



# Síntesis y caracterización De $Ni_{0.76}Cu_{0.24}$ cristalino

## *Synthesis and characterization of crystalline $Ni_{0.76}Cu_{0.24}$*

Flores Sánchez Luis Antonio , Quintana Melgoza Juan Manuel 

Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Calzada Universidad 14418. Parque Industrial Internacional Tijuana, C.P. 22390. Tijuana, Baja California, México

**Autor de correspondencia:** Luis Antonio Flores Sánchez, Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Calzada Universidad 14418 Parque Industrial Internacional Tijuana, Baja California, México, C.P. 22390. E-mail: [lflores94@uabc.edu.mx](mailto:lflores94@uabc.edu.mx). ORCID: 0000-0002-6276-8408

**Recibido:** 20 de Marzo del 2018 **Aceptado:** 30 de Noviembre del 2018 **Publicado:** 10 de Enero del 2019

**Resumen.** - *En este trabajo se propone la síntesis de una aleación de níquel-cobre por descomposición térmica en atmósfera reductora a partir de la mezcla estequiométrica 3:1 de sales de Ni y Cu. La metodología utilizada es de bajo costo, sencilla, amigable con el medio ambiente y permite obtener una fase cristalina libre de contaminantes o remanentes de reacción con un tamaño de cristal de 33 nm y tamaño de partícula de  $659 \pm 123 \times 416 \pm 102$  nm, con morfología semiesférica y aglomerados heterogéneos. Adicionalmente al realizar un análisis comparativo de los parámetros de red experimental, teóricos reportados y calculados con la ley de Vegard, sugiere que el material sintetizado presenta una fracción diferente de Cu con respecto a la identificada por la base de datos  $Ni_{0.76}Cu_{0.24}$ , sin embargo, en el parámetro de red no se observa un cambio significativo ( $\approx 0.1\%$ ). El material se caracterizó por difracción de rayos-X (XRD), espectroscopía por dispersión de energía (EDS) y microscopía electrónica de barrido (SEM), el tamaño de cristal se calculó con la ecuación de Scherrer y la fracción de Cu en la aleación con aplicando la ley de Vegard.*

**Palabras clave:** Síntesis; Descomposición Térmica Reductora; Caracterización; Aleación; Níquel-Cobre.

**Abstract.** - *In this work, we synthesized the alloy of nickel-copper by thermal treatment in reductive-flow of hydrated salts based on Ni and Cu used the stoichiometric 3:1 respectively. The methodology proposed is low-cost, simple, friendly to environment, and obtain a crystalline phase free of contaminants or remnants of reaction with crystal size of 33 nm and particle size of  $659 \pm 123 \times 416 \pm 102$  nm, the particles exhibit like-spherical morphology and heterogeneous agglomerates. In addition, we compared the experimental lattice parameters by theoretical reported and calculated by Vegard's law. The results by Vegard's law suggest that the composition of copper (XCu) in the alloy is different with respect to the phase identified  $Ni_{0.76}Cu_{0.24}$  by XRD database, but this result don't affect the lattice parameter. The material was characterized by X-ray diffraction (XRD), energy dispersive spectroscopy (EDS), scanning electron microscopy (SEM), and crystal size and copper fraction in alloy was estimated using the Scherrer equation, and Vegard's law respectively.*

**Keywords:** Synthesis; Reductive Thermal Decomposition; Characterization; Alloy; Nickel-Copper.



## 1. Introducción

El estudio de materiales a base de metales de transición de bajo costo como Ni–Cu, es de interés en diversos campos como: catálisis, electroquímica, síntesis y control de emisiones, debido a las aplicaciones que presentan estos materiales en la producción de H<sub>2</sub> vía: catalítica, electrolisis y reformación [1–4], o en el control de emisiones de NO<sub>x</sub> y CO [5–6], producción de combustibles a partir de CO<sub>2</sub> [7] o sensores de compuestos tóxicos [8]. Por lo anterior, se han reportado metodologías de síntesis como calcinación, molienda, combustión, coprecipitación, impregnación húmeda, método de fusión y electrodeposición [2–3]. A pesar de esto algunas metodologías no reportan una fase específica de Ni–Cu o se asume la identificación de la misma en función de la ley de Vegard [9]. Por lo cual en este trabajo se propone la síntesis y caracterización de una fase de Ni-Cu, en la que se calculara la X<sub>Cu</sub> y comparar con lo reportado en la bibliografía para determinar la composición de la fase sintetizada por descomposición térmica.

### 1. Materiales y métodos

#### 1.1 Síntesis de materiales

La aleación de Ni–Cu se sintetizó por descomposición térmica a 600 °C durante 1 hora de reacción en atmósfera reductora, a partir de la mezcla estequiométrica 3:1 de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Aldrich 244074) y Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O (Aldrich 223395) respectivamente, la descomposición se realizó dentro tubo de cuarzo en posición horizontal sobre un horno eléctrico marca Lindberg Blue.

#### 1.2 Caracterización de materiales

La identificación de las fases cristalinas se realizó utilizando un XRD BRUKER D8 ADVANCE con radiación Cu<sub>Kα</sub> (40 kV, 30 mA), para la identificación la fase cristalina se utilizó la base de datos JCPDS-ICCD [10]. El tamaño de cristal (TC) se calculó con la ecuación de Scherrer usando el pico (111) [11], los patrones de difracción teóricos se simularon el software PowderCell for Windows [12]. El parámetro

de red (a) de la fase sintetizada se obtuvo del pico (200), la fracción de cobre (X<sub>Cu</sub>) en la aleación se determinó de acuerdo a la ley de Vegard con la siguiente relación:

$$X_{Cu} = \frac{a_{100} - a_{Ni}}{a_{Cu} - a_{Ni}} \quad (1)$$

Donde ‘a<sub>Ni</sub>’ 3.5238 Å y ‘a<sub>Cu</sub>’ 3.6077 Å son los parámetros de red de Ni y Cu, respectivamente. La composición elemental y la morfología superficial del material sintetizado se determinaron en un microscopio electrónico de barrido ESEM FEI QUANTA 200 (20–25) KV sobre cinta de carbono. El tamaño promedio de partícula (TP) y la desviación estándar (σ) se realizó por medición directa de 100 partículas de cada micrografía.

## 2. Resultados y discusión

### 2.1 Síntesis de materiales

En la Figura 1 se muestran los patrones de difracción de la fase sintetizada (E) y teóricos (T) de referencia, donde se identificó la fase Ni<sub>0.76</sub>Cu<sub>0.24</sub> con tarjeta de referencia 03-2249 en la base de datos cristalográficos [10]. Se agrega los difractogramas de Ni (04–0850) y Cu (01–1241) metálico, para corroborar la no presencia de las fases como remanentes de reacción. El TC de la fase de Ni<sub>0.76</sub>Cu<sub>0.24</sub> es 33 nm y contiene una X<sub>Cu</sub>= 0.19 en la aleación, ver Tabla 1. Lo anterior concuerda con lo calculado por la ley de Vegard, y corresponde de buena manera con la fase identificada en la base de datos, si bien hay una diferencia en el contenido de la X<sub>Cu</sub> de 0.05, el parámetro de red tiene una diferencia de 0.003 Å, lo cual no es significativa (0.14 %). Se logra observar que el parámetro de red (a) (Figura 2) se modifica de acuerdo a la X<sub>Cu</sub> en la aleación, tanto en lo obtenido con la ley de Vegard (■) y el reportado en las 9 tarjetas existentes en la base de datos [10]. Se logró observar que de acuerdo a la estequiometría utilizada en la síntesis la aleación debía ser Ni<sub>0.75</sub>Cu<sub>0.25</sub>, sin embargo, bajo las condiciones de síntesis utilizadas y metodología propuesta favorecen la fase cristalina identificada como Ni<sub>0.76</sub>Cu<sub>0.24</sub> (E).

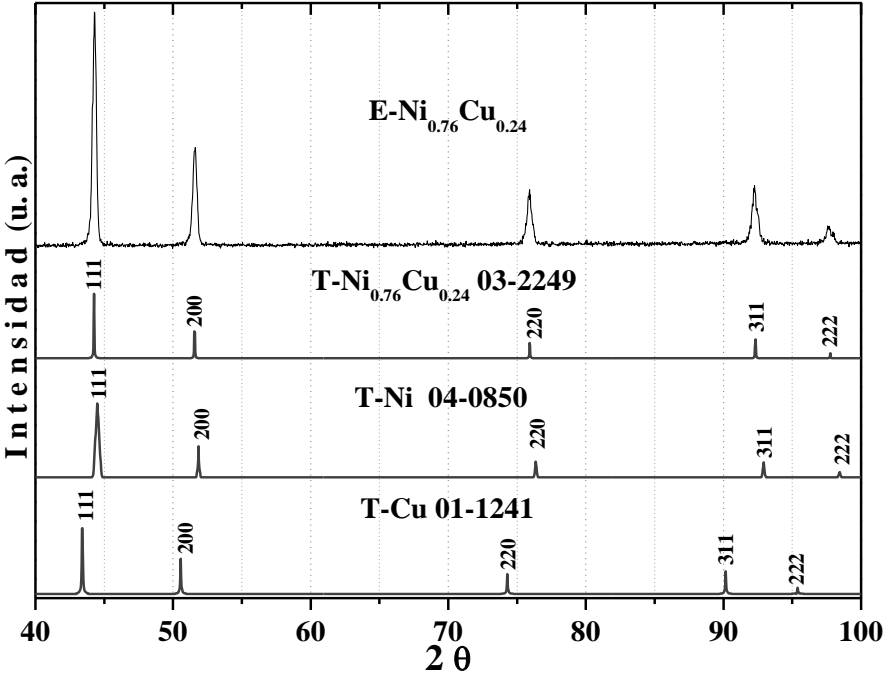


Figura 1. Espectros por XRD obtenidos experimentalmente (E) y teóricos (T) de las fases de  $\text{Ni}_{0.76}\text{Cu}_{0.24}$ , Ni y Cu [10, 12], donde se confirma solo la presencia de la aleación  $\text{Ni}_{0.76}\text{Cu}_{0.24}$ .

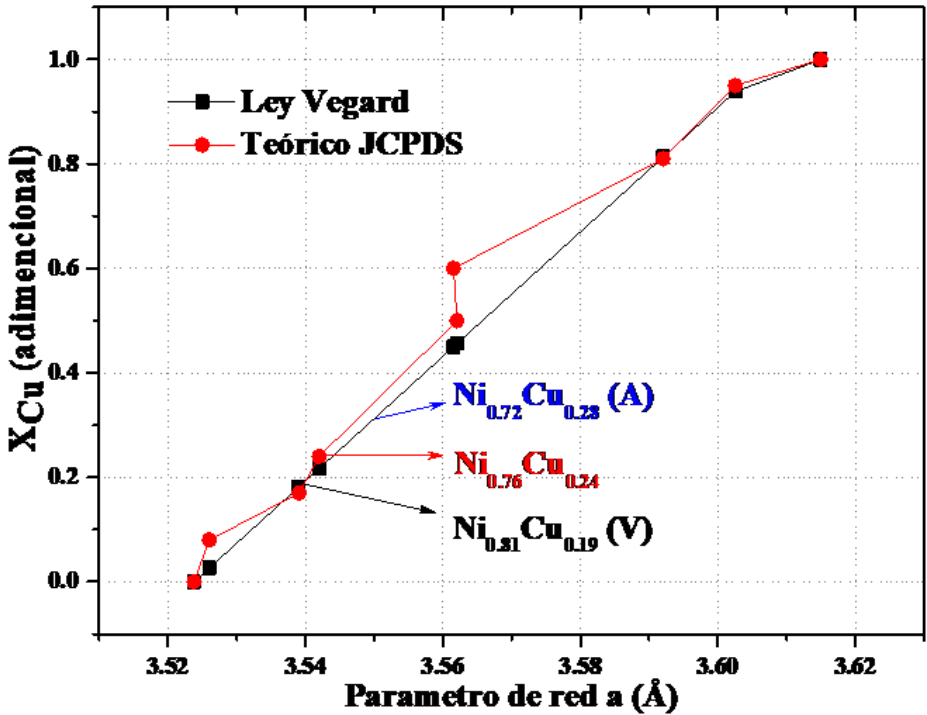


Figura 2. Parámetro de red con respecto a la fracción de Cu en aleaciones Ni–Cu, calculado por ley de Vegard (□) (V) y reportado en JCPDS–ICDD (●), así como la aleación esperada de acuerdo al % atómico por EDS (A).

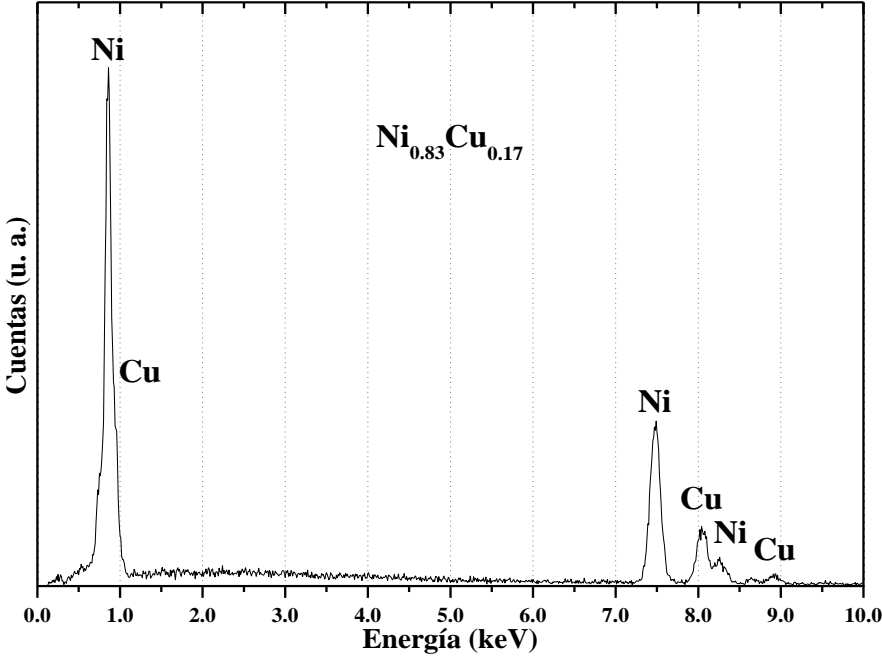


Figura 3. Espectro por EDS de la fase Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub> y señales características de los elementos contenidos.

El % Wt y  $\sigma$  (Tabla 1) se obtuvo de diferentes zonas puntuales en la muestra. Los espectros por EDS muestran únicamente señales características de Ni y Cu con % At Ni= 0.72 y Cu= 0.28, no se encontraron otros elementos como agentes contaminantes o remanentes de reacción, esto concuerda con lo obtenido por XRD, ya que solo se identificó una fase presente en la muestra. Al comparar la XCu de las aleaciones obtenidas por XRD, EDS y por ley de Vegard, podemos mencionar que hay mayor

diferencia entre el resultado de XCu obtenido por XRD (V) y EDS (A), que el comparativo de XRD con el calculado por la ley de Vegard (Figura 2), lo que deja de manifiesto que la ley de Vegard explica de buena forma el contenido de cobre en las aleaciones con Ni, debido a que se obtiene directamente del parámetro de red experimental ver Figura 1 índice (002).

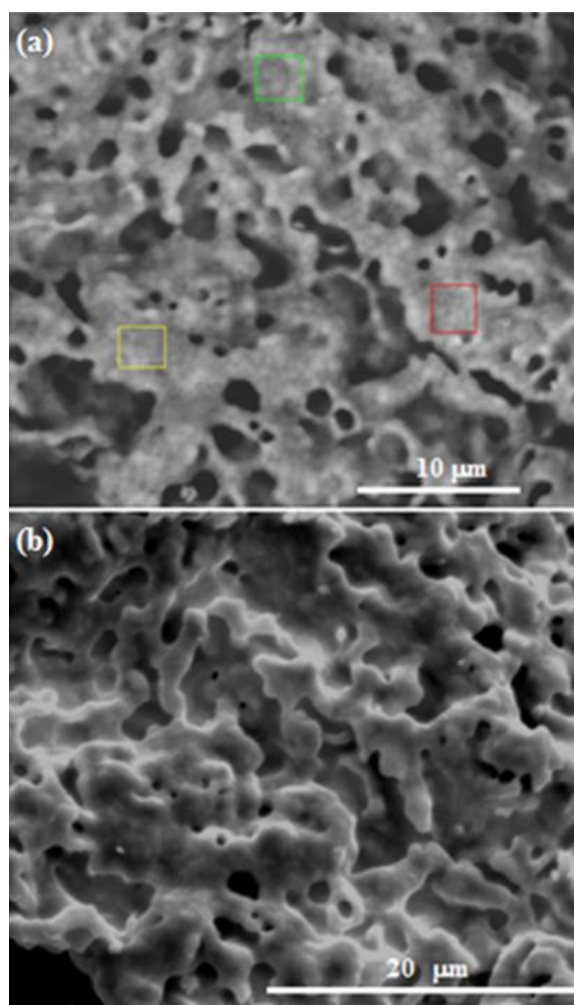
Tabla 1. Propiedades físicas y composición de la fase Ni<sub>0.76</sub>Cu<sub>0.24</sub> sintetizada vía descomposición térmica.

TC (nm)	X <sub>cu</sub>	TP (nm) l x h ± $\sigma$	Wt ± $\sigma$ (%)	At ± $\sigma$ (%)
33	0.19	659 ± 123	Ni:	Ni:
		x	70.3±1.3	71.9 ± 1.3
		416 ± 102	Cu:	Cu:
			29.7 ± 1.3	28.1 ± 1.3

X<sub>Cu</sub>: Por ley de Vegard, Wt: % en peso elemental, At: % atómico por EDS y  $\sigma$ : Desviación estándar.

En las imágenes por SEM, se observan partículas con morfología semiesférica que al aglomerarse genera cúmulos con formas heterogéneas en la aleación de Ni<sub>0.76</sub>Cu<sub>0.24</sub>, el material presenta una textura lisa con

cavidades y poros de diferentes tamaños y formas, las marcas indicadas (Figura 4a) hacen referencia a zonas donde se determinó el %Wt y %At utilizado para determinar el promedio de Ni y Cu (Tabla 1).



**Figura 4.** Micrografías por SEM de retrodispersados (a) y secundarios (b) de la muestra sintetizada, la cual presenta morfología tipo semiesférica (a) y aglomeramiento con forma indefinidas porosas (b).

### 3. Conclusiones

En este trabajo se sintetizó la fase  $\text{Ni}_{0.76}\text{Cu}_{0.24}$  a partir de la descomposición térmica de los hidratos de Ni y Cu. El material se obtuvo puro, con TC: 33 nm y TPP: 659 x 416 nm, por lo anterior, se recomienda la metodología propuesta para obtener la fase de  $\text{Ni}_{0.76}\text{Cu}_{0.24}$  pura, con posible aplicación en el campo de la catálisis industrial.

### Agradecimientos

Agradecemos el apoyo financiero a través de los proyectos CB-2010-01-151551 (CONACYT), 300-1377 300-1474 y 300/6/N/84/19 (UABC). Estamos muy agradecidos con G. Labrada y B. Rivera por su asistencia técnica en el análisis de las muestras, así como a las instituciones FCQI-UABC y LINAN-IPICYT por proporcionar servicios de laboratorio a través de L. E. Palafox Maestre y M. Ávalos Borja.



## Referencias

- [1] J. Pinilla, I. Suelves, M. Lázaro, R. Moliner, and J. Palacios, "Parametric Study of the Decomposition of Methane Using a NiCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst in a Fluidized Bed Reactor," *International Journal of Hydrogen Energy*; vol. 35, pp. 9801-9809, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.10.008>
- [2] J. Pinilla, I. Suelves, M. Lázaro, R. Moliner, and J. Palacios, "Influence of Nickel Crystal Domain Size on the Behaviour of Ni and NiCu Catalysts for the Methane Decomposition Reaction," *Applied Catalysis A: General*; vol. 363, pp. 199-207, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.05.009>
- [3] S. Ahn, H. Park, I. Choi, S. Yoo, S. Hwang, H. Kim, E. Cho, C. Yoon, H. Park, H. Son, J. Hernandez, S. Nama, T. Lim, S. Kim, and J. Jang, "Electrochemically Fabricated NiCu Alloy Catalysts for Hydrogen Production in Alkaline Water Electrolysis," *International Journal of Hydrogen Energy*; vol. 38, pp. 13493-13501, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.103>
- [4] N. Homs, J. Llorca, and P. Ramírez de la Piscina, "Low-temperature Steam-Reforming of Ethanol Over ZnO-Supported Ni and Cu Catalysts the Effect of Nickel and Copper Addition to ZnO-Supported Cobalt-Based Catalysts," *Catalysis Today*; vol. 116, pp. 361-366, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.05.081>
- [5] M. Illán Gómez, S. Brandán, M. Salinas, and A. Linares, "Improvements In NO<sub>x</sub> Reduction by Carbon Using Bimetallic Catalysts," *Fuel*; vol. 80, pp. 2001-2005, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00091-6](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00091-6)
- [6] T. Fujita, H. Abe, T. Tanabe, Y. Ito, T. Tokunaga, S. Arai, Y. Yamamoto, A. Hirata, and M. Chen, "Earth Abundant and Durable Nanoporous Catalyst for Exhaust-Gas Conversion," *Adv Funct Mater*; vol. 26, pp. 1609-1616, 2016. <https://doi.org/10.1002/adfm.201504811>
- [7] E. Vesselli, E. Monachino, M. Rizzi, S. Furlan, X. Duan, C. Dri, A. Peronio, C. Africh, P. Lacovig, A. Baldereschi, G. Comelli, and M. Peressi, "Steering the Chemistry of Carbon Oxides on a NiCu Catalyst," *ACS Catalysis*; vol. 3, pp. 1555-1559, 2013. <https://doi.org/10.1021/cs400327y>
- [8] Z. Yan, Z. Xu, W. Zhang, S. Zhao, and Y. Xu, "A Novel Electrochemical Nitrobenzene Sensor Based on NiCu Alloy Electrode," *Int J Electrochem Sci*; vol. 7, pp. 2938-2946, 2012. <http://www.electrochemsci.org/papers/vol7/7042938.pdf>
- [9] V. Vegard, "Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome". *Zeitschrift für Physik*. Bd V, 17-26, 1921. <https://doi.org/10.1007/BF01349680>
- [10] Joint Committee on Powder Diffraction Standards International Centre for Diffraction Data. 2012. <https://doi.org/10.1021/ac60293a779>
- [11] A. Patterson, "The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination," *Physical Review*; vol. 56, pp. 978-982, 1939. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>
- [12] W. Kraus, G. Nolse, "PowderCell for Windows". Federal Institute for Materials Research and Testing Rudower Chausse 5. Germany, 2000. [http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/powdcell/a\\_v/v\\_1/powder/e\\_cell.html](http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/powdcell/a_v/v_1/powder/e_cell.html)



Este texto está protegido por una licencia [Creative Commons 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

*Usted es libre para Compartir—copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato— y Adaptar el documento—remezclar, transformar y crear a partir del material— para cualquier propósito, incluso para fines comerciales, siempre que cumpla la condición de:*

*Atribución: Usted debe dar crédito a la obra original de manera adecuada, proporcionar un enlace a la licencia, e indicar si se han realizado cambios. Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que tiene el apoyo del licenciante o lo recibe por el uso que hace de la obra.*

[Resumen de licencia](#) - [Texto completo de la licencia](#)