

Análisis estructural y morfológico de nanoestructuras de ZnO-CuO/GOr sintetizadas por vía química verde

Structural and morphological analysis of ZnO-CuO/GOr nanostructures synthesized by the green chemistry route

E. Torres-Santillán ^{a,*}, D. Ramírez-López ^a, J.A. Arroyo-Calderón ^a, M.A. Castañeda-Olmos ^a, M. Ortega-Avilés ^b

^a Departamento de Formación Básica, Instituto Politécnico Nacional, Código postal 07738, Ciudad de México, México.

^b Centro de Nanociencias y Micro Nanotecnología, Instituto Politécnico Nacional, Código postal 07738, Ciudad de México, México.

Resumen

En este trabajo, se sintetizaron nanoestructuras de óxido de zinc con óxido de cobre soportadas sobre óxido de grafeno reducido (ZnO-CuO/GOr) a diferentes concentraciones por una ruta de química verde empleando ácido cítrico como disolvente y extracto acuoso de eucalipto como reductor. Las nanoestructuras de ZnO-CuO/GOr obtenidas se analizaron morfológicamente con microscopía electrónica de barrido (MEB), estructuralmente con la técnica difracción de rayos-X (DRX) y adicionalmente, se realizó un análisis químico estructural por espectroscopía infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR). La morfología superficial del nanocompuesto ZnO-CuO/GOr muestra aglomeraciones irregulares dispuestas uniformemente en la superficie de las láminas de óxido de grafeno. Los resultados de DRX indican que las nanopartículas de ZnO presentan la estructura de la wurtzita, las nanopartículas de CuO muestran una estructura en fase monoclinica. Con los espectros FT-IR se identificaron biomoléculas de -OH, -CH₃ y C=O en las diferentes longitudes de onda correspondientes de las nanoestructuras ZnO-CuO/GOr.

Palabras Clave: Nanoestructura, Óxido de zinc, Óxido de cobre, Óxido de grafeno

Abstract

In this work, zinc oxide nanostructures with copper oxide supported on reduced graphene oxide (ZnO-CuO/GOr) were synthesized at different concentrations by a green chemistry route using citric acid as solvent and aqueous extract of eucalyptus as a reductant. The ZnO-CuO/GOr nanostructures obtained were morphologically analyzed with scanning electron microscopy (SEM), structurally with the X-ray diffraction (XRD) technique, and additionally, a structural chemical analysis was performed by infrared spectroscopy with Fourier transform (FT-IR). The surface morphology of the nanocomposite ZnO-CuO/GOr shows irregular agglomerations arranged uniformly on the surface of graphene oxide sheets. XRD results indicate that ZnO nanoparticles exhibit the structure of wurtzite, and CuO nanoparticles show a monoclinic phase structure. With the (FT-IR) spectra, biomolecules of -OH, -CH₃, and C = O were identified in the different wavelengths corresponding to the ZnO-CuO/GOr nanostructures.

Keywords: Nanostructure, Zinc oxide, Copper oxide, Graphene oxide

1. Introducción

En los últimos años, los materiales semiconductores de heterounión p-n soportados con materiales de carbono han mostrado un comportamiento de capacitancia híbrida y una mayor densidad de potencia (Yu *et al.*, 2013). Los nanocompuestos de óxido metálicos exhiben un comportamiento de capacitancia faradaica, mientras que el carbono en el compuesto presenta un comportamiento de

capacitancia eléctrica de doble capa. Este comportamiento ocurre con grandes áreas de superficie específicas, mejorando la capacitancia específica y la densidad de energía (Huguet, 2000). Los materiales con alto comportamiento redox pueden cumplir con este requisito, por lo que la combinación de dos semiconductores con energías de banda diferente mejora efectivamente las propiedades electroquímicas para aplicaciones en supercondensadores. Además, las reacciones redox faradaicas rápidas ocurren en los semiconductores de

*Autor para la correspondencia: estorress@ipn.mx

Correo electrónico: estorress@ipn.mx (Esther Torres-Santillan), dramirez11501@alumno.ipn.mx (Daniela Ramírez-López), jarroyoc1500@alumno.ipn.mx (Jareth Antonio Arroyo-Calderón), mcastanedao1800@alumno.ipn.mx (Mauricio Antonio Castañeda-Olmos), maortega@ipn.mx (Mayahuel Ortega-Avilés),

heterounión p-n, con la alta capacitancia ya mencionada (Zapata-Benabithé *et al.*, 2016; Rajakumari *et al.*, 2023). La heterounión p-n de semiconductores que se han investigado debido a sus reacciones farádicas rápidas, son CuO-ZnO, Co₃O₄ soportado en NiO, ZnO-NiO, NiO-Co₃O₄ y MnO₂-NiO, que han mostrado una alta capacitancia específica al aumentar los sitios electroactivos entre las interfaces electrodo-electrolito (Hasnidawani *et al.*, 2016; Nagarani *et al.*, 2022; Subhash *et al.*, 2023). Un alto comportamiento redox de material de óxido es el óxido de zinc (ZnO), el cual ha despertado un mayor interés en la investigación debido a sus excelentes propiedades ópticas, mecánicas, eléctricas, químicas y piezoeléctricas. ZnO es un compuesto semiconductor II-IV de tipo-n con una banda prohibida directa de 3,37 eV (Qing, *et al.*, 2013). Tiene varias ventajas, como fácil disponibilidad, bajo costo y facilidad de preparación (Albiter *et al.*, 2021). El óxido de cobre (CuO) es otro material de electrodo prometedor que ha recibido mucha atención debido a sus propiedades físicas y electroquímicas flexibles (Xiang J. *et al.* 2011; Subhash *et al.*, 2023). Debido a sus propiedades únicas, como bajo costo, no toxicidad, buena estabilidad térmica y química, y alta capacitancia teórica, el CuO se ha convertido en un material importante en el campo del almacenamiento de energía (Irum *et al.*, 2022). Por ejemplo, las mediciones de Siva *et al.* informaron que los valores de capacitancia específico del compuesto CuO/ZnO alcanzó un valor de 188.07 F/g a 0.4 A/g y una eficiencia coulombica de 99.85 % utilizando soluciones electrolíticas al 3 M KOH. Se han propuesto numerosos métodos para sintetizar nanocompuestos binarios de óxido de grafeno basados en óxidos metálicos para aplicaciones en supercondensadores (Sangeetha *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2011). La síntesis verde de nanoláminas de grafeno/materiales de electrodos compuestos de ZnO, incrementaron la capacitancia específica a 62.2 F/g obteniendo una densidad de potencia de 8.1 kW/kg en 1 M de solución de KOH (Wang, *et al.*, 2011). Según los informes de Kumar *et al.*, 2015, demuestran claramente que los óxidos bimetalicos con óxido de grafeno (GOr) tienen un mejor rendimiento para aplicaciones en supercondensadores; por lo tanto en este trabajo hemos diseñado el ZnO-CuO/GOr como material electroactivo utilizando un método verde de disociación con ácido cítrico y co-precipitación con extracto de eucalipto, y por medio de la caracterización morfológica y estructural con técnicas como MEB, DRX, e FT-IR se analiza y determina si el método de coprecipitación por una ruta de química verde puede obtener materiales compuestos con alta pureza y selectividad, para su futura evaluación en el campo electroquímico.

2. Experimental

En un vaso de precipitados se colocó 1 g de GOr (previamente sintetizado usando el método de Hummers) con 50 ml de agua destilada y se llevó a ultrasonido durante 1 hora, calentándolo hasta una temperatura entre 70 °C – 80 °C, después por goteo se adicionó 25 ml de una solución de acetato de zinc (0.1 mmol/ml; Sigma Aldrich, 98.0 %) y al mismo tiempo 25ml de una solución de acetato de cobre (0.1 mmol/ml; Sigma Aldrich, 99.9 %), y se ajustó el pH entre 3 a 5 con unas gotas ácido cítrico (0.1 mmol/ml; Sigma Aldrich, 99.5 %), se continuó la solución en ultrasonido para su completa disolución durante 2 horas; después se ajustó a

un pH básico entre 9 a 10, con unas gotas de extracto acuoso de hojas de eucalipto (previamente elaborado con 50 mg hojas/ml agua destilada), es entonces cuando empiezan a precipitar las nanopartículas de óxido de zinc y de cobre formando la nanoestructura de ZnO-CuO/GOr. Se llevó a enfriamiento inmediato con hielo durante 15 minutos, posteriormente se centrifugó, decantó y se lavó el precipitado varias veces con agua destilada para después secarlo a 80 °C en una estufa durante 24 horas. Se llevó a cabo un similar procedimiento para elaborar las nanoestructuras ZnO/GOr y CuO/GOr y GOr, colocando el GOr con agua y adicionando la solución correspondiente de acetato de zinc (0.1mmol/ml) o de acetato de cobre (0.1mmol/ml) durante el procedimiento anterior mencionado.

2.1. Caracterización estructural y morfológica

La morfología, tamaño de partícula y dispersión de las nanoestructuras de GOr, CuO/GOr, ZnO/GOr y ZnO-CuO/GOr fueron observadas con un microscopio electrónico de barrido (Quanta 250 marca FEI) a condiciones de bajo vacío a presión entre 1.4e-5 y 2e-5 mbar, 15 kV, spot size de 3.5 y distancia de trabajo de 10 mm. La estructura cristalina fue analizada con un equipo de difracción de rayos-X (Siemens D5000 con una radiación monocromática Cu-K α 1=1,5406Å) en un intervalo 2 θ desde 10° hasta 100° con una velocidad de barrido de 2°/min., voltaje 35 kV y corriente 25 mA

2.2. Caracterización química estructural

El análisis para obtener la estructura química se realizó por medio de espectroscopía FT-IR para los nanomateriales GOr, CuO/GOr, ZnO/GOr y ZnO-CuO/GOr, utilizando el espectrómetro Spectrum Two FT-IR de Perkin Elmer con longitud de onda de 532 nm. Todas las corridas se realizaron entre una longitud de onda de 500 a 4000 cm⁻¹, realizando un background previo para eliminar la señal del aire.

3. Resultados y discusión

3.1. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

En la Figura (1a) se muestra la micrografía de la muestra de ZnO-CuO/GOr sintetizada por una vía verde, en la superficie de la muestra se observan aglomeraciones irregulares con diferentes tamaños aproximadamente entre 1 a 5 micrómetros. La Figura (1b) muestra el análisis químico EDS donde se corrobora la presencia de zinc, cobre, oxígeno y carbono, se visualizan otros elementos como el Al, S y Si posiblemente relacionados con el extracto de eucalipto usado en el proceso de reducción en la síntesis verde. En la Figura (1c-1d) se puede observar una distribución homogénea de los elementos de cobre, zinc y oxígeno sobre la superficie del soporte.

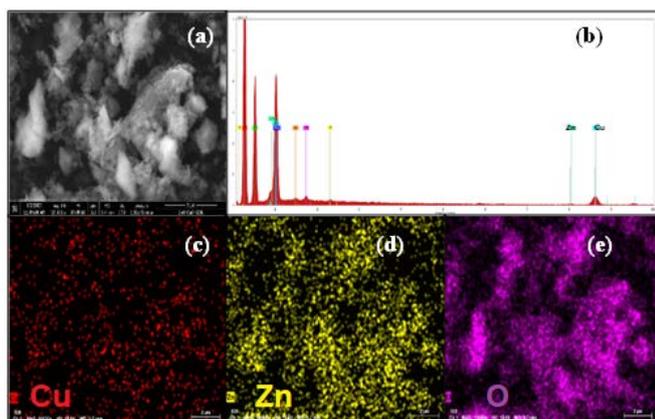


Figura 1. (a) Micrografía de nanoestructura ZnO-CuO/GOR, (b) Análisis químico por EDS y (c-e) mapeo de los elementos de cobre, zinc y oxígeno sobre la superficie.

3.2. Difracción de rayos X (DRX)

Debido a la presencia de GOR, las vibraciones de dispersión y la forma espectral variaron con ligeros movimientos de posición en algunas señales, lo que indica la formación de heteroestructuras de ZnO-CuO/GOR (Irum *et al.*, 2023). Los patrones de difracción de rayos X de la Figura 2, proporcionan los picos DRX para el ZnO (♦) en 2 theta en 34.4°, 36.3°, 47.5°, 56.6°, 62.9°, 66.4°, 67.9°, 69.1°, 72.6°, y 76° indicando la presencia de ZnO hexagonal según la (JCPDS 01-08-011) que corresponden a los planos (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), y (202). En la muestra ZnO/GOR hay ligeros movimientos de las señales del ZnO hacia la derecha indicando la formación de una heteroestructura con el soporte de óxido de grafeno, esto posiblemente debido a una mayor separación entre las capas del soporte por el oxígeno unido al zinc, ocasionando una expansión de las capas del GOR (Corona *et al.*, 2000). En la heteroestructura de CuO/rGO se presentan picos notables (★) por el CuO según la JCPDS (48-1548) en 2θ= 33.7°, 36.7°, 40°, 50°, 54°, 59°, 62.7°, 67.5°, 69.3°, 73.5°, y 76.3° los cuales son asignados a los planos (110), (002), (111), (-202), (020), (202), (-113), (022), (113), (311) y en (004), sugiriendo la formación fase monoclinica. El óxido de grafeno químicamente reducido GOR exhibe una estructura hexagonal con un pico de mayor intensidad en el ángulo 2θ en 26.55° la cual corresponde al plano de difracción (002) de acuerdo con la carta (ICSD 65-1528-1621).

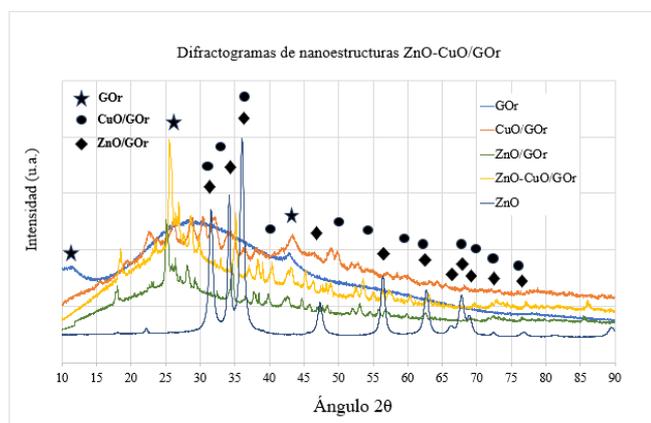


Figura 2. Difractograma de las nanoestructuras de GOR, CuO/GOR, ZnO/GOR, CuOZnO-CuO/GOR y ZnO sin soporte.

3.3. Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR)

En la Figura 3, se muestra la comparación de los espectros infrarrojos con transformada de Fourier, obtenidos de las nanoestructuras de GOR, CuO/GOR, ZnO/GOR y ZnO-CuO/GOR. En los espectros FT-IR encontramos distintas señales en las diferentes longitudes de onda, para la señal en 3307 cm^{-1} se localizan los grupos funcionales químicos hidroxilo (-OH), la nanoestructura que presenta mayor intensidad es la del ZnO/GOR; en la longitud de onda de 2981 cm^{-1} se encuentra la señal de estiramiento del grupo (C-H) la cual es identificada en la muestra de ZnO-CuO/GOR; en la señal de la longitud de onda de 1635 cm^{-1} ubicamos a grupos acíclico de alqueno (C=C), la cual se encuentra en todas las nanoestructuras excepto en la de CuO/GOR; entre la longitud de 1598-1395 cm^{-1} se encuentra la señal de los grupos (-C=O) y en 904 cm^{-1} los grupos (-CO) los cuales también se encuentran presentes en el extracto de eucalipto y actúan como agentes reductores y estabilizadores de las nanoestructuras. La señal de 600 cm^{-1} nos confirma la presencia del enlace entre el zinc y el oxígeno (Zn-O) (Mercano *et al.*, 2010). En la muestra de CuO/GOR se presenta una disminución de señales características de los grupos funcionales en general (Alka, *et al.*, 2023; Guzmán *et al.*, 2000; Janardhan *et al.*, 2020), y Herrera Rodríguez en el año 2021, explica como los grupos funcionales que se encuentran en el soporte de carbono sirven de anclaje de las nanopartículas metálicas durante la síntesis de decorado de partículas de Ag y Cu_2O , lo cual repercute en la señal de FT-IR disminuyendo los picos característicos de los grupos funcionales. Para el caso de los espectros del ZnO/GOR observamos que se intensifica la señal en la zona 3000 a 3500 cm^{-1} y 400-600 cm^{-1} , esto posiblemente por el incremento y exceso de enlaces del zinc con el oxígeno, esto se corrobora con el análisis DRX donde las señales se mueven a la derecha por la oxidación del zinc (Corona *et al.*, 2000).

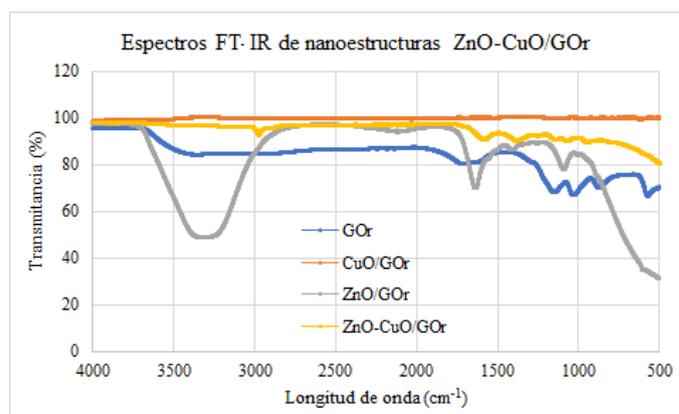


Figura 3. Espectros FT-IR de las nanoestructuras de GOR, CuO/GOR, ZnO/GOR, ZnO-CuO/GOR.

4. Conclusiones

Se sintetizaron nanoestructuras de ZnO-CuO/GOR a diferentes concentraciones por una vía química verde con un disolvente y reductor orgánico. El análisis MEB muestra aglomeraciones de forma amorfa diferentes tamaños entre 1 a 5 micrómetros, y por EDS se corrobora la presencia los elementos de zinc, cobre y

oxígeno que se encuentran distribuidos homogéneamente sobre la superficie. El soporte de GOr permite una distribución homogénea de las nanopartículas, debido a los sitios activos de anclaje (grupos funcionales) que presenta en la superficie. El análisis DRX muestra la formación de heteroestructuras de ZnO-CuO con el soporte de GOr por los ligeros movimientos en las señales. Los difractogramas indican la presencia de ZnO con estructura hexagonal de la wurzita y para el CuO la estructura se sugiere monoclinica. El análisis FT-IR corrobora la presencia de enlaces Zn-O por la señal del espectro entre 400 a 600 cm^{-1} , que van disminuyendo conforme la disminución de este compuesto. En la muestra con CuO desaparecen las señales FT-IR de los grupos funcionales, esto debido a la ocupación de los sitios activos (grupos funcionales) del soporte de GOr por las nanopartículas. Finalmente podemos indicar que con el método de vía química verde no se obtienen estructuras de alta pureza, posiblemente debido al empleo del extracto de eucalipto como reductor, por lo cual se propone realizar un procedimiento adicional de purificación con lavado y sometiendo a las muestras obtenidas a una temperatura de 300 °C para incrementar la pureza de las nanoestructuras obtenidas.

Agradecimientos

Autores agradecen el apoyo a través de los proyectos SIP 20230499 y SIP 20232646 del Instituto Politécnico Nacional.

Referencias

- Albiter E, Merlano AS, Rojas E, Barrera-Andrade JM, Salazar Á, Valenzuela MA. (2021). Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Performance of ZnO-Graphene Nanocomposites: A Review. *Journal of Composites Science.*; 5(1):4. <https://doi.org/10.3390/jcs5010004>.
- Alka Singh, Alka Agarwal. (2023) Anchoring CuO nanoparticle on nitrogen-doped reduced graphene oxide as nanocatalyst for the synthesis of 5-substituted-1H-tetrazole and 1,2,3-triazole derivatives, *Molecular Catalysis*, 547, 113377, 2468-8231 <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2023.113377>.
- Corona Hdez, Jose, Quintana, Patricia, Aguilar, D., Oliva, Ai, Aguilar, Marilyn. (2000). Películas delgadas de aluminio: efectos inducidos por ciclos de corriente eléctrica. https://www.researchgate.net/publication/242632235_Películas_delgadas_de_aluminio_efectos_inducidos_por_ciclos_de_corriente_electrica.
- Guzmán Duxtan, Aldo Javier, Rengifo Maraví, Joel Claudio, & Echevarría Muñoz, Jezabel Milagros. (2020). Síntesis y caracterización de nanopartículas de cobre (NPs Cu) por el método poliol asistido vía microondas (MW). *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 86(4), 412-427. <https://dx.doi.org/10.37761/rsqp.v86i4.311>.
- Hasnidawani J.N., Azlina H.N., Norita H., Bonnie N.N., Ratim S., Ali E.S. (2016). Synthesis of ZnO Nanostructures Using Sol-Gel Method. *Procedia Chemical*, 19, 211-216. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.095>.
- Herrera Rodríguez Anabel. (2021) "Síntesis de óxido de grafeno decorado con nanopartículas de Ag y Cu₂O para aplicaciones Antibacteriales": Tesis de maestría. Morelia Michoacán México. 107 pp.
- Huguette L. (2000), Introduction: Micro and Nanotechnologies, *Applied Surface Science*, 164, (1-4), p. 1, [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(00\)00324-X](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00324-X)
- Janardhan Eppakayala, Paramesh Donta, Jaipal Reddy Madireddy, Laxminarayana Eppakayala, Maheshwar Reddy Mettu, Rajkumar Golconda. (2023). Synthesis, structural and optical properties of Ni doped CuO nanoparticles, *Materials Today: Proceedings*, 2214-7853. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.04.177>.
- Irum S., Iftikhar H., Taghazal Z., Muhammad S. J., Syed S. Ahmad S., Karim K., Muhammad B. Hanif, Mohammed A. A., Zafar S., Waqas U. A., Bhargav A., Kaili Z., (2023). Recent advancements in metal oxides for energy storage materials: Design, classification, and electrodes configuration of supercapacitor, *Journal of Energy Storage*, 72, E, 108719, <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108719>.
- Kumar R., Singh R.K., Vaz A.R., Moshkalev S.A., (2015). Microwave-assisted synthesis and deposition of a thin ZnO layer on microwave-exfoliated graphene: optical and electrochemical evaluations, *RSC Adv*, 5, 67988.
- Marcano DC, Kosynkin DV, Berlin JM, et al. (2010). Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*. 4(8), 4806-481.
- Nagarani S., Sasikala G., Yuvaraj M., Dhilip R. Kumar, Balachandran S., Kumar Mohanraj. (2022). ZnO-CuO nanoparticles enameled on reduced graphene nanosheets as electrode materials for supercapacitors applications, *Journal of Energy Storage*, 2C, 104969, <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104969>.
- Qing L. M., Rui X., Bao G. Z., Yuan M. H., (2013). Water-Assisted Conversion of ZnO from Metallic Zinc Particles. *Materials Science and Engineering*, 538, 1662-1795. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.538.38>.
- Rajakumari S, Mohandoss S., Sureshkumar S., (2023). Synthesis and characterization of Cu-rGO/ZnO nanocomposite for photocatalytic degradation of bromophenol blue and antibacterial activity, <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-2716562/v1>.
- Sangeetha G., Rajeshwari S., Venkatesh R., (2011). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles by aloe barbadensis miller leaf extract: Structure and optical properties. *Materials Research Bulletin*. 46 (12), 2560-2566. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.07.046>
- Siva V., Murugan A., Shameem A., Bahadur S.A., (2020). One-step hydrothermal synthesis of transition metal oxide electrode material for energy storage applications, *J. Mater. Sci. Mater. Electron*. 31 (7) 1-13
- Subhash K.G., Benoy M.D., Duraimurugan J., Siranjeevi R., Prabhu S., (2023). Synthesis, and characterization of CuO/g-C₃N₄ nanocomposites for high performances supercapacitor application, *Materials Letters*, 330, 133288, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.133288>
- Wang J., Gao Z., Li Z., Wang B., Yan Y., Liu Q., Mann T., Zhang M, Jiang Z., (2011), Green synthesis of graphene nanosheets/ZnO composites and electrochemical properties, *J. Solid State Chem*. 184 1421-1427
- Xiang J. Y., Tu J. P., Qiao Y. Q., Wang X. L., Zhong J., Zhang D., and Gu C.D., (2011). Electrochemical Impedance Analysis of a Hierarchical CuO Electrode Composed of Self-Assembled Nanoplates. *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (5), 2505-2513 DOI: 10.1021/jp108261t
- Yu G., et al., (2013). Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors, *Nano Energy*, 2, 213-234. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.10.006>
- Zapata-Benabith Z., Diossa G., Castro C.D., Quintana G., (2016). Activated Carbon Bio-xerogels as Electrodes for Super Capacitors Applications, *Procedia Engineering*, 148, 18-24, <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.470>