



SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NANOPARTICULAS DE CeO₂ DEPOSITADAS SOBRE MgO CON MORFOLOGIAS CONTROLADAS

Piña Marcos, Sabrina¹

1Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química, INTEC (UNL-CONICET)

Director: Sebastián Collins

Área: Ciencias Exactas

Palabras claves: nanopartículas, morfología controlada, óxido de magnesio

INTRODUCCIÓN

Las nanopartículas de materiales inorgánicos tienen aplicaciones en campos como biomedicina, electrónica, electroquímica y catálisis. Las propiedades de las nanopartículas de óxidos metálicos se ven ampliamente influenciadas por su tamaño, morfología y caras expuestas. En este trabajo se llevó a cabo la síntesis para nanopartículas de óxido de magnesio con morfología controlada, de nanocubos y nanoplacas hexagonales. Sobre estas, se depositó óxido de cerio como material catalíticamente activo. Los materiales obtenidos se caracterizaron por microscopía electrónica y espectroscopía Raman.

OBJETIVOS

- Sintetizar materiales avanzados, en los cuales se depositen películas delgadas/clusters de óxido de cerio como fase activa sobre nanopartículas de MgO con morfología controlada de nanocubos y nanohexágonos.
- Caracterizar los sistemas activos obtenidos en cuanto a su estructura morfológica haciendo especial énfasis en el análisis nano-estructural y nano-analítico por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), y espectroscopía Raman.

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

Instrumento: PICT-01332

Año convocatoria: 2018

Organismo financiador: ANPCyT

Director/a: Dr. Sebastián Collins



METODOLOGÍA

Síntesis de Nanopartículas de óxido de magnesio

Se utilizaron dos métodos de síntesis de nanopartículas de MgO. Para la oxidación de vapor de magnesio, se utilizó un reactor de cuarzo tubular de flujo pasante, calefaccionado eléctricamente (hasta 700°C). Se colocó una cinta de magnesio (Biopack, 99,5%) dentro del reactor y se hizo pasar una mezcla de 20mL/min de argón (99,999%) y 10 mL/min de oxígeno (99,999%). El reactor se calentó hasta 650°C empleando una rampa de temperatura de 10°C/min. La temperatura final se mantuvo 2 horas.

En el segundo método, denominado método hidrotermal, se utilizó una solución acuosa 0,80 M de nitrato de magnesio, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, (Biopack, 98%) como fuente de magnesio y solución de NH_3 concentrado al 25%v/v como agente precipitante. La solución resultante se mantuvo bajo agitación constante durante 30 minutos. Posteriormente, el sistema de autoclave se mantuvo a 180 °C durante 24 horas (presión autógena 10 atm). El sólido obtenido se separó por medio de centrifugación a 5000 rpm durante 15 minutos y se lavó dos veces con agua destilada. Finalmente se secó en estufa a 70°C y se almacenó. El sólido obtenido fue $Mg(OH)_2$ y este se calcinó a 450°C durante 24 horas para obtener MgO (temperatura determinada por termogravimetría).

Sobre ambos óxidos de magnesio se dispersó óxido de cerio empleando el método de impregnación a humedad incipiente y posterior calcinación en aire. Se depositó una carga equivalente a una monocapa de CeO_2 , agregando solución de 0,1 M de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Sigma-Aldrich, 99%) en acetona, lentamente y agitando la muestra a medida que se agregaba la solución. Posteriormente se secaron en estufa durante 24 h y se calcinó en la mufla a 650°C durante 24h.

Caracterización

Para caracterización de las nanopartículas sintetizadas, se realizó análisis termogravimétrico para determinar la menor temperatura de calcinación para obtener MgO. Se utilizó un equipo de termogravimetría (TGA) marca TA Instruments modelo Q500.

Todos los materiales se analizaron mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) utilizando el microscopio JEOL modelo 2100 Plus del CCT-Santa Fe, operado en modo transmisión de alta resolución (HRTREM) y modo transmisión barrido (STEM) a 200kV. Se adquirieron espectros Raman empleando un espectrofotómetro dispersivo Renishaw InVia con un laser de 405 nm. La muestra se colocó dentro de una celda de flujo pasante marca Linkam con ventanas de cuarzo.

RESULTADOS

Los materiales obtenidos fueron analizados mediante microscopía electrónica de transmisión con el fin de determinar la morfología predominante en ellas (Fig. 1). Las partículas obtenidas por el método de oxidación de vapor de magnesio presentaron forma cúbica de entre 50-200 nm de lado (MgO-c). Sin embargo, también pudo observarse la presencia de una importante cantidad de partículas que no poseen una morfología definida.

Los resultados del análisis TEM mostraron que los cubos de MgO exponían caras

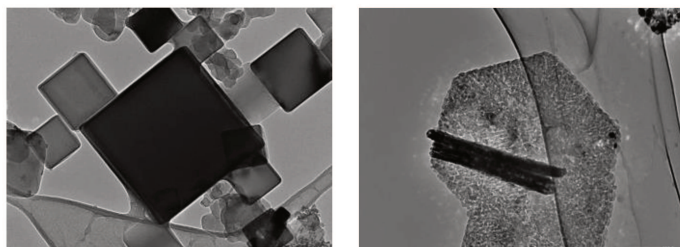


Figura 1. Imágenes TEM de partículas de MgO con forma cúbica (MgO-c) sintetizadas por método de oxidación de vapor (A) y con forma de placas hexagonales (MgO-h) por método hidrotermal (B).

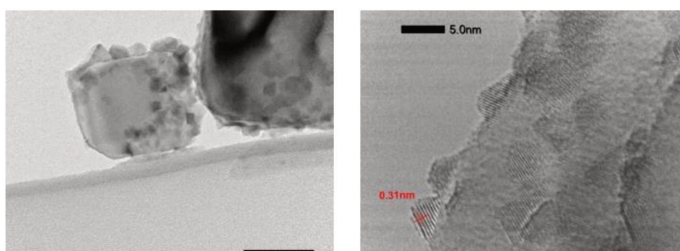


Figura 2. Imágenes TEM donde se observan las partículas de CeO_2 depositadas sobre MgO-c (A) y sobre MgO-h (B)

CeO_2 se observa formando partículas muy pequeñas de 3-6 nm algunas de las cuales se observan bien cristalizadas, pero también agregados de CeO_x sin una morfología definida.

Los espectros Raman mostraron la presencia de la señal típica de la vibración simétrica F2 del CeO_2 a 465 cm^{-1} , junto con un pico a 1100 cm^{-1} asignado a al modo 2LO (modo óptico longitudinal de segundo orden). Esta última banda se asocia la presencia de defectos (vacancias de oxígeno). Se observa que la intensidad de la banda 2LO posee una intensidad relativa a la señal F2 mayor en el caso de la muestra $\text{CeO}_2/\text{MgO-h}$, lo cual indica la presencia de partículas de CeO_2 con mayor concentración de defectos, en buen acuerdo con las imágenes TEM.

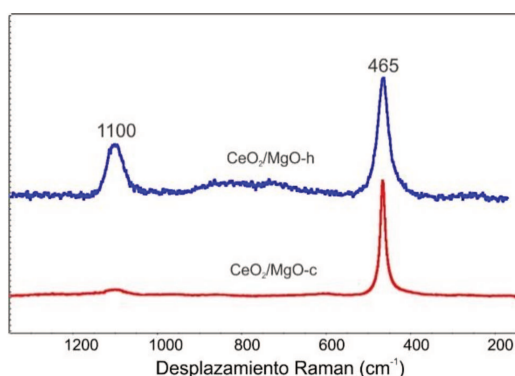


Figura 3. Espectros Raman de las muestras $\text{CeO}_2/\text{MgO-c}$ y $\text{CeO}_2/\text{MgO-h}$.

CONCLUSIONES

Se utilizaron dos métodos de síntesis para obtener nanopartículas de MgO con morfología controlada. En primer lugar se utilizó como método de síntesis la oxidación de vapor de magnesio, en la cual se obtuvieron partículas de forma cúbica, aunque con presencia de partículas sin morfología definida. El método de síntesis hidrotermal formó exclusivamente partículas con morfología de placas hexagonales. Sobre ambos sistemas, se depositó óxido de cerio. En el caso del MgO de forma cúbica, el CeO₂ se depositó con forma de cubo-octaedros truncados. Mientras que en el MgO de forma hexagonal el CeO₂ se depositó con forma triangular-plana con presencia de agregados no cristalinos. Los espectros Raman confirman la presencia de sitios con defectos (vacancias de oxígeno) en mayor proporción en el sistema CeO₂/MgO. La presencia de defectos se asocia con una mayor actividad catalítica que será evaluada en continuidad de este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Zhaohui, W. 2006.** Shape control of inorganic nanoparticles from solution. *Nanoscale*, 8, 1237-1259. doi: <https://doi.org/10.1039/C5NR07681A>
- Stanik, S.; Muller, M.; Diwald, O.; Sterrer, M.; Knozinger, E. y Bernardi J. 2005.** Size-Dependent Optical Properties of MgO Nanocubes. *Angewandte Chemie International Edition*, 44, 4917 –4920. doi:10.1002/anie.200500663
- Pradeep, N.; Venkatachalaiah, C.; Venkatraman, U.; Santhosh, C.; Bhatnagar, A.; Jeong, S. y Grace, A. 2017.** Magnesium oxide nanocubes deposited on an overhead projector sheet: synthesis and resistivity-based hydrogen sensing capability. *Microchim Acta*. doi:10.1007/s00604-017-2348-3
- Zheng, Y.; Zhang, X; Wuan, X; Wuan, Q; Bai, Z y Zhang, Z. 2016.** Morphological and Surface Structural Evolutions of MgO Particles from Parallelograms to Rods. *The Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/C6CE00069J
- Kumari, L.; Li, W; Vannoy C; Leblanc R; Wang, D. 2009.** Synthesis, characterization and optical properties of Mg(OH)₂ micro-/nanostructure and its conversion to MgO. *Ceramics International*. 35, 3355-3364. doi:10.1016/j.ceramint.2009.05.035