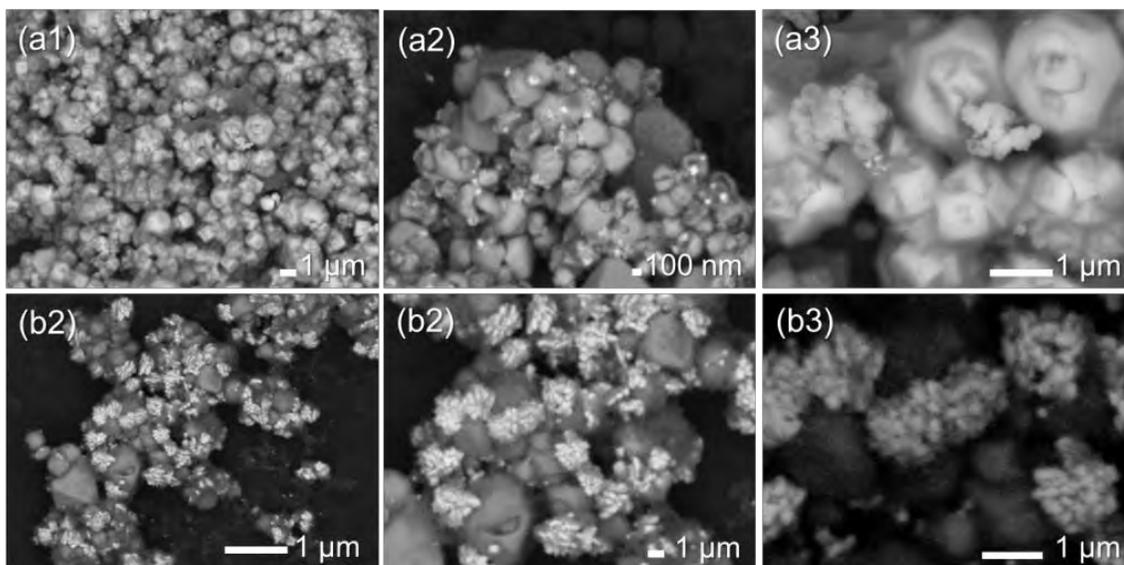


Figura 4.61 Imágenes de MEB de nanoestructuras de $\text{Cu}_2\text{O-Ag}$ variando la cantidad de nitrato de Ag (2 Mm) (a1-a3) 2 ml y (b1-b3) 6 ml.

b) Resultados obtenidos por síntesis verde

4.10 Nanopartículas de Cu_2O utilizando *Origanum vulgare*

El parámetro que fue analizado en la síntesis de nanopartículas de Cu_2O fue el volumen del extracto de *Origanum vulgare* agregada a la reacción, (0.02 g/ml: 10,15 y 20 ml) utilizando CuCl_2 (10 mM). Los resultados obtenidos por UV-vis se muestran en la figura 4.62. Se pueden apreciar dos bandas de absorción, típicas de las Cu_2ONPs , centradas a 390 y 480 nm aproximadamente.

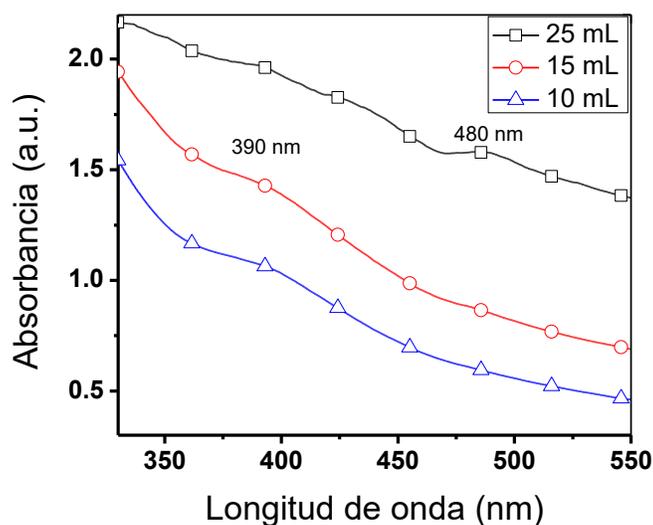


Figura 4.62 Espectros de UV-vis de las nanopartículas de Cu_2O variando la cantidad de extracto, empleando 10 ml de una solución de 10 mM de CuCl_2 .

Se caracterizan los sólidos sintetizados por microscopía electrónica de barrido cuyos resultados se muestran en la figura 4.63, los cuales fueron obtenidos de la síntesis de Cu_2ONPs , utilizando 15 ml de extracto. Los incisos (a-b) ilustran micrografías a bajas ampliaciones donde se puede notar la gran cantidad de nanopartículas sintetizadas y poco dispersas por lo que es probable que el extracto de la planta no contiene suficiente cantidad de agentes estabilizadores que eviten tal aglomeración de las estructuras de Cu_2O , esto se puede apreciar más claramente en la imagen (c) a altas ampliaciones. El tamaño de las nanopartículas semiesféricas se encuentra en el rango de tamaño de 100 a 300 nm.

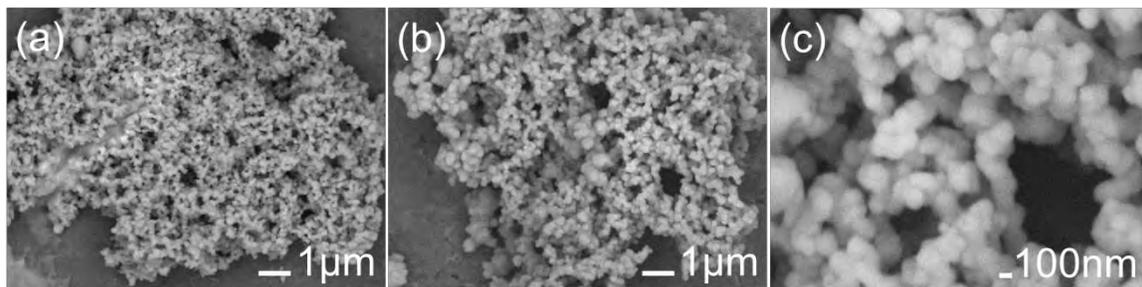


Figura 4.63 Micrografías MEB de nanopartículas de Cu_2O sintetizadas a 10 mM de CuCl_2 y 15ml de *Origanum Vulgare*.

En la figura 4.64 a-c se ilustran imágenes respecto a un volumen de 15 ml de extracto a diferentes ampliaciones donde se exhiben tamaños de partícula de 50 -100 nm relativamente más pequeños a los resultados obtenidos utilizando 10 ml de extracto. Finalmente, se presentan imágenes de la síntesis de las Cu_2ONPs con 25 ml de extracto figura 4.65 a-c donde se puede apreciar partículas con un tamaño menor y otras que crecieron por aglomeración lo que se atribuye a la poca cantidad de agentes estabilizadores contenidos en el extracto.

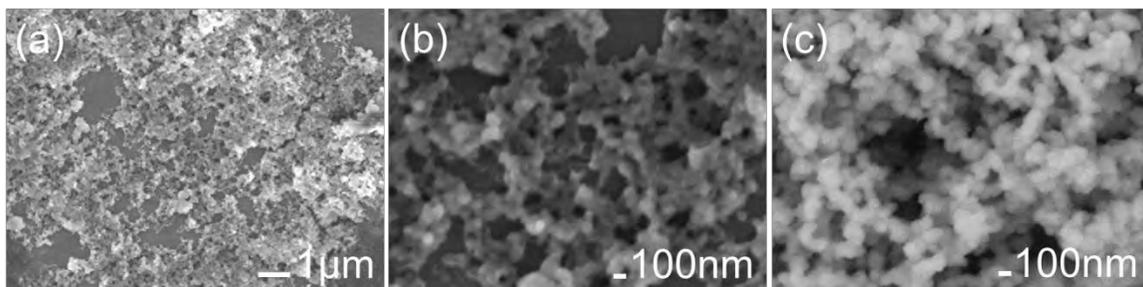


Figura 4.64 Micrografías MEB de nanopartículas de Cu_2O sintetizadas a 10 mM de CuCl_2 y 20 ml de *Origanum Vulgare*.

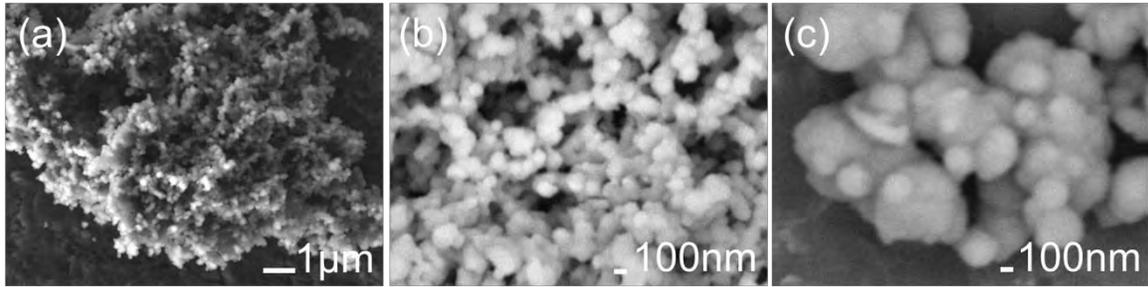


Figura 4.65 Micrografías MEB de nanopartículas de Cu_2O sintetizadas a 10 mM de CuCl_2 y 25 ml de *Origanum Vulgare*.

Por otra parte, la figura 4.66 muestra el difractograma de las Cu_2ONPs sintetizadas con 25 ml de extracto de *Origanum vulgare*; los picos principales fueron indexados con la tarjeta No. 01-078-2076 que pertenece al Cu_2O con estructura cúbica. Las reflexiones ubicadas en 29.34° , 36.32° , 42.04° , 61.12° , 73.30° corresponden a los planos (110), (111), (200), (220) y (311) respectivamente.

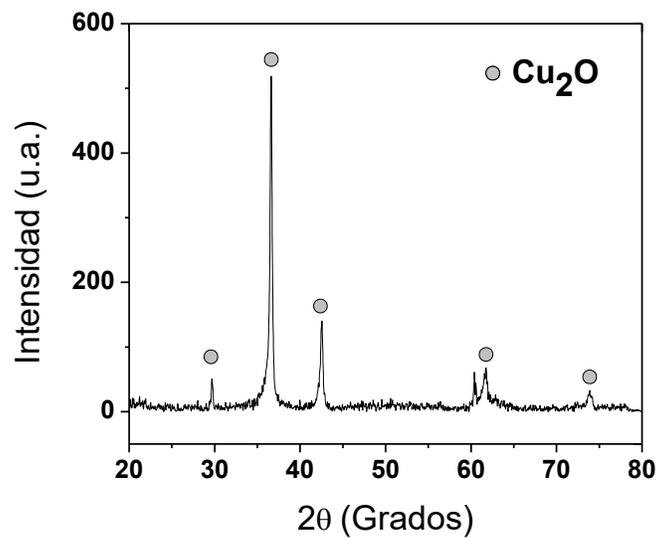


Figura 4.66 Patrón DRX de las nanopartículas de Cu_2O sintetizadas utilizando extracto de *Origanum vulgare*.

Para determinar los compuestos orgánicos involucrados en la síntesis de las nanopartículas de Cu_2O se realizó el análisis por FT-IR mostrado en la figura 3.67, En el espectro de las nanopartículas de Cu_2O se pueden observar las bandas situadas en 3420.79 cm^{-1} , que corresponde al grupo funcional O-H característico de los alcoholes; la banda a 2928.8 cm^{-1} que indica la presencia de enlaces de los alcanos C-H en la condición de estiramiento; 1630.10 cm^{-1} , corresponde al grupo C=C de los alquenos, 1383.96 cm^{-1} , enlace C-H, 1078.13 cm^{-1} del grupo funcional C-C de los ácidos carboxílicos, la cual es una señal intensa característica del ácido carbonilo con origen de estiramiento; 932.14 cm^{-1} ácidos carboxílicos y las frecuencias en 863.05 , 813.83 , 697.87 y 672.75 cm^{-1} que son atribuidas a las vibraciones por flexión del enlace N-H el cual corresponde a la torsión presente en las aminas y finalmente, la banda a 619.02 cm^{-1} del grupo Cu-O con vibración fuerte. Posteriormente, se puede apreciar, en los espectros del extracto y hojas secas, que las mismas bandas están presentes con diferentes intensidades. Los estudios indican que en función de la eficiencia de la reacción, es decir de la cantidad de nanopartículas sintetizadas, las bandas presentes con mayor intensidad es debido a que hay una menor densidad de nanopartículas, por lo que la cantidad de compuestos consumidos debe ser menor por el contrario las bandas que presentan una baja intensidad, indican mayor consumo de agentes reductores.

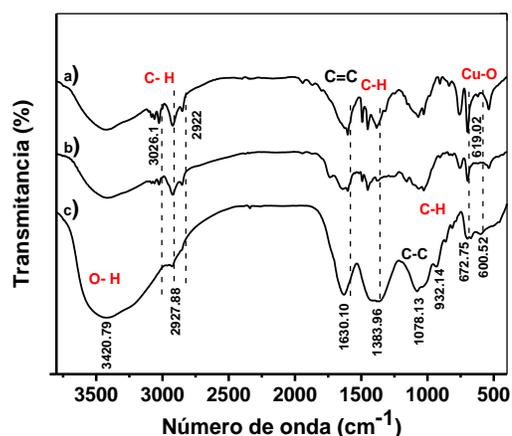


Figura 4.67 a) Extracto, b) Hojas secas y c) nanopartículas de Cu_2O .

4.11 Nanopartículas de Ag usando *Origanum Vulgare*

Se puede observar en los espectros de la figura 4.68, que la posición de la banda de absorción se encuentra centrada a 436 y 428 nm, respectivamente, típica de la presencia de nanopartículas de plata. Estos resultados coinciden con los obtenidos por Renu Sankar y Col. quien sintetizó nanopartículas de plata utilizando precisamente extracto de *Origanum vulgare*, a diferencia de este trabajo sintetizaron las nanopartículas a una temperatura de reacción de 60° [195] y Mohammed Rafi Shaik y Col. similarmente sintetizaron nanopartículas de plata a una temperatura de reacción de 90° [196]. En el presente trabajo para 1 mL de extracto la banda de absorción se muestra ancha y de menor intensidad al incrementar la cantidad de extracto a 3 mL el pico de plasmón superficial se desplazó hacia el azul, lo cual sugiere un tamaño de partícula ligeramente menor.

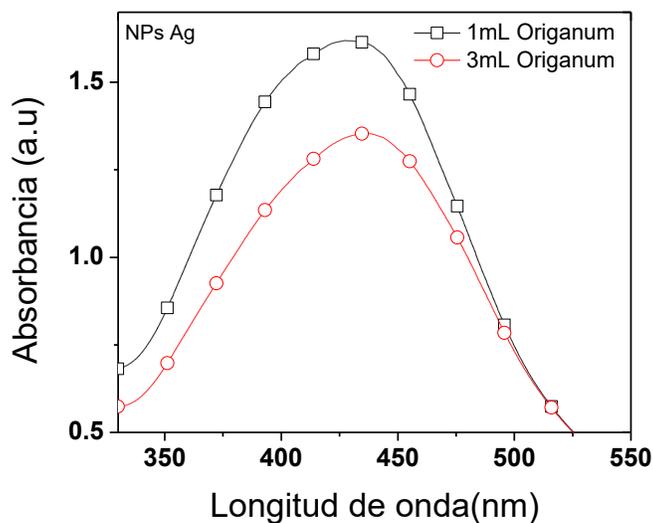


Figura 4.68 Análisis de UV-vis de las nanopartículas de plata variando la cantidad de extracto de *Origanum vulgare* y empleando 10 ml de una solución de 2 mM de AgNO_3 .

Para corroborar los resultados obtenidos por la técnica de UV-vis, se llevó a cabo un análisis de microscopía electrónica de barrido (figura 5.69). Los resultados son congruentes con los obtenidos con anterioridad, ya que, al utilizar una cantidad menor de extracto se obtuvieron nanopartícula de plata en un rango de tamaño de 30 a 100 nm (figura 5.69).

La figura 4.69a muestra una imagen MEB a bajas ampliaciones, donde se aprecia una gran cantidad de nanopartículas sintetizadas que además se encuentran dispersas uniformemente. En las figuras 4.69b-c las micrografías a distintas ampliaciones nos permiten distinguir la morfología semiesférica alargada obtenida y una distribución de tamaño amplia.

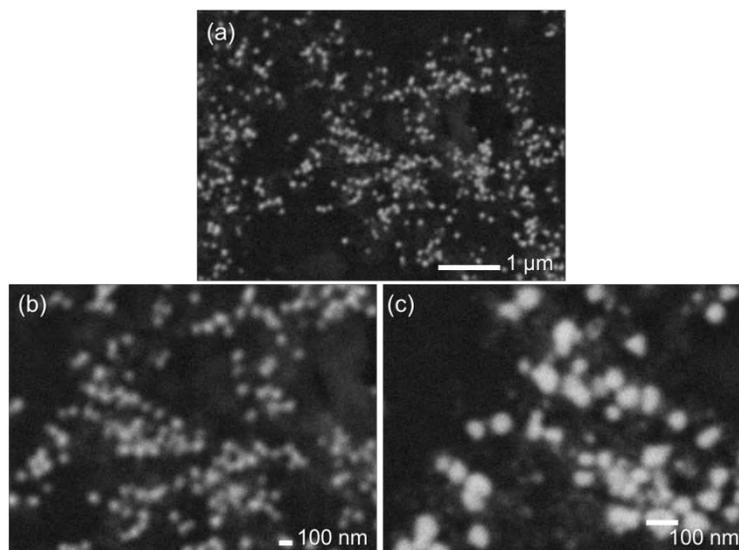


Figura 4.69 Imágenes MEB de nanopartículas de plata sintetizadas utilizando nitrato de plata (2 mM) y extracto de *Origanum vulgare* (1 ml).

La figura 4.70 muestra el análisis químico realizado en los sólidos sintetizados evidenciando señales de plata provenientes de las nanopartículas y cobre correspondiente al portamuestras empleado. El mecanismo de reducción de los iones de nitrato de plata puede ser propuesto considerando la presencia de metabolitos secundarios como compuestos fenólicos y sus glucósidos en el extracto de *O. vulgare* L. [197] Las nanopartículas obtenidas al emplear 2 mL de extracto en la figura 4.71 fueron sintetizadas en un rango de tamaño de 30 a 90 nm.

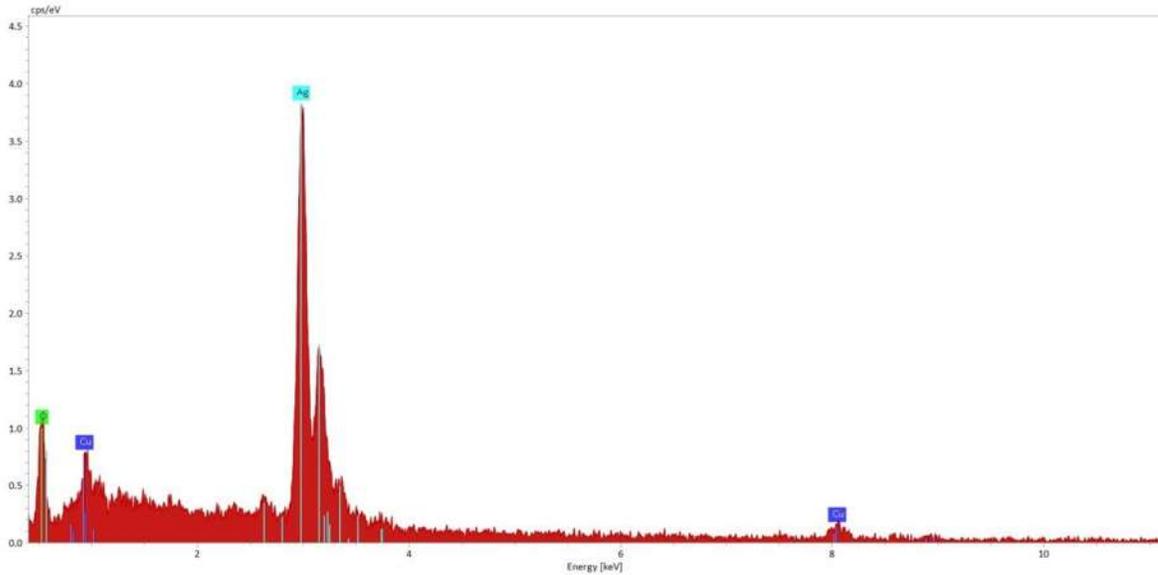


Figura 4.70 Análisis químico (EDS) de las nanopartículas de plata sintetizadas con extracto de *Origanum vulgare* obtenido a partir de 2 g de planta y empleando 10 ml de solución de nitrato de plata (2 mM).

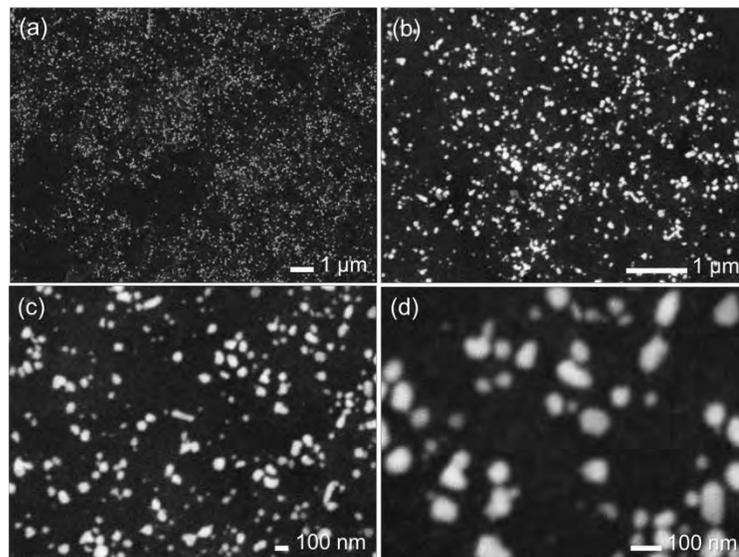


Figura 4.71 Imágenes MEB de nanopartículas de Ag sintetizadas utilizando nitrato de plata (2 mM) y Extracto de *Origanum vulgare* (2 ml).

Las nanopartículas obtenidas al emplear 3 mL de extracto en la figura 4.72 tienen un rango de tamaño de 25 a 80 nm más pequeño que las nanopartículas anteriores (figura 4.69 y 4.70). Lo cual coincide con estudios realizados de biosíntesis de nanopartículas las cuales sugieren un tamaño menor a cantidades mayores de extracto.

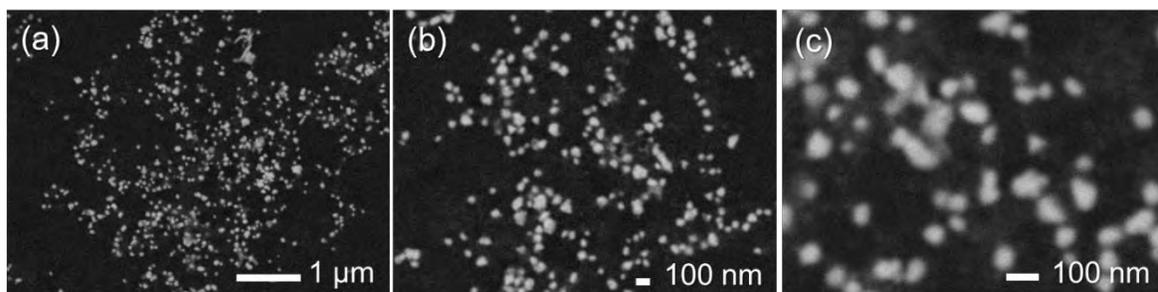


Figura 4.72 Imágenes MEB de nanopartículas de Ag sintetizadas utilizando nitrato de plata (2 mM) y Extracto de *Origanum vulgare* (3 mL).

4.12 Nanopartículas de oro usando *Origanum Vulgare*

Los espectros UV-vis muestran un pico de plasmón superficial (SPR) en el rango de 500 a 600 nm. La posición del pico de SPR coincide con la informada anteriormente para las AuNPs. Como puede verse en la Figura 4.73, a medida que aumenta la concentración de extracto de *Origanum vulgare*, el SPR fue más estrecho, lo que sugiere un número más significativo de nanopartículas con tamaños monodispersos.

Los estudios realizados por microscopía electrónica muestran NPs Au con diferentes morfologías mostradas en las Figs. 4.74(a)-(c), Los resultados indican nanopartículas de Au de forma esférica, triangular e icosaédrica con un tamaño promedio de 20 nm. De igual forma, la Fig. 4.74(d) presenta el análisis de energía dispersiva (EDS) correspondiente que corrobora la presencia de NPs Au.

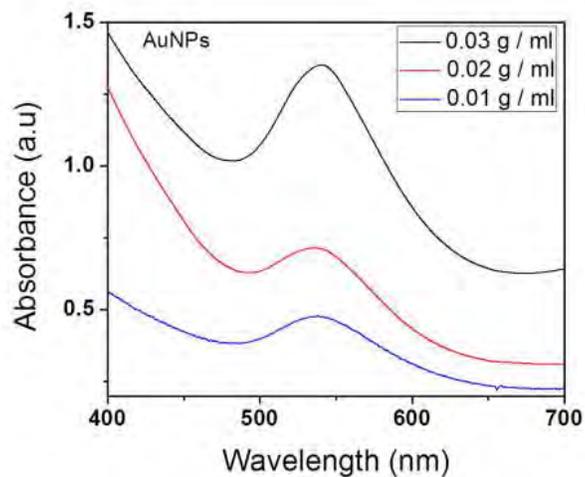


Figura 4.73 Espectros de UV-vis de AuNPs sintetizados a 3 mM de HAuCl_4 y diferentes concentraciones de extractos de plantas.

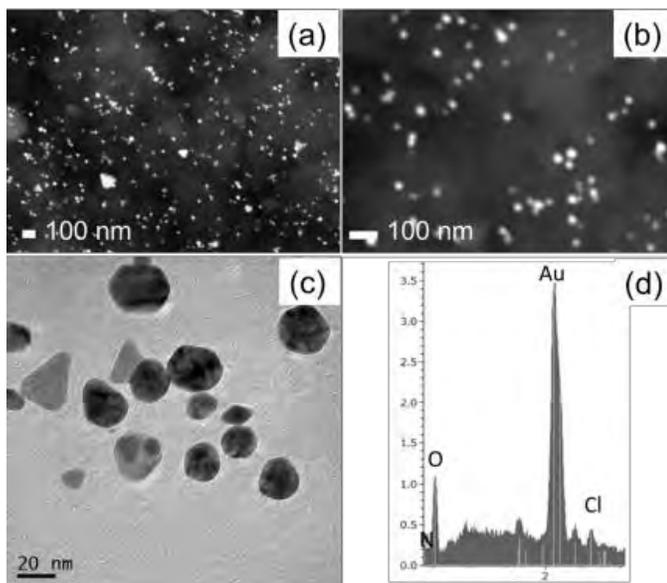


Figura 4.74 a)-b) Imágenes de MEB de nanopartículas de oro obtenidas con extracto de *Origanum vulgare*, c) imagen de MET de campo claro de las NPsAu sintetizadas y d) análisis realizado por EDS de los sólidos obtenidos.

Los patrones de DRX de las nanopartículas sintetizadas se muestran en la Fig. 4.75, donde se evidencian picos a los ángulos de Bragg ubicados en 38.21°, 44.41°, 64.62° y 77.62° correspondientes a los planos (111), (200), (220) y (311) de la estructura fcc de oro que coincide con el archivo de datos del Comité Conjunto sobre Estándares de Difracción de Polvo (JCPDS) (01-089-3697). Los picos a 28.22° y 40.46° se atribuyen a los componentes derivados del extracto.

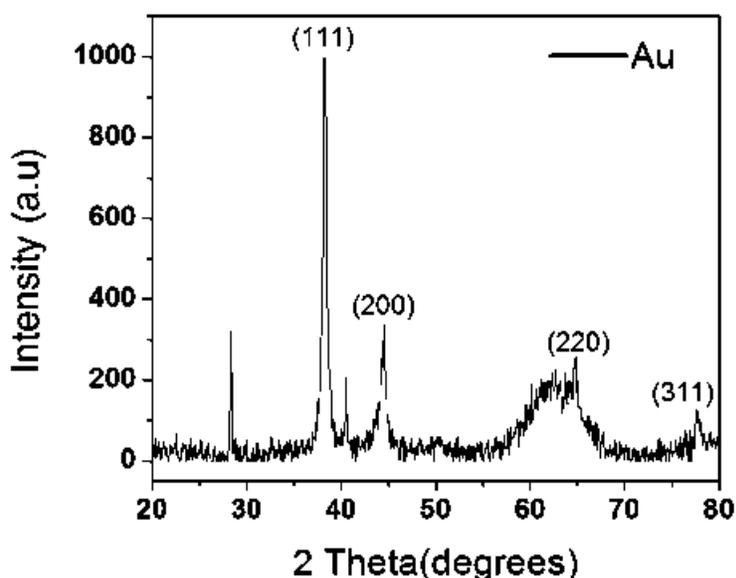


Figura 4.75 Patrón de DRX de nanopartículas de oro sintetizadas.

En resumen, las nanopartículas de oro se sintetizaron mediante un método biológico utilizando el extracto acuoso de *Origanum vulgare* como agente reductor y estabilizante. La espectroscopía UV-vis mostró una banda de absorción de SPR a 570 nm, característica de los NPsAu. Los picos de difracción en el análisis DRX evidencian la naturaleza cristalina de las mismas. Los estudios por microscopía electrónica muestran nanopartículas de Au de forma esférica, triangular e icosaédrica con un tamaño promedio de 20 nm.

c) Análisis global de la síntesis convencional y verde

4.13 Efecto del surfactante en la síntesis de Cu₂O

En esta sección, se presenta una comparación de los resultados derivados de las síntesis, al emplear diferentes combinaciones de sustancias utilizadas como agentes reductores y estabilizantes durante el proceso de preparación de Cu₂ONPs. La figura 4.76 ilustra los resultados obtenidos por la técnica de UV-vis al emplear (a) NaBH₄ (b) NaBH₄ + PVP, (c) NaBH₄ + *Origanum vulgare*, (d) *Origanum vulgare*, es importante señalar que la concentración de sal precursora se mantuvo constante en 15 mM. Con que molaridad de borohidruro se llevaron a cabo los experimentos y demás concentraciones de las sustancias. Cuando se empleó (a) NaBH₄ se puede distinguir una SPR ubicada en 480 nm, característica de la presencia de nanopartículas de Cu₂O, otro pico, escasamente apreciable, ubicado entre 560 y 600 nm sugiere la existencia de una pequeña cantidad de NPs de Cu, puesto que su oxidación es ambiental es posible que algunas NPs se encuentre todavía bajo el estado metálico. Cuando se utiliza la combinación (b) NaBH₄ + PVP, la banda ubicada a 580 nm es característica de la presencia de nanopartículas de Cu. Se puede apreciar en estos espectros una mayor intensidad en el SPR (a-b) debido a la mayor cantidad de nanopartículas sintetizadas. La obtención de nanopartículas de Cu se debe a la presencia de PVP que juega el rol de surfactante evitando la rápida oxidación de las partículas preparadas. El espectro correspondiente al (c) NaBH₄ + *Origanum vulgare*, exhibe una banda de absorción de las nanopartículas de Cu₂O centrada a 590 nm la cual se muestra más ancha comparada con las dos bandas de absorbancia anteriores lo que implica amplio tamaño de partícula. Por último se muestra el espectro de nanopartículas sintetizadas solamente con *Origanum V.* situado aproximadamente a 480 nm. Como se puede observar en la figura 4.77 los espectros de la síntesis de Cu₂O se distinguen con SPR centrado a distintas longitudes de onda lo que sugiere tamaños de partículas muy distintos para cada una de las condiciones experimentales, esto se puede corroborar mediante la caracterización observada por MEB o MET.

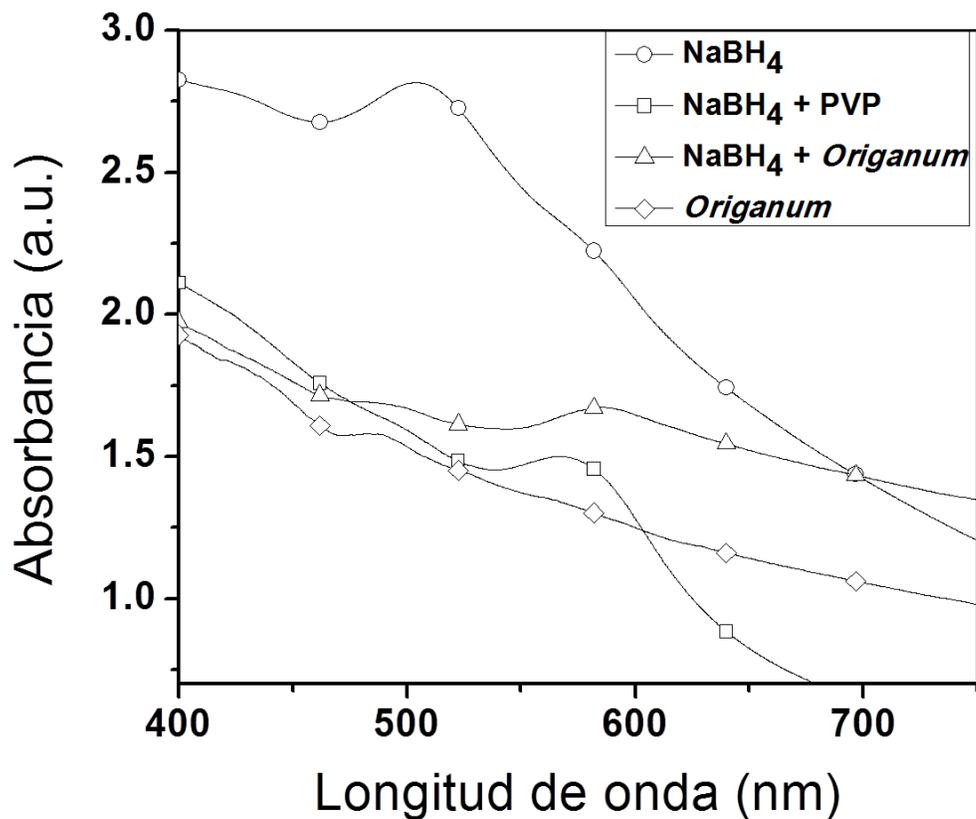


Figura 4.76 Espectros de absorción UV-vis de nanopartículas de Cu₂O sintetizadas con: (a) NaBH₄ (b) NaBH₄ + PVP, (c) NaBH₄ + *Origanum*, (d) *Origanum*.

Para evidenciar los resultados experimentales expresados anteriormente, la figura 4.77 presenta las imágenes de MEB representativas de las muestras anteriores. La imagen (a) muestra partículas con morfología cúbica facetada con tamaño de 100 - 300 nm, el inciso (b) corresponde a las imágenes de nanoesferas facetadas con un diámetro de 50 a 80 nm, mientras que el inciso (c), ilustra nanopartículas esféricas facetadas de 50 a 100 nm y finalmente el inciso (d) despliega partículas esféricas de 100 a 200 nm, en general las partículas se obtuvieron en gran cantidad y con una morfología homogénea. Las partículas más pequeñas se obtuvieron al utilizar NaBH₄ y el surfactante PVP, seguido de las partículas sintetizadas con NaBH₄ y extracto de *Origanum V*. lo que está de acorde con el proceso de síntesis debido a que tanto el PVP como el extracto limitan

el crecimiento rápido de las estructuras durante la reacción, Esto corrobora los resultados obtenidos por UV-vis. En lo que respecta a las partículas sintetizadas con NaBH_4 es decir en ausencia de surfactante se obtuvieron con tamaños mayores y una amplia distribución de tamaño debido a que tienden a crecer por aglomeración hasta que se agotan los reactivos. Por otra parte, como se puede apreciar en el inciso (d) correspondiente a las partículas utilizando únicamente extracto de *Origanum* que las mismas fueron escasas comparadas con las de los incisos (a-c) además, la morfología se encontró más definida a esférica, lo que se atribuye al extracto, probablemente conteniendo metabolitos secundarios en menor cantidad que actúan como reductores (ácido gálico) y estabilizadores en este proceso.

Es de esperar que al usar NaBH_4 en la síntesis de las partículas a obtener sus características como tamaño promedio, y forma sean mejores, ya que, el poder reductor del NaBH_4 es muy alto, lo que conlleva a obtener una velocidad de reducción mayor y por consiguiente NPs más finas. Por lo que estos resultados son congruentes a las condiciones en que se llevó a cabo el proceso.

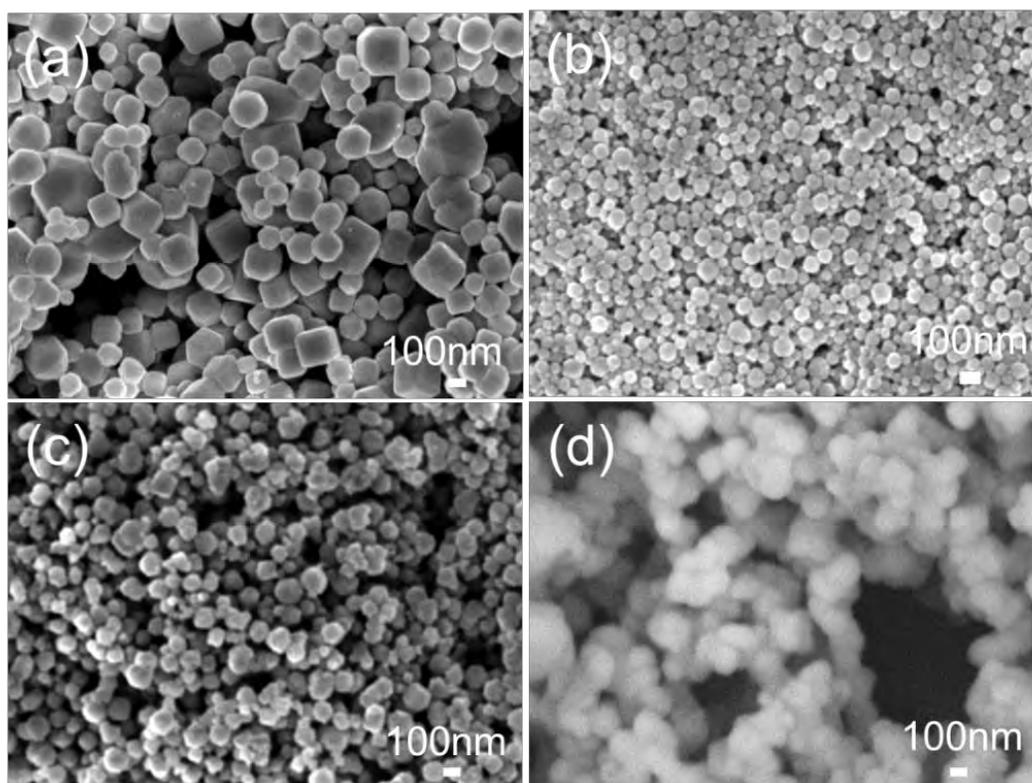


Figura 4.77 Imágenes MEB de estructuras de Cu_2O sintetizadas utilizando CuCl_2 con:(a) NaBH_4 (b) NaBH_4 + PVP, (c) NaBH_4 + *Origanum V.* y (d) *Origanum V.*

La figura 4.78, presenta el análisis químico realizado por EDS de las nanoestructuras de Cu_2O sintetizadas con las diferentes condiciones experimentales al utilizar diferente grado de reducción: el inciso (a) corresponde solo al empleo del NaBH_4 , el inciso (b) a la combinación de $\text{NaBH}_4 + \text{PVP}$, el inciso (c) a la combinación: $\text{NaBH}_4 + \text{Origanum V.}$ y finalmente el inciso (d) al emplear solo el extracto acuoso de *Origanum V.* Como se aprecia solo señales de rayos X tanto de Cu como de O se obtuvieron lo que indica que estas partículas tienen una composición basada en Cu-O.

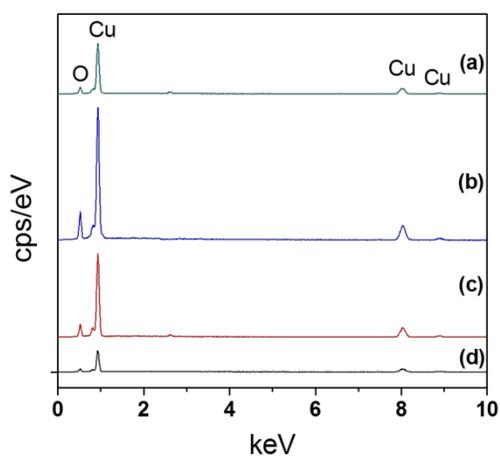


Figura 4.78 Análisis químico de EDS de las nanoestructuras de Cu_2O sintetizadas con:(a) NaBH_4 (b) $\text{NaBH}_4 + \text{PVP}$, (c) $\text{NaBH}_4 + \text{Origanum V.}$ y (d) *Origanum V.*

Para confirmar la estructura cristalina de los sólidos preparados, se realizaron análisis de difracción de rayos X (DRX). Los patrones de DRX de las partículas obtenidas con:(a) NaBH_4 (b) $\text{NaBH}_4 + \text{PVP}$, (c) $\text{NaBH}_4 + \text{Origanum V.}$ y (d) *Origanum V.* se muestran en la Figura 4.79. En donde todas las muestras exhiben picos a 29.34° , 36.32° , 42.04° , 52.24° , 61.12° , 73.30° y 77.18° esta distribución angular indexa con los planos (110), (111), (200), (220), (311), y (222) de la tarjeta PDF (01-078-2076) correspondiente al Cu_2O , y en (b); se muestran también picos ubicados en: 43.36° , 50.33° y 74.09° correspondientes al elemento Cu de red cristalina cúbica que indexan con los planos (111) y (200) de la tarjeta PDF (01-089-2838) del Cu. De esta forma,

estos resultados sugieren junto a los estudios anteriores la preparación principalmente de NPs de Cu_2O .

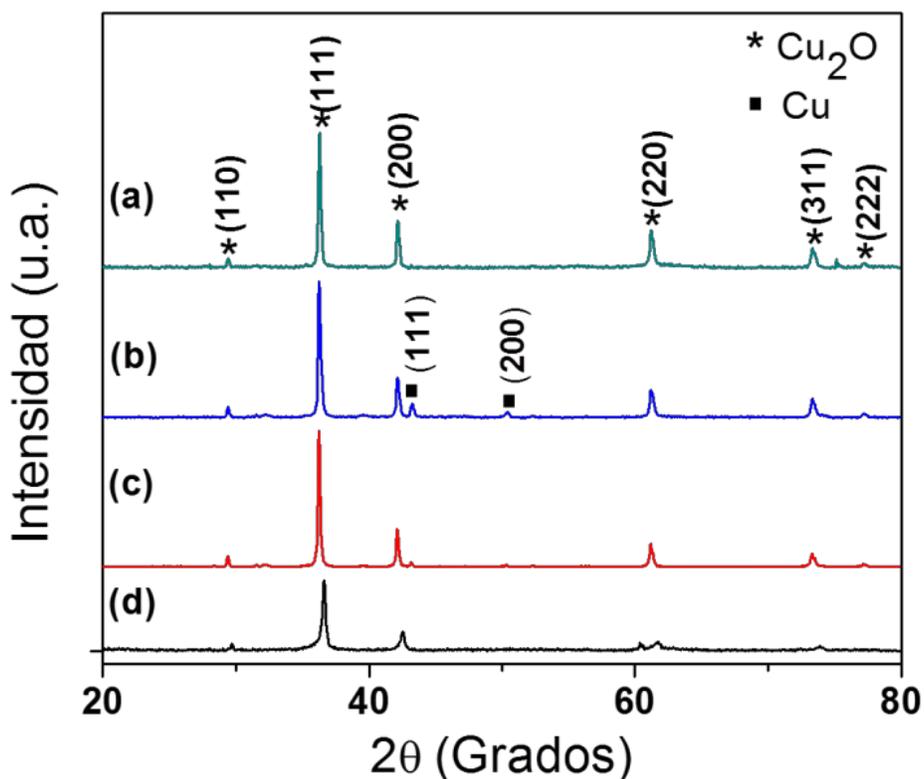


Figura 4.79 Patrones DRX de las partículas de Cu_2O sintetizadas.

La figura 4.80 muestra los espectros de IR de las nanopartículas de Cu_2O correspondientes a las mismas muestras en (a) NaBH_4 + PVP, (b) NaBH_4 + *Origanum*, (c) *Origanum* y finalmente (d) NaBH_4 . La vibración del enlace Cu-O de las frecuencias características de Cu_2O se observó a 624 cm^{-1} . Como se aprecia solo el último de estos incisos no se presenta esa vibración del Cu_2O ya que como recordamos en este solo se obtuvieron únicamente NPs de Cu.

La figura 4.80 muestra el análisis por FT-IR para determinar los compuestos orgánicos involucrados en la síntesis de las nanopartículas de Cu_2O . En los espectros de IR de las nanopartículas de Cu_2O sintetizadas se pueden observar las bandas situadas a 3448 cm^{-1} que corresponde al grupo funcional O-H característico de los alcoholes, 3315 cm^{-1} , 2928 cm^{-1} indica

la presencia de enlaces de los alcanos C-H en la condición de estiramiento, 1654 cm^{-1} corresponde al grupo C=C de los alquenos, 1384 cm^{-1} enlace C-H, 988 cm^{-1} , 924 cm^{-1} , 828 cm^{-1} son atribuidas a las vibraciones por flexión del enlace N-H el cual corresponde a la torsión presente en las aminas y la vibración del enlace Cu-O de las frecuencias características de Cu_2O se observó a 624 cm^{-1} y finalmente se nota la banda a 455 cm^{-1} . Las mismas bandas están presentes con diferentes intensidades en cada uno de los espectros.

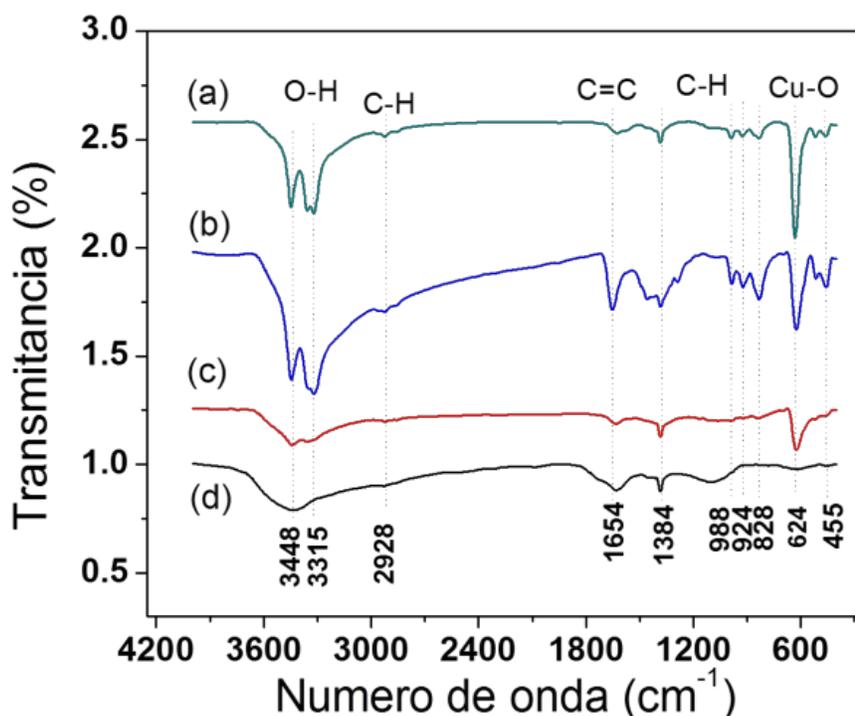


Figura 4.80 Análisis FT-IR de las nanopartículas Cu_2O , Cu, sintetizadas con: (a) NaBH_4 + PVP, (b) NaBH_4 + *Origanum V.* (c) *Origanum V.* y (d) NaBH_4 .

Se sabe que las energías de la superficie en Cu siguen esta secuencia: $\gamma_{111} < \gamma_{100} < \gamma_{110}$ [198] por lo tanto, aquellos poliedros que involucren un alto número de facetas (111) deben ser favorecidos a octaedros truncados, sin embargo, las predicciones pueden diferir de las formas debido a especies adsorbidas en la superficie de las partículas al utilizar surfactantes.

d) Evaluación de nanopartículas de Cu_2O para su aplicación en celdas solares

El Cu_2O es un semiconductor con alto coeficiente de absorción óptica y un intervalo de banda de 2 eV, características que lo hacen un material potencial para aplicaciones de conversión de energía solar. En este trabajo se evaluó la posibilidad de utilizar nanoestructuras de Cu_2O en celdas solares híbridas: (1) celda solar con la configuración $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{ZnS}/\text{Cu}_2\text{O}$ y $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CdS}/\text{ZnS}$ utilizando como contraelectrodo latón de Cu-Zn y (2) celda solar sólida con $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ utilizando como contraelectrodo Au.

4.14 Caracterización morfológica y estructural

4.14.1 Partículas de Cu_2O

En la Fig.4.81 se muestran imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de las estructuras de Cu_2O con morfología octaédrica truncada y de un tamaño promedio de 200 nm. Estas micropartículas fueron obtenidas por el un método de reducción química descrito en la sección 3.3. Las partículas se utilizaron para evaluar sus propiedades ópticas en una celda solar, el proceso se describe ampliamente más adelante.

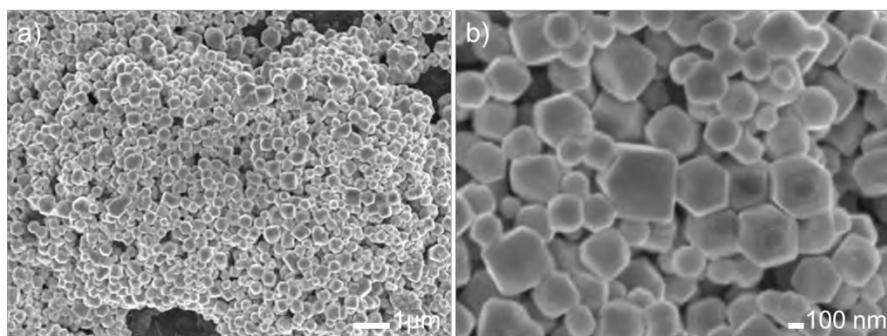


Figura 4.81 Imágenes MEB de micropartículas de Cu_2O utilizadas en las películas de TiO_2 .

4.14.2 Películas de TiO_2 - Cu_2O

Mediante la técnica de MEB se analizó la morfología superficial de las películas durante el proceso de crecimiento Fig. 4.82 En las imágenes a bajas ampliaciones de las películas se puede apreciar que se encuentran constituidas por una gran cantidad de partículas distribuidas

homogéneamente en toda la superficie, las condiciones óptimas para favorecer la obtención de películas de TiO_2 ya ha sido reportada por C. Rosiles-Perez y Col. [199] proceso que se siguió en la deposición de las películas de TiO_2 . La secuencia de imágenes MEB mostradas es la siguiente: a) TiO_2 , b) $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$, c) $\text{TiO}_2 / \text{CdS} / \text{ZnS}$, d) $\text{TiO}_2 / \text{CdS} / \text{ZnS}/ \text{Cu}_2\text{O}$ y e) $\text{TiO}_2/ \text{Cu}_2\text{O} / \text{CdS} / \text{ZnS}$, Esta misma secuencia de imágenes se muestra en la figura 4.83 a altas ampliificaciones, donde se puede apreciar las partículas depositadas con más claridad.

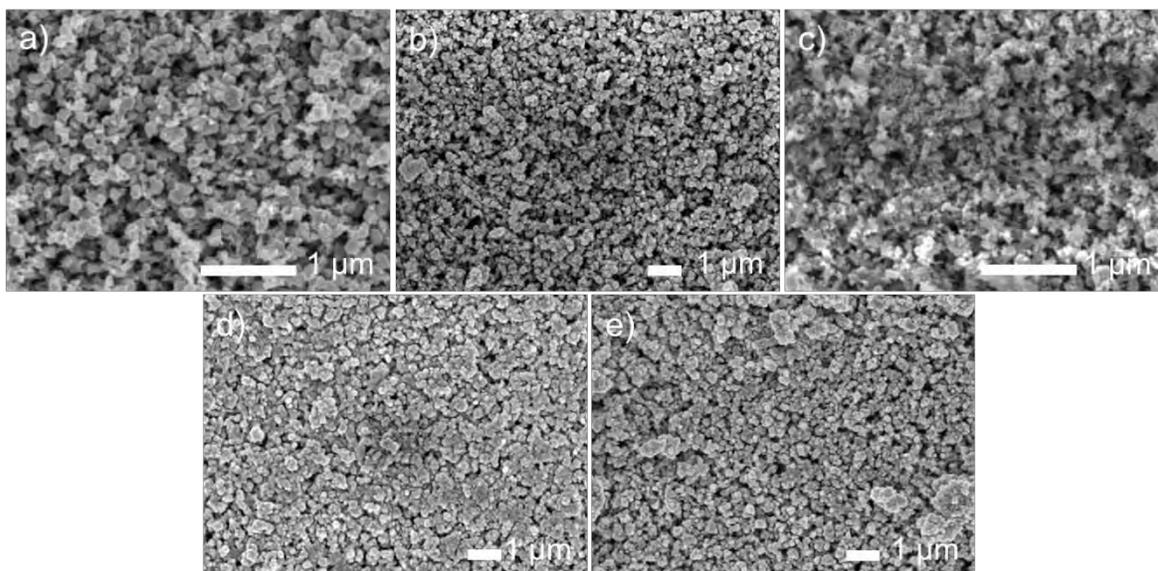


Figura 4.82 Imágenes MEB a bajas ampliificaciones de películas: a) TiO_2 , b) $\text{TiO}_2 / \text{Cu}_2\text{O}$, c) $\text{TiO}_2 / \text{CdS} / \text{ZnS}$, d) $\text{TiO}_2 / \text{CdS} / \text{ZnS}/ \text{Cu}_2\text{O}$ y e) $\text{TiO}_2 / \text{Cu}_2\text{O} / \text{CdS} / \text{ZnS}$.

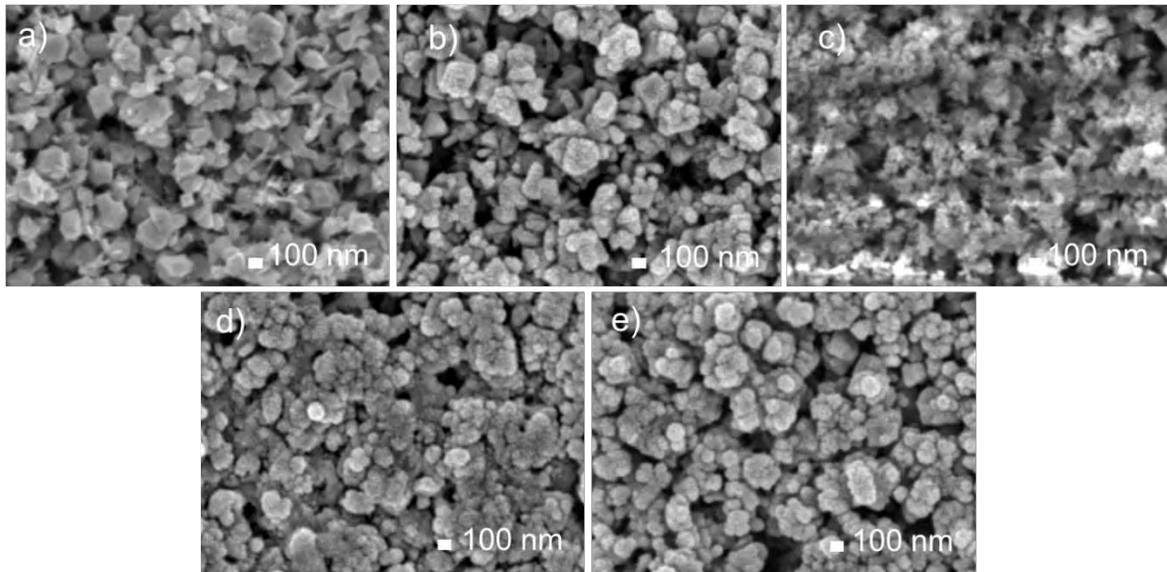


Figura 4.83 Imágenes MEB a altas ampliaciones de películas: a) TiO_2 , b) $\text{TiO}_2 / \text{Cu}_2\text{O}$, c) $\text{TiO}_2 / \text{CdS} / \text{ZnS}$, d) $\text{TiO}_2 / \text{CdS} / \text{ZnS} / \text{Cu}_2\text{O}$ y e) $\text{TiO}_2 / \text{Cu}_2\text{O} / \text{CdS} / \text{ZnS}$.

La figura 4.84 muestra el análisis químico realizado en los sólidos sintetizados evidenciando señales de cada uno de los elementos Titanio, Cadmio, Oxígeno, Azufre, Zinc y Cobre que componen la matriz del fotoelectrodo.

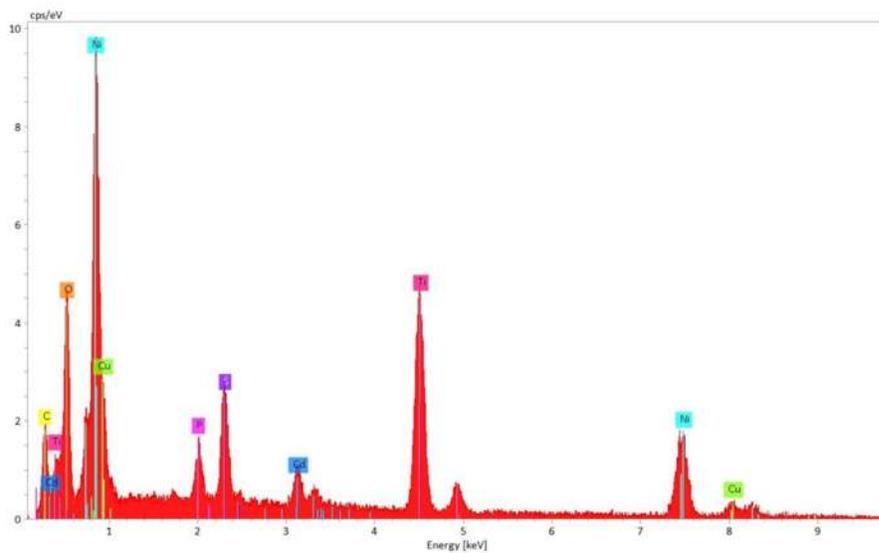


Figura 4.84 Análisis químico (EDS) del electrodo de sección transversal con $\text{TiO}_2 / \text{CdS} / \text{ZnS} / \text{Cu}_2\text{O}$.

En la figura 4.85a se muestra la imagen MEB y el mapeo químico de la vista en sección transversal del fotoelectrodo $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{ZnS}/\text{Cu}_2\text{O}$. De izquierda a derecha, la primera capa observada es FTO seguida de las capas de TiO_2 , una capa compacta de TiO_2 , una capa transparente mesoporosa compuesta de nanopartículas de TiO_2 de 20 nm y finalmente una capa de dispersion compuesta de nanopartículas de TiO_2 de 500 nm. La última capa corresponde a la película formada por partículas de Cu_2O .

La figura 4.85b-g ilustra la distribución de los rayos X del elemento de Titania, Cadmio, Oxígeno, azufre, Zinc y Cobre. Estos resultados corroboran la composición simple del fotoelectrodo visto en sección transversal.

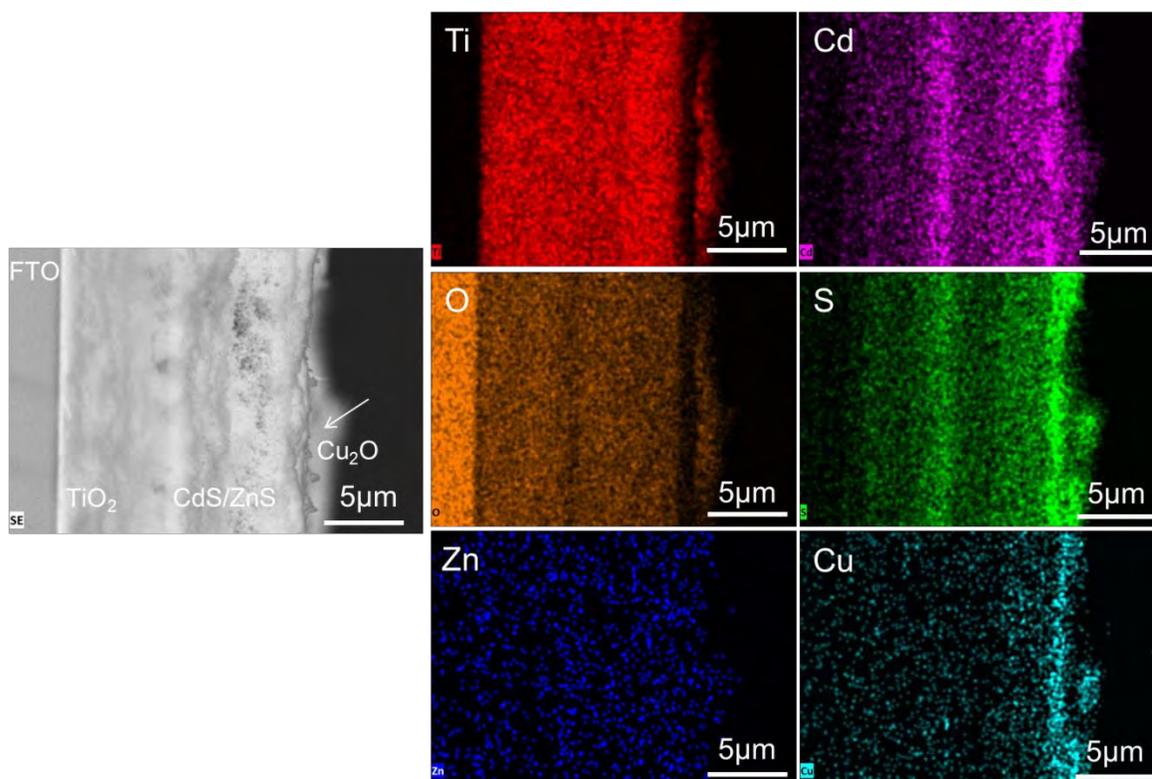


Figura 4.85 Imagen de MEB y mapeo químico del electrodo de sección transversal con la matriz $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{ZnS}/\text{Cu}_2\text{O}$

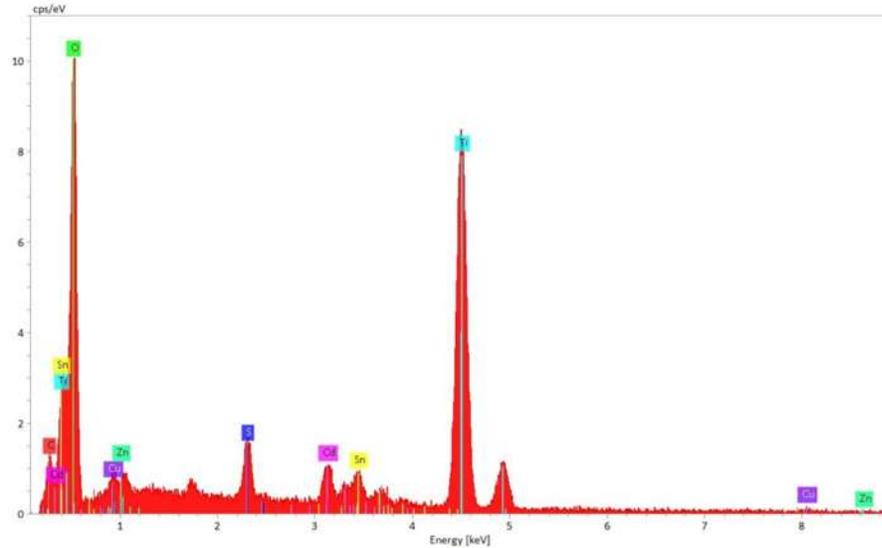


Figura 4.86 Análisis químico (EDS) del electrodo de sección transversal con $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ / CdS/ZnS .

Similarmente en la figura 4.87a se muestra la imagen MEB y el mapeo químico de la vista en sección transversal del fotoelectrodo $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CdS}/\text{ZnS}$ con la variante de la posición del Cu_2O . De izquierda a derecha, la primera capa observada es FTO seguida de las capas de TiO_2 , después se encuentran la película formada por partículas de Cu_2O y finalmente se hizo la deposición de los puntos cuánticos [199].

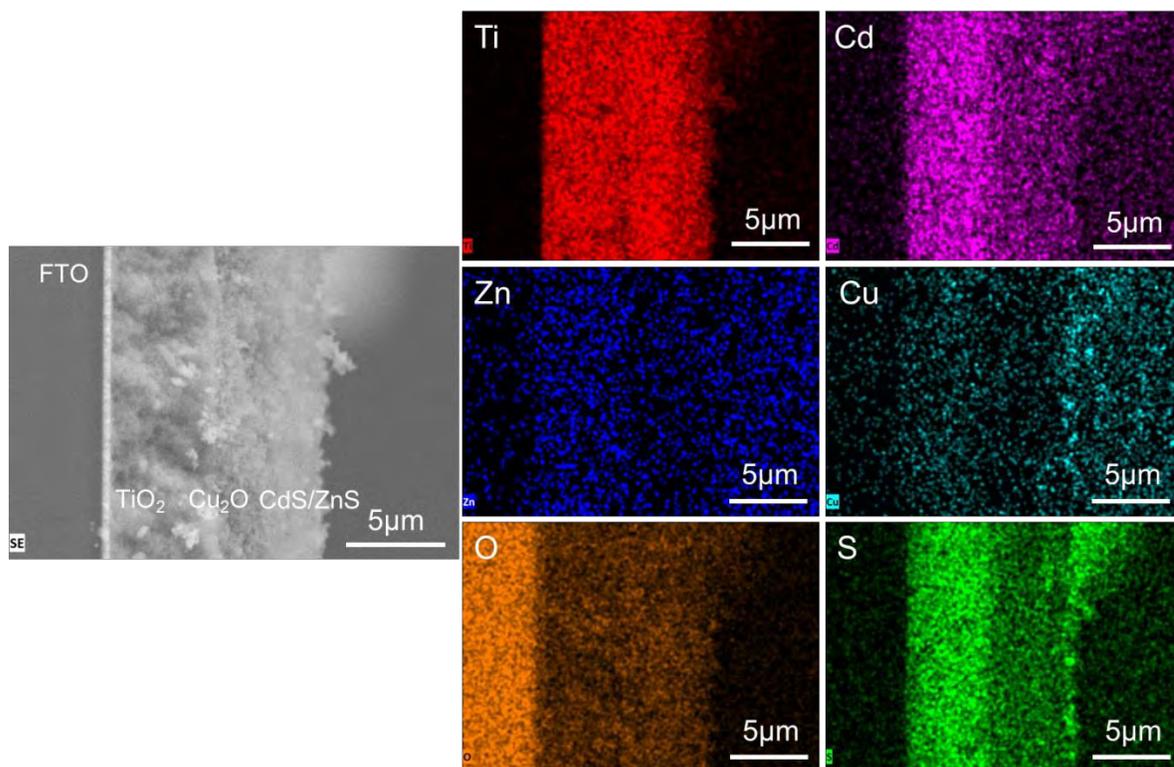


Figura 4.87 Imagen de MEB y mapeo químico del electrodo de sección transversal con la matriz $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{ZnS}/\text{Cu}_2\text{O}$.

4.14.3 Absorción óptica

Los resultados obtenidos del análisis por UV-vis con esfera integrada de las películas se pueden consultar en la Fig.4.88. Donde se muestran los espectros de absorción en diferentes configuraciones de $\text{TiO}_2-\text{Cu}_2\text{O}$. La introducción del Cu_2O al sistema Ti_2O con puntos cuánticos se realizó con el objetivo de ampliar el rango del espectro de absorción de fotones lo que probablemente garantiza un incremento de foto conversión en las películas. Primeramente se muestran los espectros correspondientes a las películas de TiO_2 y Cu_2O sin depósito adicional en donde se puede apreciar una banda de absorción menor a 370 nm característico del TiO_2 y una banda de absorción de 480 a 600nm correspondiente al Cu_2O . Ahora si observamos el espectro correspondiente a la película formada por $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ el espectro no mostro un cambio significativo, sin embargo, en la película de configuración $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{ZnS}$ el espectro muestra una banda de absorción de 390 a 500 nm aproximadamente, lo que ya ha sido reportado. Se sabe que el pico de plasmó superficial de Cu_2O generalmente se encuentra centrado a 480 nm y el pico de

plasmón de los puntos cuánticos de CdS a 470 nm, ambos espectros se encuentran muy próximos, lo que sugiere la posibilidad de que los espectros se vean favorecidos a proceder como un conjunto o a limitar el proceso al estar en competencia. Los resultados obtenidos se pueden ver en la fig. 4.88 en la configuración $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{ZnS}/\text{Cu}_2\text{O}$ donde se nota una absorbancia de 400 a 500 nm y otra de 550 a 650 aproximadamente es decir el sistema se vio favorecido dado que el rango de absorción del espectro se incrementó. Pero que sucede si la configuración del fotoelectrodo se modifica a $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CdS}/\text{ZnS}$ el fotoelectrodo no presento cambios significativos, sin embargo corrobore el rango de absorción de la configuración anterior.

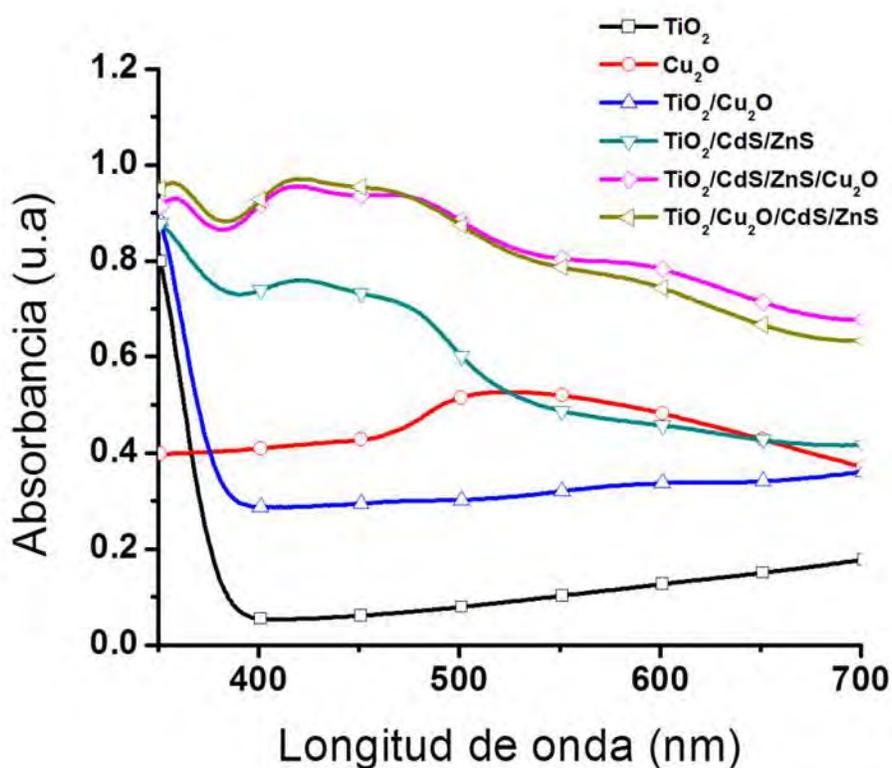


Figura 4.88 Espectros de absorción UV-vis de las películas de $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ en distintas configuraciones, sensibilizadas con puntos cuánticos de CdS y ZnS. Espectro de absorción de las partículas de Cu_2O .

4.14.4 Mediciones de conversión fotoeléctrica (Curvas J-V)

La Fig. 4.89 muestra los perfiles de densidad-voltaje de corriente (J-V) de las películas de TiO₂ con depósitos de micropartículas de Cu₂O sensibilizadas con puntos cuánticos (TiO₂ / CdS/ ZnS/ Cu₂O).

La densidad de corriente (J_{sc}) y la tensión de circuito abierto (V_{oc}) son resumidos en la Tabla 4.2. El factor de relleno (FF) y eficiencia de conversión fotoeléctrica (η) fueron calculados mediante la ecuación 2 y ecuación 3 utilizando la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}) y voltaje de circuito abierto (V_{oc}) obtenidos directamente de las curvas J-V.

$$FF = \frac{P_m}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \times 100 \quad (4.2)$$

$$\eta = \frac{P_m}{P_i} \times 100 \quad (4.3)$$

donde P_m es la potencia máxima (producto J*V) obtenida de la curva de voltaje de densidad para cada electrodo, P_i es la densidad de potencia de la luz incidente (100 mW/cm²). Los resultados muestran claramente que todas las configuraciones presentan fotocorriente y eficiencia de fotoconversión, observando una eficiencia de fotoconversión superior en la película de TiO₂ / CdS/ ZnS/ Cu₂O

Con respecto a los resultados del análisis correspondiente a las curvas de densidad- voltaje fig. 4.89 en las películas de TiO₂/Cu₂O se obtuvo una densidad de corriente igual a 1.79 mA/cm², en la matriz TiO₂/ Cu₂O/CdS/ZnS incremento a 3.69 mA/cm², similarmente este incremento en la densidad se presentó en la configuración TiO₂/CdS/ZnS/Cu₂O hasta un valor de 4.157 mA/cm², lo interesante de este comportamiento, consiste en explicar por qué la corriente incremento de esta manera. Con respecto a las dos últimas configuraciones la matriz está formada por las mismas capas, por lo tanto, el incremento puede atribuirse a la posición del Cu₂O en la matriz.

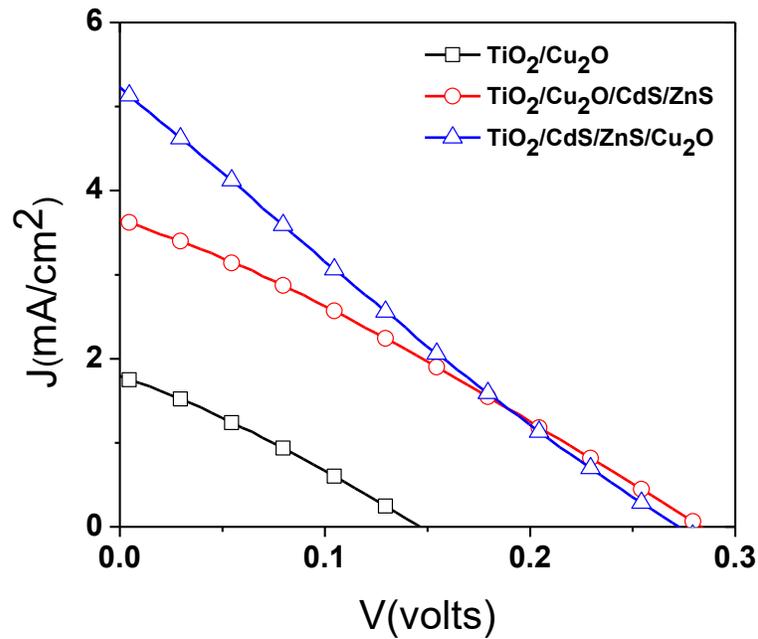


Figura 4.89 Curvas de densidad-voltaje de corriente (J-V) de las películas de TiO₂/ Cu₂O en distintas configuraciones.

Tabla 4. 2 Características de la corriente de corto circuito(J_{sc}), voltaje de circuito abierto (V_{oc}), factor de relleno (FF) y eficiencias (η) de foto-conversión de películas de TiO₂/Cu₂O en diferentes configuraciones bajo una iluminación solar

Muestra	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF %	η (%)
TiO ₂	-	-	-	0.006
TiO ₂ /Cu ₂ O	1.7953	147.74	0.0279	0.07419
TiO ₂ /CdS/ZnS	13.155	490.84	0.039	2.531
TiO ₂ /Cu ₂ O/CdS/ZnS	3.698	285.216	0.0288	0.30381
TiO ₂ /CdS/ZnS/Cu ₂ O	5.157	276.97	0.0224	0.32111

El parámetro factor de relleno, se relaciona con la relación de portadores de carga extraídos del dispositivo a aquellos fotogenerados en el material activo, un aumento en FF indica un aumento de la eficiencia de transporte causado por una reducción de la corriente de fuga o una reducción de la resistencia [200]. Por lo tanto, las partículas de Cu_2O no presentan cambio significativo en el factor de relleno, lo que probablemente indique que hay recombinación de carga y fuga de corriente en el sistema.

Los resultados obtenidos en relación a la eficiencia de fotoconversión en los diferentes sistemas se muestran en la tabla 4.2. Una celda formada únicamente por las tres capas de TiO_2 , tiene una eficiencia de 0.006 % (dato teórico), al depositar las partículas de Cu_2O sobre las capas de titania la eficiencia del fotoelectrodo muestra un cambio significativo a 0.074%, la eficiencia incrementó aún más al depositar las capas de puntos cuánticos de CdS y ZnS y las partículas de Cu_2O en diferente posición a 0.30 y 0.32 % (ver tabla 4.2). Estos resultados muestran eficiencias más altas comparadas con las obtenidas por otros investigadores utilizando partículas de Cu_2O .

Por ejemplo, Ling-I Hung y Col. reportaron un coeficiente de absorción óptica del Cu_2O igual a $6.6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ a 450 nm y una eficiencia de 0.14% en una celda solar utilizando partículas de Cu_2O de un tamaño de 200 nm. Las densidades de corriente de corto circuito (J_{sc}) dependen en gran medida del espesor de Cu_2O . J_{sc} en celdas de dos capas está regulada en gran medida por la movilidad del portador de carga y la absorción de luz dependiente del espesor [201]. Por otro lado R P Wijesundera y Col. reportó una eficiencia de 0.02% en una heterounión de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$. El Cu_2O que utilizó con morfología cúbica de un tamaño de $1 \mu\text{m}$ [202]. Diferentes estructuras de Cu_2O en los últimos años, se han evaluado en la foto conversión de celdas solares, por ejemplo, nanopartículas de Cu_2O de un tamaño de 60 a 80 nm y de morfología cúbica, son una capa prometedora para el transporte de huecos [203].

CAPITULO V. CONCLUSIONES

1. Nanopartículas esféricas de cobre metálico en un tamaño promedio de 7 nm, fueron obtenidas mediante la reducción química con NaBH_4 como agente reductor y PVP como agente estabilizante.
2. Partículas cúbicas (80 - 100 nm), octaédricas (100 - 150 nm), y octaédricas truncadas (80 - 110 nm) y cúbicas truncadas (25 - 100 nm) de Cu_2O fueron obtenidas, mediante el mismo método, a las concentraciones molares de CuCl_2 , 15, 16, 18 y 20 mM, respectivamente, sin emplear un agente surfactante.
3. Nanopartículas esféricas de Cu_2O en un rango de tamaño (60 - 120 nm), fueron obtenidas empleando un método híbrido utilizando NaBH_4 como agente reductor y extracto de *Origanum vulgare* como agente surfactante-oxidante.
4. Partículas de Cu_2O , Ag y Au fueron obtenidas en los rangos de tamaño de (50 -100 nm, 25 - 80 nm, 10 20 nm) respectivamente, empleando la reducción química verde mediante el uso de *Origanum Vulgare* como agente reductor y estabilizante.
5. Se sintetizaron con éxito mediante un método de reducción química nanoestructuras tipo erizos de CuO de fase monoclinica, con tamaños de 1 a 3 μm . las partículas dependientes del tiempo crecen como resultado del envejecimiento de la solución después de un mes; y se componen de numerosas nano-espigas unidimensionales.
6. Novedosas nanoestructuras de CuO tipo cinta, fueron obtenidas con un tamaño de largo 2 a 3 μm y de ancho de 40 a 150 nm.
7. Las propiedades catalíticas de las nanopartículas esféricas de Cu_2O y nanoestructuras tipo erizo de Cu_2O indican buena capacidad en la reducción de los colorantes orgánicos, azul de metileno, rodamina B e índigo carmín.

8. Las propiedades ópticas de las partículas hexagonales de Cu_2O , indicaron capacidad de foto conversión en una celda solar, lo que indica que estos materiales pueden ser evaluados en celdas solares.
9. Las formas más estables de Cu_2O obtenidas libre de surfactantes son los Cubos y los octaedros y las menos estables los octaedros truncados y cubos truncados.
10. El Cu_2O exhibe una anisotropía fuerte y se forman octaedros truncados y cubos truncados al ser sintetizado a altas concentraciones de CuCl_2 .
11. Se ha desarrollado un método simple y eficaz para la síntesis de nanoestructuras de Cu_2O con diferentes formas, como cúbica, octaédrica, octaédrica truncada y cúbica truncada.
12. Los análisis UV-vis y DRX confirmaron la formación de CuNP y pequeñas cantidades de partículas de Cu_2O con una relación de concentración de 2.6 agente reductor / sal precursora.
13. Las micrografías MEB confirmaron la obtención de CuNP con una morfología semiesférica, y partículas de Cu_2O de forma poliédrica.
14. La relación de RA / PS como el exceso de estabilizador utilizado tienen un efecto notable en el tamaño de las nanopartículas de cobre, así como en su oxidación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Adams, F.C. and C. Barbante, *Nanoscience, nanotechnology and spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2013. **86**: p. 3-13.
2. De Souza, C.D., B.R. Nogueira, and M.E.C. Rostelato, *Review of the methodologies used in the synthesis gold nanoparticles by chemical reduction*. Journal of Alloys and Compounds, 2019.
3. Drexler, K.E., *Nanotechnology: from Feynman to funding*. Bulletin of Science, Technology & Society, 2004. **24**(1): p. 21-27.
4. Kostoff, R.N., R.G. Koytcheff, and C.G. Lau, *Global nanotechnology research literature overview*. Technological Forecasting and Social Change, 2007. **74**(9): p. 1733-1747.
5. Roduner, E., *Size matters: why nanomaterials are different*. Chemical Society Reviews, 2006. **35**(7): p. 583-592.
6. Dolez, P.I., *Nanoengineering: global approaches to health and safety issues*. 2015: Elsevier.
7. Dolez, P.I., *Nanomaterials Definitions, Classifications, and Applications*, in *Nanoengineering*. 2015, Elsevier. p. 3-40.
8. Naito, M., et al., *Nanoparticle technology handbook*. 2018: Elsevier.
9. Crommie, M.F., C.P. Lutz, and D.M. Eigler, *Confinement of electrons to quantum corrals on a metal surface*. Science, 1993. **262**(5131): p. 218-220.
10. Liz-Marzán, L.M., *Nanometals: formation and color*. Materials today, 2004. **7**(2): p. 26-31.
11. Dang, T.M.D., et al., *Synthesis and optical properties of copper nanoparticles prepared by a chemical reduction method*. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2011. **2**(1): p. 015009.
12. Ponce, A.A. and K.J. Klabunde, *Chemical and catalytic activity of copper nanoparticles prepared via metal vapor synthesis*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005. **225**(1): p. 1-6.
13. Moshfegh, A., *Nanoparticle catalysts*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009. **42**(23): p. 233001.
14. Schodek, D.L., P. Ferreira, and M.F. Ashby, *Nanomaterials, nanotechnologies and design: an introduction for engineers and architects*. 2009: Butterworth-Heinemann.
15. Suriati, G., M. Mariatti, and A. Azizan, *Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method: Effect of reducing agent and surfactant concentration*. International journal of automotive and mechanical engineering, 2014. **10**: p. 1920.
16. Tarasenko, N., et al., *Synthesis of nanosized particles during laser ablation of gold in water*. Applied surface science, 2006. **252**(13): p. 4439-4444.
17. Jung, J.H., et al., *Metal nanoparticle generation using a small ceramic heater with a local heating area*. Journal of aerosol science, 2006. **37**(12): p. 1662-1670.
18. Chou, K.-S. and C.-Y. Ren, *Synthesis of nanosized silver particles by chemical reduction method*. Materials chemistry and physics, 2000. **64**(3): p. 241-246.
19. Taguchi, A., et al., *Oxygen-assisted shape control in polyol synthesis of silver nanocrystals*. Chemical Physics Letters, 2008. **462**(1-3): p. 92-95.
20. Sergeev, G.B., *Cryochemistry of metal nanoparticles*. Journal of Nanoparticle Research, 2003. **5**(5-6): p. 529-537.
21. Zou, C.e., et al., *Electrochemical synthesis of gold nanoparticles decorated flower-like graphene for high sensitivity detection of nitrite*. Journal of colloid and interface science, 2017. **488**: p. 135-141.

22. Okitsu, K., M. Ashokkumar, and F. Grieser, *Sonochemical synthesis of gold nanoparticles: effects of ultrasound frequency*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(44): p. 20673-20675.
23. Wostek-Wojciechowska, D., et al., *Synthesis of gold nanoparticles in solid state by thermal decomposition of an organometallic precursor*. Materials Science-Poland, 2004. **22**(4): p. 407-413.
24. Dong, S.-A. and S.-P. Zhou, *Photochemical synthesis of colloidal gold nanoparticles*. Materials Science and Engineering: B, 2007. **140**(3): p. 153-159.
25. Zhang, X., et al., *Ionic liquid functionalized gold nanoparticles: Synthesis, rapid colorimetric detection of imidacloprid*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014. **191**: p. 313-319.
26. Jana, N.R., L. Gearheart, and C.J. Murphy, *Evidence for seed-mediated nucleation in the chemical reduction of gold salts to gold nanoparticles*. Chemistry of materials, 2001. **13**(7): p. 2313-2322.
27. Sahoo, P., et al., *Synthesis of silver nanoparticles using facile wet chemical route*. Defence Science Journal, 2009. **59**(4): p. 447-455.
28. Guozhong, C., *Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties and applications*. 2004: World scientific.
29. Chen, S.-F. and H. Zhang, *Aggregation kinetics of nanosilver in different water conditions*. Advances in natural sciences: nanoscience and nanotechnology, 2012. **3**(3): p. 035006.
30. Dang, T.M.D., et al., *Influence of surfactant on the preparation of silver nanoparticles by polyol method*. Advances in natural sciences: nanoscience and nanotechnology, 2012. **3**(3): p. 035004.
31. Patil, R.S., et al., *One-pot synthesis of PVA-capped silver nanoparticles their characterization and biomedical application*. Advances in natural sciences: nanoscience and nanotechnology, 2012. **3**(1): p. 015013.
32. Meheretu, G.M., D. Cialla, and J. Popp, *Surface enhanced raman spectroscopy on silver nanoparticles*. International Journal of Biochemistry and Biophysics, 2014. **2**(4): p. 63-67.
33. Evtugyn, G.A., et al., *Cholinesterase sensor based on glassy carbon electrode modified with Ag nanoparticles decorated with macrocyclic ligands*. Talanta, 2014. **127**: p. 9-17.
34. Young, T., III. *An essay on the cohesion of fluids*. Philosophical transactions of the royal society of London, 1805(95): p. 65-87.
35. Burda, C., et al., *Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes*. Chemical reviews, 2005. **105**(4): p. 1025-1102.
36. Viau, G., F. Fievet-Vincent, and F. Fievet, *Nucleation and growth of bimetallic CoNi and FeNi monodisperse particles prepared in polyols*. Solid State Ionics, 1996. **84**(3-4): p. 259-270.
37. Söhnel, O. and J. Mullin, *A method for the determination of precipitation induction periods*. Journal of Crystal Growth, 1978. **44**(4): p. 377-382.
38. Liu, X., *Heterogeneous nucleation or homogeneous nucleation?* The Journal of Chemical Physics, 2000. **112**(22): p. 9949-9955.
39. Chan, G.H., et al., *Plasmonic properties of copper nanoparticles fabricated by nanosphere lithography*. Nano Letters, 2007. **7**(7): p. 1947-1952.
40. León, Y., G. Cárdenas, and M. Arias, *SYNTHESIS AND CHARACTERIZATIONS OF METALLIC NANOPARTICLES IN CHITOSAN BY CHEMICAL REDUCTION*. Journal of the Chilean Chemical Society, 2017. **62**(4): p. 3760-3764.
41. Jadhav, S., et al., *Studies on colloidal stability of PVP-coated LSMO nanoparticles for magnetic fluid hyperthermia*. New Journal of Chemistry, 2013. **37**(10): p. 3121-3130.
42. Ziaei-Azad, H. and N. Semagina, *Bimetallic catalysts: Requirements for stabilizing PVP removal depend on the surface composition*. Applied Catalysis A: General, 2014. **482**: p. 327-335.
43. Koczur, K.M., et al., *Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis*. Dalton Transactions, 2015. **44**(41): p. 17883-17905.

44. Arshady, R., *Suspension, emulsion, and dispersion polymerization: A methodological survey*. Colloid and polymer science, 1992. **270**(8): p. 717-732.
45. Kyrychenko, A., et al., *Atomistic simulations of coating of silver nanoparticles with poly (vinylpyrrolidone) oligomers: Effect of oligomer chain length*. The Journal of Physical Chemistry C, 2015. **119**(14): p. 7888-7899.
46. Aguilar, M. and G. Rosas, *A new synthesis of Cu₂O spherical particles for the degradation of methylene blue dye*. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 2019. **11**: p. 100195.
47. Li, Y., et al., *Photocatalytic degradation of methyl orange by TiO₂-coated activated carbon and kinetic study*. Water research, 2006. **40**(6): p. 1119-1126.
48. Saidi, W.A., H. Feng, and K.A. Fichthorn, *Binding of polyvinylpyrrolidone to Ag surfaces: Insight into a structure-directing agent from dispersion-corrected density functional theory*. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(2): p. 1163-1171.
49. Morsy, S.M., *Role of surfactants in nanotechnology and their applications*. Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci, 2014. **3**(5): p. 237-260.
50. Brycki, B.E., et al., *Multifunctional Gemini Surfactants: Structure, Synthesis, Properties and Applications*, in *Application and Characterization of Surfactants*. 2017, IntechOpen.
51. Al-Thabaiti, S.A., et al., *Shape-directing role of cetyltrimethylammonium bromide on the morphology of extracellular synthesis of silver nanoparticles*. Arabian Journal of Chemistry, 2015. **8**(4): p. 538-544.
52. Iravani, S., *Green synthesis of metal nanoparticles using plants*. Green Chemistry, 2011. **13**(10): p. 2638-2650.
53. Rauwel, P., et al., *A review on the green synthesis of silver nanoparticles and their morphologies studied via TEM*. Advances in Materials Science and Engineering, 2015. **2015**.
54. Hasan, M., et al., *Biological entities as chemical reactors for synthesis of nanomaterials: Progress, challenges and future perspective*. Materials today chemistry, 2018. **8**: p. 13-28.
55. Huang, J., et al., *Biosynthesis of silver and gold nanoparticles by novel sundried Cinnamomum camphora leaf*. Nanotechnology, 2007. **18**(10): p. 105104.
56. Hasan, M., et al., *Assessment of bioreducing and stabilizing potential of Dragon's blood (Dracaena cochinchinensis, Lour. SC Chen) resin extract in synthesis of silver nanoparticles*. Nanoscience and Nanotechnology Letters, 2013. **5**(7): p. 780-784.
57. Dwivedi, A.D. and K. Gopal, *Biosynthesis of silver and gold nanoparticles using Chenopodium album leaf extract*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010. **369**(1-3): p. 27-33.
58. Prathna, T., et al., *Kinetic evolution studies of silver nanoparticles in a bio-based green synthesis process*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011. **377**(1-3): p. 212-216.
59. Ramyadevi, J., et al., *Synthesis and antimicrobial activity of copper nanoparticles*. Materials letters, 2012. **71**: p. 114-116.
60. Zhang, H., J. Feng, and M. Zhang, *Preparation of flower-like CuO by a simple chemical precipitation method and their application as electrode materials for capacitor*. Materials Research Bulletin, 2008. **43**(12): p. 3221-3226.
61. Moeller, G. and F. Alatorre. *Influencia De Las Características Hidráulicas Y Geometrías De Biofiltros Empacados Sobre La Eliminación De Un Colorante Azo*. in *XV Congreso Nacional de Ingeniería sanitaria y ciencias ambientales*. 2006.
62. Raghav, R., P. Aggarwal, and S. Srivastava. *Tailoring oxides of copper-Cu₂O and CuO nanoparticles and evaluation of organic dyes degradation*. in *AIP Conference Proceedings*. 2016. AIP Publishing.

63. Phutanon, N., et al., *Synthesis of three-dimensional hierarchical CuO flower-like architecture and its photocatalytic activity for rhodamine b degradation*. Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 2018. **3**(3): p. 310-316.
64. Wang, X., et al., *Surfactant-free synthesis of CuO with controllable morphologies and enhanced photocatalytic property*. Nanoscale research letters, 2016. **11**(1): p. 125.
65. Lakshmi, U.R., et al., *Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye*. Journal of Environmental Management, 2009. **90**(2): p. 710-720.
66. Husain, Q., *Peroxidase mediated decolorization and remediation of wastewater containing industrial dyes: a review*. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2010. **9**(2): p. 117-140.
67. Zhang, Y., et al., *Shape effects of Cu₂O polyhedral microcrystals on photocatalytic activity*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(11): p. 5073-5079.
68. Xu, H., W. Wang, and W. Zhu, *Shape evolution and size-controllable synthesis of Cu₂O octahedra and their morphology-dependent photocatalytic properties*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(28): p. 13829-13834.
69. Shi, H., et al., *Shape evolution, photoluminescence and degradation properties of novel Cu₂O micro/nanostructures*. Applied Physics A, 2012. **108**(3): p. 709-717.
70. Shang, Y. and L. Guo, *Facet-Controlled Synthetic Strategy of Cu₂O-Based Crystals for Catalysis and Sensing*. Advanced Science, 2015. **2**(10): p. 1500140.
71. Xu, Y., et al., *Cu₂O nanocrystals: surfactant-free room-temperature morphology-modulated synthesis and shape-dependent heterogeneous organic catalytic activities*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(31): p. 15288-15296.
72. Zou, M., et al., *Enhanced visible light photocatalytic activity in N-doped edge-and corner-truncated octahedral Cu₂O*. Solid State Sciences, 2017. **65**: p. 22-28.
73. Huang, W.-C., et al., *Synthesis of Cu₂O nanocrystals from cubic to rhombic dodecahedral structures and their comparative photocatalytic activity*. Journal of the American Chemical Society, 2011. **134**(2): p. 1261-1267.
74. Chatterjee, S., S.K. Saha, and A.J. Pal, *Formation of all-oxide solar cells in atmospheric condition based on Cu₂O thin-films grown through SILAR technique*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016. **147**: p. 17-26.
75. Lan, T., et al., *Size controlled copper (I) oxide nanoparticles influence sensitivity of glucose biosensor*. Sensors, 2017. **17**(9): p. 1944.
76. Bhaire, M.L., et al., *Shape-oriented photodynamic therapy of cuprous oxide (Cu₂O) nanocrystals for cancer treatment*. RSC Advances, 2017. **7**(38): p. 23607-23614.
77. Takata, T., et al., *Mechano-catalytic overall water splitting on some oxides (II)*. Applied Catalysis A: General, 2000. **200**(1-2): p. 255-262.
78. Khataee, A., M. Kasiri, and L. Alidokht, *Application of response surface methodology in the optimization of photocatalytic removal of environmental pollutants using nanocatalysts*. Environmental technology, 2011. **32**(15): p. 1669-1684.
79. Shin, J.H., et al., *Electrochemical flow-based solution–solid growth of the Cu₂O nanorod array: potential application to lithium ion batteries*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014. **16**(34): p. 18226-18232.
80. Zhang, J., et al., *Nearly monodisperse Cu₂O and CuO nanospheres: preparation and applications for sensitive gas sensors*. Chemistry of materials, 2006. **18**(4): p. 867-871.
81. Lee, W.-r., et al., *Crystal-to-crystal conversion of Cu₂O nanoparticles to Cu crystals and applications in printed electronics*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(19): p. 6928-6933.

82. Ren, G., et al., *Characterisation of copper oxide nanoparticles for antimicrobial applications*. International journal of antimicrobial agents, 2009. **33**(6): p. 587-590.
83. Sreeju, N., A. Rufus, and D. Philip, *Studies on catalytic degradation of organic pollutants and anti-bacterial property using biosynthesized CuO nanostructures*. Journal of Molecular Liquids, 2017. **242**: p. 690-700.
84. Zhang, Z., et al., *Facile synthesis of high surface area hedgehog-like CuO microspheres with improved lithium storage properties*. Materials Chemistry and Physics, 2013. **138**(2-3): p. 593-600.
85. Yuan, Z., Y. Wang, and Y. Qian, *A facile room-temperature route to flower-like CuO microspheres with greatly enhanced lithium storage capability*. RSC Advances, 2012. **2**(23): p. 8602-8605.
86. Brust, M., et al., *Synthesis and reactions of functionalised gold nanoparticles*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1995(16): p. 1655-1656.
87. Mott, D., et al., *Synthesis of size-controlled and shaped copper nanoparticles*. Langmuir, 2007. **23**(10): p. 5740-5745.
88. Chen, S. and J.M. Sommers, *Alkanethiolate-protected copper nanoparticles: spectroscopy, electrochemistry, and solid-state morphological evolution*. The Journal of Physical Chemistry B, 2001. **105**(37): p. 8816-8820.
89. LIU, Q.-m., et al., *Preparation of Cu nanoparticles with NaBH₄ by aqueous reduction method*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012. **22**(1): p. 117-123.
90. Khan, A., et al., *A chemical reduction approach to the synthesis of copper nanoparticles*. International Nano Letters, 2016. **6**(1): p. 21-26.
91. Raja, M., et al., *Synthesis of copper nanoparticles by electroreduction process*. Materials and Manufacturing Processes, 2008. **23**(8): p. 782-785.
92. Blosi, M., et al., *Microwave-assisted polyol synthesis of Cu nanoparticles*. Journal of Nanoparticle Research, 2011. **13**(1): p. 127-138.
93. Tyurnina, A., et al., *Synthesis and investigation of stable copper nanoparticle colloids*. Physics of the Solid State, 2014. **56**(7): p. 1431-1437.
94. Zhu, H., C. Zhang, and Y. Yin, *Novel synthesis of copper nanoparticles: influence of the synthesis conditions on the particle size*. Nanotechnology, 2005. **16**(12): p. 3079.
95. Shikha, J., et al., *Synthesis and size control of copper nanoparticles and their catalytic application*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015. **25**(12): p. 3995-4000.
96. Giuffrida, S., et al., *Photochemical synthesis of copper nanoparticles incorporated in poly (vinyl pyrrolidone)*. Journal of Nanoparticle Research, 2008. **10**(7): p. 1183-1192.
97. Yang, A.-l., et al., *Fabrication of Cu₂O@ Cu₂O core-shell nanoparticles and conversion to Cu₂O@ Cu core-shell nanoparticles in solution*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015. **25**(11): p. 3643-3650.
98. Granata, G., et al., *Study of the synthesis of copper nanoparticles: the role of capping and kinetic towards control of particle size and stability*. Journal of nanoparticle research, 2016. **18**(5): p. 133.
99. Samim, M., N. Kaushik, and A. Maitra, *Effect of size of copper nanoparticles on its catalytic behaviour in Ullman reaction*. Bulletin of Materials Science, 2007. **30**(5): p. 535-540.
100. EmanAlzahrani and R.A. Ahmed, *Synthesis of copper nanoparticles with various sizes and shapes: application as a superior non-enzymatic sensor and antibacterial agent*. International Journal of Electrochemical Science, 2016. **11**(6): p. 4712-4723.
101. Huang, C.-H., H.P. Wang, and C.-Y. Liao, *Nanosize copper encapsulated carbon thin films on a dye-sensitized solar cell cathode*. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2010. **10**(7): p. 4782-4785.

102. Hashemipour, H., et al., *Investigation on synthesis and size control of copper nanoparticle via electrochemical and chemical reduction method*. International Journal of Physical Sciences, 2011. **6**(18): p. 4331-4336.
103. Suramwar, N.V., S.R. Thakare, and N.T. Khaty, *One pot synthesis of copper nanoparticles at room temperature and its catalytic activity*. Arabian Journal of Chemistry, 2016. **9**: p. S1807-S1812.
104. Park, B.K., et al., *Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method*. Journal of colloid and interface science, 2007. **311**(2): p. 417-424.
105. Wu, S.-H. and D.-H. Chen, *Synthesis of high-concentration Cu nanoparticles in aqueous CTAB solutions*. Journal of colloid and interface science, 2004. **273**(1): p. 165-169.
106. Bhosale, M.A. and B.M. Bhanage, *A simple approach for sonochemical synthesis of Cu₂O nanoparticles with high catalytic properties*. Advanced Powder Technology, 2016. **27**(1): p. 238-244.
107. Wu, S., et al., *Octahedral cuprous oxide synthesized by hydrothermal method in ethanolamine/distilled water mixed solution*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2014. **25**(2): p. 974-980.
108. Wang, W., et al., *Hydrothermal synthesis of highly symmetric 26-facet Cu₂O polyhedra*. Crystal Research and Technology, 2011. **46**(3): p. 300-304.
109. CHENG, M., *Solvothermal synthesis of truncated octahedron Cu₂O and their catalytic applications on the degradation of methylene blue*. 2014.
110. Zhu, Q., et al., *Microwave synthesis of cuprous oxide micro-/nanocrystals with different morphologies and photocatalytic activities*. Journal of Materials Science & Technology, 2011. **27**(4): p. 289-295.
111. Zhang, H., et al., *Microwave-assisted synthesis of Cu₂O microcrystals with systematic shape evolution from octahedral to cubic and their comparative photocatalytic activities*. RSC Advances, 2014. **4**(72): p. 38059-38063.
112. Zhou, W., et al., *Facile synthesis and shape evolution of highly symmetric 26-facet polyhedral microcrystals of Cu₂O*. CrystEngComm, 2009. **11**(11): p. 2291-2296.
113. Kumar, S., et al., *Facile synthesis of hierarchical Cu₂O nanocubes as visible light photocatalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. **189**: p. 226-232.
114. Chen, L., et al., *Copper salts mediated morphological transformation of Cu₂O from cubes to hierarchical flower-like or microspheres and their supercapacitors performances*. Scientific reports, 2015. **5**: p. 9672.
115. Bai, Y., et al., *Shape control mechanism of cuprous oxide nanoparticles in aqueous colloidal solutions*. Powder technology, 2012. **227**: p. 35-42.
116. Zhang, D.-F., et al., *Delicate control of crystallographic facet-oriented Cu₂O nanocrystals and the correlated adsorption ability*. Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(29): p. 5220-5225.
117. Kuo, C.-H. and M.H. Huang, *Facile synthesis of Cu₂O nanocrystals with systematic shape evolution from cubic to octahedral structures*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(47): p. 18355-18360.
118. Wang, X., et al., *Shape-controlled preparation of Cu₂O crystals and their growth mechanism*. Journal of Alloys and Compounds, 2015. **628**: p. 50-56.
119. Han, X., et al., *Rapid and template-free synthesis of Cu₂O truncated octahedra using glucose as green reducing agent*. Materials Letters, 2018. **210**: p. 31-34.
120. Yan, C., et al., *Morphology control of ultrafine cuprous oxide powder and its growth mechanism*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010. **20**: p. s216-s220.
121. Kim, M.-C., et al., *Cubic and octahedral Cu₂O nanostructures as anodes for lithium-ion batteries*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(45): p. 23003-23010.

122. Ho, J.-Y. and M.H. Huang, *Synthesis of submicrometer-sized Cu₂O crystals with morphological evolution from cubic to hexapod structures and their comparative photocatalytic activity*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(32): p. 14159-14164.
123. Ng, C.H.B. and W.Y. Fan, *Shape evolution of Cu₂O nanostructures via kinetic and thermodynamic controlled growth*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(42): p. 20801-20807.
124. Puentes, V.F., K.M. Krishnan, and A.P. Alivisatos, *Colloidal nanocrystal shape and size control: the case of cobalt*. Science, 2001. **291**(5511): p. 2115-2117.
125. Bradley, J.S., et al., *Surface spectroscopic study of the stabilization mechanism for shape-selectively synthesized nanostructured transition metal colloids*. Journal of the American Chemical Society, 2000. **122**(19): p. 4631-4636.
126. Abaker, M., et al., *CuO nanocubes based highly-sensitive 4-nitrophenol chemical sensor*. Science of Advanced Materials, 2012. **4**(8): p. 893-900.
127. Aguilar, M. and G. Rosas, *Facile synthesis of Cu₂O particles with different morphologies*. Journal of Solid State Chemistry, 2019. **270**: p. 192-199.
128. Wang, D., et al., *Large-scale growth and shape evolution of Cu₂O cubes*. Crystal growth & design, 2003. **3**(5): p. 717-720.
129. Hai, Z., et al., *Controllable synthesis of CuO nanowires and Cu₂O crystals with shape evolution via γ -irradiation*. Inorganic chemistry, 2010. **49**(16): p. 7217-7219.
130. Zhu, Y., et al., *Large-scale synthesis and field emission properties of vertically oriented CuO nanowire films*. Nanotechnology, 2004. **16**(1): p. 88.
131. Wang, S., J. Zhang, and C. Chen, *Dandelion-like hollow microspheres of CuO as anode material for lithium-ion batteries*. Scripta Materialia, 2007. **57**(4): p. 337-340.
132. Chen, D., et al., *Large-scale synthesis of CuO shuttle-like crystals via a convenient hydrothermal decomposition route*. Journal of Crystal Growth, 2003. **254**(1-2): p. 225-228.
133. Shinde, S., et al., *Morphological enhancement to CuO nanostructures by electron beam irradiation for biocompatibility and electrochemical performance*. Ultrasonics sonochemistry, 2018. **40**: p. 314-322.
134. Zhou, Q., et al., *Ultrathin nanosheets-assembled CuO flowers for highly efficient electrocatalytic water oxidation*. Journal of materials science, 2018. **53**(11): p. 8141-8150.
135. Yuan, R., et al., *Stable controlled growth of 3D CuO/Cu nanoflowers by surfactant-free method for non-enzymatic hydrogen peroxide detection*. Journal of materials science & technology, 2018. **34**(9): p. 1692-1698.
136. Tang, Q., et al., *Effect of Platinum Doping on the Morphology and Sensing Performance for CuO-Based Gas Sensor*. Applied Sciences, 2018. **8**(7): p. 1091.
137. Han, X. and T. Dong, *CTAB-assisted hydrothermal synthesis of three-dimensional CuO flower-like architectures*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018. **29**(1): p. 637-642.
138. Aziz, G., *Hydrothermal Synthesis of Cuprous Oxide Nanoflowers and Characterization of Their Optical Properties*. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 2018. **22**(2): p. 397-401.
139. Zhu, J., et al., *Synthesis of flower-like CuO nanostructures via a simple hydrolysis route*. Materials Letters, 2007. **61**(30): p. 5236-5238.
140. Neto, N.A., et al., *Influence of pH on the morphology and photocatalytic activity of CuO obtained by the sonochemical method using different surfactants*. Ceramics International, 2019. **45**(1): p. 651-658.
141. Yang, C., et al., *3D flower-and 2D sheet-like CuO nanostructures: Microwave-assisted synthesis and application in gas sensors*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015. **207**: p. 177-185.
142. Zhang, Y.X., et al., *Controlled synthesis of hierarchical CuO nanostructures for electrochemical capacitor electrodes*. Int. J. Electrochem. Sci, 2013. **8**: p. 8645-8661.

143. Rao, M.P., et al., *Hierarchical CuO microstructures synthesis for visible light driven photocatalytic degradation of Reactive Black-5 dye*. Journal of environmental chemical engineering, 2018. **6**(5): p. 6059-6068.
144. Zhang, Q., et al., *CuO nanostructures: synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications*. Progress in Materials Science, 2014. **60**: p. 208-337.
145. Volanti, D., et al., *Synthesis and characterization of CuO flower-nanostructure processing by a domestic hydrothermal microwave*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **459**(1-2): p. 537-542.
146. Gund, G.S., et al., *Porous CuO nanosheet clusters prepared by a surfactant assisted hydrothermal method for high performance supercapacitors*. RSC advances, 2013. **3**(46): p. 24099-24107.
147. Zhuang, Z., Q. Peng, and Y. Li, *Controlled synthesis of semiconductor nanostructures in the liquid phase*. Chemical Society Reviews, 2011. **40**(11): p. 5492-5513.
148. Zhao, B., et al., *Hierarchical self-assembly of microscale leaf-like CuO on graphene sheets for high-performance electrochemical capacitors*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(2): p. 367-373.
149. Radhakrishnan, A.A. and B.B. Beena, *Structural and optical absorption analysis of CuO nanoparticles*. Indian Journal of Advances in Chemical Science, 2014. **2**: p. 158-161.
150. Xia, J., et al., *Microwave-assisted synthesis of flower-like and leaf-like CuO nanostructures via room-temperature ionic liquids*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2009. **70**(11): p. 1461-1464.
151. Zou, Y., et al., *Flower-like CuO synthesized by CTAB-assisted hydrothermal method*. Bulletin of Materials Science, 2011. **34**(4): p. 967.
152. Vaseem, M., et al., *Low-temperature synthesis of flower-shaped CuO nanostructures by solution process: formation mechanism and structural properties*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(15): p. 5729-5735.
153. Mageshwari, K. and R. Sathyamoorthy, *Flower-shaped CuO nanostructures: synthesis, characterization and antimicrobial activity*. Journal of Materials Science & Technology, 2013. **29**(10): p. 909-914.
154. Fan, G. and F. Li, *Effect of sodium borohydride on growth process of controlled flower-like nanostructured Cu₂O/CuO films and their hydrophobic property*. Chemical engineering journal, 2011. **167**(1): p. 388-396.
155. Koldaş, S., et al., *Phytochemical screening, anticancer and antioxidant activities of *Origanum vulgare* L. ssp. *viride* (Boiss.) Hayek, a plant of traditional usage*. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2015. **95**(4): p. 786-798.
156. Hernández-Hernández, E., et al., *Antioxidant effect rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) and oregano (*Origanum vulgare* L.) extracts on TBARS and colour of model raw pork batters*. Meat Science, 2009. **81**(2): p. 410-417.
157. Sarikurkcu, C., et al., *Composition, antioxidant, antimicrobial and enzyme inhibition activities of two *Origanum vulgare* subspecies (subsp. *vulgare* and subsp. *hirtum*) essential oils*. Industrial Crops and Products, 2015. **70**: p. 178-184.
158. García-Pérez, E., et al., *Revisión de la producción, composición fitoquímica y propiedades nutraceuticas del orégano mexicano*. Revista mexicana de ciencias agrícolas, 2012. **3**(2): p. 339-353.
159. Rico-Moctezuma, A., et al., *Biosíntesis de nanopartículas de oro mediante el extracto de *Opuntia ficus-indica**. Superficies y vacío, 2010. **23**: p. 94-97.
160. Shende, S., et al., *Green synthesis of copper nanoparticles by *Citrus medica* Linn.(Idilimbu) juice and its antimicrobial activity*. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2015. **31**(6): p. 865-873.

161. Kumar, I., et al., *Green one-pot synthesis of gold nanoparticles using Sansevieria roxburghiana leaf extract for the catalytic degradation of toxic organic pollutants*. Materials Research Bulletin, 2019. **117**: p. 18-27.
162. Smitha, S., D. Philip, and K. Gopchandran, *Green synthesis of gold nanoparticles using Cinnamomum zeylanicum leaf broth*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2009. **74**(3): p. 735-739.
163. Filip, G.A., et al., *UV-light mediated green synthesis of silver and gold nanoparticles using Cornelian cherry fruit extract and their comparative effects in experimental inflammation*. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2019. **191**: p. 26-37.
164. Kumar, P.V., S.M.J. Kala, and K. Prakash, *Green synthesis of gold nanoparticles using Croton Caudatus Geisel leaf extract and their biological studies*. Materials Letters, 2019. **236**: p. 19-22.
165. Li, J., et al., *Ag@ Cu₂O core-shell nanoparticles as visible-light plasmonic photocatalysts*. ACS Catalysis, 2012. **3**(1): p. 47-51.
166. Xiong, J., et al., *Facile synthesis of highly efficient one-dimensional plasmonic photocatalysts through Ag@ Cu₂O core-shell heteronanowires*. ACS applied materials & interfaces, 2014. **6**(18): p. 15716-15725.
167. Zhang, W., et al., *One-pot room temperature synthesis of Cu₂O/Ag composite nanospheres with enhanced visible-light-driven photocatalytic performance*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. **53**(42): p. 16316-16323.
168. Kandula, S. and P. Jeevanandam, *Synthesis of Cu₂O@ Ag polyhedral core-shell nanoparticles by a thermal decomposition approach for catalytic applications*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2016. **2016**(10): p. 1548-1557.
169. Ipohorski, M. and P. Bozzano, *Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales*. Ciencia e Investigación, 2013. **63**(3): p. 43-53.
170. Jeong, S., et al., *Controlling the thickness of the surface oxide layer on Cu nanoparticles for the fabrication of conductive structures by ink-jet printing*. Advanced Functional Materials, 2008. **18**(5): p. 679-686.
171. Kuo, C.H., C.H. Chen, and M.H. Huang, *Seed-Mediated Synthesis of Monodispersed Cu₂O Nanocubes with Five Different Size Ranges from 40 to 420 nm*. Advanced Functional Materials, 2007. **17**(18): p. 3773-3780.
172. Sun, Y. and Y. Xia, *Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles*. Science, 2002. **298**(5601): p. 2176-2179.
173. Akhavan, O., *Silver nanocube crystals on titanium nitride buffer layer*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009. **42**(10): p. 105305.
174. Seo, D., J.C. Park, and H. Song, *Polyhedral gold nanocrystals with O_h symmetry: From octahedra to cubes*. Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(46): p. 14863-14870.
175. Sui, Y., et al., *Low temperature synthesis of Cu₂O crystals: shape evolution and growth mechanism*. Crystal Growth & Design, 2009. **10**(1): p. 99-108.
176. Rawlings, J.B., S.M. Miller, and W.R. Witkowski, *Model identification and control of solution crystallization processes: a review*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1993. **32**(7): p. 1275-1296.
177. Xu, J. and D. Xue, *Five branching growth patterns in the cubic crystal system: A direct observation of cuprous oxide microcrystals*. Acta Materialia, 2007. **55**(7): p. 2397-2406.
178. Li, G.L., et al., *Synthesis of Cu₂O nanowire mesocrystals using PTCDA as a modifier and their superior peroxidase-like activity*. Journal of materials science, 2016. **51**(8): p. 3979-3988.
179. Yang, Z.-h., et al., *Controlled synthesis of cuprous oxide nanospheres and copper sulfide hollow nanospheres*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2009. **70**(5): p. 840-846.

180. Sui, Y., et al., *Low-temperature template-free synthesis of Cu₂O hollow spheres*. Journal of Crystal Growth, 2009. **311**(8): p. 2285-2290.
181. Shen, W., et al., *Photocatalytic degradation for methylene blue using zinc oxide prepared by codeposition and sol-gel methods*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **152**(1): p. 172-175.
182. Zhang, T., et al., *Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO₂ dispersions under UV irradiation*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2001. **140**(2): p. 163-172.
183. Wang, Y., et al., *O hollow spheres and their wavelength-dependent visible photocatalytic activities using LED lamps as cold light sources*. Nanoscale Research Letters, 2014. **9**.
184. Sánchez, N., M. Vazquez, and R. Torresi, *Degradación y adsorción del colorante AZO RR239 en solución acuosa, por partículas de hierro "zero-valente" a nanoescala, inmovilizadas sobre aserrín*. Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia, 2010(55): p. 18-25.
185. Salavati-Niasari, M. and F. Davar, *Synthesis of copper and copper (I) oxide nanoparticles by thermal decomposition of a new precursor*. Materials Letters, 2009. **63**(3-4): p. 441-443.
186. Dhas, N.A., C.P. Raj, and A. Gedanken, *Synthesis, characterization, and properties of metallic copper nanoparticles*. Chemistry of materials, 1998. **10**(5): p. 1446-1452.
187. Yang, Z., et al., *Controlled synthesis of CuO nanostructures by a simple solution route*. Journal of Solid State Chemistry, 2007. **180**(4): p. 1390-1396.
188. Bordbar, M., Z. Sharifi-Zarchi, and B. Khodadadi, *Green synthesis of copper oxide nanoparticles/clinoptilolite using Rheum palmatum L. root extract: high catalytic activity for reduction of 4-nitro phenol, rhodamine B, and methylene blue*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2017. **81**(3): p. 724-733.
189. Mohamed, M.M., I. Othman, and R. Mohamed, *Synthesis and characterization of MnO_x/TiO₂ nanoparticles for photocatalytic oxidation of indigo carmine dye*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2007. **191**(2-3): p. 153-161.
190. Kumar, B., et al., *A facile low temperature (350 C) synthesis of Cu₂O nanoparticles and their electrocatalytic and photocatalytic properties*. Rsc Advances, 2014. **4**(23): p. 12043-12049.
191. Li, H., J. Liao, and T. Zeng, *A facile synthesis of CuO nanowires and nanorods, and their catalytic activity in the oxidative degradation of Rhodamine B with hydrogen peroxide*. Catalysis Communications, 2014. **46**: p. 169-173.
192. Zaman, S., et al., *Efficient catalytic effect of CuO nanostructures on the degradation of organic dyes*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2012. **73**(11): p. 1320-1325.
193. Wu, X., et al., *PVP-assisted synthesis of shape-controlled CuFeS₂ nanocrystals for Li-ion batteries*. Journal of Materials Science, 2015. **50**(12): p. 4250-4257.
194. Al-Saidi, W., H. Feng, and K.A. Fichthorn, *Adsorption of polyvinylpyrrolidone on Ag surfaces: insight into a structure-directing agent*. Nano letters, 2012. **12**(2): p. 997-1001.
195. Sankar, R., et al., *Origanum vulgare mediated biosynthesis of silver nanoparticles for its antibacterial and anticancer activity*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2013. **108**: p. 80-84.
196. Shaik, M., et al., *Plant-extract-assisted green synthesis of silver nanoparticles using Origanum vulgare L. extract and their microbicidal activities*. Sustainability, 2018. **10**(4): p. 913.
197. Shaik, M., et al., *Green synthesis and characterization of palladium nanoparticles using Origanum vulgare L. extract and their catalytic activity*. Molecules, 2017. **22**(1): p. 165.
198. Vitos, L., et al., *The surface energy of metals*. Surface science, 1998. **411**(1-2): p. 186-202.
199. Rosiles-Perez, C., et al., *Improved performance of CdS quantum dot sensitized solar cell by solvent modified SILAR approach*. Solar Energy, 2018. **174**: p. 240-247.
200. Zarazúa, I., et al., *Photovoltaic conversion enhancement of CdSe quantum dot-sensitized TiO₂ decorated with Au nanoparticles and P3OT*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(46): p. 23209-23220.

201. Hung, L.I., et al., *Room-Temperature Formation of Hollow Cu₂O Nanoparticles*. *Advanced Materials*, 2010. **22**(17): p. 1910-1914.
202. Wijesundera, R., *Fabrication of the CuO/Cu₂O heterojunction using an electrodeposition technique for solar cell applications*. *Semiconductor Science and Technology*, 2010. **25**(4): p. 045015.
203. Elseman, A.M., et al., *Efficient and Stable Planar n-i-p Perovskite Solar Cells with Negligible Hysteresis via Solution Processed Cu₂O Nanocubes as Low-Cost Hole-Transport Material*. *ChemSusChem*, 2019.

ANEXOS



A new synthesis of Cu₂O spherical particles for the degradation of methylene blue dye



M.S. Aguilar, G. Rosas*

Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, UMSNH, Morelia Michoacán, 58000, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Oxides
Chemical synthesis
Transmission electron microscopy (TEM)
X-ray diffraction
Catalytic properties

ABSTRACT

In this paper, cuprous oxide nanoparticles (Cu₂ONPs) were synthesized using sodium borohydride as a reducing agent and *Origanum vulgare* leaf extract as an oxidizing agent. The experimental reaction was conducted at room temperature. Moreover, the catalytic activity of Cu₂ONPs was evaluated in the presence of methylene blue (MB) dye. The nanoparticles were characterized using Ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM). The UV-vis spectra exhibit surface plasmón resonance bands that confirm the presence of Cu₂ONPs. The XRD reflections of the obtained solids were indexed according to the cubic structure of Cu₂O. SEM and TEM analysis reveal particles with a spherical morphology ranging in size from 60 to 120 nm with an average size of 90 nm. The experimental results showed that the Cu₂ONPs are a useful material for the degradation of MB dye after 80 min in the absence of any catalyzer (i.e. NaBH₄) during reaction.

1. Introduction

Recently, Cu₂O nanostructures have attracted considerable interest because of their relative abundance and accessibility, low toxicity, low cost, high electronic performance, superconductive, and electrochemical properties (Li et al., 2011; Hsu et al., 2012; Lee et al., 2011). Some Cu₂O nanostructures have addressed specific applications, among them, ion-lithium batteries (Shin et al., 2014), sensors (Zhang et al., 2006), electronic printing (Lee et al., 2011), antimicrobial agents (Ren et al., 2009), and photocatalysis (Bhosale and Bhanage, 2014).

Organic dyes are toxic substances commonly derived from the textile industry. Past investigations have focused on counteracting the water pollution problem, indicating that Cu₂O is a promising material (Wang et al., 2014; Li et al., 2015). In this sense, have been reported catalytic degradation studies of organic dyes, employing nanoparticles and microparticles of cuprous oxide with different morphology (Wang et al., 2014; Zhang et al., 2010). Few works in the literature use Cu₂O nanoparticles for the degradation of methylene blue. The organic dyes include methylene blue (C₁₆H₁₈N₃SCl₃H₂O) (Sinha et al., 2012), methyl orange (C₁₄H₁₄N₃NaO₃S) (Xu et al., 2006), and azure II (C₃₁H₃₄Cl₂N₆S₂) (Sharma and Sharma, 2012). Moreover, Cu₂O semiconductor material is used for manufacturing sensitized solar cells (Chatterjee et al., 2016) and can efficiently absorb an oxygen molecule on its surface (Li et al., 2004), generating electrons and restricting the

recombination of electron-hole pairs, which consequently improves the efficiency of the catalytic processes. Concerning the catalytic activity mechanism, the bond dissociation energy (BDE) plays an important role during a chemical reaction in breaking and formation of a new bond. The electrons transfer takes place during the reaction between the dye MB and the metallic nanoparticles, in which the NPs act as donor and the dye as acceptor, that is to say during the electronic transfer reaction, the reactants are adsorbed on the metal surface and, consequently, the reactants obtain electrons and are reduced (Saha et al., 2017; Christopher et al., 2011)

The applications of Cu₂O are directly related to the morphology and size of their nanostructures including spheres (Yang et al., 2009; Bhosale and Bhanage, 2016; AiLing et al., 2014; Bai et al., 2012), hollow structures (AiLing et al., 2014; Sui et al., 2009), cubes (Bai et al., 2012; Shui et al., 2013), octahedrons (Bai et al., 2012; Shui et al., 2013; Guo et al., 2015; Wu et al., 2014) and flowers (Janene et al., 2015). A variety of synthesis methods have been applied for its preparation such as chemical reduction (Bai et al., 2012), solvothermal (Hong et al., 2015), hydrothermal (Bai et al., 2012; Wu et al., 2014; Janene et al., 2015), microwave (Bhosale et al., 2013) and ultrasound (Bhosale and Bhanage, 2016). Among them, the chemical reduction is one of the most employed synthesis methods. However, it is necessary to find new synthesis methods that are efficient and economical which remains a significant challenge for nanotechnology.

* Corresponding author.

E-mail addresses: shamj21@gmail.com (M.S. Aguilar), grtrejo@umich.mx, grtrejo07@yahoo.com.mx (G. Rosas).

There are in the literature several methods that use plant extracts for the preparation of metal nanoparticles (Nasrollahzadeh and Mohammad Sajadi, 2015). It is commonly found in those methods that the biomolecules act as reducing agents and stabilizing agents. The terpenoids, flavonoids, carboxylic acids and phenolic compounds are ordinarily attributed to the reduction and stabilization processes (Gopinath et al., 2014).

However, there are few investigations that during the synthesis of nanoparticles by chemical reduction have employed a combination of the substances used by the conventional chemical reduction (i. e. NaBH_4) and the biomolecules from the plant extracts. Some biomolecules in the plant extracts can take an essential role as stabilizing, morphology modifiers and oxidizing agents.

On the other hand, it has been reported that when Cu or Cu_2O nanoparticles are synthesized, both phases appear in the final product, which affects the chemical or physical properties (Devarajad et al., 2016). Therefore, preparation methods that generate a single phase are also desirable.

In this study, we presented the results derived from the catalytic activity of the Cu_2O particles tested for methylene blue decomposition. The synthesis of Cu_2O was performed using sodium borohydride as a reducing agent and *Origanum vulgare* leaf extract as an oxidizing agent. The method employed here is rapid for obtaining Cu_2O nanoparticles at room temperature, which is a small cost in comparison to other works. The interest and novelty of this work in evaluating the reduction of methylene blue lies in the direct handling of the nanoparticles in contact with the dye considering the process of cost reduction. On the other hand, few studies report the obtaining Cu_2O particles with spherical morphology and sizes within the nanometer range. Additionally, few works inform organic dyes degradation with Cu_2O nanoparticles and without the presence of an additional catalyst such as sodium borohydride. Besides, the use of *Origanum vulgare* reduces in part the commonly employed stabilizing agents that some are not friendly to the environment. *Origanum vulgare* is a plant extensively distributed worldwide. Some phytochemical studies report the presence of flavonoids (quercetin, naringenin, and apigenin), monoterpenes (carvacrol), and polyphenols (rosmarinic acid, gallic acid) (Koldas et al., 2015). Also, phytochemical studies on leaves of *Origanum vulgare* report the presence of phenolic compounds (rosmarinic acid, carnosol, and carnosic acid) (Hernández-Hernández et al., 2009; Sarikurkcu et al., 2015).

2. Materials and methods

2.1. Materials

The chemical reagents, used in all experiments, were copper chloride ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (with 99.4% purity, from J.T.Baker), Sodium borohydride (NaBH_4) (with 99.99% purity from Sigma-Aldrich), and dried leaves of *Origanum vulgare* acquired in a medicinal plants store.

2.2. Preparation of *Origanum vulgare* extract

First, the dried leaves of *Origanum vulgare* were crushed in a ball mill SPEX 8000 M. Subsequently, 2 g of the fine powder suspended in distilled water (100 ml) and heated at 80 °C, under magnetic stirring for 30 min and, then, cooled to room temperature. The solution was filtered to eliminate organic material residues. The plant extract was stored at 4 °C to prevent decomposition and possible contamination.

2.3. Synthesis of Cu_2O nanoparticles

In this paper, the synthesis of Cu_2O nanoparticles was carried out using $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as precursor salt, NaBH_4 as a reducing agent, and *Origanum vulgare* as an oxidizing agent. The effect of the precursor salt molar concentration on the synthesis of Cu_2O particles was evaluated using 4.08 mM and 6.66 mM of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, while the level of the

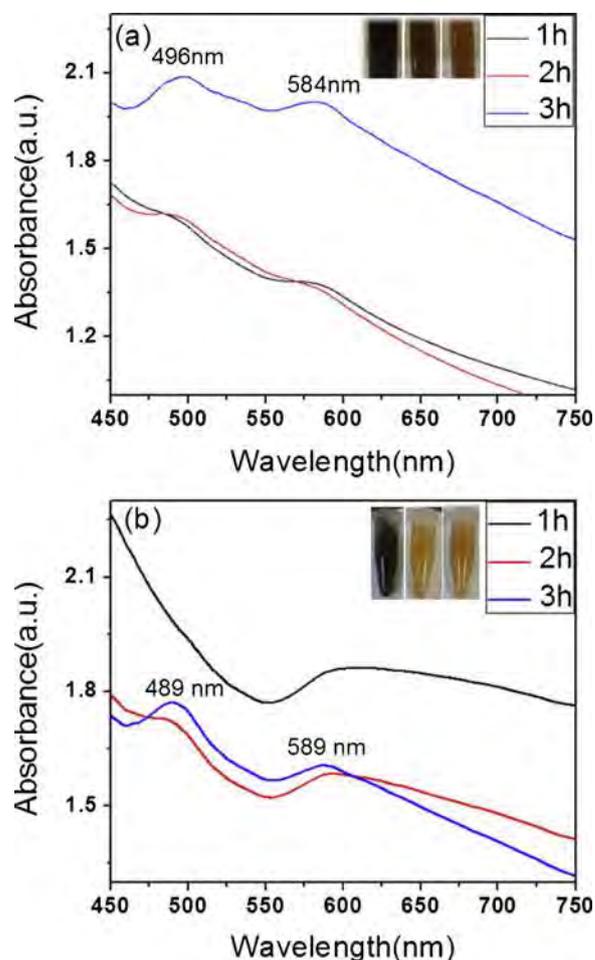


Fig. 1. UV-vis spectra of Cu_2ONPs synthesized for two reducing-agent /precursor-salt concentration ratios: (a) 3 and (b) 2.

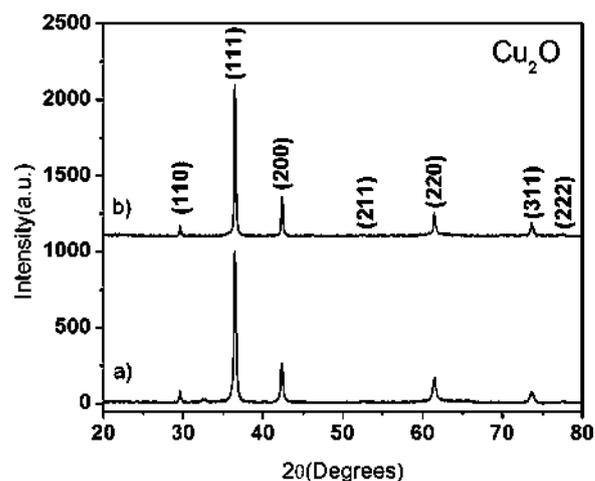


Fig. 2. XRD patterns of Cu_2ONPs synthesized for two reducing agent/precursor salt concentration ratios: (a) 3 and (b) 2.

reducing agent and extract remained constant at 12.7 mM and 0.02 g/ml respectively. For these molar compositions, we obtain the proportions of the reducing agent/precursor salt agents in the future referred as the 3 and 2 ratios. For the Cu_2O nanoparticles preparation, 10 ml of an aqueous solution of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4.08 mM or 6.66 mM), 12 ml of NaBH_4 (12.7 mM) and 2.5 ml of extract (0.02 g/ml) were simultaneously mixed with magnetic stirring for 5 min at room temperature. After this, the mixture was allowed to stand for 3 h, during which the

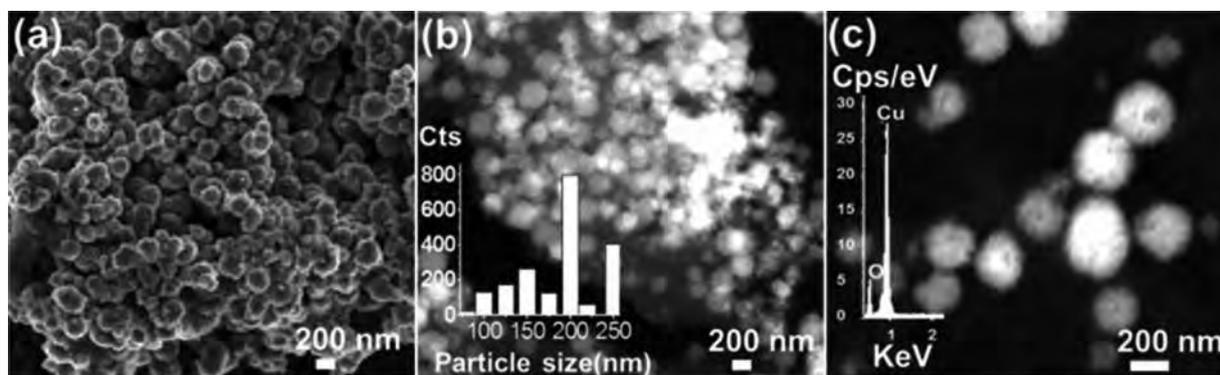


Fig. 3. (a) SEM image exhibits Cu_2O particles synthesized using a ratio of 3 of reducing agent (NaBH_4) to the precursor salt and 0.02 g/ml of extract at room temperature with an average size of 200 nm. (b)-(c) HAADF-TEM images of Cu_2O semispherical particles.

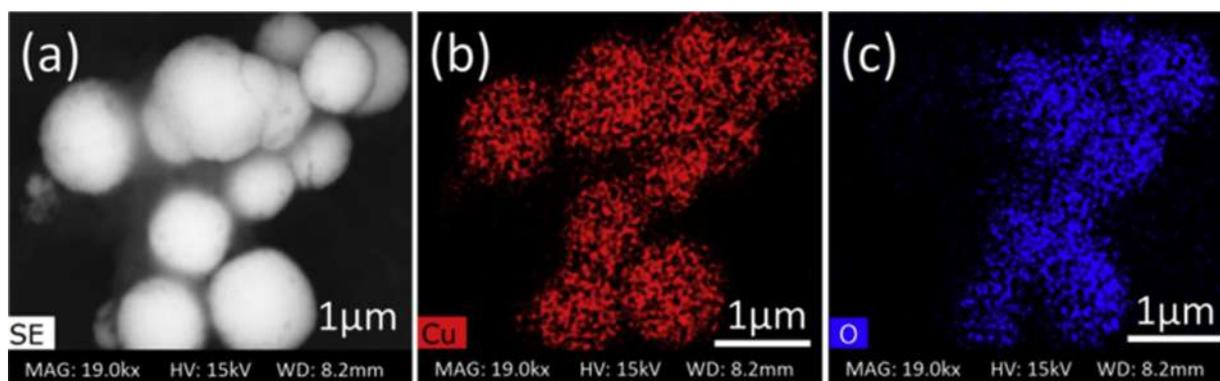


Fig. 4. Chemical mapping performed on the Cu_2O particles: (a) gray image, (b) copper X-rays map distribution, and (c) map distribution of oxygen.

color of the solution changed from black to yellow. The solids obtained were washed and centrifuged at 10,000 rpm with distilled water. Finally, the products were subjected to a drying process in an oven at 60 °C for 24 h. Another variable analyzed was the amount of extract that varies in, (0.0037 g/ml, 0.0024 g/ml, and 0.0004 g/ml). The formation of Cu_2O was confirmed by observing the color change and evaluating by UV–vis in the range of 400 to 700 nm. Before the reaction, the $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ solution was light blue, the NaBH_4 solution was transparent, and the plant extract had a dark yellow color. The mix solution was initially a black color that, turning over time, changed to yellow.

2.4. Catalytic activity of the Cu_2ONPs

The catalytic activity of the Cu_2ONPs in the methylene blue degradation was evaluated. The analysis was carried out in 3.5 ml quartz cuvettes. 1.5 ml of 5 mg / L methylene blue solution and 2 ml of the solution containing Cu_2ONPs (3.15 mg / ml) were mixed in the cuvette. The catalytic activity of the nanoparticles was analyzed by UV–vis, monitoring the changes in the absorbance band of methylene blue (665 nm).

2.5. Structural characterization of particles Cu_2O

The morphology and chemical composition of the Cu_2ONPs were determined using transmission electron microscopy (TEM) in a Phillips Tecnai F-20 microscope operated at 200 KeV, and scanning electron microscopy (SEM) using a JEOL JSM-7600 F FEG-SEM microscope. For the structural characterization, X-ray diffraction (XRD) technique was performed on a Bruker D8 ADVANCE DAVINCI. The UV–vis method was employed to identify the presence of particles from their characteristic absorption bands using a UV–vis spectrophotometer Lambda

25 Perkin-Elmer.

3. Results and discussion

Fig. 1a displays the UV–vis spectra corresponding to reducing agent to precursor salt molar ratio of 3 keeping constant the plant extract in 0.02 g/ml for 1 h, 2 h, and 3 h of the reaction time. The color of the solution gradually changed during the reaction. For the first hour, the solution showed a black color and two broad absorption bands with low intensity situated at 496 nm and 584 nm. After 2 h, the reaction solution changed to a light brown color with more intense bands. Finally, after 3 h, the SPR bands became narrower, and their intensity increased while the solution presented a uniform dark yellow color. These color variations from black to yellow are due to the increase in the formation of Cu_2ONPs with time, which was corroborated by the presence of a surface plasmon resonance (SPR) band located at 496 nm. Other authors report peaks of SPR at 487 nm and 462 nm, when Cu_2O nanospheres are obtained (Yang et al., 2009). Also, the SPR absorption bands situated at 507 nm, 522 nm, and 563 nm were reported for Cu_2O hollow nanospheres (Sui et al., 2009).

Based on this, by using the UV–vis technique, it is possible to identify the presence of Cu_2O nanoparticles by a typical surface plasmon peak at two different wavelengths, with the position of the SPR obtained at one, and the other wavelength depending on the shape of the particles. In this work, two peaks (SPR) are distinguished; however, as time passes, the peak located at 489 nm and 496 nm increases in intensity, and as a result, nanoparticles of spherical shape are obtained, which is corroborated subsequently through the SEM and TEM techniques.

Fig. 1b shows the UV–vis spectra of the Cu_2ONPs for a molar ratio (reducing agent/precursor salt) equal 2 and 0.02 g/ml of extract. It can be seen that for the increase in the concentration of the precursor salt, a

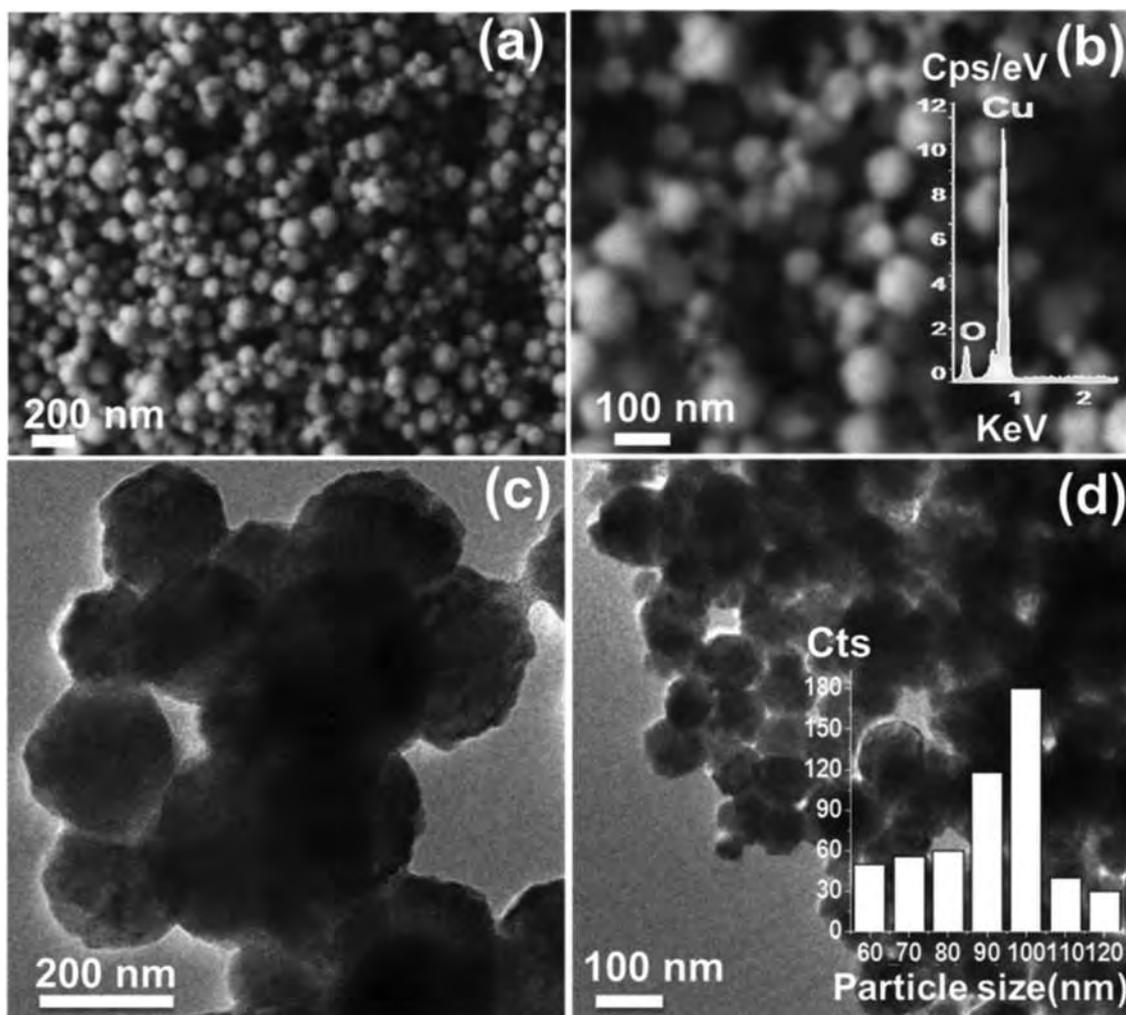


Fig. 5. (a)-(b) SEM images of the Cu_2O nanoparticles synthesized at 2 reducing agent/precursor salt concentration ratio. (c)-(d) TEM images of the nanoparticles and their size distribution (insert).

more intense and narrower SPR peak is observed, indicating a more significant number of nanoparticles formed with a smaller particle size distribution. However, with the increase in the concentration of the precursor salt, two SPR peaks are observed at 489 nm and 589 nm; the first is distinguished with higher intensity and is narrower than the second, which indicates a more significant number of nanoparticles formed with a smaller particle size distribution. It has been reported in UV-vis studies that when the plasmon band of SPR shifts to shorter wavelengths, smaller particle sizes are observed (Yang et al., 2009).

Fig. 2 shows the X-ray diffraction pattern of the samples prepared with different precursor salt concentrations. Both XRD data collected in the angular range of 2θ from 20° to 80° can be well indexed with the crystallographic planes of the Cu_2O cubic structure (PDF No. 01-078-2076), confirming the UV-vis results. Moreover, the peak at 32.63° can be attributed to the extract-derived components.

The characterization of Cu_2O NPs obtained from the synthesis was correlated with the SEM technique, which also helped identify the morphology and composition of the acquired structures. Fig. 3 shows images corresponding to the particles synthesized using a ratio of 3 of reducing agent (NaBH_4) to the precursor salt, and Fig. 3a displays an SEM image showing dispersed semispherical NPs.

The high-angle annular dark-field TEM image (HAADF) shown in Fig. 3b displays brighter contrast in the regions of the semi-spherical nanoparticles embedded in a lower contrast phase corresponding to the organic *Origanum vulgare* residues.

In this technique, the bright contrast indicates particles formed by

atoms with higher atomic numbers (Cu_2O). The particle size distribution (insert) shows particles in the range of 100–250 nm having an average size of 200 nm.

Fig. 3c illustrates a TEM image (HAADF) displaying spherical nanoparticles. The EDS chemical analysis (insert) detects the presence of Cu and O in the powders. The Cu element comes from the reduction process, whereas the O comes from the environmental conditions of the bioreduction process, suggesting the presence of Cu_2O NPs according to the previous characterization techniques. Furthermore, the different phenolic compounds (OH radicals) present in the plant extract promote the rapid oxidation of Cu in the formation of Cu_2O .

In general, in this investigation, two distributions of particle size were obtained: one is in the range of 100 nm to 250 nm (Fig. 3b) and the other varying from 60 nm to 120 nm (Fig. 5d). This behavior in the size of nanoparticles can be attributed to the increase in the molar concentration of the precursor salt from 4.08 mM to 6.66 mM. Also, the increase in the molar concentration decreases the particle size and the grown rate.

Fig. 4a–c illustrates the chemical mapping performed in the resulting particles; the first image is the gray image, whereas the second and third images correspond to the distribution of copper X-rays and of oxygen, respectively. As can be seen, copper and oxygen are homogeneously distributed in the particle, confirming the above characterization results of the obtained Cu_2O semi-spheres.

In Fig. 4c, the upper left particle does not have a uniform distribution of oxygen that suggests copper particles not yet oxidized.

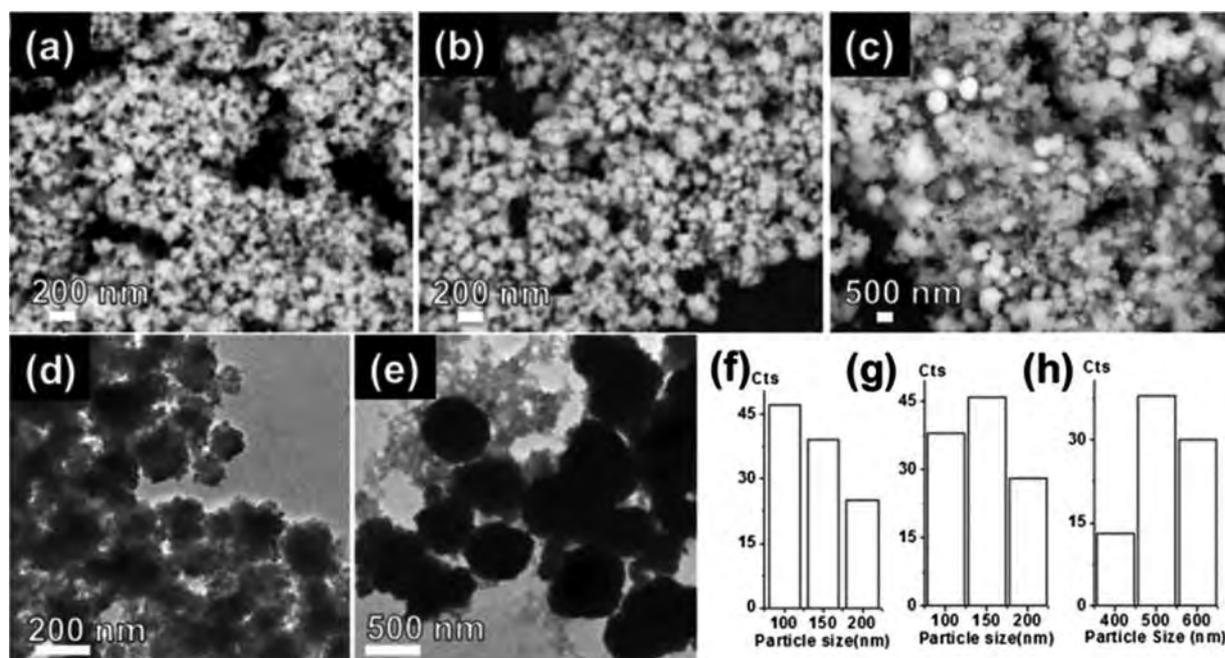


Fig. 6. SEM micrographs of the Cu_2O particles synthesized to different extract concentrations: (a) 0.0037 g/ml, (b) 0.0024 g/ml, and (c) 0.0004 g/ml. Subsections (d) and (e) illustrate bright-field TEM images that corresponds to the 0.0024 g/ml, and 0.0004 g/ml extract concentrations, respectively. Subsections (f)–(h) show the corresponding histograms to the SEM images.

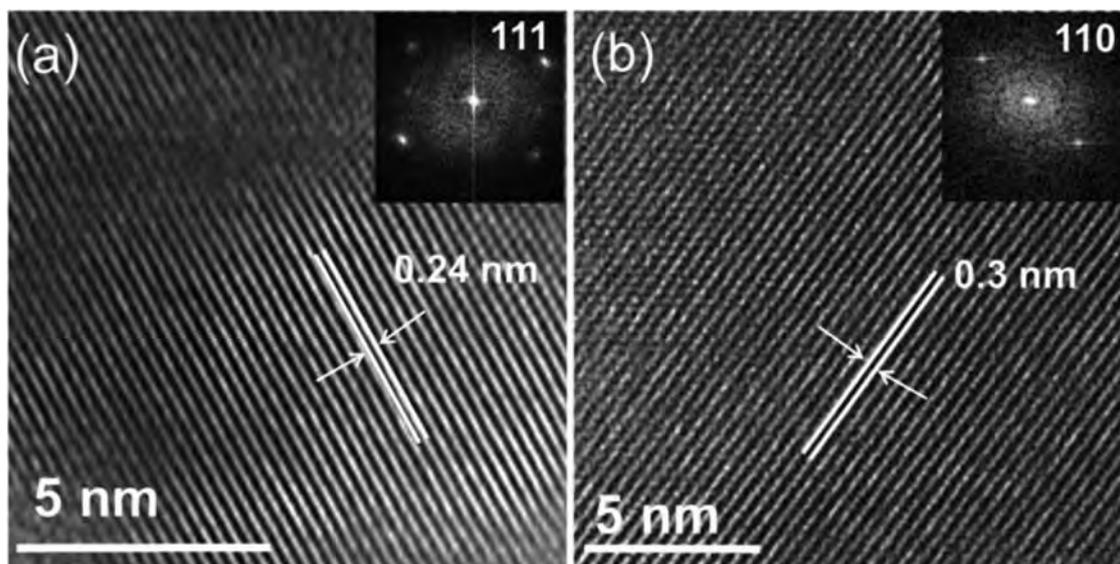


Fig. 7. (a)–(b) HRTEM images show inter-spacing distances that correspond to the Cu_2O cubic structure.

Unfortunately, these small amounts of copper were not recorded by the XRD technique, indicating small regions where an oxidation reaction does not occur attributed to the *Origanum* biomolecules. At the same time, the *Origanum* extract acts as a stabilizer due to steric hindrance, which leads to a delay in the oxidation reaction driven by the extract. The presence of stabilizers in extracts of plants is ubiquitous and has mainly been reported for the reduction of silver nanoparticles.

Fig. 5a and b show low- and high-magnification SEM-images that illustrate the particle morphology. These pictures show well-dispersed semispherical particles with homogeneous contrast after the reduction of copper ions in the presence of *Origanum vulgare*. Also, the EDS chemical composition (insert) confirms that Cu and O elements are present in the products. The TEM observations shown in Fig. 5c and d determine the morphology of the particles in more detail. The histogram obtained (insert) exhibits a broad size distribution of 60–120 nm with

an average particle size of around 90 nm.

These results indicate that as the precursor salt increases, the size of Cu_2O particles decreases. The role of the *Origanum vulgare* is in the oxidation after the rapid chemical reduction of the Cu ions.

This argument is based on the fact that Cu nanoparticles or a mixture of Cu and Cu_2O nanoparticles were obtained using different reduction and stabilization agents in a two-step chemical reduction (Qing-ming et al., 2012). Also, the plant extract contains available organic substances (phenolic groups) that impose a mechanism accelerating the Cu particle oxidation.

Fig. 6a–c exhibit SEM micrographs of the Cu_2O nanoparticles synthesized at a ratio 2 reducing agent/precursor salt and different concentration of extract (0.0037 g/ml, 0.0024 g/ml, and 0.0004 g/ml). The synthesized Cu_2O particles have a semispherical morphology. As seen in the SEM image sequence, the number of the particles formed increased

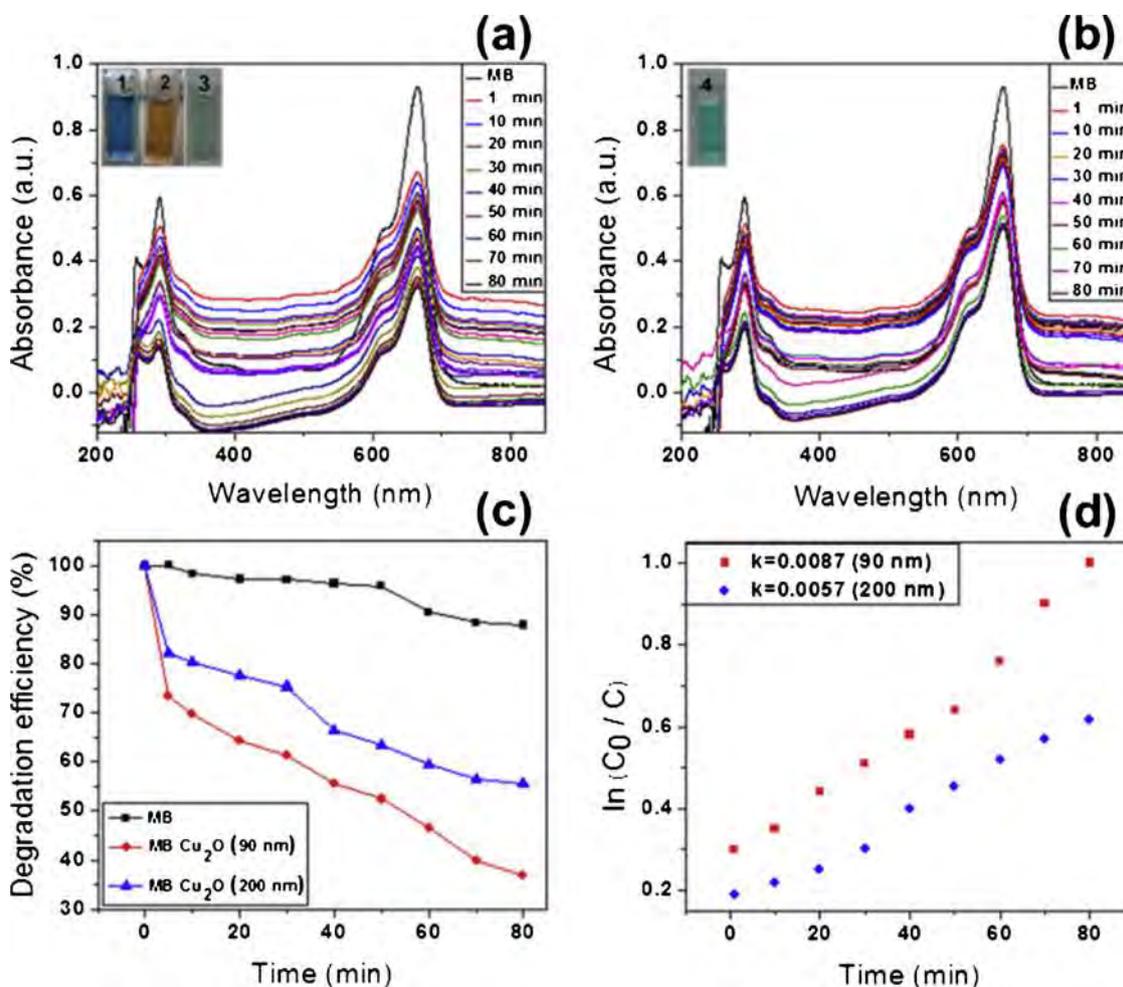


Fig. 8. (a)-(b) UV-vis spectra of the MB dye degradation corresponding to the average particle size of 90 nm and 200 nm, respectively. (c) A time-dependent plot of degradation efficiency, with and without the presence of Cu₂O nanoparticles. (d) Reaction kinetic versus time.

with the precursor salt concentration. Micrographs 6d-e illustrates bright-field TEM images corresponding to the solids of subsections 6b-c, corroborating the formation of semispherical particles. Fig. 6f-h shows the corresponding particle size histograms of the previous samples. The first and the second correspond to the extract concentration of 0.0037 g/ml and 0.0024 g/ml respectively with a size distribution in the range of 100–200 nm, while the third corresponds to a concentration of extract 0.0004 g/ml in the range of 400–600 nm.

Fig. 7 shows high-resolution images obtained by the TEM technique corresponding to the particles synthesized using a ratio of 2 of reducing agent (NaBH₄) to the precursor salt and 0.02 g/ml of extract.

Based on Fig. 7, from the HRTEM micrographs, we can appreciate the polycrystalline nature of the Cu₂O nanostructures shown in Fig. 7a-b. Analyzing the lattice spacing of the various zones reveals ones that can be approximately 0.24 nm and 0.3 nm that correspond to the interplanar spacing of the 111 and 110 planes of the Cu₂O cubic structure. Based on the above study and the different techniques applied here, the formation of cuprous oxide nanoparticles was confirmed.

The quartz cuvette (insert #1) in Fig. 8a shows the color corresponding to methylene blue dye (MB) at a concentration of 5 mg/L. The light brown color typical of the Cu₂O particles is observed in insert #2. Also, one can see in insert #3 and #4 the change of color to faint green-blue after the Cu₂O particles' addition to the MB having an average size of 90 nm and 200 nm respectively. The last color change is related to the decomposition of the organic dye.

UV-vis technique observations were performed to confirm the MB dye degradation. Fig. 8a-b show the UV-vis time-dependent absorption

spectra of MB in the presence of Cu₂O particles with the particle mentioned above size respectively and at room temperature. MB has two absorption bands: one centered at 613 nm and another at 665. These findings have widely been reported in the past (Shen et al., 2008; Zhang et al., 2001). As can be seen from the UV-vis spectra the maximum intensity peak of the MB originally situated at 0.93 a.u. decreases significantly to 0.32 a.u. and 0.50 a.u. respectively, after 80 min. These results suggest MB degradation in the presence of Cu₂O particles with time; where it is observed that the process was more useful for the Cu₂O particles with a small average particle size (90 nm).

It has been reported in the past that increasing the surface area of Cu₂ONPs leads to higher catalytic activity (Wang et al., 2014). However, comparisons between this work and those are difficult since they use an additional catalyst to help the process like H₂O₂ and NaBH₄.

Fig. 8c shows a graph of the degradation efficiency against time illustrating the trend of MB without and with the presence of Cu₂O nanoparticles of average size equal to 90 nm and 200 nm, respectively. Fig. 8d displays the plot of the reaction kinetics versus time. As can be seen for Cu₂O nanoparticles with an average size of 90 nm, 63% of the degradation was recorded at 80 min. Similarly, for Cu₂O nanoparticles with an average size of 200 nm, 44% of the degradation was obtained after 80 min.

The degradation rates of methylene blue in the presence of particles big and small were $k = 0.0087 \text{ min}^{-1}$ and $k = 0.0057 \text{ min}^{-1}$. Other authors like Manoranjan et al. report an efficiency of 90% in 120 min using Cu₂O nanoparticles. The difference in degradation efficiency between the present work and that of Manoranjan is attributed to the

shape and size of the particles used.

4. Conclusions

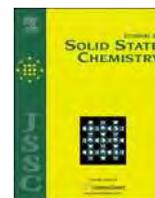
In summary, we synthesized semispherical nanoparticles of Cu₂O with an average particle size of 90 nm by using copper chloride as precursor salt, sodium borohydride as the reducing agent, and *Origanum vulgare* extract as an oxidizing agent. UV-vis, EDS, and XRD studies support the formation of Cu₂O particles. Also, the SEM and TEM techniques confirmed the structure and morphology of the formed nanoparticles. UV-vis spectra show the degradation of methylene blue dye as a function of time in the presence of semispherical Cu₂O particles without any catalyst. These results indicate that the Cu₂O spheres can be used in the methylene blue degradation from wastewater.

Acknowledgement

M. S. Aguilar would like to thank the National Council of Science and Technology (Conacyt) of Mexico for their financial support.

References

- Li, B., Cao, H., Yin, G., Lu, Y., Yin, J., 2011. Cu₂O@reduced graphene oxide composite for removal of contaminants from water and supercapacitors. *J. Mater. Chem.* 21, 10645–10648.
- Hsu, Y., Yu, Ch., Chen, Y., Lin, Y., 2012. Hierarchical Cu₂O photocathodes with nano/microspheres for solar hydrogen generation. *RSC Adv.* 2, 12455–12459.
- Lee, W., Lim, Y., Kim, S., Jung, J., Han, Y., Yoon, S., Piao, L., Kim, S., 2011. Crystal-to-crystal conversion of Cu₂O nanoparticles to Cu crystals and applications in printed electronics. *J. Mater. Chem.* 21, 6928–6933.
- Shin, J.H., Park, S.H., Hyun, S.M., Kim, J.W., Park, H.M., Song, J.Y., 2014. Electrochemical flow-based solution-solid growth of the Cu₂O nanorod array: potential application to lithium ion batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 18226–18232.
- Zhang, J., Liu, J., Peng, Q., Wang, X., Li, Y., 2006. Nearly monodisperse Cu₂O and CuO nanospheres: preparation and applications for sensitive gas sensors. *Chem. Mater.* 18, 867–871.
- Ren, G., Hu, D., Cheng, E.W.C., Vargas-Reus, M.A., Reip, P., Allaker, R.P., 2009. Characterization of copper oxide nanoparticles for antimicrobial applications. *Int. J. Antimicrob. Agents* 33, 587–590.
- Bhosale, M.A., Bhanage, B.M., 2014. A facile one-step approach for the synthesis of uniform spherical Cu/Cu₂O nano- and microparticles with high catalytic activity in the Buchwald–Hartwig amination reaction. *RSC Adv.* 4, 15122–15130.
- Wang, Y., Huang, D., Zhu, X., Ma, Y., Geng, H., Wang, Y., Yin, G., He, D., Yang, Z., Hu, N., 2014. Surfactant-free synthesis of Cu₂O hollow spheres and their wavelength-dependent visible photocatalytic activities using LED lamps as cold light sources. *Nanoscale Res. Lett.* 9, 624–631.
- Li, Y., Zhao, M., Zhang, N., Li, R., Chen, J., 2015. Synthesis and photocatalytic activity of carbon spheres loaded Cu₂O/Cu Composites. *J. Alloys. Compd.* 643, 106–110.
- Zhang, X., Song, J., Jiao, J., Mei, X., 2010. Preparation and photocatalytic activity of cuprous oxides. *Solid. State Sci.* 12, 1215–1219.
- Sinha, A.K., Pradhan, M., Sarkar, S., Pal, A., Mondal, Ch., Pal, Tarasankar, 2012. Methylene blue–Cu₂O reaction made easy in acidic medium Mrinmoyee basu. *J. Phys. Chem. C* 116, 25741–25747.
- Xu, H., Wang, W., Zhu, W., 2006. Shape evolution and size-controllable synthesis of Cu₂O octahedra and their morphology-dependent photocatalytic properties. *J. Phys. Chem. B* 110, 13829–13834.
- Sharma, P., Sharma, S.K., 2012. Photocatalytic degradation of cuprous oxide nanostructures under UV/Visible irradiation. *Water Resour. Manag.* 26, 525–538.
- Chatterjee, S., Saha, S.K., Pal, A.J., 2016. Formation of all oxide solar cells in atmospheric condition based on Cu₂O thin-films grown through SILAR technique. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 147, 17–26.
- Li, J., Li, L., Yu, Y., Tang, Y., Li, H., Du, F., 2004. Preparation of highly photocatalytic active nano-size TiO₂–Cu₂O particle composites with a novel electrochemical method. *Electrochem. Commun.* 6, 940–943.
- Saha, J., Begum, A., Mukherjee, A., Kumar, S., 2017. A novel green synthesis of silver nanoparticles and their catalytic action in reduction of Methylene Blue dye. *Sustain. Environ. Res.* 27, 245–250.
- Christopher, P., Xin, H., Linic, S., 2011. Visible-light-enhanced catalytic oxidation reactions on plasmonic silver nanostructures. *Nat. Chem.* 3, 467–472.
- Yang, Z., Zhang, D., Zhang, W., Chen, M., 2009. Controlled synthesis of cuprous oxide nanospheres and copper sulfide hollow nanospheres. *J. Phys. Chem. Solids* 70, 840–846.
- Bhosale, Manohar A., Bhanage, Bhalchandra M., 2016. A simple approach for sonochemical synthesis of Cu₂O nanoparticles with high catalytic properties. *Adv. Powder Technol.* 27, 238–244.
- AiLing, Y., YuJin, W., ShunPin, L., XiChang, B., Qiang, Y.R., 2014. Stepwise synthesis of cuprous oxide nanoparticles with adjustable structures and growth model. *Sci. China Ser. A-mathematics Phys. Astron. Technol. Sci.* 57, 2287–2294.
- Bai, Y., Yang, T., Gu, Q., Cheng, G., Zheng, R., 2012. Shape control mechanism of cuprous oxide nanoparticles in aqueous colloidal solutions. *Powder Technol.* 227, 35–42.
- Sui, Y., Zhang, Y., Fu, W., Yang, H., Zhao, Q., Sun, P., Ma, D., Yuan, M., Li, Y., Zou, G., 2009. Low-temperature template-free synthesis of Cu₂O hollow spheres. *J. Cryst. Growth* 311, 2285–2290.
- Shui, A., Zhu, W., Xu, L., Qin, D., Wang, Y., 2013. Green sonochemical synthesis of cupric and cuprous oxides nanoparticles and their optical properties. *Ceram. Int.* 39, 8715–8722.
- Guo, D., Wang, L., Du, Y., Ma, Z., Shen, L., 2015. Preparation of octahedral Cu₂O nanoparticles by a green route. *Mater. Lett.* 160, 541–543.
- Wu, S., Liu, T., Zeng, W., Cao, S., Pan, K., Li, S., Yan, Y., He, J., Miao, B., Peng, X., 2014. Octahedral cuprous oxide synthesized by hydrothermal method in ethanolamine/distilled water mixed solution. *J. Mater. Sci. Mater. El.* 25, 974–980.
- Janene, F., Dhaouadi, H., Etteyeb, N., Touati, F., 2015. Flower-like cuprous oxide: hydrothermal synthesis, optical, and electrochemical properties. *Ionics* 21, 477–485.
- Hong, T., Tao, F., Lin, J., Ding, W., Lan, M., 2015. One-pot synthesis of hierarchical Cu₂O/Cu hollow microspheres with enhanced visible-light photocatalytic activity. *J. Solid State Chem.* 228, 174–182.
- Bhosale, M., Bhatte, K., Bhanage, B., 2013. A rapid, one pot microwave assisted synthesis of nanosize cuprous oxide. *Powder Technol.* 235, 516–519.
- Nasrollahzadeh, Mahmood, Mohammad Sajadi, S., 2015. Green synthesis of copper nanoparticles using Ginkgo biloba L. Leaf extract and their catalytic activity for the Huisgen [3 + 2] cycloaddition of azides and alkynes at room temperature. *J. Colloid Interface Sci.* 457, 141–147.
- Gopinath, K., Gowri, S., Karthika, V., Arumugam, A., 2014. Green synthesis of gold nanoparticles from fruit extract of Terminalia arjuna, for the enhanced seed germination activity of *Gloriosa superba*. *J. Nanostruct. Chem.* 4, 115.
- Devarajad, M., Saravanan, R., Deivasigamani, R.K., Guptace, V.K., Gracia, F., Jayadevana, Sk., 2016. Fabrication of novel shape Cu and Cu/Cu₂O nanoparticles modified electrode for the determination of dopamine and paracetamol. *J. Mol. Liq.* 221, 930–941.
- Koldas, S., Demirtas, I., Ozen, T., Demirci, M.A., Behcetc, L., 2015. Phytochemical screening, anticancer and antioxidant activities of *Origanum vulgare* L. Ssp. Viride (Boiss.) Hayek, a plant of traditional usage. *J. Sci. Food Agric.* 95, 786–798.
- Hernández-Hernández, E., Ponce-Alquicira, E., Jaramillo-Flores, M.E., Guerrero Legarreta, I., 2009. Antioxidant effect rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) and orégano (*Origanum vulgare* L.) extracts on TBARS and colour of model raw pork batters. *Meat Sci.* 81, 410–417.
- Sarikurku, Cengiz, Zengin, Gokhan, Oskay, Mustafa, Uysal, Sengul, Ceylan, Ramazan, Aktumsek, Abdurrahman, 2015. Composition, antioxidant, antimicrobial and enzyme inhibition activities of two *Origanum vulgare* subspecies (subsp. *Vulgare* and subsp. *hirtum*) essential oils. *Ind. Crops Prod.* 70, 178–184.
- Qing-ming, L., De-bi, Z., Yamamoto, Y., Ichino, R., Okido, M., 2012. Preparation of Cu nanoparticles with NaBH₄ by aqueous reduction method. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 22, 117–123.
- Shen, W., Li, Z., Wang, H., Liu, Y., Guo, Q., Zhang, Y., 2008. Photocatalytic degradation for methylene blue using zinc oxide prepared by codeposition and sol-gel methods. *J. Hazard. Mater.* 152, 172–175.
- Zhang, T., Oyama, T., Aoshima, A., Hidaka, H., Zhao, J., Serrone, N., 2001. Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO₂ dispersions under UV irradiation. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 140, 163–172.



Facile synthesis of Cu₂O particles with different morphologies

M.S. Aguilar, G. Rosas*

Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, UMSNH, Morelia, Michoacán 58000, Mexico



ARTICLE INFO

Keywords:

Chemical-reduction synthesis
Copper oxide
Sodium borohydride
Different-shape morphologies
Electron microscopy

ABSTRACT

Cu₂O particles with cubic, octahedral, truncated octahedral and cubic truncated morphologies were synthesized using a simple chemical reduction method at room temperature. The nanocrystals were synthesized directly in aqueous solution by varying the molar concentration of CuCl₂ precursor salt added to the sodium borohydride NaBH₄ as a reducing agent. The solids obtained were characterized by ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM). UV-vis absorption spectra exhibit peaks with characteristic wavelengths of Cu₂O. SEM and TEM reveal particles with a cubic morphology at 15 mM CuCl₂, with an average particle size of 100 nm. Cu₂O particles are also grown in an octahedral shape at 16 mM of CuCl₂, having an average particle size of 150 nm. Finally, truncated octahedral and truncated cubic forms were produced for concentrations in the range of 17–20 mM with 100 nm of average size.

1. Introduction

Cuprous oxide (Cu₂O) is a p-type semiconductor with low cost and low toxicity, with a wide range of possible applications [1]. It has a direct band gap that covers the region between 1.7 and 2.2 eV [2] at room temperature. This is suitable as a promising material for applications in fields such as catalysis [3,4], photocatalysis [5,6], solar energy [7], biosensors [8], medicine [9], water splitting [10,11], and environmental pollutants [12].

In recent years, the interest in Cu₂O nanostructures synthesized with various forms, such as octahedral, cubic, and truncated, has increased. The shape of the Cu₂O crystals determines the number of atoms located at the edges or corners [13], which is directly related to the chemical reactivity, surface energy, surface adsorption, and electronic structure of the material.

Several synthesis methods have been used to synthesize Cu₂O particles with different shapes, such as sonochemical [14], hydrothermal [15,16], solvothermal [17], microwaves [18,19], polyol process [20–22], and colloidal chemistry [23]. In all these methods, there is a particular interest in the optimal route to control the specific growth of Cu₂O in different shapes due to its dependence on physicochemical properties. In spite of the fact that several successful synthetic methods have been used to obtain different Cu₂O morphologies, most of them are developed in the presence of various surfactants. For example, Zhang et al. synthesized a variety of Cu₂O architectures (cubes, truncated cubes, cuboctahedra, truncated octahedra) adjusting the addition of PVP [24]. Wan-Chen Huang reported the synthesis of Cu₂O nanocrystals (dodecahedral, cubic and rhombic)

and also been studied the change of morphology (cubes, flower, and microspheres) using different copper salts and PVP [6]. Kuo et al. synthesized monodisperse truncated cubic, cuboctahedral, truncated octahedral, and octahedral nanocrystals in an aqueous solution in the presence of sodium dodecyl sulfate (SDS) as a surfactant by varying the volume of hydroxylamine added to the reaction mixture [25]. Wang et al. synthesized Cu₂O crystals by reducing the copper-citrate complex solution with glucose, thus obtaining different shapes from cubes, truncated octahedral, and finally to octahedral by adjusting Polyvinyl Pyrrolidone (PVP) concentration [26].

In addition to these synthetic procedures, few reports indicate the template-free synthesis of Cu₂O nanocrystals with various forms. For example, Han et al. report a facile synthetic route free of templates at low temperature for the preparation of truncated octahedrons of Cu₂O using glucose as a reducing agent [27]. Yan et al. prepared Cu₂O particles through the reduction of CuSO₄ by glucose under alkaline condition, changing the reaction conditions without any template or surfactant [28]. However, there are few investigations that involve only the use of reducing agents to obtain Cu₂O micro or nanocrystals. New simple synthesis routes that control the size and shape of the crystals are welcome for the investigation of their properties that depend on the density of electronic states on the faces of the crystal. In the present work, we present the synthesis of Cu₂O with different morphologies such as cubic, octahedral, truncated octahedral, and truncated cubic. Using a colloidal method of chemical reduction with NaBH₄ at room temperature, the change of morphology was explored by varying the concentration of copper chloride dihydrate.

* Correspondence to: Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales Edificio U, Ciudad Universitaria, Morelia, Michoacán 58030 México
E-mail addresses: a1038476k@correo.fie.umich.mx (M.S. Aguilar), grtrejo@umich.mx, grtrejo07@yahoo.com.mx (G. Rosas).

2. Materials and methods

2.1. Materials

The chemical reagents, used in all experiments, were copper chloride dihydrate ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (with 99.4% purity, from J.T.Baker) and sodium borohydride (NaBH_4) (with 99.99% purity from Sigma-Aldrich).

2.2. Synthesis of Cu_2O structures

In this paper, the synthesis of Cu_2O nanoparticles was evaluated by varying the concentration of precursor salt while the reducing agent was maintained at constant molarity. The reaction was carried out by mixing 10 ml of precursor salt and 12 ml of reducing agent at a speed of 0.348 cm/s under magnetic stirring and room temperature. After three hours of carrying out the reaction, the solids were recovered by centrifugation at 10,000 revs/min; the products were washed in triplicate with distilled water to remove the byproducts of the salt and the reducing agent. Finally, they were subjected to a drying process at 60 °C for 24 h.

2.3. Structural characterization

The morphology and chemical composition of the Cu_2ONPs were determined using transmission electron microscopy (TEM) in a Phillips Tecnai F-20 microscope operated at 200 KeV and scanning electron microscopy (SEM) using a JEOL JSM-7600F FEG-SEM microscope. For the structural characterization, X-ray diffraction (XRD) technique was performed on a Bruker D8 ADVANCE DAVINCI. The UV–vis method was employed to identify the presence of particles from their characteristic absorption bands using a UV–vis spectrophotometer Lambda 25 Perkin-Elmer.

3. Results and discussion

The color of the reaction mixtures changed with the concentration of Cu ions, showing the formation of the Cu_2ONPs (Fig. 1). The initial light blue color of CuCl_2 precursor salt turned to a green olive (15 mM), medium green olive (16 mM), a golden brown rod (18–20 mM), and finally, orange (20 mM) with an increase in the precursor salt that indicates the different characteristics of the NPs obtained.

The UV–vis technique monitored the formation of Cu_2O colloids. Fig. 2 shows the UV–vis spectra of the NPs synthesized after 15 min of reduction time. As can be seen, the different trends in the UV–vis spectra indicate the influence of the precursor salt in the formation of Cu_2ONPs . For example, at each of the 15 and 16 mM concentrations, the spectra show only one SPR band located at 487 nm and 498 nm, respectively.

However, samples with higher levels of CuCl_2 have two absorption bands of SPR. For example, in the concentration range of 17–19 mM, both SPR bands are located at 508 nm and 580 nm, while for the 20 mM salt concentration the bands appear at 497 nm and 580 nm. In general, the positions of all the bands of SPR coincide with those previously reported for the Cu_2ONPs [29]. Nevertheless, the existence of two SPR bands could be related to the presence of two types of morphologies.

To know the morphology of the obtained Cu_2O solids the samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM). Fig. 3a–b show representative SEM micrographs of the particles synthesized with the concentration of 15 mM CuCl_2 that reveal a significant amount of Cu_2O nanocubes exposing their six {100} facets. Fig. 3c shows a low-magnification SEM image of Cu_2O cubic crystals, suggesting a product with a uniform shape and an average diameter of around 100 nm.

However, the samples don't show proper dispersivity due to the absence of a surfactant agent as previously reported in some works [30].

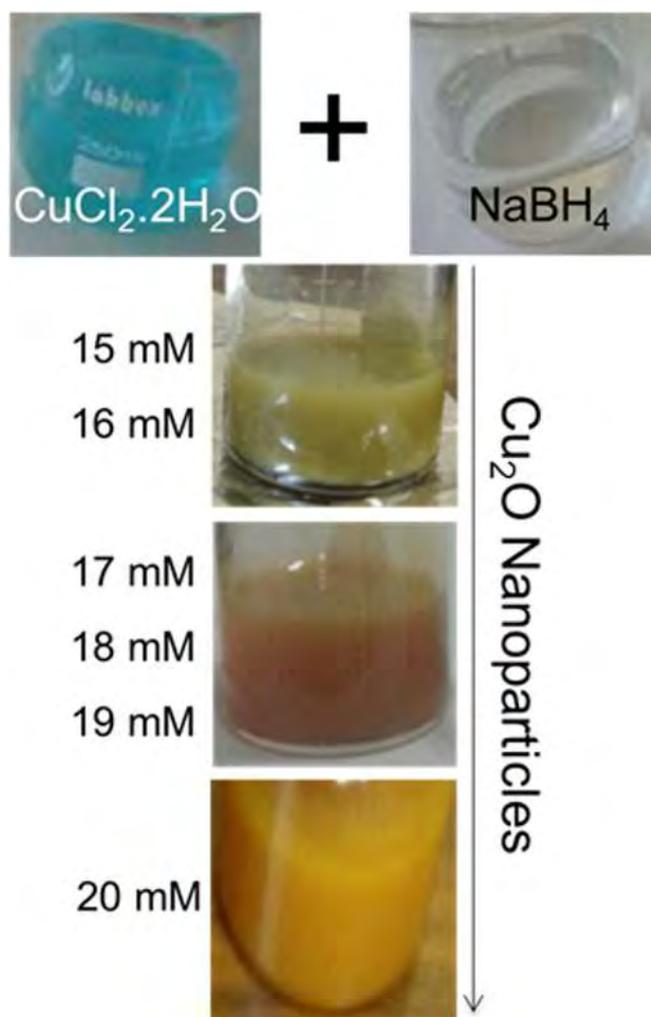


Fig. 1. shows the initial color of the precursor salt (blue), the reducing agent (transparent), and the color changes of the solution, containing the synthesized Cu_2O nanoparticles at different molar concentrations of CuCl_2 .

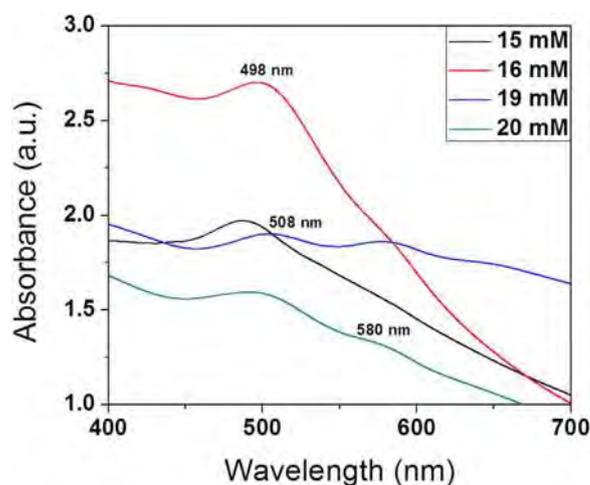


Fig. 2. UV–vis absorption spectra of Cu_2O nanoparticles at a different molar concentration of CuCl_2 .

Fig. 4 shows a chemical mapping of the particles having a cubic morphology. In Fig. 4a, the gray image is displayed. Fig. 4(b) illustrates the image distribution of the X-rays of the copper (Cu) element, and Fig. 4c shows the sample distribution of the X-rays of oxygen (O).

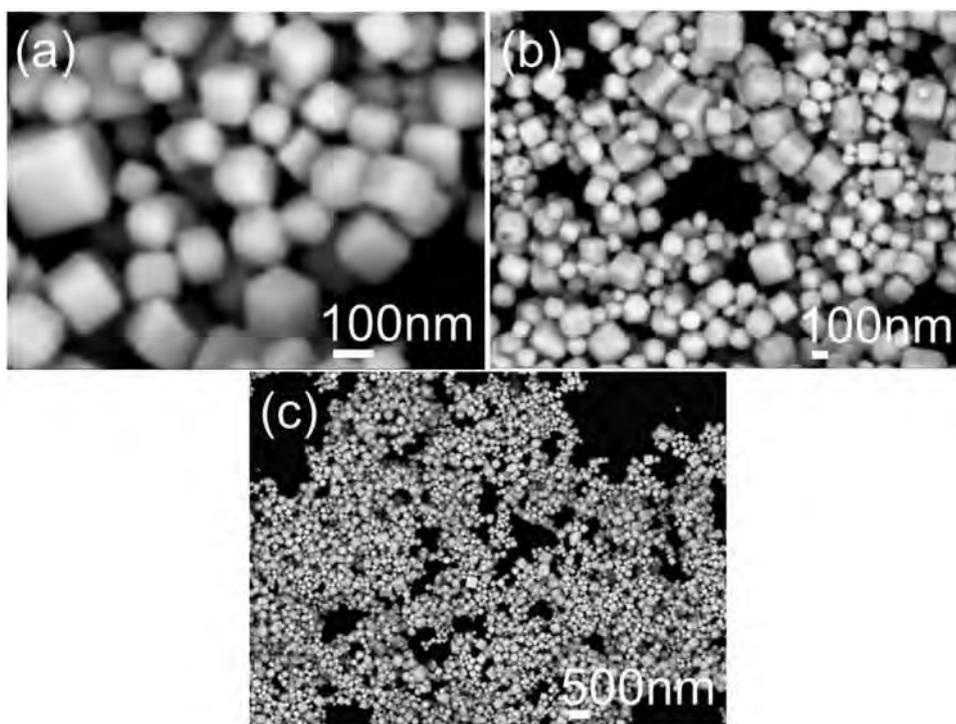


Fig. 3. SEM images of Cu_2O nanocubes synthesized using 15 mM CuCl_2 .

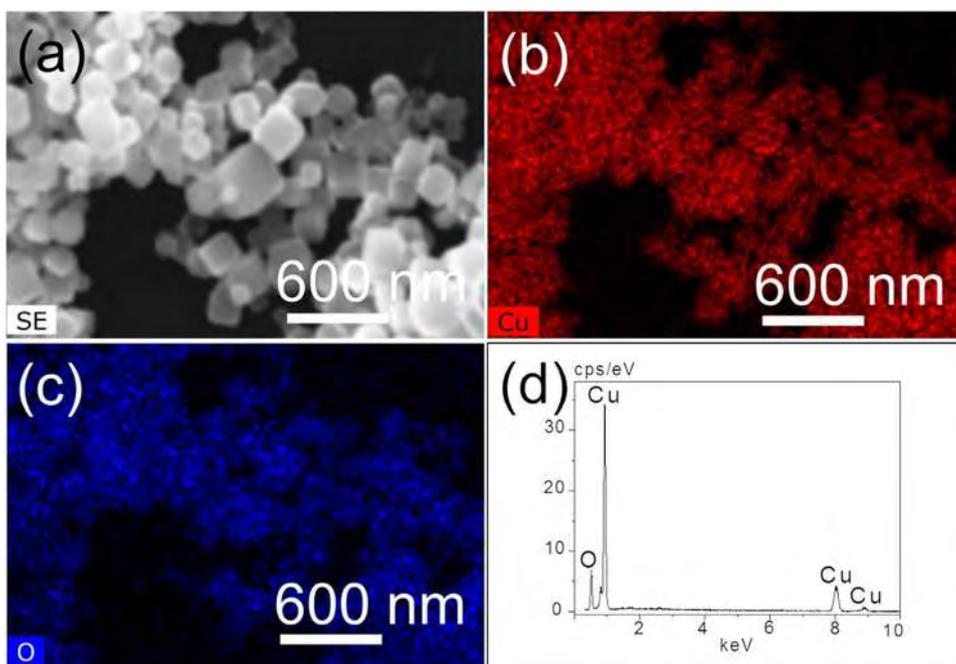


Fig. 4. Chemical mapping performed on the Cu_2O nanocubes: (a) gray image, (b) copper X-rays distribution, (c) oxygen X-rays distribution and, (d) EDS chemical analysis of the nanocubes.

Finally, Fig. 4d displays a precise chemical analysis performed on the solids. One can see from these studies that the Cu element was identified with greater intensity, followed by O. These results corroborate the simple composition of the Cu_2O synthesized particles.

The Cu_2O ONPs are also grown in an octahedral shape, with increments in the precursor salt concentration (16 mM) as shown in Fig. 5. For example, Fig. 5a shows a high-amplification SEM image, where octahedrons exhibit their eight $\{1\ 1\ 1\}$ facets. As can be seen from Fig. 5b, the sample shows a uniform shape and a relatively narrow particle size distribution. The average size of the Cu_2O octahedrons was

about 150 nm. At the same time, Fig. 5b shows a low-amplification SEM image that confirms a large number of obtained octahedral particles. It is evident that Cu_2O particles with their different exposed facets can exhibit distinct physical and chemical properties.

Other nanoparticle shapes were obtained by increasing the CuCl_2 salt concentration from 17 mM to 19 mM, as shown in Fig. 6a-b. All of these specimens displayed the same microstructure formed by truncated octahedral and truncated cubic shapes of Cu_2O particles. The truncated octahedron is mainly formed by eight $\{111\}$ and six $\{100\}$ planes. Furthermore, truncated octahedron and truncated cubic shapes

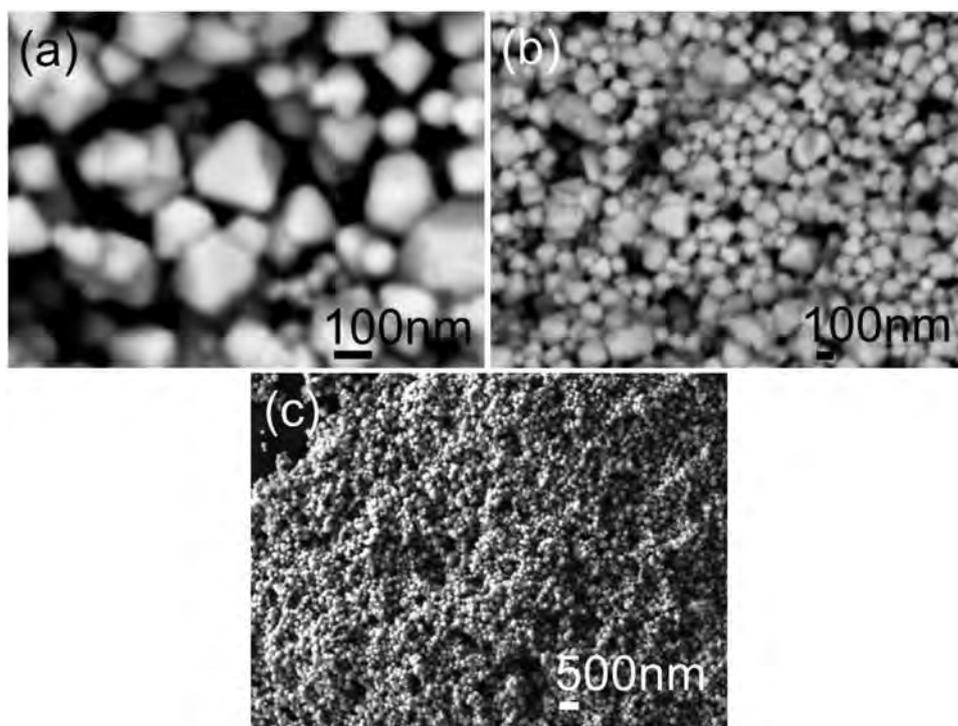


Fig. 5. SEM images of Cu₂O octahedral synthesized using 16 mM CuCl₂.

were obtained after the reaction performed with 20 mM CuCl₂ (Fig. 6c). The Cu₂O nanoparticles with multiple exposed faces show better photocatalytic activities than high-symmetry faces because of their higher specific surface area [13].

As can be remembered from the UV–vis technique, samples at 15 and 16 mM present only one SPR band, whereas specimens at 19 and 20 mM display two SPR absorption bands. From the SEM results

obtained at the same CuCl₂ concentrations, we could determine one shape of Cu₂ONPs for the first set of concentrations and two NP shapes for the two sets of concentration. In this way, both techniques agree well with the morphology types here obtained. Table 1 summarizes the synthesis conditions used to prepare the Cu₂O particles indicating the crystalline form, the molar concentration of the precursor, the average particle size and the particle size distribution.

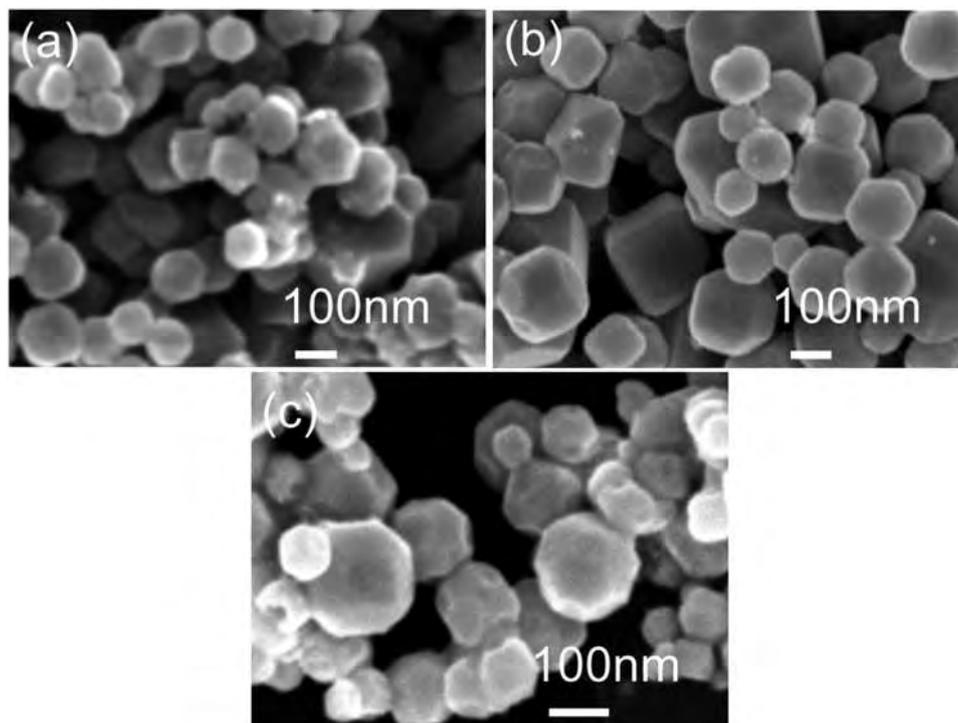
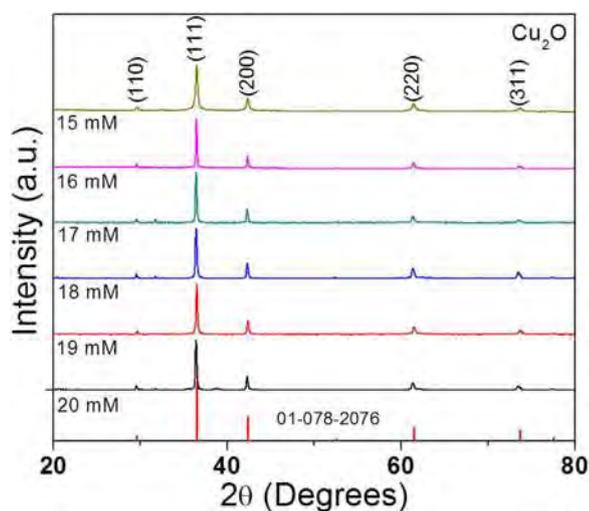


Fig. 6. SEM images (a-b) truncated octahedral of Cu₂O synthesized from 17 to 19 mM CuCl₂ and (c) truncated octahedrons and truncated cubes of Cu₂O using 20 mM CuCl₂.

Table 1

Different types of morphologies obtained as a function of the precursor salt, as well as, the intensities ratio (R) measured from the XRD peaks (100%) for each sample.

Crystals Shape	CuCl ₂ ·2H ₂ O (mM)	Particle size – Distribution (nm)	I{111}/ {200}
Cubic 	15	100 - (80 - 100)	2.930
Octahedron 	16	150 - (100 - 150)	3.525
Truncated Octahedron 	17	100 - (80 - 110)	3.593
	18		3.276
	19		3.721
Truncated Cubic 	20	100 - (70 - 100) 100 - (25 - 100)	3.579

**Fig. 7.** XRD patterns of the synthesized Cu₂O particles varying in the concentration of CuCl₂ precursor salt.

To confirm the crystal structure of the as-prepared Cu₂ONPs, X-ray diffraction (XRD) analyses were performed. The XRD patterns of the particles when varying the precursor salt concentration are shown in Fig. 7, wherein all samples exhibit peaks at 29.60°, 36.45°, 42.34°, 52.53° and 61.40°.

This angular distribution can be indexing to the planes (110), (111), (200), (220), (311) of the cubic structure of Cu₂O, respectively. These results confirm the presence of a pure oxide phase in the solids synthesized, except for the samples at 17 mM and 18 mM wherein two low-intensity peaks, corresponding to sodium chloride, are distinguished. The presence of NaCl is due to the precursor's salts but does not represent a significant problem since it can be eliminated in the washing stage.

XRD patterns for the different concentrations also corroborates that there is a variation in the intensity ratio of the Cu₂O phase between

{111} and {200} planes concerning the theoretical relationship (R = 2.87). The relative intensities of both peaks provide information about the crystal orientation. The R ratios obtained for the different concentrations of the precursor and morphological shapes are presented in Table 1.

It is observed that the R increases when the morphology changes from cubes, octahedrons, and finally, truncated octahedrons due to the decrease of the faces {100}, which is consistent with other investigations [31]. The above suggests that a preferential growth in the different facets of the crystals synthesized justify different morphologies of Cu₂O nanocrystals. Past investigations report that crystal faces, with a slower growth rate, will exhibit more surface area, therefore, showing higher intensity diffraction peaks [32,33]. The experimental results here obtained so far indicate the probability of obtaining Cu₂O nanoparticles with different morphologies. However, the subsequent characterization by electron microscopy corroborates this assertion. This trend has also been published in the morphology change from cubes to octahedra in gold nanocrystals [34].

Fig. 8 shows transmission electron microscopy (TEM) images. Subsection (a) shows a bright-field TEM image in which the structures with octahedral morphology and an average particle size of 150 nm are shown. In subsection (b) the diffraction pattern corresponding to subsection (a) displays rings corresponding to the crystallographic planes (110), (111), and (200) of the Cu₂O cubic structure. Sections c-d show bright-field TEM micrographs that reveal the morphology of the solids.

In the past, several investigations have been conducted on the evolution of the shape of Cu₂O particles using different surfactants [18]. The change in the morphology of Cu₂O is affected by the variation of the surfactants that inhibit or modify the growth rate of the crystallographic faces. For example, changes in the Cu₂O morphology were observed using hydrazine as a reducing agent and oleic acid as a surfactant [35]. Indeed, an increase in the amount of surfactant changed the growth rate of the faces. However, few works have indicated the morphological evolution of Cu₂O particles with the use of only reducing agents [36,37].

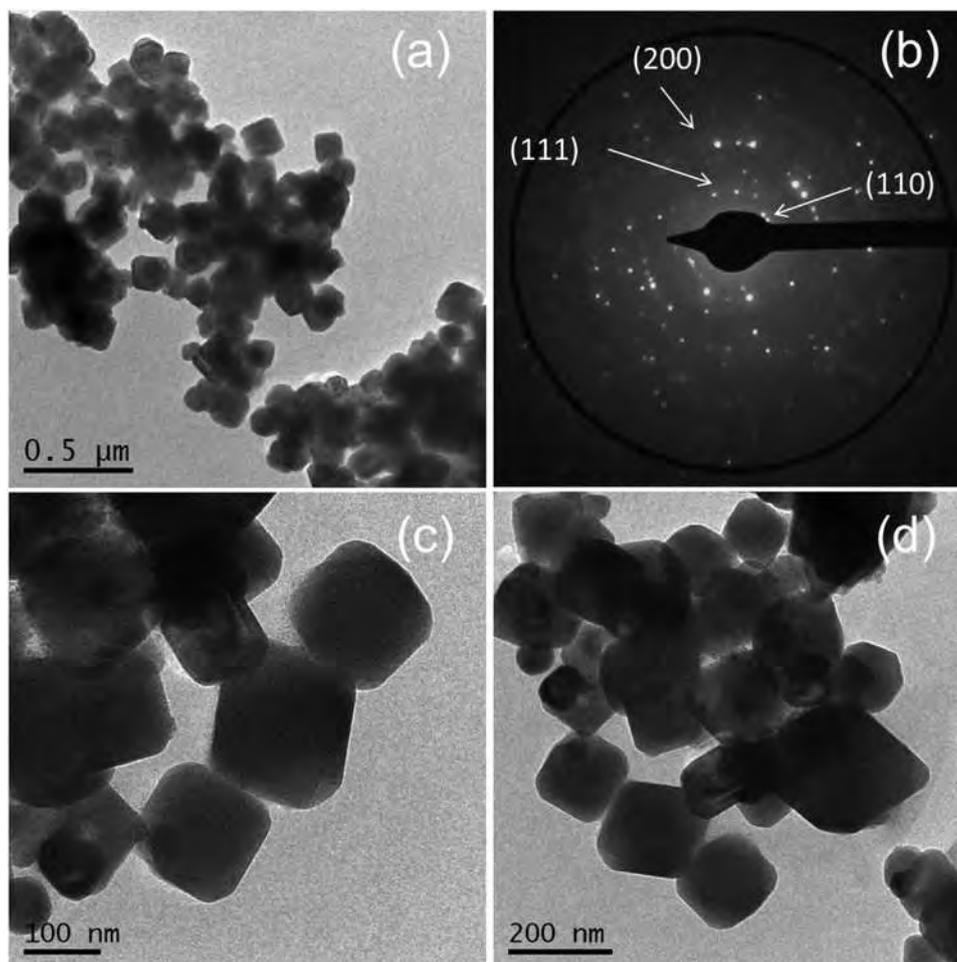


Fig. 8. Bright-field TEM images of the octahedrons synthesized, (a-d) 16 mM CuCl_2 , and (b) electron diffraction pattern of the octahedrons.

According to the control model of crystallization solution processes, the relative growth velocities of the different faces of a crystal determine the crystal habit [38]. In this investigation, increasing the molar concentration of the precursor salt increases the level of Cu^{2+} ions in solution, and consequently, the nucleation rate is favored; however, because no surfactant is used, the growth of nuclei proceeds rapidly to exhaust the reagents present in the solution. Thus, modifying the kinetics of growth process on the different crystallographic planes of Cu_2O by manipulating the reaction conditions can favor the formation of various crystal forms [35,39], leading to a variation of the (R) ratio between growth rates along the crystal direction (100) and (111). Some researchers, unlike this work, synthesize Cu_2O structures with different forms using molecules that act as shape modifiers such as graphene oxide and perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride [40].

The structural stability of the Cu_2O particles without the addition of surfactants was further characterized after one month of their processing. It was found that only the octahedral shape particles remain stable while the other morphologies change over time. For example, Fig. 9a shows the octahedral forms obtained with the salt concentration of 16 mM CuCl_2 , where the same octahedron form is observed in the particles. For the concentrations in the range of 17–19 mM (Fig. 9b), it is surprisingly observed that the truncated octahedral become hollow particles. Finally, at the concentration of 20 mM, the shapes that have a truncated octahedral and truncated cube have evolved into particles whose growth is anisotropic on its surface (Fig. 9c-d). These particles are formed by elements in the

form of whiskers whose dimensions are nanometric, especially at the tip. It is also appreciated from Fig. 9d in detail that these morphologies are related to their growth in the hollow structures where speculating; their growth may come from the corners of that hollow structure.

4. Conclusions

This work has developed a simple and effective method for the synthesis of Cu_2O nanostructures with different shapes such as cubic, octahedral, truncated octahedral, and cubic truncated by the variation of only the concentration of copper chloride precursor salt and keeps constant the quantity of reducing agent (NaBH_4). XRD, SEM, and TEM techniques confirm that for 15 mM of CuCl_2 , the particles synthesized were Cu_2O nanocubes. Cu_2ONPs are also grown in an octahedral shape at 16 mM of CuCl_2 . All of the specimens produced in truncated octahedral and truncated cubic forms were for concentrations in the ranges of 17–20 mM of precursor salt.

The corresponding SPR absorption band for the different Cu_2ONPs shapes was determined by using the UV–vis technique. The SPR absorption of 487 nm corresponds to cubic form, 498 nm for octahedral morphologies, 508 nm and 580 nm for truncated octahedral, and finally, 497 nm and 580 nm for truncated cubic shape. SEM and TEM reveal particles with a cubic morphology at 15 mM CuCl_2 , with an average particle size of 100 nm. Cu_2O particles are also grown in an octahedral shape at 16 mM of CuCl_2 , having an average particle size of

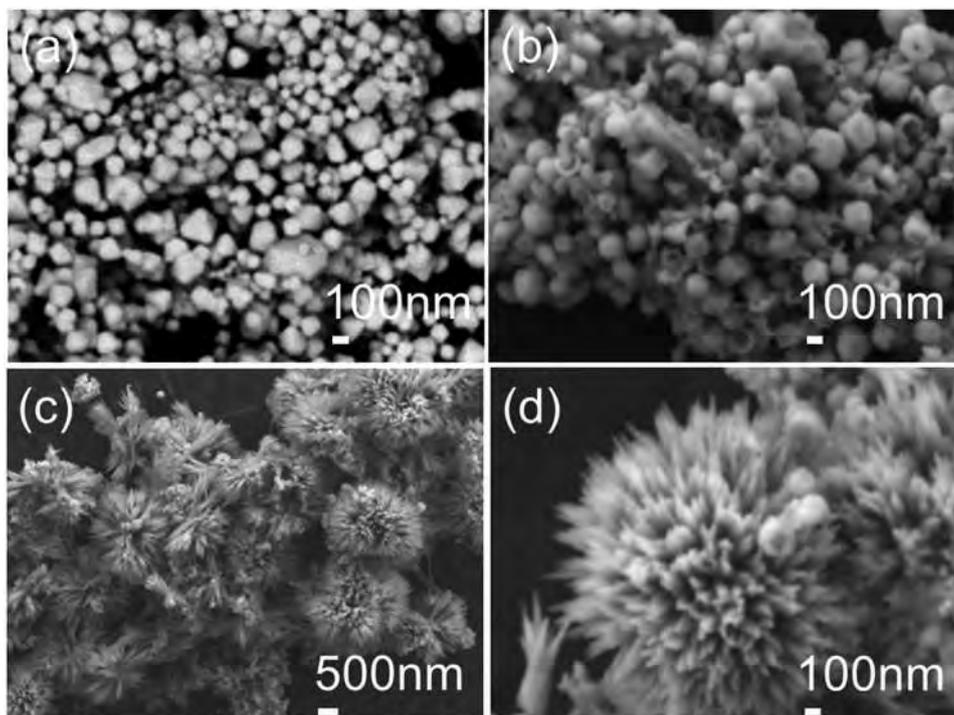


Fig. 9. SEM images of the synthesized Cu₂O particles after one month of their processing (a) octahedrons, (b) truncated octahedrons, and (c-d) truncated octahedrons and truncated cubes.

150 nm. Finally, truncated octahedral and truncated cubic forms were produced for concentrations in the range of 17–20 mM with 100 nm of average size. These results are in accord with the control model of crystallization solution processes, wherein the relative growth velocities of the different faces of a crystal determine the crystal habit.

Acknowledgements

M.S. Aguilar would like to thank the National Council for Science and Technology (Conacyt) of Mexico for their financial support.

References

- [1] L. C Chen, Review of preparation and optoelectronic characteristics of Cu₂O-based solar cells with nanostructure, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16 (2013) 1172–1185.
- [2] Z. Zong-Yan, Y. Juan, Z. Da-Cheng, Electronic structures of halogen-doped Cu₂O based on DFT calculations, *Chin. Phys. B* 23 (2014) 017401.
- [3] Y. Shang, L. Guo, Facet-controlled synthetic strategy of Cu₂O-based crystals for catalysis and sensing, *Adv. Sci.* 2 (2015) 1500140.
- [4] Y. Xu, H. Wang, Y. Yu, L. Tian, W. Zhao, B. Zhang, Cu₂O nanocrystals: surfactant-free room-temperature morphology-modulated synthesis and shape-dependent heterogeneous organic catalytic activities, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 15288–15296.
- [5] M. Zou, H. Liu, L. Feng, T. Thomas, M. Yang, Enhanced visible light photocatalytic activity in N-doped edge- and corner-truncated octahedral Cu₂O, *Solid State Sci.* 65 (2017) 22–28.
- [6] W.-Ch Huang, L.-M. Lyu, Y.-C. Yang, M.H. Huang, Synthesis of Cu₂O nanocrystals from cubic to rhombic dodecahedral structures and their comparative photocatalytic activity, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 1261–1267.
- [7] S. Chatterjee, S.K. Saha, A.J. Pal, Formation of all-oxide solar cells in atmospheric condition based on Cu₂O thin-films grown through SILAR technique, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 147 (2016) 17–26.
- [8] T. Lan, A. Fallatah, E. Suiter, S. Padalkar, Size controlled copper (I) oxide nanoparticles influence sensitivity of glucose biosensor, *Sensors* 17 (2017) 1944.
- [9] M.L. Bhaisare, M.S. Khan, S. Pandey, G. Geddad, H.-F. Wu, Shape-oriented photodynamic therapy of cuprous oxide (Cu₂O) nanocrystals for cancer treatment, *RSC Adv.* 7 (2017) 23607–23614.
- [10] T. Takata, S. Ikeda, A. Tanaka, M. Hara, J.N. Kondo, K. Domen, Mechano-catalytic overall water splitting on some oxides (II), *Appl. Catal. A: General.* 200 (2000) 255–262.
- [11] Q.B. Ma, J.P. Hofmann, A. Litke, E.J. Hensen, Cu₂O photoelectrodes for solar water splitting: tuning photoelectrochemical performance by controlled faceting, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 141 (2015) 178–186.
- [12] A.R. Khataee, M.B. Kasirib, L. Alidokhta, Application of response surface methodology in the optimization of photocatalytic removal of environmental pollutants using nanocatalysts, *Environ. Technol.* 32 (15) (2011) 1669–1684.
- [13] Y. Zhang, B. Deng, T. Zhang, D. Gao, An-Wu Xu, Shape effects of Cu₂O polyhedral microcrystals on photocatalytic activity, *J. Phys. Chem.* 114 (2010) 5073–5079.
- [14] M.A. Bhosale, B.M. Bhanage, A simple approach for sonochemical synthesis of Cu₂O nanoparticles with high catalytic properties, *Adv. Powder Technol.* 27 (2016) 238–244.
- [15] S. Wu, T. Liu, W. Zeng, S. Cao, K. Pan, S. Li, Y. Yan, J. He, B. Miao, X. Peng, Octahedral cuprous oxide synthesized by hydrothermal method in ethanolamine/distilled water mixed solution, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* 25 (2014) 974–980.
- [16] W. Wang, Z. Liao, Y. Wang, X. Wu, F. Qu, X. Zhang, Hydrothermal synthesis of highly symmetric 26-facet Cu₂O polyhedral, *Cryst. Res. Technol.* 46 (2011) 300–304.
- [17] M.H. Shao, P. Tao, C.W. Song, S.H. Wu, M.R. Cheng, Solvothermal synthesis of truncated octahedron Cu₂O and their catalytic applications on the degradation of methylene blue, *Glob. NEST J.* 16 (2014) 578–586.
- [18] Q. Zhu, Y. Zhang, J. Wang, F. Zhou, P.K. Chu, Microwave synthesis of cuprous oxide micro-/nanocrystals with different morphologies and photocatalytic activities, *J. Mater. Sci. Technol.* 27 (2011) 289–295.
- [19] H. Zhang, F. Liu, B. Li, J. Xu, X. Zhao, X. Liu, Microwave-assisted synthesis of Cu₂O microcrystals with systematic shape evolution from octahedral to cubic and their comparative photocatalytic activities, *RSC Adv.* 4 (2014) 38059–38063.
- [20] W. Zhou, B. Yan, C. Cheng, C. Cong, H. Hu, H. Fan, T. Yu, Facile synthesis and shape evolution of highly symmetric 26-facet polyhedral microcrystals of Cu₂O, *Cryst. Eng. Commun.* 11 (2009) 2291–2296.
- [21] S. Kumar, C.M. Parlett, M.A. Isaacs, D.V. Jowett, R.E. Douthwaite, M.C. Cockett, A.F. Lee, Facile synthesis of hierarchical Cu₂O nanocubes as visible light photocatalysts, *Appl. Catal. B: Environ.* 189 (2016) 226–232.
- [22] L. Chen, Y. Zhang, P. Zhu, F. Zhou, W. Zeng, D.D. Lu, C. Wong, Copper salts mediated morphological transformation of Cu₂O from cubes to hierarchical flower-like or microspheres and their supercapacitors performances, *Sci. Rep.* 5 (2015) 9672.
- [23] Y. Bai, T. Yang, Q. Gu, G. Cheng, R. Zheng, Shape control mechanism of cuprous oxide nanoparticles in aqueous colloidal solutions, *Powder Technol.* 227 (2012) 35–42.
- [24] D.F. Zhang, H. Zhang, L. Guo, K. Zheng, X.D. Han, Z. Zhang, Delicate control of crystallographic facet-oriented Cu₂O nanocrystals and the correlated adsorption ability, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 5220–5225.
- [25] C.H. Kuo, M.H. Huang, Facile synthesis of Cu₂O nanocrystals with systematic shape evolution from cubic to octahedral structures, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 18355–18360.
- [26] X. Wang, M. Chen, Y. He, J. Zhu, Shape-controlled preparation of Cu₂O crystals and their growth mechanism, *J. Alloy. Compd.* 628 (2015) 50–56.
- [27] X. Han, F. Liao, Y. Zhang, Z. Yuan, H. Chen, C. Xu, Rapid and template-free synthesis of Cu₂O truncated octahedra using glucose as green reducing agent,

- Mater. Lett. 210 (2018) 31–34.
- [28] C.A.O. Yan, Y.J. Wang, K.G. Zhou, B.I. Zhen, Morphology control of ultrafine cuprous oxide powder and its growth mechanism, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 20 (2010) s216–s220.
- [29] C.-H. Kuo, C.-H. Chen, M.H. Huang, Seed-Mediated Synthesis of Monodispersed Cu₂O Nanocubes with Five Different Size Ranges from 40 to 420 nm (2007), 2007, pp. 3773–3780.
- [30] L. Chen, Yu Zhang, P. Zhu, F. Zhou, W. Zeng, D. Daniel Lu, R. Sun, C. Wong, Copper Salts Mediated Morphological Transformation of Cu₂O from Cubes to Hierarchical Flower-like or Microspheres and Their Supercapacitors Performances (2015), 2015, p. 9672.
- [31] D.-F. Zhang, H. Zhang, L. Guo, K. Zheng, X.-D. Han, Z. Zhang, Delicate control of crystallographic facet-oriented Cu₂O nanocrystals and the correlated adsorption ability, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 5220–5225.
- [32] Y. Sun, Y. Xia, Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles, *Science* 298 (2002) 2176–2179.
- [33] O. Akhavan, Silver nanocube crystals on titanium nitride buffer layer, *J. Phys. D* 42 (2009) 10.
- [34] D. Seo, J.C. Park, H. Song, Polyhedral gold nanocrystals with Oh symmetry: from octahedra to cubes, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 14863–14870.
- [35] Y. Sui, W. Fu, H. Yang, et al., Low temperature synthesis of Cu₂O crystals: shape evolution and growth mechanism, *Cryst. Growth Des.* 10 (2010) 99–108.
- [36] H. Xu, W. Wang, W. Zhu, Shape evolution and size-controllable synthesis of Cu₂O octahedra and their morphology-dependent photocatalytic properties, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 13829–13834.
- [37] C. Yan, W. Yue-jun, Z. Kang-gen, B. Zhen, Morphology control of ultrafine cuprous oxide powder and its growth mechanism, *Nonferrous Met. Soc. China* 20 (2010) s216–s220.
- [38] J.B. Rawlings, S.M. Miller, W.R. Witkowski, Model identification and control solution crystallization processes: a, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 1275–1296.
- [39] J. Xu, D. Xue, Five branching growth patterns in the cubic crystal system: a direct observation of cuprous oxide microcrystals, *Acta Mater.* 55 (2007) 2397–2406.
- [40] G.L. Li, P. Ma, Y.F. Zhang, X.L. Liu, H. Zhang, W.M. Xue, Y. Mi, Y.E. Luo, H. Ming Fan, Synthesis of Cu₂O nanowire mesocrystals using PTCDA as a modifier and their superior peroxidase-like activity, *J. Mater. Sci.* 51 (2016) 3979–3988.

Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using *Valeriana officinalis* Aqueous Extract

F. Mares-Briones¹, M.S. Aguilar¹, N. Fletes¹, S. E. Borjas-García² and G. Rosas¹

¹ Instituto de Investigaciones en Metalurgia y Materiales, Departamento de Metalurgia Física, UMSNH Morelia, Michoacán, México.

² Instituto de Física y Matemáticas, UMSNH, Morelia, Michoacán, México.

In recent years, the silver nanoparticles have attracted the interest of research in Nanoscience and nanotechnology due to its advantageous applications in biomedicine, drug delivery, food industry, agriculture, textile, water treatment, catalysis, antibacterial and anti-fungal [1]. Currently, green synthesis of nanoparticles has received enormous attention because it is clean, non-toxic and environmentally friendly method [2-3]. This work, exposes biosynthesis AgNPs by biochemical reduction of Ag^{+1} to Ag^0 from silver nitrate solution (AgNO_3), using an aqueous extract of *Valeriana* (*Valeriana officinalis*) as a reducing agent and stabilizing agent at room temperature.

The *V. officinalis* root extract was milled to obtain fine powders to ensure more significant leaching of active substances. The extract was prepared with different concentrations of plant powder in 50 mL of distilled water (0.25, 0.50, 0.75 and 1.0 g). Subsequently, reaction mixtures with each of the concentrations of the extract were prepared using the silver salt at 5mM. The nanoparticles were characterized by UV-vis, XRD, SEM, and TEM. The color change of the aqueous extract from yellow to brown indicated the formation of silver nanoparticles in the reaction mixture. 10mL aliquots of each the experiment were collected and analyzed by UV-vis spectroscopy. The appearance of an absorption peak between 420-450 nm, which is due to the presence of silver nanoparticles in solution [4], was observed. As concentration increases of the *V. officinalis* extract the density of nanoparticles increased, keeping constant the concentration of silver salt in 5 mM (Fig. 1). SEM analysis confirmed the presence of silver nanoparticles in the reaction medium. Fig. 2 (a) shows polydispersed particles mostly of them spherical in nature and with particle sizes below 100 nm. Fig. 2 (b) displays a dispersive energy analysis (EDS) confirmed the existence of silver in the solid state. Metallic silver shows a characteristic peak at approximately 2983 keV [5]. X-ray diffraction pattern in Figure 3 shows the crystalline nature of the silver nanoparticles synthesized by aqueous *V. officinalis* extract. The diffractogram displays four different diffraction peaks observed in the range of 2θ ; 35-80°. Which can be indexed with the planes (111), (200), (220) and (311) of the face-centered cubic phase of silver, in agreeing with Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) data file [00-004-0783]. The size and morphology of the synthesized nanoparticles were determined by TEM images (Fig. 4). The shape of the synthesized nanocrystals was spherical. The size range of the nanoparticles is between 10-60 nm with an average size of 22 nm. Higher density of nanoparticles is observed at a concentration of the plant extract of 1 g (Fig. 4a-b). Fig. 4c shows a high-resolution image (HR-TEM), and its corresponding FFT pattern reveals the crystalline nature of AgNPs. The inter-spacing corresponds to the 0.23 nm distance that belongs to (111) crystallographic planes of silver.

In summary, silver nanoparticles were synthesized by a biological method using an aqueous extract of *Valeriana officinalis* as reducing and stabilizing agent. UV-vis spectroscopy showed the SPR absorption band at 440 nm, characteristic of AgNPs. The crystalline nature of the synthesized nanoparticles is evidenced by the diffraction peaks in XRD analysis. The morphological studies by electron microscopy show spherical AgNPs with an average size of 22 nm.

References:

- [1] Abdolhossein Miri *et al*, Volume **141** (2015), p. 287.
 [2] Shikuo Li *et al*, Green Chem. (2007).
 [3] T. C. Prathna *et al*, B Biol. Sci **84** (2014), p. 65.
 [4] Babak Sadeghi *et al*, Spectrochim acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy **134** (2015), p. 310.
 [5] Umesh B. *et al*, Ind Crop Prod **46** (2013), p. 132.

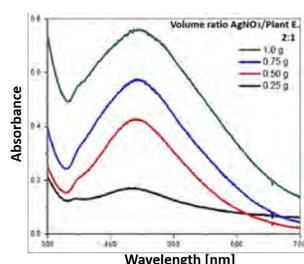


Figure 1. UV–Vis spectra of AgNPs synthesized at different plant extract concentration.

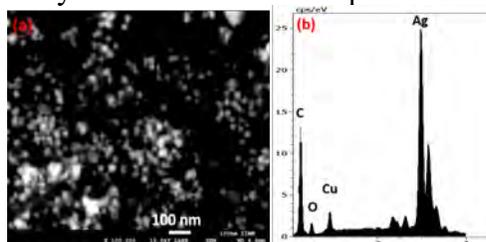


Figure 2. (a) SEM of silver nanoparticles obtained using *Valeriana officinalis* extract and (b) EDS analysis.

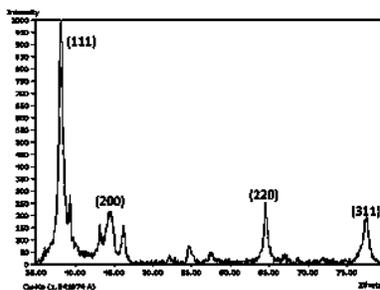


Figure 3. XRD pattern of silver nanoparticles biosynthesized.

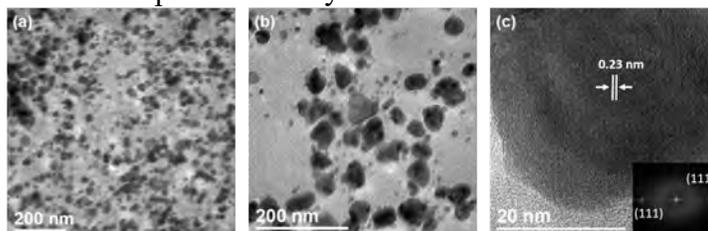


Figure 4. (a-b) Bright-field TEM images of AgNPs and (c) HR-TEM micrographs of individual AgNPs and their corresponding FFT pattern.

Green Synthesis of Gold Nanoparticles Using *ri an l are*

MS Aguilar¹, F Mares-Briones¹, SE Borjas-García² and G Rosas¹

¹-Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, UMSNH, edificio U, ciudad universitaria, Morelia, Michoacán, MEXICO.

²-Instituto de Física y Matemáticas, UMSNH, ciudad universitaria, Morelia, Michoacán, MEXICO.

Corresponding author: maaguilar@umich.mx

In recent years, the interest of the synthesis of gold nanoparticles has increased due to its electronic, optical, chemical, physical, and catalysis properties [1, 2]. Various methods have been developed for the synthesis of gold nanoparticles (AuNPs). Among them, the green process synthesis based on plant extracts is a method of great interest for being an easy, fast and friendly process with the environment. In this investigation, the green synthesis of AuNPs is presented: using gold salt (HAuCl₄) as precursor agent and extract of *ri an l are* as reducing and stabilizing agent, the reaction was carried out at room temperature. The effect of the concentration of *ri an l are* extract (0.01 g/ml, 0.02 g/ml and 0.03 g/ml) on the morphology of AuNPs was evaluated. For this, the gold salt concentration remained constant (3mM). The extract of the *ri an l are* plant contains flavonoid biomolecules, monoterpenes and polyphenols [3] acting as a reducing and stabilizing agent to reduce metal ions to nanoparticles. For the preparation of the extract, 10 g of the dried plant of *ri an l are* were milled into a fine powder. 2 g of powder was suspended in 100 ml of distilled water and heated at 60 °C for 30 min, then filtered and the supernatant was used in the synthesis. For biosynthesis of gold nanoparticles, typically, 5 ml aqueous solution of gold salt (3 mM) was mixed with different concentrations of *ri an l are* extract at room temperature. During the reaction, a continuously color change was observed from yellow to dark purple, indicates the formation of gold nanoparticles. After seeing the color change, the solids were collected by centrifugation at 12,000 rpm, followed by repeated washing with distilled water to remove remaining material. Different characterization techniques were used to evaluate the biosynthesis of AuNPs. UV-vis spectroscopy was used for the evaluation of particle formation. The scanning electron microscopy, as well as the transmission electron microscopy, was used to determine the size, morphology and chemical composition of the synthesized solids. X-ray diffraction analysis was carried out to determine the crystal structure. The UV-vis spectra show a peak of surface plasmon (SPR) in the range of 500 nm to 600 nm. The position of SPR peak coincides with the previously reported for AuNPs. As can be seen in Fig. 1 as the concentration of *ri an l are* extract increase, the SPR was narrower, suggesting a more significant number of nanoparticles with monodisperse sizes. The electron microscopy studies illustrate AuNPs with different morphology as shown Fig. 2a to 2c. In the Fig. 2d displays the energy dispersive spectrum analysis (EDS) corroborating the presence of Au in the sample. XRD patterns of the nanoparticles synthesized are shown in Fig. 3, which exhibit peaks at 38.21°, 44.41°, 64.62° and 77.62° corresponding to the (111), (200), (220) and (311) planes of the Au-FCC which matches with Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) data file (01-089-3697). The peaks at 28.22° and 40.46° are attributed to the extract-derived components. In summary, gold nanoparticles were synthesized by a biological method using the aqueous extract of *ri an l are* as reducing and stabilizing agent. UV-vis spectroscopy showed the SPR absorption band at 570 nm, characteristic of AuNPs. The studies by electron microscopy show Au nanoparticles with shapes of spherical, triangular and icosahedral of average size of 20 nm [4].

References:

- [1] CD Pina et al., Chem. Soc. Rev. **3** (2008), p. 2077.
 [2] S Alex et al., J. Nanosci. Nanotechnol **1** (2015), p. 1869.
 [3] S oldas et al., J. Sci. Food Agric. (2015), p. 786.
 [4] The authors acknowledge funding from Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), México.

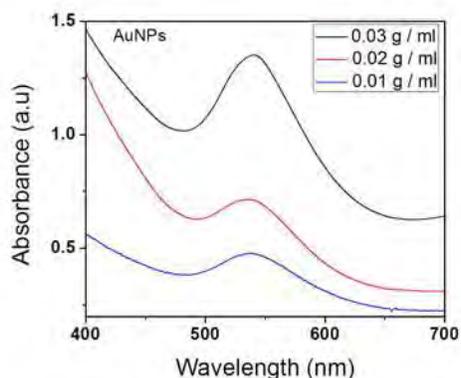


Figure 1. UV-vis spectra of AuNPs synthesized at 3mM of HAuCl_4 and different plant extract concentration.

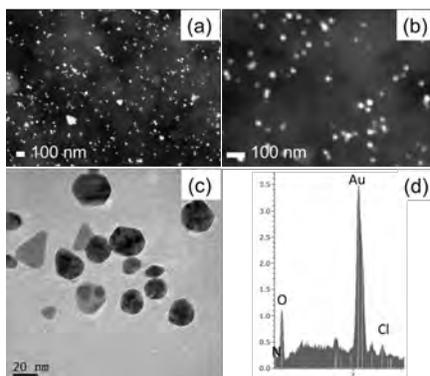


Figure 2. a and b) SEM of gold nanoparticles obtained using *ri an l are* extract, c) bright-field TEM images of the AuNPs synthesized, and d) EDS analysis of solids obtained.

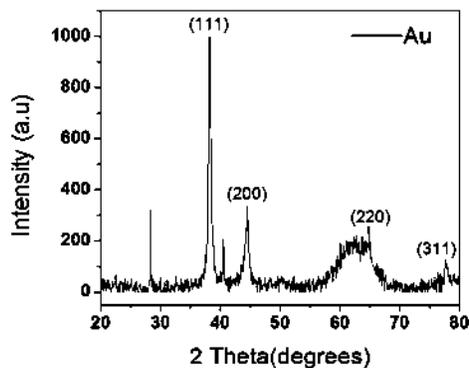


Figure 3. XRD pattern of gold nanoparticles synthesized.



Synthesis of Cu nanoparticles by chemical reduction method



M. S. AGUILAR¹, R. ESPARZA², G. ROSAS¹

1. Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, UMSNH, Morelia Michoacán, 58000, Mexico;

2. Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, UNAM, Santiago de Querétaro, 76230, Mexico

Received 29 September 2018; accepted 4 April 2019

Abstract: Cu nanoparticles (CuNPs) have been synthesized through an easy route by chemical reduction at room temperature. The Cu^{2+} ions were reduced and stabilized with sodium borohydride and polyvinylpyrrolidone, respectively. The effect of the variation of the reducing agent/precursor-salt (RA/PS) ratio on the size and morphology of the CuNPs was evaluated. The synthesized material was studied by ultraviolet–visible (UV–Vis) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM). The UV–Vis spectra showed a CuNPs plasmon peak at 569 nm and another peak belonging to Cu_2O at 485 nm. XRD analysis showed the fcc-Cu phase with a small amount of fcc- Cu_2O compound. SEM and TEM studies displayed that small semispherical CuNPs of approximately 7 nm were obtained at the RA/PS ratio of 2.6. The excess of polyvinylpyrrolidone stabilizer played an essential role in preventing CuNPs oxidation. On the other side, Cu_2O polyhedral particles with larger sizes up to 150 nm were identified in the RA/PS ratio range of 2.0–1.84. In addition, Cu_2O particles having star morphologies with quantum confinement at their tips were obtained at the RA/PS ratio of 1.66.

Key words: Cu nanoparticles; NaBH_4 ; chemical reduction; polyvinylpyrrolidone stabilization; Cu_2O

1 Introduction

In recent years, interest in the controlled synthesis of new nanomaterials has increased dramatically due to their wide range of applications in various areas of technology. However, the development of metal particles for nanoelectronic devices is affected by their instability and reactivity [1]. For example, synthesis of pure copper nanoparticles (CuNPs) is rare unless entire procedure is carried out in an inert atmosphere [2,3]. Although many synthesis processes of CuNPs report the use of a controlled atmosphere, they still obtain a mixture of Cu and Cu_2O [4]. Therefore, the synthesis of stable Cu nanoparticles remains a challenge.

Several methods have been used to synthesize CuNPs, such as chemical reduction [5], electroreduction process [6], polyol method [7], laser ablation [8] and microwave irradiation [9]. Chemical reduction is one of the most feasible methods for the synthesis of nanoparticles and offers potential advantages, such as rapid and low-cost processing, and controlled particle size. For example, copper nanoparticles have been reported using L-ascorbic acid as reducing and capping

agent in aqueous medium [10]. Regularly, surfactants such as polyvinylpyrrolidone (PVP) [11–13], cetyltrimethyl-ammonium bromide (CTAB) [12] and sodium dodecyl sulfate (SDS) [11] are used to prevent growth and control oxidation. CuNPs have applications in catalysis [14,10], antibacterial agents [15], solar cells [16], nanodevices, nanoelectronics, and nanosensors. In addition, copper is an important material because it has high electrical, optical and thermal properties.

In the present investigation, CuNPs were synthesized using a chemical reduction method. For this propose, sodium borohydride was used due to its high reducing capacity and polyvinylpyrrolidone for growth control, agglomeration, and avoiding oxidation. Although the most stable form of copper is copper oxide, it was possible to prevent the oxidation of CuNPs without the control of any atmosphere due to the excess of PVP used.

2 Experimental

Materials used for the synthesis of copper nanoparticles (CuNPs) are J. T. Baker-brand copper

chloride ($\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), sodium borohydride (NaBH_4), and polyvinylpyrrolidone (PVP) acquired from Sigma–Aldrich.

2.1 Synthesis of CuNPs

The synthesis of CuNPs was achieved through the reduction of $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ with NaBH_4 in the presence of PVP. The reaction was carried out under magnetic stirring at room temperature. To synthesize the nanoparticles, initially, a dilution of 10 mL (5.6, 7.3, 7.9, 8.8 mol/L) of precursor salt, 7.7 mL (14.6 mol/L) of reducing agent, and 35 mL (0.9 mol/L) of surfactant were prepared separately. Subsequently, the reaction dilutions were made by adding the reducing agent and the surfactant agent to the precursor salt. From the above, a ratio of reducing agent to precursor salt (RA/PS) equal to 2.6, 2.0, 1.84 and 1.66 was deduced. When the reaction was carried out, the color of the solution changed to black and gradually to brown, characteristic of the formation of copper nanoparticles. After the synthesis, the solution obtained was stored at 10 °C for its subsequent characterization.

2.2 Structural characterization

The characterization of the solids synthesized was done by transmission electron microscopy (TEM) in a Phillips Tecnai F–20 microscope, whose filament is a field emission and works at a voltage of 200 keV. The analytical techniques used were a bright field and a high resolution. For the scanning electron microscopy (SEM), a JEOL JSM–7600F FEG-SEM microscope was used. The structural characterization was performed on a Bruker D8 ADVANCE DAVINCI diffractometer. The UV–Vis analysis was used to identify the presence of particles by absorption bands with a UV–Vis spectrophotometer Beckman Du–20.

3 Results and discussion

3.1 UV–Vis and XRD analyses

Figure 1(a) shows the results obtained after the chemical reduction of the sample with the higher RA/PS ratio (2.6) used in this work. A typical band of the surface plasmon resonance of CuNPs situated at 569 nm was observed. Also, a small peak of SPR, indicating the presence of Cu_2O particles, was also found at 485 nm. The partial oxidation of the particles comes from their direct contact with the air, which is in agreement with previous works [17]. However, in this case, considering the differences in the intensity of both bands, the amount of CuNPs phase is higher compared to that of Cu_2O .

The X-ray diffraction technique was used to extend structural characterization. Figure 1(b) shows the XRD pattern of the as-synthesized powder, indicating a

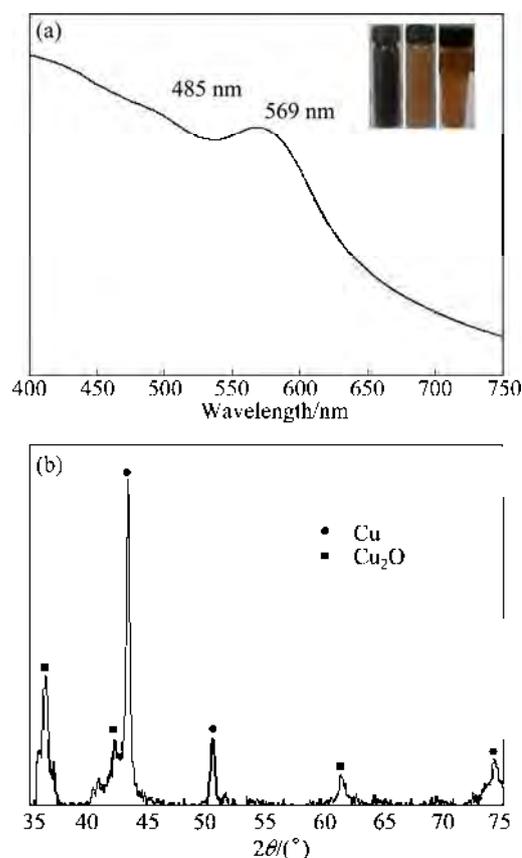


Fig. 1 UV–Vis spectrum of CuNPs synthesized for RA/PS ratio equal to 2.6 (a) and XRD pattern of obtained solids (b)

mixture of phases derived from the chemical reduction of Cu^{2+} ions with NaBH_4 as a reducing agent and PVP as a surface stabilizer. A higher intensity of the (111) fcc-CuNPs diffraction peak in comparison to the (111) fcc- Cu_2O particles indicates that more was obtained in the CuNPs crystalline phase. In order to quantify the percentage of Cu and Cu_2O , the relative intensities of the Cu (111) peak and the Cu_2O (111) peak were used, as outlined in Eq. (1) [18]:

$$\varphi(\text{CuNPs}) = \frac{I_{111}(\text{Cu}_2\text{O})}{I_{111}(\text{Cu}_2\text{O}) + I_{111}(\text{Cu})} \quad (1)$$

By using this technique, the CuNPs volume fraction of the as-synthesized sample was determined to be 72%. This result confirms that the present method has produced a large percentage of the CuNPs in comparison of the Cu_2O phase. These results are in good agreement with the UV–Vis technique.

3.2 SEM studies

Figures 2(a) and (b) show a couple of scanning electron microscopy (SEM) images that illustrate the nano-solids formed after the chemical reduction of CuCl_2 . As seen in Fig. 2(a), a significant amount of NP was prepared to indicate a good yield for the synthesis of the

reaction. Furthermore, judging from the backscattered image in Fig. 2(b), we can appreciate semispherical and polyhedral particles that have Z-contrast differences.

Semispherical particles are observed with a light-gray contrast and polyhedral particles with a medium-gray contrast. These results and their combination with XRD analyses show that the semispherical particles correspond to Cu, whereas the polyhedral morphologies correspond to Cu_2O particles. The oxygen in the air reacts with Cu, oxidizing the material and modifying its morphology. The larger amount of copper nanoparticles observed compared to some previous works [5,13] may be related to the use of the excess of surface agent PVP, which achieved good stabilization of the Cu nanoparticles, retarding their oxidation.

An EDS chemical analysis (Fig. 2(c)) of the sample

indicated the presence of Cu and O, confirming the chemical composition of the products. These findings are in good agreement with the previous characterization techniques.

3.3 TEM investigations

The CuNPs and Cu_2O particles were also observed by transmission electron microscopy (TEM). Figures 3(a) and (b) display a couple of bright-field TEM images taken from the Cu and Cu_2O particles, respectively. It can be seen that the Cu particles are semispherical in shape with narrow particle size distribution.

The average particle size, as determined by TEM micrographs, is 7 nm; whereas the polyhedral oxide particles have larger sizes up to 150 nm (Fig. 3(c)). Three typical HRTEM images of the CuNPs are shown in

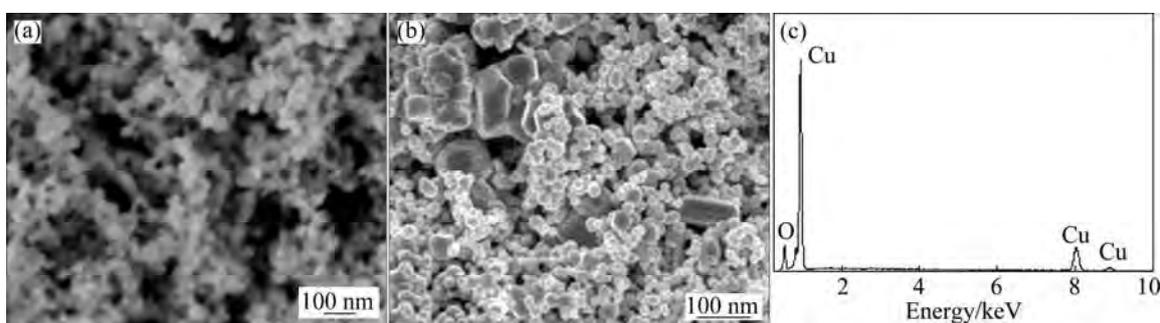


Fig. 2 SEM images of synthesized particles using RA/PS ratio of 2.6: (a) Semispherical CuNPs with average size of 7 nm; (b) Cu_2O polyhedral particles with 150 nm in size; (c) Chemical analysis result of synthesized solids

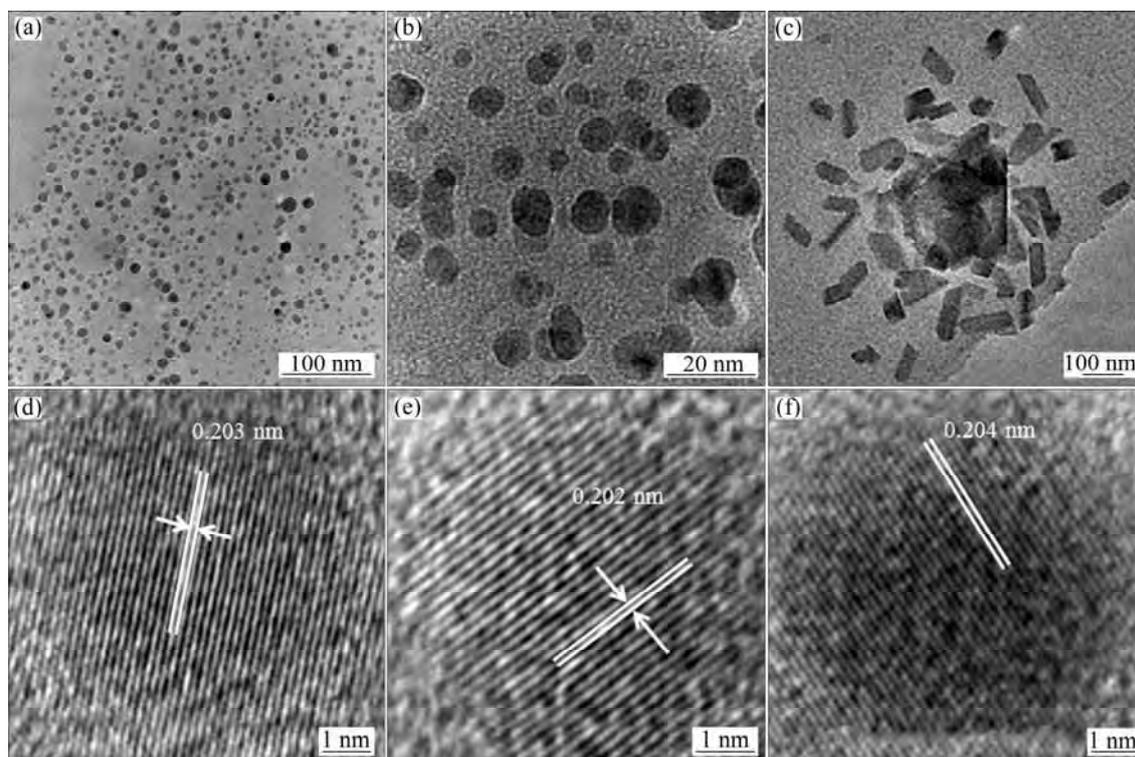


Fig. 3 TEM images of semispherical CuNPs (a, b), TEM micrograph of Cu_2O polyhedral particles (c) and HRTEM images showing inter-spacing distances that correspond to Cu cubic structure (d–f)

Figs. 3(d–f). The interlayer distances correspond to 0.203, 0.202, and 0.204 nm, respectively, that belong to the (111) crystallographic planes of the fcc-Cu.

Previous results showed that small particles were obtained at the ratio of reducing agent /precursor salt concentration (RA/PS) equaling 2.6. However, for low ratio of RA/PS, the average particle size of the products substantially increased. For example, Figures 4(a) and (b) show the morphology of the Cu_2O particles for the RA/PS ratios of 2.0 and 1.84, respectively. It is found that particles have star morphology, and the average particle sizes are around 0.5 μm . As the RA/PS ratio decreased even more (1.66), the particles turn to semispherical morphologies. Under these conditions, the average particle size is near 2 μm (Fig. 4(c)). Figure 4(d) shows a chemical analysis of solids illustrated in Fig. 4(c), in which the copper with higher intensity is observed, followed by oxygen with a lower intensity; this indicates that the composition of the material obtained is Cu_2O .

Figure 5 shows high-magnification TEM images of the Cu_2O products. Figures 5(a) and (b) display bright-field and HAADF-TEM micrographs, of the star-shaped

morphology. As can be observed, the tips of the star have sizes near the nanometric scale. Besides, some of them have sharp-tip type termination while others have a square shape.

This type of growth is due to the high amount of reduced copper ions that grow along with preferential directions. However, with the relative increases in the precursor salt (lower RA/PS ratio), the size of the products increased by the material saturation around the branch of the stars, giving spherical morphologies, as shown in Fig. 5(c).

HRTEM observations taken from one branch of the star-shape Cu_2O morphology demonstrated their crystal structure, as shown in Fig. 5(d). The image indicates that the branch has an interlayer distance of 0.25 nm, which is in agreement with the (111) crystallographic planes of the cubic Cu_2O phase. These results indicate that for high RA/PS ratios (2.6), the main product was CuNPs. As the RA/PS ratio decreased, the composition of the Cu_2O particles changed, firstly with star-shaped morphology with RA/PS ratio of 2.0 and 1.84 and then to semispherical particles with RA/PS ratio of 1.66.

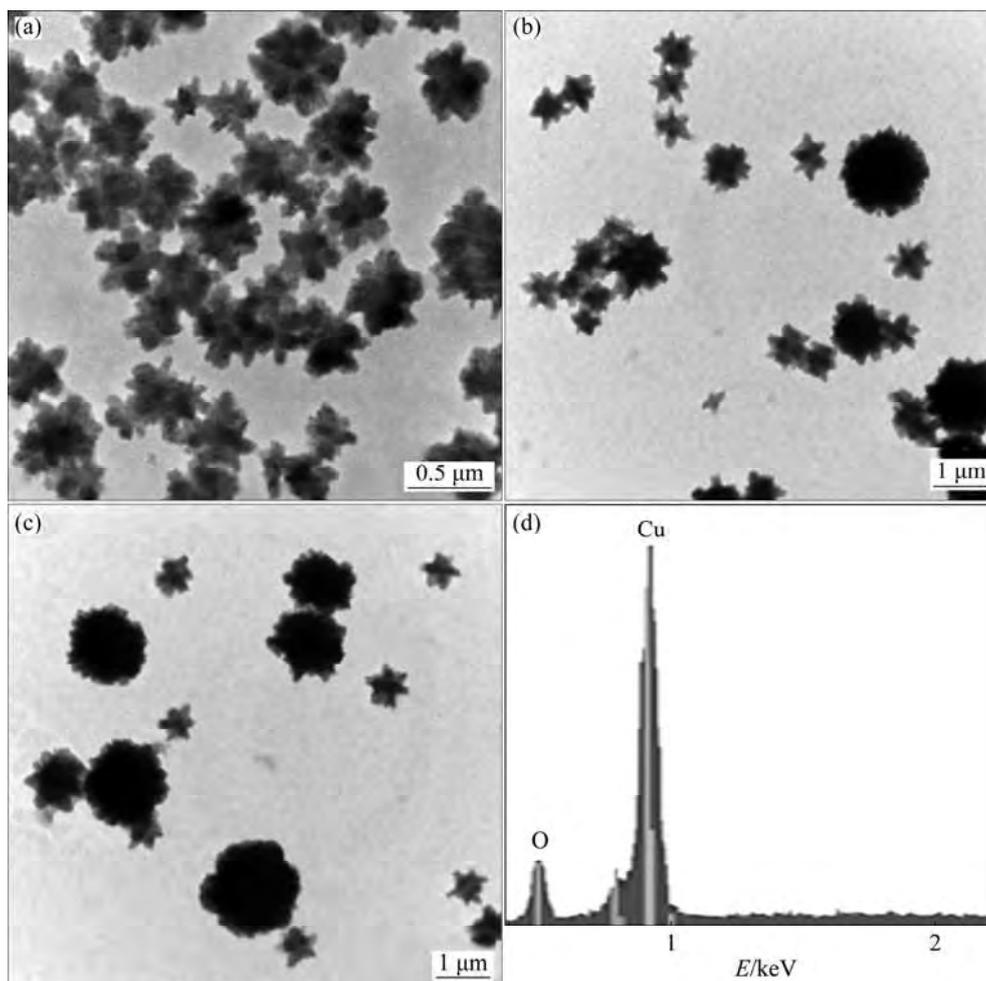


Fig. 4 SEM micrographs of Cu_2O particles synthesized with RA/PS ratio equal to 2 (a), 1.84 (b) and 1.66 (c), respectively, and chemical analysis result of particles (d)

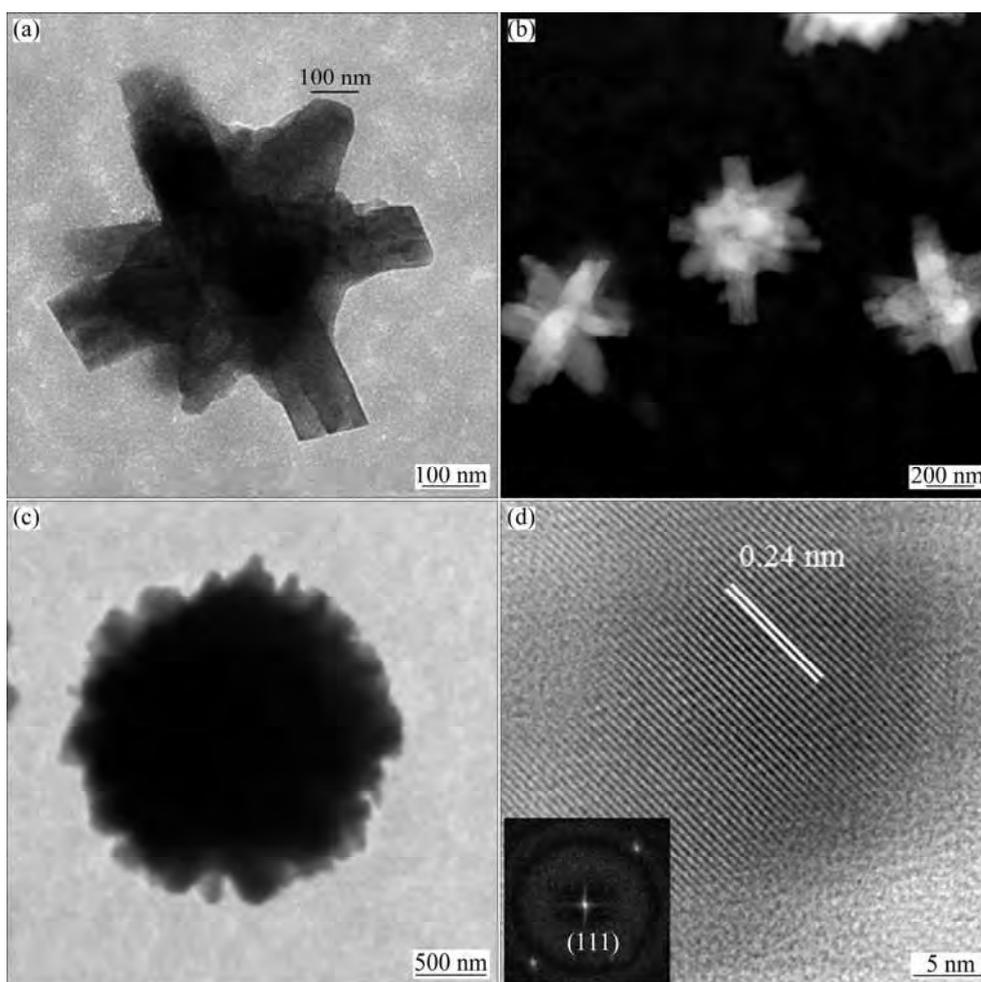


Fig. 5 Bright-field TEM (a) and HAADF-TEM (b) micrographs corresponding to Cu_2O particles synthesized with RA/PS ratio equal to 2, bright-field TEM image of Cu_2O particles synthesized with RA/PS ratio of 1.66 (c), and high-resolution images corresponding to (111) crystallographic planes of Cu_2O cubic phase (d)

4 Conclusions

(1) CuNPs with small amounts of the copper oxide (Cu_2O) were synthesized with NaBH_4 as a reducing agent and PVP as a stabilizer.

(2) SEM micrographs illustrate that CuNPs have a semispherical morphology, while Cu_2O particles have a polyhedral shape. EDS chemical analysis confirmed the presence of Cu and O in the reduction of products.

(3) The UV–Vis and XRD analyses confirmed the formation of CuNPs and small amounts of Cu_2O particles with a concentration ratio for reducing agent/precursor salt of 2.6.

(4) TEM analysis determined that the average particle size of CuNPs was 7 nm; whereas the polyhedral oxide particles have larger sizes up to 150 nm. Besides, bigger Cu_2O particles having star morphology and quantum confinement at the tips were obtained at lower RA/PS ratio (2.0).

(5) The excess of stabilizer used has a remarkable effect on the size of the copper nanoparticles as well as their oxidation.

Acknowledgements

M. S. AGUILAR would like to thank the National Council of Science and Technology (Conacyt) of Mexico for the financial support.

References

- [1] BRUST M, FINK J, BETHELL D, SCHIFFRIN D J, KIELY C. Synthesis and reactions of functionalised gold nanoparticles [J]. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1995, 16: 1655–1656.
- [2] DERRICK M, JEFFREY G, WANG Ling-yan, LUO Jin, ZHONG Chuan-jian. Synthesis of size controlled and shaped copper nanoparticles [J]. *Langmuir*, 2007, 23: 5740–5745.
- [3] CHEN Shao-wei, SOMMERS J M. Alkanethiolate-protected copper nanoparticles: Spectroscopy, electrochemistry, and solid-state morphological evolution [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105: 8816–8820.

- [4] LIU Qing-ming, ZHOU De-bi, YAMAMOTO Y, ICHINO R, MASAZUMI O. Preparation of Cu nanoparticles with NaBH₄ by aqueous reduction method [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22: 117–123.
- [5] AYESHA K, AUDIL R, RAFIA Y, REN Chong. A chemical reduction approach to the synthesis of copper nanoparticles [J]. International Nano Letters, 2016, 6: 21–26.
- [6] RAJA M, SUBHA J, ALI FATHILAH B, RYU S H. Synthesis of copper nanoparticles by electroreduction process [J]. Materials and Manufacturing Processes, 2008, 23: 782–785.
- [7] BLOSI M, ALBONETTI S, DONDI M, MARTELLI C, BALDI G. Microwave-assisted polyol synthesis of Cu nanoparticles [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2011, 13: 127–138.
- [8] TYURNINA A E, SHUR V Ya, KOZIN R V, KUZNETSOV D, PRYAKHINA V I, BURBAN G V. Synthesis and investigation of stable copper nanoparticle colloids [J]. Physics of the Solid State, 2014, 56: 1431–1437.
- [9] ZHU Hai-tao, ZHANG Can-ying, YIN Yan-sheng. Novel synthesis of copper nanoparticles: Influence of the synthesis conditions on the particle size [J]. Nanotechnology, 2005, 16: 3079–3083.
- [10] JAIN S, JAIN A, KACHHAWAH P, DEVRA V. Synthesis and size control of copper nanoparticles and their catalytic application [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25: 3995–4000.
- [11] GIUFFRIDA S, COSTANZO L L, VENTIMIGLIA G, BONGIORNO C. Photochemical synthesis of copper nanoparticles incorporated in poly (vinyl pyrrolidone) [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2008, 10: 1183–1192.
- [12] GRANATA G, YAMAOKA T, PAGNANELLI F, FUWA A. Study of the synthesis of copper nanoparticles: The role of capping and kinetic towards control of particle size and stability [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2016, 18: 133.
- [13] YANG Ai-ling, LI Shun-pin, WANG Yu-jin, WANG Le-le, BAO Xi-chang, YANG Ren-qiang. Fabrication of Cu₂O@Cu₂O core-shell nanoparticles and conversion to Cu₂O@Cu core-shell nanoparticles in solution [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015 25: 3643–3650.
- [14] SAMIM M, KAUSHIK N K, MAITRA A. Effect of size of copper nanoparticles on its catalytic behaviour in Ullman reaction [J]. Bulletin of Materials Science, 2007, 30: 535–540.
- [15] ALZHRANI E, AHMED R A. Synthesis of copper nanoparticles with various sizes and shapes: Application as a superior non-enzymatic sensor and antibacterial agent [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2016, 11: 4712–4723.
- [16] HUANG Chien-hua, WANG H P, LIAO Chang-yu. Nanosize copper encapsulated carbon thin films on a dye-sensitized solar cell cathode [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2010, 10: 1–4.
- [17] JEONG S, WOO K, KIM D, LIM S, KIM J S, SHIN H, XIA Y, MOON J. Controlling the thickness of the surface oxide layer on Cu nanoparticles for the fabrication of conductive structures by ink-jet printing [J]. Advanced Functional Materials, 2008, 18: 679–686.
- [18] KUMAR S, PARLETT C M A, ISAACS M A, JOWETT D V, DOUTHWAITE R E, COCKETT M C R, LEE A F. Facile synthesis of hierarchical Cu₂O nanocubes as visible light photocatalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 189: 226–232.

化学还原法合成 Cu 纳米粒子

M. S. AGUILAR¹, R. ESPARZA², G. ROSAS¹

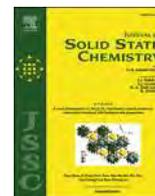
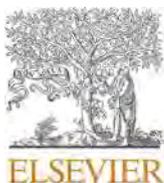
1. Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, UMSNH, Morelia Michoacán, 58000, Mexico;

2. Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, UNAM, Santiago de Querétaro, 76230, Mexico

摘要: 通过室温化学还原合成 Cu 纳米粒子(CuNPs)。采用硼氢化钠还原 Cu²⁺离子,并用聚乙烯吡咯烷酮进行稳定化处理。考察还原剂/前驱体盐 (RA/PS) 比值的变化对 CuNPs 粒径和形貌的影响。利用紫外-可见光谱(UV-Vis)、X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)对合成的材料进行表征。UV-Vis 光谱显示, 569 nm 处存在一 CuNPs 的等离激元峰; 另一峰位于 485 nm 处, 为 Cu₂O 的特征峰。XRD 分析表明, 合成的材料为 fcc-Cu 相, 并含有少量的 fcc-Cu₂O 化合物。SEM 和 TEM 研究显示, 当 RA/PS 比值为 2.6 时, 得到粒径约 7 nm 的半球形 CuNPs 微粒。过量的聚乙烯吡咯烷酮稳定剂对于防止 CuNPs 的氧化至关重要。另一方面, 当 RA/PS 比在 2.0~1.84 范围内时, 获得较大粒径的多面体形 Cu₂O 颗粒, 最大粒径可达 150 nm。此外, 在 RA/PS 比为 1.66 时, 得到在其尖端具有量子限域效应的星形 Cu₂O 粒子。

关键词: 铜纳米粒子; NaBH₄; 化学还原; 聚乙烯吡咯烷酮稳定化; 星形 Cu₂O

(Edited by Bing YANG)



Time-dependent facile synthesis of CuO hedgehog-like nanostructures and their catalytic activity



M.S. Aguilar^a, R. Esparza^b, G. Rosas^{a,*}

^a Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, UMSNH, edificio U, ciudad universitaria, C.P. 58060, Morelia, Michoacán, Mexico

^b Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, UNAM, Boulevard Juriquilla 3001, C.P. 76230, Santiago de Querétaro, Querétaro, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

CuO
Chemical reduction
Hedgehog-like nanostructures
Methylene blue
Rhodamine B
Indigo carmine

ABSTRACT

In this work, CuO hedgehog-like nanostructures were synthesized by a chemical reduction simple method using copper chloride (CuCl₂) as a precursor salt and sodium borohydride as a reduced agent. The CuO hedgehog-like structures were integrated as a function of time in aqueous solution, varying the molar concentration of the CuCl₂. The obtained products were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and ultraviolet–visible spectroscopy (UV–vis). The catalytic activity of the nanostructures was evaluated in the degradation of organic dyes. XRD analysis indicates that the CuO hedgehog-like particles have a monoclinic structure. SEM and TEM studies reveal particles composed of numerous one-dimensional nano-spikes growing from a core with a range particle size from 1 to 3 μm. The UV–vis absorption spectrum of the obtained solids exhibits two peaks characteristic of CuO. Besides, the UV–vis spectra demonstrate CuO nanostructures with excellent degradation efficiencies of organic dyes.

1. Introduction

In recent years, the interest in copper oxides has increased due to their electronic, optical, electrical, catalytic, and electrochemical properties. Notably, copper (II) oxide, commonly called cupric oxide (CuO), has a monoclinic crystalline structure in which four oxygen atoms coordinate the copper atom. Also, CuO is a p-type semiconductor with a band gap of 1.2 eV. Copper oxides have been used in different areas as antibacterial materials [1], electrodes and anode materials for lithium-ion batteries [2,3]. Copper oxide structures have been reported with different shapes such as nanospheres [4,5], nanocubes [6,7], truncate cubes [7,8], octahedral [7,9], nanowires [10,11], dandelion-like [12], and shuttle-like [13]. Among them, some novel and exciting nanostructures are the flower-like shapes used as electrocatalyst and gas sensors [14–20]. Also, several methods have been used in the synthesis of CuO microparticles or nanoparticles such as hydrolysis [21], sonochemical [22], electron beam irradiation [10] microwave [20,23], chemical oxidation [16], chemical reduction [24], ultrasound [25] and electrodeposition [4]. It is found that the hydrothermal method is the most commonly used for the synthesis of

flower-type structures [13,26,18,19, and 27].

On the other hand, N.F. Andrade et al. reported the formation of CuO flower-like nanoparticles using different surfactants and NH₄OH under the influence of pH alkaline variation [22]. The CuO powders showed an efficient photocatalytic activity against methylene blue dye degradation. In another investigation, Han Xinghua et al. report the synthesis of three-dimensional CuO flower-like microstructures using hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) and sodium hydroxide [18]. Zailei Zhang et al. also reported similar CuO microspheres synthesized using sodium hydroxide and glucose, with the higher electrochemical performance for lithium storage [2]. It is known that this type of morphology possesses high storage capacity [10], higher specific capacitance [24,28, and 29], and a high coefficient of optical absorption which increases its potential for their application in solar energy [30].

In the present work, we report for the first time the synthesis of CuO hedgehog-like nanostructures obtained in a one-step chemical reduction method at room temperature. The CuO nanostructures show excellent degradation efficiencies of the organic dyes. Consequently, this opens its possibility for applications in the catalysis area.

* Corresponding author.

E-mail address: grtrejo07@yahoo.com.mx (G. Rosas).

<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.05.034>

Received 26 February 2019; Received in revised form 28 April 2019; Accepted 20 May 2019

Available online 26 May 2019

0022-4596/© 2019 Elsevier Inc. All rights reserved.

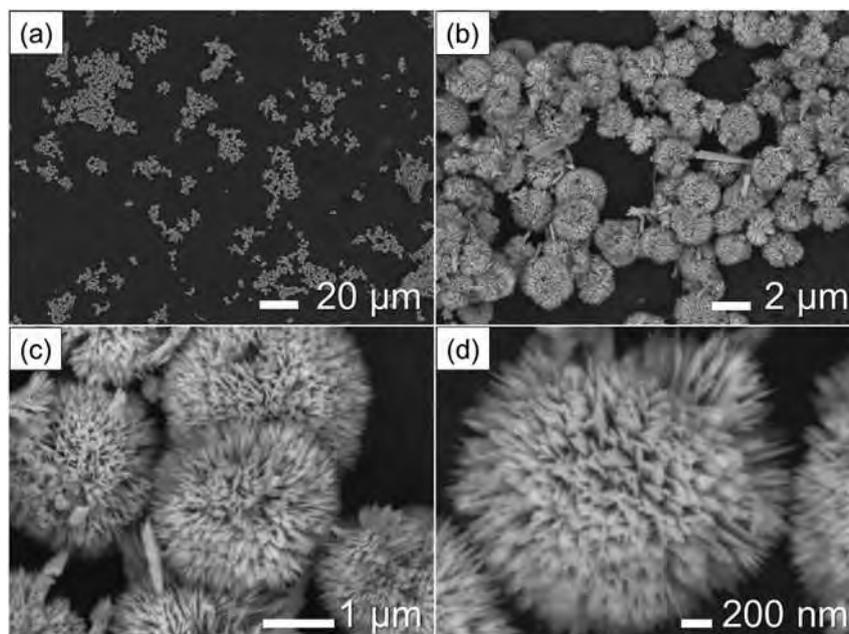


Fig. 1. (a)–(d) SEM images exhibit CuO hedgehog-like nanostructures at different amplifications, prepared with a concentration of 20 mM precursor salt.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Copper chloride dihydrate ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) crystals with 99.4% purity, acquired in J.T. Baker were used as the precursor salt and sodium borohydride (NaBH_4) with 99.99% purity from Sigma-Aldrich as agent reducing in the synthesis reaction of CuO nanostructures. All of these aqueous solutions were prepared using distilled water.

2.2. Synthesis of CuO hedgehog-like nanostructures

In this work, time-dependent CuO nanostructures were prepared according to the chemical reduction method previously published [7]. Typically, an aqueous solution of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (16 mM, 18 mM, and 20 mM) was mixed with a NaBH_4 (14 mM) solution, adding the precursor salt to the reducing agent in a round flask. The reaction was carried out at room temperature. The precursor salt solution presents a light blue color, and the reducer agent was transparent. After the aging of the samples for 30, 45 and 60 days, a change in coloration to black was observed for 20 mM, 18 mM and 16 mM, respectively. After this, the obtained solids were washed and centrifuged in triplicate with distilled water at 12,000 rpm, remain in aqueous solution (distilled water). For the structural characterization, they were dried in an oven at 60 °C for 12 h.

2.3. Characterization of CuO hedgehog-like and catalytic activity

Different characterization techniques were employed to evaluate the synthesis of CuO hedgehog-like particles. UV–vis spectroscopy (Beckman DU-20 spectrophotometer) was used for the evaluation of the particle formation. Scanning electron microscopy (Jeol JSM 7600-F), as well as transmission electron microscopy (Phillips Tecnai F-20), were employed to determine the size, morphology, and chemical composition of the samples containing CuO. X-ray diffraction analysis (Bruker D8 ADVANCE DAVINCI) was carried out to determine the

crystalline structure. The specific surface area, pore size and pore volume of the as-prepared samples were determined by N_2 adsorption-desorption isotherms (Autosorb iQ Station 1 at 77.35 °K) under a continuous adsorption condition. Barrett–Joyner–Halenda (BJH) analyses were used.

2.4. The catalytic activity

The catalytic activity of CuO hedgehog-like particles was tested in the degradation of methylene blue (MB), rhodamine B (RhB), and indigo carmine (IC). The analysis was carried out in 3.5 ml quartz cuvettes. 2 ml of the solution containing CuO hedgehog-like were mixed with 1 ml of each organic dye (MB 8.44×10^{-6} M, RhB 8.62×10^{-6} M, and IC 3.55×10^{-5} M). The catalytic activity of the particles was analyzed by UV–vis, observing the changes in the absorbance band of 663 nm, 554 nm, and 611 nm, corresponding to each organic dye, respectively.

3. Results and discussion

In our previous investigation [7], we showed that the reaction of copper ions with sodium borohydride as a reducing agent leads to the formation of truncated octahedral and truncated cubic forms obtained for concentrations in the range of 17–20 mM precursor salt. As described, at the initial stages of the reaction, the color of the reaction mixtures changed to a medium green olive (16 mM), a golden brown rod (18 mM), and orange (20 mM). We noted that the evolution in the color of the solutions was time dependent. After 30 days of the reaction, the as-synthesized solids for a concentration of 20 mM turn to a black color as indicative of the transformation of the initial Cu_2O particles. A similar trend was observed at a concentration of 18 mM after 45 days and for the particles at 16 mM after 60 days.

SEM micrographs first analyzed the morphology of the aging particles. Fig. 1 shows the typical images of the samples prepared at 20 mM CuCl_2 and obtained at low and high magnifications. The low magnification micrographs Fig. 1(a)–(b) reveal a large number of

hedgehog-like nanostructures with a particle size from 1 to 3 μm . Fig. 1(c)–(d) shows images at higher SEM magnifications. The morphology of the individual particles shows that the nanomaterial is composed of numerous one-dimensional nano-spikes growing from a core. All the nano-spikes link through the center, showing that the hedgehog-like as a whole exhibits a spherical shape. The width of these nano-spikes is about 40 nm, and their length is approximately 400 nm.

The EDS chemical analysis Fig. 2(a) proves the presence of Cu and O elements in the powders coming from the reduction process of Cu ions after 30 days of aging, suggesting the existence of the particles with Cu–O based composition.

The X-ray diffraction analysis was performed to know the crystallographic phase of the CuO hedgehog-like assemblies. Fig. 2(b) shows the XRD patterns of the as-prepared products. All the XRD reflections can be indexed to the monoclinic CuO phase with cell parameters of $a = 4.689 \text{ \AA}$, $b = 3.42 \text{ \AA}$, $c = 5.13 \text{ \AA}$, and $\beta = 99.57^\circ$, which is in agreement with the standard database # JCPDS No. 01-089-5899. No other XRD peaks of secondary phases were detected, indicating high purity of the nanomaterial. Also, the peaks broadened indicate that the CuO hedgehog-like structures are poorly crystallized because of their nanocrystalline nature.

As observed, in addition to the change in the morphology and sizes of the particles, the aging of the samples causes the structural transformation of the Cu_2O cubic phase to CuO monoclinic lattice. The oxidation of Cu_2O to CuO according to reaction 1 has already been reported in these composition systems in environmental conditions. In fact, the presence of both phases is often informed during the synthesis of Cu nanoparticles [31,32and33].



Fig. 2(c) shows the UV–vis spectrum of the synthesized nanostructures after the synthesis reaction. Two different SPR absorption bands situated at 503 nm and 595 nm appear, respectively. The positions of SPR peaks coincide with those previously reported for the CuO nanostructures [34].

Fig. 3 shows SEM images of the CuO hedgehog-like nanostructures prepared with different concentrations of the precursor salt registering the morphology variations. Fig. 3(a1)–(a3) shows SEM micrographs of the CuO nanostructures at the concentrations of 18 mM CuCl_2 that where register at various amplifications. In general, the morphology of the CuO nanostructures does not differ appreciably compared to the sample at 16 mM (Fig. 1). While Fig. 3(b1)–(b3) correspond to the product at 20 mM CuCl_2 and are recorded at the same amplification as the previous images, however, for this concentration, the particles change slightly in their morphology and size as a result of their coalescence. Based on the above analysis, the morphology and growth process of the CuO hedgehog-like nanostructures can be controlled by the reaction with NaBH_4 and altered as a function of the reaction time. In this work, it can see that the coalescence between the particles or secondary growth is very common due to the absence of the capping agent. The image of Fig. 3(b3) demonstrates this fact even for the sizes around 1 μm of the obtained nanostructures.

Besides, the image of Fig. 4 shows coalescence of the faceted particles forming new aggregated particles which would have multiple nucleating sites of the spikes growth. As observed, the multiple faceting of the particles like truncated cubes formed at the initial stages of the reaction according to the growth rates of the crystallographic planes could influence the hedgehog's growth on aging. These faceted particles can be acting as various preferential sites for the spikes development from the nucleus to form the hedgehog morphology. However, due to the complex shape of the nanostructure, their growth mechanism must be further investigated.

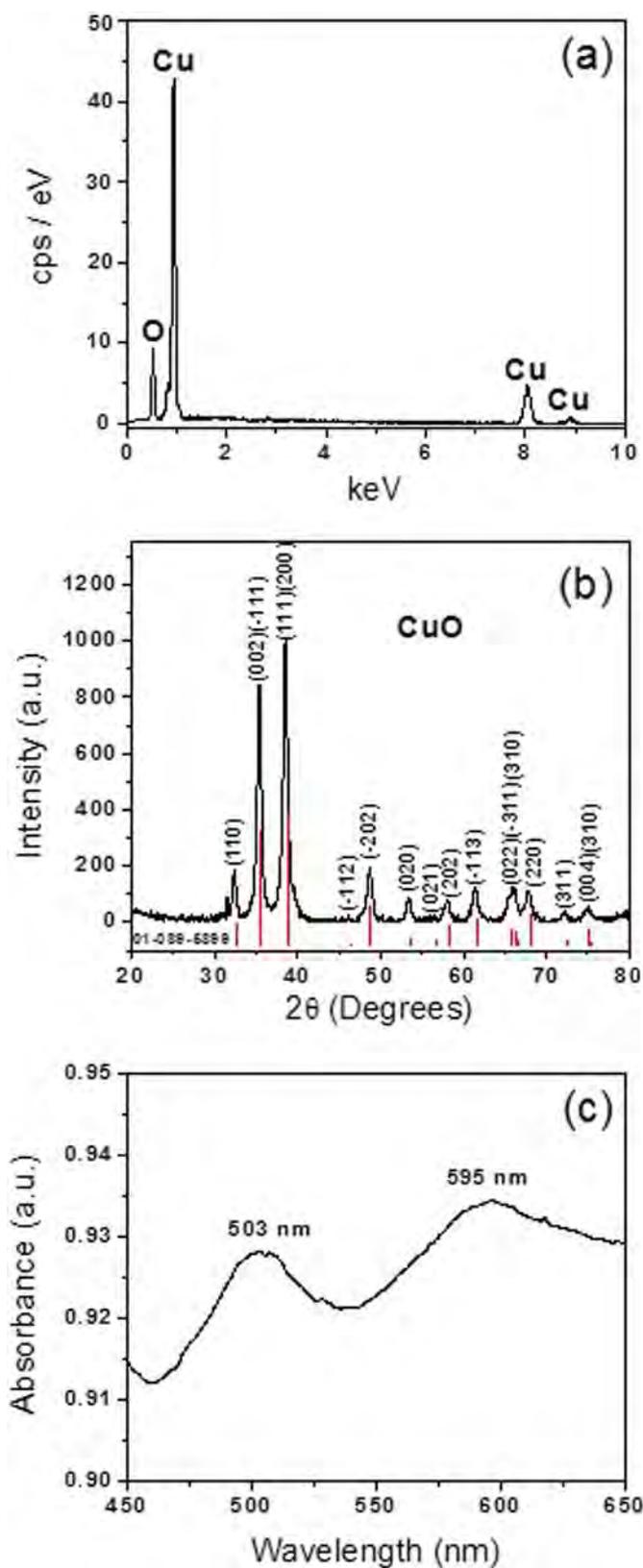


Fig. 2. (a) EDS Chemical analysis of the CuO hedgehog-like, (b) X-ray diffraction pattern, and (c) UV–vis spectra of CuO hedgehog-like synthesized.

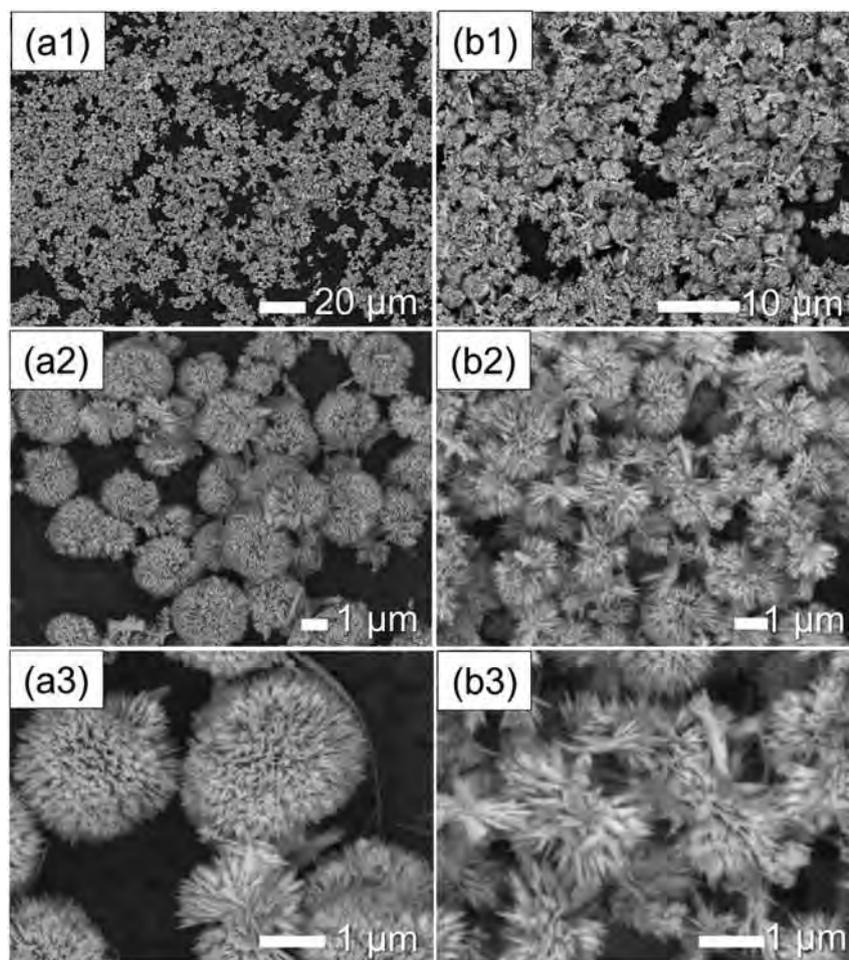


Fig. 3. (a1)-(a3) SEM images exhibit CuO hedgehog-like nanostructures at different amplifications, prepared with a precursor salt concentration of 18 mM, and (b1)-(b3) a concentration of precursor salt 20 mM.

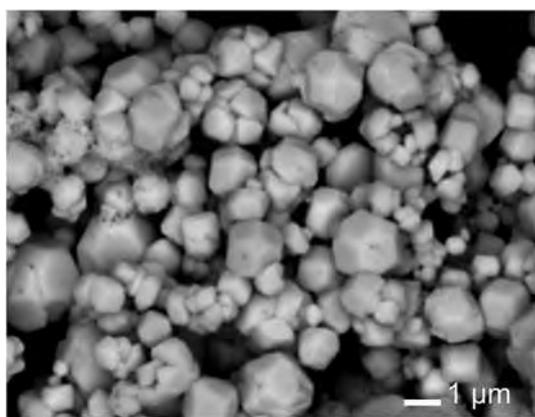


Fig. 4. SEM image exhibit coalescence of Cu_2O faceting particles.

Fig. 5 shows an EDS-chemical mapping analysis of the nanostructured particles. The mapping images reveal a remarkable point density of Cu and O elements distributed in all regions of the morphology of the particles, indicating that the as-synthesized

nanostructures are formed of the CuO monoclinic phase as determined by the XRD patterns.

TEM analysis was carried out to complement the structural characterization of the hierarchical CuO architectures, as shown in **Fig. 6**. Similar to the SEM results, it is observed that the CuO particles are assembled from multiple spikes. Each spike is showing its sharp tips where the entire particle resembles a hedgehog-like morphology as shown in the high-angle dark-field annular imaging (HAADF) **Fig. 6(a)**. The selected area electron diffraction (SAED) pattern of the CuO hedgehog-like nanostructures (insert **Fig. 6(b)**) showed a set of diffraction rings indicating the polycrystalline nature of the sample. This study also proved that the particles growth from a polynuclear center due to several crystallographic orientations of the spikes. The rings can be indexed to the CuO monoclinic phase, which is in agreement with the XRD results. These micrographs also reveal that the products synthesized by this chemical reduction method show a novel morphologies obtained in CuO. Besides, the high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) image in **Fig. 6(c)** displays the d-spacing of 0.25 nm, which corresponds to the (-111) lattice planes of the CuO monoclinic phase.

The N_2 adsorption-desorption isotherm corresponding to CuO nanostructures is shown in **Fig. 7(a)**. Isotherm measurements of nitrogen

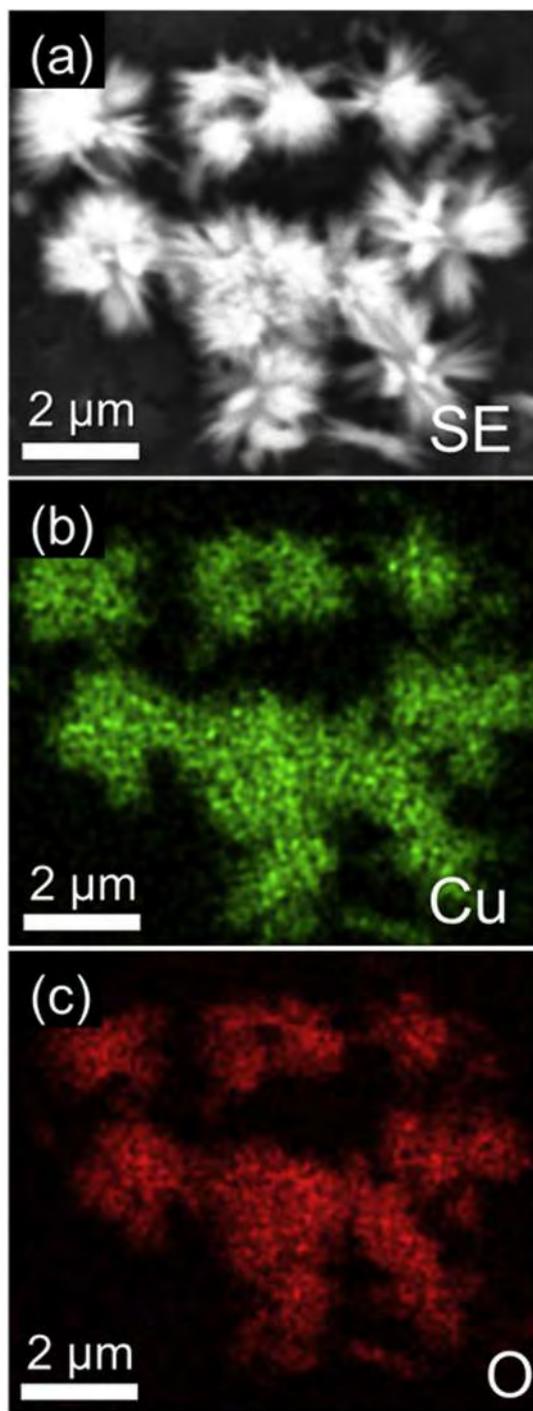


Fig. 5. Chemical mapping performed on the CuO hedgehog-like; (a) gray image; (b) copper X-rays map distribution; and (c) map distribution of oxygen.

adsorption reveal a specific surface area of approximately of 19.41 m²/g. The pore size distribution of the CuO Fig. 7(b) shows a pore distribution with a mean value of 3.41 nm and pore volume of 0.056 cm³/g using Barrett–Joyner–Halenda (BJH) method.

The as-synthesized nanostructures have a large number of active sites due to their available surface area that could favor the catalytic activity. Thus, the catalytic properties of CuO hedgehogs-like nanostructures were evaluated for the degradation of organics dyes such as

MB, RhB, and IC at room temperature, as shown in Fig. 8(a)–(c). As has been reported, the band corresponding to MB appears at 664 nm [35], the RhB at 554 nm [35,36] and IC at 608 nm [37]. As observed, a significant decrease in the intensity of the bands in the organic dyes demonstrates the ability of the CuO particles in the degradation process.

The percentage of removal of the dyes after a reaction time was obtained using the corresponding calibration curve as shown in Fig. 8(d). The graphs show the degradation percentage as a function of the time of each of the dyes with and without the presence of CuO hedgehogs-like. As observed, in the absence of microparticles, the organic dyes do not present meaningful degradation. However, using CuO particles, the degradation percentage was 86% for MB after 100 min, 89% for RhB after 120 min, and 94% for IC after 120 min.

Fig. 8(e) shows the obtained degradation rates derived from Fig. 8(a)–(c). The results are expressed regarding the kinetic constant (*k*), such as the slope of the curve and ln (*C*/*C*₀) against the degradation time for each of the dyes, according to the kinetic model of Langmuir–Hinshelwood [38]. The degradation rates values were *k* = 0.0173, *k* = 0.0176, and *k* = 0.0239 for the MB, RhB, and IC, respectively. These results indicate that the indigo carmine was degraded at a higher rate. The process efficiencies are attributed to the active sites of the nano-spikes increasing their potential sites of the catalytic activity. Thus, the potential uses of copper oxide nanostructures are highly dependent on its morphology.

In the present work, the catalytic activity of CuO hedgehog-like particles was evaluated in the MB, RhB and IC. It is difficult to compare these results with those obtained in the literature of different morphologies because depend on the exposed surface area for each material. Because, not all results published about the organic dyes degradation includes results of surface area measurements. The results showed lower degradation efficiency and a relatively lower kinetic rate than that reported by Kumar et al., attributed to both the use of H₂O₂ and light that improve its reaction rate [39]. However, in this investigation, better results of degradation efficiency were obtained using CuO hedgehog-like, compared with nanoparticle and microsphere Cu₂O [5]. On the other hand, these results are similar to what is reported by the results published by Xing Wang et al. in the degradation of RhB with flower-like CuO [36]. It is well known that the surface area of the catalyst promotes the oxide-reduction reaction via active sites. On the other hand, few studies have been reported regarding the evaluation of the catalytic activity in RhB and IC using CuO nanostructures [40–42].

4. Conclusions

In summary, CuO hedgehog-type nanostructures, with sizes from 1 to 3 μm, were successfully synthesized by a chemical reduction method using copper chloride as a precursor salt and sodium borohydride as a reducing agent. SEM and TEM techniques confirm the morphology and composition of hedgehog-like CuO particles. The time-dependent CuO particles growth as the result of solution aging after one month; and are composed of numerous one-dimensional nano-spikes synthesized from precursor-salt concentrations from 16 up to 20 nm. XRD analysis indicates that the reflections of the as-prepared products are indexed to the CuO monoclinic phase. The UV–vis spectrum of the nanostructures shows two SPR absorption bands situated at 503 nm and 595 nm, corresponding to the CuO particles. The UV–vis spectra show an excellent degradation of organic dyes MB, RhB and IC as a function of time in the presence of CuO particles.

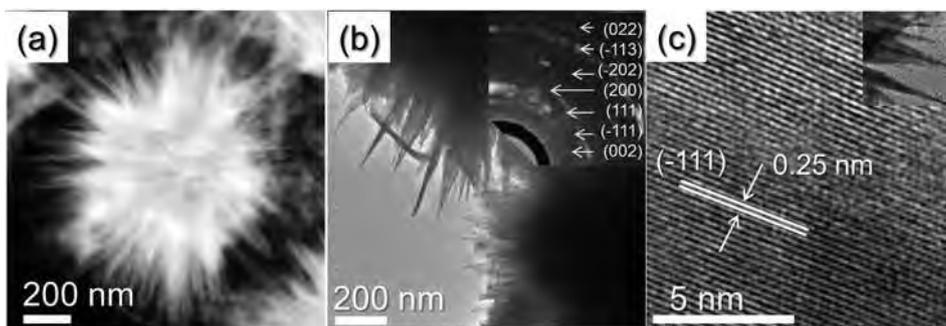


Fig. 6. (a) HAADF-TEM image of CuO nanostructures showing hedgehog-like morphologies; (b) Bright-field TEM image, and (c) HRTEM image that indicates interplanar spacings of 0.25 nm corresponding to CuO.

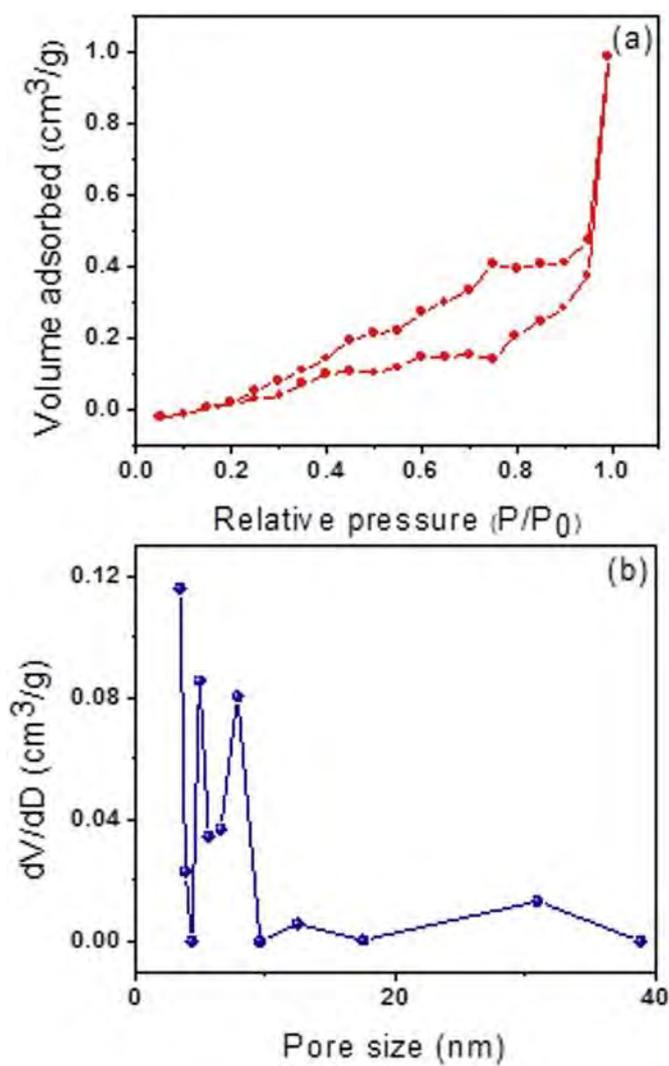


Fig. 7. Nitrogen adsorption-desorption isotherm (a) and pore size distribution (b) of CuO hedgehog-like nanostructures.

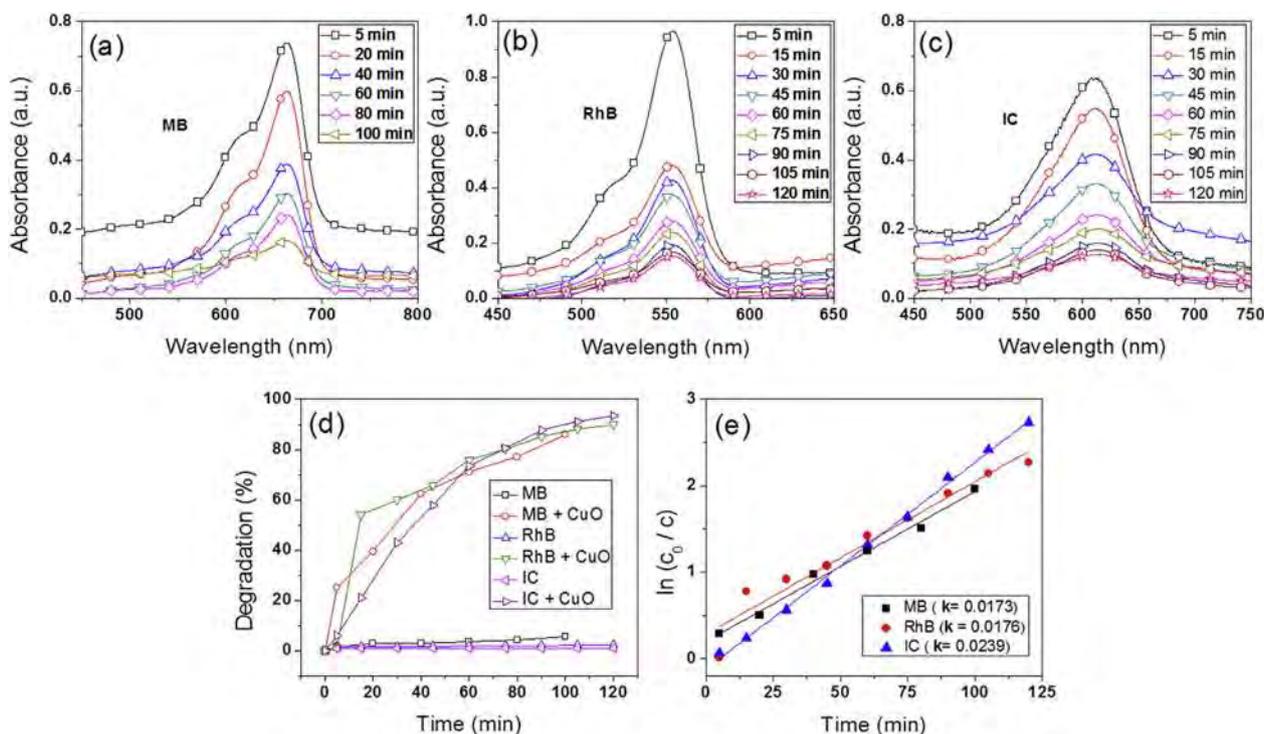


Fig. 8. (a)–(c) UV–vis spectra showing the MB, RhB and IC degradation with the time dependence in the presence of CuO hedgehog-like, (d) show the degradation percentage as a function of the time and (e) kinetics of degradation.

Acknowledgement

M.S. Aguilar would like to thank the National Council of Science and Technology (Conacyt) of Mexico for their financial support. We thank Luz Ma Reyna Avilés Arellano from CINVESTAV-Queretaro for the technical support on BJH analysis.

References

- N. Sreeju, A. Rufus, D. Philip, Studies on catalytic degradation of organic pollutants and anti-bacterial property using biosynthesized CuO nanostructures, *J. Mol. Liq.* 242 (2017) 690–700.
- Z. Zhang, H. Chen, H. Che, Y. Wang, F. Su, Facile synthesis of high surface area hedgehog-like CuO microspheres with improved lithium storage properties, *Mater. Chem. Phys.* 138 (2013) 593–600.
- Z. Yuan, Y. Wang, Y. Qian, A facile room-temperature route to flower-like CuO microspheres with greatly enhanced lithium storage capability, *RSC Adv.* 2 (2012) 8602–8605.
- J. Zhang, J. Liu, Q. Peng, X. Wang, Y. Li, Nearly monodisperse Cu₂O and CuO nanospheres: preparation and applications for sensitive gas sensors, *Chem. Mater.* 18 (2006) 867–871.
- M.S. Aguilar, G. Rosas, A new synthesis of Cu₂O spherical particles for the degradation of methylene blue dye, *Environ. Nanotechnology Monit. Manag.* 11 (2019) 100–195.
- M. Abaker, G.N. Dar, S.A. Umar Ahmad Zaidi, A. Ibrahim Ahmed, S. Baskou, Environ. Nanotechnology Monit. Manag. A. Al-Hajry, CuO nanocubes based highly-sensitive 4-nitrophenol chemical sensor, *Sci. Adv. Mater.* 4 (2012) 888–892.
- M.S. Aguilar, G. Rosas, Facile synthesis of Cu₂O particles with different morphologies, *J. Solid State Chem.* 270 (2019) 192–199.
- D. Wang, M. Mo, D. Yu, L. Xu, F. Li, Y. Qian, Large-Scale growth and shape evolution of Cu₂O cubes, *Cryst. Growth Des.* 3 (2003) 717–720.
- Haolan Xu, Wenzhong Wang, Wei Zhu, Shape evolution and size-controllable synthesis of Cu₂O octahedra and their morphology-dependent photocatalytic properties, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 13829–13834.
- Z. Hai, C. Zhu, J. Huang, H. Liu, J. Chen, Controllable synthesis of CuO nanowires and Cu₂O crystals with shape evolution via γ -irradiation, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 7217–7219.
- Y.W. Zhu, T. Yu, F.C. Cheong, X.J. Xu, C.T. Lim, V.B.C. Tan, J.T.L. Thong, C.H. Sow, Large-scale synthesis and field emission properties of vertically oriented CuO nanowire films, *Nanotechnology* 16 (2005) 88–92.
- S.Q. Wang, J.Y. Zhang, C.H. Chen, Dandelion-like hollow microspheres of CuO as anode material for lithium-ion batteries, *Scripta Mater.* 57 (2007) 337–340.
- Di Chen, Guozhen Shen, Kaibin Tang, Yitai Qian, Large-scale synthesis of CuO shuttle-like crystals via a convenient hydrothermal decomposition route, *J. Cryst. Growth* 254 (2003) 225–228.
- S.K. Shinde, D.Y. Kim, G.S. Ghodake, N.C. Maile, A.A. Kadam, D.S. Lee, M.C. Rath, V.J. Fulari, Morphological enhancement to CuO nanostructures by electron beam irradiation for biocompatibility and electrochemical performance, *Ultrason. Sonochem.* 40 (2018) 314–322.
- Q. Zhou, T. Li, W. Xu, H. Zhu, Y. Zheng, Ultrathin nanosheets-assembled CuO flowers for highly efficient electrocatalytic water oxidation, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 8141–8150.
- R. Yuan, H. Li, X. Yin, L. Zhang, J. Lu, Stable controlled growth of 3D CuO/Cu nanoflowers by surfactant-free method for non-enzymatic hydrogen peroxide detection, *J. Mater. Sci. Technol.* 34 (2018) 1692–1698.
- Q. Tang, X. Hu, M. He, L. Xie, Z. Zhu, J. Wu, Effect of platinum doping on the morphology and sensing performance for CuO-based gas sensor, *Appl. Sci.* 8 (2018) 1091.
- X. Han, T. Dong, CTAB-assisted hydrothermal synthesis of three-dimensional CuO flower-like architectures, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29 (2018) 637–642.
- A. Genc, Hydrothermal synthesis of cuprous oxide Nanoflowers and characterization of their optical properties, *J. Nat. Appl. Sci.* 22 (2018) 397–401.
- C. Yang, F. Xiao, J. Wang, X. Su, 3D flower- and 2D sheet-like CuO nanostructures: microwave-assisted synthesis and application in gas sensors, *Sensor. Actuator. B* 207 (2015) 177–185.
- Junwu Zhu, Huiping Bi, Yanping Wang, Xin Wang, Xujie Yang, Lude Lu, Synthesis of flower-like CuO nanostructures via a simple hydrolysis route, *Mater. Lett.* 61 (2007) 5236–5238.
- N.F. Andrade Neto, P.M. Oliveira, R.M. Nascimento, C.A. Paskocimas, M.R.D. Bomio, F.V. Motta, Influence of pH on the morphology and photocatalytic activity of CuO obtained by the sonochemical method using different surfactants, *Ceram. Int.* 50 (2011) 3540–3554.
- J. Xia, H. Li, Z. Luo, H. Shi, K. Wang, H. Shu, Y. Yan, Microwave-assisted synthesis of flower-like and leaf-like CuO nanostructures via room-temperature ionic liquids, *J. Phys. Chem. Solids* 70 (2009) 1461–1464.
- Y.X. Zhang, M. Huang, F. Li, Z.Q. Wen, Controlled synthesis of hierarchical CuO nanostructures for electrochemical capacitor electrodes, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 8645–8661.
- M.P. Rao, V.K. Ponnusamy, J.Y. J. Wu, A.M. Asirid, S. Anandana, Hierarchical CuO microstructures synthesis for visible light driven photocatalytic degradation of Reactive Black-5 dye, *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (2018) 6059–6068.
- D.P. Volanti, D. Keyson, L.S. Cavalcante, A.Z. Simoes, M.R. Joya, E. Longo, J.A. Varela, P.S. Pizani, A.G. Souza, Synthesis and characterization of CuO flower-nanostructure processing by a domestic hydrothermal microwave, *J. Alloy. Comp.* 459 (2008) 537–542.
- G.S. Gund, D.P. Dubal, D.S. Dhawale, S.S. Shinde, C.D. Lokhand, Porous CuO nanosheet clusters prepared by a surfactant assisted hydrothermal method for high performance, supercapacitors, *RSC Adv.* 3 (2013) 24099–24107.

- [28] B. Zhao, P. Liu, H. Zhuang, Z. Jiao, T. Fang, W. Xu, B. Lub, Y. Jian, Hierarchical self-assembly of microscale leaf-like CuO on graphene sheets for high-performance electrochemical capacitors, *J. Mater. Chem. 1* (2013) 367–373.
- [29] H. Zhang, J. Feng, M. Zhang, Preparation of flower-like CuO by a simple chemical precipitation method and their application as electrode materials for capacitor, *Mater. Res. Bull.* 43 (2008) 3221–3226.
- [30] A.A. Radhakrishnan, B.B. Beena, Structural and optical absorption analysis of CuO nanoparticles, *Intl. J. Agric. Crop Sci.* 2 (2014) 158–161.
- [31] M. Salavati-Niasari, F. Davar, Synthesis of copper and copper (I) oxide nanoparticles by thermal decomposition of a new precursor, *Mater. Lett.* 63 (2009) 441–443.
- [32] B.K. Park, S. Jeong, D. Kim, J. Moon, S. Lim, J.S. Kim, Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method, *J. Colloid Interface Sci.* (2007) 417–424.
- [33] N. Arul Dhas, C. Paul Raj, A. Gedanken, Synthesis, characterization, and properties of metallic copper nanoparticles, *Chem. Mater.* 10 (1998) 1446–1452.
- [34] Z. Yang, J. Xu, W. Zhang, A. Liu, S. Tang, Controlled synthesis of CuO nanostructures by a simple solution route, *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 1390–1396.
- [35] M. Bordbar, Z. Sharifi-Zarchi, B. Khodadadi, Green synthesis of copper oxide nanoparticles/clinoptilolite using *Rheum palmatum* L. root extract: high catalytic activity for reduction of 4-nitro phenol, rhodamine B, and methylene blue, *J. Sol. Gel Sci. Technol.* 81 (2017) 724–733.
- [36] X. Wang, J. Yang, L. Shi, M. Gao, Surfactant-free synthesis of CuO with controllable morphologies and enhanced photocatalytic property, *Nanoscale Res. Lett.* 11 (2016) 125.
- [37] M.M. Mohamed, I. Othman, R.M. Mohamed, Synthesis and characterization of MnOx/TiO2 nanoparticles for photocatalytic oxidation of indigo carmine dye, *J. Photochem. Photobiol., A* 191 (2007) 153–161.
- [38] Y. Li, X. Li, J. Li, Photocatalytic degradation of methyl orange by TiO2-coated activated carbon and kinetic study, *Water Res.* 40 (2006) 1119–1126.
- [39] Bharat Kumar, Soumen Saha, Aparna Ganguly, Ashok K. Ganguli, A facile low temperature (350 °C) synthesis of Cu2O nanoparticles and their electrocatalytic and photocatalytic properties, *RSC Adv.* 4 (2014) 12043–12049.
- [40] Hao Li, Jinyun Liao, Tao Zeng, A facile synthesis of CuO nanowires and nanorods, and their catalytic activity in the oxidative degradation of Rhodamine B with hydrogen peroxide, *Catal. Commun.* 46 (2014) 169–173.
- [41] S. Zaman, A. Zainelabdi, G. Amin, O. Nur, M. Willander, Efficient catalytic effect of CuO nanostructures on the degradation of organic dyes, *J. Phys. Chem. Solids* 73 (2012) 1320–1325.
- [42] N. Phutanon, P. Pisitsak, H. Manuspiya, S. Ummartyotin, Synthesis of three-dimensional hierarchical CuO flower-like architecture and its photocatalytic activity for rhodamine b degradation, *J. Sci.: Adv. Mater. Devices* 3 (2018) 310–316.