

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE  
MÉXICO  
FACULTAD DE QUÍMICA  
MAESTRÍA EN CIENCIA DE MATERIALES



ESTUDIO MORFOLÓGICO Y ESTRUCTURAL DE  
NANOESTRUCTURAS DE  $Cu_xS_y$  Y  $ZnS$  OBTENIDAS MEDIANTE  
SÍNTESIS HIDROTERMAL

TESIS QUE PRESENTA

ING. CLAUDIA JAZMÍN BAHENA MARTÍNEZ

PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRA EN CIENCIA DE MATERIALES

DIRIGIDA POR:

DR. ALFREDO RAFAEL VILCHIS NÉSTOR

DRA. NAYELY TORRES GÓMEZ

DR. DOMINGO IXCÓATL GARCÍA GUTIÉRREZ

## RESUMEN

Los sulfuros de cobre ( $\text{Cu}_x\text{S}_y$ ) y de zinc ( $\text{ZnS}$ ) han sido ampliamente investigados por sus interesantes propiedades optoelectrónicas, ambos forman parte de los denominados calcogenuros metálicos, compuestos que destacan por la sensibilidad de sus propiedades a las características que presenta como material (tamaño, forma, cristalinidad, composición, entre otros), dichas características son definidas durante el proceso de síntesis. Es por lo anterior que resulta de gran importancia implementar las condiciones apropiadas que permitan controlar las características finales del material y con ello conducir al diseño y obtención de materiales optimizados. En tal caso, el método hidro/solvotermal destaca por ser un proceso simple, de bajo costo y por la diversidad de estructuras que se pueden obtener a partir de la variación de los parámetros involucrados.

Es así que en este proyecto se estudió el efecto de la temperatura de reacción en la cristalinidad, forma y tamaño de nanoestructuras de  $\text{ZnS}$  y  $\text{Cu}_x\text{S}_y$  obtenidas por síntesis hidrotermal.

La síntesis se realizó empleando acetato de zinc ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y cloruro de cobre ( $\text{CuCl}$ ) como precursores de los iones metálicos, tioacetamida ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ ) como precursor de azufre e hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) como agente mineralizante. Las temperaturas empleadas para el sistema hidrotermal fueron 120, 140, 160 y 180 °C durante un periodo de 24 h.

Los productos obtenidos se caracterizaron a través de las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM), Difracción de Electrones de Área Selecta (SAED), Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS) y Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).

Los resultados mostraron la formación de nanopartículas de  $\text{Cu}_x\text{S}_y$  con forma irregular y una amplia distribución de tamaños las cuales se autoensamblan para formar microestructuras tubulares. Se detectó la presencia de la fase Covellita y Digenita en todas las muestras.

Por otro lado, se obtuvieron también nanopartículas de ZnS con forma cuasiesférica y una estrecha distribución de tamaños las cuales se encuentran formando aglomerados. Las fases cristalinas detectadas fueron Blenda y Wurtzita. Se propone una ruta química para la formación de las nanoestructuras de ZnS.

Se observó que el aumento en la temperatura de reacción promueve el crecimiento de cristalita y de partícula, así como un incremento en la cristalinidad del material.

## ABSTRAC

Copper ( $\text{Cu}_x\text{S}_y$ ) and zinc ( $\text{ZnS}$ ) sulphides have been widely investigated for their interesting optoelectronic properties, both are part of the so-called metallic chalcogenides, compounds that stand out for the sensitivity of their properties to the characteristics they present as a material (size, shape, crystallinity, composition, among others), these characteristics are defined during the synthesis process. Therefore, it is very important to implement the appropriate conditions that allow controlling the final characteristics of the material and thereby lead to the design and production of optimized materials. In this case, the hydro/solvothermal method stands out for being a simple, low-cost process and for the diversity of structures that can be obtained from the variation of the parameters involved. Thus, in this project the effect of the reaction temperature on the crystallinity, shape and size of  $\text{ZnS}$  and  $\text{Cu}_x\text{S}_y$  nanostructures obtained by hydrothermal synthesis was studied.

The synthesis was carried out using zinc acetate ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) and copper chloride I ( $\text{CuCl}$ ) as precursors of metal ions, thioacetamide ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ ) as sulfur precursor and ammonium hydroxide ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) as mineralizing agent. The temperatures used for the hydrothermal system were 120, 140, 160 and 180 ° C during a period of 24 h.

The products obtained were characterized through X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM), Selected Area Electron Diffraction (SAED), Energy Dispersion Spectroscopy (EDS) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).

The results showed the formation of  $\text{Cu}_x\text{S}_y$  nanoparticles with an irregular shape and a wide size distribution which self-assemble to form tubular microstructures. The presence of the Covellite and Digenite phase was detected in all samples.

On the other hand,  $\text{ZnS}$  nanoparticles with a quasi-spherical shape and a narrow size distribution were also obtained, which are forming agglomerates. The crystalline phases

detected were Blende and Wurtzite. A chemical route is proposed for the formation of the ZnS nanostructures.

It was observed that the increase in the reaction temperature promotes the growth of crystallite and particle, as well as an increase in the crystallinity of the material.

# ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.....	¡Error! Marcador no definido.
RESUMEN.....	2
ABSTRAC.....	4
<b>CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>11</b>
<b>I.1 ANTECEDENTES.....</b>	<b>14</b>
1.1.1 CALCOGENUROS.....	14
1.1.1.1 SULFURO DE ZINC .....	15
1.1.1.2 SULFURO DE COBRE ( $Cu_xS_y$ ) .....	16
1.1.1.3 CALCOGENUROS METÁLICOS NANOESTRUCTURADOS.....	19
1.1.2 SÍNTESIS DE NANOMATERIALES .....	21
1.1.2.1 SÍNTESIS DE SULFURO DE ZINC.....	21
1.1.2.2 SÍNTESIS DE SULFURO DE COBRE .....	22
1.1.3 SÍNTESIS HIDROTERMAL .....	23
1.1.3.1 DEFINICIÓN .....	23
1.1.3.2 FORMACIÓN DE CRISTALES EN LA SÍNTESIS HIDROTERMAL.....	24
1.1.3.3 SÍNTESIS HIDROTERMAL DE $Cu_xS_y$ y $ZnS$ .....	29
1.2 HIPÓTESIS Y OBJETIVO .....	33
1.2.1 HIPÓTESIS .....	33
1.2.2 OBJETIVOS.....	33
1.2.2.1 OBJETIVO GENERAL .....	33
1.2.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	33
CAPITULO II. FUNDAMENTOS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	34
II.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) .....	34
II.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....	36
II. 3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN .....	40
II.5 ESPECTROCOPIA DE INFRARROJO.....	44
CAPITULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	47
III.1 REACTIVOS.....	47
III.2 SÍNTESIS HIDROTERMAL VARIANDO LA TEMPERATURA .....	47
III.3 CARACTERIZACIÓN .....	48
CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	50

IV.1 SÍNTESIS HIDROTERMAL DEL ZnS.....	50
4.1.1 RUTA QUÍMICA.....	50
4.1.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	52
4.1.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO .....	55
4.1.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN .....	56
4.1.6 DIFRACCIÓN DE ELECTRONES DE AREA SELECTA.....	59
4.1.7 ESPECTROSCOPIA POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X.....	60
4.1.8 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA FTIR .....	61
4.3 SÍNTESIS HIDROTERMAL Cu <sub>x</sub> S <sub>y</sub> .....	63
4.2.1 RUTA QUÍMICA.....	63
4.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	66
4.2.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO .....	68
4.2.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN .....	69
4.2.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN .	70
4.2.6 DIFRACCIÓN DE ELECTRONES DE AREA SELECTA.....	71
4.2.7 ESPECTROSCOPIA POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X.....	72
CONCLUSIONES.....	74
REFERENCIAS .....	76

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Fases cristalinas del $\text{Cu}_x\text{S}_y$ .....	17
Tabla 2. Comparación de los resultados obtenidos y las condiciones empleadas para distintas síntesis de $\text{Cu}_x\text{S}_y$ por métodos hidrotermales y solvotermales. ....	30
Tabla 3. Comparación de los resultados obtenidos y las condiciones empleadas para distintas síntesis de $\text{ZnS}$ por métodos hidrotermales y solvotermales.....	31
Tabla 4. Tamaños de cristalita calculados para $\text{ZnS}_{120}$ , $\text{ZnS}_{140}$ , $\text{ZnS}_{160}$ , $\text{ZnS}_{180}$ .....	54
Tabla 5. Porcentaje en peso y atómico de azufre y zinc presente en $\text{ZnS}_{120}$ , $\text{ZnS}_{140}$ , $\text{ZnS}_{160}$ , $\text{ZnS}_{180}$ .....	61
Tabla 6. Tamaños de cristalita calculados para $\text{Cu}_x\text{S}_y$ 120, $\text{Cu}_x\text{S}_y$ 140, $\text{Cu}_x\text{S}_y$ 160, $\text{Cu}_x\text{S}_y$ 180.....	67
Tabla 7. Porcentaje en peso y atómico de azufre y zinc presente en $\text{Cu}_x\text{S}_y$ 120, $\text{Cu}_x\text{S}_y$ 140, $\text{Cu}_x\text{S}_y$ 160, $\text{Cu}_x\text{S}_y$ 180.....	73

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructuras cristalinas del ZnS. a) Wurtzita y b) Blenda [105]	15
Figura 2. Estructuras cristalinas del $Cu_xS_y$ [48]	18
Figura 3. Esquema representativo del reactor empleado en la síntesis hidrotermal	23
Figura 4. Representación gráfica de la ley de Bragg. [106]	35
Figura 5. Esquema del funcionamiento de un Microscopio Electrónico de Barrido [108]	36
Figura 6. Interacción de los electrones con la materia. [109]	37
Figura 7. Generación de electrones secundarios [108]	38
Figura 8. Generación de electrones retrodispersados. [108]	39
Figura 9. Generación de rayos X característicos. [108]	40
Figura 10. Electrones transmitidos. [108]	40
Figura 11. Esquema de la formación de imágenes en un TEM (modos de operación). a) Proyección del patrón de difracción b) Proyección de la imagen. [112]	41
Figura 12. Micrografía decampo claro por TEM. [113]	42
Figura 13. Micrografía decampo oscuro por TEM. [113]	43
Figura 14. Patrones de difracción de distintos materiales obtenidos por TEM. A) Monocristal, B) Policristal, C) Amorfo. [113]	43
Figura 15. Tipos de vibraciones moleculares. [115]	45
Figura 16. Soluciones de tioacetamida (izquierda) y acetato de zinc (derecha)	50
Figura 17. Solución de acetato de zinc después de adicionar la solución de tioacetamida	51
Figura 18. Solución después de 0 min y 20 min de adicionar $NH_3OH$ a la solución de acetato de zinc + TAA	51
Figura 19. Precipitado obtenido de la síntesis hidrotermal de ZnS	52
Figura 20. Difractogramas obtenidos por DRX de las muestras ZnS120, ZnS140, ZnS160, ZnS180.	53
Figura 21. Micrografías obtenidas por SEM de las muestras ZnS120, ZnS140, ZnS160, ZnS180.	55
Figura 22. Micrografías obtenidas por TEM e histogramas de la distribución de tamaño de las estructuras observadas en las muestras ZnS120, ZnS140, ZnS160, ZnS180.	56

Figura 23. Micrografías obtenidas por HRTEM de las muestras ZnS120, ZnS140, ZnS160, ZnS180. _____	58
Figura 24. Patrones de difracción obtenidos por SAED de las muestras ZnS120, ZnS140, ZnS160, ZnS180. _____	59
Figura 25. Espectros obtenidos por EDS de las muestras ZnS120, ZnS140, ZnS160, ZnS180. _____	60
Figura 26. Espectros obtenidos por FTIR de ZnS120, ZnS140, ZnS160, ZnS180. _____	62
Figura 27. Esquema representativo de la estabilización de la superficie de las nanoestructuras por el ácido propanóico. _____	63
Figura 28. Soluciones de tioacetamida (izquierda) y cloruro de cuproso (derecha). _____	63
Figura 29. Solución de cloruro cuproso durante la adición de la tioacetamida. _____	64
Figura 30. Solución de cloruro cuproso después de 0 min, 15 min y 30 min de adicionar la solución de tioacetamida. _____	65
Figura 31. Solución durante y después de 0 min y 20 min de adicionar NH <sub>3</sub> OH a la solución e acetato de zinc+TAA. _____	65
Figura 32. Precipitado obtenido de la síntesis hidrotermal de Cu <sub>x</sub> S <sub>y</sub> . _____	66
Figura 33. Difractogramas obtenidos por DRX de las muestras Cu <sub>x</sub> S <sub>y</sub> 120, Cu <sub>x</sub> S <sub>y</sub> 140, Cu <sub>x</sub> S <sub>y</sub> 160, Cu <sub>x</sub> S <sub>y</sub> 180. _____	66
Figura 34. Micrografías obtenidas por SEM de las muestras Cu <sub>x</sub> S <sub>y</sub> 120, Cu <sub>x</sub> S <sub>y</sub> 140, Cu <sub>x</sub> S <sub>y</sub> 160, Cu <sub>x</sub> S <sub>y</sub> 180. _____	68
Figura 35. Micrografías obtenidas por TEM de las muestras Cu <sub>x</sub> S <sub>y</sub> 120, Cu <sub>x</sub> S <sub>y</sub> 140, Cu <sub>x</sub> S <sub>y</sub> 160, Cu <sub>x</sub> S <sub>y</sub> 180. _____	69
Figura 36. Micrografías obtenidas por HRTEM de las muestras Cu <sub>x</sub> S <sub>y</sub> 120, Cu <sub>x</sub> S <sub>y</sub> 140, Cu <sub>x</sub> S <sub>y</sub> 160, Cu <sub>x</sub> S <sub>y</sub> 180. _____	70
Figura 37. Patrones de difracción obtenidos por SAED de las muestras Cu <sub>x</sub> S <sub>y</sub> 120, Cu <sub>x</sub> S <sub>y</sub> 140, Cu <sub>x</sub> S <sub>y</sub> 160, Cu <sub>x</sub> S <sub>y</sub> 180. _____	71
Figura 38. Espectros obtenidos por EDS de las muestras Cu <sub>x</sub> S <sub>y</sub> 120, Cu <sub>x</sub> S <sub>y</sub> 140, Cu <sub>x</sub> S <sub>y</sub> 160, Cu <sub>x</sub> S <sub>y</sub> 180. _____	72

## ÍNDICE DE ABREVIATURAS

°C	Grados Centígrados
μm	Micrómetros
a	Ancho
ATR	Reflectancia Total Atenuada
B	Blenda
C	Cables
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NS	Tioacetamida
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Zn.2H <sub>2</sub> O	Acetato de Zinc
CH <sub>2</sub> CO	Cetena
<b>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH</b>	Ácido Propanóico
CH <sub>3</sub> COO-	Acetato
CH <sub>3</sub> COOH	Ácido Acético
cm	Centrímetros
CO	Covellita
Cu	Cobre
CU	Cúbica Centrada en las Caras
CuCl	Cloruro Cuproso
Cu <sub>x</sub> S <sub>y</sub>	Sulfuro de cobre
d	Diámetro
DI	Agua desionizada
DRX	Difracción de Rayo X
E	Esferas
EDS	Espectroscopia por Dispersión en Energía de rayos X
EELS	Espectroscopía de Pérdida de Energía de Electrones
eV	Electronvoltio

F	Flores
FCC	Cúbica Centrada en las Caras
FIR	Infrarrojo Lejano
FTIR	Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier
FWHM	Anchura a media altura
GL	Grado de llenado
H	Hojas
h	Horas
H <sub>2</sub> O	Agua
HCP	Hexagonal compacta
HRTEM	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución
L	Láminas
l	Largo
M	Micro
min	Minutos
MIR	Infrarrojo Medio
ml	Mililitros
mM	Milimolar
mmol	Milimoles
N	Nano
NH <sub>3</sub> OH	Hidróxido de Amonio
NH <sub>4</sub> OH	Hidróxido de amonio
NIR	Infrarrojo Cercano
nm	Nanometros
P	Partículas
pH	Potencial de Hidrógeno
Pl	Platos

R	Rodillos
rpm	Revoluciones por minuto
S	Azufre
s	Segundos
S	Desviación Estándar
SAED	Difracción de Electrones en Área seleccionada
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
T	Tubo
TAA	Tioacetamida
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
UV-Vis	Ultravioleta Visible
W	Wurtzita
X	Promedio
Zn	Zinc
Zn(OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de Zinc
ZnS	Sulfuro de zinc

# CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

## I.1 ANTECEDENTES

### 1.1.1 CALCOGENUROS

El término calcógeno incluye todos los elementos del grupo dieciséis (oxígeno, azufre, selenio, polonio, telurio) de la tabla periódica y los compuestos que contienen un mínimo de calcógeno se denominan calcogenuros, es así que podemos definir a los calcogenuros metálicos como todos aquellos compuestos conformados por un metal y algún elemento calcógeno, [1-3] sin embargo, la estequiometría y composición de los calcogenuros metálicos no está limitada a solo un metal o un calcógeno, sino que pueden presentarse en diferentes arreglos, desde óxidos, sulfuros, selenuros y telurios simples hasta compuestos complejos que contienen diferentes metales o elementos calcógeno en varios estados de oxidación y diferentes proporciones. [2]

Desde la década de 1970, los calcogenuros de metales del bloque d han tomado gran relevancia en aplicaciones tecnológicas, [1] entre ellas, destaca su uso en conversión de energía solar, dispositivos microelectrónicos, catalizadores, sensores, baterías, entre otros. [1,2] El potencial de estos compuestos se reconoce cada vez más debido a la amplia gama de propiedades térmicas, electrónicas, ópticas y magnéticas que presentan en función de los defectos, tamaño, morfología, cristalinidad y estequiometría del compuesto. [1,2] El estudio de estos materiales se ha centrado en las relaciones estructura-propiedad que conducen a la modulación de sus propiedades (lo que lleva a propiedades físicas únicas e interesantes, como movilidad iónica extremadamente alta, respuesta electrónica y magnética modulada) y por ende al diseño de materiales optimizados. [1]

De los compuestos de calcogenuros metálicos más simples se pueden hacer distinción de dos sistemas de acuerdo con la cantidad de calcógeno en la composición, sistemas de monocalcogenuro y sistemas de dicalcogenuro; los primeros típicamente se presentan en formas tridimensionales con una estructura tetraédrica (mezcla entre Blenda y Wurtzita)

con uniones parcialmente covalentes. Por otro lado, los sistemas de dicalcogenuro tienden a formar estructuras en capas [1]. De manera general se ha señalado una tendencia para la formación de ambos sistemas; los sistemas de monocalcogenuro tienden a formarse en calcogenuros con metales de los grupos 8-12, mientras que con metales del grupo 3-7 típicamente se presentan sistemas de dicalcogenuro. [1, 4, 5]

Se ha estudiado una extensa gama de calcogenuros que van desde compuestos simples [6-16] (como CuS, CuSe, CuTe, FeS, MoS<sub>2</sub>, NiSe, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>) hasta compuestos complejos [17-20] (como Cu<sub>2</sub>CoSnS<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>, Cu(Zn,Cd)<sub>2</sub>InTe<sub>4</sub>, CuZn<sub>2</sub>InTe<sub>4</sub>, CuCd<sub>2</sub>InTe<sub>4</sub>, KBiCu<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), desde su obtención, propiedades y hasta aplicaciones, entre ellos, los sulfuros de cobre (Cu<sub>x</sub>S<sub>y</sub>) y el sulfuro de zinc (ZnS) son dos calcogenuros ampliamente investigados y explotados en diversas aplicaciones, principalmente en las áreas de óptica y electrónica (en el caso del Cu<sub>x</sub>S<sub>y</sub> también se reconocen sus excelentes propiedades como material termoeléctrico). [21,33]

#### 1.1.1.1 SULFURO DE ZINC

El sulfuro de zinc es un semiconductor con apariencia de color blanco-amarillo, se puede presentar en dos fases cristalinas, Blenda (esfalerita) y Wurtzita, ambas estructuras son semiconductores intrínsecos de banda ancha de aproximadamente 3.54 eV y 3.91 eV respectivamente. [33,34]

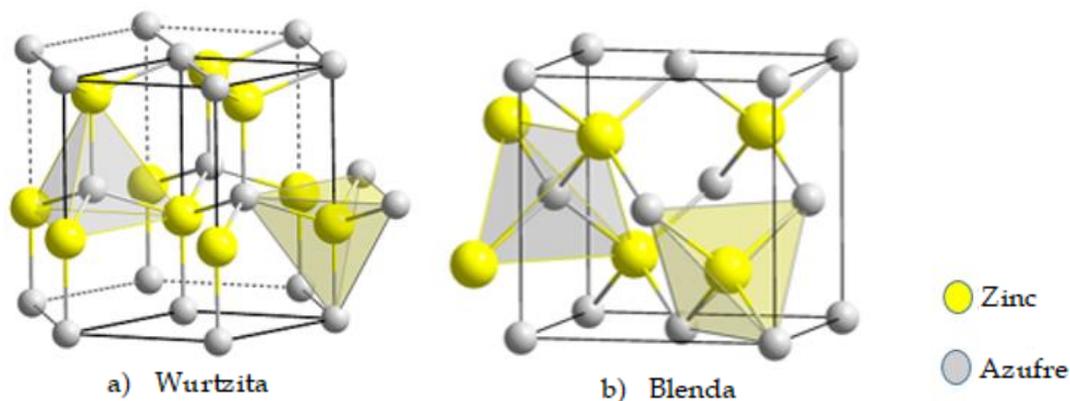


Figura 1. Estructuras cristalinas del ZnS. a) Wurtzita y b) Blenda [35]

En la figura 1 se muestra la representación esquemática de ambas estructuras, la geometría de coordinación en Zn y S es tetraédrica, la estructura Blenda de zinc tiene una forma cúbica centrada en las caras (FCC) mientras que Wurtzita tiene una forma hexagonal compacta (HCP). La transición de la fase Blenda a Wurtzita ocurre a 1020°C a presión atmosférica. [36,37]

- APLICACIONES

Existe una vasta cantidad de informes en los que se ha revelado que los nanocristales de ZnS son buenos fotocatalizadores como resultado de la rápida generación de pares electrón-hueco por fotoexcitación, en consecuencia la fotocatalisis es una de las principales aplicaciones que se le dan al ZnS nanocristalino.[38] Otras de las aplicaciones para el ZnS es en recubrimientos ópticos, moduladores electroópticos, transistores de efecto de campo, sensores ópticos, materiales electroluminiscentes, fotoconductores, biosensores, así como en diversos dispositivos de electrónica, microelectrónica y dispositivos optoelectrónicos novedosos utilizados en LEDs, láseres, y pantallas planas. [36, 37, 40-43, 85]

Una posible aplicación novedosa para el ZnS dopado con metales de transición es como semiconductor magnético diluido en el campo de la espintrónica debido a sus nuevas propiedades y amplias perspectivas de aplicación, tales como dispositivos lógicos con buenos efectos polarizado, transistores de espín de efecto de campo, dispositivos de memoria no volátil y de computación cuántica. [44]

#### 1.1.1.2 SULFURO DE COBRE ( $\text{Cu}_x\text{S}_y$ )

Los sulfuros de cobre son semiconductores que presentan un band gap entre 1-2 eV, pueden presentarse con diferentes variaciones estequiométricas que van desde el CuS hasta el  $\text{Cu}_2\text{S}$ , el valor de su energía de banda prohibida está relacionado con la composición estequiometría de manera que la brecha de banda aumenta con la deficiencia de cobre en la molécula (para  $\text{Cu}_2\text{S}$  1.1-1.4 eV,  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  1.5 eV y CuS ~ 2.0 eV). [21] En los espectros de absorción de los nanocristales de sulfuro de cobre se presenta una banda de absorción en el

rango UV-Vis y también una banda ancha en NIR. La primera debida a la formación de agujeros cerca de la banda de valencia que conduce al cambio de energía del nivel de energía ocupado más bajo y a la alteración del valor de la brecha de banda de CuS causado por deficiencia de cobre. [21] Por su parte la banda en NIR se debe al comportamiento plasmónico de CuS como resultado de portadores libres, en su mayoría huecos libres. [21] Debido a la presencia de vacantes catiónicas en la estructura, los sulfuros de cobre se consideran semiconductores de tipo p. [21]

Hasta ahora se reconocen ocho sulfuros de cobre con diferentes fases cristalinas que se muestran en la tabla 1 y cuya estructura esquemática se observa en la figura 2.

*Tabla 1. Fases cristalinas del  $Cu_xS_y$*

<b>FASE</b>	<b>COMPOSICIÓN</b>	<b>SISTEMA</b>	<b>ESTABILIDAD</b>	<b>GRUPO ESPACIAL</b>	<b>Ref.</b>
Calcocita (baja)	$Cu_2S$	Monoclínico	$T < 104\text{ }^\circ\text{C}$	$P2_1/c$	45
Calcocita (alta)	$Cu_2S$	Hexagonal	$104^\circ\text{C} - 436\text{ }^\circ\text{C}$	$P6_3/mmc$	45
Calcocita (pseudocúbica)	$Cu_2S$	Tetragonal	$436\text{ }^\circ\text{C} < T$	---	21
Djurleita	$Cu_{1.97}S$	Monoclínico	$T < 93\text{ }^\circ\text{C}$	$P 2_1/n$	45
Digenita	$Cu_{1.80}S$	Trigonal	Metaestable	$R \bar{3}m$	45
Roxbyite	$Cu_{1.78}S$	Triclinico	---	$P 1$	45
Anilita	$Cu_{1.75}S$	Ortorrónico	$T < 72^\circ\text{C}$	$P nma$	45
Geerita	$Cu_{1.60}S$	Trigonal	---	$R 3m, R \bar{3}m,$ $R 32$	46
Espionkopita	$Cu_{1.40}S$	Trigonal	---	$P 3m1$	46
Yarrowite	$Cu_{1.12}S$	Trigonal	---	$P 3m1$	46
Covellita	$CuS$	Hexagonal	---	$P 6_3/mmc$	47

Según la literatura disponible, la composición de sulfuros de cobre podría controlarse cambiando las relaciones molares de precursor de cobre (Cu) y precursor de azufre (S)

durante el proceso de síntesis. Además, el control sobre la morfología y el tamaño de los sulfuros de cobre nanoestructurados se ejecuta cambiando los parámetros de reacción. [21]

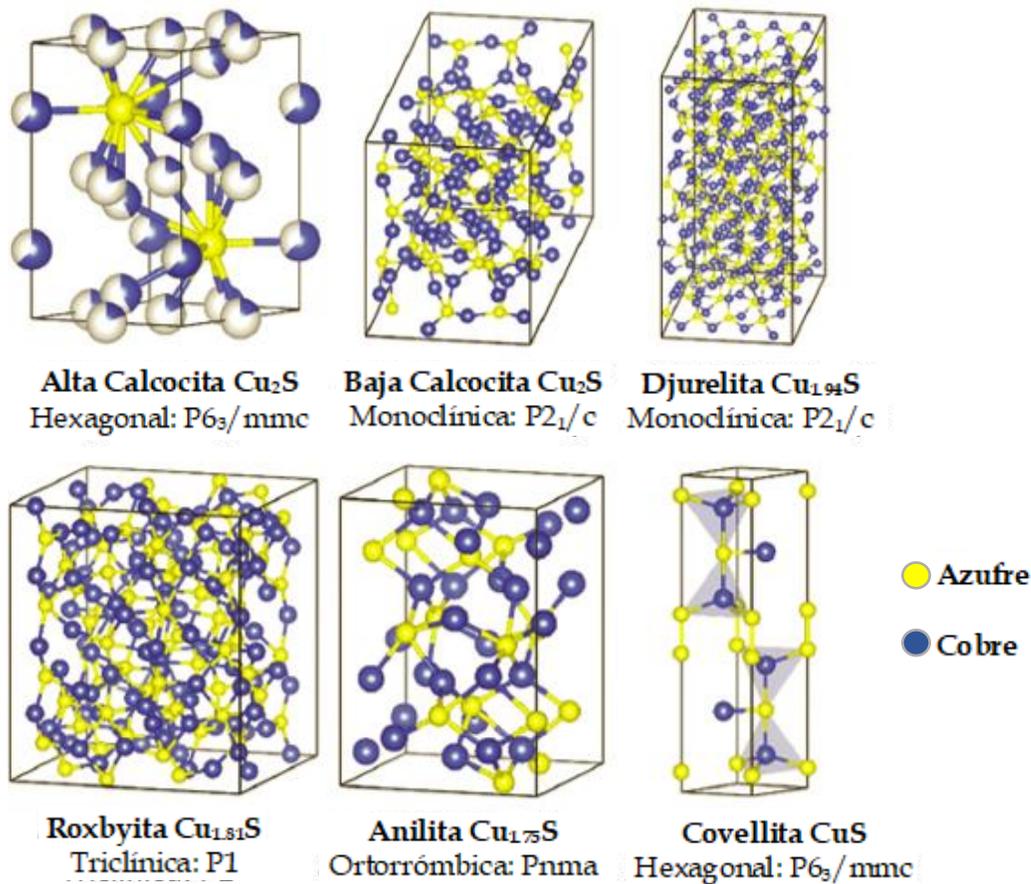


Figura 2. Estructuras cristalinas del  $\text{Cu}_x\text{S}_y$  [48]

- APLICACIONES

El sulfuro de cobre ha sido empleado en diversas aplicaciones, en las siguientes líneas se mencionan algunas de las más importantes:

1. Debido a la alta conductividad eléctrica y baja conductividad térmica, los sulfuros de cobre se utilizan como materiales termoeléctricos. [19, 21]
2. Teniendo en cuenta la fuerte absorción en el rango visible y la estabilidad en un amplio rango de pH, las nanoestructuras de sulfuro de cobre se usan ampliamente en la descomposición fotocatalítica de varios contaminantes orgánicos. [25]

3. En celdas solares debido a su capacidad para actuar como capa absorbente de luz. [21]
4. En comparación con los metales nobles caros, los nanomateriales de Cu son de bajo costo, y en forma nanotubular poseen conductividad similar a la de los metales nobles por lo que han sido usados de manera eficiente como biosensores no enzimáticos. [25]
5. La actividad óptica del sulfuro de cobre en la región NIR se ha usado en el sistema de administración de fármacos mediante la técnica de ablación fototérmica para el tratamiento de tumores. [21]
6. Como materiales de detección para la identificación de peróxido de hidrógeno, glucosa, hidrazina, cafeína y ácido pícrico. [22]

#### 1.1.1.3 CALCOGENUROS METÁLICOS NANOESTRUCTURADOS

Como se mencionó, diversos factores en las estructuras de los calcogenuros juegan un papel determinante en sus propiedades. La disminución del tamaño de partícula hasta dimensiones nanométricas es uno de los factores que más se ha estudiado debido a las nuevas propiedades únicas que presentan las nanoestructuras de calcogenuros metálicos y que no se presentan en los materiales en bulk, dos de las grandes ventajas que se obtienen son:

1. Incremento en la relación superficie-volumen: a medida que se obtienen partículas más pequeñas, la proporción del número de átomos de la superficie con respecto a los del interior aumenta, lo que se traduce en mayor superficie de contacto y por ende en partículas altamente reactivas [49, 50]
2. Efecto de confinamiento cuántico: la mayoría de los calcogenuros metálicos son semiconductores, por lo que, al disminuir el tamaño de partícula lo suficiente para

que este sea comparable con el radio de excitón de Bohr (cuasipartícula formada por el par electrón-hueco unidos por fuerzas electroestáticas), se genera un incremento en su band gap provocado por el confinamiento del excitón en la partícula [50, 51]; de manera que, aunque la fase cristalina determina de manera directa la energía de banda prohibida en el material, cuando los cristales son de tamaño nanométrico, la energía de banda prohibida también se vuelve dependiente del tamaño, esta dependencia es el aspecto más identificado de confinamiento cuántico en semiconductores, experimentalmente se ha observado que el intervalo de banda prohibida aumenta con la reducción del tamaño de partícula desde el material en bulk a nanomaterial. [52]

Otro aspecto importante es la influencia de los defectos superficiales en el comportamiento de las partículas, estos defectos pueden servir como sitios de adsorción donde una transferencia de carga a las especies adsorbidas puede prevenir la recombinación de electrones y huecos fotogenerados, sin embargo, cuando los defectos están presentes en cantidad excesiva, estos pueden actuar como trampas para los portadores de carga que conducen a la recombinación de electrones y huecos fotogenerados. [53, 54]

Del mismo modo, la morfología de las nanoestructuras puede ser explotada para distintas aplicaciones según sus características. Para ilustrar esto podemos considerar las nanoestructuras con forma tubular en las cuales se proporciona acceso a tres diferentes regiones de contacto: superficie del tubo interior, exterior y extremos. [55] Las nanopartículas, especialmente nanocables, son indispensables para la fabricación de dispositivos a nanoescala, que requiere procesos de alineación y de funcionalización. [56, 57]

Con base en lo descrito, es clara la importancia del control en las características de los nanomateriales, dicho control recae en los métodos y parámetros usados para su síntesis. En diversos estudios se ha evidenciado que la morfología, estructura, composición y tamaño de las nanoestructuras dependen tanto de los parámetros empleados en la síntesis como son los precursores, solventes, temperatura, tiempo de síntesis, entre otros, como de la síntesis

misma. [22,23] por lo que se ha hecho un gran esfuerzo por obtener estructuras de calcogenuros con un buen control estequiométrico, morfológico, estructural y de tamaño.

### 1.1.2 SÍNTESIS DE NANOMATERIALES

Los métodos para la obtención de nanomateriales pueden clasificarse a través de dos enfoques:

1. Arriba-Abajo (Top-Down): se refiere al corte o corte sucesivo de un material en bulk para obtener partículas de tamaño nanométrico. [58] El mayor problema que se presenta con este enfoque es la imperfección de la estructura de la superficie y el daño cristalográfico en las partículas, sin embargo, es el más adecuado para la producción en masa de nanomateriales independientemente de las imperfecciones generadas. [51, 59, 60]
2. Abajo-Arriba (Bottom-Up): se refiere la formación y crecimiento de estructuras a través del autoensamblaje de átomos o moléculas en nuevos núcleos. [39, 59] Este enfoque promete una mejor oportunidad para obtener nanomateriales con menos defectos y mayor control en el tamaño, forma, estructura y composición de las partículas, además de minimizar el riesgo de contaminación. [51, 60]

#### 1.1.2.1 SÍNTESIS DE SULFURO DE ZINC

Entre los métodos empleados para la síntesis de nanopartículas de ZnS destacan las síntesis por coprecipitación de la que generalmente se obtienen nanopartículas de forma irregular con estructura esfarelita y tamaños que van de los 2 a 8 nm, [61-63] estos resultados contrastan con los aglomerados de nanopartículas que van de los 100 a 150 nm obtenidos por el método de precipitación [42]. De manera similar con el método químico húmedo y la síntesis por microondas pueden obtenerse nanopartículas con estructura cristalina esfarelita y de tamaños que van desde los 3 a los 15 nm. [64-66]

Otros métodos como la radiación ultrasónica, biosíntesis, síntesis verde, deposición por baño químico o por reducción química resultan ser menos eficientes ya que en sus resultados se observan ambas fases cristalinas y con un alto grado de dispersión en el tamaño y forma de las nanoestructuras. [67-81]

#### 1.1.2.2 SÍNTESIS DE SULFURO DE COBRE

Entre los métodos para la síntesis de sulfuro de cobre destacan el método de inyección en caliente, esta técnica se usa con frecuencia para sintetizar nanocristales de sulfuro de cobre de alta calidad a partir de la mezcla de solventes orgánicos y tensioactivos. [21]

Otro método es la termólisis que implica la formación de nanoestructuras de sulfuro de cobre por descomposición térmica del complejo Cu-S como precursores de fuente única. La irradiación por microondas se ha destacado por la formación de estructuras principalmente tubulares en las que, al alterar la temperatura de reacción, cambiar el solvente y uso de surfactantes se modifica su longitud. [21] La deposición electroquímica o anodización es otra técnica simple, de bajo costo y alto rendimiento para fabricar nanoestructura de sulfuro de cobre directamente sobre un sustrato en los que el control se logra manipulando el voltaje y la temperatura de reacción. [21]

Aunque se pueden obtener nanopartículas de buena calidad por diferentes métodos, la mayoría de ellos tienen distintos inconvenientes como instrumentos valiosos, procesos que requieren mucho tiempo, sistemas de reacción complejos y usos de sustancias tóxicas. En tal caso, un método hidro/solvotermal puede ser el candidato preferible para la síntesis de nanocristales o microcristales debido a que la operación en sí es simple, de bajo costo, amigable con el medio ambiente y permite tener buena reproducibilidad. [22]

### 1.1.3 SÍNTESIS HIDROTERMAL

#### 1.1.3.1 DEFINICIÓN

Como se mencionó, de los dos enfoques para la síntesis de materiales, el enfoque de Abajo-Arriba es el que ofrece un mayor control sobre los productos que se obtienen y por tanto es el más adecuado para la síntesis a nivel laboratorio de nanomateriales, los métodos por vía hidro/solvotermal son de los métodos más utilizados para sintetizar nanoestructuras de  $\text{Cu}_x\text{S}_y$  y  $\text{ZnS}$ . Esta técnica permite aumentar la solubilidad de los reactivos en el disolvente y acelerar la reacción química, logrando una sobresaturación rápida a alta temperatura y presión. [21-32, 37-43, 52-57, 82-89]

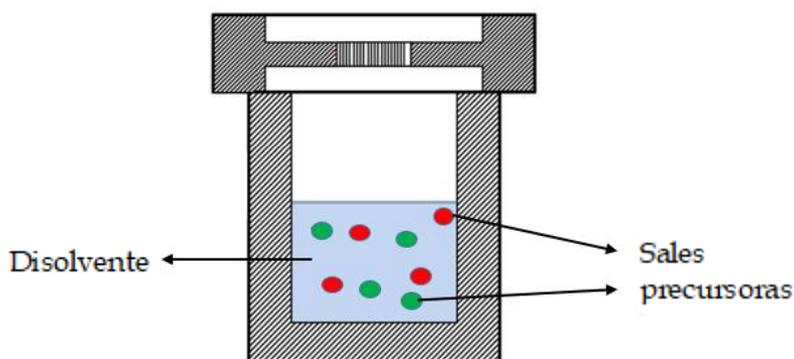


Figura 3. Esquema representativo del reactor empleado en la síntesis hidrotérmal

La síntesis hidrotérmal consiste en colocar los precursores disueltos en un líquido dentro de un recipiente cerrado (Figura 3) para posteriormente ser calentado por encima del punto de ebullición, del disolvente por un periodo de tiempo determinado, estas condiciones propician la generación de reacciones químicas y formación del compuesto de interés, que posteriormente se obtiene en forma de precipitado. [90, 91]

Si el disolvente empleado es agua la síntesis se denomina hidrotérmal, mientras que si es cualquier otro solvente se denomina solvotérmal [90].

La instrumentación más común para llevar a cabo estas reacciones consiste en recipientes de teflón que se colocan dentro de un contenedor metálico llamado “reactor”, este al sellarse es capaz de soportar condiciones de alta presión y temperatura. [91, 92]

Una de las grandes ventajas de la síntesis hidrotermal es que permite obtener una amplia variedad de materiales a partir de variar los parámetros involucrados en la síntesis como temperatura, tiempo de reacción, pH, grado de llenado, aditivos, entre otros, de manera que dichos parámetros se pueden ajustar para inducir características determinadas en el material [93, 94]

### 1.1.3.2 FORMACIÓN DE CRISTALES EN LA SÍNTESIS HIDROTERMAL

Como se mencionó anteriormente, en la síntesis hidrotermal los precursores se encuentran en solución dentro de un sistema cerrado a temperatura controlada, cabe mencionar que, debido a la naturaleza del método para calentar el sistema, dentro de él se genera un gradiente de temperatura.

La formación del material cristalino ocurre cuando el sistema llega al punto de sobresaturación y los iones en solución se asocian formando el compuesto deseado, este primer proceso se denomina fase de inducción. [95] Posteriormente, el gradiente de temperatura en el sistema provoca que las moléculas formadas en la parte de mayor temperatura se trasladen al sitio de menor temperatura donde comienza el proceso de nucleación (fase de nucleación). [91, 96].

A medida que avanza la formación de núcleos, el proceso se vuelve más lento, sin embargo, al mismo tiempo, los iones o moléculas que interactúan con los núcleos ya formados se absorben, descomponen y desorben en la interfaz de crecimiento para ser nuevamente absorbidos y cristalizar. Cuando los cristales alcanzan el tamaño suficiente, precipitan y continúan creciendo, a esta fase se le conoce como fase de crecimiento. [90, 95] La tasa de crecimiento depende de la movilidad de los iones y por ende de la difusividad. [96]

El crecimiento de las estructuras puede suceder de tres formas:

- Deposición de los iones en los centros de nucleación: los iones se colocan y mueven a través de la superficie para finalmente fijarse en los sitios de crecimiento. [91, 97]
- Maduración de Ostwald (Ostwald Ripening): los núcleos más pequeños se disuelven y recristalizan sobre las unidades más grandes. [96, 97]
- Agregación: los pequeños núcleos se agregan entre ellos para formar cristales de mayor tamaño. [97]

Aunque el proceso de formación de cristales es general, las características finales como forma y tamaño dependen de ligeras variaciones en el proceso de síntesis, algunas consideraciones significativas son las siguientes:

- El tamaño de partícula y de cristal depende en gran medida de las tasas generales de nucleación y crecimiento. [94]
- La morfología depende en gran medida de la tasa de crecimiento competitivo a lo largo de las principales direcciones cristalográficas. [94]
- La participación de aditivos también tiene gran influencia para controlar la morfología ya que estos pueden absorberse en determinadas caras cristalográficas inhibiendo su crecimiento o por su afinidad a disolventes específicos que les permitirán regular la solubilidad. [94]
- La ausencia, presencia y velocidad de agitación influye de manera significativa en el tamaño de partícula, cristalinidad y homogeneidad del material. [91, 94]

Con base en lo anterior, es clara la importancia de ajustar las variables involucradas para inducir el crecimiento de estructuras con características específicas. [94, 98]

Otra ventaja de la síntesis hidrotermal es que el control de los parámetros involucrados resulta relativamente fácil, además, pequeñas variaciones conllevan a diferencias significativas en el material, por lo que es posible obtener una amplia gama de materiales con diferentes características.

A continuación, se describen algunas de las consideraciones más importantes sobre la variación de los parámetros y su efecto en la síntesis.

#### *PRECURSORES:*

- Se debe considerar la capacidad de los precursores para reaccionar y formar el producto deseado. [96]
- Los iones liberados de la reacción pueden influir en la pureza, tamaño y morfología del material. [96]
- Los subproductos pueden interferir en la síntesis actuando como mineralizadores o aditivos. [96]

#### *MINERALIZADORES*

- Estas sustancias son empleadas para acelerar la velocidad de nucleación al ajustar el pH y aumentar la solubilidad de un compuesto. [90, 91, 96]

#### *ADITIVOS*

- Normalmente son empleados para dirigir forma y tamaño, promover la dispersión, prevenir la aglomeración y estabilizar la carga superficial de las nanopartículas. [91, 96, 99]

#### *AGUA*

- Es el disolvente más empleado, no es tóxico y es capaz de solubilizar sales polares. [91]
- Puede comportarse como un solvente o participar en la reacción como un componente químico. [90, 91, 100]
- Sus propiedades varían con la presión y la temperatura, sobre todo a condiciones por encima del punto crítico (a 374 y 221 °C) [90, 91, 97, 100]

#### *AGUA SUPERCRÍTICA*

- El agua supercrítica no se encuentra en estado líquido ni gaseoso sino que existe un equilibrio entre las densidades de ambas fases, así en este estado posee propiedades de la fase gaseosa y líquida simultáneamente. [100]
- En el caso de las soluciones acuosas, el punto crítico se desplaza por lo que no es posible distinguir entre sistemas subcríticos y supercríticos. [92]

### *DISOCIACIÓN*

- El aumento de presión y temperatura promueve la disociación del agua en sus iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $-\text{OH}$  lo que facilita la hidrólisis y aumenta la velocidad de reacción. [90, 92]

### *CONSTANTE DIELECTRICA*

- En condiciones ambientales el agua posee constante dieléctrica de 78, lo que le permite diluir sales polares, sin embargo, este valor tiende a disminuir al incrementar la temperatura y aumenta al incrementar la presión. [91, 92]
- Debajo del punto crítico, la constante dieléctrica es fuertemente dependiente de la temperatura mientras que por encima del punto crítico es mayormente dependiente de la presión. [97]
- La relación entre la constante dieléctrica y la presión es atribuida a la densidad, a mayor presión, la densidad aumenta y la constante dieléctrica también incrementa.
- El cambio en la constante dieléctrica del agua afecta sus propiedades como disolvente [90, 92]. Así su polaridad se puede controlar variando la presión y temperatura, de manera que, a presiones y temperaturas altas, los compuestos apolares pueden ser miscibles en ella. [90, 91, 100]

### *DENSIDAD*

- La densidad tiende a aumentar con la presión y a disminuir con la temperatura. [92]
- Por debajo del punto crítico, la densidad depende mayormente de la temperatura, mientras que, por encima del punto crítico, depende en mayor medida de la presión. [97]
- La disminución de la densidad promueve la disminución de la viscosidad, la constante dieléctrica y la solubilidad, al mismo tiempo de que promueve el aumento en el coeficiente de difusión. [90]

### *SOLUBILIDAD*

- En la síntesis hidrotermal, las reacciones tienen lugar en el medio líquido, por lo que es indispensable que los precursores sean solubles. [92, 96]
- El grado de solubilidad será determinante para llegar al punto de sobresaturación y posteriormente a la nucleación. [92, 96]

- La solubilidad está determinada por diferentes propiedades, entre ellas el pH, densidad, constante dieléctrica y concentración del soluto. [91, 101]
- La solubilidad se puede modificar con el uso de mineralizantes que modifican el pH de la solución. [92]

#### *SOBRESATURACIÓN*

- En un sistema hidrotermal, la sobresaturación es inducida al disminuir el grado de solubilidad del medio, esto se logra al desplazar la constante dieléctrica del solvente a través de modificar las condiciones de presión y la temperatura. [91, 97]
- El punto de sobresaturación es muy importante ya que da lugar a la formación de núcleos del producto cristalino. [91, 97]
- Si la sobresaturación es alta, la tasa de nucleación también será alta, por lo que la cantidad de núcleos formados será mayor, así se obtendrán nanoestructuras más pequeñas, pero en mayor cantidad con respecto a un sistema con menor sobresaturación. [91, 97]

#### *VISCOSIDAD*

- La viscosidad tiende a disminuir con el aumento de la temperatura y con la disminución de la densidad. [92]
- El grado de viscosidad influye fuertemente en la tasa de transferencia de masa, de manera que menor viscosidad aumenta el grado de difusividad lo que permite mayor movilidad de moléculas e iones. [90, 100]

#### *DIFUSIVIDAD*

- Depende principalmente de la densidad y viscosidad del sistema. [90, 92]
- Tiende a aumentar con la temperatura y disminuir con la presión. [90, 92]
- El incremento en la difusividad promueve la movilidad de moléculas y iones permitiéndoles migrar más rápido a otras zonas de la solución, esto permite disminuir la probabilidad de asociación de los iones ya disociados y en cambio, aumenta la probabilidad de interacción con otros iones para la formación del compuesto deseado y/o con cristales ya formados para promover el crecimiento de estos. [90, 92]

- Por debajo del punto crítico, la difusividad depende fuertemente de la temperatura. [90]

#### *GRADO DE LLENADO (GL)*

- El grado de llenado tiene influencia importante en la presión que alcanzará el sistema hidrotermal. [96]
- Por debajo del punto crítico, la fase predominante en el sistema (líquido o gaseoso) dependerá mayormente del grado de llenado. De acuerdo con Rabenau, 1985:
  - $GL < 32\%$ : predomina la fase gaseosa
  - $GL = 32\%$ : existe un equilibrio entre la fase líquida y gaseosa
  - $GL > 32\%$ : predomina la fase líquida
- Para la síntesis hidrotermal de nanomateriales, el grado de llenado suele estar entre 50 y 80% con lo que se llega a presiones de entre 200 y 300 bar. [92]

#### *TIEMPO*

- La variación del tiempo de reacción afecta principalmente en el tamaño de partícula y en la calidad del cristal. [100, 102]
- El aumento en el tiempo de reacción promueve el crecimiento de los cristales y baja concentración de defectos. [100, 102]

### 1.1.3.3 SÍNTESIS HIDROTERMAL DE $Cu_xS_y$ y ZnS

Existe una serie de informes sobre materiales de  $Cu_xS_y$  y ZnS sintetizados por el método hidro/solvotermal bajo diferentes condiciones (ver tabla 2 y 3). Es claro ver la diversidad de formas y tamaños de nano y microestructuras que se pueden obtener por este método.

Las ventajas que este método ofrece (bajo costo, proceso simple, partículas de buena calidad, entre otros) son la razón de que se siga considerando como un método potencial para la obtención de materiales nanoestructurados.

Tabla 2. Comparación de los resultados obtenidos y las condiciones empleadas para distintas síntesis de  $Cu_xS_y$  por métodos hidrotermales y solvotermales.

PRECURSOR	DISOLVENTE	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (Horas)	FASE CRYSTALINA	MORFOLOGÍA	TAMAÑO	REF.
Cloruro de Cobre Tiourea	Etilenglicol	170	6	CO	ME	0.5-2µm	22
Cloruro de Cobre Tiourea	Etilendiamina	170	6	CO	MH	1-2 µm (l) 300nm (a)	22
Cloruro de Cobre Tiourea	Dimetilformamida	170	6	CO	MPI	100 nm (a)	22
Cloruro de Cobre Tiourea	Dimetilacetamida	170	6	CO	NH	100 nm (a)	22
Cloruro de Cobre Tiourea	Agua	170	6	CO	NF	1-4 µm	22
Cloruro de Cobre Tiourea	2-Propanol	180	12	CO	MF	10 µm	23
Cloruro de Cobre Tiourea	2-Propanol	180	12	CO	MF	10-40 µm	23
Cloruro de Cobre Tiourea	2-Propanol-agua	180	12	CO	MF	10 µm	23
Cloruro de Cobre Tiourea	Metanol	180	6	CU	MF	3 µm	23
Cloruro de Cobre Tiourea	Metanol	180	12	CU	MF	3 µm	23
Cloruro de Cobre Tiourea	Agua	120	12	CO	NP	100-120 nm	26
Sulfato de cobre Tiosulfato de sodio	Agua	180	12	CO	MR	0.2-0.5 µm (d)	24
Cloruro de Cobre Tiourea	Agua	120	24	CO	NL	30 nm (a)	27
Cloruro de Cobre Tiourea	Agua	200	10	CO	MF	30nm (d) 50 nm (l)	27
Cloruro de Cobre Tioacetamida	Agua	120	24	CO	NR	100-200 nm (a)	27
Nitrato de cobre Tiourea	Agua	180	12	CO	NP	0.2-0.5 µm	28
Acetato de cobre Tiourea	Butanol-agua	180	24	CO	NR	40-72nm	29
Acetato de cobre Tiourea	Ciclohexanol-agua	180	24	CO	NR	60-80nm	29
Acetato de cobre Tiourea	Agua	160	14	CO	MF	2-3 µm	30
Nitrato de cobre Azufre	Etilenglicol	150	4	CO	NH	100-50 nm (a)	31
Sulfato de cobre Tiosulfato de cobre	Agua	150	12	CO	MT	180-350 nm (d) 1.8-23 µm (l)	32

Nota: N-nano, M-micro, E-esferas, H-hojas, F-flores, P-partículas, R-rodillos, L-láminas, T-tubos, Pl- platos, CO-fase Covellita, CU-fase cúbica, d- diámetro, l-largo, a-ancho.

Tabla 3. Comparación de los resultados obtenidos y las condiciones empleadas para distintas síntesis de ZnS por métodos hidrotermales y solvotermales.

PRECURSOR	DISOLVENTE	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (Horas)	FASE CRISTALINA	MORFOLOGÍA	TAMAÑO	REF.
Cloruro de zinc Azufre	Trietilamina	180	60	B	NP y NE	10nm (NP) 100nm (NE)	82
Dietilditiocarbato de zinc	Hidrazina	150	3	B,W	NP y NR	6nm (NP) 30nm (NR)	37
Nitrato de zinc Tiourea	Etilenglicol	200	12	W	NP y NR	---	83
Nitrato de zinc Tiourea	Etilendiamina	200	12	W	NR	---	83
Nitrato de zinc Tiourea	Etilenglicol/ agua	230	12	W	NP	8nm	83
Nitrato de zinc Tiourea	Etilendiamina /agua	200	12	W	NR	12-25nm	84
Zinc Tiourea	Agua	200	60	B	NT	50-70nm (d) 400-500nm (l)	54
Cloruro de zinc Tiourea	Hidrazina	180	30	W	NC	15nm (d) 10-150nm (a) 5-8µm (l)	56
Sulfato de zinc Sulfuro de sodio	Agua	220	12	B	NP	13-28 nm	40
Cloruro de zinc Tiourea	Trietilentetramina	180	16	W	NC	20-30nm (d) 2µm (l)	43
Nitrato de zinc Tiourea	Etilendiamina/ agua	170	16	W	NC	10nm (d) 500 nm(l) 2µm (ME)(d)	85
Acetato de zinc Tiourea	Trimetilamonio	200	12	W	NC	5-10µm	53
Acetato de zinc Sulfuro de sodio	Agua	220	12	W	Nanocintas	400nm (l) 5-10nm (a)	42
Zinc Azufre	Agua	230	12	B,W	NE	10-90 nm	54
Acetato de zinc Sulfuro de sodio	Agua	150	1	B	NP	20nm	87
Acetato de zinc Tioacetamida	Agua	180	22	B	NP	68nm	88
Acetato de zinc Sulfuro de Sodio	Agua	150	12	B	NE	20nm	89

Nota: N-nano, M-micro, E-esferas, H-hojas, F-flores, P-partículas, R-rodillos, L-láminas, T-tubos, C-cables, B-fase Blenda, W-fase Wurtzita, d- diámetro, l-largo, a-ancho.

Los resultados reportados de diferentes investigaciones y condensados en las tablas 2 y 3 demuestran que con ligeras variaciones en las condiciones de reacción es posible obtener una amplia gama de variaciones en las características de los materiales finales, lo que atribuye al método hidro/solvotermal una gran versatilidad para la obtención de materiales diferentes.

Otra gran ventaja es que las variaciones en los parámetros son relativamente fáciles de realizar y suelen ser sutiles, por lo que no es necesario realizar cambios drásticos en las condiciones de reacción para obtener diferentes materiales.

Así el método hidro/solvotermal resulta ser práctico para obtener una gran variedad de materiales a partir de la fácil variación en las condiciones de reacción.

## 1.2 HIPÓTESIS Y OBJETIVO

### 1.2.1 HIPÓTESIS

La variación de la temperatura en el método hidrotermal para la obtención de nanoestructuras de ZnS y  $\text{Cu}_x\text{S}_y$  afecta el tamaño de partícula.

### 1.2.2 OBJETIVOS

#### 1.2.2.1 OBJETIVO GENERAL

Obtener diferentes nanoestructuras de ZnS y  $\text{Cu}_x\text{S}_y$  mediante síntesis hidrotermal, variando la temperatura de reacción.

#### 1.2.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar nanoestructuras de  $\text{Cu}_x\text{S}_y$  por el método hidrotermal variando la temperatura (120°C, 140°C, 160°C y 180°C).
- Sintetizar nanoestructuras de ZnS por el método hidrotermal variando la temperatura (120°C, 140°C, 160°C y 180°C).
- Caracterizar morfológicamente las nanoestructuras de  $\text{Cu}_x\text{S}_y$  y ZnS.
- Caracterizar estructuralmente las nanoestructuras de  $\text{Cu}_x\text{S}_y$  y ZnS.
- Analizar los resultados obtenidos y realizar una propuesta de formación del ZnS.

## CAPITULO II. FUNDAMENTOS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

### II.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Se trata de una técnica no destructiva que revela información sobre la composición química y la estructura cristalográfica de los materiales [103, 104]. Consiste en hacer incidir un haz de rayos X con longitud de onda ( $\lambda$ ) conocida sobre la muestra a un rango determinado de ángulos. [105] Generalmente se emplea una fuente de cobre para producir rayos X con longitud de onda de 0.154 nm, cuando este haz incide sobre la muestra se genera el fenómeno de difracción debido a que su longitud de onda es del orden de la distancia entre átomos en un material sólido, las ondas difractadas interfieren entre ellas de manera constructiva si se encuentran en fase, es decir, sus máximos y mínimos coinciden, o de manera destructiva si se encuentran en desfase. [104] Si la interferencia es constructiva, las ondas se reforzarán aumentando su amplitud y pueden ser detectadas, pero si la interferencia es destructiva, la suma de las ondas lleva a un nodo aniquilándose entre ellas. [105]

Cuando los átomos de un material están ordenados periódicamente (forman una estructura cristalina) las distancias interatómicas son constantes, por lo que la interferencia constructiva entre las ondas difractadas sucederá en un máximo a determinadas condiciones. La Ley de Bragg relaciona las variables involucradas en el fenómeno de difracción para conocer las condiciones a las que ocurre ese máximo de interferencias constructivas y se define como [105]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

En donde n se denomina orden de difracción y debe ser un número entero consistente con  $\sin\theta$  menor o igual que 1,  $\lambda$  es la longitud de onda de el haz incidente, d es la distancia entre los átomos que generan la difracción y  $\theta$  es el ángulo con el que incide el haz. [104]

Esta relación dicta que las interferencias constructivas ocurrirán cuando el producto de un número entero y la longitud de onda del haz de rayos X sea igual al doble del producto de la distancia entre los átomos y el seno del ángulo con el que incide el haz (Ver figura 8).

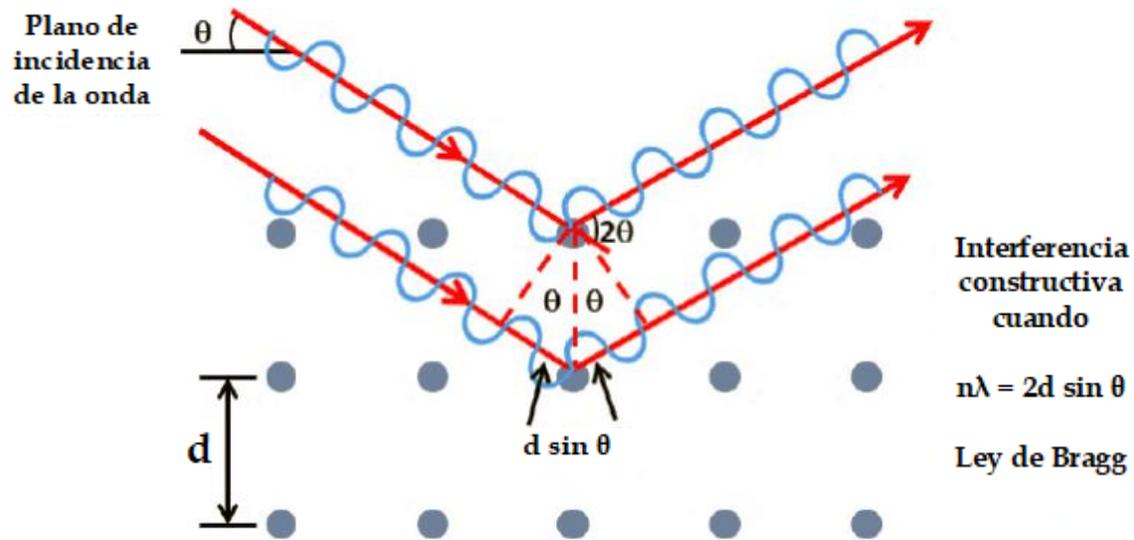


Figura 4. Representación gráfica de la ley de Bragg. [106]

Así, en difracción de rayos X se incide el haz de fotones sobre la muestra a diferentes ángulos, los ángulos en los que el equipo detecta las ondas difractadas son aquellos con los que se cumple con la Ley de Bragg (ver figura 4), ya que se conoce la  $\lambda$  y  $\theta$ , es posible calcular la distancia interatómica la cual es diferente para cada fase cristalina y los átomos que la conforman. [106]

Los resultados que se obtienen de graficar las señales detectadas respecto al ángulo de incidencia del haz se denominan difractogramas y se pueden usar como un método de huella digital para identificar la presencia de un compuesto o de fase cristalina, o bien para determinar la pureza de una muestra. Esto es posible gracias a la existencia de una enorme biblioteca de patrones de difracción de polvos que se actualiza periódicamente [105, 106].

## II.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM por sus siglas en inglés) consiste en hacer un barrido con un haz de electrones finamente focalizado sobre la muestra, de la interacción del haz con la materia se generan diferentes señales que pueden ser detectadas y analizadas, cada señal proporciona información de diferentes características y propiedades de la muestra como topografía, composición química, estructura cristalográfica, contraste atómico, energía de la banda prohibida, entre otros. [106, 107]

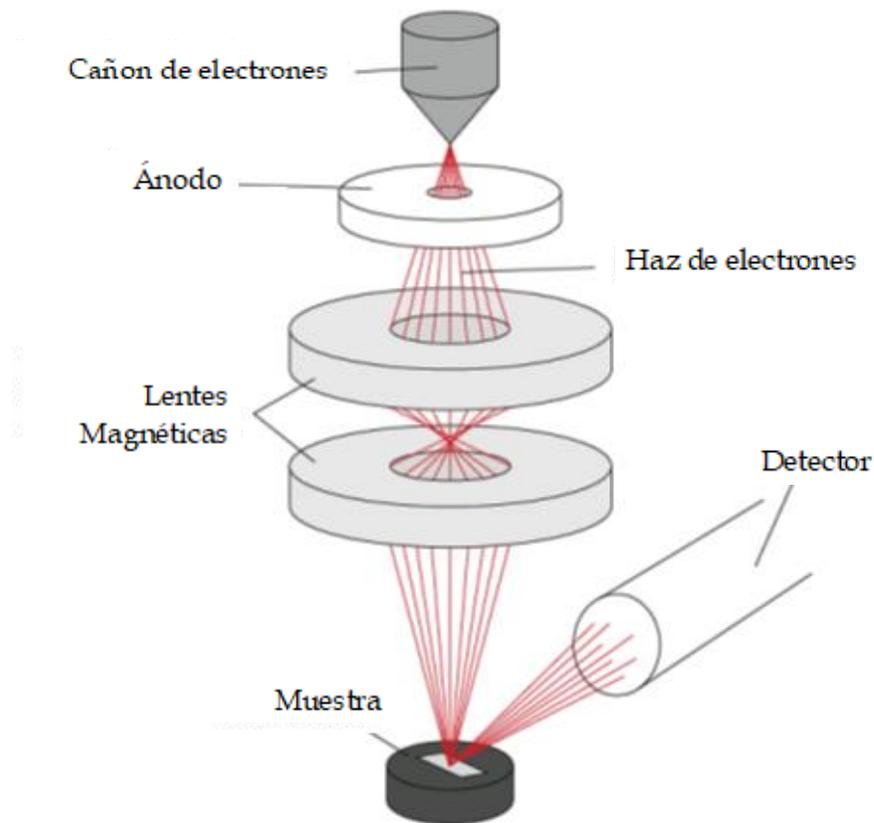


Figura 5. Esquema del funcionamiento de un Microscopio Electrónico de Barrido [108]

Instrumentalmente, un microscopio electrónico de barrido consta de un cañón de electrones ubicado en la parte superior del equipo, como su nombre lo indica, es la parte del microscopio que actúa como fuente de electrones, según la manera en que se extraen los

electrones la fuente puede ser termoiónica o por emisión de campo, esta última es poco común ya que, a pesar de que permite tener mayor resolución, también es significativamente más cara que la termoiónica. El haz de electrones se genera al aplicar una fuerte diferencia de potencial en la fuente, luego, las lentes condensadoras coliman el haz dentro de una columna de alto vacío, para posteriormente focalizarlo sobre la muestra, a su vez un sistema de bobinas desvía el haz de tal manera que una zona de la superficie de la muestra es continuamente explorada y las señales resultantes por la interacción entre el haz de electrones y la muestra son registradas por los detectores para ser procesadas y visualizadas en el sistema final de observación (figura 5). En SEM, la energía del haz que se genera oscila entre 1 - 30 keV. [107]

Las señales que se generan de la interacción de los electrones con la muestra se ilustran en la figura 6, estas permiten obtener información de distintas características y propiedades de ella, como morfología, composición química cualitativa y semi-cuantitativa, estructura cristalina, energía de la brecha de banda prohibida, anisotropía del material, entre otros. Sin embargo, la información recibida depende de los detectores colocados dentro del instrumento. Los detectores más comunes con los que cuentan los microscopios electrónicos de barrido son los de electrones secundarios, retrodispersados y de rayos X característicos. [107]

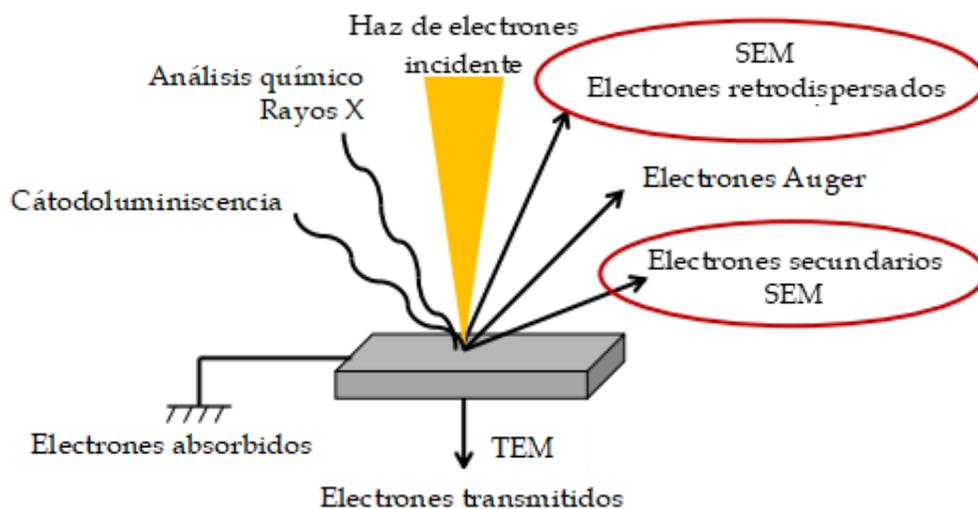


Figura 6. Interacción de los electrones con la materia. [109]

- **Electrones secundarios:** son generados por colisión inelástica donde los electrones del haz incidente chocan con los electrones de la muestra transfiriéndoles parte de su energía de manera que, a medida que el haz avanza sobre la muestra, su energía disminuye. Así, los electrones secundarios corresponden a aquellos pertenecientes a la muestra pero que, al ser impactados por los electrones del haz incidente, adquieren la energía suficiente para salir a la superficie y ser recolectados por el detector de electrones secundarios (figura 7). Debido a la colisión inelástica, la energía de estos electrones es baja, cabe señalar que cuando cambia su trayectoria, muchos de ellos se difunden dentro de la muestra por lo que aquellos que logran salir para ser detectados corresponden a los que se generan en la parte más externa de la muestra (a solo algunos nanómetros de profundidad,  $\sim 10\text{nm}$ ,) así las señales detectadas proporcionan información de estos proporcionan información acerca de la topografía de la muestra. [107, 110]

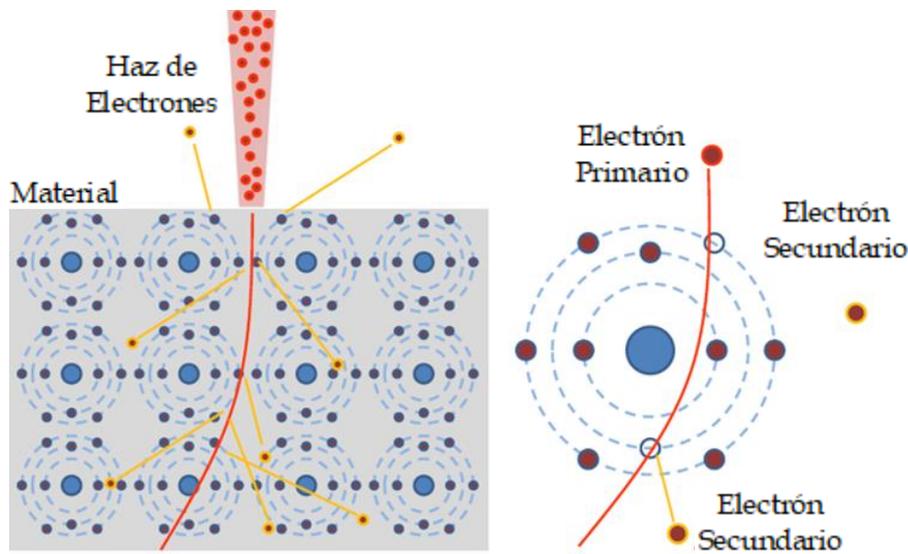


Figura 7. Generación de electrones secundarios [108]

- **Electrones retrodispersados:** son aquellos que al llegar a la muestra chocan con los núcleos atómicos por lo que desvían su trayectoria y son dispersados elásticamente, es decir, sin pérdida de energía (Figura 8). Debido a ello, la cantidad de electrones retrodispersados es sensible a variar entre diferentes núcleos atómicos, de manera que entre mayor sea el núcleo atómico, tenderá a generar más electrones retrodispersados, en una micrografía obtenida por la detección de estos electrones, las partes más

brillantes corresponden a átomos más pesados (contraste Z). Puesto que la interacción es elástica, la energía de estos electrones es muy cercana a la del haz incidente y otorgan información de zonas más profundas de la muestra ( $\sim 100$  nm) en comparación con los electrones secundarios. Así los electrones retrodispersados permiten obtener una

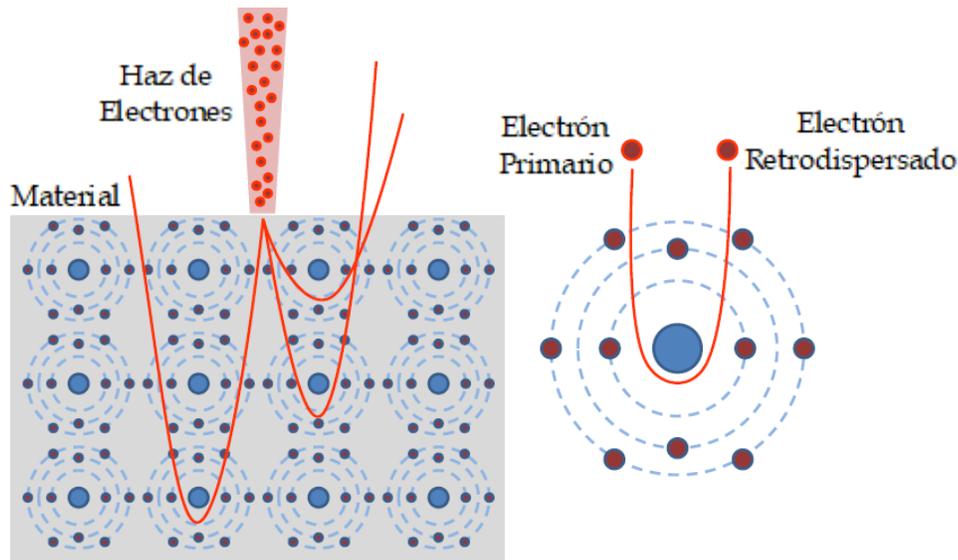


imagen de la muestra en la que de manera cualitativa se distinguen zonas con distinto número atómico. [107, 110]

*Figura 8. Generación de electrones retrodispersados. [108]*

- Rayos X característicos: se generan cuando los electrones incidentes chocan inelásticamente con los electrones de los orbitales internos en los átomos que conforman la muestra, proporcionándoles la energía suficiente para abandonar el átomo, dejando un "hueco" en el orbital, por estabilidad, un electrón del mismo átomo que se encuentra en algún orbital superior ocupa el "hueco" disponible, es decir, pasa de un orbital a otro de menor energía; durante la transición, libera la diferencia de energía entre ambos orbitales en forma de fotones cuya longitud de onda corresponde al rango de los rayos X (figura 9). La diferencia energética entre orbitales es distinta para cada átomo, por lo que la energía de los rayos X generados por transiciones electrónicas depende del átomo donde se generó, así, es posible relacionar la energía de los fotones generados con cada elemento, esto permite la identificación de elementos químicos presentes en la muestra. Esta técnica se conoce como Espectroscopia por Dispersión en Energía de rayos X (EDS)

y se obtienen espectros en los que cada señal corresponde a la energía de los fotones detectados. [108]

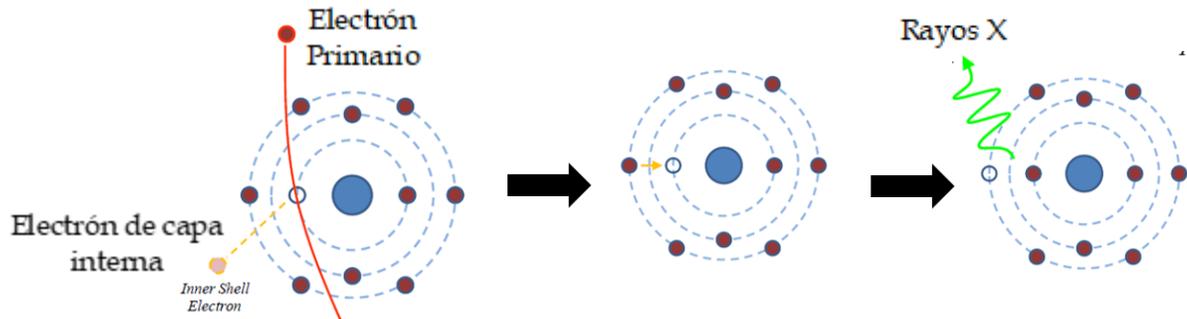


Figura 9. Generación de rayos X característicos. [108]

## II. 3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

En la microscopía electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscopy, TEM por sus siglas en inglés) un haz de electrones se hace incidir en una muestra ultradelgada (<100 nm de grosor) con la suficiente energía (~200 keV) para poder atravesarla (figura 10). [103]

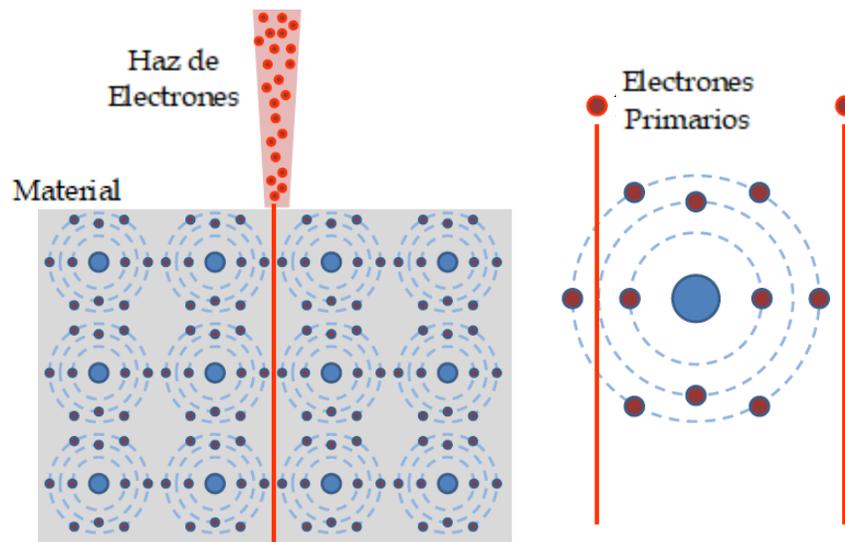


Figura 10. Electrones transmitidos. [108]

Mientras los electrones pasan por la muestra interactúan con ella de diferentes maneras; en función de los átomos presentes y la manera en que estén acomodados, algunos electrones

atravesarán la muestra casi con la misma energía y trayectoria con que incidieron, otros se dispersarán de forma elástica e inelástica y saldrán de la muestra a diferentes ángulos, dependiendo de las señales que sean detectadas se puede obtener diferente información de la muestra como el arreglo cristalino, los defectos de cristal, límites de fase, planos de corte, contraste atómico, entre otros. [106]

Instrumentalmente, consta de un cañón de electrones del que se obtiene un haz de electrones que pasan a través de la columna a alto vacío y son colimados y focalizados por las lentes condensadoras hasta llegar a la muestra, las señales transmitidas pasan por un sistema de lentes electromagnéticas y son procesadas según la información que se desea observar (ver figura 11), se puede operar en modo imagen y en modo difracción. [111]

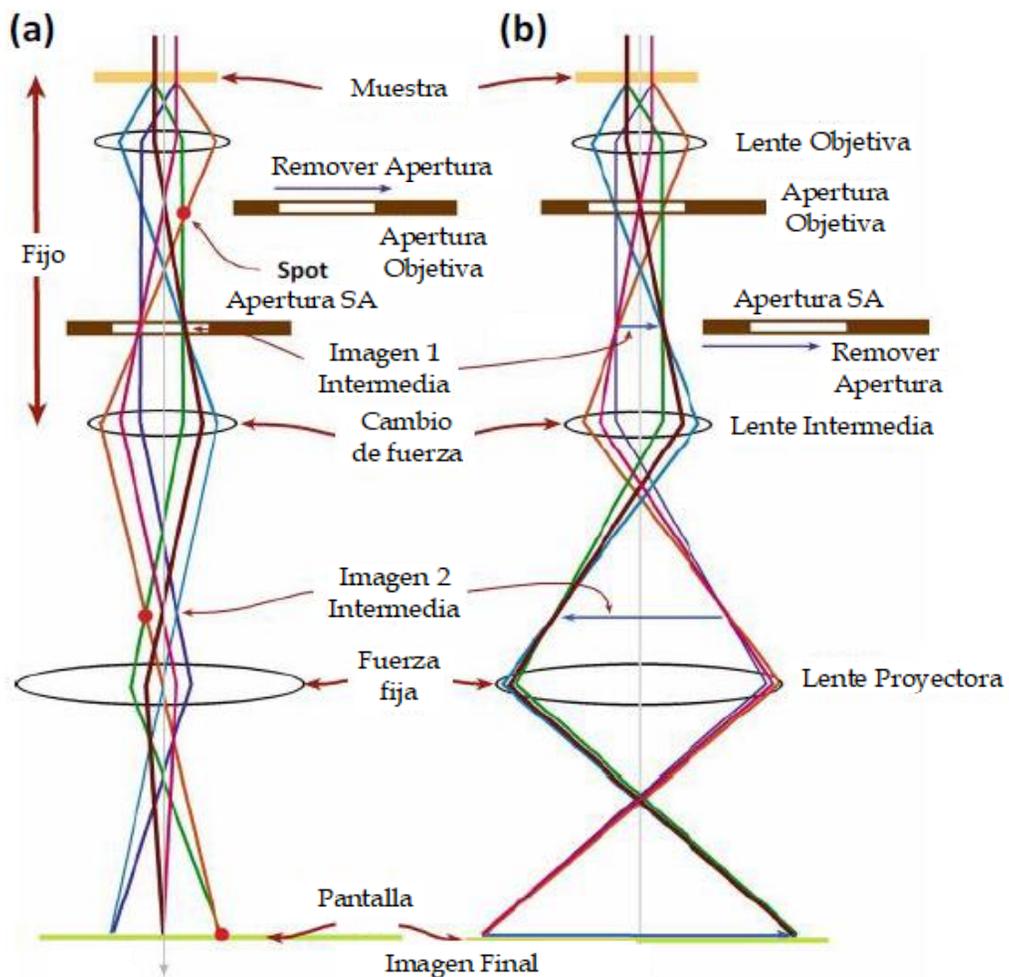


Figura 11. Esquema de la formación de imágenes en un TEM (modos de operación). a) Proyección del patrón de difracción b) Proyección de la imagen. [112]

En el modo imagen se pueden obtener micrografías de campo claro y de campo oscuro, cada una con diferente información.

- Campo claro: existen dos tipos de micrografías de campo claro, las que se generan con los electrones transmitidos elásticamente que solo sufren pequeñas desviaciones y las que se generan con la mayor cantidad de electrones transmitidos elásticamente, sin importar su grado de desviación, las primeras mencionadas son micrografías de baja resolución pero de alto contraste, en ellas se puede hallar información sobre morfología bidimensional, tipo y cantidad de nanopartículas, mientras que en las segundas se obtienen micrografías de alta resolución y de bajo contraste pero permite observar las zonas de alta densidad electrónica y, en arreglos cristalinos, medir las distancias interplanares [111]. En la figura 12 se muestra una micrografía obtenida en campo claro.

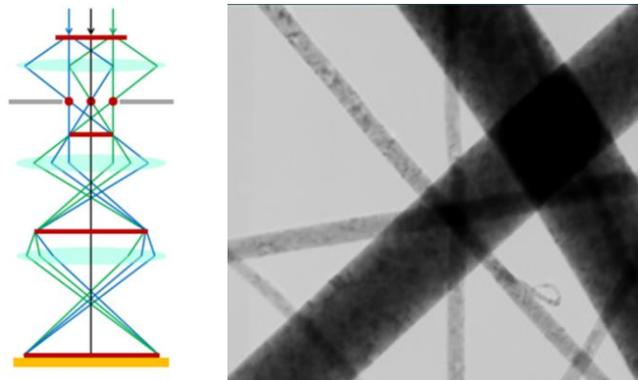


Figura 12. Micrografía de campo claro por TEM [113].

- Campo oscuro: estas micrografías se generan con los electrones que difractan bajo un cristal a determinado ángulo, son de baja resolución y alto contraste, en ellas se puede

observar la distribución de las cristalitas que difractan a un ángulo en específico. [111]  
En la figura 13 se muestra una micrografía obtenida en campo oscuro.

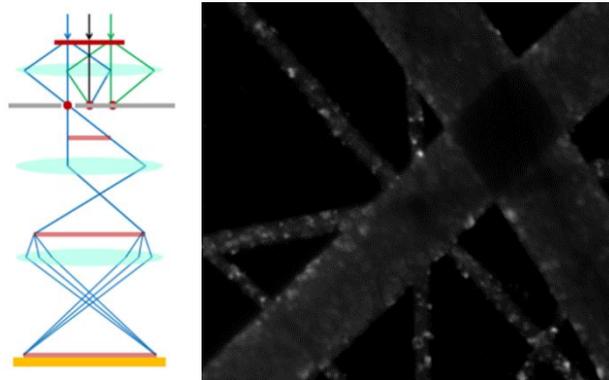


Figura 13. Micrografía de campo oscuro por TEM [113].

El modo difracción permite adquirir el patrón de difracción resultante de la interacción entre el haz electrónico y el material analizado en zonas de hasta pocos cientos de nanómetros de diámetro. Este tipo de análisis es denominado Difracción de Electrones en Área Seleccionada (SAED por sus siglas en inglés). Este patrón de difracción permite determinar las distancias y los ángulos entre planos atómicos de las especies en la muestra y, por tanto, identificar la estructura cristalina del material (ver figura 14) [103].

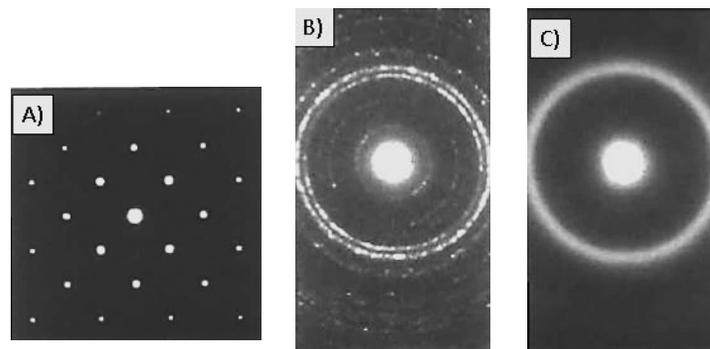


Figura 14. Patrones de difracción de distintos materiales obtenidos por TEM. A) Monocristal, B) Policristal, C) Amorfo. [113]

En un microscopio electrónico de transmisión también se pueden incorporar detectores para Espectroscopia por Dispersión en Energía de rayos X (EDS) y Espectroscopia de Pérdida de Energía de Electrones (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS por sus siglas en inglés).

En EDS, al igual que en el SEM, se detectan los rayos X generados por transiciones electrónicas en los átomos, mientras que en EELS se detectan los electrones transmitidos que han perdido gran parte de su energía debido a la interacción con diferentes átomos, la pérdida de energía está en función del elemento con el que el electrón interactúa. Ambas técnicas proporcionan información de la composición química de la muestra, sin embargo, la resolución de EELS es de  $\sim 1$  eV mientras que la de EDS es de  $\sim 100$  eV, además, por EDS únicamente se pueden identificar los elementos químicos presentes en la muestra, y por EELS, además de la identificación elemental, también puede diferenciar entre distintos estados de oxidación de un mismo elemento [111].

## II.5 ESPECTROCOPIA DE INFRARROJO

La espectroscopía de infrarrojo es una técnica muy parecida a la espectroscopía de UV-Vis, se hace incidir un haz de radiación sobre la muestra y se detecta la radiación que sale de ella, de esta manera se conoce la energía e intensidad de radiación que fue absorbida, sin embargo, en este caso la radiación que se hace incidir corresponde al rango del infrarrojo, ya que la energía de radiación infrarroja es menor que la de radiación ultravioleta y visible, la absorción de fotones está asociada únicamente a transiciones vibracionales y rotacionales de las moléculas, de manera análoga, la energía necesaria para que ocurra la transición depende del tipo de enlace, estructura y los átomos involucrados por lo que será diferente para cada grupo funcional permitiendo así la identificación de los enlaces atómicos. [113, 114, 115, 116]

Para que ocurra la absorción de radiación infrarroja deben cumplirse dos condiciones, que la energía de la radiación incidente corresponda a la energía natural de vibración del enlace y que la molécula sufra cambios en su momento dipolar neto durante la vibración. El momento dipolar es proporcional a la intensidad de absorción y está determinado por la magnitud de la diferencia de carga y la distancia entre los centros de carga. Si se cumplen las dos condiciones, la amplitud de la vibración molecular aumentará como consecuencia de la absorción [115,116].

Los movimientos de vibración que experimentan las moléculas pueden clasificarse en vibraciones de tensión y vibraciones de flexión. Las vibraciones de tensión suponen un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje de enlace entre dos átomos y puede ser simétrica o asimétrica respecto a un tercer átomo, mientras que las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces, según sea el cambio respecto al movimiento de otro enlace se pueden distinguir vibraciones de tijereo, balanceo, aleteo y torsión (Ver figura 16). [115]

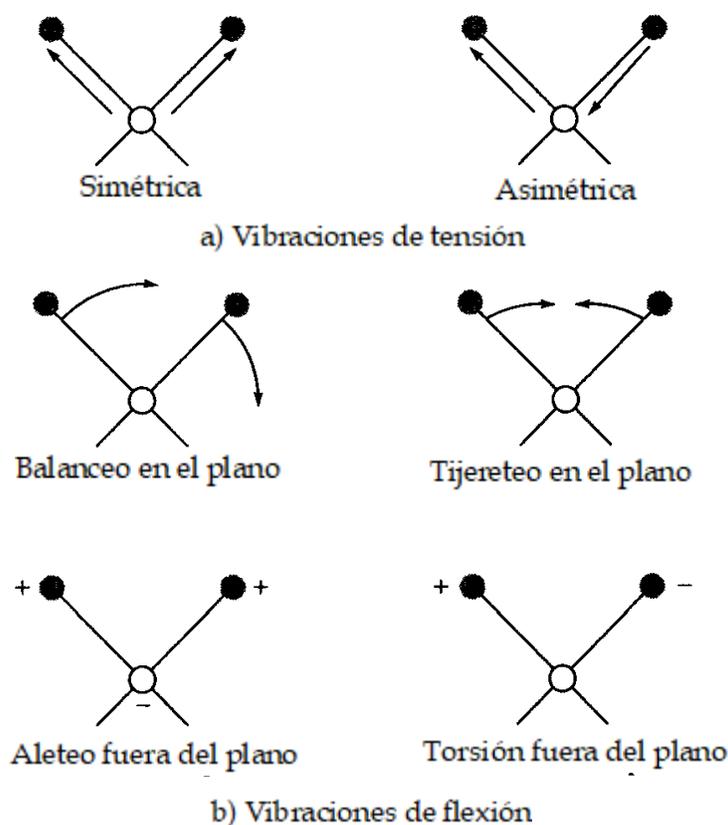


Figura 14. Tipos de vibraciones moleculares [115].

Debido a los muchos estados vibracionales que existen con diferencias energéticas muy parecidas, las bandas de absorción observadas en el espectro son amplias pues la conforman varias bandas de diferentes transiciones vibracionales con máximos de absorción muy cercanos entre sí, de manera que se percibe como una sola banda ancha. A medida que disminuye la cantidad de defectos las bandas se vuelven más estrechas [113].

La ventaja de esta técnica es que se trata de un análisis no destructivo y puede aplicarse en muestras sólidas, líquidas y gaseosas, cristalinas o amorfas. La región de radiación infrarroja es muy extensa y puede dividirse en infrarrojo cercano (NIR), medio (MIR) y lejano (FIR), cada región da información diferente cuando se usa en espectroscopía infrarroja, NIR es adecuado para análisis cuantitativos, MIR es el más usado ya que la energía de las transiciones vibracionales de la mayoría de los enlaces corresponde a esta región, y FIR es útil para observar los enlaces iónicos. [113, 114]

El equipo para espectroscopía infrarrojo determina los cambios en la intensidad del haz incidente en función de su energía. Instrumentalmente consta de la fuente emisora de radiación, un sistema de lentes para filtrar y hacer incidir el haz sobre la muestra, posteriormente se encuentran los detectores y amplificadores. Se usa la transformada de Fourier para convertir el espectro en dominio del tiempo a un espectro en dominio de frecuencia, para obtener espectros de forma rápida, precisa y con relaciones Señal/Ruido elevadas. Así el resultado final es un espectro que grafica la intensidad de radiación transmitida o absorbida respecto a la frecuencia de la radiación, en la práctica, la frecuencia se observa en términos de número de onda. [113, 114, 117]

## CAPITULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### III.1 REACTIVOS

- Acetato de Zinc ( $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ )
- Cloruro Cuproso ( $CuCl$ )
- Tioacetamida ( $C_2H_5NS$ )
- Hidróxido de amonio ( $NH_4OH$ ) concentrado
- Agua desionizada (DI).

Los reactivos empleados fueron utilizados como se suministran, sin posterior purificación, todos de grado reactivo adquiridos en Sigma - Aldrich. La relación molar entre la sal metálica y la tioacetamida fue 1:1.

### III.2 SÍNTESIS HIDROTERMAL VARIANDO LA TEMPERATURA

Se preparan 10 ml de una solución 6 mmolar de la sal metálica y 10 ml de una solución 6 mmolar de tioacetamida en agua desionizada; la solución de tioacetamida se agrega gota a gota a la solución de la sal metálica y se deja en agitación durante 30 minutos. Luego se agregan 10 ml de agua desionizada y nuevamente se deja en agitación ahora 10 minutos, posteriormente se mide el pH, si este es menor a 12, la solución se lleva hasta un pH de 12 con hidróxido de amonio el cual se agrega por goteo; una vez alcanzado el pH, la solución se lleva a 42 ml con agua desionizada y se deja en agitación durante 20 minutos, en todo el proceso anterior no se detiene la agitación magnética en ningún momento. Después la solución se transfiere a un vaso de teflón el cual se coloca dentro de un reactor para síntesis hidrotermal y se coloca dentro de la mufla donde se deja reaccionar durante 24 horas, las temperaturas empleadas serán 120, 140, 160 y 180 °C.

Transcurrido el tiempo, el reactor se deja enfriar a temperatura ambiente, los productos que se obtengan se lavan por filtración al vacío con agua desionizada con un filtro de nitrocelulosa con tamaño de poro de 0.8  $\mu m$ , posteriormente se lavan por centrifugación con

etanol en 3 ciclos, cada uno de 6000 rpm por 10 minutos. Finalmente, los polvos se dejan secar a 60 °C durante 24 horas y se preparan para las caracterizaciones correspondientes.

### III.3 CARACTERIZACIÓN

Todas las muestras obtenidas se homogenizaron en seco durante 1 minuto en un mortero de Ágata natural para su posterior caracterización.

- DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los análisis por DRX se realizaron en un difractómetro de polvos Bruker D2 Phaser con configuración  $\theta$ - $\theta$  en un rango  $2\theta$  de 25 a 75° con un tamaño de paso de 0.02° y velocidad de 0.5 s/paso.

Preparación de la muestra: posterior a la homogenización de cada muestra en el mortero de Ágata, se tomó una pequeña cantidad y se colocó sobre el portamuestras, con ayuda de una espátula, la muestra se empacó logrando una superficie plana y continua al portamuestras

- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Los análisis por SEM se realizaron en un Microscopio Electrónico de Barrido, JEOL JSM-6510LV con filamento de tungsteno y detectores de electrones secundarios y retrodispersados, empleando voltajes de aceleración de 15, 20 y 25 keV en modalidad de alto vacío.

Preparación de la muestra: Se tomó una pequeña cantidad de cada muestra homogenizada y se colocó sobre cinta de carbón adherida a un portamuestras de aluminio, posteriormente se hizo pasar aire comprimido para retirar el exceso de muestra.

- ESPECTROSCOPIA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA

Los análisis de EDS se realizaron con una sonda de dispersión de energía (EDS) marca Bruker acoplada al Microscopio Electrónico de Barrido con un haz de 15 y 20 keV.

- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Los análisis de TEM, HRTEM y SAED de las muestras de ZnS se realizaron en un equipo JEOL-2100 con filamento de LaB<sub>6</sub> y resolución de 0.19 nm a 200 keV, mientras que los mismos análisis de las muestras de Cu<sub>x</sub>S<sub>y</sub> se realizaron en un Microscopio electrónico de Transmisión FEI-Titán G2 80-300 con resolución de 0.7 Å a 300 keV.

Las muestras de ZnS se analizaron empleando rejillas de cobre Formvar/Carbon Square 300 mesh mientras que las muestras de Cu<sub>x</sub>S<sub>y</sub> se analizaron en rejillas de cobre Lacey Carbon film 300 mesh.

Preparación de la muestra: se tomó una pequeña cantidad de cada muestra ya homogenizada y se colocó en un vial eppendorf de 0.5 ml con isopropanol, posteriormente se sonicó durante 5 min para dispersar la muestra, finalmente se tomó una gota y se colocó sobre la rejilla de soporte y se dejó secar a temperatura ambiente.

- ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Los espectros de FTIR se obtuvieron en un Espectrómetro Tensor 27, Bruker con accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) y resolución de 4 cm<sup>-1</sup> en un rango 4000 a 200 cm<sup>-1</sup>.

Preparación de la muestra: Se tomó una alícuota de cada muestra homogenizada y se colocó directamente sobre la ventana del espectrómetro para su análisis.

## CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan los resultados y discusión de los productos obtenidos de ZnS y  $\text{Cu}_x\text{S}_y$  a diferentes temperaturas, en ambos casos se describe la ruta química propuesta para la formación del compuesto y se muestran los resultados obtenidos por las técnicas DRX, SEM, EDS, TEM, HRTEM, SAED y FTIR, las cuatro últimas solo se presentan para el ZnS.

### IV.1 SÍNTESIS HIDROTERMAL DEL ZnS

#### 4.1.1 RUTA QUÍMICA

En primera instancia se describe la ruta química propuesta para la formación del compuesto con base en las observaciones y la metodología planteada. Como se describió en la sección anterior, la primera etapa de la síntesis hidrotérmal del ZnS consiste en preparar dos soluciones de 10 ml 6mM, una de tioacetamida (TAA) y la otra de acetato de zinc, ambas de manera individual se agitaron durante 5 min; durante este proceso, la solución de tioacetamida es muy estable y se presenta como una mezcla en equilibrio de sus formas tautómeras, como amida y como su tiol correspondiente [133, 121]. Mientras que el acetato de zinc se disocia en cationes  $\text{Zn}^{2+}$  y su anión  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  formando  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  y  $\text{CH}_3\text{COOH}$  en equilibrio con el acetato (ver figura 16)[119].

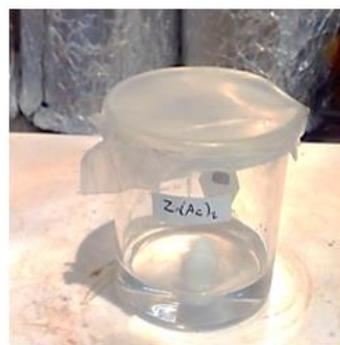


Figura 15. Soluciones de tioacetamida (izquierda) y acetato de zinc (derecha)

Posteriormente, la adición paulatina de la TAA a la solución de acetato de zinc conlleva a la formación directa de un complejo entre la tioacetamida y los iones de zinc y acetato (ver figura 17) [120].

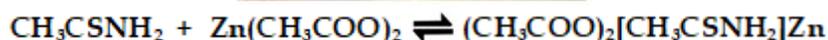
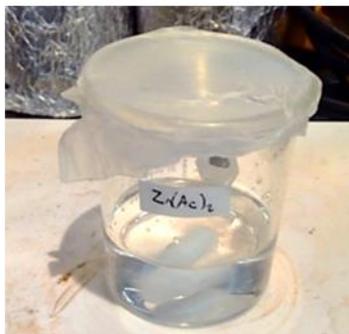


Figura 16. Solución de acetato de zinc después de adicionar la solución de tioacetamida

Cuando el complejo está formado, la adición del hidróxido de amonio acelera la descomposición de la tioacetamida, la reacción ocurre entre la TAA con 3 iones hidróxido para formar ácido acético, amoníaco y liberar los iones  $\text{S}^{2-}$  [121, 122], a su vez, se forma hidróxido de zinc cuya precipitación es evitada por la presencia de los iones amonio que mantienen el ion  $\text{Zn}^{2+}$  en solución por la formación de complejos zinc amonio, de esa manera, permite que el  $\text{S}^{2-}$  reaccione con el  $\text{Zn}^{2+}$  para la formación de  $\text{ZnS}$ . [122,123]

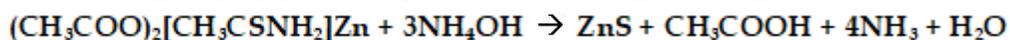
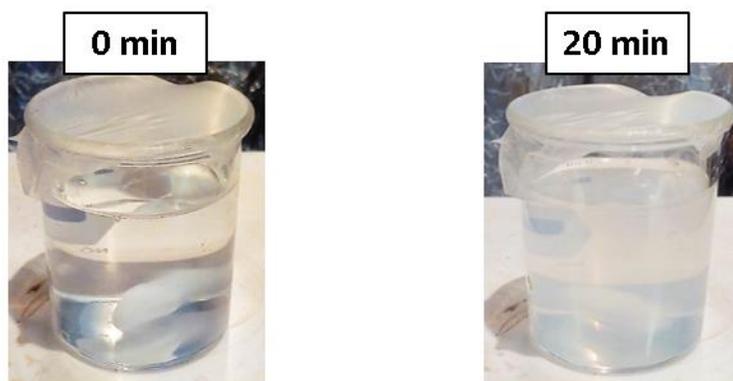
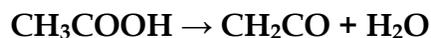


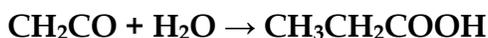
Figura 17. Solución después de 0 min y 20 min de adicionar  $\text{NH}_3\text{OH}$  a la solución de acetato de zinc + TAA.

En la figura 18, la aparición de un precipitado blanco en la solución después de 20 min de reacción podría dar noción de la formación del ZnS [122].

Posteriormente, durante la síntesis hidrotermal, las condiciones de presión y temperatura favorecen la formación del ZnS mientras que el ácido acético se descompone para formar  $\text{CH}_2\text{CO}$  y agua. [124, 125]



Debido a sus dobles enlaces acumulados, el  $\text{CH}_2\text{CO}$  es muy reactivo por lo que, al entrar en contacto con el agua y etanol durante la etapa de lavado, reacciona para formar esteres y/o ácidos carboxílicos.



Finalmente se obtuvo el precipitado de color blanco que se observa en la figura 19, correspondiente al ZnS.



*Figura 18. Precipitado obtenido de la síntesis hidrotermal de ZnS*

#### 4.1.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los análisis por difracción de rayos X (ver figura 20) demostraron la presencia de la fase Blenda del ZnS (JCPDS No. 80-0020) en las cuatro muestras, otro punto a notar es que se hace más evidente la aparición de un hombro en el pico más intenso conforme aumenta la

temperatura de reacción, se sugiere que dicho hombro corresponde a la presencia de la fase Wurtzita (JCPDS No. 36-1450), de manera que en las 4 muestras habría mezcla de fases cristalinas de ZnS en las que predomina la fase Blenda.

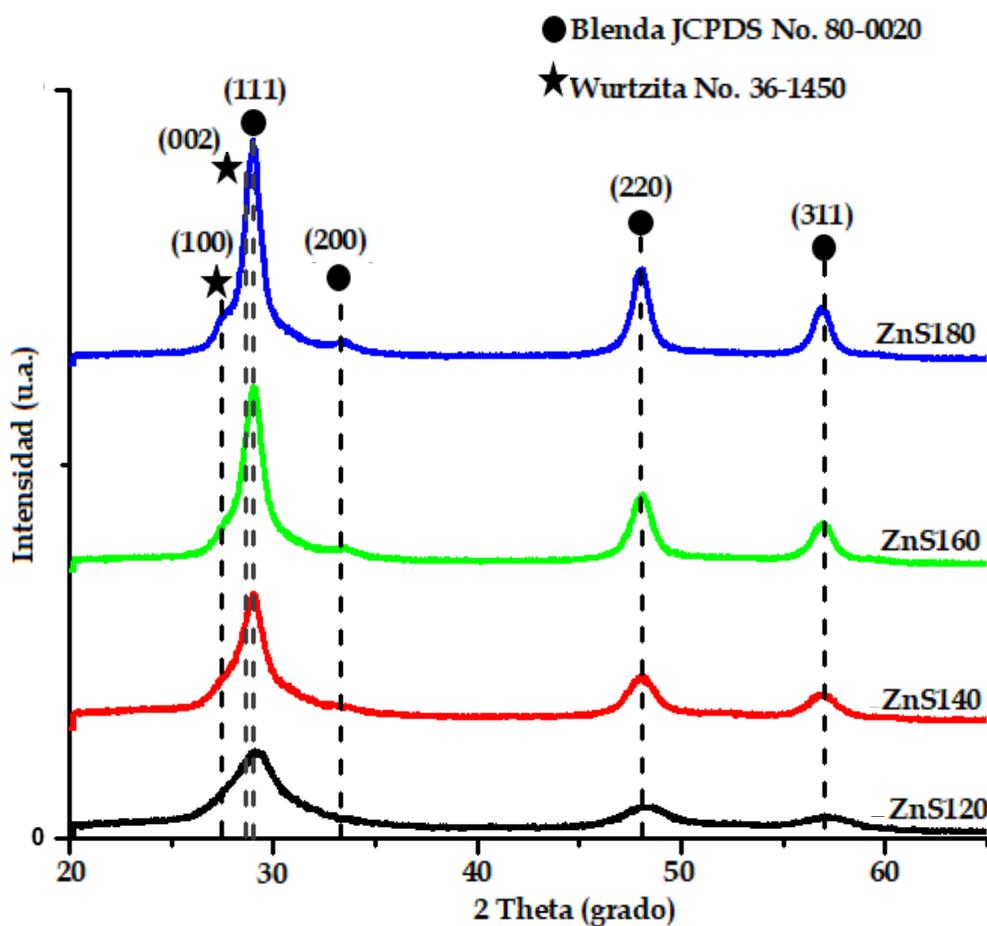


Figura 19. Difractogramas obtenidos por DRX de las muestras ZnS120, ZnS140, ZnS160, ZnS180.

Otra observación importante es que la forma de las señales cambia entre cada muestra, conforme se incrementa la temperatura de reacción, la intensidad de las señales también aumenta y el FWHM de los picos se hace más estrecho por lo que las señales se ven más definidas. Este cambio en las señales entre cada muestra se asocia al tamaño de cristalita, [137] así, la muestra ZnS180 cuyas señales son las más intensas, estrechas y definidas, está conformada por las cristalitas más grandes entre las cuatro muestras. A medida que

disminuye la temperatura de reacción, el tamaño de cristalita es cada vez más pequeño, de manera que ZnS120 está conformado por las cristalitas más pequeñas.

Con esta información se calculó el tamaño de cristalita entre cada muestra usando la ecuación de Scherrer [138]

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

donde  $\lambda$  corresponde a la longitud de onda de los rayos X en nanómetros (nm),  $\beta$  es el ancho del pico de difracción a la altura media en radianes, k es una constante relacionada con la forma del cristalito, normalmente tomada como 0.9 y  $\theta$  es la posición del pico, este puede estar en grados o radianes, ya que el  $\cos \theta$  corresponde al mismo número. Los resultados se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Tamaños de cristalita calculados para ZnS120, ZnS140, ZnS160, ZnS180.

MUESTRA	POSICIÓN DEL PICO 2 $\theta$	TAMAÑO DE CRISTALITA CALCULADO (nm)
<b>ZnS180</b>	28.81	8.49
	47.83	8.83
	56.69	8.94
<b>ZnS160</b>	28.86	7.19
	47.88	7.50
	56.74	7.78
<b>ZnS140</b>	28.88	5.72
	47.89	5.64
	56.74	5.82
<b>ZnS120</b>	28.98	3.19
	48.12	3.32
	57.04	3.39

Los resultados de la tabla 4 demuestran que el tamaño de cristalita aumenta conforme incrementa la temperatura de reacción, este efecto puede atribuirse a que al incrementar la temperatura de reacción aumenta también la velocidad de difusión de moléculas en el sistema, como consecuencia la probabilidad de interacciones entre moléculas para la formación de centros de nucleación y crecimiento es mayor [126, 127].

#### 4.1.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

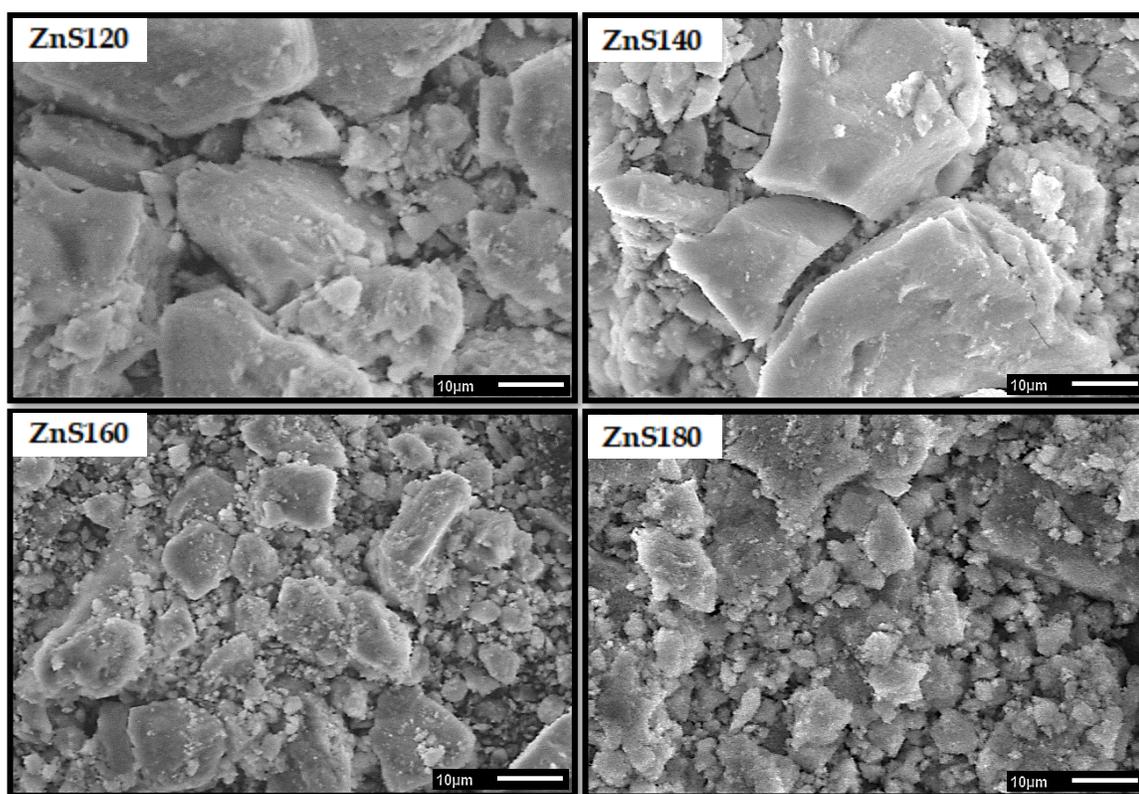


Figura 20. Micrografías obtenidas por SEM de las muestras ZnS120, ZnS140, ZnS160, ZnS180.

En las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (figura 21) se observa la formación de conglomerados del material con forma irregular, esto es debido a la atracción por fuerzas de Van der Waals entre la superficie de las estructuras que, en ausencia de moléculas estabilizadoras de superficie que generen fuerzas repulsivas entre ellas, provocan la formación de estos conglomerados [128].

#### 4.1.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

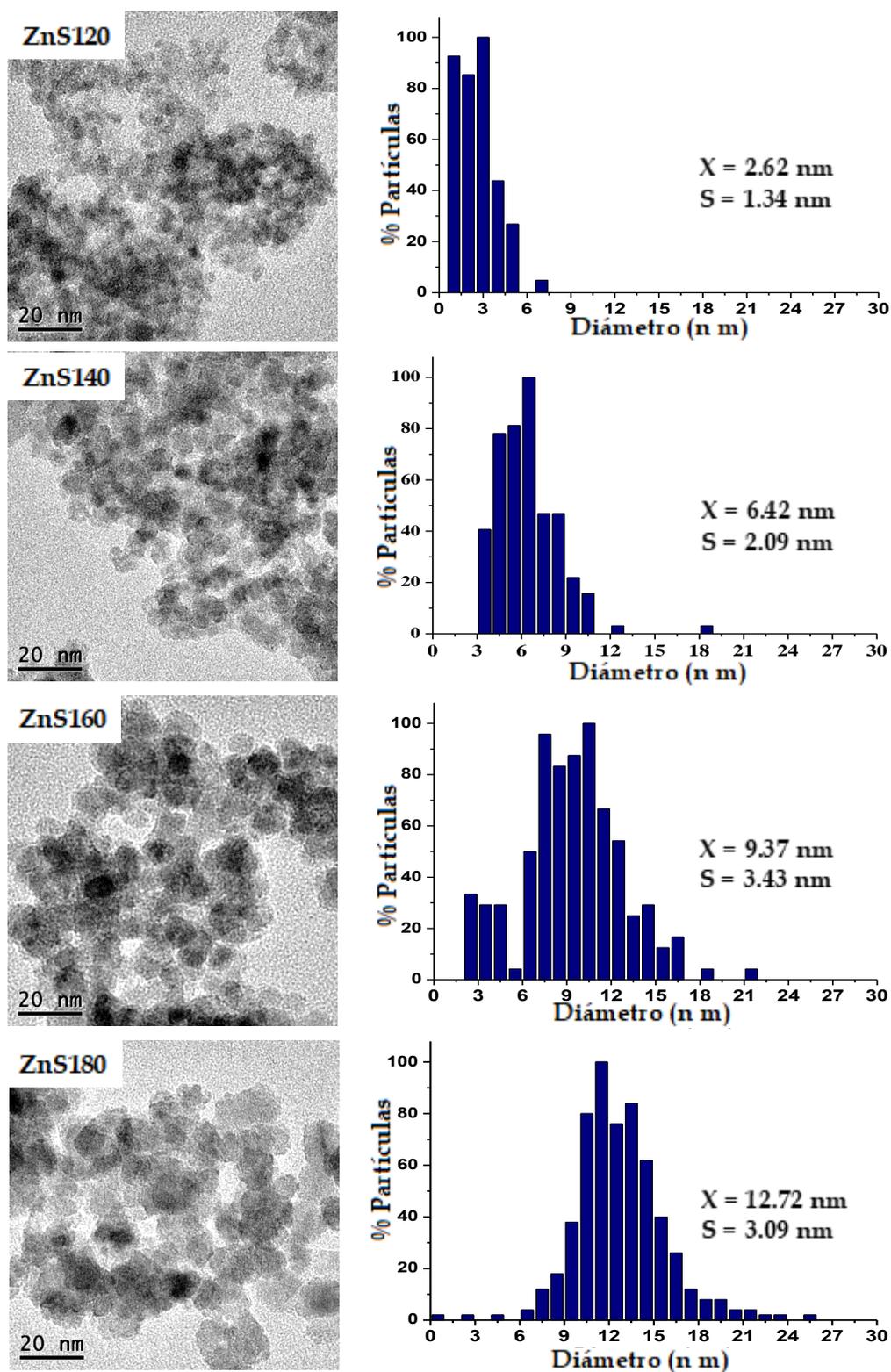


Figura 21. Micrografías obtenidas por TEM e histogramas de la distribución de tamaño de las estructuras observadas en las muestras ZnS120, ZnS140, ZnS160, ZnS180.

Por otro lado, en las micrografías obtenidas por TEM (figura 22) se puede observar la formación de nanopartículas con forma cuasi-esférica en las cuatro muestras, estas nanopartículas muestran una buena distribución de tamaño. Otro punto para notar es que el tamaño promedio incrementa entre cada muestra al aumentar la temperatura de síntesis a la que se obtuvo. La muestra obtenida a 120 °C presenta las nanopartículas más pequeñas con diámetro promedio de 2.62 nm y desviación estándar de 1.34 nm; en la muestra a 140 °C el diámetro promedio de las nanopartículas es de 6.42 nm con desviación estándar de 2.09 nm; mientras que a 160 °C el diámetro promedio y la desviación estándar son de 9.37 y 3.43 nm, respectivamente; finalmente, las nanopartículas más grandes se observan en la muestra a 180 °C con diámetro promedio de 12.72 nm y desviación estándar de 3.09 nm.

#### 4.1.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN

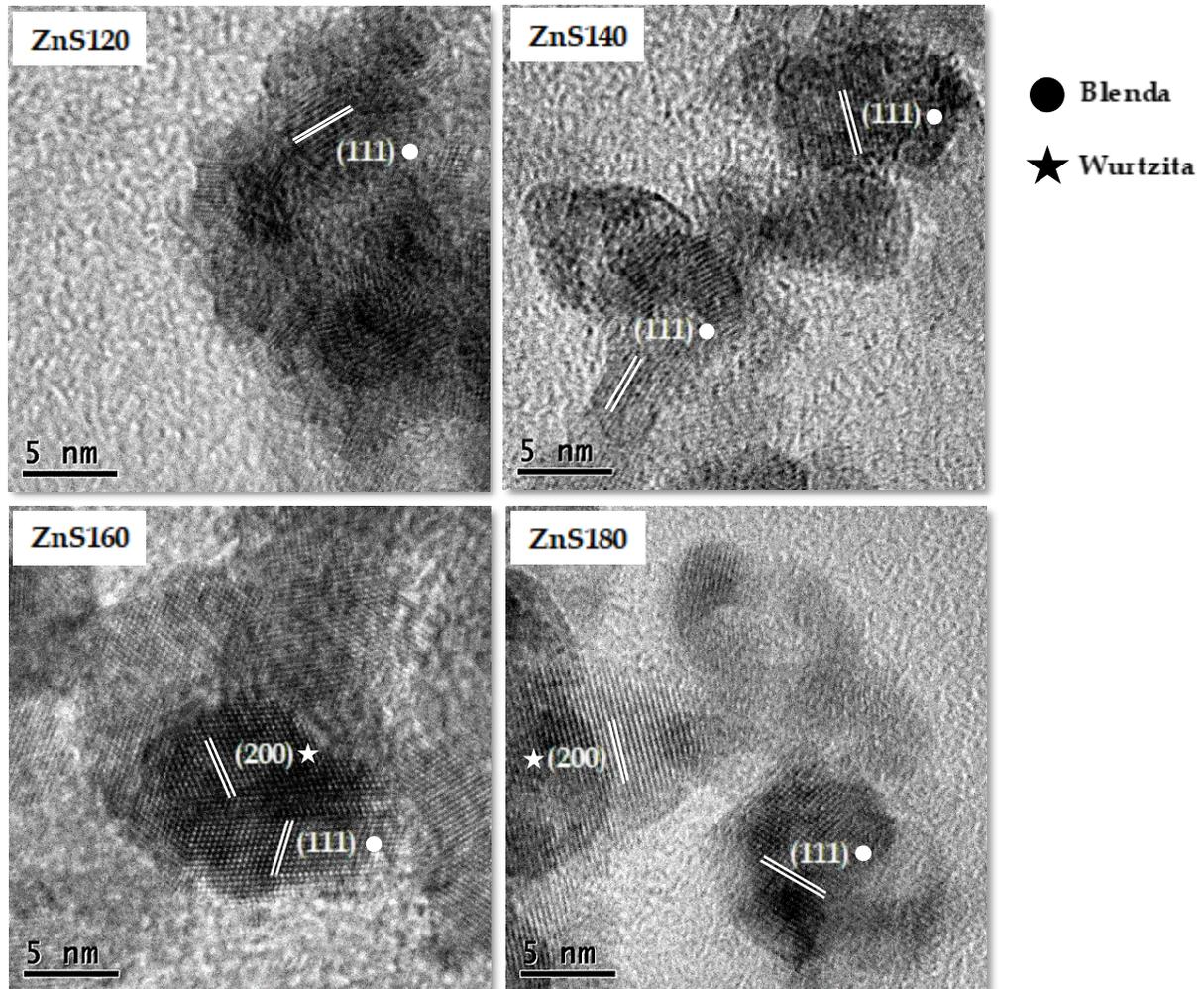


Figura 22. Micrografías obtenidas por HRTEM de las muestras ZnS120, ZnS140, ZnS160, ZnS180.

En la figura 23 se muestran las micrografías obtenidas por HRTEM, en las cuatro muestras se pueden observar algunos planos cristalográficos cuyas distancias interplanares corresponden al plano (111) de la fase Blenda; sin embargo, en las muestras obtenidas a 160 y 180 °C se pueden observar distancias corresponden al plano (200) de la fase Wurtzita.

#### 4.1.6 DIFRACCIÓN DE ELECTRONES DE AREA SELECTA

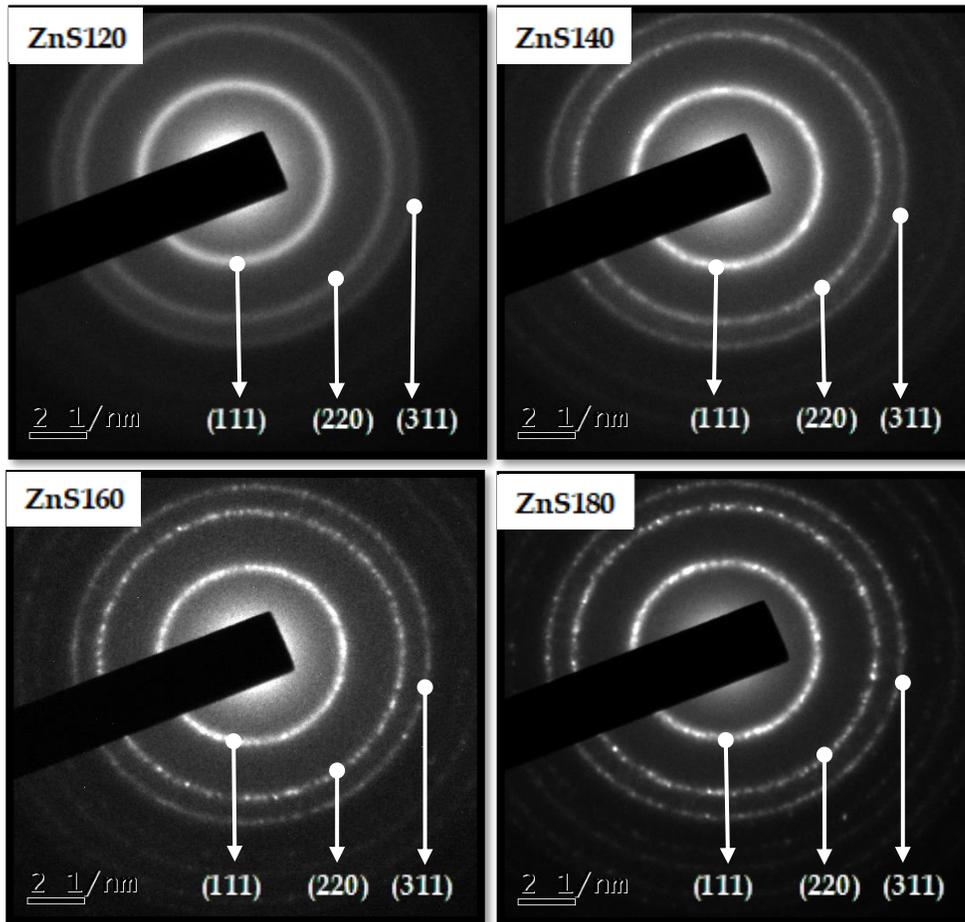


Figura 23. Patrones de difracción obtenidos por SAED de las muestras ZnS120, ZnS140, ZnS160, ZnS180.

En la figura 24 se muestran los patrones de difracción obtenidos por SAED, en ellas se observa la formación de anillos cuya indexación corresponde con la difracción de los planos (111), (220) y (311) de la fase Blenda. También es posible observar algunos cambios en la formación de los anillos entre cada muestra, a medida que aumenta la temperatura de reacción, los anillos se vuelven más definidos y menos continuos, esto se atribuye a un aumento en la cristalinidad del material.

#### 4.1.7 ESPECTROSCOPIA POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X

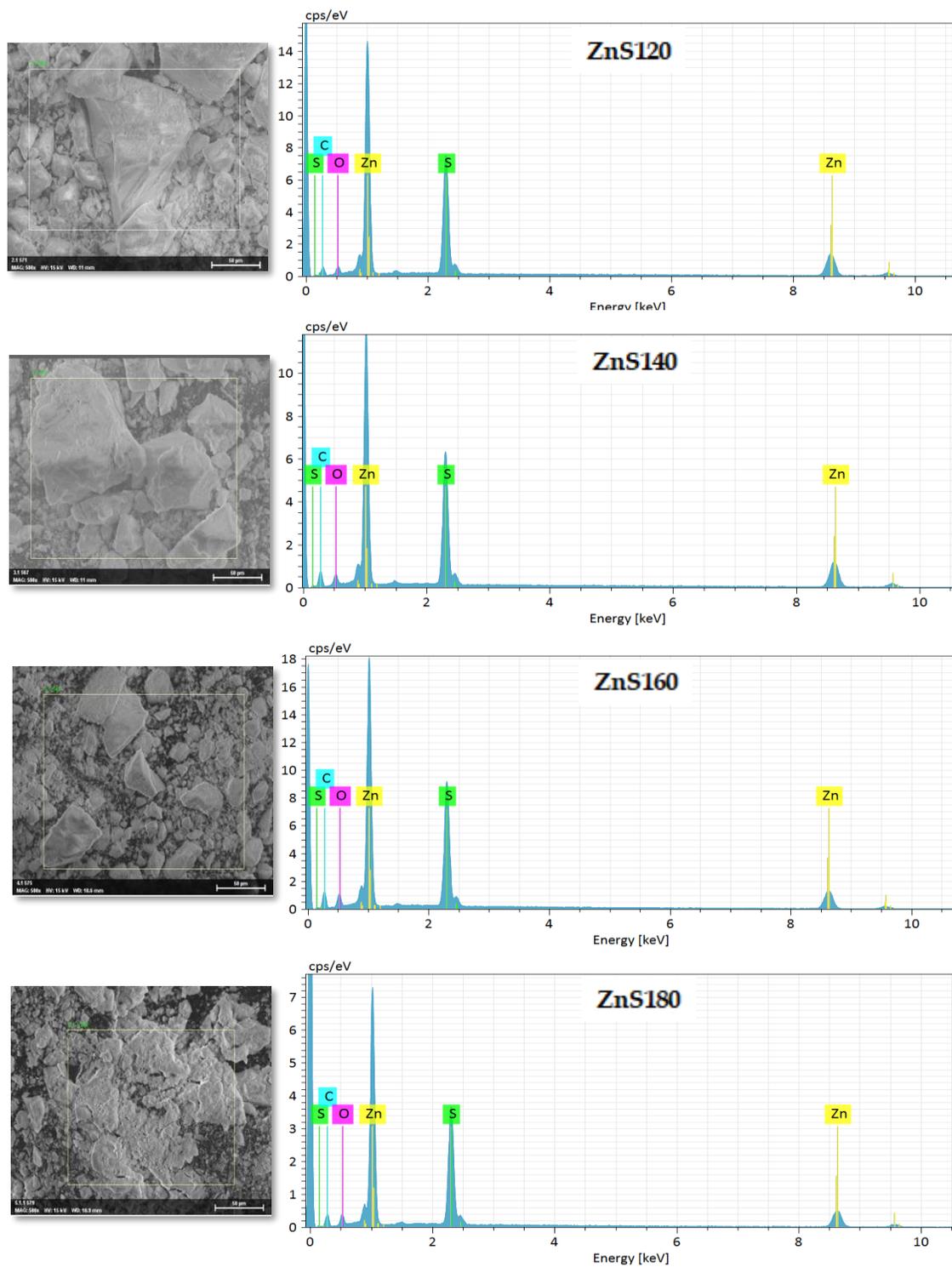


Figura 24. Espectros obtenidos por EDS de las muestras ZnS120, ZnS140, ZnS160, ZnS180.

En la figura 25 se muestran los espectros obtenidos por análisis por dispersión de energía de rayos X obtenidos también en el microscopio electrónico de barrido, en ellos se observan con mayor intensidad las señales correspondientes a las transiciones electrónicas  $K\alpha$  del azufre (2.307 eV) y las  $L\alpha$  y  $K\alpha$  del zinc (1.012 eV y 8.630 eV respectivamente). [129]

Con ello se confirma la presencia de azufre y zinc en todas las muestras sintetizadas, además los resultados del porcentaje en peso de zinc y azufre presente es muy similar entre las 4 muestras (tabla 5), al analizar el porcentaje atómico detectado de azufre y de zinc es claro notar que la relación atómica entre ambos elementos es muy cercana a 1, este resultado es consistente con la relación atómica 1:1 de S:Zn en la fórmula empírica del sulfuro de zinc (ZnS).

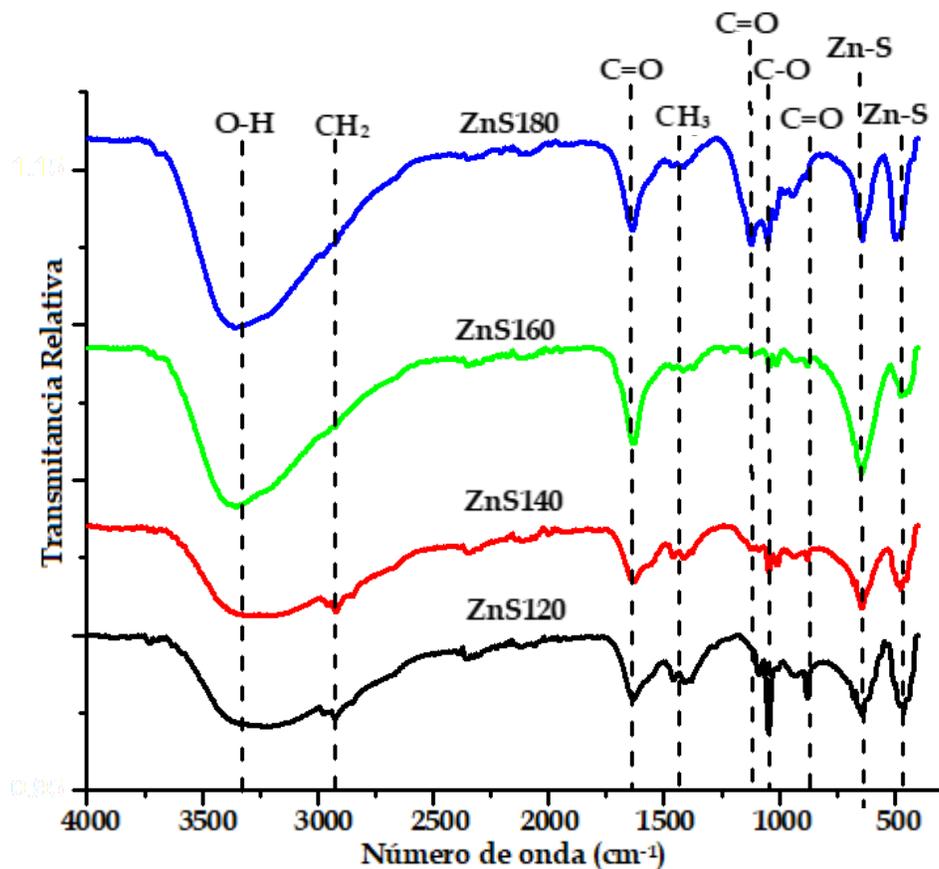
*Tabla 5. Porcentaje en peso y atómico de azufre y zinc presente en ZnS120, ZnS140, ZnS160, ZnS180.*

MUESTRA	% ATÓMICO		Relación atómica S:Zn
	S	Zn	
ZnS 120 °C	48.55	51.44	1 : 1.05
ZnS 140 °C	49.13	50.86	1 : 1.03
ZnS 160 °C	47.58	52.41	1 : 1.10
ZnS 180 °C	48.21	51.78	1 : 1.07

#### 4.1.8 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA FTIR

En los espectros de infrarrojo (figura 26) se puede observar que en todas las muestras aparecen las señales correspondientes a la vibración del enlace ZnS como dos bandas ubicadas en  $\sim 640$  y  $\sim 475$   $\text{cm}^{-1}$  [130, 131]. Ahora bien, con base en la ruta química propuesta uno de los subproductos de la síntesis es ácido propanóico el cual podría ser responsable de las vibraciones detectadas restantes, la banda que aparece a  $2930$   $\text{cm}^{-1}$  puede asociarse al modo de vibración de estiramiento de  $-\text{CH}_2-$ , mientras que la banda a  $1625$   $\text{cm}^{-1}$  podría corresponder a los modos de vibración relacionados con el enlace  $\text{C}=\text{O}$  del grupo carboxilo (4)[132]; las señales a  $1125$  y  $870$   $\text{cm}^{-1}$  corresponderían al movimiento de torsión del mismo

carbonilo [132]. La banda observada a 1050 y la banda ancha entre 3500-3000  $\text{cm}^{-1}$  podrían corresponder a las vibraciones del enlace CO y OH respectivamente, mientras que las bandas alrededor de 1400  $\text{cm}^{-1}$  pueden estar asociadas a  $-\text{CH}_3$ . [132]



]

Figura 25. Espectros obtenidos por FTIR de ZnS120, ZnS140, ZnS160, ZnS180.

Con base en esta información, es posible inferir que el ácido propanóico se encuentra presente en las nanoestructuras de ZnS estabilizando la superficie de estas, específicamente siendo el grupo carboxilo el que se vería atraído por la carga superficial de las nanopartículas como se muestra en la figura 27.

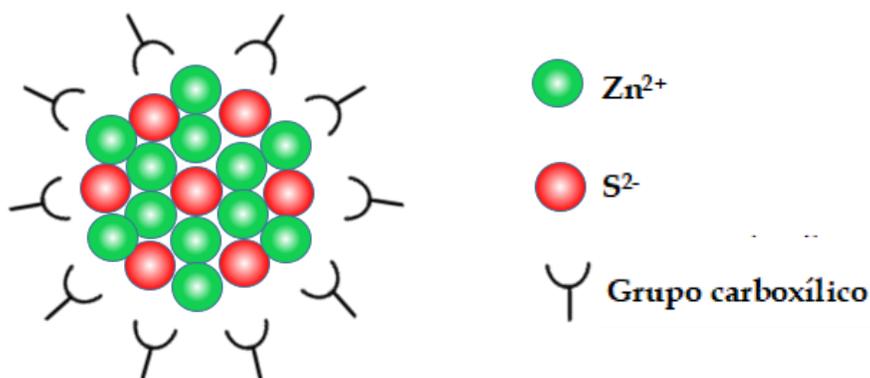


Figura 26. Esquema representativo de la estabilización de la superficie de las nanoestructuras por el ácido propanóico.

### 4.3 SÍNTESIS HIDROTHERMAL Cu<sub>x</sub>S<sub>y</sub>

#### 4.2.1 RUTA QUÍMICA

En la síntesis hidrotermal del Cu<sub>x</sub>S<sub>y</sub>, la ruta química propuesta es similar al del ZnS, inicialmente se propone que la tioacetamida en solución acuosa se mantiene como un equilibrio entre sus dos formas tautómeras [133, 121], mientras que el cloruro cuproso en solución se mantiene como un equilibrio entre las moléculas de agua y el cloruro de cobre con la formación de hidróxido de cobre y los iones hidronio y cloruro (ver figura 28). [134]

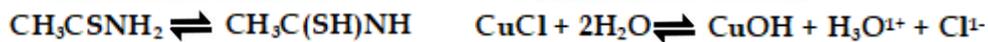
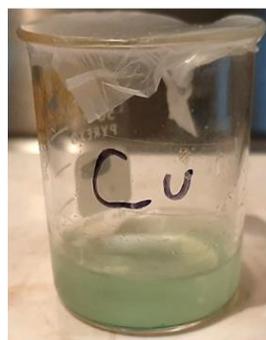
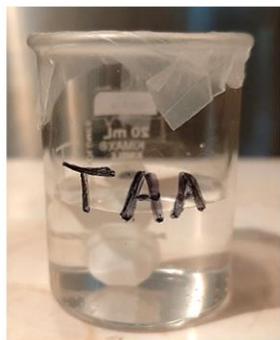


Figura 27. Soluciones de tioacetamida (izquierda) y cloruro de cuproso (derecha).

Cuando se agrega la solución de tioacetamida a la solución de cloruro cuproso se observan cambios en la tonalidad de la solución, conforme se agrega la TAA. Del color verdoso inicial correspondiente al  $\text{CuCl}$  en solución cambia hacia una tonalidad café, terminada la adición, se observa la solución final de color café con la presencia de algunos precipitados blancos (ver figura 29). [135]

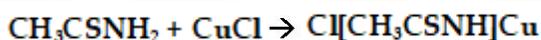


Figura 28. Solución de cloruro cuproso durante la adición de la tioacetamida.

A partir de ese punto la solución se dejó en agitación magnética durante 30 min, en este lapso también se observan cambios graduales en la coloración conforme transcurre el tiempo (ver figura 30). De la solución café con precipitados blancos que se tiene cuando inicia el conteo de los 30 min, es decir, el minuto 0 inmediatamente después de haber agregado toda la TAA, a los 15 minutos pasa a ser una solución café blanquizca con menor cantidad de precipitados blancos; y a los 30 min se observa la solución de color café claro sin presencia de precipitados. Durante esta etapa se sugiere la formación de complejos de los iones de cobre y cloro con la tioacetamida [120], el precipitado blanco podría corresponder a la formación intermedia y momentánea de otros compuestos como el cloruro de amonio o el acetato de amonio que finalmente se disocian para formar los complejos. La formación de ambos compuestos de amonio podría deberse a la presencia del ion amonio en la solución como consecuencia de la hidrólisis de la tioacetamida [120, 122, 136].

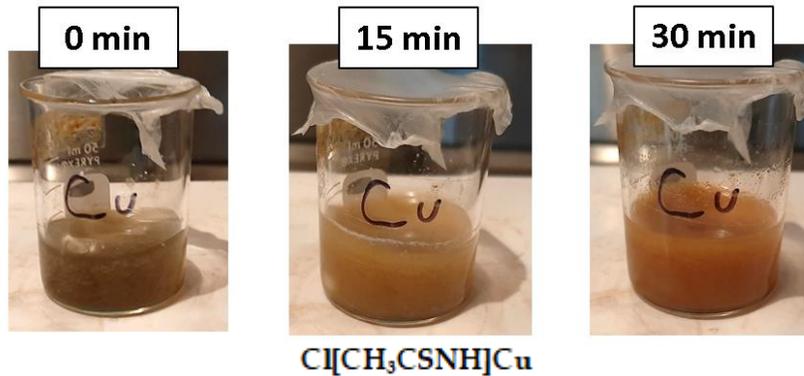


Figura 29. Solución de cloruro cuproso después de 0 min, 15 min y 30 min de adicionar la solución de tioacetamida.

La siguiente etapa del proceso en la que se observan cambios significativos de color es durante la adición del hidróxido de amonio (ver figura 31), desde que se agrega la primera gota, la solución se torna café oscuro y al agregar las demás gotas, aparece un precipitado de color negro, después de dejar la solución en agitación durante 20 min no se observa ningún cambio. Como se mencionó anteriormente en la síntesis hidrotérmal del ZnS, el hidróxido de amonio estaría acelerando la descomposición de la tioacetamida para la liberación del ion  $\text{S}^{2-}$  [121, 122], en este caso, ello conllevaría a la formación de los sulfuros de cobre, que podrían corresponder al precipitado negro que se observa.

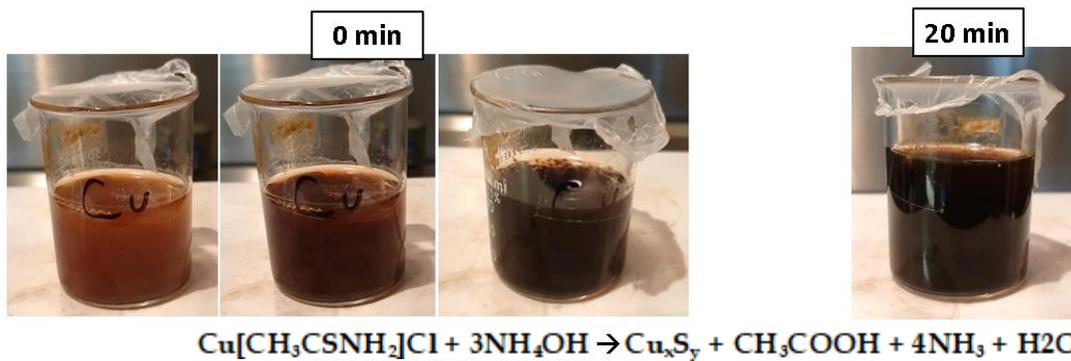


Figura 30. Solución durante y después de 0 min y 20 min de adicionar  $\text{NH}_3\text{OH}$  a la solución de acetato de zinc+TAA.

Finalmente, la solución se transfiere a un vaso de teflón dentro de un reactor para ser sometido a determinada temperatura durante 24 horas, después de este tiempo, se obtiene el precipitado color negro de la figura 32.



Figura 31. Precipitado obtenido de la síntesis hidrotérmica de  $Cu_xS_y$ .

#### 4.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

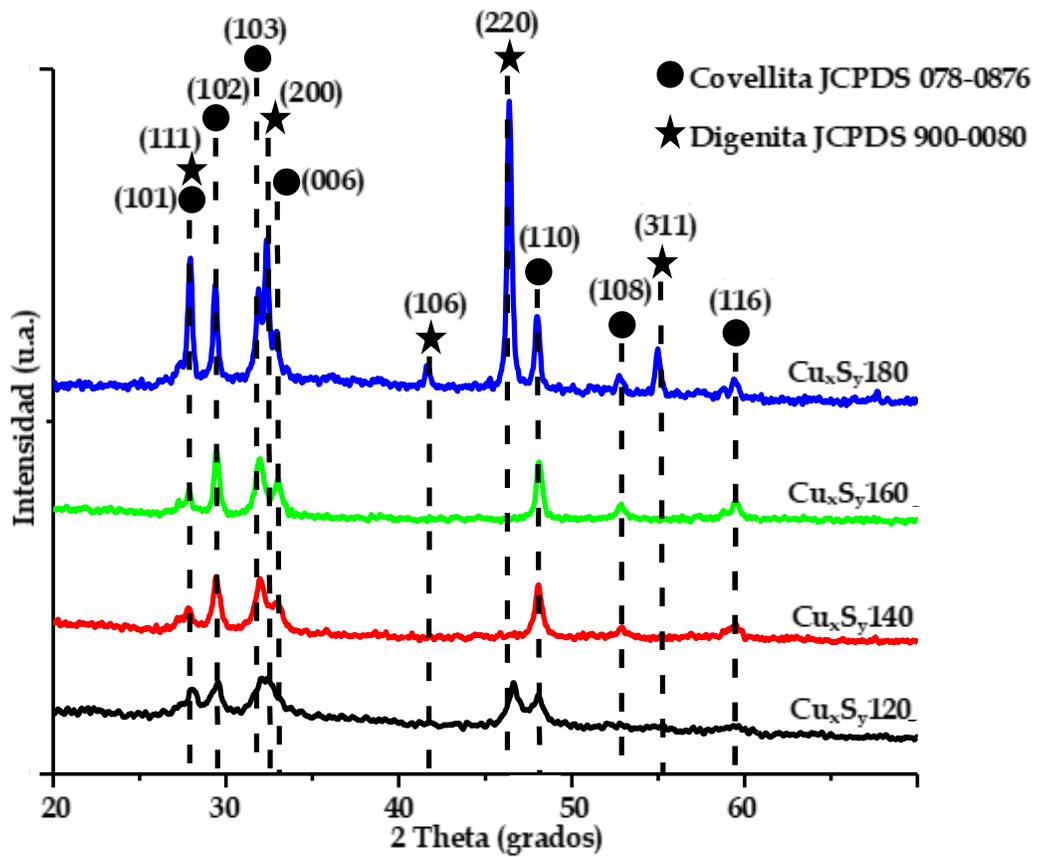


Figura 32. Difractogramas obtenidos por DRX de las muestras  $Cu_xS_y$  120,  $Cu_xS_y$  140,  $Cu_xS_y$  160,  $Cu_xS_y$  180.

En la figura 33 se muestran los difractogramas de las muestras de sulfuro de cobre (figura 39) en ellos se puede observar que las cuatro muestras contienen señales que confirman la presencia de la fase Covellita (JCPDS No. 078-0816); sin embargo, además de estas señales, las muestras sintetizadas a 120 °C y 180 °C ( $Cu_xS_y120$  y  $Cu_xS_y180$ ) muestran algunas señales adicionales que concuerdan con las de la fase Digenita (JCPDS No. 900-0080).

Otro punto que se puede notar es que la intensidad de las señales entre cada muestra aumenta conforme la temperatura de reacción es mayor, por lo que es posible inferir que el tamaño de cristalita más grande se encuentra en  $Cu_xS_y180$ , seguido de  $Cu_xS_y160$ ,  $Cu_xS_y140$  y finalmente  $Cu_xS_y120$ , esté último conformado por las cristalitas más pequeñas respecto a las demás muestras.

Empleando la información de los difractogramas se calculó el tamaño de cristalita usando la ecuación convencional de Scherrer cuyos resultados se muestran en la tabla 6. Es claro ver que el tamaño de cristalita calculado aumenta entre cada muestra conforme incrementa la temperatura de síntesis, nuevamente se sugiere que esto es consecuencia de un incremento en la velocidad de nucleación y crecimiento como consecuencia de aumentar la temperatura. [126, 127]

Tabla 6. Tamaños de cristalita calculados para  $Cu_xS_y120$ ,  $Cu_xS_y140$ ,  $Cu_xS_y160$ ,  $Cu_xS_y180$ .

MUESTRA	POSICIÓN DEL PICO $2\theta$	TAMAÑO DE CRISTALITA CALCULADO (nm)
<b><math>Cu_xS_y180</math></b>	27.90	21.25
	29.36	22.93
	46.36	27.16
<b><math>Cu_xS_y160</math></b>	29.45	19.78
	48.08	20.41
<b><math>Cu_xS_y140</math></b>	29.41	16.58
	48.03	19.06
<b><math>Cu_xS_y120</math></b>	28.06	10.46
	29.54	10.51
	46.65	10.48

#### 4.2.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

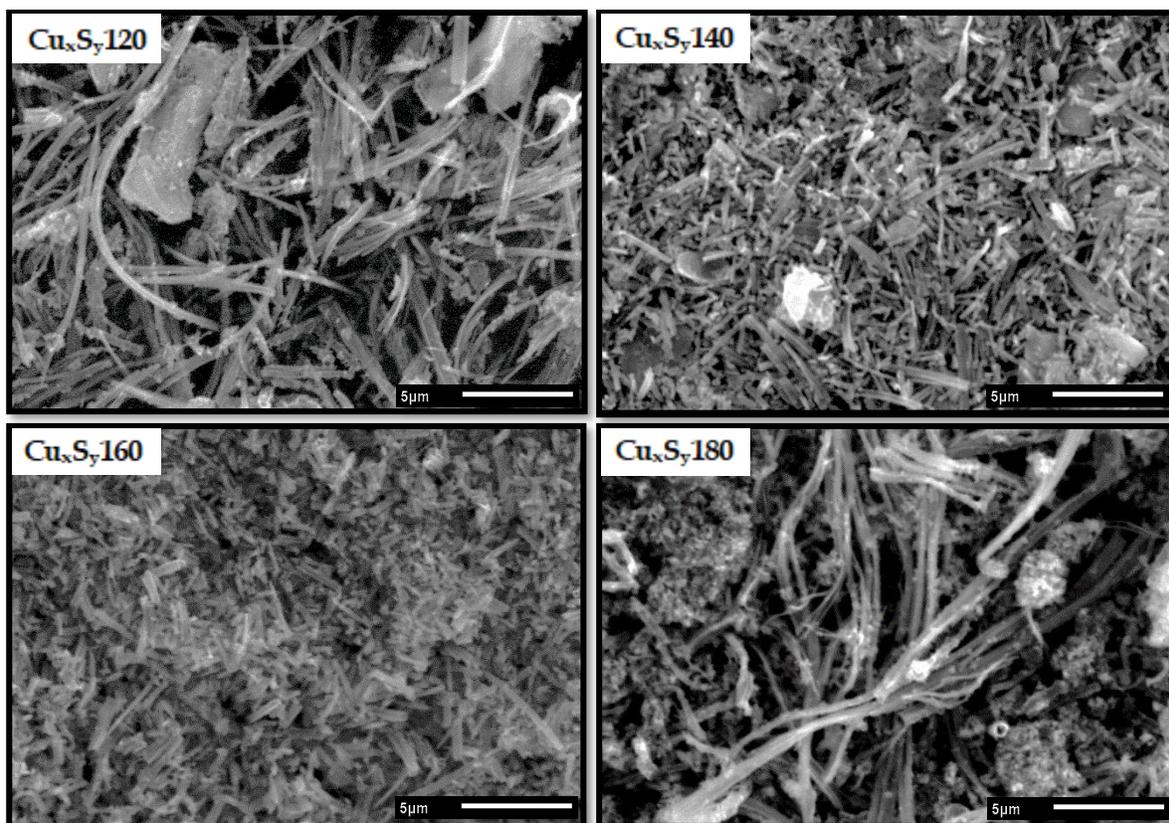


Figura 33. Micrografías obtenidas por SEM de las muestras  $\text{Cu}_x\text{S}_y_{120}$ ,  $\text{Cu}_x\text{S}_y_{140}$ ,  $\text{Cu}_x\text{S}_y_{160}$ ,  $\text{Cu}_x\text{S}_y_{180}$ .

En las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (figura 34) es evidente la diferencia entre lo observado en las muestras que presentan mezcla de fases cristalinas ( $\text{Cu}_x\text{S}_y_{120}$  y  $\text{Cu}_x\text{S}_y_{180}$ ) y las que únicamente presentan la fase Covellita ( $\text{Cu}_x\text{S}_y_{140}$  y  $\text{Cu}_x\text{S}_y_{16}$ ).

Aunque en las cuatro micrografías se observa la formación de estructuras tubulares, en  $\text{Cu}_x\text{S}_y_{120}$  y  $\text{Cu}_x\text{S}_y_{180}$  el tamaño de los tubos es significativamente mayor con respecto a los tubos que se observan en  $\text{Cu}_x\text{S}_y_{140}$  y  $\text{Cu}_x\text{S}_y_{160}$ . Otro punto es que pesar de las formas definidas que se pueden resolver, también se observan algunos conglomerados del material de forma irregular en las 4 muestras. [128]

#### 4.2.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

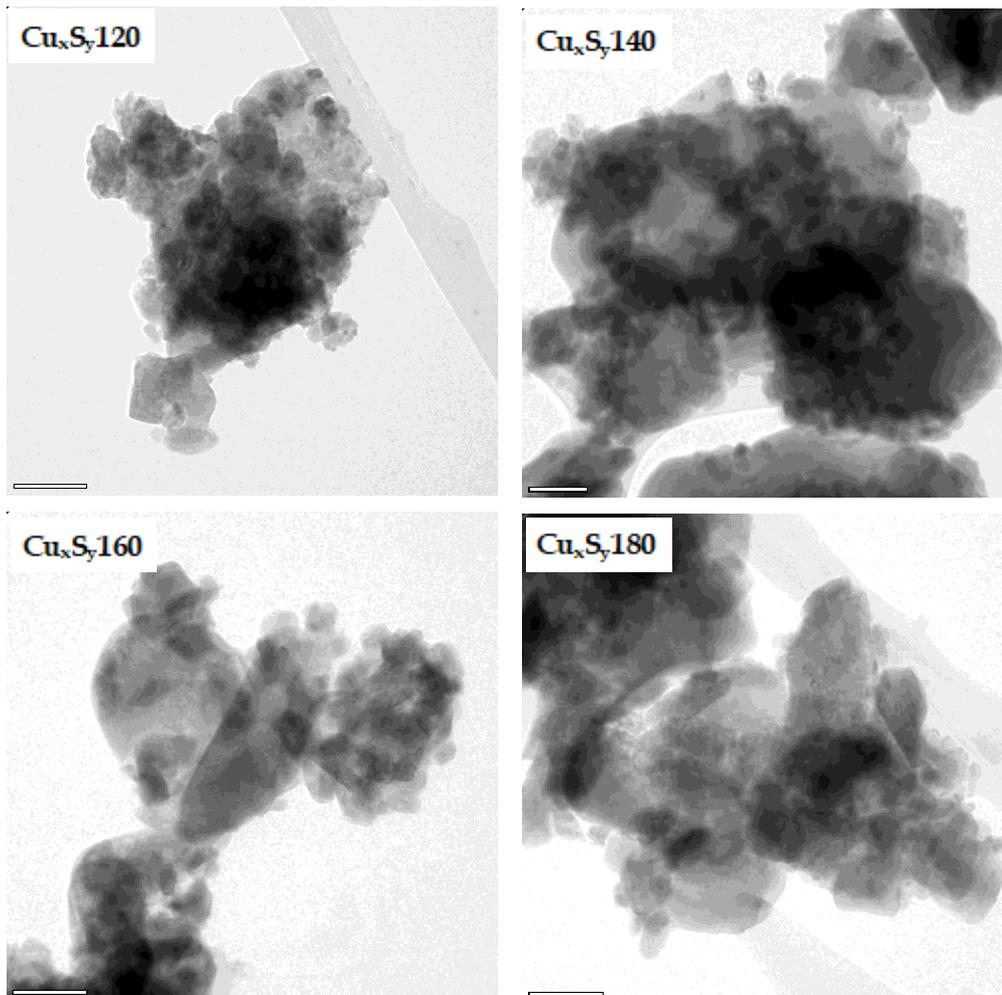


Figura 34. Micrografías obtenidas por TEM de las muestras  $Cu_xS_y$  120,  $Cu_xS_y$  140,  $Cu_xS_y$  160,  $Cu_xS_y$  180.

En la figura 35 se muestran las micrografías obtenidas por TEM, en ellas se puede observar la formación de nanopartículas con una amplia distribución de tamaños y forma irregular, las cuales se encuentran formando aglomerados de materia de mayor tamaño. Durante la reacción hidrotérmica, estas nanopartículas pudieron autoensamblarse para formar las estructuras tubulares observadas por SEM, que posteriormente fueron dispersadas para su análisis en TEM.

#### 4.2.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN

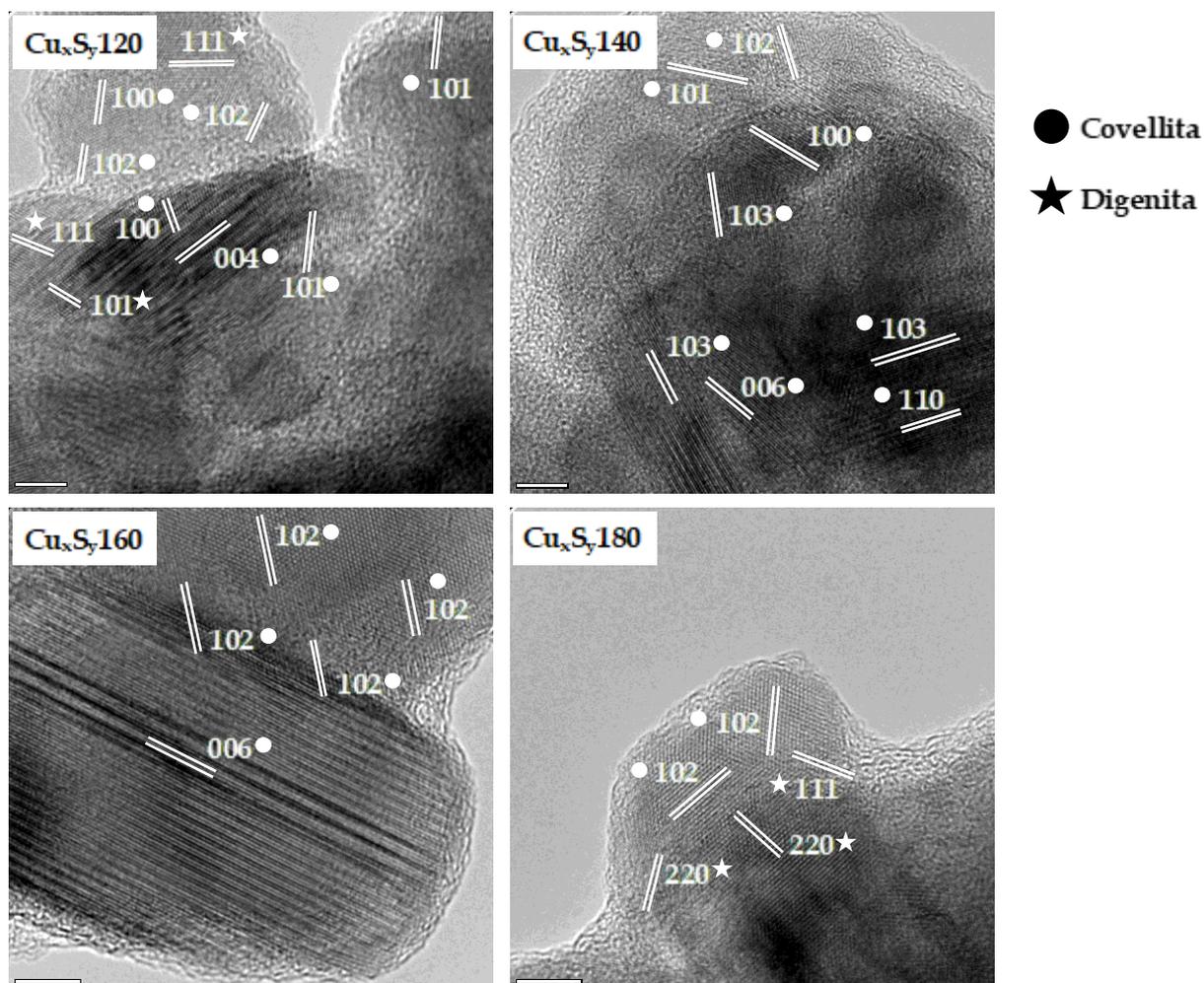


Figura 35. Micrografías obtenidas por HRTEM de las muestras  $Cu_xS_y$  120,  $Cu_xS_y$  140,  $Cu_xS_y$  160,  $Cu_xS_y$  180.

En la figura 36, se observan las micrografías obtenidas por HRTEM de las cuatro muestras, en ellas se pueden notar algunos planos cristalográficos cuya distancia interplanar concuerda con las reportadas para la fase Covellita y Digenita según el caso. En las muestras obtenidas a 120 y 180 °C se observan planos cristalográficos correspondientes a la fase Covellita y a la fase Digenita, mientras que en las muestras obtenidas a 140 y 160 °C, únicamente se observan planos que concuerdan con la fase Covellita.

Esta información confirma lo observado por DRX, de manera que, aunque todas las muestras presentan la fase cristalina Covellita, únicamente las muestras a 120 y 180 °C presentan mezcla de fases con la presencia adicional de la fase Digenita.

#### 4.2.6 DIFRACCIÓN DE ELECTRONES DE AREA SELECTA

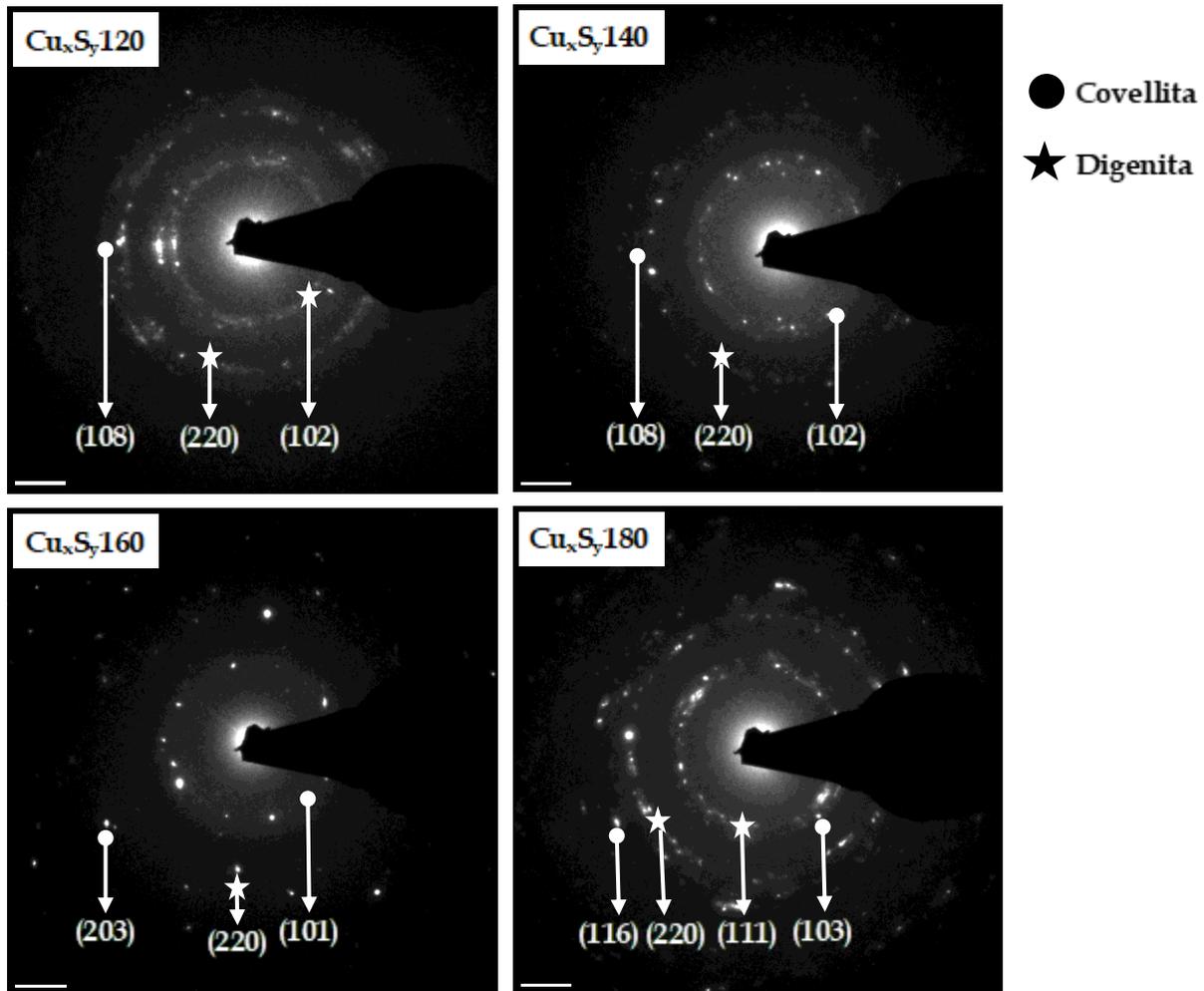


Figura 36. Patrones de difracción obtenidos por SAED de las muestras  $\text{Cu}_x\text{S}_y 120$ ,  $\text{Cu}_x\text{S}_y 140$ ,  $\text{Cu}_x\text{S}_y 160$ ,  $\text{Cu}_x\text{S}_y 180$ .

Ahora bien, en los patrones de difracción de electrones de área selecta (SAED) de la figura 37, es posible observar algunos puntos que son congruentes con la difracción de los planos de las fases Covellita y Digenita en las cuatro muestras. Es importante notar que en las muestras a 140 y 160 °C, las cuales de acuerdo con DRX y HRTEM solo presentan señales de la fase Covellita, en los patrones SAED es posible notar tenues puntos de difracción que corresponden a la fase Digenita.

#### 4.2.7 ESPECTROSCOPIA POR DISPERSION DE ENERGIA DE RAYOS X

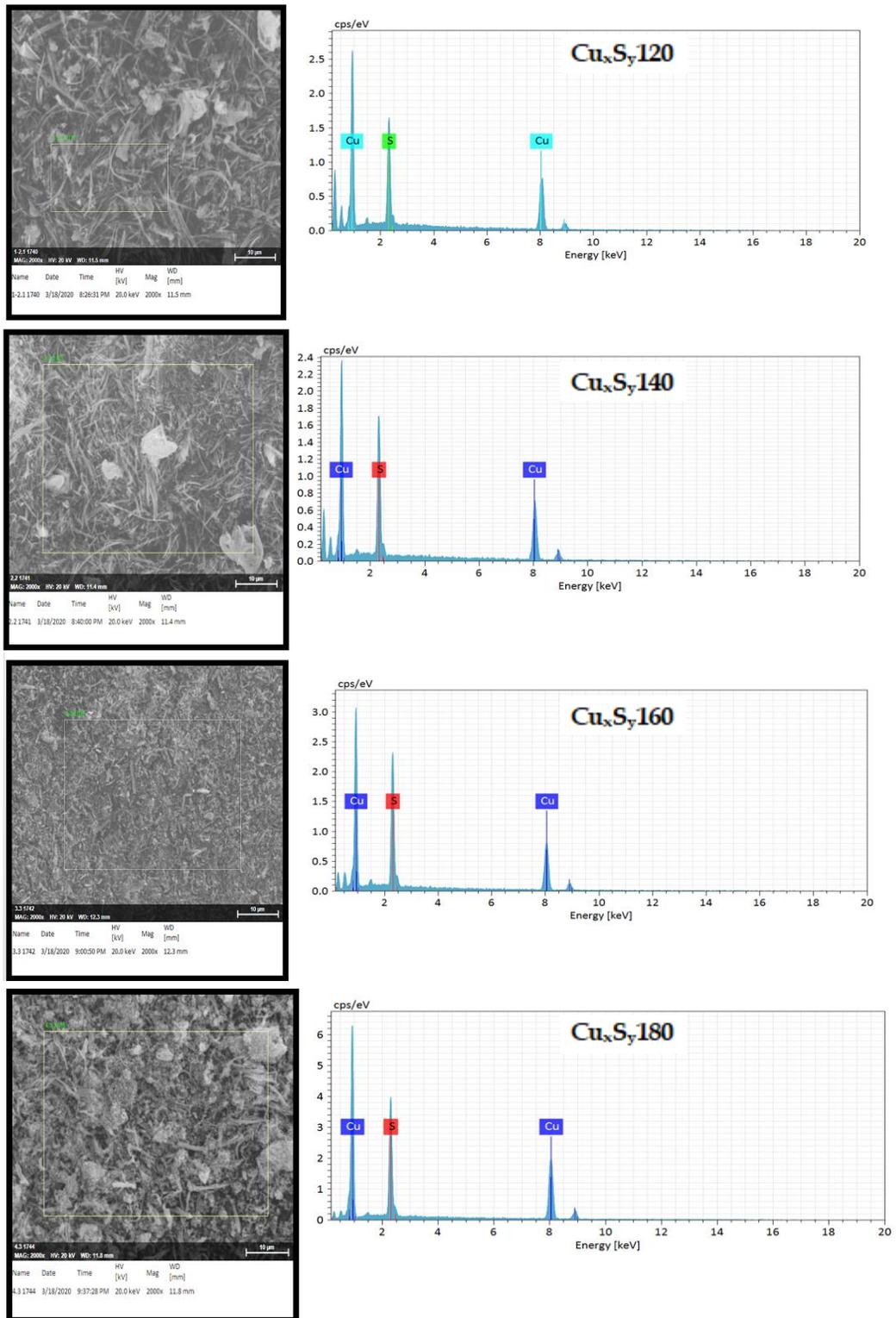


Figura 37. Espectros obtenidos por EDS de las muestras  $Cu_xS_y$  120,  $Cu_xS_y$  140,  $Cu_xS_y$  160,  $Cu_xS_y$  180.

Por otro lado, en los análisis realizados por Espectroscopía de Dispersión de Energía de rayos X (figuras 38) se observan los picos correspondientes a las transiciones electrónicas L $\alpha$  y K $\alpha$  en el cobre (0.930 eV y 8.040 eV respectivamente) y la K $\alpha$  del azufre (2.307 eV) [129].

Al observar los datos de porcentaje atómico de cobre y azufre en cada muestra (tabla 7), nuevamente se hacen evidentes las diferencias entre las muestras con dos fases cristalinas (Covellita y Digenita) y las muestras con solo una fase cristalina (Covellita), así Cu $_x$ S $_y$ 120 y Cu $_x$ S $_y$ 180 poseen porcentajes atómicos de azufre y cobre muy similares entre sí y la relación atómica S:Cu de ambas muestras es muy cercana a 1:1.8, lo que es congruente con la relación atómica S:Cu en la fórmula empírica de la fase Digenita (Cu $_{1.8}$ S).

Tabla 7. Porcentaje en peso y atómico de azufre y zinc presente en Cu $_x$ S $_y$ 120, Cu $_x$ S $_y$ 140, Cu $_x$ S $_y$ 160, Cu $_x$ S $_y$ 180.

MUESTRA	% ATÓMICO		Relación atómica S:Cu
	S	Cu	
Cu $_x$ S $_y$ 120 °C	34.44	65.55	1 : 1.90
Cu $_x$ S $_y$ 140 °C	40.80	59.19	1 : 1.45
Cu $_x$ S $_y$ 160 °C	40.86	59.13	1 : 1.44
Cu $_x$ S $_y$ 180 °C	35.93	64.06	1 : 1.78

Por otro lado, los resultados de Cu $_x$ S $_y$ 140 y Cu $_x$ S $_y$ 160 también son similares entre sí, de acuerdo con sus porcentajes atómicos detectados, la relación S:Cu es muy cercana a 1:1.4, resultado que no es consistente con la relación atómica 1:1 en Covellita, esto podría deberse a que, además de la fase Covellita, en estas muestras está presente también la fase Digenita aunque en cantidad muy escasa. De esta manera, para estas muestras la fase Digenita no se puede observar por DRX o HRTEM pero sí por SAED y su presencia es responsable del ligero exceso de átomos de cobre detectados por EDS.

## CONCLUSIONES

- **Sulfuro de Zinc**

- Se obtuvieron diferentes nanoestructuras de ZnS por el método hidrotermal variando la temperatura de reacción.
- Se confirmó la formación del ZnS en fase Blenda, aunque también se detectaron indicios de la formación de la fase Wurtzita.
- Se observó la formación del ZnS en nanopartículas cuasiesféricas con una estrecha distribución de tamaños en las cuatro muestras, sin embargo, estas nanopartículas se encuentran aglomeradas formando estructuras irregulares de mayor tamaño.
- De acuerdo con la ruta química propuesta se sugiere la formación de ácido propanóico como subproducto de la reacción, el cual al final de la síntesis funge como agente estabilizante de superficie en las nanopartículas, sin embargo, dicha estabilización no evita la aglomeración del material.
- Se observó que el tamaño promedio de las nanopartículas, así como el tamaño de cristalita y el grado de cristalinidad aumentaron entre cada muestra a medida que la temperatura de síntesis fue mayor
- Con base en estos resultados, se identificó que el efecto de la variación en la temperatura consiste en favorecer la cristalinidad del material, el crecimiento de cristalita y el crecimiento de las nanopartículas a medida que la temperatura aumenta.

- **Sulfuro de Cobre**

- Se obtuvieron micro y nanoestructuras de  $Cu_xS_y$  por medio de síntesis hidrotermal variando la temperatura de reacción.
- En todas las muestras se observó la formación de nanopartículas con una amplia diversidad de tamaños y con forma irregular, las cuales se encuentran formando aglomerados.
- En todas las muestras se observó la formación de microestructuras tubulares de  $Cu_xS_y$  en fase Covellita, sin embargo, las microestructuras de las muestras obtenidas

a 120 y 180 °C son significativamente de mayor tamaño que las obtenidas a 140 y 160 °C.

- La formación de las estructuras tubulares se atribuye al autoensamblaje de las nanopartículas.
  - En las muestras obtenidas a 120 y 180 °C, además de la fase Covellita, se detectó también la presencia de la fase Digenita, la relación atómica Cu:S de esta última fase es congruente con el porcentaje atómico detectado de Cu y S.
  - Por otro lado, las muestras obtenidas a 140 y 160 °C presentaron la fase Covellita y se detectaron ligeras señales de la fase Digenita, lo que podría indicar la presencia en menor medida de esta última fase y se confirmaría con el porcentaje atómico de cobre y azufre detectados.
  - El tamaño de cristalita calculado usando la ecuación de Scherrer demostró que el aumento de la temperatura promueve el crecimiento en tamaño de cristalita.
- **Síntesis hidrotermal**
    - Con base en los resultados de esta investigación, es posible concluir que la variación de la temperatura en la síntesis hidrotermal es un parámetro que se puede ajustar para controlar el tamaño de cristalita y de partícula en el material, de manera general se observa una tendencia en donde el incremento de la temperatura favorece el crecimiento de cristalita y por tanto propicia la obtención de nanoestructuras de mayor tamaño.

## REFERENCIAS

- [1] Anton, M. N. (2017). Engineered Transition Metal Chalcogenides for Photovoltaic, Thermoelectric, and Magnetic Applications (Tesis doctoral). University of Michigan, Michigan.
- [2] Aguiar T. J. (Sin fecha). Películas Delgadas Sulfuro de Cadmio.
- [3] Manivannan, R. y Noyel, S. V. (2018). Preparation of chalcogenide thin films using electrodeposition method for solar cell applications - A review. *Solar Energy* 173, 1144-1157. DOI:10.1016/j.solener.2018.08.057
- [4] Chen, M., Xue, H. y Guo, S. P. (2018). Multinary metal chalcogenides with tetrahedral structures for secondorder nonlinear optical, photocatalytic, and photovoltaic applications. *Coordination Chemistry Reviews* 368, 115-133. DOI: 10.1016/j.ccr.2018.04.014
- [5] Makovicky, E. (2006). Crystal Structures of Sulfi des and Other Chalcogenides. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 61, 7-125. DOI:10.2138/rmg.2006.61.2
- [6] Zeraati, M. y Tahmasebi. K (2018). Supercapacitor behavior of SiC coated copper hydroxide and copper sulfide nanowires. *Journal of Alloys and Compounds*, DOI:10.1016/j.jallcom.2019.01.373.
- [7] Jang, W. Kwon, Y.-T. y Lim, H.-R. (2019). Selenide effect for oxidation stability of the organic solvent-free copper sulfide Nano-particles and its organic photodiode application, *Applied Surface Science*. DOI:10.1016/ j.apsusc.2019.04.166
- [8] Narjis, A., Outzourhit, A., Aberkouks, A., Hasnaoui, M. y Nkhaili, L. (2018). Spectroscopic study and thermoelectric properties of a mixed phase copper sulfide lamellas, *Journal of Alloys and Compounds*. DOI:10.1016/j.jallcom.2018.05.183.
- [9] Velpuri, V.R. y Muralidharan, K. (2019). Multicomponent click reaction catalyzed by organic surfactant-free copper sulfide (sf-CuS) nano/micro flowers, *Journal of Organometallic Chemistry*. DOI:10.1016/j.jorganchem.2019.01.016.
- [10] Zou, J., Zhang, J., Zhang, B., Zhao, P. y Huang. K. (2007). Low-temperature synthesis of copper sulfide nano-crystals of novel morphologies by hydrothermal process. *Materials Letters* 61, 5029-5032. DOI:10.1016/j.matlet.2007.03.111
- [11] Saineetha, S. S. A., Venkata, D. R. A. N., Jayarambabu, V. M., Kumar, N., Venkateswara, R., K. y Vasantha K. K. (2019). Template assisted electro-chemical

- synthesis and micro-structural characterization of copper and copper selenide based polymer thin films as nano ensembles applications. *Materials Today: Proceedings*. DOI:10.1016/j.matpr.2019.06.656
- [12] G. Baek, S., Yang, T. y Kim. (2019). Influence of deposition pressure of CuTe electrode on the tantalum oxidebased resistive switching memory. *Microelectronic Engineering* 215, 110987. DOI:10.1016/j.mee.2019.110987
- [13] Chen, Y., Liang, W., Li, Y., Wu, Y., Chen, Y., Xiao, W., Zhao, L., Zhang, J. y Li, H. (2018). Modification, application and reaction mechanisms of nano-sized iron sulfide particles for pollutant removal from soil and water: A review, *Chemical Engineering Journal*. DOI:10.1016/j.cej.2018.12.175
- [14] He, Z. y Que, W. (2016). Molybdenum disulfide nanomaterials: Structures, properties, synthesis and recent progress on hydrogen evolution reaction. *Applied Materials Today* 3, 23–56. DOI:10.1016/j.apmt.2016.02.001
- [15] Raja, A. H. y Iqtadar, H. (2019). Fabrication and applications of nickel selenide *Journal of Solid State Chemistry* 277, 316–328. DOI:10.1016/j.jssc.2019.06.015
- [16] Indirajith, R., Rajalakshmi, M., Gopalakrishnan, R. y Ramamurthi, K. (2016). Characterization of Bismuth Selenide (Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>) Thin Films obtained by evaporating the hydrothermally synthesised nano-particles. *Superlattices and Microstructures*. DOI:10.1016/j.spmi.2016.01.005.
- [17] Benchikri, M., Zaberca, O., Ouattib, R., Durand, O., Oftinger, F., Balocchi, A. y Chane-Ching, J.Y. (2012). A high temperature route to the formation of highly pure quaternary chalcogenide Particles. *Materials Letters* 68, 340–343. DOI:10.1016/j.matlet.2011.10.105
- [18] Hobbs, D., Wei, K., Wang, H. y Nolas, G.S. (2018). Synthesis and transport properties of Cu-excess Cu(Zn,Cd)<sub>2</sub>InTe<sub>4</sub> quaternary chalcogenides. *Journal of Alloys and Compounds*. DOI:10.1016/j.jallcom.2018.02.030.
- [19] Nolas, G. S., Hassan, M. S., Dong, Y. and Martin, J. (2016). Synthesis, crystal structure and electrical properties of the tetrahedral quaternary chalcogenides CuM<sub>2</sub>InTe<sub>4</sub> (M=Zn, Cd), *Journal of Solid State Chemistry*. DOI:10.1016/j.jssc.2016.03.038
- [20] Ganghua, Z., Bowen, Z., Haijie, C., Xian, Z., Chong, Z., Jianhua, L. y Fuqiang, H. (2014). Synthesis and characterization of a novel quaternary Chalcogenide

- KBiCu<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. *Journal of Alloys and Compounds* 591, 6–10.  
DOI:10.1016/j.jallcom.2013.12.219
- [21] Roy, P. y Srivastava, S. K. (2015). Nanostructured Copper Sulfides: Synthesis, Properties and Applications. *CrystEngComm*. DOI: 10.1039/C5CE01304F.
- [22] Li, J., Liu, M., Jiang, J., Liu, B., Tong, H., Xu, Z., Yang, C. y Qian, D. (2019). Morphology-controlled electrochemical sensing properties of CuS crystals for tartrazine and sunset yellow, *Sensors and amp; Actuators: B. Chemical*. DOI:10.1016/j.snb.2019.03.028
- [23] Hosseinpoura, Z., Arefiniac, Z. y Hosseinpoura, S. (2019). Morphology and phase control of hierarchical copper sulfide superstructures as efficient catalyst *Materials Science in Semiconductor Processing* 100, 48–55 DOI:10.1016/j.mssp.2019.04.039
- [24] Fang, J., Zhang, P. y Zhou, G. (2018). Hydrothermal synthesis of highly stable copper sulfide nanorods for efficient photo-thermal conversion. *Materials Letters*. DOI:10.1016/j.matlet.2018.01.062
- [25] Xiao, H., Yong, S., Li, Xu., Li, W., Lisha, L. y Ya, Z. Preparation of flower-like CuS by solvothermal method for photocatalytic, UV protection and EMI shielding applications, *Applied Surface Science*. DOI:10.1016/j.apsusc.2016.05.089
- [26] Dongxia, Y., Gang, H., Feifei, Z., Dongming, Y. y Limin, W. Facile synthesis of CuS/rGO composite with enhanced electrochemical lithium-storage properties through microwave-assisted hydrothermal method. *Electrochimica Acta* DOI:10.1016/j.electacta.2016.04.042
- [27] Yang, S., Ran, Y., Wu, H., Wang, S. y Feng, C. (2018). Hydrothermal Synthesis of Copper Sulfide Flowers and Nanorods for Lithium-Ion Battery Applications. *Nanosci Nanotechnol Res* 2, 2:7.
- [28] Aimiao, Q., Jianying, J., Rui, D., Ning, T., Lei, L., Kaiyou, Z. y Chun, W. (2018). Hydrothermal synthesis and electrochemical performance of CuS@Sisal fiber carbon composite Lithium- ion battery anodes. *Composites Communications* 7, 47–50. DOI:10.1016/j.coco.2017.12.008
- [29] Ramamoorthy, C. y Rajendran, V. (2017). Synthesis and characterization of CuS nanostructures: Structural, optical, electrochemical and photocatalytic activity by the hydro/solvothermal process. *International Journal of Hydrogen Energy*. DOI:10.1016/j.ijhydene.2017.07.078

- [30] Khan, A., Alam, U., Raza, W., Bahnemann, D. y Muneer, M. (2017). One-pot, self-assembled hydrothermal synthesis of 3D flower-like CuS/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite with enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. DOI:10.1016/j.jpics.2017.10.032
- [31] Huang, K. J., Zhang, J. Z. y Fan, Y. (2014). One-step solvothermal synthesis of different morphologies CuS nanosheets compared as supercapacitor electrode materials. *Journal of Alloys and Compounds*. DOI:10.1016/j.jallcom.2014.11.137
- [32] Yong, C. Z., Xiao, Y. H. y Tao, Q. (2004). Shape-controlled synthesis of CuS nanocrystallites via a facile hydrothermal route. *Solid State Communications* 132, 779–782. DOI:10.1016/j.ssc.2004.09.034
- [33] Esakkiammal, A., Malathi, A., Ujjal, K.S. y Balaprasad, A. (2018). Honey Mediated Green Synthesis of Photoluminescent ZnS Nano/Micro Particles. *Res Med Eng Sci*. 3(2). DOI:10.31031/RMES.2018.03.000559
- [34] Kaur, N., Kaur, S., Singh, J. y Rawat, M. (2016). A Review on Zinc Sulphide Nanoparticles: From Synthesis, Properties to Applications. *J Bioelectron Nanotechnol* 1(1), 5. DOI:10.13188/2475-224X.1000006
- [35] Bolivar, G. (n.d). *Lifeder.com*. [online]. Disponible en <<https://www.lifeder.com/sulfuro-de-zinc/>> [14 Noviembre 2019]
- [36] Subhajib, B. y Soumitra, K. (2008). Fabrication of ZnS nanoparticles and nanorods with cubic and hexagonal crystal structures: a simple solvothermal approach. *IOP Publishing*, 19, 11. DOI:10.1088/0957-4484/19/04/045710
- [37] Yong, C. Z., Gui, Y. W., Xiao, Y. H. y Wei, C. (2006). Solvothermal synthesis of uniform hexagonal-phase ZnS nanorods using a single-source molecular precursor. *Materials Research Bulletin*, 41, 1817–1824. DOI:10.1016/j.materresbull.2006.03.016
- [38] Skoog, D. A., Nieman, T. A. y Holler F. J. (1998). Principios de análisis instrumental, 5° ed., Madrid, España, Ed. McGraw-Hill.
- [39] Rinu, S. (2017). Nano-physics: ZnS nanoparticles. CSMFL Publications. Primera edición. India.
- [40] Tran, T. Q. H., Le, V. V., Ta, D. C. y Nguyen, N. L. (2009). Preparation of ZnS nanoparticles by hydrothermal method. *Journal of Physics: Conference Series* 187. DOI:10.1088/1742-6596/187/1/012081

- [41] Qiwen, P., Dandan, Y., Yi, Z., Zhijun, M., Guoping, D. y Jianrong, Q. (2013). Facile hydrothermal synthesis of Mn doped ZnS nanocrystals and luminescence properties investigations. *Journal of Alloys and Compounds*, 579, 300–304. DOI:10.1016/j.jallcom.2013.06.061
- [42] Hedayati, K., Zendehnam, A. y Hassanpour, F. (2016) Fabrication and Characterization of Zinc Sulfide Nanoparticles and Nanocomposites Prepared via a Simple Chemical Precipitation Method. *J Nanostruct*, 6(3), 207-212. DOI:10.7508/JNS.2016.03.005
- [43] Jinyun, L., Zheng, G., Yong, J., Fanli, M., Tao, L. y Jinhui, L. (2009). Triethylenetetramine (TETA) assisted synthesis, dynamic growth mechanism, and photoluminescence properties of radial single-crystalline ZnS nanowire bundles. *Journal of Crystal Growth*, 311, 1423–1429. DOI:10.1016/j.jcrysgro.2008.12.055
- [44] Sreenivasulu, B. y Venkatramana, R. S. (2017) Synthesis and Properties of (Co, Ni) Co-Doped ZnS Nanoparticles. *J. Nanotechnol Material Sci.*, 4(3), 1- 7. DOI:10.15436/2377-1372.17.1657
- [45] Pósfai, Mihály & BUSECK, PETER. (1994). Djurleite, digenite, and chalcocite: Intergrowths and transformations. *American Mineralogist*. 79. 308-315.
- [46] (Sin autor). (n.d). *webmineral.com*. [online]. Disponible en <webmineral.com/>
- [47] (Sin autor). (2005) Mineral Data Publishing, version 1.
- [48] Liu, M., Yang, L., Bobo, G., Xunbin, W., Gaixia, X., Xiaomei, W., Mark, T., y Ken, T. Y. (2019). Recent advances in copper sulphide-based nanoheterostructures. *The Royal Society of Chemistry*. DOI: 10.1039/c8cs00832a
- [49] Hanifehpour, Y., Soltani, B., Amani, A.R., Hedayati, B., Khomami, B. y Joo, S.W., (2015). Praseodymium-doped ZnS nanomaterials: hydrothermal synthesis and characterization with enhanced visible light photocatalytic activity. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. DOI:10.1016/j.jiec.2015.10.032
- [50] Kaur, J. (Sin fecha). Synthesis and photo-catalytic studies of ZnS nanoparticles. Tesis de Maestría. School of Physics and Materials Science.
- [51] Pearce, C., Pattrick, R. y Vaughan, D. (2006). Electrical and Magnetic Properties of Sulfides. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* Vol.61, pp. 127-180. DOI:10.2138/rmg.2006.61.3

- [52] Nazerdeylami, S., Saievar, E. y Molaei, M. (2012). Optical properties of synthesized nanoparticles zns using methacrylic acid as the capping agent. *International Journal of Modern Physics: Conference Series*, 5, 127–133. DOI:10.1142/S2010194512001936
- [53] Zafar, H. I., Kimleang, K., Xianjie, L. y Magnus, W. (2013). Hydrothermal Synthesis of Nanoclusters of ZnS Comprised on Nanowires. *Nanomaterials* 3, 564-571. DOI:10.3390/nano3030564
- [54] Gang, W., Baibiao, H., Zhujie, L., Zaizhu, L., Zeyan, W., Ying, D. y Myung, W. (2015). Synthesis and characterization of ZnS with controlled amount of S vacancies for photocatalytic H<sub>2</sub> production under visible light. *Scientific Reports* 5(8544). DOI:10.1038/srep08544
- [55] Yun, C., Qing-sheng, W. y Ya-ping, D. (2007). Synthesis and Characterization of ZnS Nanotubes with Crossed-channels. *J. Braz. Chem. Soc.*, 18(5), 924-927. DOI:10.1590/S0103-50532007000500008
- [56] Lanlan, C., Jin, D., Shenglin, X., Haibo, L., Yongchun, Z. y Yitai, Q. (2007). Synthesis of Wurtzite ZnS Nanowire Bundles Using a Solvothermal Technique. *J. Phys. Chem. C* 111, 12658-12662. DOI:10.1021/jp073009x
- [57] Hajar, Q. A., Shahram, P., Masoud, T., Mehrdad, K. (2018). Green Synthesis of Zinc sulfide (ZnS) Nanoparticles using Stevia rebaudiana Bertoni and evaluation of its cytotoxic properties, *Journal of Molecular Structure*. DOI:10.1016/j.molstruc.2018.07.103
- [58] Sathishkumar, M., Saroja, M. y Venkatachalam, M. (2017). Green synthesis, Characterization and Antimicrobial activity of ZnS using Syzygium aromaticum extracts. *International Journal of ChemTech Research*, 10(9), 443-449.
- [59] Gaurav, P., Priya, R. y Anjana, P. (2017). Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles. DOI:10.1016/B978-0-08-102579-6.00001-0
- [60] Purushothaman, C. D. y Arun, K. T. (2018). Green Synthesis of Nanomaterials. *Synthesis of Inorganic Nanomaterials* 7, 169-184. DOI:10.1016/B978-0-08-101975-7.00007-5
- [61] Dasari, A., Maragoni, V., Amrutham, S. K., Kotu Girija M. y Guttana, V. (2013). Synthesis, Characterization of ZnS nanoparticles by Coprecipitation method using various capping agents - Photocatalytic activity and Kinetic study. *Journal of Applied Chemistry*, 6(1), 01-09. DOI:10.9790/5736-0610109

- [62] Parvaneh, I., Samira, S. y Mohsen, N. (2015). Characterization of ZnS nanoparticles synthesized by co-precipitation method. *Chin. Phys. B.*, 24(4) DOI:10.1088/1674-1056/24/4/046104
- [63] Sobia, D., Muhammad, S. y Azhar, I. (2015). Synthesis of Zinc Sulphide Nanostructures by Co-precipitation: Effects of Doping on Electro-optical Properties Kenkyu. *Journal of Nanotechnology y Nanoscience* 1, 34-39.
- [64] Suresh, P., Seery, M., Synnott, D., Colreavy, J. y Hinder, S. (2013). Novel Microwave Assisted Synthesis of ZnS Nanomaterials. *Nanotechnology*, 24(4). DOI:10.1088/0957-4484/24/4/045704
- [65] Tiwarya, K. P., Shiv, K. S. (2013). Structural and optical properties of ZnS nanoparticles synthesized by microwave irradiation method. *Chalcogenide Letters* 10(9), 319 - 323.
- [66] She, Y., Yang, J. Y Qiu, K. (2010). Synthesis of ZnS nanoparticles by solid-liquid chemical reaction with ZnO and Na<sub>2</sub>S under ultrasonic Trans. *Nonferrous Met. Soc. China*, 20, s211-s215. DOI:10.1016/S1003-6326(10)60041-6.
- [67] Hurma, T. (2018). Structural and optical properties of nanocrystalline ZnS and ZnS: Al films, *Journal of Molecular Structure*. DOI:10.1016/j.molstruc.2018.02.070
- [68] Penga, W.Q., Cong, G.W., Qu, S.C. y Wang, Z.G. (2005). Synthesis and photoluminescence of ZnS: Cu nanoparticles. *Optical Materials* 29, 313-317. DOI:10.1016/j.optmat.2005.10.003
- [69] Bera, K., Bhunia, A.K., Kamilya, T., Jana, P.C. y Saha, S. (2017). Binding of Lysozyme on the Surface of ZnS Nanoparticles: Spectroscopic, Microscopic Study and Interaction Phenomenon. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 9(6), 20-25.
- [70] Bhaskarjyoti, B. y Kalita, P. K. (2010). Chemical Synthesis of ZnS: Cu Nanosheets. *AIP Conference Proceedings* 31, 1276. DOI:10.1063/1.3504319.
- [71] Kamoun, A., Ben, N., Turki, K. y Guaschb C. (2010). Synthesis and properties of chemical bath deposited ZnS multilayer films. *Materials Chemistry and Physics* 123, 620-624. DOI:10.1016/j.matchemphys.2010.05.026
- [72] Hu, P., Bai, L., Yu, L., Li, J., Yuan, F. y Chen, Y. (2009). Shape-Controlled Synthesis of ZnS Nanostructures: A Simple and Rapid Method for One Dimensional Materials by Plasma. *Nanoscale Res Lett*, 4, 1047-1053. DOI:10.1007/s11671-009-9358-y

- [73] Carley, C., Yu, J., Fadekemi, O., Mike, K., Frank, B. y Jin, Z. Z. (2009). Synthesis, Structural, and Optical Properties of Stable ZnS: Cu, Cl Nanocrystals. *J. Phys. Chem. A*, 113(16), 3830–3839. DOI:10.1021/jp809666t
- [74] Neslihan, Ü. y Çetin, A. (2011). Synthesis and investigation of optical properties of ZnS nanostructures. *Bull. Mater. Sci.*, 34(2), 287–292. DOI:10.1007/s12034-011-0085-5
- [75] Nazerdeylami, S., Saievar, E. y Molaei, M. (2012). Optical properties of synthesized nanoparticles zns using methacrylic acid as the capping agent. *International Journal of Modern Physics: Conference Series*, 5, 127–133. DOI:10.1142/S2010194512001936
- [76] Nada, K. A., Khalid, T. A. y Zainb, J. S. (2013). New Method of Preparation ZnS Nano size at low pH. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8, 3049 – 3056.
- [77] Davies, D. A., Silver, J., Vecht, A., Marsh, P. J. and Rose J. A. (2001). A Novel Method for the Synthesis of ZnS for Use in the preparation of Phosphors for CRT Devices. *Journal of The Electrochemical Society*, 148 (10), H143-H48. DOI:10.1149/1.1400123
- [78] Botello, L., Garza, M. T., Gómez, I. y Hinojosa, M. (2007). Biosíntesis de nanopartículas de ZnS utilizando cepas de hongos. *Ingenierías*, (37), 16-22.
- [79] Jaya, M. J., Reju, R., Malavika, A., Gayathri, G. K. y Arivalagan, P. (2017). Bio-inspired Zns quantum dots as efficient photo catalysts for the degradation of methylene blue in aqueous phase, *Ceramics International*. DOI:10.1016/j.ceramint.2018.11.18257
- [80] Pando, E. y Martín, C. (1979). Problemas de deerminación estructural orgánica por espectroscopía IR. Universidad de Sevilla, Ed. Kadmos.
- [81] Hajar, Q. A., Shahram, P., Masoud, T., Mehrdad, K. (2018). Green Synthesis of Zinc sulfide (ZnS) Nanoparticles using Stevia rebaudiana Bertoni and evaluation of its cytotoxic properties, *Journal of Molecular Structure*. DOI:10.1016/j.molstruc.2018.07.103
- [82] Yue, Z., Qing, P., Xun, W. y Yadong, L. (2004). Synthesis and Characterization of Monodisperse ZnS Nanospheres. *Chemistry Letters*, 33(10), 1320-1321. DOI:10.1246/cl.2004.1320
- [83] Subhajit, B., Soumitra, K. y Subhadra, C. (2006). Synthesis and Characterization of Zinc Sulfide Nanostructures Synthesis and Reactivity in Inorganic. *Metal-Organic and Nano Metal Chemistry*, 36, 33–36. DOI:10.1080/15533170500471417

- [84] Soumitra, K., Subhajib, B., Subhadra, C. y PMG, N. (2007). Substitution-induced structural transformation in Mn-doped ZnS nanorods studied by positron annihilation spectroscopy. *Nanotechnology*, 18, 7. DOI:10.1088/09574484/18/22/225606
- [85] Zhao, J.G. y Zhang, H.H. (2012). Hydrothermal synthesis and characterization of ZnS hierarchical microspheres. *Superlattices and Microstructures* 51, 663–667. DOI:10.1016/j.spmi.2012.02.004
- [86] Arup, K. K., Chandra, S. T. y Pathik, K. (2014). Morphology controlled synthesis of wurtzite ZnS nanostructures through simple hydrothermal method and observation of white light emission from ZnO obtained by annealing the synthesized ZnS nanostructures† *Journal of Materials Chemistry*. DOI:10.1039/c4tc00091a
- [87] Kamal, B., Li, C., Satyajit, S. y Paresh, C. J. (2018). Investigation of Structural and Electrical properties of ZnS and Mn doped ZnS nanoparticle. *Materials Today: Proceedings*, 5, 6321–6328. DOI:10.1016/j.ceramint.2018.04.141
- [88] Chaoyu, L., Haohong, C., Maxim, I., Tengfei, X., Jiawei, D., Huamin, K., Yubai, P. y Jiang, L. (2018). Large-scale hydrothermal synthesis and optical properties of Cr<sup>2+</sup>:ZnS Nanocrystals. *Ceramics International*, DOI:10.1016/j.ceramint.2018.04.141
- [89] Hong, Y., Yeo, S., Paik, J., Cho, J., Jeong, Y., Yun, J. y Park, W. (2018). Effects of heat treatment of ZnS Nanoparticles prepared by hidrothermal synthesis on microstructure and optical properties in Spark Plasma Sintering (SPS). *Informatics, Electronics and Microsystems: TechConnect Briefs*. 193-196.
- [90] Yang, G., y Park, S. J. (2019) Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review. *Materials*, 12(7), pp. 1 18. doi:10.3390/ma12071177
- [91] Li, J., Wu, Q., y Wu, J. (2016) Synthesis of Nanoparticles via Solvothermal and Hydrothermal Methods. En: *Handbook of Nanoparticles*. Ed. Por Aliofkhazraei, M. Springer International Publishing, pp. 1–28. doi:10.1007/978-3-319-13188-7\_
- [92] Rabenau, A. (1985) The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 24(12), pp. 1026–1040. doi: 10.1002/anie.198510261
- [93] Sōmiya, S., y Roy, R. (2000) Hydrothermal synthesis of fine oxide powders. *Bulletin of Materials Science*, 23(6), pp. 453-460. doi:10.1007/bf02903883

- [94] Suchanek, W.L., y Riman, R.E. (2006) Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders. *Advances in Science and Technology*, 45, pp. 184-193. doi:10.4028/www.scientific.net/ast.45.184
- [95] Cundy, C. S., y Cox, P. A. (2005) The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*, 82(1-2), pp. 1-78. doi:10.1016/j.micromeso.2005.02.016
- [96] Suvaci, E., y Özel, E. (2020) Hydrothermal Synthesis. En: *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*. Ed. por Pomeroy, M. Elsevier, pp. 1-10. doi:10.1016/b978-0-12-803581-8.12096-x
- [97] Darr, J. A., Zhang, J., Makwana, N. M., y Weng, X. (2017) Continuous Hydrothermal Synthesis of Inorganic Nanoparticles: Applications and Future Directions. *Chemical Reviews*, 117(17), pp. 11125-11238. doi:10.1021/acs.chemrev.6b00417
- [98] Lencka, M. M., y Riman, R. E. (1993) Thermodynamic modeling of hydrothermal synthesis of ceramic powders. *Chemistry of Materials*, 5(1), pp. 61-71. doi:10.1021/cm00025a014
- [99] [98] Chen, D., Jiao, X., y Cheng, G. (1999) Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with different morphologies. *Solid State Communications*, 113(6), pp. 363-366. doi:10.1016/s0038-1098(99)00472-x
- [100] Sahin, A. (2004) Síntesis hidrotermal y caracterización de óxidos de metales de transición. Tesis de maestría. Turquía: Institute of Technology İzmir.
- [101] Adschiri, T., Hakuta, Y., y Arai, K. (2000) Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Fine Particles at Supercritical Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(12), pp. 4901-4907. doi:10.1021/ie0003279
- [102] Shan, D., Liu, L., Chen, Z., Zhang, J., Cui, R., Hong, E. y Wang, B. (2021) Controlled hydrothermal synthesis of Ag nanowires and their antimicrobial properties. *Arabian Journal of Chemistry*, 14(3), pp. 1-13. doi:10.1016/j.arabjc.2020.102978
- [103] Rinu, S. (2017). *Nano-physics: ZnS nanoparticles*. CSMFL Publications. Primera edición. India.
- [104] Laboratorio de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología. Manual de operación del Difractómetro de rayos X. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica división de Materiales Avanzados.

- [105] Pecharsky, V.K. y Zavalij, P. Y. (2005). *Fundamentals of powder Diffraction and structural. Characterization of Materials*. New York. U.S.A Springer.
- [106] Smart, L. y Moore, E. (2005). *Solid state chemistry: an introduction*, 3° ed. New York. U.S.A. Taylor & Francis Group.
- [107] Ipohorski, M. y Bozzano, P. (2013). *Microscopía Electrónica en Barrido en la Caracterización de Materiales*. *Ciencia e Investigación*; 63 (3).
- [108] Briones, J. (Agosto 2018). *Fundamentos de la Microscopía Electrónica y Análisis EDX*. Taller de Microscopía Electrónica de Barrido y Análisis Químico Elemental. Centro de Investigaciones en Óptica.
- [109] Sin autor. (2012). *Microscopía Electrónica de Barrido*. Servicios Técnicos de Investigación. Universidad de Alicante.
- [110] Sánchez, S. A. (2016). *Síntesis y Caracterización de Puntos Cuánticos de Pbse con Aplicaciones en Celdas Fotovoltaicas con Configuración FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS/PbSe/ZnS*. Tesis de maestría. Centro de Investigaciones en Óptica.
- [111] LINAN-IPICYT. [online]. Disponible en <[http://www.linan-ipicyt.mx/Microscopio\\_HR-TEM.html](http://www.linan-ipicyt.mx/Microscopio_HR-TEM.html)> [13 Junio 2020]
- [112] Barriga, C. E. (2014). *Síntesis y Caracterización de nanoalambres con composiciones y propiedades microestructurales y magnéticas diseñadas*. Tesis de doctorado. Universidad Autónoma de Nuevo León.
- [113] Brundle, R. y Evans, C. (1992). *Encyclopedia of Materials Characterization*. Manning Publications, London.
- [114] Universidad de Alicante. [online]. Disponible en <<https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x-de-monocristal-y-espectroscopias-vibracional-y-optica/espectroscopia-ultravioleta-visible.html>> [11 Junio 2020].
- [115] Brundle, C. R., Evans, C. A. y Wilson, S. (1992). *Encyclopedia of materials characterization*. Manning Publications. Unired States ofAmerica.
- [116] Skoog, D. A., Nieman, T. A. y Holler F. J. (1998). *Principios de análisis instrumental*; Ed. McGraw-Hill: 5° ed., Madrid, España.
- [117] Dong V. M. y Chen, Z. (2020). *JoVE Science Education Database. Química orgánica II. Espectroscopia infrarroja*. JoVE, Cambridge.

- [118] Stephen J. Weininger, Frank R. Stermitz. (1988). *Química orgánica*. Reverté. Barcelona.
- [119] Fernández, A. J. M. (1999). *Química Analítica*. Universidad de Navarra. España.
- [120] Riaño, C. N. (2007). *Fundamentos de química analítica básica*; Universidad de Caldas: Colombia.
- [121] Santos, D. M. (2015). *Precipitación en soluciones homogéneas del arsénico y antimonio con tioacetamida y su separación de otros iones*. Tesis doctoral. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid.
- [122] Dantas, J. M., Silva, M. L. y Filho, P. F. (2011). Um estudo em química analítica e a identificação de cátions do grupo III. *Educ. quím.*, 22(1), 32-37.
- [123] Hurtado, M. M. H. (2010). *Síntesis de películas delgadas de ZnS por el método CBD y uso como capa buffer en celdas solares basadas en Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>*. Tesis de Maestría. Facultad de Ciencias Universidad Nacional de Colombia.
- [124] Anand, M. V. y Nanda, K. (2018). Kinetics of Decomposition Reactions of Acetic Acid Using DFT Approach. *The Open Chemical Engineering Journal*, 12, 14-23. DOI: 10.2174/1874123101812010014
- [125] Blake, P. G. y Jackson, G. E. (1968). The Thermal Decomposition of Acetic Acid. *Journal of Chemical SOC. (B)*. 1153-1155
- [126] Vázquez, V. A. y Damborenea, G. J. (2000). *Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos*; Consejo superior de investigaciones científicas: Madrid.
- [127] Grases, F. F., Costa, B. A. y Söhnel, O. *Cristalización en disolución*; Reverté: España, 2000.
- [128] Valencia, B. J. P. (2013). *Síntesis y caracterización de cristales de oxiclورو de bismuto por métodos hidrotermal y solvotermal en presencia de diferentes agentes estabilizantes*. Tesis de maestría. Universidad Iberoamericana.
- [129] JEOL. Energy table for EDS analysis.
- [130] Sobia, D., Muhammad, S. y Azhar, I. (2015). Synthesis of Zinc Sulphide Nanostructures by Co-precipitation: Effects of Doping on Electro-optical Properties Kenkyu. *Journal of Nanotechnology y Nanoscience* 1, 34-39.
- [131] Yun, H., Zhaorong, W., Bo, W., Bing, S., Qun, D., y Pengxian, F. (2018). Photoluminescence of ZnS: Mn quantum dot by hydrothermal method. *AIP Advances* 8, 015014, DOI:doi.org/10.1063/1.5010833.

- [132] Coates, J.P. (2000). A Practical Approach to the Interpretation of Infrared Spectra. Encyclopedia of Analytical Chemistry, Meyers R.A. 10815-10837
- [133] Francisco Buscarons, Francisco Buscarons Ubeda, Fermín Capitán García, Luis Fermín Capitán Vallvey. (2005). Análisis Inorgánico cualitativo sistemático; Reverté: España.
- [134] Sanchez, B. P. y Sanz, M. A. Química Analítica Básica: Ediciones Simancas: Valladolid, 1985.
- [135] Murria, P., Miskin, C. K., Boyne, R., Cain, L. T., Yerabolu, R., Zhang, R., Wegener, E. C., Miller, J. T., Kenttämää, H. I. y Agrawal, R. (2017). Speciation of CuCl and CuCl<sub>2</sub> Thiol-Amine Solutions and Characterization of Resulting Films: Implications for Semiconductor Device Fabrication. Inorg. Chem., 56, 14396–14407. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b01359
- [136] Rodríguez, R. A. (2015). La precipitación homogénea del sulfuro de cadmio con tioacetamida. Tesis doctoral. Facultad de Ciencias, Universidad Complutense de Madrid.
- [137] Martínez, G. L. (2018). Determinación del tamaño de partícula mediante Difracción de Rayos X. Trabajo de Grado. Facultad de Ciencias. Universidad de Cantabria.
- [138] Monshi, A., Reza F. M., Reza M. M. (2012). Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. World Journal of Nano Science and Engineering, 2, 154-160. DOI:10.4236/wjnse.2012.23020