



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

“Síntesis y caracterización de nanoestructuras de sulfuro de bismuto”

T E S I S

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

MARINA VEGA GONZÁLEZ



TUTOR: Dr. José Guadalupe Pérez Ramírez AÑO: 2008

JURADO ASIGNADO

Presidente	Dr. David Díaz
Primer vocal	Dra. Mirna Rosa Estrada Yáñez
Segundo vocal	Dr. Alfonso Guanosta Tera
Tercer vocal	Dr. José Antonio Toledo Antonio
Secretario	Dra. María de Lourdes Chávez García
Primer suplente	Dra. María del Pilar Carreón Castro
Segundo suplente	Dr. Gustavo Tavizón Alvarado

Sustentante: M. en C. Marina Vega González

Tutor: Dr. José Guadalupe Pérez Ramírez

El presente trabajo se realizó en el *Laboratorio de Refinamiento de Estructuras Cristalinas* y el *Laboratorio de Síntesis de Nanoestructuras* del departamento de Física Química del Instituto de Física de la UNAM.

Resultados parciales se han publicado en:

Marina Vega-González, Xim Bokhimi. "Atomic Distribution and Morphology of Colloidal Particles Precursors of Bismuthinite." *Journal of Physical Chemistry C* **111** (2007) 188-193.

Xim Bokhimi, Marina Vega-González, y Antonio Morales. "Distribución atómica y morfología de las micelas de soles precursores de boehmita, bismutinita, hidrotalcita y rutilo." *TIP Rev. Esp. Cienc. Quim, Biol.* **9**(1) (2006) 12-18.

Vega-González, Marina., Bokhimi, Xim., Aguilar-Franco, Manuel., Morales Antonio, and García-Ruiz, Amado F. "Synthesis and Aggregation of Bi₂S₃ Nanocapsules." *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **Vol. 879E** (2005) Z3.36.1.

A. Morales, M. Vega-González and X. Bokhimi. "Atomic distribution and morphology of inorganic micelles of boehmita, bismutinita, and rutilo" XV International Materials Research Congress. Cancún Quintana Roo, México del 20 al 24 de agosto de 2006.

M. Vega-González, D. C. Mendoza-Montaña, X. Bokhimi, M. Aguilar-Franco. "Synthesis and characterization of nanostructures of Bi₂S₃ modulated by dodecylamine" XV International Materials Research Congress. Cancún Quintana Roo, México del 20 al 24 de agosto de 2006.

M. Vega-González, X. Bokhimi, M. Aguilar-Franco. "Amorphous and Crystalline Bismuth Sulfide Nanotubes" 6th International Conference on the Science and Application of Nanotubes. Gothenburg, Sweden del 26 de junio al 1^o de julio de 2005.

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más profundo y sincero agradecimiento a las siguientes personas por su valiosa aportación al presente trabajo:

Dr. Xim Bokhimi por toda su asesoría, apoyo y conocimiento compartido, con todo mi respeto.

M. en C. Manuel Aguilar Franco por las mediciones de Difracción de Rayos X y su valiosa asesoría en los refinamientos Rietveld.

Antonio Morales Espino por su asesoría en los métodos de síntesis.

Roberto Hernández y José Ángel Flores por su ayuda en Microscopía Electrónica de Transmisión.

Luis Rendón por su apoyo en la Microscopía Electrónica de Alta Resolución.

Carlos Magaña por su asistencia en Microscopía Electrónica de Barrido.

Samuel Tehuacanero por su asesoría en la Simulación de patrones de difracción electrónica.

Antonio Gómez por su apoyo en la espectroscopía IR.

Miriam Estévez por su asesoría en Dispersión de Luz.

Diego Quiterio por su asistencia en la preparación de muestras de microscopía electrónica.

Pedro Mexía, Moisés Zurita, Ángel Osornio y Pedro Huidrobo por su invaluable apoyo en el trabajo cotidiano.

A todos los miembros del *Jurado* por sus valiosos comentarios y aportaciones.

Al **CONACyT** y a la **DGEP** y por las becas otorgadas durante el desarrollo del trabajo; al **Posgrado en Ciencias Químicas** por el apoyo económico brindado para la participación en congresos.

A Manuel

A toda mi familia

INDICE

	Pag.
Tabla de abreviaturas	i
Resumen	1
Introducción	3
1. Antecedentes	5
2. Planteamiento del Problema	15
3. Procedimiento Experimental	17
4. Resultados y Análisis:	21
4.1 Obtención de nanoestructuras por química suave	21
4.2 Obtención de nanoestructuras con moldes químicos	66
4.3 Obtención de nanoestructuras con moldes físicos	79
4.4 Propiedades ópticas, UV-vis	92
5. Conclusiones	97
6. Referencias Bibliográficas	99

Tabla de Abreviaturas

A	Amina
Brij 58	Polietilenglicol hexadecil éter
CTAB	Bromuro de cetiltrimetilamonio ((C ₁₆ H ₃₃)N(CH ₃) ₃ Br)
DMF	N,N'-dimetilformamida ((CH ₃) ₂ NCHO)
DDA	Dodecilamina (CH ₃ (CH ₂) ₁₁ NH ₂)
DRX	Difracción de rayos X
EDTA	Acido etilendiaminotetraacético (del ingles: ethylenediaminetetraacetic acid)
EDS	Espectrometría de dispersión de energía (del ingles: energy dispersive spectrometry)
Eg	Brecha de energías prohibidas
EtOH	Etanol
FI	Fuerza iónica
HA	Hexilamina (CH ₃ (CH ₂) ₅ NH ₂)
IR	Infrarojo
ME	Microscopía Electrónica
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
MET	Microscopía Electrónica de Transmisión
OAA	Oxido de aluminio anodizado
ODA	Octadecilamina (CH ₃ (CH ₂) ₁₇ NH ₂)
SAXS	Dispersión de rayos X a bajos ángulos (del ingles: Small Angle X-ray Scattering)
TF	Transformada de Fourier
Tu	Tiourea (H ₂ NCSNH ₂)
UV-vis	Ultravioleta- visible

RESUMEN

En el presente trabajo se obtuvo al compuesto semiconductor sulfuro de bismuto, Bi_2S_3 , nanoestructurado a temperaturas moderadas en su forma cristalina ortorrómbica conocida como bismutinita. El uso de un disolvente polar aprótico, como la N,N'-dimetilformamida, permitió la síntesis del sulfuro de bismuto a temperaturas entre 20 y 80 °C a presión atmosférica. La morfología de las estructuras correspondió principalmente a nanobarras con dimensiones promedio de 20 nm de diámetro y longitudes que dependieron de las condiciones de síntesis. Así, a 30 °C las barras tienen longitudes que van desde algunos cientos de nanómetros hasta varias micras, conforme el tiempo transcurre entre 1 y 10 días. Al tercer día las barras se agregan para formar estructuras dendríticas tipo erizo o brócoli con diámetros que alcanzan más de 5 μm . Cuando la temperatura de trabajo fue mayor, las muestras no son muy homogéneas. A 60 °C se obtienen barras con longitudes de algunos cientos de nanómetros que coexisten con collares de nanopartículas. Las barras con las mismas características se encuentran junto con cristales de forma dendrítica a 80 °C.

Las estructuras precursoras de todas las morfologías obtenidas son esferas huecas de 5 nm de diámetro cuyas paredes poseen una distribución atómica amorfa que se transforma en el arreglo atómico característico de la bismutinita cuando las cápsulas interaccionan entre sí.

Los análisis por difracción de rayos X mostraron que el tamaño promedio de cristal obtenido en estas condiciones de síntesis puede ser menor a 10 nm. Un análisis estructural detallado utilizando el método de refinamiento de estructuras cristalinas Rietveld reveló que la disminución del tamaño promedio de cristal en un orden de magnitud, 77 a 7 nm, produce una deformación en los poliedros de coordinación de los átomos de bismuto pero sin que el número de coordinación cambie. Cuando el tamaño promedio de cristal es de 2 nm ya no se distinguen el octaedro y el prisma trigonal característicos del Bi1 y del Bi2 respectivamente, en su lugar se tiene un cúmulo constituido por dos átomos de bismuto y cinco de azufre. Sin embargo, la estructura de cadenas que crecen a lo largo del eje cristalográfico *b*, característica de la fase cristalina, permanece estable y las distancias interatómicas en esta dirección prácticamente no se

ven modificadas. Esta estabilidad estructural explica la tendencia inherente del sistema a crecer preferentemente de manera anisotrópica a lo largo del eje cristalográfico *b*.

El uso de una amina primaria (dodecilamina) como molde químico para la síntesis del sulfuro de bismuto a 80 °C y a una relación molar [amina]/[Bi] de 0.5 y 2, dió origen a la bismutinita en forma de fibras cristalinas con diámetros entre 15 y 30 nm y longitudes entre 300 y 1000 nm. Al disminuir la temperatura de reacción a 60 °C y a una relación molar [amina]/[Bi] de 2, se obtuvo una estructura en tres dimensiones con una morfología semicúbica. La presencia de las moléculas de dodecilamina no sólo modula la morfología, sino que también interfiere con la fase cristalina modificando la simetría de la celda unitaria, lo que genera una reflexión extra en los patrones de difracción.

Cuando se emplea alúmina anodizada como molde físico se obtienen nanotubos del sulfuro de bismuto en un arreglo ordenado con diámetros que pueden controlarse según las características del molde. Así, se obtuvieron tubos con diámetros entre 50 y 70 nm cuando el molde se creció en ácido oxálico y, los diámetros variaron entre 200 y 300 nm cuando se usaron moldes hechos en ácido fosfórico.

Se utilizó la espectroscopía de absorción electrónica en la región del UV-visible para determinar el valor de la brecha de energías prohibidas del sulfuro de bismuto nanoestructurado. Este valor experimentó un corrimiento hacia el azul al disminuir el tamaño de cristal de 77 a menos de 9 nm.

INTRODUCCION

Los sulfuros metálicos, los selenuros y los telururos tales como los compuestos del grupo quince de fórmula general $A_2^V B_3^{VI}$ ($A = Sb, Bi, As; B = S, Se, Te$) han despertado gran interés por parte de la comunidad científica debido a sus propiedades semiconductoras, lo que los hace útiles en un amplio intervalo de aplicaciones en varios campos de la ciencia y la tecnología. Los calcogenuros metálicos tienen aplicaciones en cámaras de televisión con blancos fotoconductores, dispositivos termoeléctricos¹ y electrónicos así como en dispositivos optoelectrónicos y espectroscopía de IR.² Un importante miembro de los calcogenuros es el trisulfuro de bismuto, Bi_2S_3 , el cual posee una estructura laminar^{2,3} y tiene una transición directa de la brecha de energías prohibidas E_g de 1.25 eV,^{4,6} por lo que es utilizado en arreglos de fotodiodos y fotovoltaicos.^{4,7-8} El Bi_2S_3 proviene de una familia de materiales con aplicaciones en tecnologías de enfriamiento basadas en el efecto Peltier.⁹ En forma de películas amorfas, el sulfuro de bismuto se ha empleado en celdas fotoelectroquímicas.¹⁰ Debido a que en la fase amorfa el orden atómico se encuentra restringido a pequeñas regiones, los efectos cuánticos se vuelven importantes.¹¹ Se ha encontrado la posibilidad de aplicar al sulfuro de bismuto en el campo de los sensores^{12,13} y en dispositivos ópticos.¹⁴ Una potencial aplicación que ha llamado la atención es su uso como sensibilizador en compuestos que tienen importante actividad fotocatalítica pero que absorben sólo una pequeña fracción de la energía solar, lo que limita su uso.¹⁵ El Bi_2S_3 , como sensibilizador, puede extender la respuesta de la luz del ultravioleta a la región del visible de compuestos como TiO_2 .^{5,15-17} Este sulfuro también tiene potencial incidencia en el área médica, ya que en forma de nanopartículas recubiertas con un polímero ha sido probado como medio de contraste para imágenes de tomografía computarizadas mostrando muy buenos resultados.¹⁸

Aunado a las interesantes características físicas y químicas del sulfuro de bismuto se encuentra el hecho de que México posee importantes cantidades de bismuto,¹⁹ por lo que su estudio cobra un mayor sentido.

El estudio del trisulfuro de bismuto se ha enfocado principalmente al desarrollo de métodos de síntesis que permitan obtenerlo de manera nanoestructurada, ya que en esta escala las propiedades químicas y físicas que exhiben los compuestos son diferentes con respecto a los macrocristales y se ha observado que dependen tanto del tamaño como de la morfología de las partículas que los conforman.^{3,20} De esta manera, el control de ambos parámetros constituye un reto para la síntesis química hoy en día. Diversos métodos de síntesis informan predominantemente la obtención de muestras de sulfuro de bismuto que se componen por partículas unidimensionales,²¹⁻²⁴ muchas de ellas barras cristalinas.²⁵⁻³²

El presente trabajo pretende contribuir a la comprensión de la formación del sulfuro de bismuto desde un punto de vista estructural, utilizando como principal herramienta la difracción de rayos X. Se obtuvieron nanopartículas de Bi_2S_3 con diferente tamaño de cristal y morfología por medio de tres métodos de síntesis: en el primero se partió de una dispersión coloidal, un sol, determinándose la correlación entre la formación de sulfuro de bismuto cristalino y las propiedades de las partículas coloidales, las cuales presentaron una distribución atómica amorfa que precede a la estructura cristalina del sulfuro; se explica además el origen de la morfología unidimensional inherente al compuesto (capítulo 4.1). En el segundo método se recurrió al uso de un molde químico, la dodecilamina, para modular la morfología observándose que su presencia incide también en las características cristalográficas del compuesto; se obtuvieron morfologías tridimensionales semicúbicas que no se habían encontrado con anterioridad (capítulo 4.2). El tercer método estuvo basado en el uso de moldes físicos, membranas de alúmina porosa, para la obtención de tubos con algunas micras de longitud (capítulo 4.3). El comportamiento óptico de algunos productos se evaluó por medio de UV-vis (capítulo 4.4).

I. Antecedentes

I.1 Nanociencia y nanotecnología

Los términos nanociencia y nanotecnología,³³ surgieron a mediados del siglo pasado y se aplican a la síntesis, diseño, construcción y utilización de estructuras funcionales que tienen al menos una de sus dimensiones en el orden de nanómetros.³⁴ Cuando los compuestos se encuentran nanoestructurados exhiben propiedades muy diferentes a las que los caracterizan comúnmente, es decir cuando se encuentran como macrocristales, lo que constituye la esencia de la tecnología y la ciencia a escala nanométrica.³⁵ Así el tamaño limitado o confinamiento de las partículas que constituyen al material provoca que las propiedades físicas, químicas y biológicas se vean modificadas debido a un comportamiento intermedio entre el que presentan átomos o moléculas aisladas y el material a escala microscópica.

Los materiales nanoestructurados presentan las siguientes características esenciales:

- Su relación superficie / volumen (S/V) crece de manera exponencial cuando las dimensiones de las partículas que componen al material disminuyen. La relación S/V es conocida como superficie específica de un material y se define por unidad de volumen o por unidad de masa. Su crecimiento con la disminución del tamaño de partícula indica que la proporción relativa de átomos que se encuentran en la superficie aumenta, es decir, por debajo de cierto tamaño, la mayor parte de los átomos que conforman a la nanopartícula se encuentran en la superficie, por lo que los fenómenos de superficie adquieren una gran relevancia.
- Su comportamiento electrónico se encuentra en un estado intermedio entre el que caracteriza a un átomo o molécula y el propio de un material macrocristalino.³⁶

Nanopartículas, nanoestructuras, nanomateriales, partículas coloidales, clusters y puntos cuánticos son algunos términos que se emplean para denominar a todos aquellos materiales cuyas dimensiones se encuentran en un intervalo promedio de tamaño de

entre 1 y 100 nm. El uso de estos términos no ha sido bien delimitado por lo que se han aplicado incluso a partículas cuyas dimensiones son de varios cientos de nanómetros. Actualmente el término **nano** se asigna a aquellos sistemas en los que la disminución del tamaño implica un cambio importante en las propiedades físicas y químicas como resultado del confinamiento electrónico.³⁷⁻⁴²

1.1.1 Clasificación de Nanoestructuras

Tomando en cuenta el número de dimensiones que se encuentran en el intervalo de nanómetros, se puede clasificar a los sistemas nanoestructurados en:³⁴

(a) Sistemas de confinamiento en tres dimensiones: aquí se encuentra a las nanopartículas^{43,44} y a los nanoporos.^{45,46} En el campo de los semiconductores estos sistemas son conocidos como *quasi-cero* dimensionales, *0D*, ya que la estructura no permite el movimiento libre de partículas, como electrones o huecos, en ninguna dimensión. Las nanopartículas pueden tener una distribución atómica o molecular desordenada, como en el caso de los materiales amorfos,⁴⁷⁻⁴⁹ o presentar un arreglo cristalino que no necesariamente es el mismo que se observa en el material constituido a mayor escala.^{50,51} Cuando se trata de nanopartículas cristalinas, cada una puede ser un monocristal o estar compuesta por varios cristales.

También se consideran sistemas de confinamiento en tres dimensiones a las nanopartículas consolidadas, es decir, a sólidos cristalinos cuyos tamaños de partícula no se encuentran en la escala nanométrica pero que están constituidos por granos o cristales de tamaño nanométrico, cada uno en una orientación cristalográfica específica.⁵²

(b) Sistemas de confinamiento en dos dimensiones o *quasi-1D*: en esta clasificación se encuentran los nanotubos,^{53,54} nanoalambres^{55,56} y nanobarras.^{57,58} Al igual que las nanopartículas, estas estructuras pueden ser amorfas,⁵⁹ monocristalinas⁶⁰ o policristalinas^{61,62} (con cristales de tamaño nanométrico). A los agregados de nanoalambres o nanotubos se les llama nanocuerdas.⁶³

(c) Sistemas de confinamiento en una dimensión, o *quasi-2D*: representados por nanocapas⁶⁴ y nanopelículas.⁶⁵ los discos o platos,⁶⁶ las películas ultrafinas y los materiales hechos de multicapas⁶⁷ también entran en esta categoría. Estas estructuras pueden ser amorfas⁶⁸ o nanocrystalinas.^{69,70}

1.1.2 Efectos de las dimensiones a escala nanométrica

Como ya se mencionó, el comportamiento de los materiales cambia cuando sus dimensiones se reducen hasta la escala nanométrica. Muchas propiedades se ven modificadas en función del tamaño del sistema. Los efectos de la disminución del tamaño se han observado en las siguientes propiedades:

- Propiedades estructurales: cuando el tamaño de partícula se reduce, aumenta su área y su energía libre superficial, lo que conduce a cambios en el espaciamiento interatómico. Por ejemplo, se ha observado que en cúmulos metálicos, como los de Cu y Au⁷¹ la distancia interatómica decrece con el decremento del tamaño del cúmulo. Por otro lado, en semiconductores y en óxidos metálicos la distancia interatómica incrementa con la disminución de las dimensiones de la partícula.¹⁹
- Propiedades térmicas: los puntos de fusión disminuyen de manera considerable.⁷²⁻⁷⁵
- Propiedades químicas: aumenta el potencial de ionización y cambia la reactividad química.⁷⁶ Las nanoestructuras tienen una alta relación área superficial / volumen y potencialmente una estructura cristalográfica diferente, lo que puede causar una gran alteración en la reactividad química. Esto se observa en el mejoramiento de las propiedades catalíticas⁷⁷ y en el aumento en la solubilidad.^{72,78}
- Propiedades mecánicas: muchas de ellas dependen de la presencia de defectos en el material. Conforme el tamaño del sistema decrece, la habilidad para soportar tales defectos es menor y las propiedades mecánicas cambian. Por ejemplo los nanotubos de carbono presentan una considerable flexibilidad mecánica y deformación reversible, y muchos metales y cerámicos nanoestructurados son superplásticos.^{34,79}
- Propiedades magnéticas: la alta relación área superficial / volumen de las nanoestructuras hace que tengan una alta proporción de átomos (los que se

encuentran en la superficie y presentan un ambiente local distinto) con un diferente acoplamiento magnético con átomos vecinos, lo que da como resultado cambios en las propiedades magnéticas. Así, se han encontrado fenómenos como superparamagnetismo en nanomateriales ferromagnéticos^{80,81} y magnetorresistencia gigante en multicapas a nanoescala.^{82,83}

- Propiedades ópticas: particularmente, los semiconductores y los metales presentan grandes cambios en las propiedades ópticas, tales como el color, en función de la disminución del tamaño de partícula.^{72,84,85} En general, existe un desplazamiento de los máximos de absorción y emisión hacia regiones de mayor energía en los espectros electrónicos. Las propiedades fotocatalíticas,⁸⁶ la fotoconductividad,^{87,88} la fotoemisión⁸⁹ y la electroluminiscencia⁹⁰ también pueden ser modificadas por la reducción en las dimensiones del sistema y su morfología.
- Propiedades electrónicas: existen cambios en las propiedades electrónicas de los sistemas nanoestructurados que se deben principalmente a la propiedad de los electrones de comportarse como onda (efectos mecánico cuánticos) y a la deficiencia de centros dispersores. Varios fenómenos que se presentan en estos niveles pueden utilizarse para producir muy diferentes tipos de componentes para electrónica, optoelectrónica y procesamiento de información.^{91,92}

1.1.3 Métodos de síntesis de las nanoestructuras

Existen básicamente dos aproximaciones a la obtención de nanoestructuras, una esta basada en principios físicos y litografía (*Top-down*) que trata de modificar los métodos utilizados en la microtecnología para alcanzar estructuras de tamaño nanométrico; en contraste, la otra se basa en principios químicos (*Bottom-up*) en donde las unidades atómicas o moleculares se usan para ensamblar estructuras moleculares, pasando de las dimensiones atómicas a las estructuras supramoleculares en el intervalo de los nanómetros.

Ambas técnicas poseen características y ventajas específicas. Las técnicas litográficas (*Top-down*) permiten la conexión entre la estructura y el ambiente técnico. La interfase con los alrededores se consigue por medio de esta aproximación pero no es posible aún con la aproximación química (*Bottom-up*). Por otro lado, las técnicas químicas

permiten un ajuste de los enlaces químicos y su orientación preferencial junto con un fino acuerdo del número de enlaces o grupos atómicos que tiene la nanoestructura.⁹³

1.2 Sulfuro de bismuto, Bi_2S_3

El bismuto se considera un elemento “verde”,⁹⁴ es decir, es compatible con el medio ambiente o no tóxico. Esto lo hace un potencial sustituto de semiconductores hechos con elementos tóxicos como el Cd y el Se.

Como sulfuro se encuentra naturalmente en su fase cristalina ortorrómbica conocida como bismutinita.⁹⁵ Esta estructura consiste en hojas de Bi_2S_3 que se extienden indefinidamente en el plano paralelo al eje cristalográfico c y aproximadamente diagonal a los ejes a y b .⁹⁶ Se trata de un semiconductor tipo n con una brecha de energías prohibidas de entre 1.25 y 1.7 eV, valor que varía con el método de síntesis.^{10,97,98} Cuando el sulfuro se encuentra nanoestructurado, el valor de la brecha de energías prohibidas puede desplazarse a valores mayores si el tamaño de partícula disminuye por debajo de los 80 nm.⁹⁹⁻¹⁰³ Esta característica de absorber luz en un gran intervalo de longitudes de onda, incluyendo la región del visible, hace de la bismutinita una opción ideal para el desarrollo de dispositivos para la conversión de la energía solar, como arreglos de fotodiodos o fotovoltaicos.⁹ Esta propiedad se pretende aprovechar también para sensibilizar a compuestos como el TiO_2 , el cual posee una importante actividad fotocatalítica, pero tiene la desventaja de activarse únicamente con luz ultravioleta cuando se encuentra puro. Así, los materiales compuestos de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ son capaces de absorber una gran parte de la luz visible.^{5,15,17} Los electrodos de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ muestran una gran generación de fotocorriente en la región del infrarrojo cercano debido a la presencia del sulfuro.¹⁰⁴

El sulfuro de bismuto amorfo se ha empleado como películas delgadas en celdas fotoelectroquímicas, pues en fase amorfa el orden atómico se restringe a pequeñas regiones y los efectos cuánticos se vuelven importantes.¹⁰ Sin embargo, en el amorfo no se tiene control sobre el tamaño de esas regiones, por lo que tampoco sobre los efectos cuánticos. Cuando el sulfuro se obtiene cristalino, las regiones de orden atómico están constituidas por el tamaño de cristal, el cual puede ser modificado por medio de la ruta de síntesis incluso en dimensiones nanométricas.

Prácticamente todos los aspectos de la ciencia y la tecnología han sido influenciados por la investigación a nivel nanométrico, incluyendo la agricultura, la energía, el medio ambiente, los materiales, la bioingeniería, la biología y la medicina.³⁵ El trisulfuro de bismuto se ha probado en forma de nanopartículas recubiertas con un polímero biocompatible¹⁸ como medio de contraste inyectable para imágenes de tomografía computarizadas, mostrando una excelente estabilidad a altas concentraciones, gran absorción de rayos X, tiempos largos de circulación *in vivo* y un perfil eficacia/seguridad comparable o mejor que el de los agentes de yodo que se utilizan normalmente. En esta dirección se trabaja actualmente en el Laboratorio de Refinamiento de Estructuras Cristalinas que es en donde se realizó esta tesis, por lo que la obtención y caracterización de la bismutinita nanoestructurada que se describirá en la sección de resultados puede contribuir al desarrollo de este tipo de aplicaciones.

Cabe resaltar que México es uno de los principales productores de bismuto a nivel mundial;¹⁹ en 2005 ocupó el segundo lugar en producción, sin contar a Estados Unidos, por lo que la búsqueda de derivados de este metal que le puedan proporcionar un valor agregado se torna relevante así como la investigación enfocada a generar aplicaciones tecnológicas.

1.2.1 Obtención del Bi_2S_3

Se ha observado que el tamaño de cristal y la morfología de la bismutinita pueden modificar sus propiedades, por lo que el control de estos parámetros se ha convertido en uno de los principales tópicos a resolver y ha sido abordado en la mayoría de los trabajos publicados para este sistema.

Algunos estudios han informado la obtención de dispersiones coloidales del sulfuro de bismuto,^{101,102,105,106} en todas se usó un agente estabilizador y las nanopartículas presentaron tamaños entre 3 y 6 nm.

También se han obtenido nanoesferas huecas utilizando dodecilsulfato de sodio, como modulador de la morfología (un molde químico) en autoclave.¹⁰⁷ El diámetro promedio de las esferas fue de entre 40 y 50 nm con una pared de grosor promedio de 2 nm.

Se encuentran en la literatura muchos trabajos en los que se sintetizaron nanoestructuras de confinamiento en dos dimensiones tales como fibras, alambres y barras. Los precursores de bismuto más comúnmente empleados son el nitrato y el cloruro, mientras que entre las fuentes de azufre están los compuestos Na_2S , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, H_2S , $\text{S}^{8,14,32,108-112}$ y los orgánicos como la tiourea y la tioacetamida.^{2,23-25,113-115} Se utilizan medios ácidos y/o síntesis en autoclave en medio acuoso, lo que implica un aumento de la presión.^{23,32,98,113,115,116} El agua puede ser reemplazada por otro disolvente polar como el etanol, el formaldehído, el etilenglicol, la formamida y la dimetilformamida.^{31,114,117-119} En muchos casos se utiliza algún agente estabilizador como el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), trietanolamina, tartrato de sodio y el octanoato de sodio^{30,120,121} o algún tensoactivo como el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) y el dodecilsulfato de sodio.^{29,115} Como medio energético para favorecer la reacción se han empleado, además de calor, microondas^{99,114,122,123} y sonido.^{3,30} La descomposición térmica, en un disolvente de complejos organometálicos que contienen al bismuto y al azufre proporciona nanobarras y nanofibras cuyas dimensiones pueden modificarse según el precursor.^{124,125}

También han sido sintetizadas nanoestructuras constituidas por manojos de fibras nanocristalinas que crecen desde el centro de manera radial dando lugar a una estructura conocida como de erizo, o flores. Para ello se han empleado agentes moduladores de la estructura como el oleato de potasio², poly(N-vinil-2-pirrolidona),^{126,127} etilenglicol,^{123,127} y líquidos iónicos.^{122,128} Una alternativa la constituye la pirólisis de compuestos organometálicos precursores.⁹ Las fibras individuales presentaron diámetros promedio de entre 50 y 80 nm, en un caso se obtuvieron diámetros aproximados a los 10 nm, mientras que los diámetros de las estructuras de erizo tuvieron entre 1 y 6 μm . Se ha observado que este crecimiento se da sólo en disolventes polares no acuosos.²⁷

En general, la obtención de nanobarras, nanofibras y nanoalambres es común y se argumenta que es debido a la naturaleza intrínseca del compuesto. Sin embargo, no hay estudios más detallados sobre ello que puedan explicar mejor como se van formando estas nanoestructuras.

Los nanotubos son otra nanoestructura de confinamiento en dos dimensiones, pero hay pocos informes sobre la obtención del sulfuro de bismuto con esta morfología. Se han conseguido de manera incipiente con el uso de autoclave en presencia de un

tensoactivo y un disolvente altamente polar,¹⁰⁷ por medio de la evaporación de Bi_2S_3 y S en atmósfera inerte¹²⁹ y con EDTA como agente acomplejante en medio básico.¹³⁰ Estos últimos presentaron un gran corrimiento hacia el azul del valor de la brecha de energías prohibidas con respecto al valor característico del sulfuro macrocristalino.

Otros trabajos se han enfocado al estudio de estructuras de confinamiento en una dimensión y de sus propiedades ópticas. El método más común para obtener películas delgadas de sulfuro de bismuto es el depósito químico a partir del nitrato de bismuto acomplejado en medio básico¹³¹⁻¹³⁴ o ácido^{1,6,103,135,136} a temperaturas entre la ambiente y 100° C. Algunas otras técnicas empleadas son el depósito por rocío pirolítico de los precursores,^{137,138} electrodeposición^{4,139} y la evaporación de los precursores elementales.⁶¹⁴⁰ Las propiedades ópticas y eléctricas de las películas se ven afectadas por el método de obtención y el tamaño de cristal que se obtiene.^{99,103,131-133} También se ha dado a conocer que la forma de las nanoestructuras juega un papel importante en las propiedades de este compuesto.²⁰

1.3 DMF como disolvente

La N,N'-dimetilformamida ($(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$, DMF) se eligió como disolvente para el desarrollo de este trabajo debido a que presenta ventajas con respecto al agua y a otros disolventes orgánicos, por lo que se juzga oportuno describir sus principales propiedades.

La dimetilformamida es un disolvente orgánico polar, protofílico y aprótico.¹⁴¹ Se trata de una molécula prácticamente plana¹⁴² con dos estructuras resonantes¹⁴³ (Figura 1). Tiene un momento dipolar casi dos veces mayor que el del agua, Tabla I,¹⁴⁴ lo que se traduce como una mayor capacidad de solvatación. Interactúa fuertemente con moléculas o iones por medio de interacciones ión-dipolo o dipolo-dipolo inducido. Estas fuerzas de interacción juegan un papel importante en la estabilización de los sistemas coloidales y dan lugar a la formación de soles liofílicos.

La DMF es uno de los disolventes orgánicos con una constante dieléctrica¹⁴⁴ relativamente alta, propiedad que refleja la capacidad de solvatar, aislar y estabilizar cargas, como lo hace el agua con muchos iones.

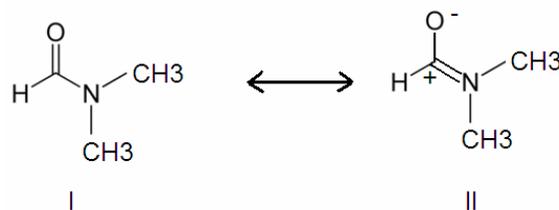


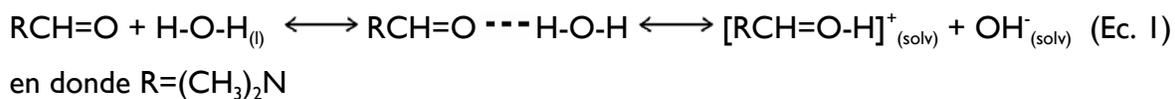
Figura I Estructuras resonantes de la DMF.

El parámetro de solubilidad, δ , también conocido como parámetro de Hildebrand,¹⁴⁴ está relacionado con la cohesión molecular de un disolvente. Se expresa en función de la energía necesaria para llevar al disolvente desde la fase líquida hasta la fase vapor, es decir, la energía que se requiere para romper todas las interacciones moleculares solvente-solvente. De la misma manera este parámetro también está relacionado con la energía requerida para crear cavidades en el líquido en las que el soluto se puede acomodar cuando se disuelve. Los enlaces de hidrógeno intermoleculares incrementan la cohesión de un disolvente. El parámetro de solubilidad permite predecir la habilidad de los solventes para disolver un compuesto. Esta habilidad se incrementa conforme el valor de δ del disolvente se aproxima al del soluto. El parámetro de solubilidad del agua es dos veces mayor que el de la DMF, Tabla I, lo que es indicio de la existencia de interacciones intermoleculares más fuertes, debidas a puentes de hidrógeno, que en la DMF pura no existen.

Propiedad	H ₂ O	DMF	EtOH	Acetona
Momento dipolar (D)	1.86	3.81	1.69	2.88
Constante dieléctrica (25 °C)	78.36	36.71	24 (20 °C)	21.4 (20 °C)
Parámetro de solubilidad, δ (MPa ^{1/2})	47.9	24.8	26.5	
Índice de refracción (20 °C)	1.3330	1.4305	1.3614	1.3591
Viscosidad (25 °C, cp)	0.8904	0.86	0.5525	0.316
Presión de Vapor (20° C, mmHg)	15	2.6	59.025	180
Tension superficial ($\times 10^{-3}$ N/m)	71.81(25 °C)	36.8	22.10 (25°)	23.7 (20°)

Tabla I. Algunas propiedades del agua, de la DMF, del EtOH y de la acetona.^{144,145}

La DMF tiene la interesante propiedad de interactuar con el agua formando puentes de hidrógeno a través de su átomo de oxígeno. Esta interacción se debe a una reacción ácido-base entre la parte básica del disolvente y el agua según el siguiente equilibrio:¹⁴⁷



Estas interacciones son mucho más fuertes que las interacciones por puente de hidrógeno presentes en el agua pura. La DMF es un disolvente básico, por lo que las disoluciones DMF-H₂O tienen valores de pH que oscilan entre 8 y 9 unidades cuando el contenido de agua es del 5% en volumen como máximo.¹⁴⁸ La constante ácida del agua, pK_a=15.75, en este tipo de disolventes se modifica en varios ordenes de magnitud, por ejemplo en dimetilsulfoxido su pK_a=30.2, según el equilibrio:¹⁴⁹



en donde S es el disolvente.

Estas modificaciones pudieran explicar la posibilidad de realizar hidrólisis y condensación de sales metálicas en disolventes como la DMF a temperatura ambiente.

2.1 Objetivo General

Sintetizar Bi_2S_3 nanoestructurado y explicar su obtención desde un punto de vista estructural mediante su caracterización por difracción de rayos X.

Objetivos Particulares:

- Establecer una ruta de síntesis química de nanoestructuras de Bi_2S_3 utilizando métodos sencillos que no requieran de altas temperaturas, altas presiones o condiciones extremas de pH (química suave).
- Establecer una ruta de síntesis de Bi_2S_3 haciendo uso de moldes de índole químico y físico con el fin de obtenerlo nanoestructurado y con morfologías diferentes.
- Caracterizar a las nanoestructuras obtenidas desde el punto de vista de su distribución atómica, utilizando la técnica de difracción de rayos X como fundamento y la microscopía electrónica de alta resolución como apoyo.
- Determinar el efecto que tiene la disminución del tamaño del cristal en los parámetros estructurales del Bi_2S_3 , tales como dimensiones de la celda, longitudes de enlace y poliedros de coordinación, por medio de difracción de rayos X.
- Caracterizar morfológicamente a las nanoestructuras obtenidas utilizando la microscopía electrónica de barrido y de transmisión.
- Evaluar el efecto que tiene la disminución del tamaño del cristal del Bi_2S_3 en su respuesta óptica a través de la espectroscopía electrónica de UV-visible por reflectancia difusa de la muestra en forma de polvo.

2. Planteamiento del Problema

La mayoría de los estudios en el área de la nanociencia sólo toman en consideración la disminución del tamaño de la partícula y su morfología, sin embargo, se han encontrado pocos trabajos que relacionan la estructura cristalina y cómo se ve afectada con la disminución del tamaño de la partícula. Se ha observado que la morfología adoptada por los compuestos en el régimen nanométrico puede jugar un papel importante en las propiedades del material, pero escasos informes relacionan a la morfología con la estructura cristalina de una manera detallada.

Lo que se pretende aportar con el presente trabajo es una mejor comprensión del papel que juega la estructura cristalina cuando las dimensiones del Bi_2S_3 se reducen a la escala nanométrica.

3. Procedimiento Experimental

Todas las muestras se sintetizaron utilizando nitrato de bismuto ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ J. T. Baker 97%) como fuente de bismuto y tiourea (H_2NCSNH_2 Aldrich 99%) como fuente de azufre. Los disolventes fueron H_2O desionizada, etanol (Baker 99.61%), acetona (Baker 99.7%) y N,N'-dimetilformamida (DMF, Aldrich 99.97%).

3.1 Preparación de muestras por química suave

Se prepararon soluciones de nitrato de bismuto a las concentraciones de 0.01, 0.05, 0.1, 0.2 y 0.4 M a temperatura ambiente en DMF. Se disolvió la cantidad correspondiente de tiourea, también en DMF, para obtener una relación molar bismuto-azufre de 2 a 3, agregando un exceso del 10% de tiourea para asegurar que todo el bismuto reaccionara. La solución de tiourea se agregó gota a gota a la de bismuto bajo agitación magnética a temperatura ambiente. Después de 20 minutos de agitación, la mezcla precursora fue sometida a tratamiento térmico en un sistema de reflujo durante el tiempo indicado en las secciones correspondientes cuando las temperaturas de trabajo fueron de 60 y 80 °C. Todas las mezclas de reacción fueron protegidas de la luz para evitar su fotocorrosión.

Los compuestos obtenidos se filtraron, se lavaron con agua desionizada y etanol y se secaron a 80 °C en vacío durante 4 horas. El mismo procedimiento se siguió en el caso de muestras preparadas en H_2O y en mezcla etanol/acetona.

Todas las muestras se sintetizaron vía química suave, es decir, ningún método que implicara condiciones extremas de presión, temperatura o pH, fue utilizado.

3.2 Preparación de muestras con moldes químicos

La mezcla precursora se preparó en concentraciones de nitrato de bismuto 0.2 M y tiourea 0.3 M. A ella se le agregó gota a gota una solución en DMF de la cantidad a experimentar de la amina seleccionada como molde químico. La mezcla se agitó por 20 minutos y posteriormente se sometió a tratamiento térmico por 22 horas bajo las mismas condiciones descritas en el apartado 3.1. Las temperaturas de trabajo fueron de

60 y 80 °C y la relación [amina]/[Bi] fue 0.5 y 2. Se utilizaron las aminas primarias dodecilamina ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$, Aldrich 97% (DDA)), hexilamina ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$, Aldrich 97% (HA)) y octadecilamina ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$, Aldrich 97% (ODA)).

3.3 Preparación de muestras con moldes físicos

3.3.1 Preparación del molde:

Se utilizó óxido de aluminio anodizado (OAA) y poroso como molde físico para obtener nanoestructuras de sulfuro de bismuto. La obtención de estos moldes se llevó a cabo siguiendo el procedimiento estándar reportado en la literatura.¹⁵⁰ Las láminas de aluminio de alta pureza y dimensiones aproximadas de 2.5 cm x 1.5 cm se pulieron mecánica y electroquímicamente para luego ser sometidas a un proceso de oxidación en el ánodo de una celda electroquímica en medio ácido. Se prepararon membranas sulfúricas, oxálicas y fosfóricas utilizando un voltaje de 20, 40 y 100 V respectivamente en ácido sulfúrico, oxálico y fosfórico 0.3M a 10° C. El tiempo de anodizado fue de 6 horas en el caso de las membranas sulfúricas, 4 para las oxálicas y de 1 hora para las fosfóricas. Para dejar libre al OAA del aluminio restante, éste fue disuelto electroquímicamente en una solución de HCl al 20 % v/v en agua a un voltaje de entre 1 y 5 V.

3.3.2 Preparación de las nanoestructuras:

Las membranas obtenidas se impregnaron en la mezcla precursora de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.2M - tiourea en DMF. La muestra se secó en una parrilla a 90° C y se sometió a un tratamiento térmico de 350°C en H_2/N_2 . Posteriormente la membrana se disolvió en NaOH 0.01M a 30°C, para liberar al producto.

2.4 Técnicas de caracterización

2.4.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La identificación de la fase cristalina de las muestras se llevó a cabo por difracción de rayos X, método de polvos, utilizando un difractómetro Bruker Advance D-8 de configuración θ - θ , con radiación de Cu K_α , un monocromador de grafito en el haz secundario y un detector de centelleo. La intensidad de la difracción fue medida en el intervalo 2θ de entre 3 y 110°, con paso de 0.02 grados en 9 segundos por punto. Los

productos en forma de polvo fueron colocados en un portamuestras de vidrio o sobre una película delgada de colodión invisible a los rayos X cuando la cantidad era pequeña.

2.4.1.2 Refinamiento de la estructura por el método de Rietveld

La estructura cristalina de las muestras fue refinada por el método de Rietveld¹⁵¹ utilizando el código Fullprof.^{152,153} Se utilizó el perfil 7 el cual da información sobre el tamaño de cristal. La morfología del cristal fue modelada usando armónicos esféricos como función base,¹⁵⁴ mientras que el fondo fue modelado con una serie de polinomios que contenía, adicionalmente a los términos constante lineal, cuadrático y cúbico, los términos $(1/2\theta)$ y $(1/2\theta)^2$.

2.4.2 Espectroscopía de Infrarrojo (IR)

La ausencia de subproductos orgánicos en las muestras se determinó en un espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier marca Nicolet Modelo Nexus 470, equipado con celda de reflectancia difusa. Los compuestos se colocaron en forma de polvo fino, se utilizó KBr como blanco para determinar la línea base. Los espectros se tomaron en el intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} y a 28 barridos.

2.4.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Las muestras fueron analizadas por microscopía electrónica de transmisión convencional en un microscopio electrónico JEOL 100CX. Se tomaron también imágenes de alta resolución en un microscopio electrónico de transmisión con emisión de campo JEOL 2010 operado a 200 kV. Éste posee un sistema de microanálisis NORAN. Para visualizar la muestra, una pequeña cantidad de los compuestos en forma de polvo fino se suspendió en etanol vía ultrasonido; una gota de la suspensión se puso sobre una rejilla de cobre cubierta previamente con una película de colodión y grafito.

2.4.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Un microscopio electrónico de barrido JEOL 5600 LV se empleó en el análisis morfológico de las muestras obtenidas. Éstas se colocaron sobre una película adhesiva de

carbono adherida a un portamuestras de aluminio o de latón y fueron recubiertas con una película de oro para su visualización.

2.4.5 *Dispersión cuasielástica de luz*

La distribución del tamaño de partícula de la mezcla precursora (sol) se determinó para una mezcla de reacción preparada a una concentración de bismuto de 0.05M en un equipo de dispersión de luz Brookhaven Instrument con un goniómetro BI200SM y un correlacionador digital BI9000AT. La fuente de luz fue un láser He-Ne de 35 mW modelo 9167EB-I Melles-Griot. El experimento se llevó a cabo a temperatura ambiente y la dispersión fue medida a un ángulo fijo de 90°. La distribución del tamaño de partícula fue determinada usando el método de *restricción no negativa de mínimos cuadrados*. La solución precursora fue filtrada antes del experimento con una membrana de nylon.

2.4.6 *Dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS)*

Los moldes de alúmina porosa fueron analizados en un equipo de dispersión de rayos X a bajos ángulos RIGAKU que posee una cámara Kratky con una apertura de 0.01 mm y una altura de 10 mm así como un detector de centelleo. Se utilizó radiación de Cu K_{α} y un absorbedor de níquel. La intensidad de la dispersión fue medida en el intervalo 2θ de entre 0.016 y 1.0°, con paso de 0.001 grados en 2 segundos por punto. Las muestras en forma de láminas se colocaron de manera perpendicular al haz y al detector.

2.4.7 *Espectrofotometría electrónica*

El comportamiento electrónico de los compuestos fue analizado en el intervalo de 200 a 2500 nm utilizando un espectrofotómetro de reflectancia difusa UV/Vis/NIR Cary 5E de Varian. Las muestras en forma de polvo fino se colocaron entre dos cubreobjetos de vidrio y se soportaron sobre un azulejo blanco para su análisis.

4. Resultados y Discusión

4.1 Obtención de nanoestructuras por química suave.

4.1.1 Uso de H₂O como disolvente

El sulfuro de bismuto se sintetizó en medio acuoso a partir del nitrato de bismuto, Bi(NO₃)₃·5H₂O, (0.2M) y tiourea (0.3M). Ésta última es completamente soluble en agua, mientras que el nitrato de bismuto se descompone a BiONO₃ que tiene un pKs = 2.55¹⁵⁵ lo que da origen a la formación de una suspensión de color blanco. Después de mantener la disolución 22 horas a 80° C se colectó un producto de color negro muy cristalino como lo revela su patrón de difracción de rayos X (Figura 2). Todas las reflexiones se identificaron con la fase cristalina bismutinina, Bi₂S₃, JPDS No. 17-0320.¹⁵⁶ La fase se refinó por el método de Rietveld bajo el grupo espacial *Pnma* a partir de la cristalografía reportada para la bismutinina.¹⁵⁷ Es importante indicar que en el archivo JPDS No. 17-0320 para la bismutinina, el grupo espacial asignado a la estructura cristalina es el *Pbnm* mientras que en el presente trabajo se usó siempre el *Pnma*; ambas son representaciones equivalentes del mismo grupo espacial, sólo que el eje *c* en la primera representación equivale al eje *b* en la segunda.¹⁵⁸ Aunque se trata de cristales anisotrópicos con crecimiento preferencial en las direcciones perpendiculares de los planos (011) y (020) se determinó un tamaño de cristal promedio de 77 nm suponiendo que son esféricos.

La celda unitaria de la bismutinina es ortorrómbica con parámetros de red $a = 1.12978(2)$ nm, $b = 0.398087(5)$ nm, $c = 1.11436(2)$ nm.¹⁵⁹ La unidad asimétrica de la celda contiene 5 átomos: dos de Bi y tres de S cuyas posiciones cristalográficas se muestran en la Tabla 2.

* Las desviaciones estándar, mostradas entre paréntesis tanto en el texto como en las tablas, indican el mínimo error probable basado en su distribución normal.

$a = 1.1297632(2)$ nm, $b = 0.3980877(1)$ nm, $c = 1.1143920(4)$ nm.

Atomo	Sitio	x	y	z
Bi1	4c	0.0165(1)	0.25	0.6739(1)
Bi2	4c	0.3399(1)	0.25	0.4662(1)
S1	4c	0.0539(6)	0.25	0.1342(6)
S2	4c	0.3752(5)	0.25	0.0574(6)
S3	4c	0.2185(6)	0.25	0.7987(6)

Tabla 2 Posiciones atómicas relativas de la Bismutinita (grupo espacial $Pnma$) con un tamaño promedio de cristal de 77 nm.

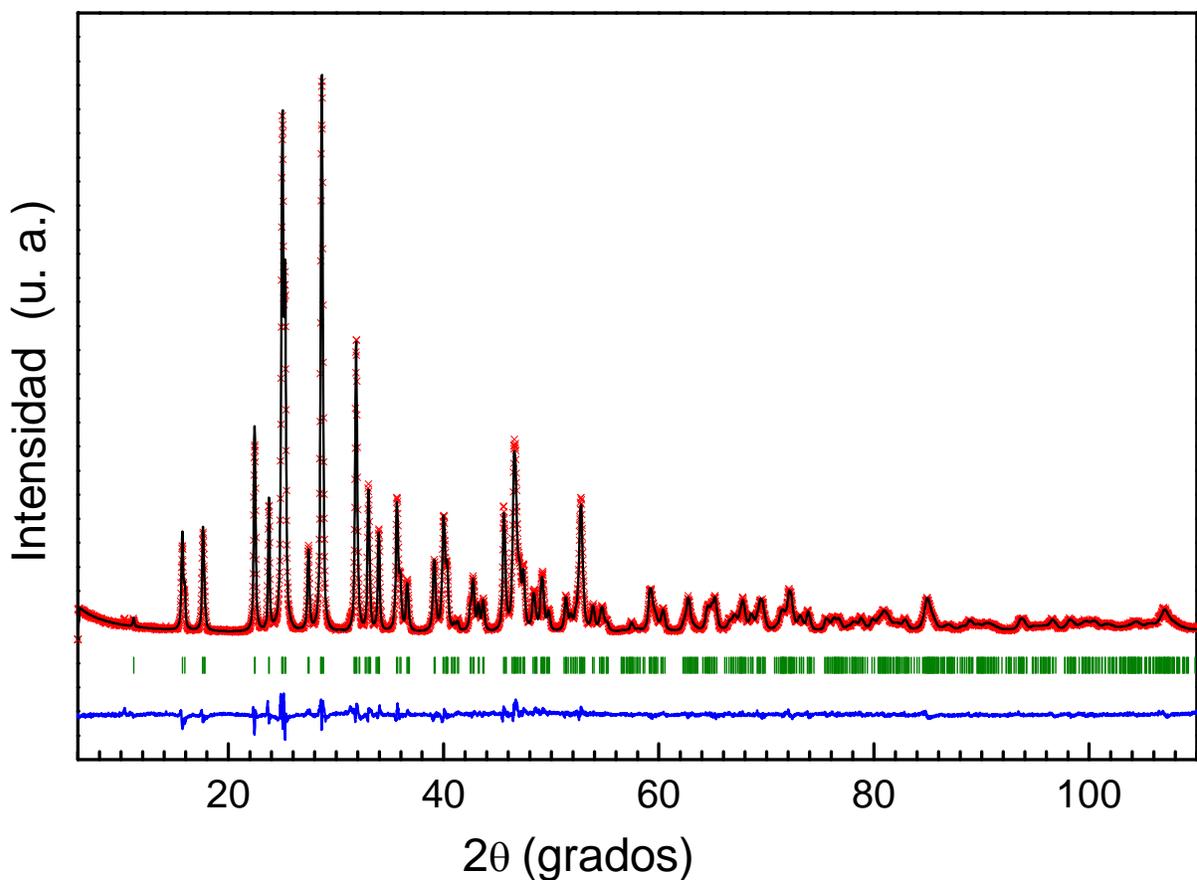


Figura 2 Gráfica del refinamiento Rietveld del Bi₂S₃ obtenido en H₂O a 80° C ($R_{wp} = 0.089$) con un tamaño promedio de cristal de 77 nm. En la curva superior las cruces corresponden a los datos experimentales mientras que la línea continua al difractograma calculado; las marcas indican las posiciones de las reflexiones de la bismutinita y la curva inferior representa la diferencia entre los datos calculados y los experimentales.

Un análisis detallado de la estructura se presenta a continuación con el fin de entenderla y poder determinar posibles cambios con las diferentes condiciones de síntesis.

Los átomos de bismuto en la posición Bi1 se coordinan con 6 átomos de azufre formando un octaedro distorsionado (Figura 3a-b). Las longitudes de los enlaces y de las aristas que conforman al octaedro distorsionado se presentan en las Tablas 3 y 4 respectivamente. Estos octaedros se encuentran de par en par en el plano *a-c* compartiendo una de sus aristas A1, (Figura 3c).

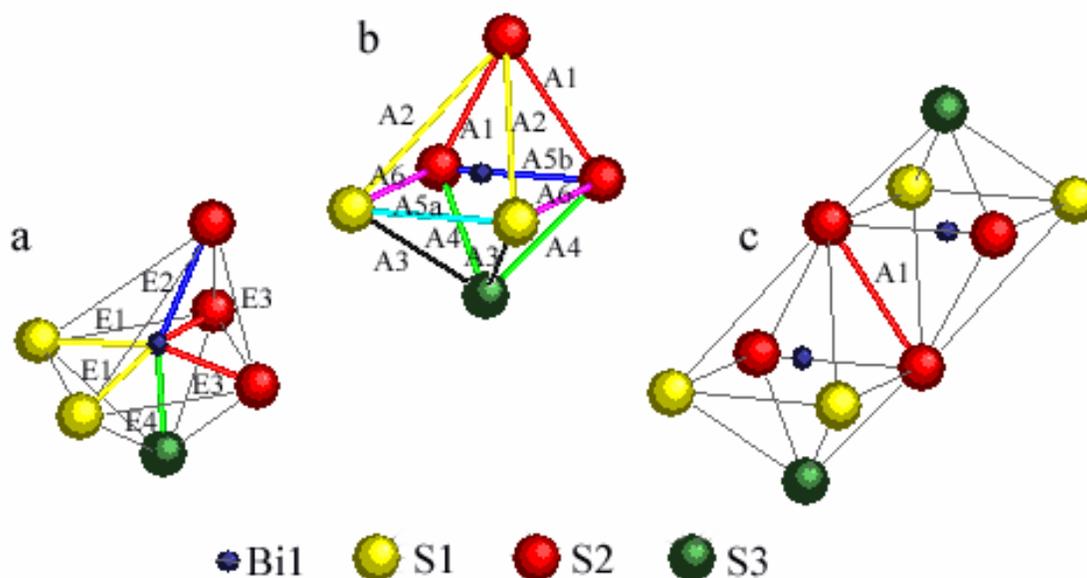


Figura 3 Octaedro distorsionado de coordinación de los átomos de bismuto en la posición Bi1: (a) se aprecian los enlaces Bi1-S; (b) se observan las aristas formadas por S-S; (c) par de octaedros compartiendo la arista A1.

Enlace	Átomos	Longitud (Å)
E1	Bi1-S1	3.0351(19)
E2	Bi1-S2	3.039(3)
E3	Bi1-S2	2.673(3)
E4	Bi1-S3	2.672(6)

Tabla 3 Longitudes de enlace del Bi1 en el octaedro de coordinación.

Arista	Átomos	Longitud (Å)
A1	S2-S2	3.697(6)
A2	S1-S2	5.1959(16)
A3	S1-S3	3.738(7)
A4	S2-S3	3.500(3)
A5a	S1-S1	3.98087(5)
A5b	S2-S2	3.98087(5)
A6	S1-S2	3.992(5)

Tabla 4 Longitudes de las aristas que componen al octaedro de coordinación.

Los átomos de bismuto en la posición Bi2 se encuentran coordinados a 7 átomos de azufre en una geometría de prisma trigonal (Figura 4a-b). Estos prismas trigonales se encuentran en pares compartiendo la arista A7 (Figura 4c). Las longitudes de los enlaces y de las aristas que conforman al poliedro se presentan en las Tablas 5 y 6 respectivamente.

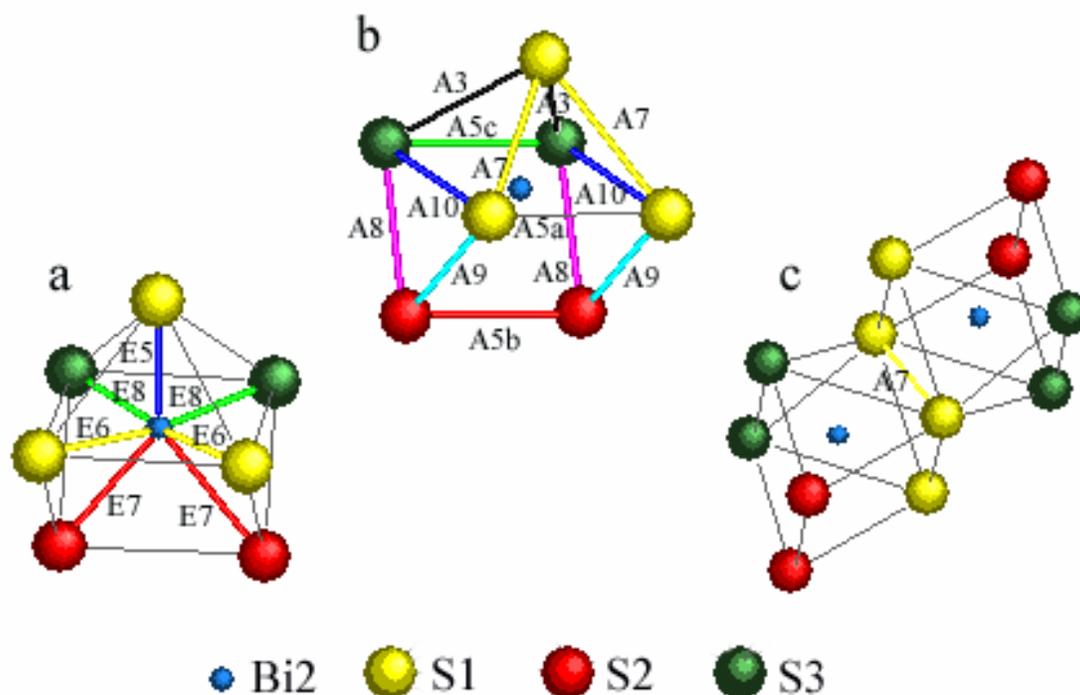


Figura 4 Poliedro de coordinación de los bismutos en el sitio Bi2: (a) se aprecian los enlaces Bi2-S; (b) se observan las aristas formadas por S-S; (c) par de poliedros compartiendo la arista A7.

Enlace	Átomos	Longitud (Å)
E5	Bi2-S1	2.658(6)
E6	Bi2-S1	2.980(3)
E7	Bi2-S2	3.297(4)
E8	Bi2-S3	2.809(2)

Tabla 5 Longitudes de enlace del Bi2 en el poliedro de coordinación.

Arista	Átomos	Longitud (Å)
A3	S1-S3	3.738(7)
A5a	S1-S1	3.98087(5)
A5b	S2-S2	3.98087(5)
A5c	S3-S3	3.98087(5)
A7	S1-S1	3.778(3)
A8	S2-S3	3.386(5)
A9	S1-S2	3.721(9)
A10	S1-S3	4.170(4)

Tabla 6 Longitudes de las aristas que componen al poliedro de coordinación.

Cada octaedro comparte una de sus aristas A3 y la A5a con un par de pirámides trigonales justo en donde éstas se unen (Figura 5a). A su vez comparte la arista A5b con otra pirámide trigonal (Figura 5b).

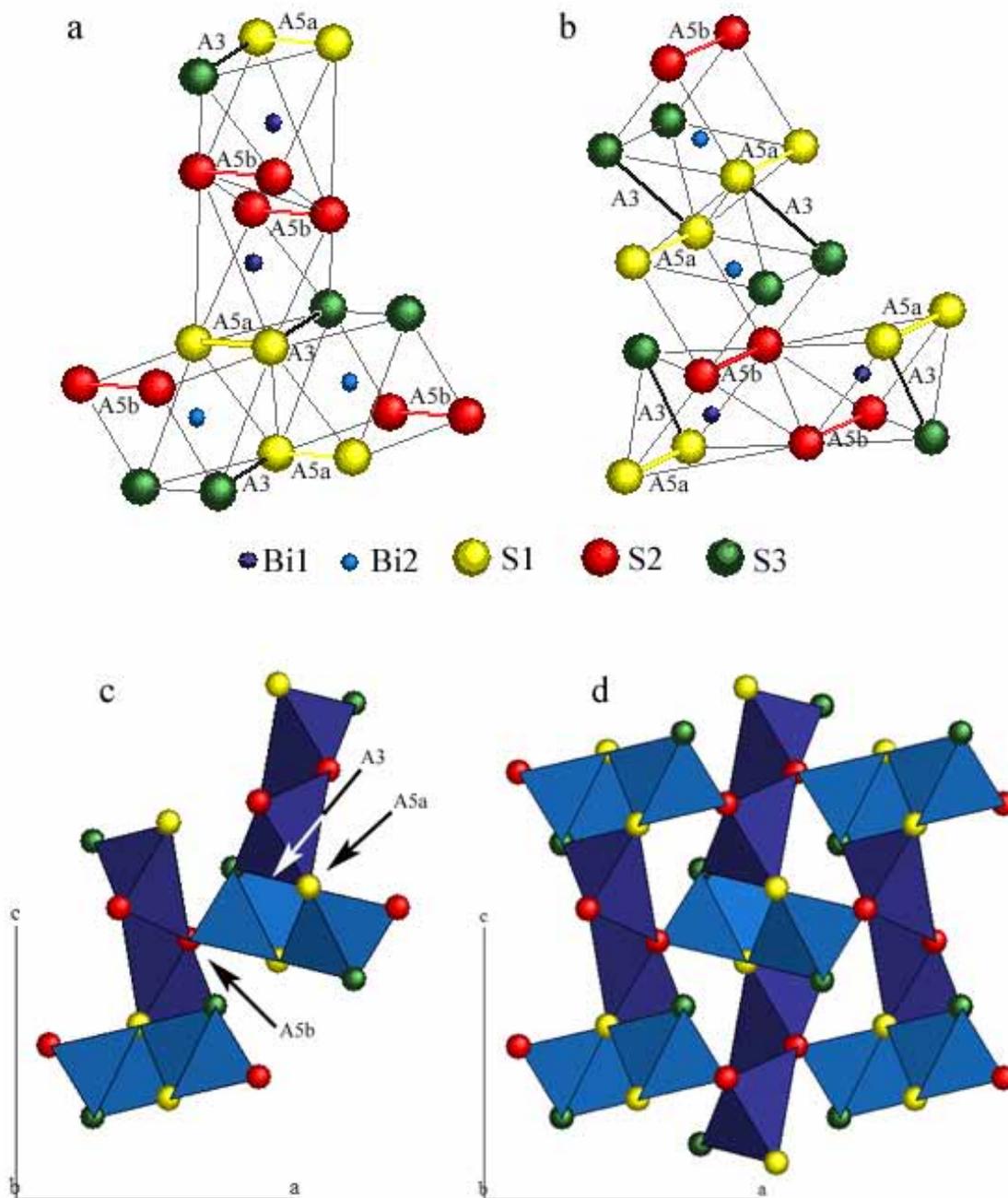


Figura 5 Poliedros característicos de la bismutinita: (a) las aristas A3 de un prisma trigonal y la A5a del prisma trigonal par son compartidas con un octaedro; (b) la arista A5b es común para un octaedro y para un prisma trigonal; (c) cuatro pares de poliedros como se encuentran en la estructura en una proyección perpendicular al eje b, la arista compartida A3 se observa perpendicular a eje b, mientras que la A5a y la A5b se encuentran paralelas al eje b; (d) cuatro celdas unitarias de la bismutinita indicando como se ensamblan los poliedros de coordinación en el plano a-c.

De la misma manera se puede observar que cada pirámide trigonal comparte una de sus aristas A3, la A5a y la A5b con tres octaedros diferentes (Figuras 5a-b). En la Figura 5c se muestran cuatro pares de poliedros en una proyección perpendicular al eje *b*, la arista A3 está en el plano *a-c*, mientras que la A5a y la A5b se encuentran paralelas al eje *b*, hacia el fondo del plano de la hoja. En la Figura 5d se puede apreciar como se ensamblan los poliedros en cuatro celdas unitarias en el plano *a-c*.

Los octaedros se alinean de forma paralela al eje *b*, uno tras otro a lo largo de las tres aristas A5, es decir, todos los átomos del mismo tipo se encuentran alineados y separados una distancia de 3.98087 Å, lo que corresponde al tamaño de la celda en esta dimensión (Figuras 6a y b). Los prismas trigonales comparten las aristas A7, A8 A9 y A10, mientras que los octaedros comparten las aristas A2 y A6. Las aristas A4 de los octaedros quedan libres, no son compartidas ni por otro octaedro ni por un prisma trigonal.

Se observa que la bismutinita tiene una estructura muy compacta en los planos en donde el eje *b* esta involucrado, es decir, en *a-b* y *b-c*, (Figura 6) mientras que en el plano *a-c*, la estructura esta abierta, produciendo huecos o canales (Figura 5d).

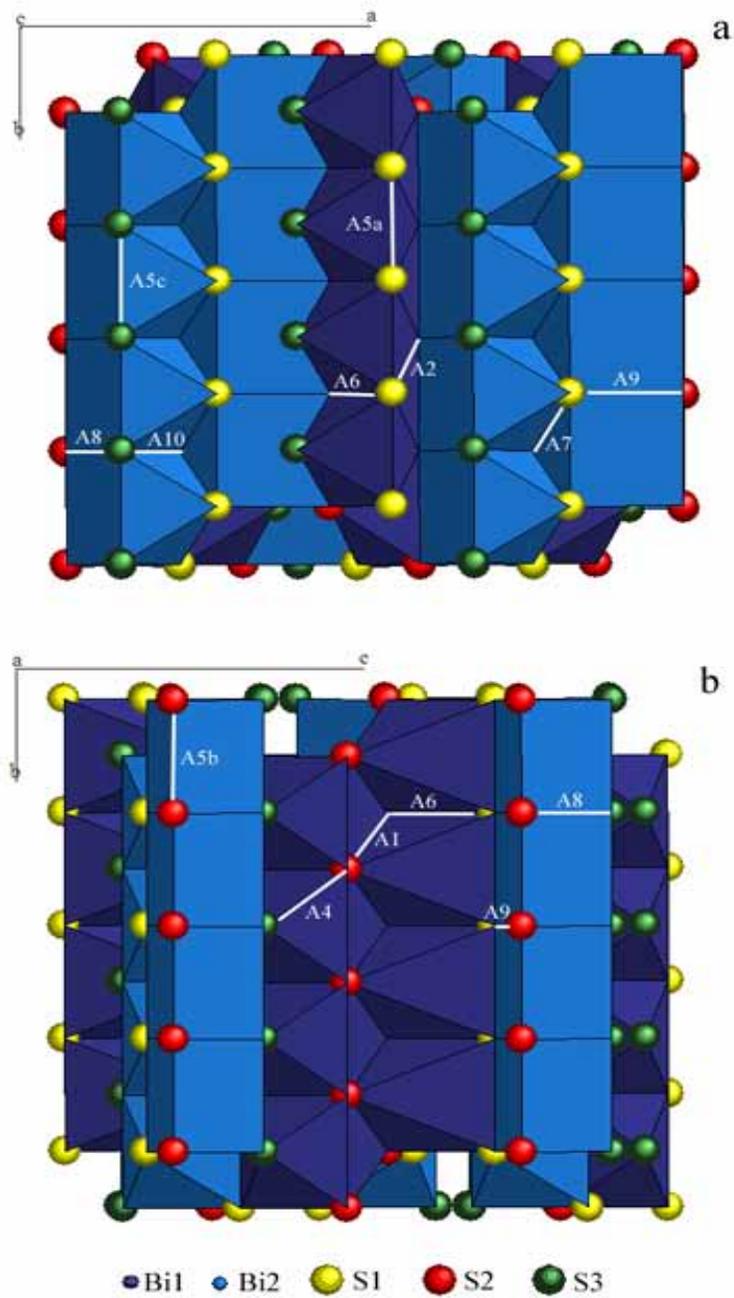


Figura 6 Estructura de la bismutinita (a) vista del plano *a-b*; (b) vista del plano *b-c*. Los poliedros de color claro son los prismas trigonales, mientras que los oscuros son los octaedros.

La morfología del compuesto se analizó por microscopía electrónica de transmisión, encontrándose una amplia distribución de tamaño de partícula. La mayoría presentó una morfología alargada de dos tamaños diferentes en promedio (Figura 7): se encontraron partículas de más de 200 x 1000 nm (Figura 7a) así como unas de aproximadamente 70 x 300 a 600 nm (Figura 7b). Un análisis por microscopía electrónica de alta resolución de algunas de ellas así como su transformada de Fourier (TF) permitió determinar que se trata de cristales que crecieron en la dirección [011] (Figuras 7c y d), como se había determinado por el refinamiento Rietveld.

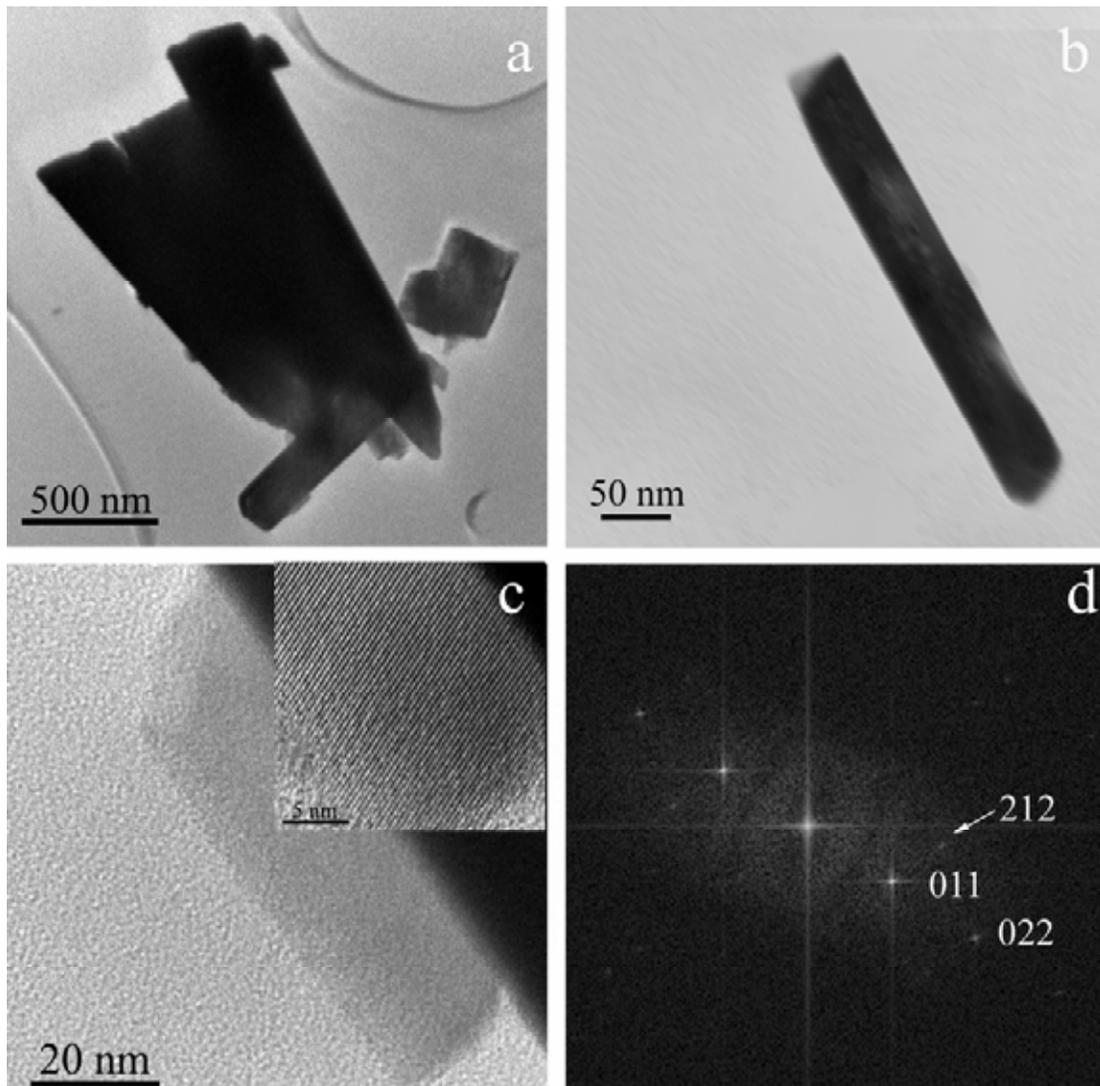


Figura 7 Imágenes de microscopía electrónica de las partículas de bismutinita obtenidas en H₂O a 80° C: (a) y (b) transmisión convencional de partículas que crecen preferentemente en una dimensión; (c) Imagen de alta resolución de una de las partículas; (d) Imagen de la TF de la partícula con el haz de electrones incidiendo en el eje de zona [1,2,-2], el cristal creció en la dirección [011].

Es conveniente subrayar que cuando se habla del *tamaño promedio de cristal* se hace referencia al tamaño de la región coherente, es decir, la región en donde todas las celdas unitarias del compuesto se encuentran ordenadas. Este valor se determina por el refinamiento Rietveld de los datos de DRX, por lo que se trata de un valor promedio obtenido sobre toda la muestra. A estas regiones también se les conoce como granos cristalinos. Por otro lado, el *tamaño de partícula* se determina regularmente por microscopía electrónica de transmisión y no necesariamente corresponde con el tamaño de cristal, una partícula puede estar formada por varios o muchos cristales, (partícula policristalina) o por un solo cristal (partícula monocristalina). Así, lo que se observa en una micrografía corresponde al tamaño de las partículas y no tiene que coincidir con el tamaño de cristal, a menos que se trate de alta resolución en donde es posible apreciar ambas características. Como se comentó en los antecedentes, una partícula constituida por cristales de tamaño nanométrico es conocida como nanopartícula consolidada y se le considera un sistema de confinamiento en tres dimensiones.

4.1.2 Uso de una mezcla EtOH/Acetona como disolvente

Debido a que el nitrato de bismuto es poco soluble en agua, se cambió el disolvente por una mezcla de etanol/acetona. La tiourea fue disuelta en etanol (0.3 M) mientras que la fuente de bismuto fue disuelta en acetona (0.2 M). A las concentraciones trabajadas el nitrato de bismuto fue más soluble en acetona que en H₂O, sin embargo tampoco logró solubilizarse al 100%. Después de 22 horas a 65 °C se obtuvo como fase mayoritaria la bismutinita y en menor proporción óxido de bismuto en su fase bismutita. Una aproximación por refinamiento Rietveld de la estructura, reveló que el producto tenía un tamaño promedio de cristal de 8.3 nm y que se trataba de cristales anisotrópicos que crecieron preferentemente en las direcciones [011] y [020]. Como puede observarse, el tamaño promedio de cristal fue considerablemente menor que el obtenido en agua (77 nm), lo que fue un indicio de que el disolvente y/o la temperatura podían estar jugando un papel fundamental en el control del tamaño de cristal del Bi₂S₃. Es probable que al ser más soluble el nitrato de bismuto en acetona que en agua, la reacción se lleve a cabo de manera más suave, impidiendo la cristalización como se lleva a cabo en medio acuoso.

También el tamaño y la forma de las partículas obtenidas fueron muy diferentes. Mayoritariamente se encontraron partículas que crecieron preferentemente en una dimensión con forma de barras. Las más pequeñas presentaron diámetros aproximados de 15 nm y longitudes cercanas a 200 nm (Figura 8a) mientras que las mayores exhibieron diámetros de 25 nm y longitudes de 500 nm (Figura 8b).

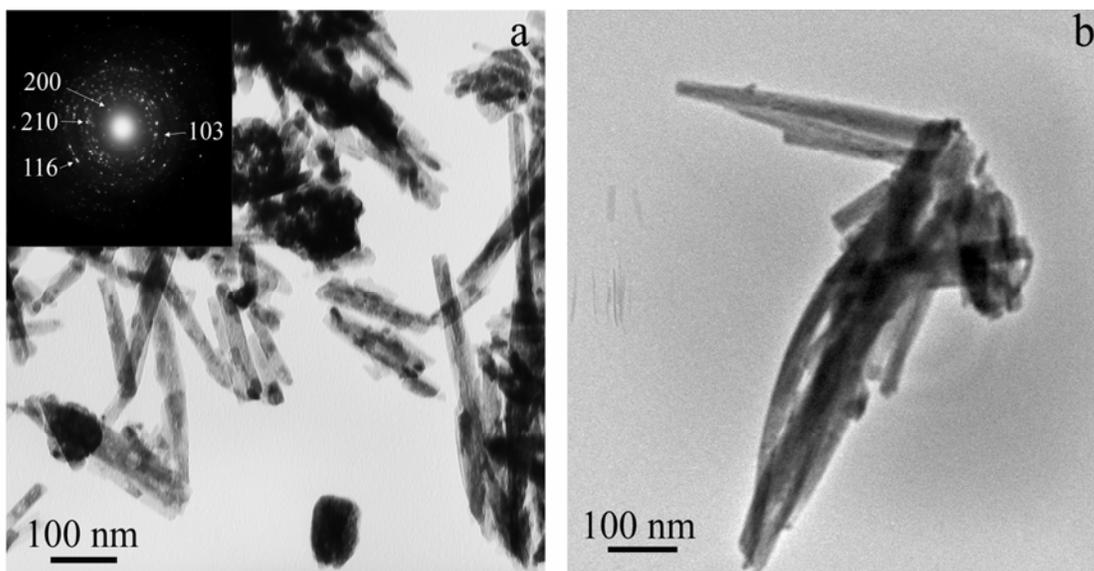


Figura 8 Imágenes de microscopía electrónica de las partículas de bismutinita obtenidas en mezcla de disolventes Acetona/Etanol a 65° C.

4.1.3 Uso de N,N-dimetilformamida (DMF) como disolvente

Buscando otro disolvente en el que los compuestos iniciales fueran completamente solubles a las concentraciones de trabajo y a temperatura ambiente, se optó por el disolvente aprótico polar N,N'-dimetilformamida (DMF).

La reacción se llevó a cabo a las temperaturas trabajadas con los anteriores disolventes, además se burbujeó Ar en la DMF durante 4 horas antes de llevar a cabo la reacción para desplazar al oxígeno que pudiera estar contenido en el disolvente y evitar así la reacción de autooxidación de tioles que podría intervenir en la obtención del Bi_2S_3 .

Después de 22 horas de reacción a 80 °C se obtuvo un polvo de color café oscuro. Como puede observarse en la Figura 9a los máximos de reflexión de esta muestra son más anchos y menos intensos que los correspondientes al producto obtenido en agua, lo que es indicativo de que se trata de un material con menor tamaño de cristal. No se detectó la presencia de alguna otra fase.

La bismutinita también se obtuvo a 60 °C en DMF después de 22 horas de reacción constituida por cristales de tamaño muy pequeño (Figura 9d).

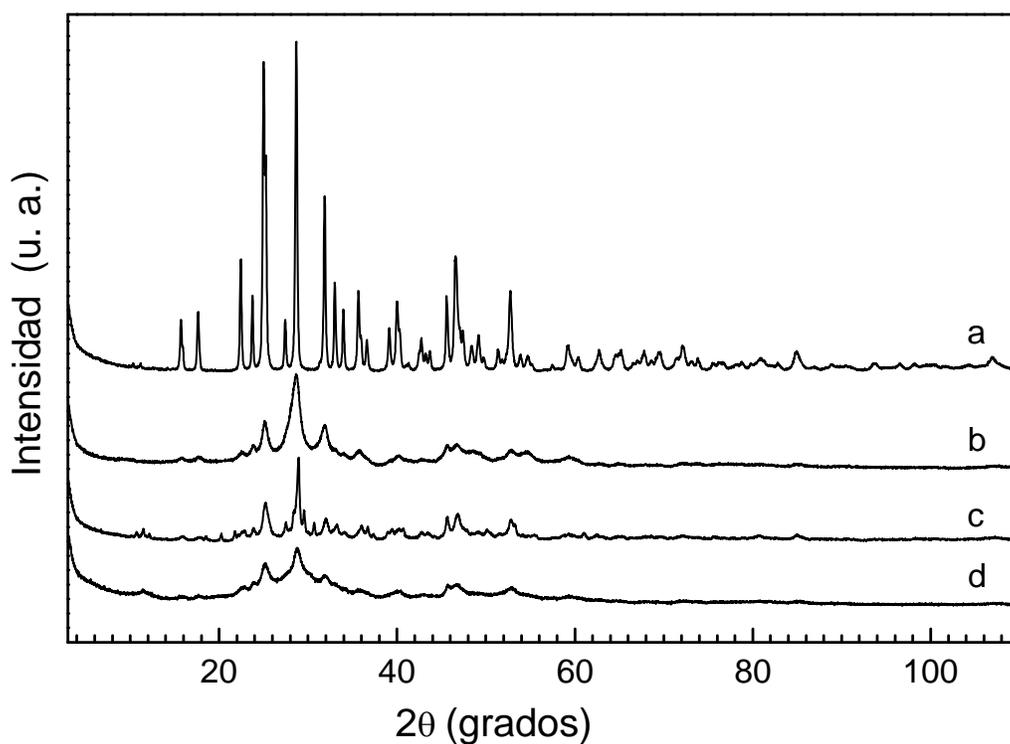


Figura 9 Difractogramas de las muestras obtenidas en diferentes disolventes y temperatura después de reaccionar durante 22 horas: (a) en H₂O a 80 °C, (b) en DMF a 80 °C, (c) en mezcla acetona/etanol a 65 °C, (d) en DMF a 60 °C.

En general, se observa una gran diferencia en la cristalinidad del producto cuando se cambia el disolvente. Más que la temperatura, el tipo de disolvente es el que determina el tamaño de cristal de la bismutinita, lo que podría atribuirse a la mayor solubilidad del nitrato de bismuto en acetona y su total disolución en DMF, es decir, los medios apróticos favorecen la disolución de este compuesto. Con el fin de determinar el papel del disolvente en la obtención del sulfuro de bismuto, se llevó a cabo un estudio detallado de la síntesis en DMF.

El nitrato de bismuto y la tiourea (*Tu*) son compuestos completamente solubles en DMF a las concentraciones trabajadas y a temperatura ambiente. Al disolver el nitrato de bismuto en DMF se forma una disolución incolora, lo mismo sucede con la tiourea. Cuando ambas soluciones entran en contacto la mezcla adquiere un color amarillo cristalino y es capaz de dispersar un haz de luz (efecto Tyndall¹⁶⁰) láser que pasa a través de ella, lo que indica que se trata de una dispersión coloidal, un sol, y no de una disolución.¹⁶⁰

Al tratarse de una dispersión coloidal es posible determinar la distribución del tamaño de partícula que la constituye por medio de experimentos de dispersión cuasielástica de luz. Para ello, y debido a que el experimento funciona con dispersiones diluidas, se preparó una mezcla nitrato de bismuto-Tu a concentraciones finales de 0.05 y 0.075 M respectivamente. Los resultados corroboraron la presencia de un coloide (Figura 10A) y se observan básicamente dos distribuciones de tamaño de partícula dentro de los límites de resolución del equipo (5 nm a 2 μ m). Una correspondió a partículas en suspensión con un tamaño promedio de 5.6 nm y la otra distribución a partículas de tamaño promedio de 316 nm.

Al observar esta dispersión por microscopía electrónica de transmisión convencional, MET, se encontraron partículas de diámetro aproximado a 300 nm (Figura 10a) lo que coincide con los resultados de dispersión cuasielástica de luz. Estas partículas tienen una morfología esférica, lo que es común en muchos sistemas coloidales.¹⁶⁰ Las imágenes de microscopía electrónica de alta resolución en el modo de contraste Z (Figura 10b) revelaron que las partículas que constituyen al sol parecían estar formadas por anillos interconectados de diámetro similar al de las partículas coloidales de menor tamaño detectadas por dispersión de luz, es decir, de aproximadamente de 5 nm.

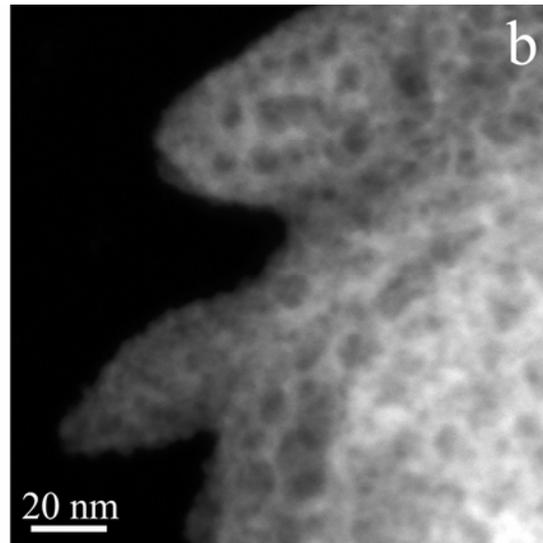
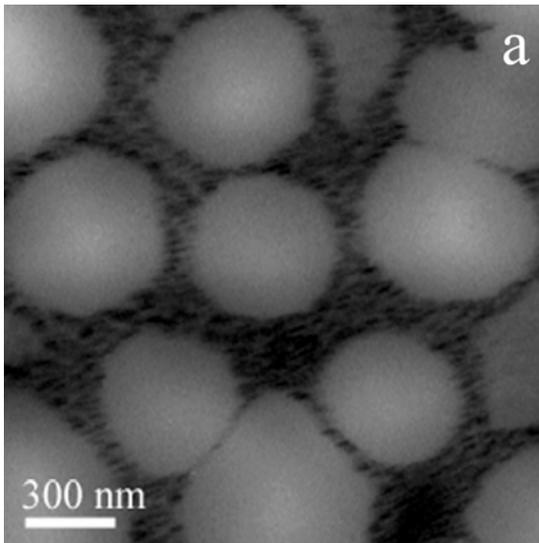
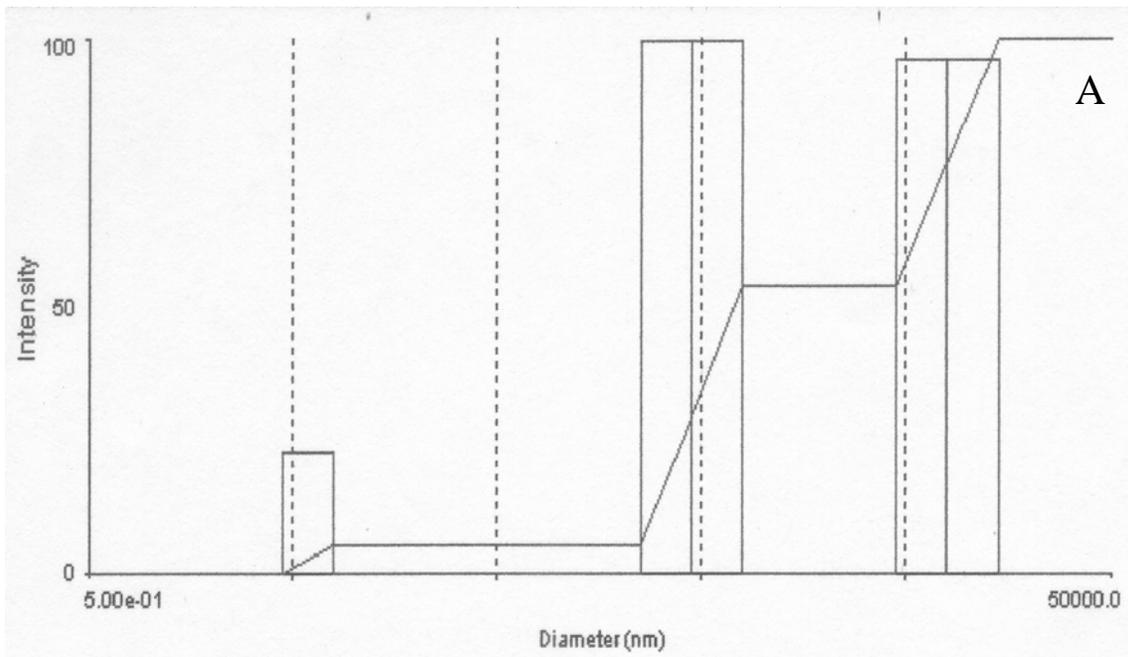


Figura 10 (A) Gráfica de dispersión cuasielástica de luz; (a) Partículas de aproximadamente 300 nm de diámetro vistas por MET; (b) Contraste Z de una de las partículas.

En algunos otros sistemas se han encontrado partículas muy similares conformando soles que son la fase precursora de compuestos cristalinos como bohemita,¹⁶¹ hydrotalcita y titania.¹⁶² Cuando se analizó a una de estas partículas aislada bajo el microscopio electrónico de alta resolución se pudo concluir que se trataba de una esfera hueca, pues al inclinarla en direcciones diferentes su morfología no presentó cambios, lo que indica que tiene volumen por lo que no se trata de un anillo. Esta morfología es propia de materiales amorfos debido a su naturaleza isotrópica. En el sistema precursor de la bismutinita no fue posible encontrar a una partícula aislada, lo que es congruente con los resultados de dispersión de luz en donde se detectó una baja proporción de partículas con estas dimensiones. De lo anterior se deduce que las partículas de diámetros aproximados a los 300 nm son aglomerados de las partículas esféricas de diámetros aproximados a los 5 nm. Estas esferas huecas del orden de unos cuantos nanómetros son las partículas básicas que constituyen al precursor de la fase cristalina del sulfuro de bismuto y serán denominadas **nanocápsulas** a lo largo del presente trabajo. A continuación se presentan los resultados de una serie de experimentos en donde se variaron algunos parámetros con el fin de determinar la evolución de las nanocápsulas hasta la obtención de la fase cristalina del sulfuro de bismuto.

4.1.3.1 Efecto de la concentración en la formación de la fase cristalina bismutinita. Envejecimiento a 20 °C por dos meses.

La mezcla de reacción, constituida por las nanocápsulas, se preparó a diferentes concentraciones de nitrato de bismuto (0.05, 0.2 y 0.4M), con la correspondiente concentración de tiourea, y se dejó envejecer durante dos meses a 20 °C. Las muestras se protegieron de la luz para evitar su fotocorrosión, fenómeno común en sulfuros metálicos. Después de este período un precipitado de color café oscuro se separó de la solución y se analizó por diferentes técnicas.

Las micrografías (Figuras 11a y b) de los productos mostraron la presencia de nanocapsulas aglomeradas que forman partículas de mayor tamaño en todas las concentraciones preparadas. Los diámetros más abundantes están entre los 10 y los 40 nm, con una pared de espesor entre 2 y 5 nm (Figura 11d). A baja amplificación estas

partículas se ven muy similares a las que constituyen a las partículas coloidales de mayor tamaño en la mezcla precursora y que les dan la apariencia de material poroso (Figura 11c).

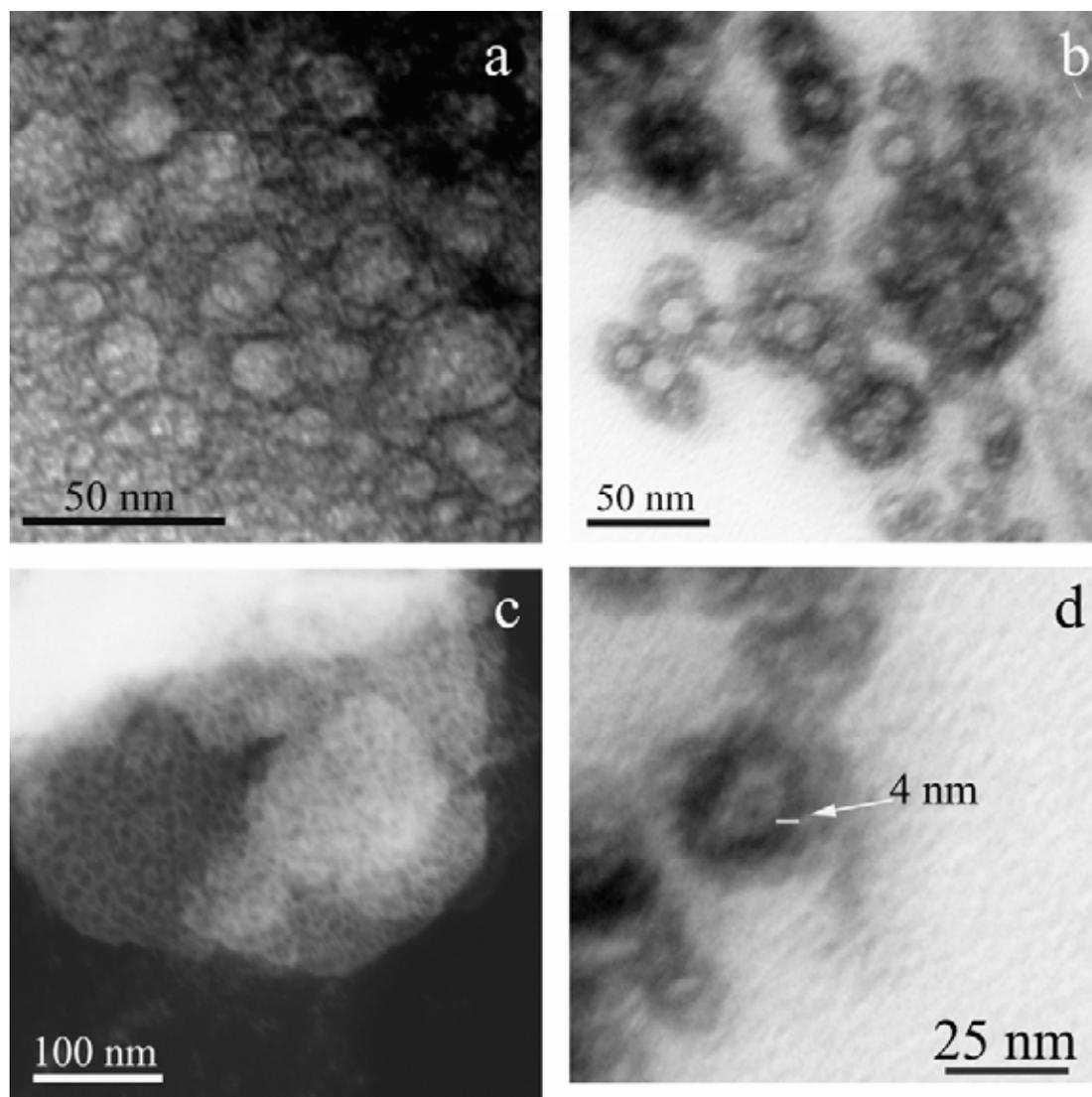


Figura 11 Imágenes de MET de las muestras envejecidas a 20° C durante dos meses: (a) 0.05M de Bi, (b) 0.4M de Bi, (c) contraste Z de la muestra con 0.05M de Bi y (d) acercamiento a una zona de b.

Un microanálisis por espectrometría de dispersión de energía, EDS, de la muestra (Figura 12a) indica claramente que las cápsulas contienen Bi y S, aunque la cuantificación de los elementos no da la estequiometría esperada. Lo anterior se debe a que la energía característica del azufre, $SK_{\beta}=2.31$ keV, coincide con la más intensa del bismuto, $BiM_{\alpha}=2.42$ keV, por lo que la técnica presenta limitaciones para cuantificar ambos elementos. Todas las obtenidas en este trabajo se sometieron a microanálisis por EDS y los resultados se usaron sólo de manera cualitativa para corroborar la presencia de bismuto y azufre así como la ausencia de otros elementos como el nitrógeno y el carbono que pueden provenir de los precursores.

Otra manera de determinar la pureza de los compuestos sintetizados fue por medio de análisis por espectroscopía infrarroja. Los espectros del Bi_2S_3 obtenidos no mostraron la presencia de bandas características de compuestos orgánicos que podrían ser residuos de la síntesis, (Figura 12b) sólo se observa la señal de adsorción de CO_2 .

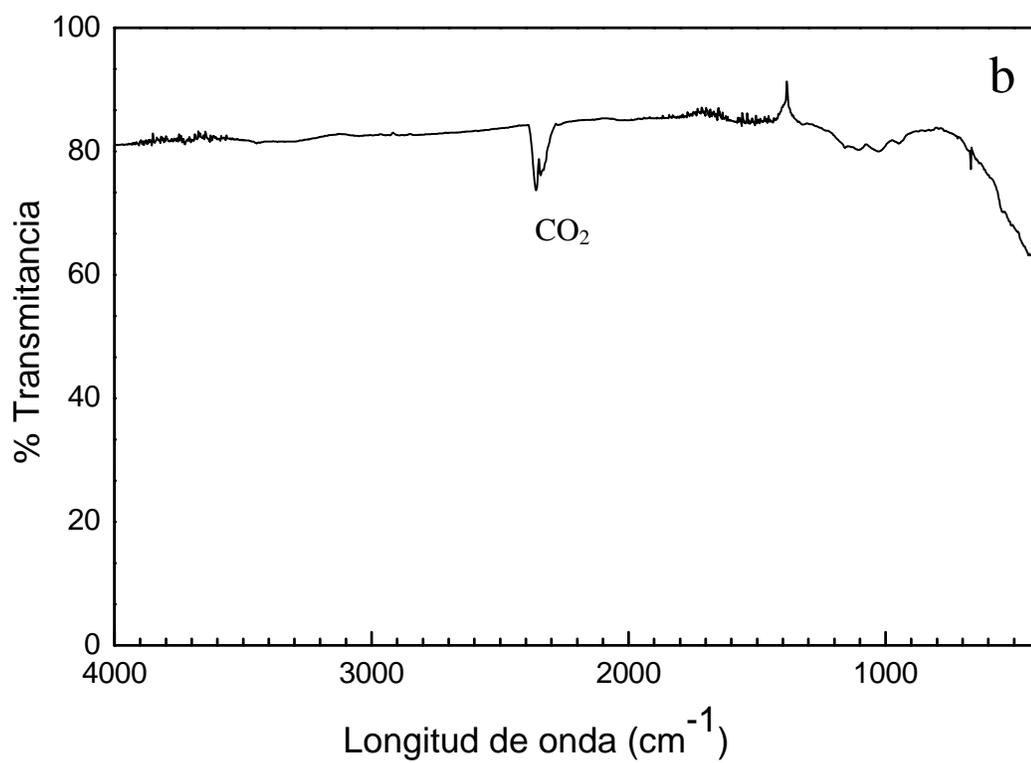
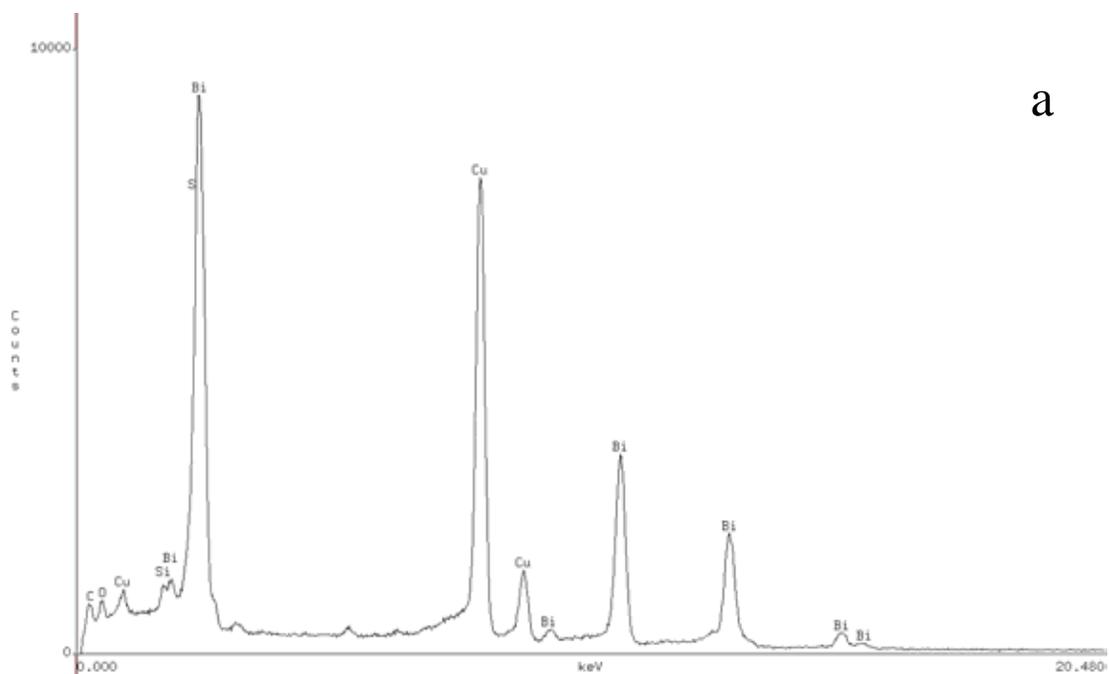


Figura 12 (a) Gráfica EDS y (b) IR de la muestra envejecida a 20° C durante dos meses con una concentración de Bi de 0.4 M.

Las muestras obtenidas con menor concentración de nitrato de bismuto tuvieron una distribución atómica poco cristalina, (Figuras 13b y c) sin embargo el orden atómico local fue similar al que se encuentra en el sulfuro de bismuto cristalino (Figura 13a). Al modelar los datos de difracción obtenidos para la muestra menos cristalina con la cristalografía de la bismutinita es posible obtener una primera aproximación del orden local que tienen las partículas coloidales. Para ello se utilizaron los datos obtenidos para el sulfuro de bismuto altamente cristalino, Tabla 2, como punto de partida para el refinamiento de la fase obtenida a una concentración de nitrato de bismuto 0.05M (Figura 14).

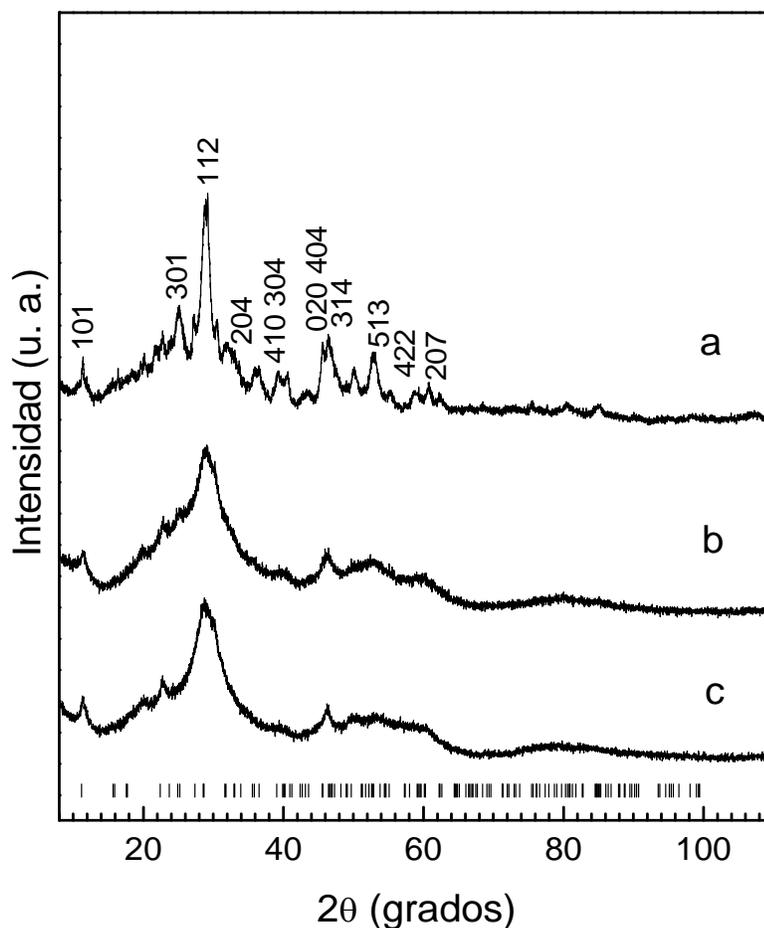


Figura 13 Difractogramas de las muestras preparadas a diferentes molaridades de nitrato de bismuto: (a) 0.4M; (b) 0.2M y (c) 0.05M. Los índices de Miller y las marcas corresponden a la bismutinita.

El tamaño de cristal se modeló usando sólo el término isotrópico en las coordenadas espaciales $Y00$ de los armónicos esféricos el cual corresponde a la forma isotrópica del cristal. El tamaño promedio de cristal de la muestra fue de 2 nm, valor que coincide con el espesor de las paredes de las nanocapsulas más pequeñas. Las posiciones atómicas relativas así como los parámetros de red obtenidos se resumen en la Tabla 7. Estos datos son una primera aproximación que brinda una idea de la distribución atómica real en las partículas ya que las posiciones verdaderas de los átomos no tienen la simetría traslacional característica de los sólidos cristalinos, y que es intrínseca al modelo utilizado en el refinamiento.

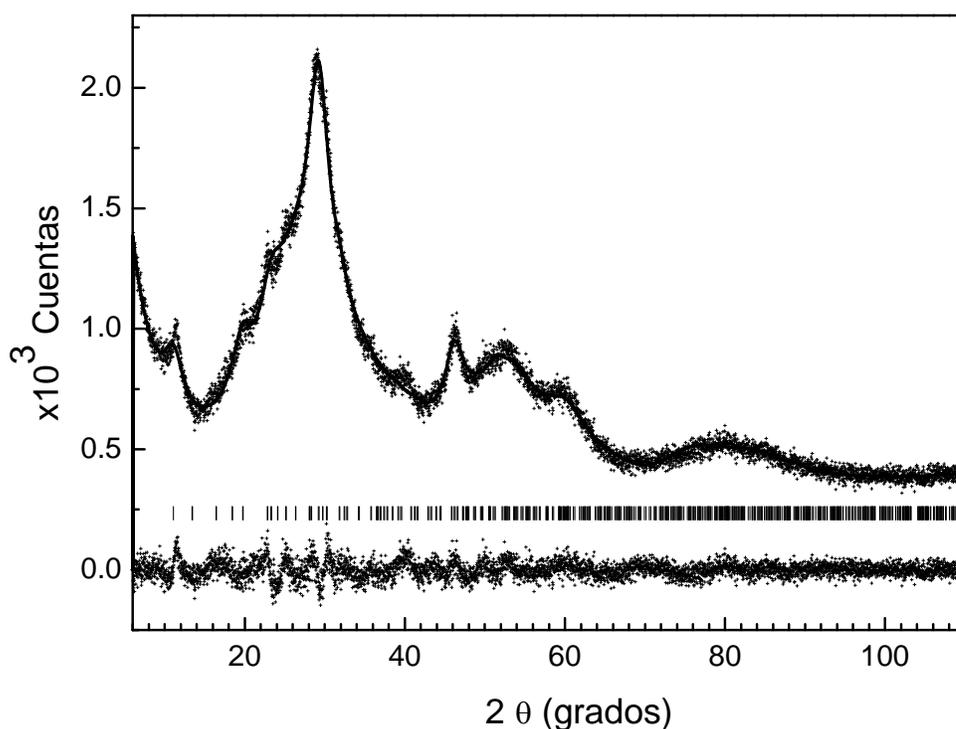


Figura 14 Gráfica del refinamiento Rietveld ($R_{wp} = 0.051$) de la muestra preparada a la menor concentración de bismuto.

$a = 1.1228(2)$ nm, $b = 0.3851(2)$ nm, $c = 0.9139(5)$ nm.

Átomo	Sitio	x	y	z
Bi1	4c	-0.0211(7)	0.25	0.668(1)
Bi2	4c	0.3756(6)	0.25	0.468(2)
S1	4c	0.128(5)	0.25	0.170(4)
S2	4c	0.352(3)	0.25	-0.169(4)
S3	4c	0.189(4)	0.25	0.966(6)

Tabla 7 Posiciones atómicas relativas de la bismutinita con un tamaño promedio de cristal de 2 nm.

A partir de este análisis es posible proponer un cúmulo atómico característico del sistema. El cúmulo está constituido por dos átomos de bismuto y cinco de azufre (Figura 15a). Los cúmulos comparten dos de sus aristas, formando cadenas en una dimensión a lo largo del eje cristalográfico b (Figura 15b). Estas cadenas interactúan entre ellas a través de enlaces metálicos débiles Bi–Bi (Figura 16). La longitud del enlace atómico más corto entre átomos de bismuto de dos cadenas vecinas fue de 0.366 nm, esta longitud es similar a la distancia interatómica que existe entre las capas que constituyen al bismuto metálico (0.36 nm).⁷⁸ Esta interacción entre las cadenas da lugar a la formación de capas dobles perpendiculares al eje a y conectadas por medio de enlaces metálicos Bi–Bi (Figura 16). La distribución atómica fuera de las cadenas se encuentra abierta, lo que permite fácilmente el reordenamiento de los cúmulos atómicos para formar las superficies curvas de las cápsulas.

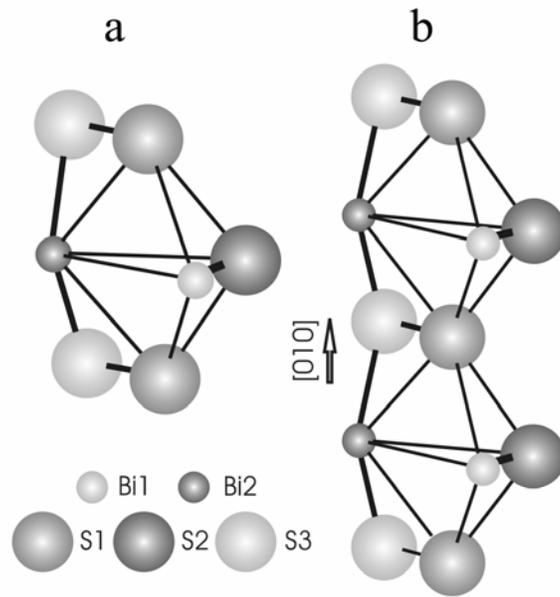


Figura 15 (a) Cúmulo atómico característico del sistema. (b) Dos cúmulos atómicos vecinos mostrando su interacción; cada cúmulo comparte dos aristas para formar filamentos paralelos al eje b .

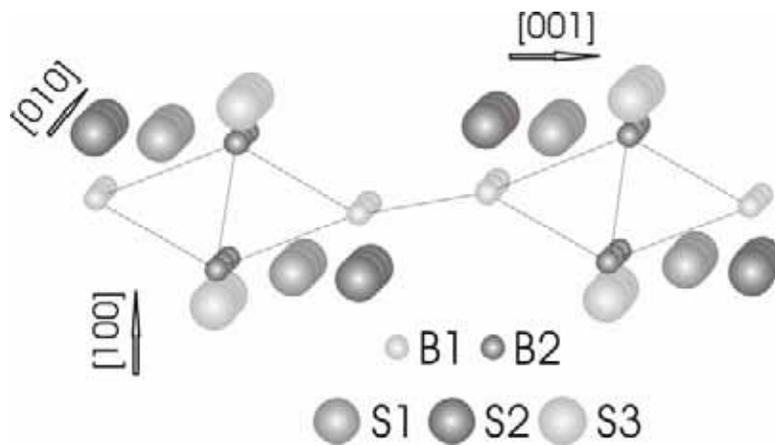


Figura 16 Láminas hechas de filamentos de cúmulos atómicos (los filamentos son perpendiculares al plano de la figura). La interacción entre láminas se da a través de enlaces metálicos Bi–Bi.

El hecho de que los cúmulos atómicos compartan dos aristas para construir cadenas de cúmulos paralelas al eje *b* indica que el enlace de los cúmulos a lo largo de este eje es muy estable, por lo que el crecimiento de las partículas a lo largo del eje será favorecido. Este resultado explica por que las muestras cristalinas de bismutinita están compuestas de objetos unidimensionales que crecen a lo largo del eje cristalográfico *b*.^{*3,22,30-32,108,113,125,128}

Se observa que el incremento de la concentración de bismuto en el sol favorece la cristalización de la muestra (Figura 13). Esto puede deberse a que hay un incremento en el número de partículas coloidales en el sol por lo que las colisiones entre ellas son más probables y por lo tanto su interacción es mayor. De esta manera el orden atómico local no cristalino en las paredes de las nanocapsulas se transforma en el orden cristalino de la bismutinita como se puede apreciar por microscopía de alta resolución (Figura 17) de un conjunto de cápsulas de la muestra obtenida con 0.4 M de nitrato de bismuto. La distancia interplanar en la sección de orden atómico es de 0.3116 nm que corresponde a los planos con índices de Miller (112).

* En las referencias se reporta el crecimiento de las partículas unidimensionales a lo largo del eje *c*, que es equivalente al eje *b* en el presente trabajo.

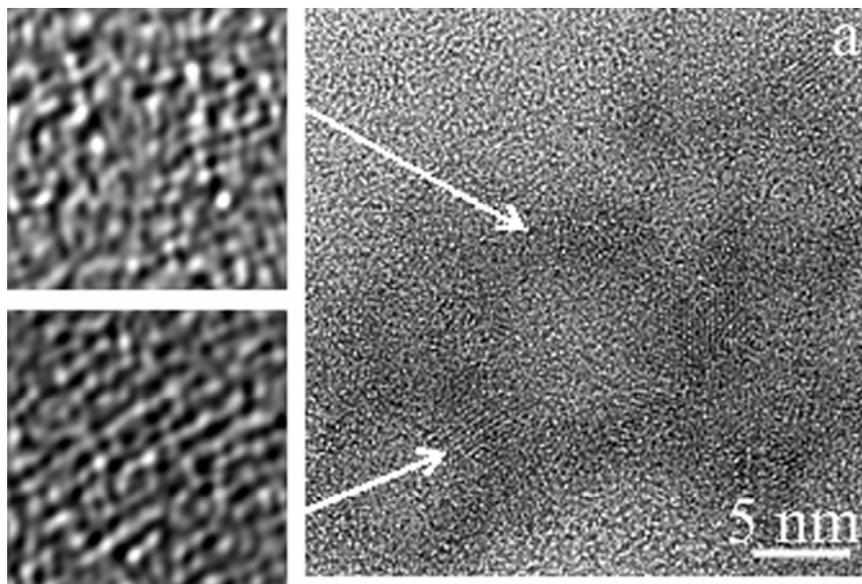


Figura 17 Imágenes de microscopía electrónica de alta resolución de un conjunto de cápsulas de la muestra obtenida con 0.4M de nitrato de bismuto.

Como se observó, el precipitado de la fase cristalina a partir del sol preparado a 0.4 M de bismuto se obtuvo después de dos meses de envejecimiento a 20 °C, lo que indica que la interacción entre las partículas coloidales debe de ser relativamente débil a esta temperatura, gracias a la baja frecuencia de colisiones entre ellas y a su baja energía cinética. Esto explica por que las muestras preparadas a menor concentración de bismuto, 0.05 y 0.2 M, presentan un patrón de difracción poco cristalino (Figuras 13b y c): la interacción entre las partículas coloidales fue muy baja.

4.1.3.2 Efecto del tiempo en la formación de la fase cristalina bismutinina. Envejecimiento a 30 °C.

Para favorecer la interacción entre las partículas del sol se prepararon muestras con una mayor molaridad de bismuto, 0.4 M y se les dejó envejecer a 30 °C entre 1 y 14 días. En estas condiciones el tiempo fue el que determinó el orden de los átomos en un arreglo cristalino, favoreciéndolo (Figura 18). Se observa que a partir de un día ya se tiene a la fase cristalina bismutinina, lo que indica que a esta temperatura hay una mayor interacción entre las partículas.

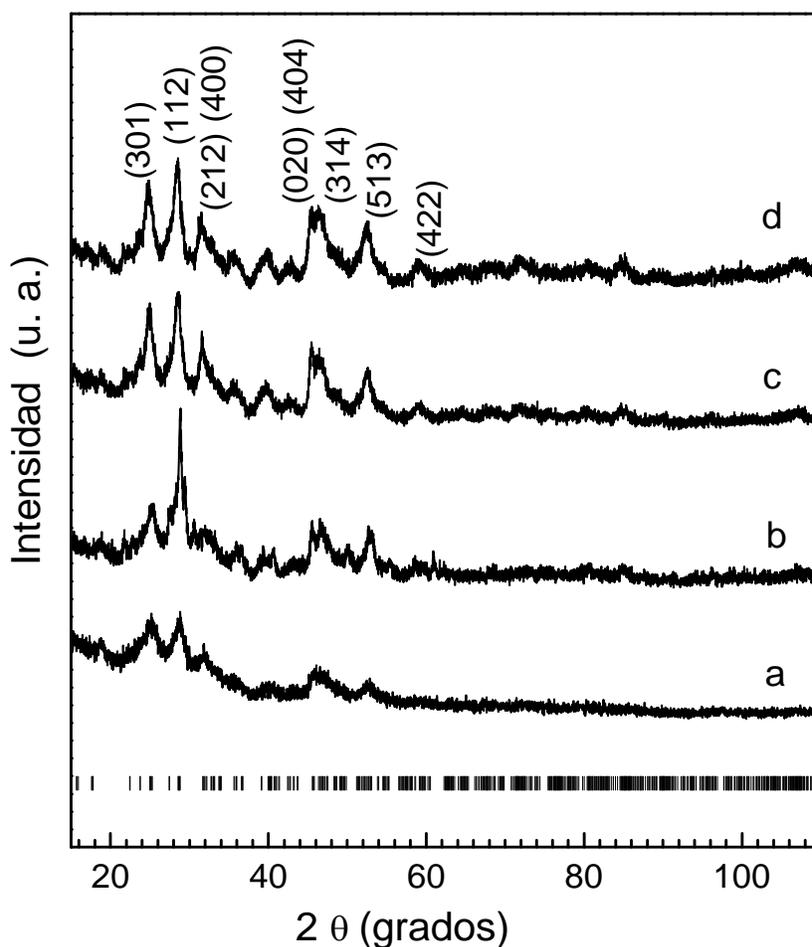


Figura 18 Difractogramas de las muestras obtenidas a 30° C y a diferente tiempo de envejecimiento: (a) 1 día, (b) 3 días, (c) 10 días y (d) 14 días. Los índices y las marcas corresponden a la bismutinita.

El envejecimiento también cambió la textura de las muestras. Después de un día de envejecimiento a 30 °C, el producto estaba compuesto por nanocapsulas que comenzaban a interactuar entre ellas formando objetos unidimensionales (fibras) con geometría casi cilíndrica de diámetro promedio de 20 nm y longitud de varios cientos de nanómetros (Figura 19a). Estas fibras se agregaron inicialmente paralelas unas a otras a lo largo del eje de su longitud, formando objetos con un diámetro cercano a 100 nm y una longitud de 200 nm.

Cuando la agregación alcanza cierta longitud, los objetos lineales comienzan a separarse en uno de sus extremos generando estructuras tipo brócoli con un tallo de diámetro aproximado a 100 nm y una región tipo flor que depende de la longitud de los objetos unidimensionales agregados (Figura 19b). Esta región tipo flor se ve como una estructura de erizo^{9,27,164} por microscopía electrónica de barrido cuando es observada con el haz de electrones paralelo a su dirección de crecimiento (Figura 19b). Después de un día de envejecimiento, el diámetro de la región tipo flor alcanzó cerca de 2 μm .

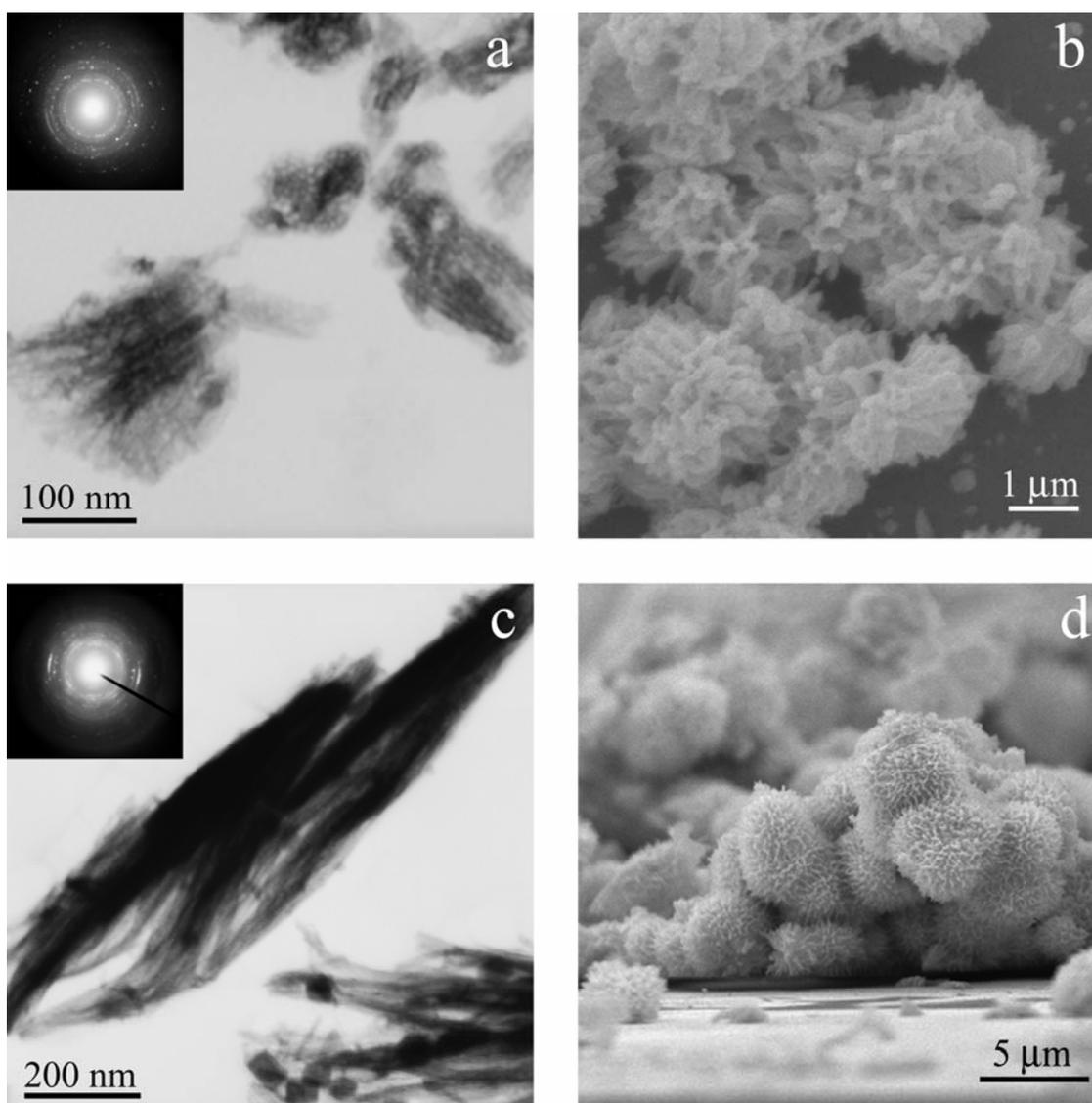


Figura 19 Imágenes de microscopía electrónica de las muestras obtenidas a 30° C y a diferente tiempo de envejecimiento: (a) 1 día (transmisión convencional), (b) 1 día (barrido), (c) 3 días-(transmisión convencional), y (d) 3 días (barrido).

A los tres días de envejecimiento a 30 °C, las cápsulas alineadas a lo largo de una dirección coalescieron para producir objetos de una dimensión con 1 μm de longitud y una superficie lisa (Figura 19c). Estos objetos continuaron agregándose a lo largo del eje de su longitud, formando estructuras tipo brócoli con un tallo de diámetro aproximado a 100 nm y un diámetro promedio de la región tipo flor de 5 μm (Figura 19d). Estos resultados ayudan a entender el origen de los “cristalitos aciculares” obtenidos cuando la bismutinita es sintetizada vía la descomposición térmica del bismuto-tris-benciltiolato⁹ en un tubo sellado o con ayuda de autoclave en un disolvente no acuoso²⁷ o con el uso de microondas.¹²⁸ Las estructuras obtenidas con estos métodos presentaron diámetros de entre 1 y 6 μm .

Los objetos unidimensionales obtenidos después de 3 días no mostraron evidencia de que fueron formados por el arreglo de nanocapsulas, como las partículas obtenidas después de solo un día de envejecimiento.

Con el tiempo de envejecimiento los diámetros de los agregados tipo brócoli se incrementaron (Figura 20a) y comenzaron a entrar en contacto unos con otros (Figura 20b), las fibras que los constituyen coalescieron hasta que eventualmente formaron una capa porosa sobre el recipiente después de 14 días (Figuras 20c y d).

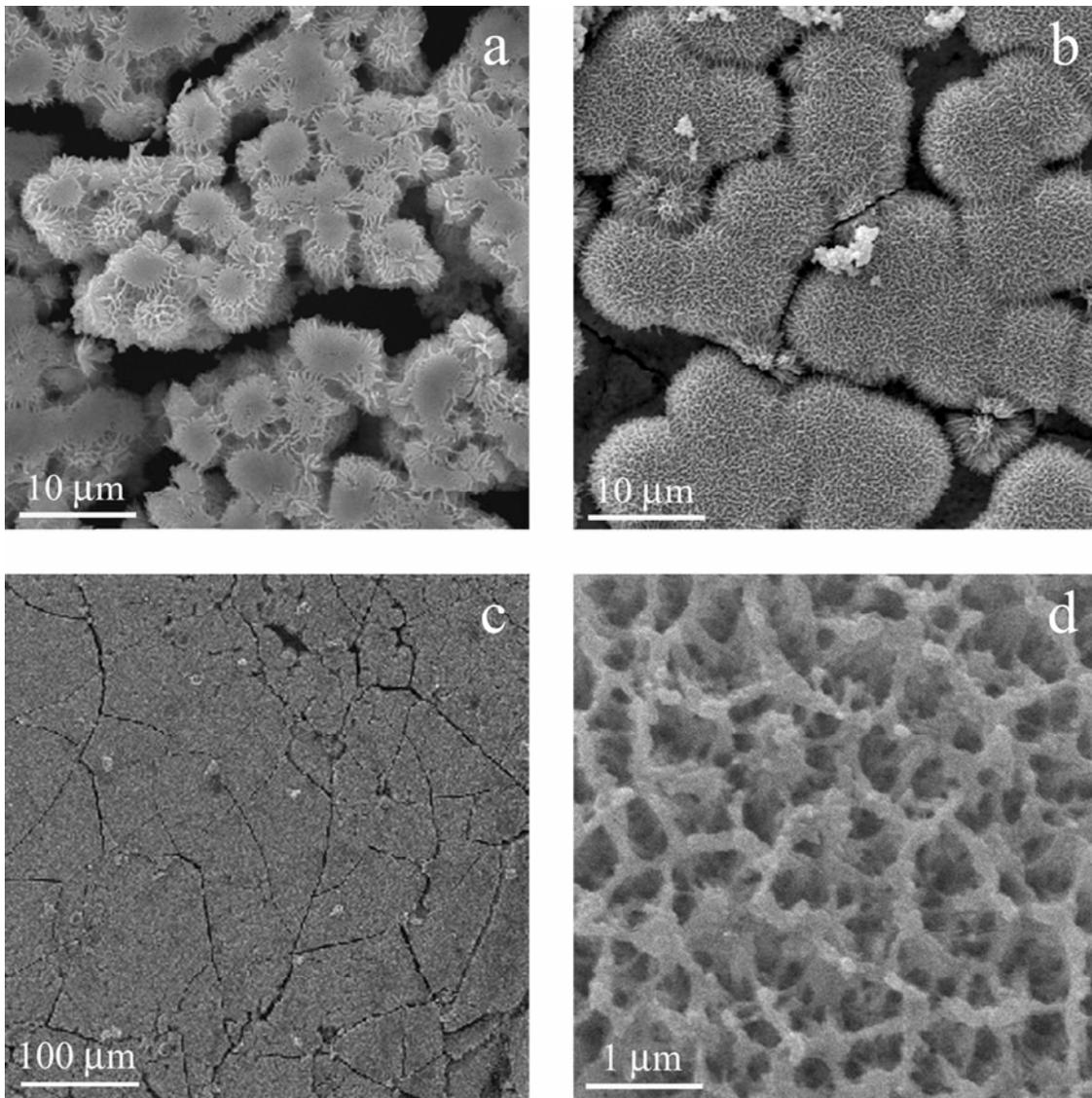


Figura 20 Imágenes de microscopía electrónica de barrido las muestras obtenidas a 30° C y a diferente tiempo de envejecimiento: (a) 7 días, (b) 10 días, (c) y (d) 14 días.

Las imágenes de alta resolución (Figuras 21a y d) confirmaron que la muestra está constituida por partículas de confinamiento en dos dimensiones con diámetros menores a los 10 nm, se trata de fibras con buena cristalinidad. Las transformadas de Fourier de las imágenes (Figuras 21b y e) revelaron que las fibras crecieron preferentemente en la dirección [020]. En la Figura 21c se presenta un patrón de difracción electrónica simulado para la muestra a 3 días de envejecimiento en el eje de zona [201]. Esta simulación se realizó con el programa *CaRIne Crystallography 3.1*, tomando los datos de la Tabla 2.

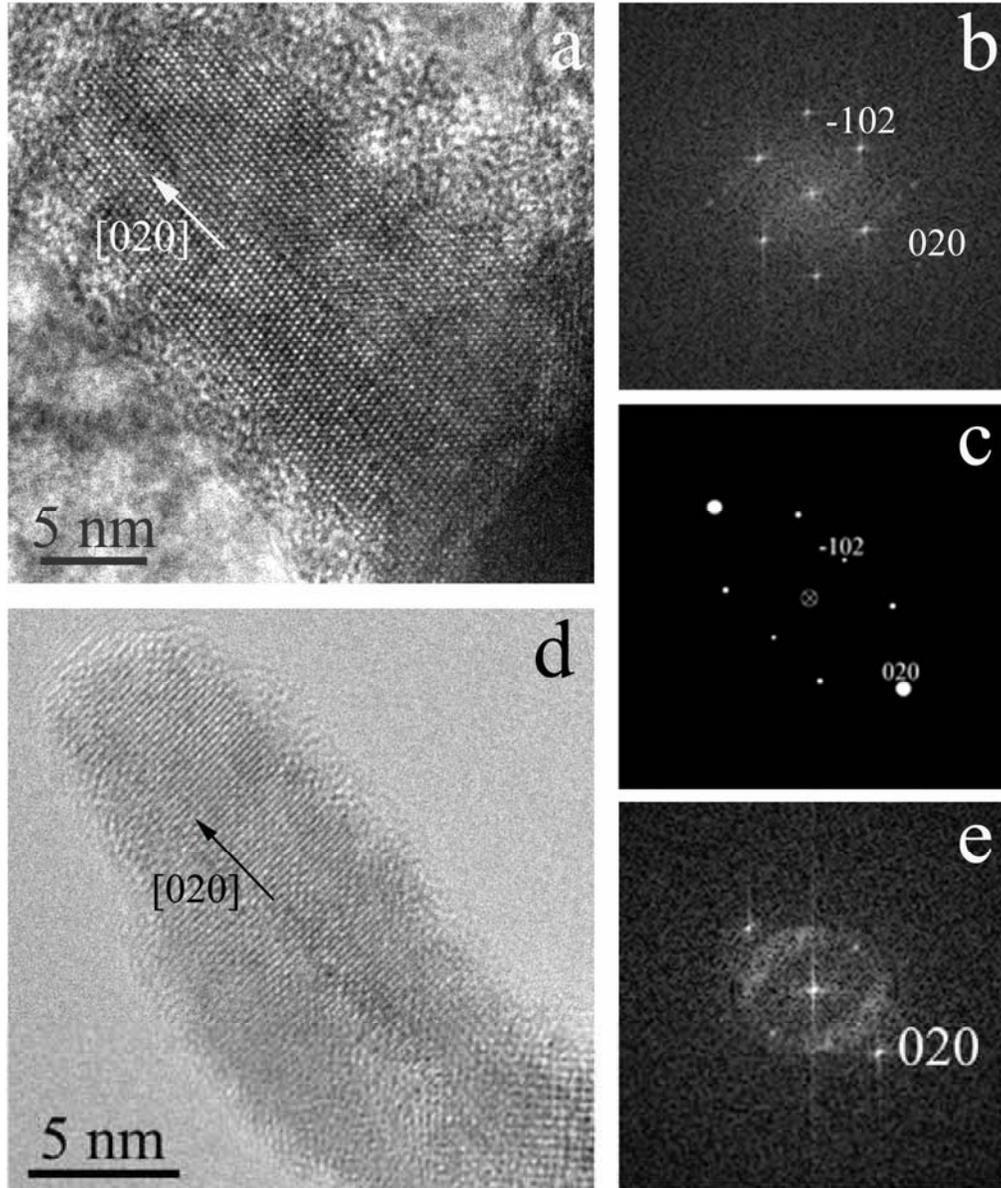


Figura 21 Imágenes de microscopía electrónica de alta resolución de las muestras obtenidas a 30° C: (a) después de 3 días de envejecimiento, (b) imagen de la TF de la muestra a 3 días, (c) patrón de difracción electrónica simulado para la muestra a 3 días de envejecimiento, (d) después de 14 días de envejecimiento y (e) imagen de la TF de la muestra a 14 días de envejecimiento.

4.1.3.3 Efecto de la temperatura en la formación de la fase cristalina bismutinita.

El envejecimiento de la fase se estudió a temperaturas mayores, 60 y 80 °C que ya se habían manejado con los otros disolventes. Ya que la evolución de la reacción a estas temperaturas es mucho más rápida, se trabajó a una concentración inicial de bismuto de 0.2 M para reducir la interacción entre las partículas coloidales. En estos casos los intervalos de tiempo entre los diferentes análisis fueron sólo de unas horas.

Después de unos minutos de que la mezcla de reacción alcanzó los 60 °C, su color amarillo comenzó a tornarse verde olivo y luego café oscuro debido a la agregación de las partículas coloidales, una gota de esta dispersión coloidal fue depositada en una rejilla de cobre para su análisis por microscopía de transmisión. La micrografía mostró que las partículas coloidales agregadas formaron un medio continuó con huecos de aproximadamente 200 nm de diámetro (Figura 22a); se observó también la presencia de algunos objetos unidimensionales en una proporción muy baja. Esta morfología se mantuvo hasta por más de 30 minutos.

Después de envejecer el sol por una hora, la morfología generada por las partículas coloidales cambió completamente: abundaban objetos unidimensionales de diámetros aproximados a 20 nm (Figura 22b) formados por la agregación de las nanocapsulas que coexistían con partículas no agregadas (Figura 22c) y con arreglos lineales de nanocapsulas que formaban collares (Figura 22d). Estas morfologías diferentes coexistieron incluso después de envejecer la muestra por 22 horas.

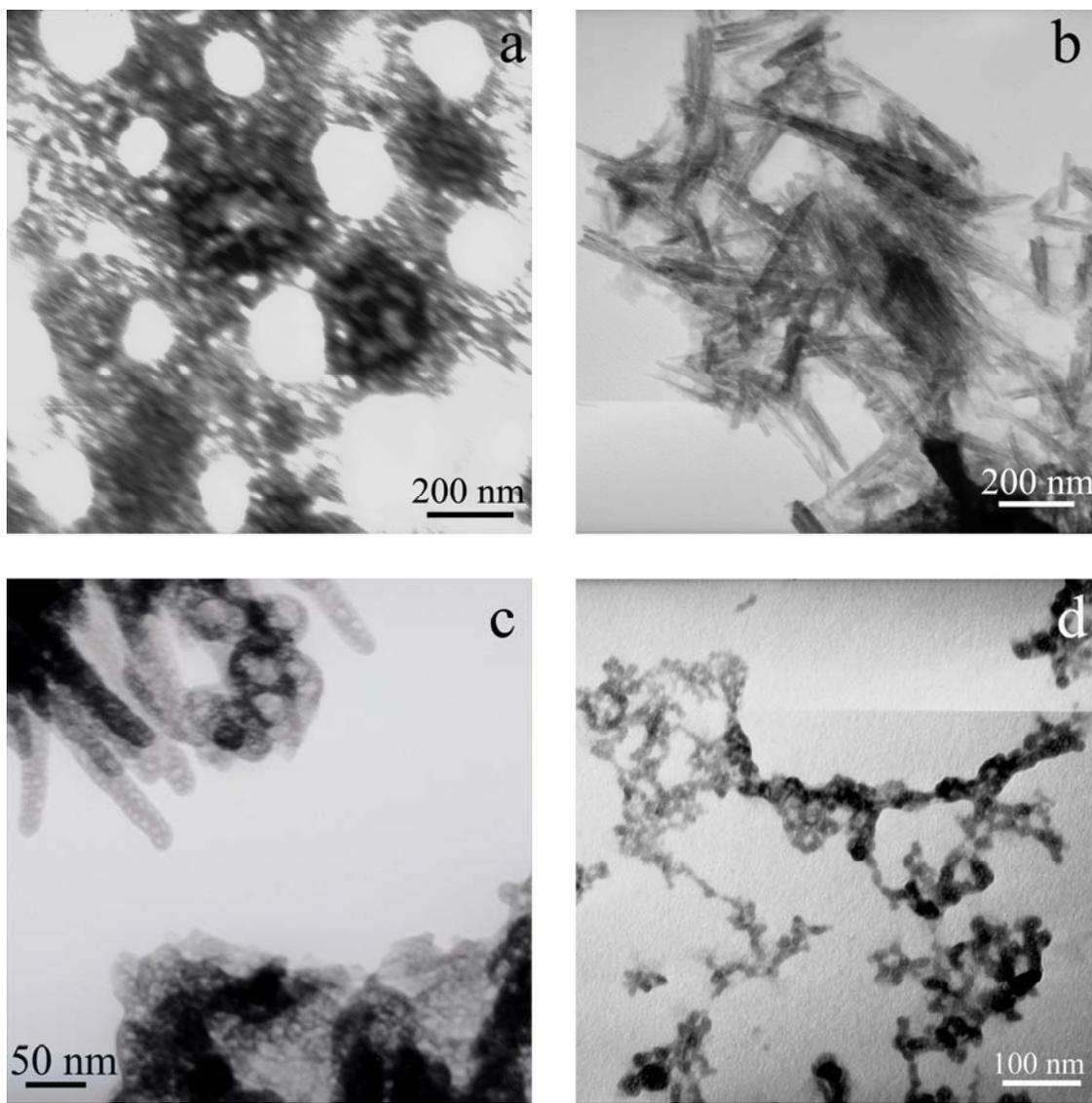


Figura 22 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de las muestras obtenidas a 60° C por: (a) 15 minutos, (b) (c) y (d) 1 hora.

La formación de objetos de una dimensión fue correlacionada con un incremento en la cristalinidad de la muestra mostrada en el patrón de difracción del compuesto (Figura 23a). La contribución no cristalina de las partículas coloidales interactuando débilmente, incluyendo aquellas que forman los collares, produce picos muy anchos en el patrón de difracción.

Estos resultados muestran cómo un incremento en la temperatura de envejecimiento favorece la cristalización de la bismutinita por medio de un incremento en la interacción entre las partículas coloidales así como la formación de objetos unidimensionales a través de su agregación.

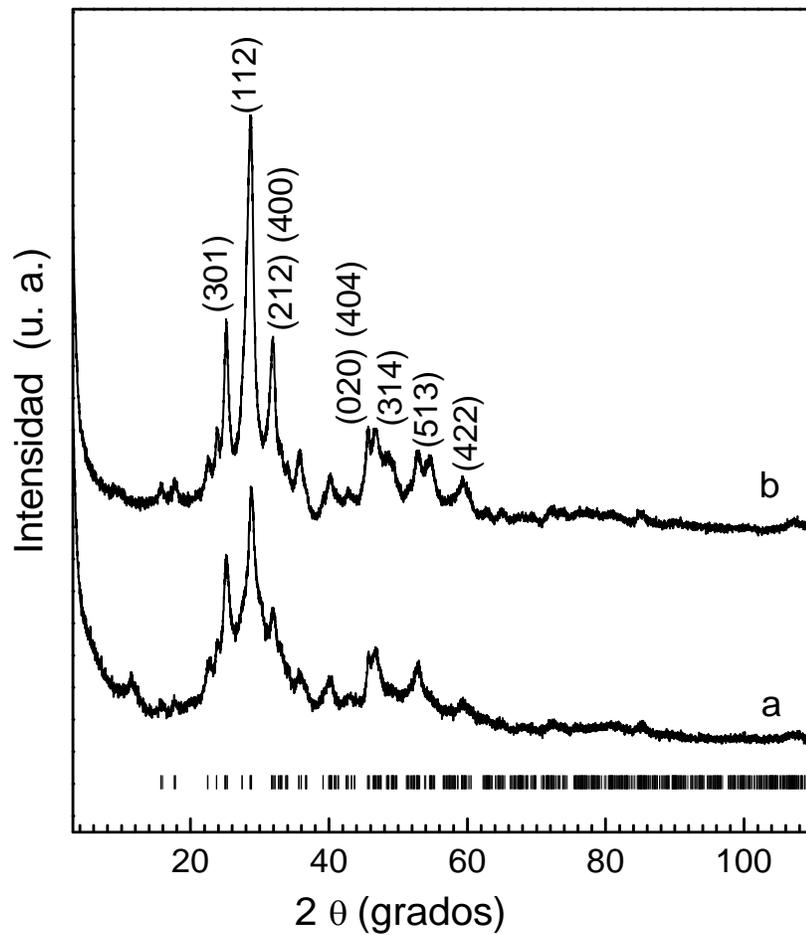


Figura 23 Patrones de difracción de las muestras envejecidas 22 horas a (a) 60° C y (b) 80 ° C.

Cuando la muestra fue tratada a 80 °C, las partículas coloidales se agregaron formando collares durante los primeros minutos (Figura 24a). Después de 2 horas, este arreglo se transformó en grandes agregados tridimensionales (Figura 24b) que posteriormente se transformaron en Bi_2S_3 cristalino con un crecimiento dendrítico (Figuras 24c y d) que coexiste con partículas unidimensionales cuando el tiempo de envejecimiento fue de 22 horas. Estas partículas unidimensionales tienen un diámetro similar a las obtenidas a 60 grados, 20 nm.

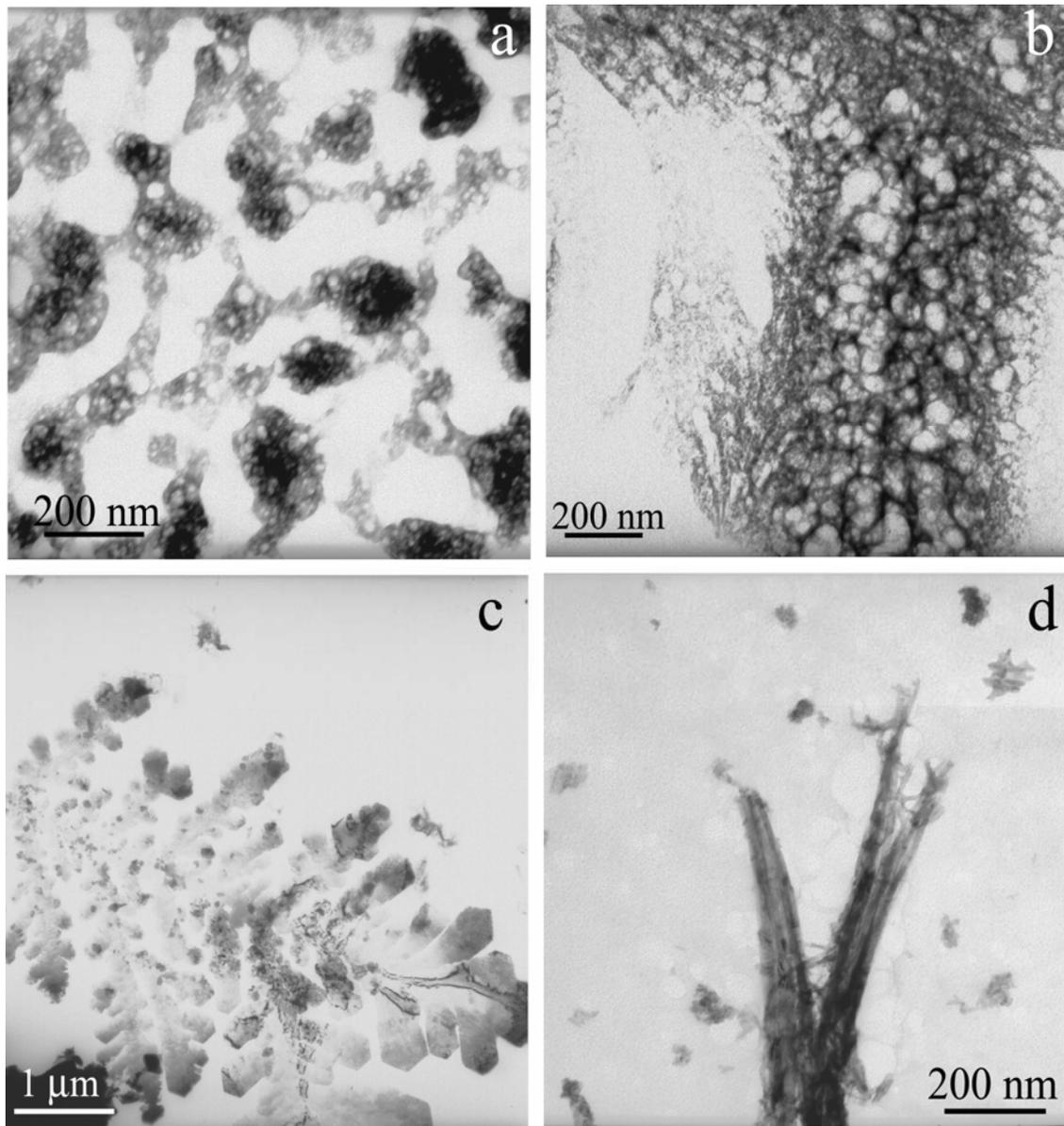


Figura 24 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de las muestras obtenidas a 80° C por: (a) 15 minutos, (b) 2 horas, (c) y (d) 22 horas.

Estos resultados muestran claramente que el incremento en la temperatura de envejecimiento favorece el reacomodo de los átomos en una distribución cristalina debido a que el aumento de la temperatura incrementa la energía cinética de las partículas, aumentando la probabilidad de interacción entre ellas. Se observa que la tendencia de las nanocapsulas a formar arreglos lineales persiste en condiciones de altas temperaturas. Sin embargo, la rapidez con la que ocurre este proceso no permite la obtención de partículas homogéneas como en el caso de las obtenidas a 30 °C.

La morfología, el tamaño final de las partículas obtenidas y la homogeneidad de la muestra dependen entonces de las condiciones bajo las cuales son tratadas las nanocapsulas, es decir, del tratamiento del estado coloidal.

4.1.4 Efecto de la disminución del tamaño promedio del cristal en la estructura cristalina

Al intentar hacer los refinamientos Rietveld de las muestras obtenidas después de 22 horas a 60 y 80 °C, a partir de los datos de la Tabla 2, se encontró con que el ajuste no era bueno. Después de probar varias estrategias y analizando los resultados obtenidos en la sección anterior, en los que se observa que en las muestras están presentes partículas con distintas morfologías y que podrían tener una contribución no cristalina al patrón de difracción, se introdujo al refinamiento, además de los datos ya mencionados, los correspondientes a la misma fase cristalina bismutinina pero con un tamaño promedio de cristal menor, tomados de la Tabla 7.

Con lo anterior el ajuste fue muy bueno (Figura 25), lo que corrobora que los productos están constituidos por cristales de dos tamaños promedio principalmente. La muestra obtenida a 60 °C presentó cristales de tamaño promedio de 2 y 7 nm en una proporción de 77.61 y 22.39% en peso respectivamente. Las posiciones atómicas obtenidas se presentan en la Tabla 8.

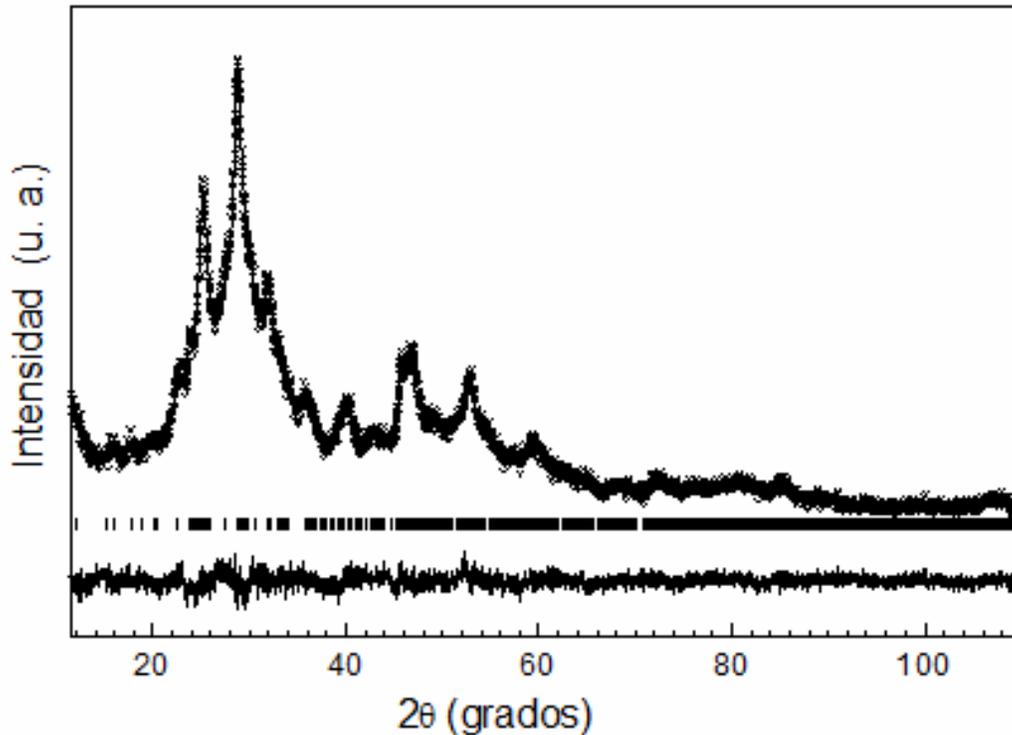


Figura 25 Gráfica del refinamiento Rietveld del Bi_2S_3 obtenido en DMF a 60°C con una concentración de Bi de 0.2M, ($R_{wp} = 0.053$).

$a = 1.1244(3)\text{ nm}$, $b = 0.39799(5)\text{ nm}$, $c = 1.1148(3)\text{ nm}$.

Átomo	Sitio	x	y	z
Bi1	4c	0.0199(7)	0.25	0.6755(7)
Bi2	4c	0.3465(6)	0.25	0.4674(5)
S1	4c	0.064(3)	0.25	0.093(3)
S2	4c	0.352(4)	0.25	0.050(3)
S3	4c	0.224(6)	0.25	0.849(5)

Tabla 8 Posiciones atómicas relativas de la Bismutinita obtenida en DMF a 60°C (grupo espacial $Pnma$) con un tamaño promedio de cristal de 7 nm ($R_{wp}=0.053$).

La muestra obtenida a 80°C presentó cristales con tamaño promedio de 2 y 9 nm en una proporción de 67.62% y 32.38% respectivamente.

Los parámetros de red de la muestra obtenida en DMF a 60 °C (Tabla 8) y las posiciones de los átomos no revelan grandes cambios en la estructura cristalina de la bismutinita cuando se le comparan con los datos de la muestra con tamaño de cristal promedio de 77 nm (Tabla 2). Sin embargo, un análisis detallado de los poliedros de coordinación característicos indican que la fase experimenta cambios importantes cuando el tamaño de cristal promedio es menor de 9 nm.

Se determinó que todas las distancias entre el átomo de Bi1 y los de S que forman el octaedro de coordinación se alargaron (Tabla 9 y Figura 26a). Los enlaces que más se modificaron fueron el E4, entre el Bi1 y el S3 que se encuentra en el ápice inferior del octaedro, y los dos enlaces E1, Bi1-S1. Los tres enlaces con los átomos de S2, E2 y E3, se alargaron muy poco. Estos cambios en las distancias interatómicas entre el Bi1 y los átomos de azufre produjeron a su vez que el tamaño de las aristas del poliedro de coordinación también se incrementara. Así, las aristas que presentaron una mayor elongación fueron aquellas que se comparten con otros octaedros, A1, A2 y A6, así como la A4. De esta manera, este poliedro experimentó una deformación a través del ápice inferior y del alargamiento de la base cuadrada al incrementarse las aristas A6 y A4 (Figura 26b y Tabla 10).

Las aristas que van de la base cuadrada al ápice superior del octaedro las, A1 y A2, se alargaron medianamente mientras que aquellas que se comparten con un prisma trigonal, A3 y A5, fueron las menos afectadas.

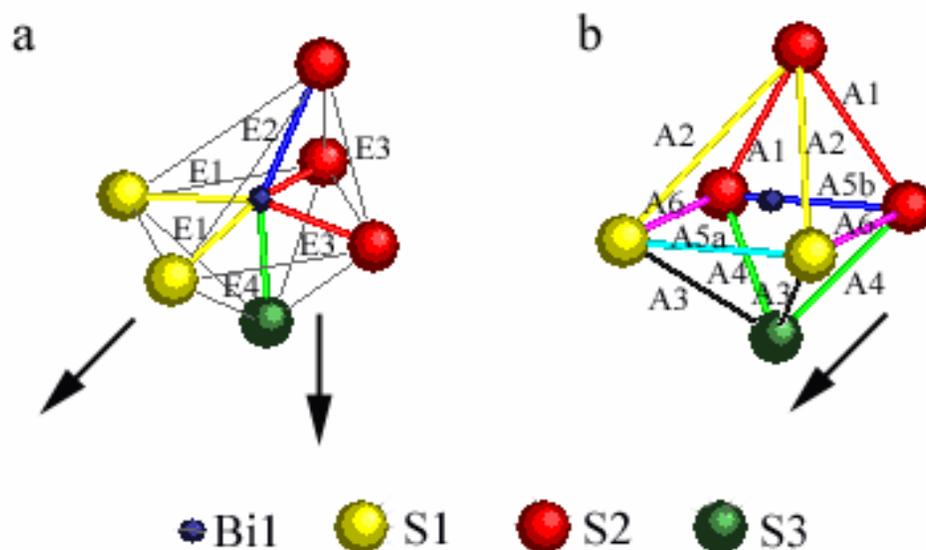


Figura 26 Octaedro de coordinación del BiI: (a) enlaces BiI–S; (b) aristas formadas por S–S; las flechas indican la dirección en la que se alargan las longitudes del poliedro al reducirse el tamaño promedio de cristal.

Enlace	Átomos	Longitud (Å)	Elongación %
E1	BiI–S1	3.39(3)	11.63
E2	BiI–S2	3.14(4)	3.32
E3	BiI–S2	2.83(3)	5.87
E4	BiI–S3	3.01(6)	12.65

Tabla 9 Longitudes de enlace del BiI en el octaedro de coordinación de la muestra con tamaño de cristal de 7 nm. El porcentaje de elongación fue determinado en relación a la muestra con tamaño de cristal de 77 nm.

Arista	Átomos	Longitud (Å)	Elongación %
A1	S2–S2	4.03(5)	9.01
A2	S1–S2	5.55(4)	6.81
A3	S1–S3	3.85(6)	2.99
A4	S2–S3	3.98(6)	13.71
A5a	S1–S1	3.9800(6)	-0.02
A5b	S2–S2	3.9800(6)	-0.02
A6	S1–S2	4.64(5)	16.23

Tabla 10 Longitudes de las aristas que componen al octaedro de coordinación del Bi en la muestra con tamaño de cristal de 7 nm y su porcentaje de elongación. Las aristas A5a y A5b experimentaron una contracción.

El hecho de que los átomos que conforman a los octaedros de coordinación se alejen del Bi1, hace que el prisma trigonal del Bi2 se compacte acortándose casi todos los enlaces Bi2-S, ya que la celda no experimenta aumento en sus dimensiones. En este caso el prisma de coordinación se deformó al contraerse los enlaces entre el Bi2 y los átomos de azufre que se encuentran formando el plano cuadrado en el poliedro, E6 y E8 (Figura 27a y Tabla 11).

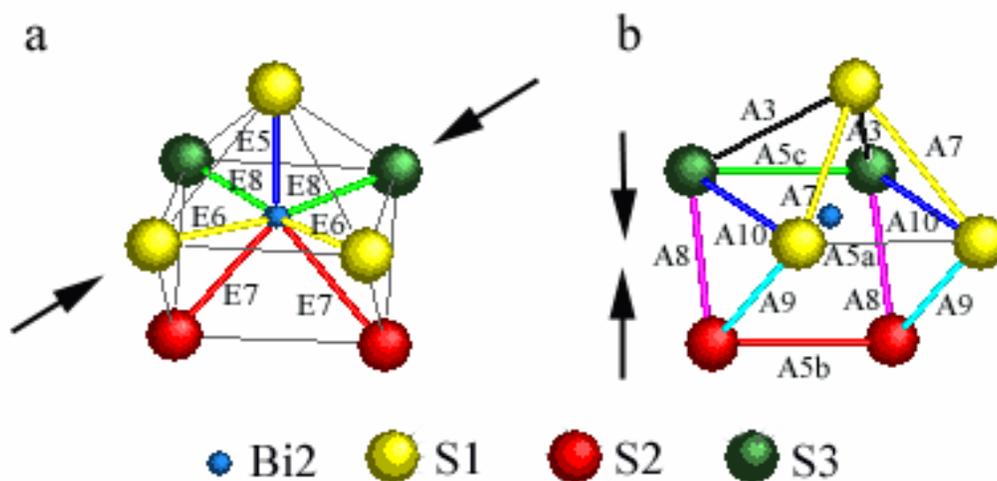


Figura 27 Poliedro de coordinación del Bi2: (a) enlaces Bi2–S; (b) aristas formadas por S–S; las flechas indican la dirección en la que se contraen las longitudes del poliedro al reducirse el tamaño promedio de cristal.

Enlace	Átomos	Longitud (Å)	Contracción %
E5	Bi2-S1	2.54(3)	4.44
E6	Bi2-S1	2.63(2)	11.74
E7	Bi2-S2	3.13(3)	5.06
E8	Bi2-S3	2.51(4)	10.64

Tabla 11 Longitudes de enlace del Bi2 en el poliedro de coordinación de la muestra con tamaño de cristal de 7 nm.

Las aristas también se acortaron siendo las más afectadas aquellas que se comparten entre prismas y son perpendiculares al eje *b* (Figuras 6a y b), la A10, A8 y A9 así como la A7 (Figura 27b y Tabla 12).

Arista	Átomos	Longitud (Å)	Contracción %
A3	S1-S3	3.85(6)	+2.99
A5a	S1-S1	3.9800(6)	0.02
A5b	S2-S2	3.9800(6)	0.02
A5c	S3-S3	3.9800(6)	0.02
A7	S1-S1	3.21(4)	15.03
A8	S2-S3	2.65(7)	21.74
A9	S1-S2	3.27(6)	12.12
A10	S1-S3	3.25(7)	22.06

Tabla 12 Longitudes de las aristas que componen al poliedro de coordinación del Bi2 en la muestra con tamaño de cristal de 7 nm. La arista A3 se alargó.

Las aristas paralelas al eje *b* (Figuras 6a y b), todas las A5a y A5b que son comunes a ambos poliedros así como las A5c del prisma trigonal prácticamente no se modificaron. Este resultado confirma de nuevo la estabilidad de las interacciones a lo largo de esta dirección.

Cuando el tamaño promedio de cristal se reduce hasta 2 nm, ya no es posible encontrar los poliedros de coordinación característicos de la bismutinita, en su lugar se identificaron los cúmulos descritos en la sección 4.1.1, que también se alinean a lo largo del eje cristalográfico *b*.

Al comparar las distancias entre los átomos de bismuto más cercanos se encuentra que para la bismutinita con un tamaño de cristal promedio de 77 nm, la distancia Bi2-Bi2 es de 0.420 nm; para la muestra con tamaño de cristal promedio de 7 nm, la distancia Bi2-Bi2 es de 0.405 nm; para la muestra con tamaño de cristal promedio de 2 nm, la distancia Bi2-Bi2 es de 0.366 nm. Es decir, los átomos de bismuto se van acercando, lo que hace más fuerte su interacción (Figura 28) conforme el tamaño promedio de cristal disminuye.

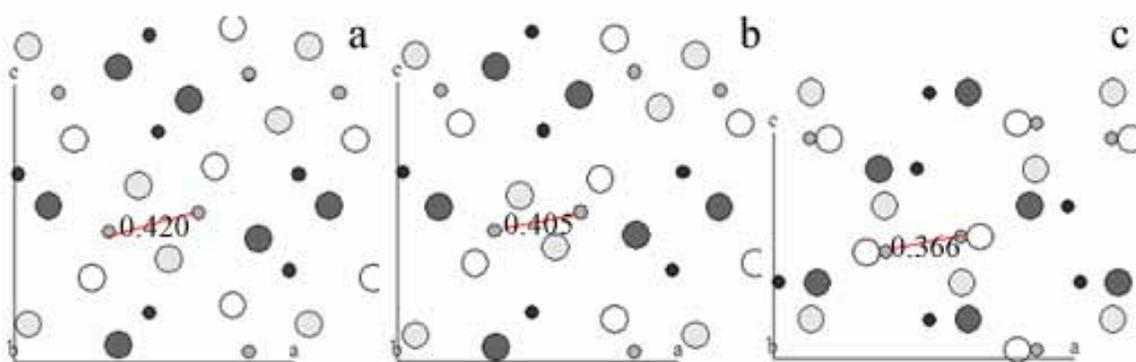


Figura 28 Proyección perpendicular al plano a - c de las celdas unitarias de las muestras con diferente tamaño promedio de cristal: (a) 77 nm, (b) 7 nm, (c) 2 nm. La distancia Bi-Bi se reduce con el tamaño promedio de cristal.

Por otro lado, las distancias entre S-S a lo largo del eje cristalográfico b , muestran un cambio muy sutil con el decremento en el tamaño promedio de cristal. Para la muestra con tamaño de cristal promedio de 77 nm, la distancia S-S es de 0.398087(5) nm; para la muestra con tamaño de cristal promedio de 7 nm, la distancia S-S es de 0.39806(3) nm; para la muestra con tamaño de cristal promedio de 2 nm, la distancia S-S es de 0.38509(6) nm (Figura 29) debido a la estabilidad de estas interacciones.

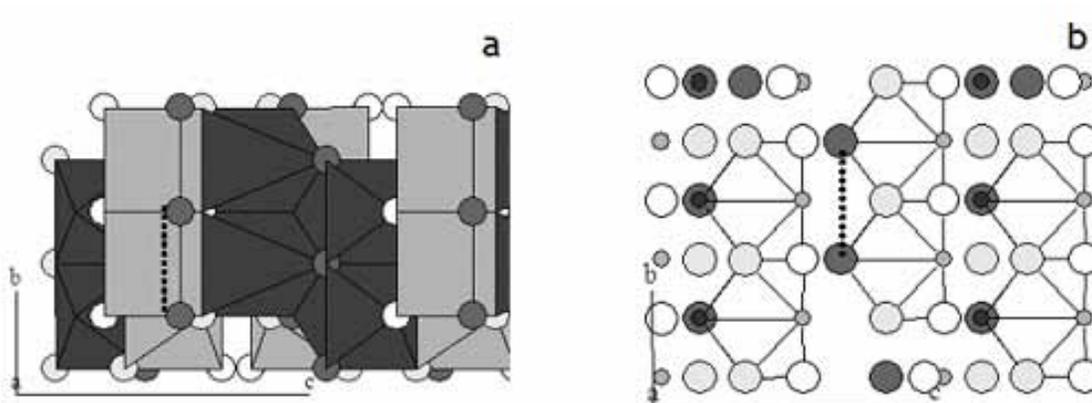


Figura 29 Celdas en el plano *b-c* de las muestras con diferentes tamaño promedio de cristal: (a) 77 nm, distancia S-S 0.398 nm (b) 2 nm, distancia S-S 0.385 nm. La distancia S-S a lo largo del eje cristalográfico *b*, línea punteada, se conserva.

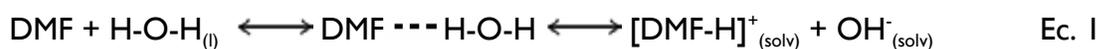
Estos resultados indican que la estructura del sulfuro de bismuto experimenta una deformación conforme el tamaño de cristal disminuye por debajo de los 9 nm. Esta deformación podría estar relacionada con los cambios en las propiedades del compuesto observadas en algunos trabajos como los efectos de corrimiento de la brecha de energías prohibidas hacia el azul en muestras con tamaños de cristal muy pequeños observados en películas delgadas.^{99,135}

4.1.5 Mecanismo de la reacción

El mecanismo propuesto por el cual se lleva a cabo la reacción entre el nitrato de bismuto y la tiourea para dar el sulfuro de bismuto en medio acuoso podría involucrar la formación de especies intermediarias como el BiONO_3 y la urea. El nitrato de bismuto es un compuesto insoluble en agua, al entrar en contacto con ésta se descompone y forma el subnitrato de bismuto BiONO_3 ^{25,114} que tiene un $\text{pK}_s = 2.55$ ¹⁵⁵ (Ecuación 3). Por otro lado, la tiourea se hidroliza en medio acuoso y libera H_2S (Ecuaciones 4 y 5) el cual reacciona finalmente con el BiONO_3 (Ecuación 7). Esta reacción produce cristales de gran tamaño, tal y como se observó en el presente trabajo y como algunos autores lo mencionan.¹¹⁴

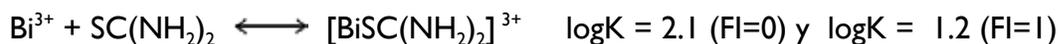


Cuando la reacción se lleva a cabo en N,N'-dimetilformamida, el mecanismo de reacción es diferente pues la sal de bismuto es completamente soluble en ella. La DMF es miscible en el agua en todas sus proporciones, por lo que en el medio de reacción hay moléculas de H₂O que la DMF toma del ambiente y también las que provienen del Bi(NO₃)₃·5H₂O. En estas condiciones, el disolvente experimenta una reacción ácido-base, teniendo parte del disolvente protonado y iones OH⁻ (Ecuación I, ver sección I.3).¹⁴⁷

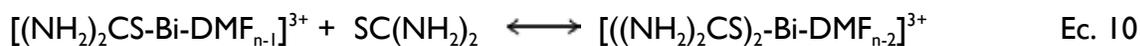
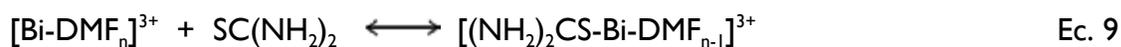
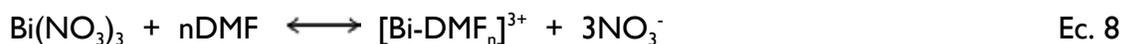


Sin embargo, la mayor parte de la DMF se encuentra en su forma neutra y su carácter polar aprótico permite que el nitrato de bismuto se solubilice por medio de la solvatación del catión (Ecuación 8). El Bi³⁺, posee 7 pares de electrones en la banda de valencia, pero tiende a coordinarse con seis ligantes monodentados en un arreglo octaédrico con sólo pequeñas distorsiones¹⁶⁵ [Bi(ligante)₆]³⁺. El par de electrones no enlazantes prácticamente no tiene influencia en la estereoquímica.

Por otro lado, la tiourea actúa como un ligante monodentado formando complejos con iones metálicos por medio del átomo de S.¹⁶⁶ El equilibrio de formación del complejo Bi³⁺-Tu se ha determinado¹⁶⁷ en medio acuoso a 25 °C y una fuerza iónica (FI) de 0 y de 1:



Con todo lo anterior y habiendo puesto un exceso de tiourea en la reacción, es posible sugerir el siguiente mecanismo de reacción para la formación del Bi_2S_3 en DMF a partir del nitrato de bismuto y de la tiourea:



La formación del complejo $[\text{BiSC}(\text{NH}_2)_2]^{3+}$ explica la presencia del color amarillo cristalino que se observa en cuanto una disolución en DMF de Tu entra en contacto con una de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ y en la que se determinó la presencia de nanocapsulas precursoras de la fase cristalina de la bismutinita. Según las ecuaciones 9 a 12, la DMF juega el papel de disolvente y a la vez es un medio dispersante y estabilizador, es decir, impide que la reacción se lleve a cabo de manera violenta al estabilizar primero al complejo y luego a partículas pequeñas de Bi_2S_3 controlando así su agregación (Figura 30).

Los pasos de propagación y condensación para llegar al sulfuro de bismuto involucran un mecanismo muy complejo en el que probablemente el par de electrones libre del Bi^{3+} juega un papel importante pues en el sulfuro cristalino además del bismuto coordinado octaédricamente existe uno con coordinación de 7 como se describió en la sección 4.1.1.

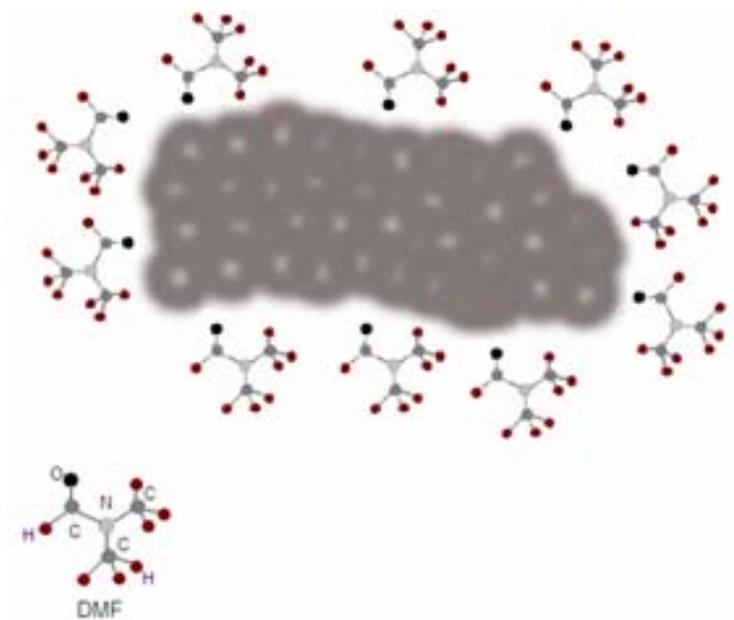


Figura 30. Nanopartícula estabilizada por la solvatación de la DMF.

La Figura 31 resume gráficamente la formación del sulfuro de bismuto nanoestructurado descrita en la presente sección.

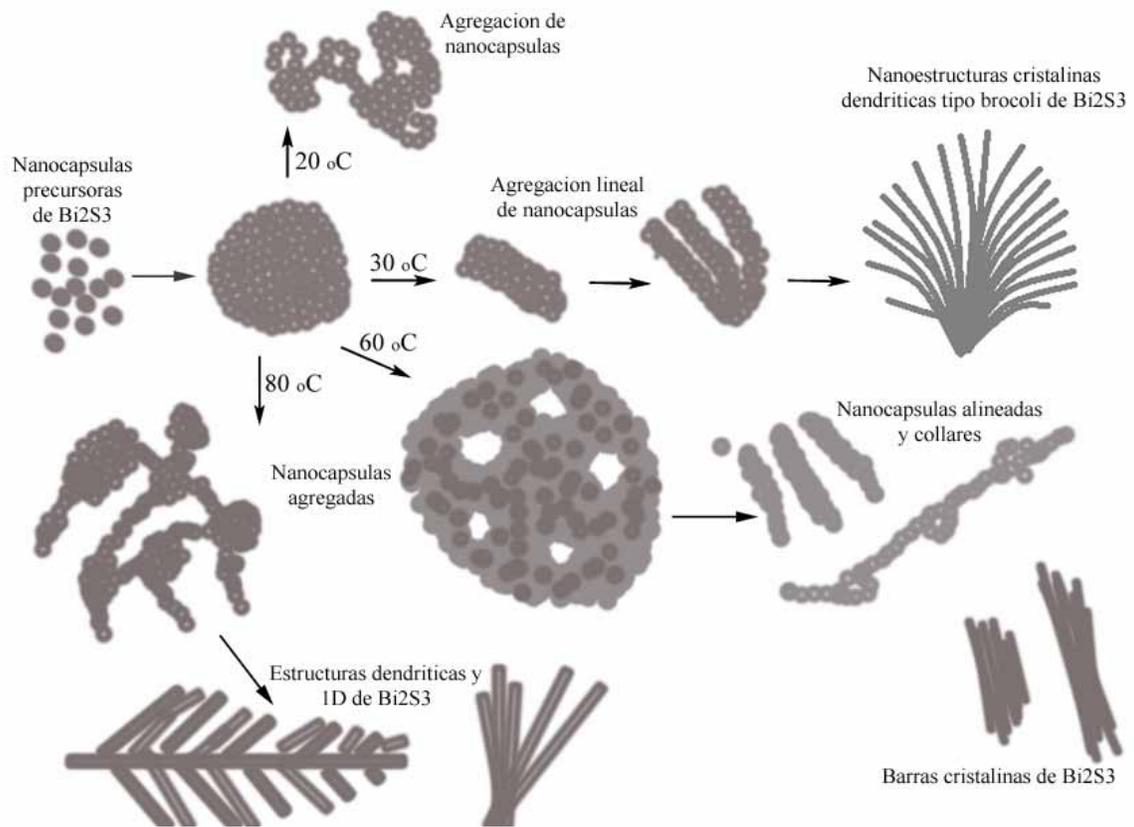


Figura 3 I. Resumen gráfico de la formación del Bi_2S_3 nanoestructurado.

4.2 Obtención de nanoestructuras con moldes químicos.

Un recurso que ha tenido éxito en el control de la morfología de compuestos inorgánicos tales como metales,¹⁶⁸ óxidos¹⁶⁹⁻¹⁷⁴ y calcogenuros¹⁷⁵⁻¹⁷⁸ es el uso de agentes químicos, tensoactivos, que dirigen la forma y controlan el tamaño de partícula que adquieren los compuestos al final de la síntesis. Esta metodología se combina generalmente con el uso de altas temperaturas y en muchas ocasiones con el aumento de la presión del sistema por lo que la reacción se lleva a cabo en autoclave. Parámetros como la temperatura, el tiempo, el tipo de tensoactivo y la relación tensoactivo/reactivos inciden directamente en la morfología y el tamaño de partícula de los productos.

Con el fin de modular la morfología de la bismutinita con un agente químico se probaron varios tipos de tensoactivos tales como el catiónico bromuro de cetiltrimetilamonio, $(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$ (CTAB), el no iónico polietilenglicol hexadecil eter, $HO(CH_2CH_2O)_{20}C_{16}H_{33}$ (Brij 58) y el neutro dodecilamina, $CH_3(CH_2)_{11}NH_2$ (DDA). La amina primaria, DDA, fue el único tensoactivo que incidió sobre la morfología del Bi_2S_3 por lo que se trabajó con ella bajo las mismas condiciones de reacción que en la sección anterior: se usó DMF como disolvente a temperaturas de 60 y 80 °C por 22 horas. La razón molar $[DDA]/[Bi]$ fue de 0.5 y 2.

El sulfuro de bismuto sintetizado con este tensoactivo (Figura 32a) se obtuvo con una morfología preferentemente unidimensional (Figuras 33a y b) a una temperatura de 80 °C cuando la relación $[DDA]/[Bi]$ fue de 0.5. Las barras obtenidas presentaron diámetros de entre 15 y 30 nm con longitudes de entre 300 y 1000 nm. Estructuras muy similares se obtuvieron cuando se incrementó la relación $[DDA]/[Bi]$ a 2 (Figura 33c). Las barras presentaron una distribución atómica cristalina en ambos casos (Figura 33d). Cuando la reacción se llevó a cabo con una mayor cantidad de amina las partículas obtenidas presentaron una cubierta amorfa (Figura 33c) que corresponde a la fase orgánica, ya que desapareció después de que la muestra fue calcinada a 250 °C por 4 horas. De las barras obtenidas sólo quedaron fragmentos, lo que indica que el agente químico interacciona a nivel superficial con la fase cristalina inorgánica dirigiendo y restringiendo el crecimiento de los nanocristales a una dimensión e inhibiendo a su vez el crecimiento dendrítico que se presenta en ausencia de tensoactivo.

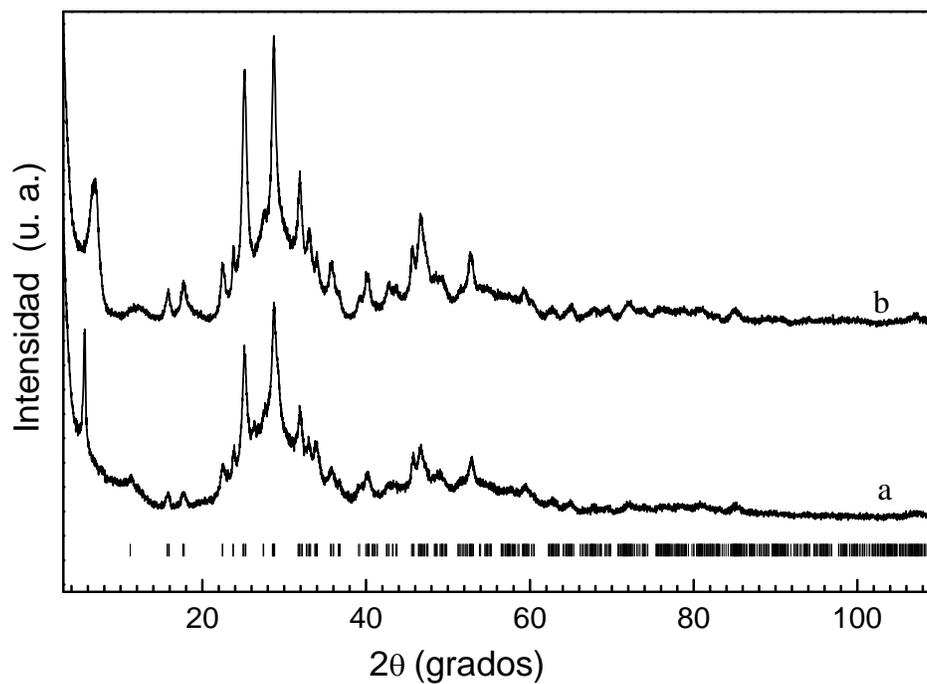


Figura 32 Patrones de DRX del Bi_2S_3 obtenido a 80°C con una relación $[\text{DDA}]/[\text{Bi}]$ de: (a) 0.5; (b) 2. Las marcas corresponden a la bismutinita, JCPDS No. 17-320.

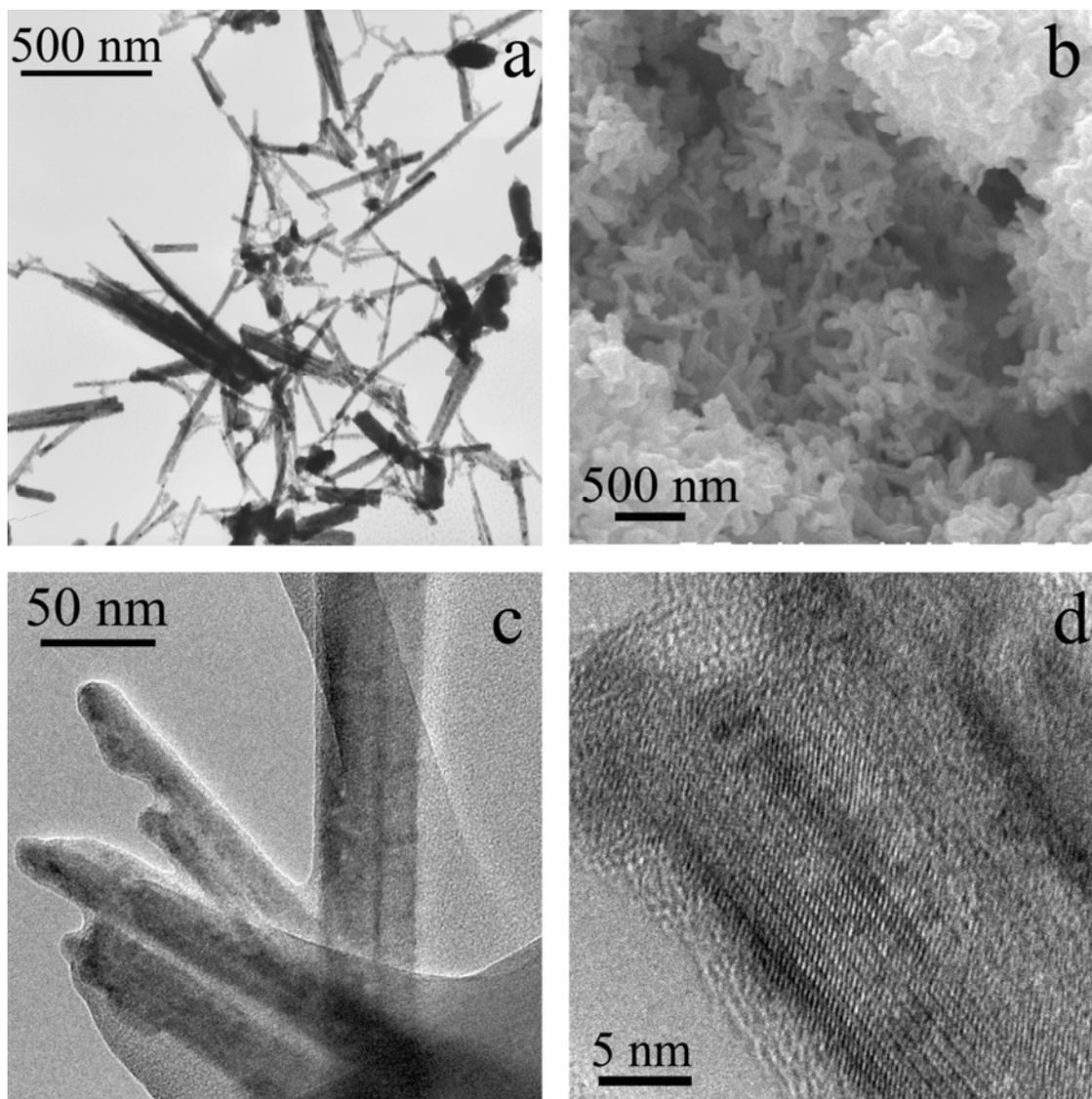


Figura 33 Bi_2S_3 obtenido a 80°C con DDA: (a) imagen de MET y (b) imagen de MEB de la muestra con una relación $[\text{DDA}]/[\text{Bi}] = 0.5$; (c) imagen de MET y (d) imagen de MET de alta resolución de la muestra con una relación $[\text{DDA}]/[\text{Bi}] = 2$.

Al llevar a cabo la síntesis a una temperatura de 60°C con una relación $[\text{DDA}]/[\text{Bi}] = 0.5$ durante 22 horas se obtuvo a la fase cristalina bismutinita (Figura 34a). La muestra resultó poco homogénea, constituida por estructuras similares a las observadas en ausencia del agente orgánico (sección 4.1.3.2): arreglos lineales de nanocapsulas (Figura 35a) con diámetros que varían desde 15 hasta 25 nm y longitudes de

varios cientos de nanómetros. La baja temperatura de trabajo no permitió que el surfactante tuviera una actuación determinante en la morfología del compuesto como en el caso de la síntesis llevada a cabo a 80 °C.

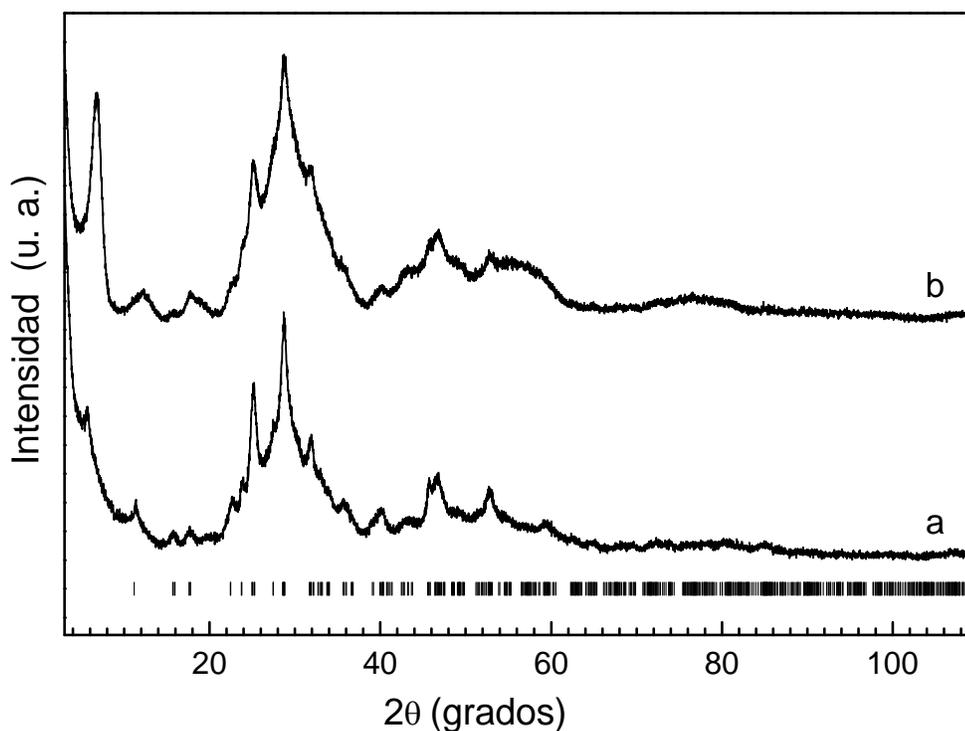


Figura 34 Difractograma del Bi_2S_3 obtenido a 60°C con una relación $[\text{DDA}]/[\text{Bi}]$ de: (a) 0.5; (b) 2. Las marcas corresponden a la bismutinita, JCPDS No. 17-320.

Al trabajar con una relación $[\text{DDA}]/[\text{Bi}] = 2$ se obtuvo una muestra con máximos de intensidad muy anchos que se identificaron con los más intensos que caracterizan a la bismutinita (Figura 34b). El producto inorgánico en presencia del molde químico adquirió una morfología hasta ahora no reportada para este sulfuro: semicubos en coexistencia con estructuras de confinamiento en dos dimensiones de gran longitud (Figura 35b). Los semicubos tienen lados de algunos cientos de nanómetros y parecen estar hechos por las estructuras unidimensionales entrelazadas (Figura 35c) que a su vez forman estructuras laminares (Figura 35d).

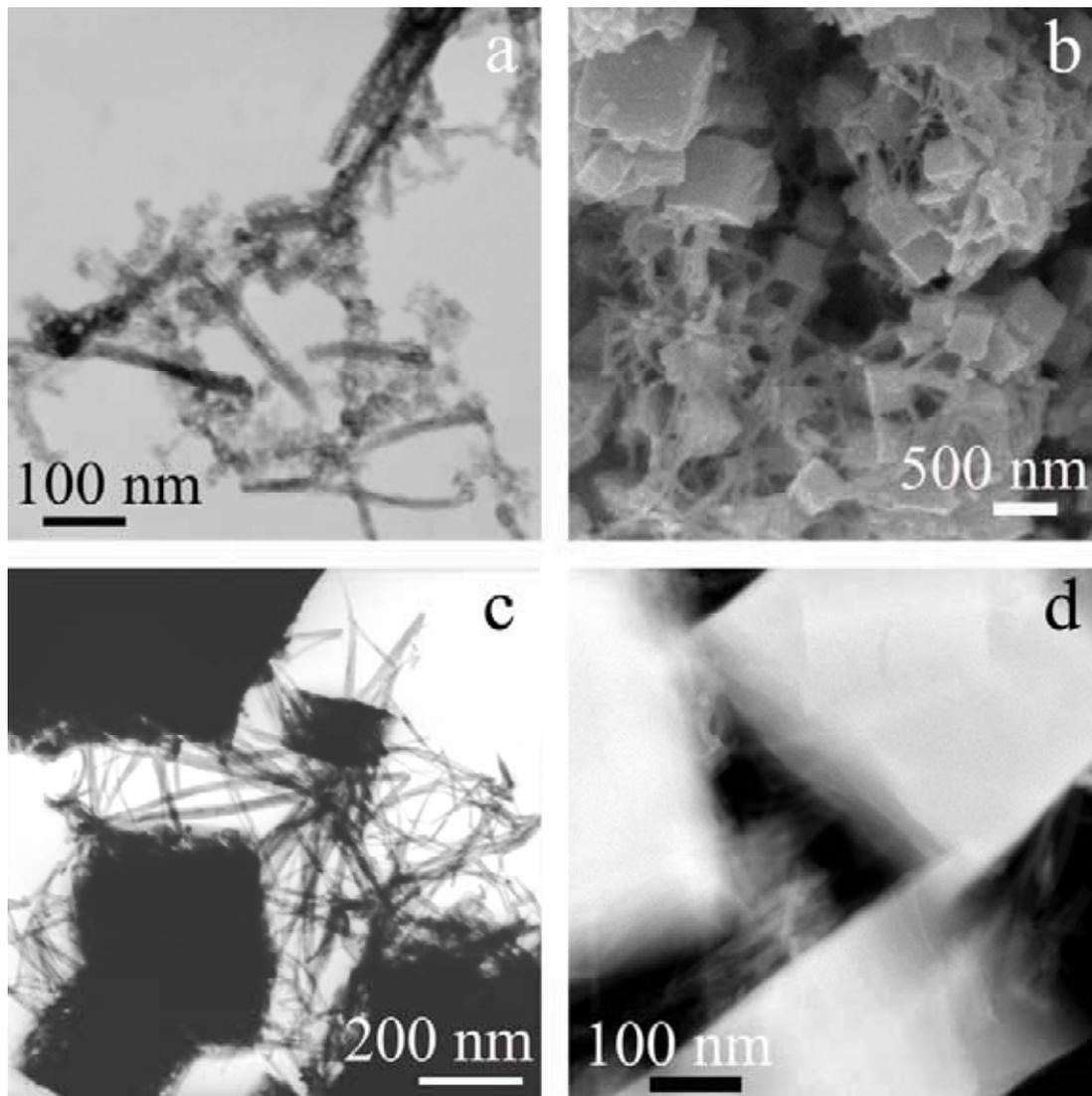


Figura 35 Bi_2S_3 obtenido a 60°C con una relación $[\text{DDA}]/[\text{Bi}]$ de:
 (a) 0.5, imagen de MET; (b) 2, imagen de MEB; (c) 2, imagen de MET y (d) 2 contraste Z.

Para determinar el origen de estas estructuras semicúbicas se realizó el experimento a diferentes tiempos de reacción y al analizar los productos se encontró que lo primero que se forma son las estructuras unidimensionales (Figura 36a) que tienden a acomodarse de manera paralela entre ellas, como ya se había observado en ausencia del agente químico. Posteriormente, la abundancia de fibras y la presencia del molde químico

hace que las estructuras unidimensionales crezcan unas sobre otras (Figura 36b) entrelazándose en las tres dimensiones y coalesciendo para dar lugar a estructuras laminares (Figura 36c), que al apilarse forman las estructuras semicúbicas. Con el transcurso del tiempo los cubos se vuelven abundantes (Figura 36d).

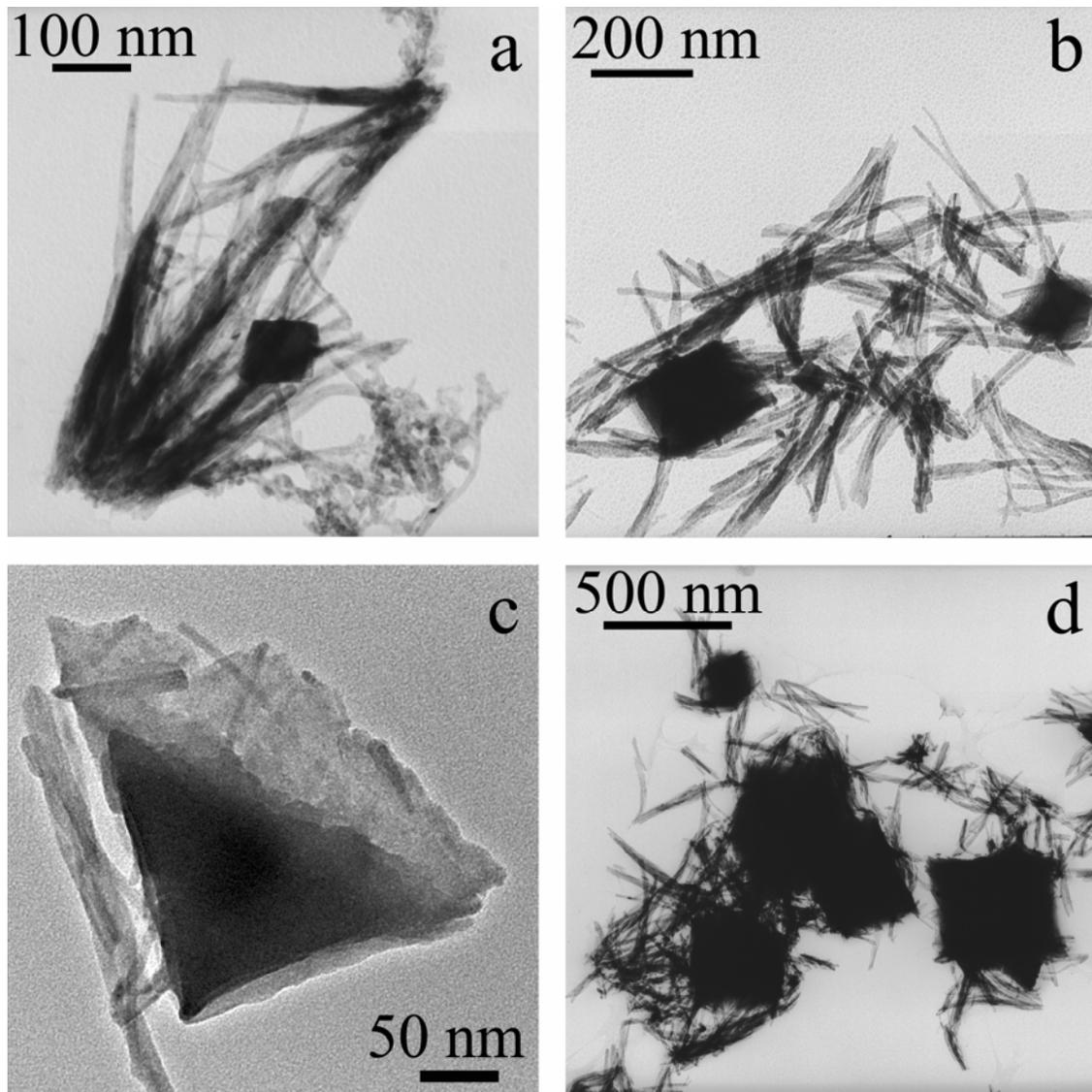


Figura 36 Imagen de MET del Bi_2S_3 obtenido a 60°C con una relación $[\text{DDA}]/[\text{Bi}] = 2$ y después de: (a) 4 horas; (b) y (c) 8 horas; 12 horas reacción.

Este tipo de crecimiento, aunque en dos dimensiones, a base de fibras que se entrelazan para formar nanoredes o nanotejidos lo observaron Sigman y Korgel²² en ausencia de disolvente, en presencia de un surfactante aniónico y a altas temperaturas (240 °C). La obtención de estas estructuras requiere de poca energía, bajo las condiciones utilizadas en el presente trabajo, ya que se presenta tan sólo alrededor de los 60 °C. Las fibras son más abundantes cuando esta temperatura es ligeramente mayor, sin embargo, por debajo de ella no se observan semicubos, sólo fibras aglomeradas y estructuras laminares, lo anterior indica que se trata de una estructura metaestable con respecto a la morfología unidimensional.

La adopción de esta morfología puede entenderse en términos de la celda unitaria pseudo cúbica¹¹⁶ de la bismutinita, ya que los parámetros de red $a = 1.1297$ nm, $c = 1.1143$ nm y $3b = 1.1942$ nm son casi iguales, por lo que estas condiciones de síntesis favorecen la obtención de esta superestructura. Esta morfología ha sido observada en sistemas cúbicos como el hierro metálico¹⁸⁰ en presencia de hexadecilamina y un ácido de cadena larga, la plata¹⁸¹ en etilenglicol y polivinilpirrolidona como agente estabilizador y el óxido de cobre¹⁸² (Cu₂O) por medio de la oxidación electroquímica de cobre metálico.

Las estructuras unidimensionales que coexisten con los cubos presentaron diámetros entre 15 y 25 nm y longitudes de más de media micra. Un análisis por microscopia electrónica de alta resolución mostró que en su mayoría se trata de barras cristalinas (Figura 37a) que tienden a crecer a lo largo del eje cristalográfico b (Figura 37b). Una exploración detallada de la muestra reveló la existencia de algunas estructuras tubulares (Figuras 37e y d).

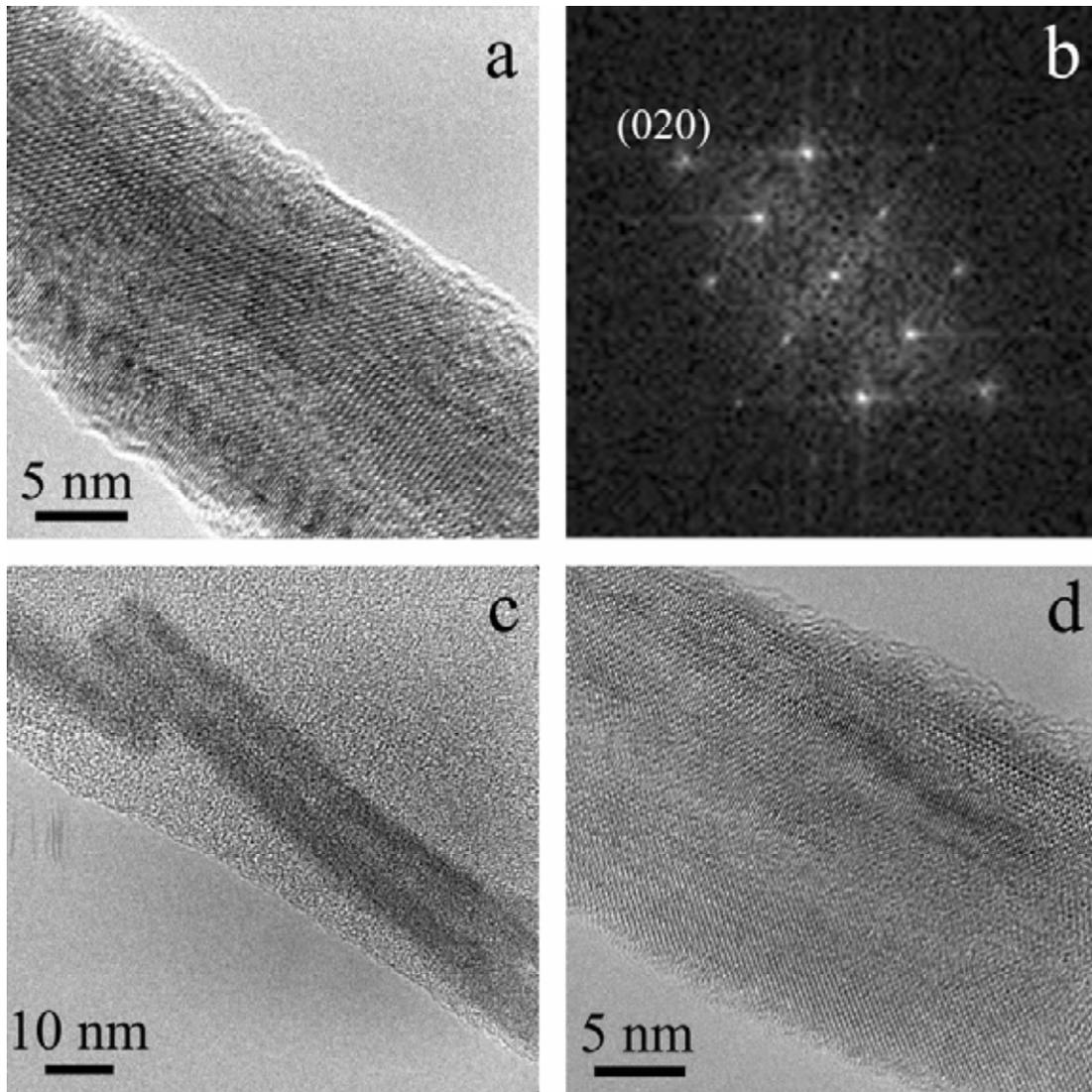


Figura 37 Imágenes de MET de alta resolución de las estructuras unidimensionales obtenidas con DDA a 60 °C: (a) Fibra cristalina; (b) imagen de la TF de la fibra; (c) y (d) Tubo.

Tanto los semicubos como las barras largas de bismutinita desaparecieron cuando el molde químico se removió a 260 °C, en su lugar sólo quedaron fragmentos o barras cortas.

Los patrones de difracción de todas las muestras obtenidas con la asistencia de la dodecilamina presentaron un máximo de intensidad que no es característico de la fase

cristalina bismutinina (Figuras 32 y 34). Esta reflexión se localizó a $2\theta = 6.98$ grados que equivale a una distancia interplanar de 12.795 \AA y su intensidad se correlacionó con la concentración de la amina así como con la temperatura de trabajo.

La existencia de mesoestructuras obtenidas con la asistencia de surfactantes¹⁸³ suelen generar reflexiones a bajos ángulos cuyas magnitudes en términos de distancias no corresponden al espaciamiento entre planos en una celda unitaria sino al existente entre estructuras como poros¹⁸³⁻¹⁸⁵ o láminas.^{186,187} La magnitud de estos espaciamientos depende del tamaño de la cadena del agente orgánico empleado y, el tipo de mesoestructura (cúbica, hexagonal, lamelar) determina el patrón de las reflexiones correspondientes.¹⁸⁸ Como la microscopía electrónica de alta resolución no reveló la presencia de arreglos de poros que pudieran ocasionar la reflexión extra en el sulfuro de bismuto obtenido, se consideró la posibilidad de que la reflexión adicional correspondiera a una estructura de tipo laminar que puede observarse en el caso de los semicubos. Muhr¹⁷³ y su equipo han reportado que el patrón de difracción característico de una estructura laminar moldeada por la DDA presenta tres reflexiones a un ángulo 2θ aproximado a 2.7, 6.6 y 9.8 grados. La primera es la más intensa y corresponde a la distancia entre las láminas considerando que la amina primaria se encuentra ocupando ese espacio y equivale aproximadamente dos veces la longitud de su cadena hidrocarbonada. Las intensidades de la segunda y tercera reflexión son considerablemente menores y disminuyen en ese orden.

La posición de la reflexión extra presente en las muestras coincide con la segunda que describe a la estructura laminar, sin embargo no se encontró la de mayor intensidad aun cuando las muestras fueron medidas en difracción de rayos X con diferentes condiciones desde $2\theta = 0.5^\circ$.

La distancia que corresponde a la reflexión adicional es similar a la longitud de la cadena de la DDA por lo que cabía la posibilidad de que sí describiera la distancia entre estructuras laminares en un arreglo diferente al propuesto por Muhr. Para corroborar esta posibilidad se llevó a cabo la síntesis a 60°C por 22 horas modificando la longitud de la cadena hidrocarbonada de la amina primaria para lo que se utilizó hexilamina (6 átomos de carbono (HA)) y octadecilamina (18 átomos de carbono (ODA)). La relación $[A]/[Bi]$ se conservó igual a 2.

El patrón de difracción de rayos X de ambos productos presentó la reflexión adicional prácticamente en la misma posición a la obtenida con DDA (Figura 38) y en ningún caso se localizó alguna reflexión extra a ángulos menores. Estos resultados indican que esta reflexión no corresponde a una distancia interlaminar determinada por la amina.

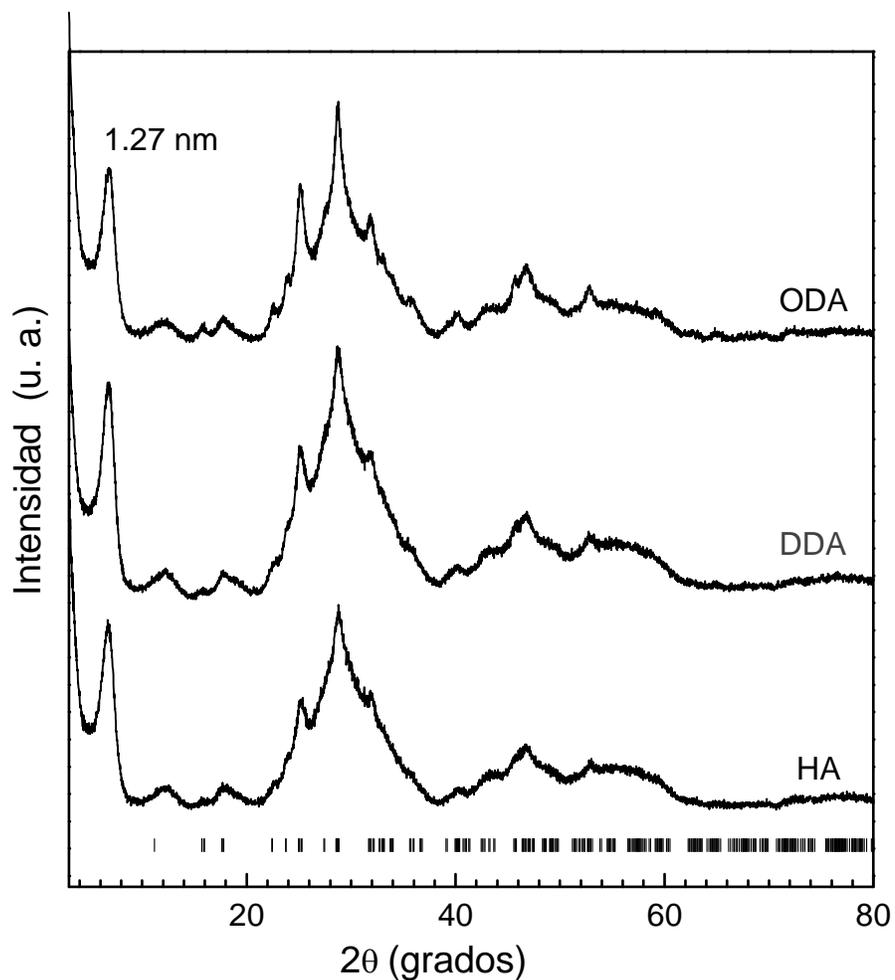


Figura 38 Patrones de DRX del Bi₂S₃ obtenido después de 22 horas a 60°C en presencia de la amina primaria: HA, DDA y ODA. Las marcas corresponden a la bismutinita, JCPDS No. 17-320.

Morfológicamente las muestras fueron muy similares a la obtenida con DDA (Figura 39), la presencia de semicubos fue abundante y presentaron aristas mejor definidas y dimensiones menores cuando la longitud de la cadena hidrocarbonada del molde químico era menor. La HA también favoreció la presencia de fibras que crecieron de manera preferencial a lo largo del eje cristalográfico *b* (Figuras 39c y d). Por otra parte la muestra obtenida con ODA casi no presentó fibras. Estos resultados indican que la longitud de la cadena de la amina influye directamente en la morfología y en el tamaño de la estructura que se obtiene.

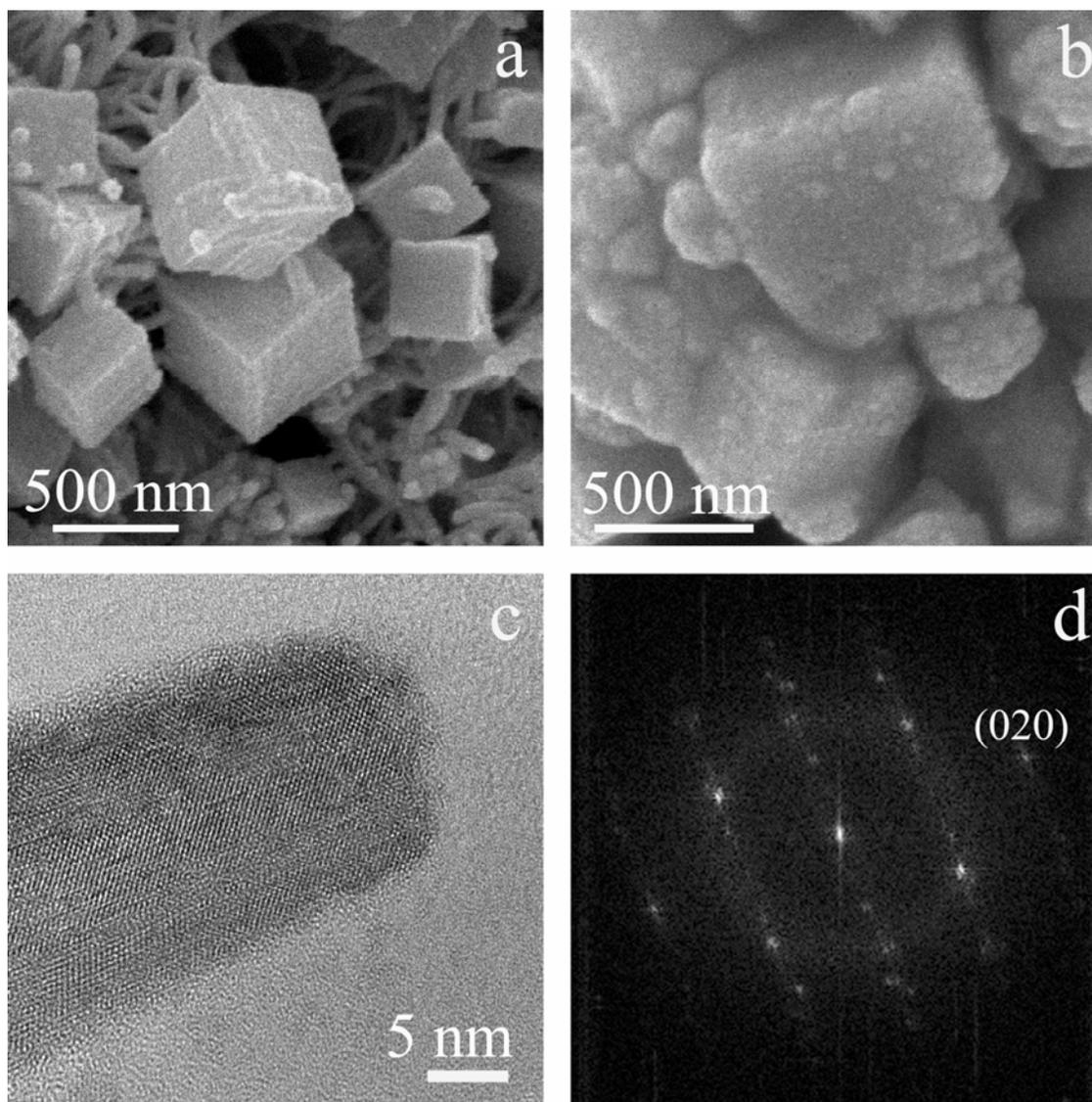


Figura 39 Muestras obtenidas a 60 °C después de 22 horas: (a) imagen de MEB de la muestra preparada con HA; (b) imagen de MEB de la muestra obtenida con ODA; (c) imagen de ME de alta resolución de una fibra obtenida con HA; imagen de la TF de la fibra anterior.

La reflexión a bajo ángulo puede ser explicada entonces analizando la estructura cristalina de la bismutinita. La simetría de la celda unitaria es baja por lo que su interacción con el agente orgánico podría estar provocando algún rompimiento en ella generando una reflexión originalmente no permitida cuya distancia interplanar, $d = 1.1298$ nm que es muy cercana a la determinada para la reflexión extra $d = 1.27$ nm y que corresponde a la familia de planos (100). El rompimiento de la simetría de la bismutinita ya había sido notado por Sigman y Korgel¹³ al analizar fibras por microscopía electrónica de alta resolución, lo que produjo puntos de difracción adicionales.

En la Figura 40 se muestra un resumen gráfico de la formación de nanoestructuras con el uso de una amina primaria como molde químico descrita en esta sección.

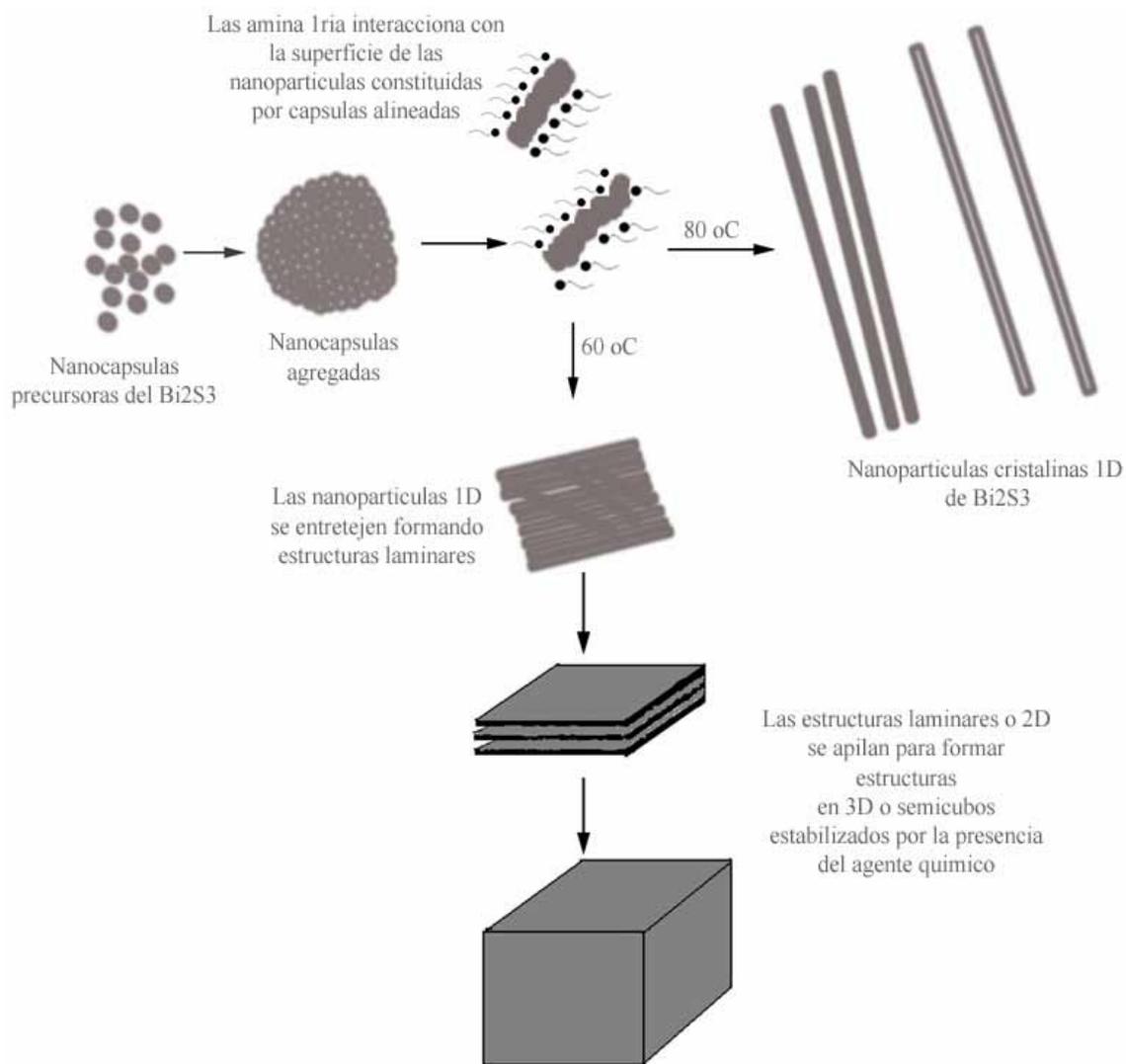


Figura 40 Resumen gráfico de la obtención de nanoestructuras de Bi_2S_3 con el uso de una amina primaria como agente modulador de la estructura.

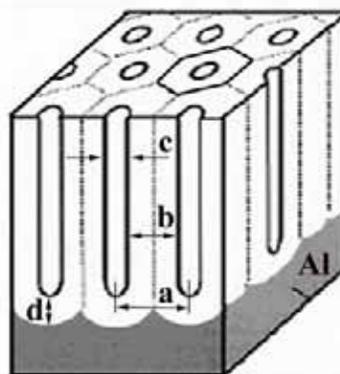
4.3 Obtención de nanoestructuras de Bi_2S_3 con moldes físicos.

Los arreglos de óxido de aluminio poroso¹⁸⁹⁻¹⁹¹ obtenidos por el anodizado de aluminio metálico de alta pureza constituyen una de las opciones más exploradas para la obtención de diversas nanoestructuras,¹⁹²⁻¹⁹⁴ entre ellas nanoalambres y nanotubos. Los poros de la alúmina son cilindros huecos que actúan como un molde físico que confina el crecimiento de elementos¹⁹⁵⁻¹⁹⁷ y compuestos tanto de tipo orgánico¹⁹⁸ como inorgánico.¹⁹⁹⁻²⁰¹ Algunas nanoestructuras confinadas en dos dimensiones de sulfuros como el CdS ²⁰²⁻²⁰⁴ y el MoS_2 ,²⁰⁵ han sido obtenidas utilizando este tipo de moldes. Para el caso del sulfuro de bismuto, algunos trabajos con este método han informado la obtención de flores²⁰⁶ y de alambres²⁰⁷ pero no de tubos.

La primera etapa de esta parte del trabajo consistió en obtener al óxido de aluminio poroso y caracterizarlo, ya que distinguir entre el producto que se obtiene y la propia estructura del molde no es trivial.²⁰⁸⁻²⁰⁹

Cuando una lámina de aluminio de alta pureza se oxida en medio ácido bajo condiciones electroquímicas controladas, se obtiene una estructura de cilindros huecos ordenados: el eje de todos los cilindros es perpendicular a la lámina, mientras que sus secciones forman una estructura densamente compacta sobre la superficie de la lámina formando una estructura hexagonal. En esta estructura se identifica una unidad básica o celda (hexágono en la Figura 41) constituida por un poro, una pared de óxido de aluminio y una capa de óxido en su base que es la primera que se forma durante el proceso de anodizado y se denomina capa barrera. Así, el diámetro del poro y el espesor de la pared determinan la dimensión de la celda.

Figura 41 Arreglo de poros de óxido de aluminio obtenido por anodizado. Cada hexágono es una celda cuya dimensión **a** esta dada por el espesor de la pared **b** y el diámetro del poro **c**. Se aprecia también el espesor de la capa barrera **d** y la base de aluminio **Al** sobre la que ha crecido el arreglo.



El tamaño de la celda y de los poros depende del voltaje con el que se lleva a cabo la oxidación del aluminio, siendo mayor cuando el voltaje aumenta entre los 20 y los 120 volts.¹⁸⁹ La Tabla 13 presenta el tamaño promedio de poro que se obtiene a diferentes condiciones de síntesis. La longitud que los poros alcanzan depende del tiempo de anodizado.

Electrolito	Concentración	Voltaje (V)	Diámetro de poro
H ₂ SO ₄	0.3M	20	~20nm
H ₂ C ₂ O ₄	0.3M	40	~40-60nm
H ₃ PO ₄	0.5M	100	~100nm

Tabla 13 El diámetro de poro promedio que se obtiene puede controlarse cambiando las condiciones de anodizado.

Por sus dimensiones, la caracterización morfológica de estas estructuras se ha llevado a cabo principalmente por microscopia electrónica de barrido con el auxilio de diversos métodos de preparación de las muestras tales como el recubrirlas con oro para lograr mayores ampliaciones y mejores fotografías y la obtención de réplicas de sílica y formvar.¹⁸⁹ También se ha usado la microscopia electrónica de transmisión; en este caso el anodizado se lleva a cabo por tiempos muy cortos¹⁸⁹ con el fin de obtener muestras lo suficientemente delgadas; otra manera de obtener muestras pequeñas es

moler un trozo de la alúmina porosa o hacer cortes utilizando un ultramicrotomo.¹⁹⁰ Cualquier forma de preparación de la muestra para microscopía electrónica de transmisión, requiere separar la región de la lámina que sufrió el anodizado del resto que no se alcanza a anodizar (el cual queda como aluminio metálico). Tanto la microscopía electrónica de barrido como la de transmisión implican una preparación de la muestra que puede ser muy laboriosa y tardada, además de que la parte que se analiza no se puede recuperar. Una alternativa la constituye la microscopía de fuerza atómica²¹⁰ en la que la muestra no requiere de una preparación especial por lo que puede ser reutilizada, sin embargo, el tiempo que toma el obtener buenas imágenes es largo.

En este trabajo se propone una novedosa y sencilla técnica de caracterización de las estructuras de alúmina porosa: la dispersión de rayos X a bajos ángulos, SAXS (por sus siglas en inglés Small Angle X-ray Scattering), que puede llevarse a cabo en un equipo convencional de dispersión de rayos X a ángulos pequeños. A pesar de que la técnica es ampliamente usada para investigar las características de poros en el intervalo de 2–200 nm, muy pocos trabajos han explorado sus posibilidades para las estructuras de óxido de aluminio anodizado y para ello han hecho uso de una fuente de rayos X en un acelerador (synchrotron).^{211,212}

Cuando la muestra se coloca con los poros perpendiculares al haz de rayos X, los perfiles de intensidad de SAXS son una convolución de un factor de forma de un cilindro para los poros individuales y un factor de estructura en dos dimensiones para el arreglo hexagonal de los canales paralelos. Las posiciones de los máximos de intensidad son interpretadas como pseudos-picos de Bragg provenientes del arreglo hexagonal de los poros.²¹² La posición del primer máximo de intensidad (Figura 42) corresponde al tamaño de la celda (Figura 43), lo que es consistente con los resultados obtenidos por Benfield.²¹²

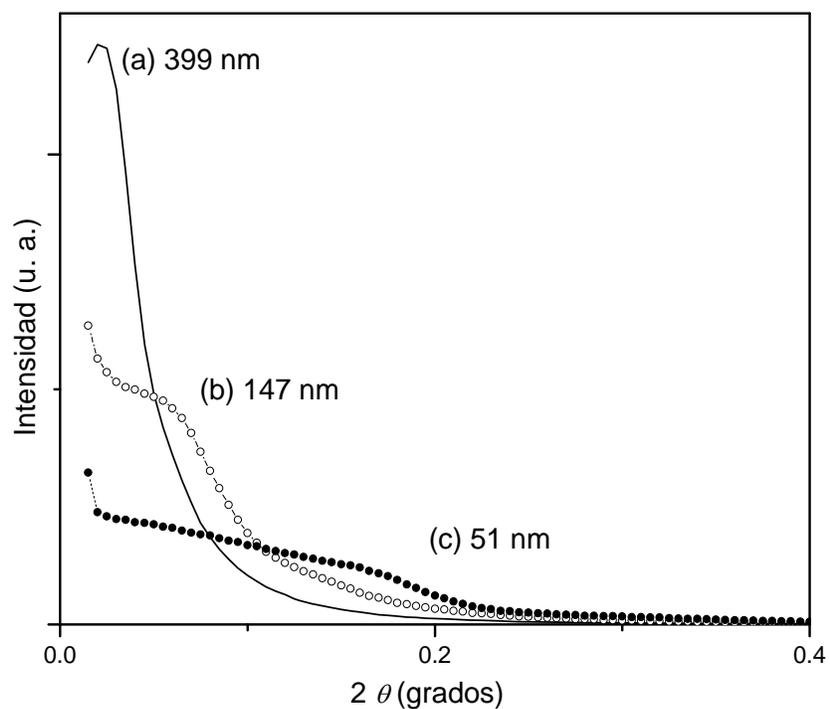


Figura 42 Gráficas de SAXS de los moldes de alúmina porosa. El máximo de intensidad revela la magnitud de la celda obtenida en: (a) ácido fosfórico, (b) ácido oxálico y (c) ácido sulfúrico.

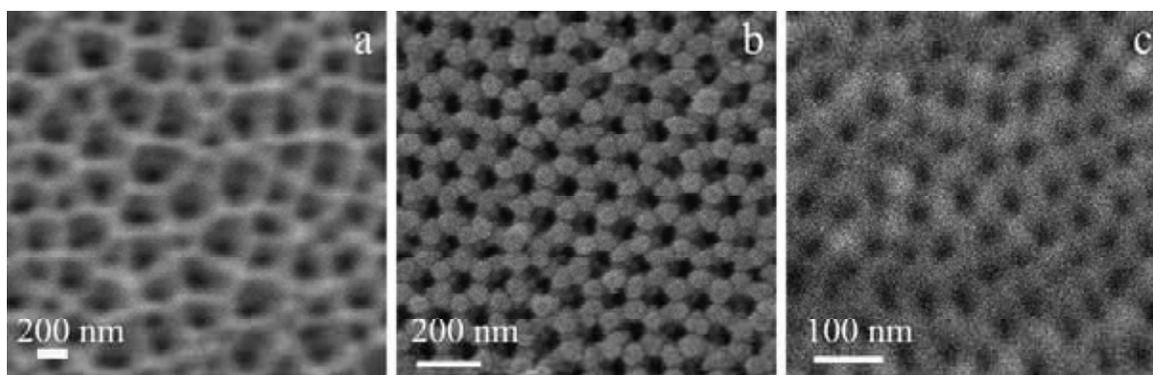


Figura 43 Imágenes de MEB de los moldes de alúmina porosa en donde se puede apreciar el tamaño de la celda obtenida en: (a) ácido fosfórico, celda ~380 nm, (b) ácido oxálico, celda ~138 nm y (c) ácido sulfúrico, celda ~54 nm.

Cuando se trata de poros altamente ordenados el patrón SAXS presenta dos máximos de intensidad adicionales (Figura 44) que pueden asociarse al espesor de la pared y al diámetro de los poros. Los moldes obtenidos en ácido oxálico presentan arreglos de poros muy ordenados después de un segundo anodizado de la lámina de aluminio; los arreglos obtenidos en ácido sulfúrico tienen un orden menor y los obtenidos en ácido fosfórico no se ordenan

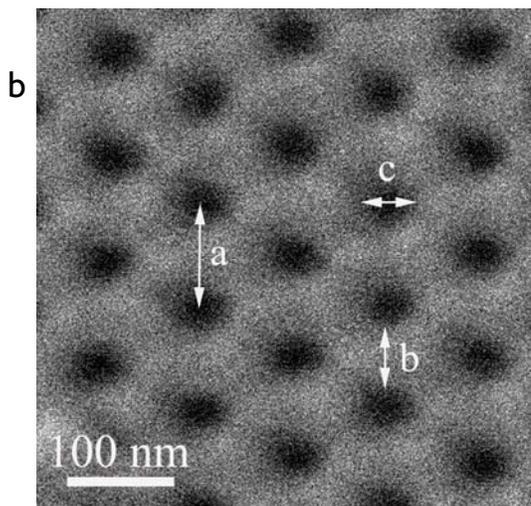
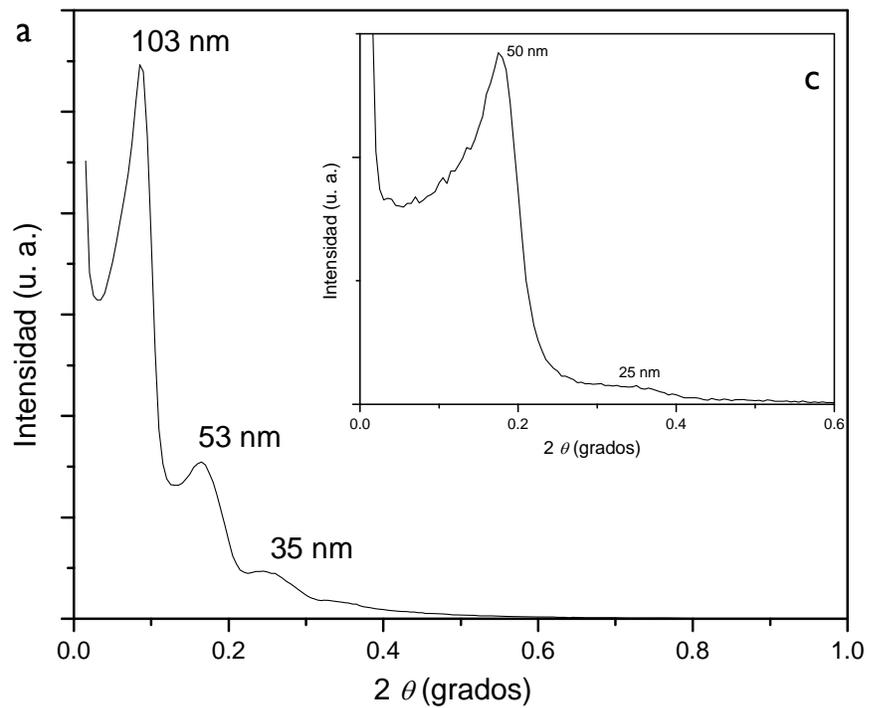


Figura 44 (a) Gráfica de SAXS de un molde de alumina obtenido en ácido oxálico, el patrón refleja la presencia de poros altamente ordenados. Los 3 máximos de intensidad pueden asociarse al tamaño de la celda, el espesor de la pared y el diámetro de los poros respectivamente; (b) imagen de MEB del molde; (c) gráfica de SAXS de un molde hecho en ácido sulfúrico, solo se observan 2 máximos de intensidad.

En resumen, los resultados anteriores permiten saber si se tiene una estructura porosa, el tamaño de la celda formada, si los poros se encuentran ordenados y, de ser así, el tamaño de su diámetro y el de sus paredes. Otro dato importante es que el patrón SAXS es sensible a la zona en la que el haz de rayos X incide, es decir, se puede determinar qué tan homogénea es la muestra exponiendo una zona diferente al haz, ya que éste abarca aproximadamente 0.01 mm de ancho por 10 de largo. Una gran ventaja de la técnica con respecto a las tradicionales de microscopía es que no se requiere de preparación alguna, es decir, el molde de alúmina porosa fue medido tal y como se obtuvo después del proceso de anodizado. No fue necesario separar el molde del sustrato de aluminio y la muestra no se pierde, se puede seguir utilizando de manera íntegra después del análisis. Adicionalmente, la medición de SAXS dura aproximadamente 20 minutos dependiendo de las condiciones establecidas.

El principio de la técnica de SAXS involucra la interferencia de la radiación dispersada de manera coherente por diferentes regiones de un material heterogéneo. El patrón SAXS de los moldes de alúmina porosa depende del contraste entre la densidad electrónica de la matriz y de los poros vacíos. De esta manera cuando los poros contienen material en su interior pero algunos quedan vacíos o no están completamente llenos se espera que la intensidad del perfil de contraste SAXS disminuya, como lo notó Benfield.²¹² En la Figura 45 se observa la comparación de la intensidad de los perfiles SAXS de un molde de alúmina, primero vacío y luego impregnado en la mezcla precursora $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / Tu en DMF y tratado a 370 °C.

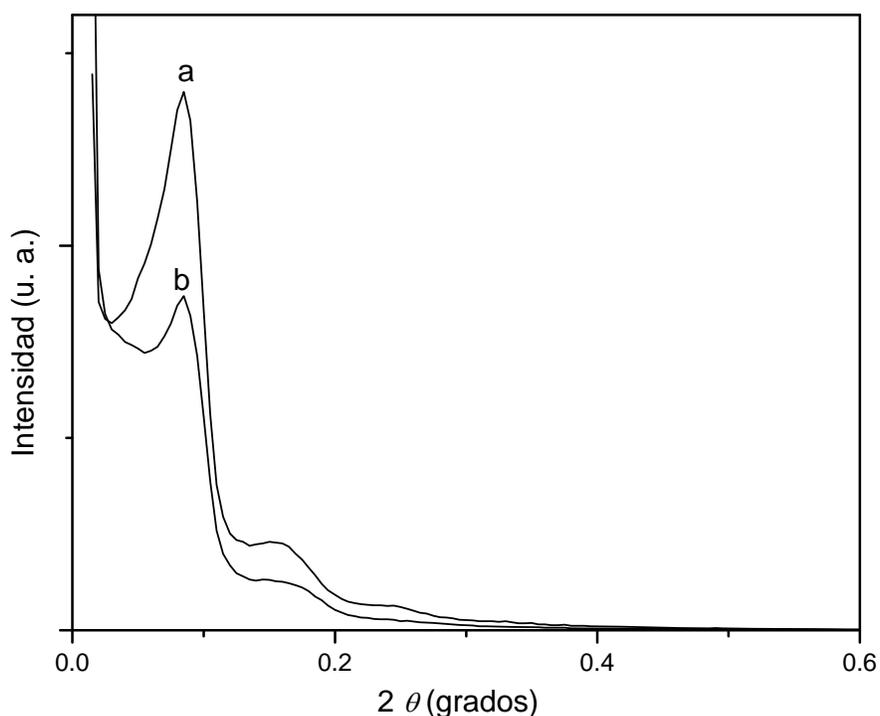


Figura 45 Gráfica de SAXS de un molde de alúmina oxálica (a) vacío y (b) con Bi_2S_3 .

El óxido de aluminio anodizado se caracteriza por tener una distribución atómica amorfa (Figura 46a), lo que permite saber por medio de difracción de rayos X cuando se tiene una fase cristalina en ella (Figura 46b).

Para analizar por microscopía electrónica el producto obtenido el molde se disolvió en hidróxido de sodio al 10 % en peso a 30 °C. El producto se lavó con agua destilada y se dispersó en etanol para luego ser colocado sobre una rejilla. La muestra estuvo constituida por tubos cuyo diámetro fue determinado por el molde, como se esperaba (Figura 47), pero no se observó la formación de otra clase de estructuras como las nanoflores formadas sobre la superficie de la alúmina como lo reportaron W.-B. Zhao y sus colaboradores.¹¹⁸ En la Figura 47a se observa (con el haz de electrones paralelos al eje de los tubos) un conjunto de los nanotubos obtenidos, algunos presentan algo de material en su interior. Por medio de la técnica de contraste z se observa que los tubos tienen paredes gruesas, Figura 47b, y por alta resolución se corrobora que las paredes son cristalinas como ya lo había revelado la difracción de

rayos X Figuras 47c y 47d. Un análisis por EDS de un tubo confirma la presencia de Bi y S (Figura 48), se identifica aluminio en muy baja proporción y la presencia de cobre se debe a la rejilla.

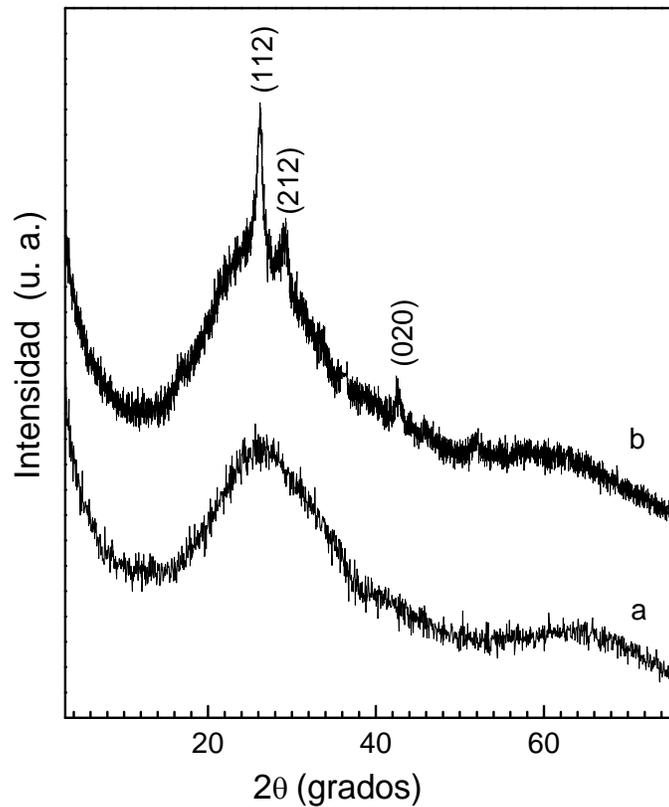


Figura 46 Patrón de DRX de un molde de alúmina porosa (a) vacío, (b) con Bi_2S_3 , se identifican entre paréntesis los índices de Miller correspondientes a la bismutinina.

Los nanotubos tienen un diámetro externo de entre 50 y 70 nm, uno interno de aproximadamente 10 nm y una pared de 26nm. La presencia de tubos en la matriz de alúmina explica también los resultados obtenidos por SAXS que indican que los poros no están completamente llenos.

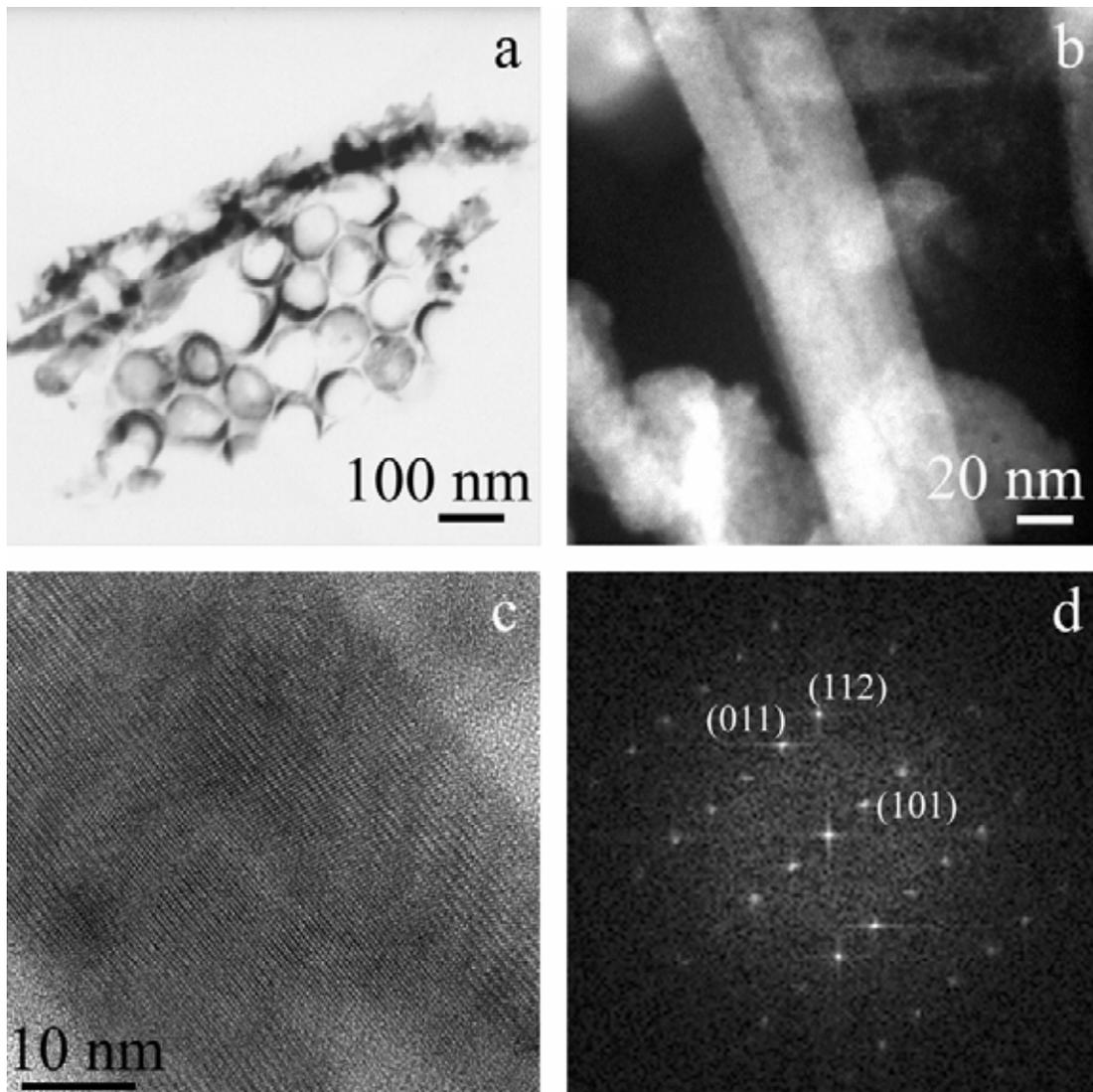


Figura 47 Nanotubos de Bi_2S_3 obtenidos con un molde de Al_2O_3 porosa preparada con $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (a) Imagen de MET de un conjunto de tubos, (b) imagen de ME de alta resolución en modo contraste Z de un tubo, (c) imagen de ME de alta resolución en modo transmisión del tubo, (d) imagen de la TF de la pared del tubo, se identifican planos cristalográficos característicos de la bismutinita.

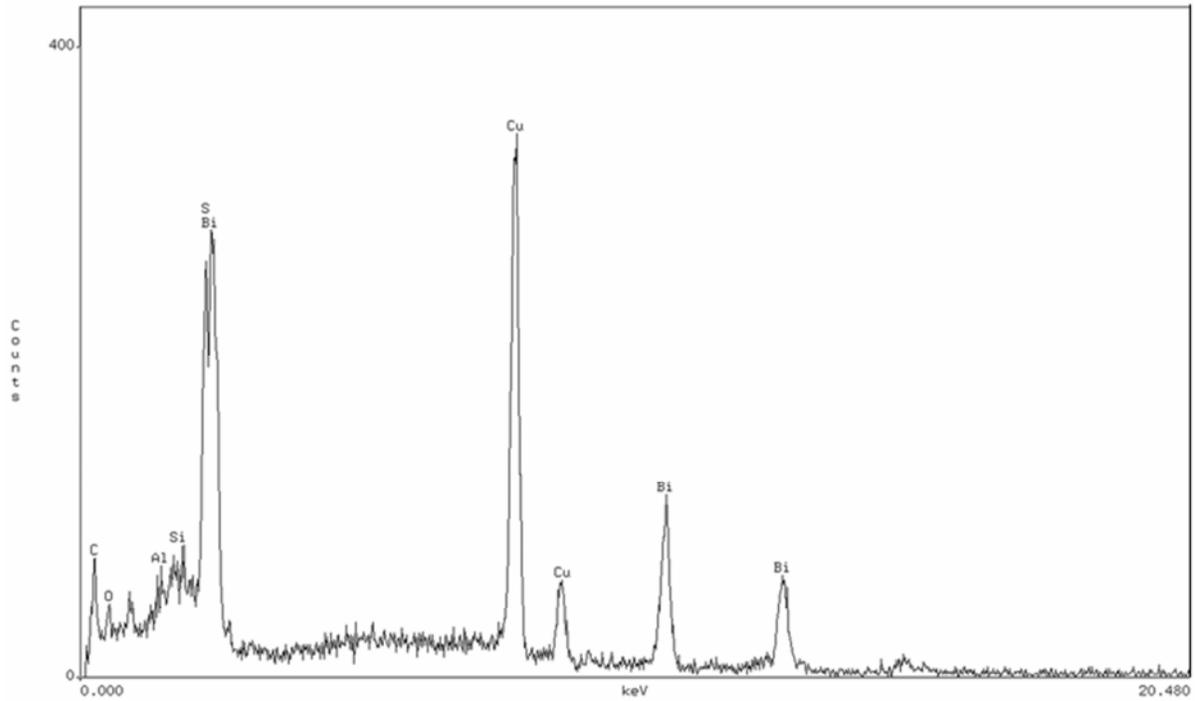


Figura 48 EDS de uno de los nanotubos.

También se obtuvieron nanotubos de bismutinina con diámetros mayores utilizando moldes de alúmina hechos en ácido fosfórico (Figura 49). Se observan algunos con más de un orificio (Figura 49b) lo que se debe a defectos en la formación de los poros de óxido de aluminio durante el proceso de anodizado, este fenómeno se observó sólo en los moldes con mayor diámetro de poro.

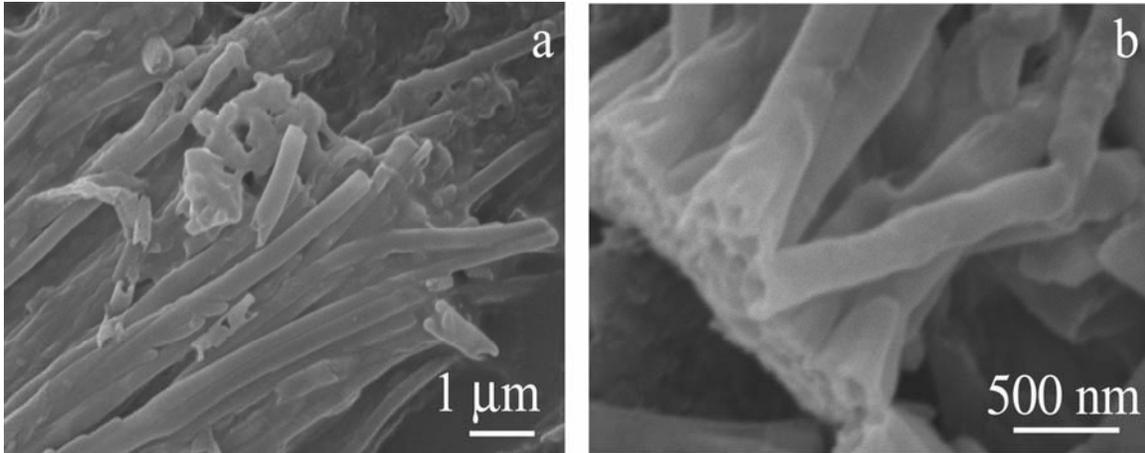
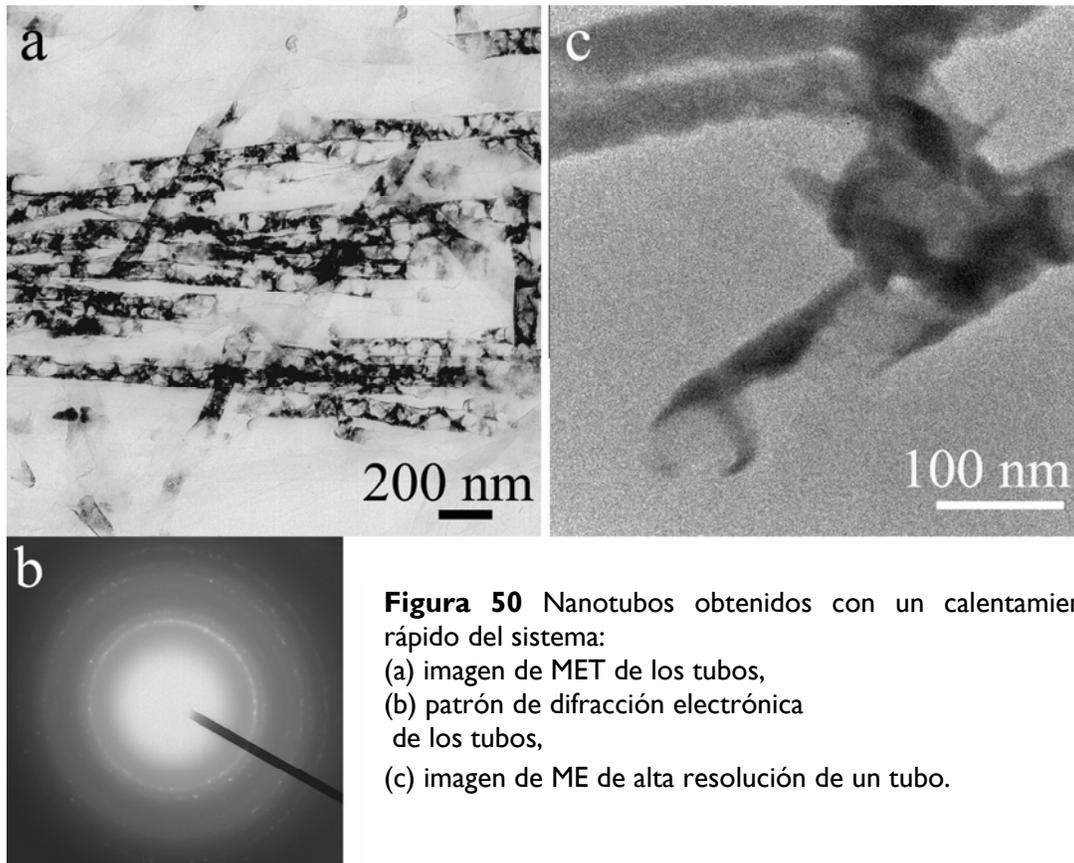


Figura 49 Imágenes de MEB de los nanotubos de bismutinita obtenidos en moldes de alumina porosa preparados con ácido fosfórico.

Un factor importante en la obtención de tubos con una pared uniforme es la velocidad de calentamiento del molde impregnado con el precursor. Los tubos que se aprecian en la Figura 47 se obtuvieron calentando la muestra a una razón de 5 grados por minuto. Una vez alcanzada la temperatura de interés, la muestra se mantuvo ahí por 4 horas y luego se dejó enfriar simplemente apagando el sistema de calentamiento. Todo el proceso se llevó a cabo bajo una atmósfera reductora de N_2/H_2 .

Cuando la muestra se calentó de manera menos gradual, los nanotubos obtenidos parecen estar hechos por fragmentos de material cristalino (Figuras 50a y b) que corresponde a la bismutinita y presentan paredes poco homogéneas.



En la Figura 51 se resume el mecanismo propuesto por el cual se forman los nanotubos en los canales de la alúmina porosa. El proceso se podría llevar a cabo por el fenómeno de mojado de los poros por la disolución precursora del Bi_2S_3 . Es muy probable que el mojado sea sólo parcial ya que en estas dimensiones un mojado completo requeriría de muy altas presiones.

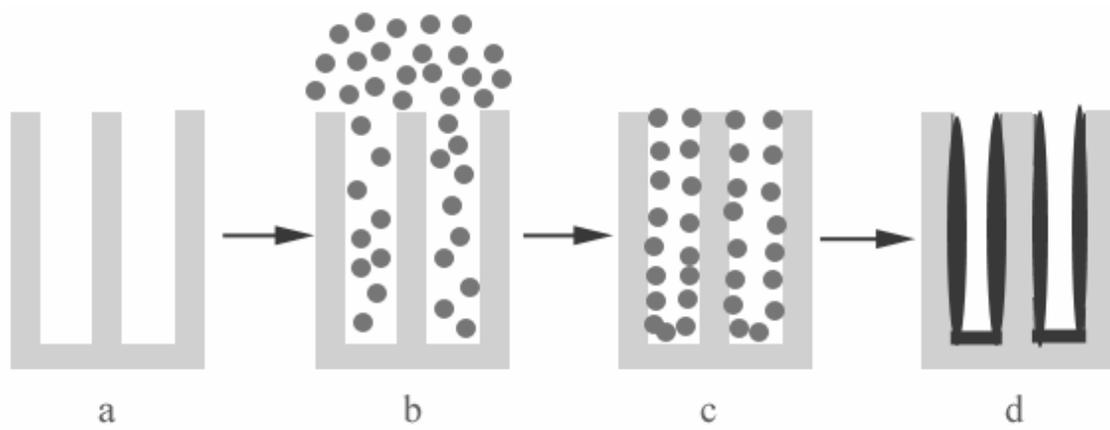


Figura 51. El molde de alúmina vacío (a) es mojado parcialmente por una disolución del precursor (b), luego se retira el disolvente quedando solo el precursor en el interior de los canales (c). Después de un tratamiento térmico el precursor se transforma en el Bi_2S_3 cristalino (d).

4.4 Propiedades ópticas, UV-vis

El estudio de las propiedades ópticas del sulfuro de bismuto así como los cambios que puedan presentar como consecuencia de la disminución del tamaño de partícula o del cristal ha sido abordado por diversos autores.^{99,101,133} Se trata de un semiconductor tipo *n* con una transición directa.

Para determinar si la bismutinita nanoestructurada obtenida en el presente trabajo presentaba modificaciones en su comportamiento óptico se utilizó la espectroscopia de absorción electrónica en la región del UV-visible para determinar el valor de la brecha de energías prohibidas.

El cálculo del valor de la brecha de energías prohibidas (E_g) de los semiconductores se realizó a partir de sus espectros de reflectancia difusa, Figura 52, según la ecuación:²¹³

$$E_g = h\nu - \alpha^2 / A^2 \quad (\text{Ec. 13})$$

En donde α es el coeficiente de absorción y $h\nu$ es la energía del fotón.

De esta ecuación se tiene que α^2 es directamente proporcional a $(h\nu - E_g)$, cuando α^2 es igual a cero se tiene que $h\nu = E_g$ por lo que se puede relacionar la brecha de esta última.

En la práctica es la extrapolación de una línea que pasa por la mayoría de los puntos experimentales (del espectro UV-vis del Bi_2S_3), donde el ascenso de la absorción es muy pronunciado, hacia el eje de las abscisas (en donde el coeficiente de absorción es igual a cero). El punto de intersección de la línea recta con el eje de las abscisas corresponde al valor de la brecha del semiconductor.

El procedimiento matemático es el siguiente:

De espectroscopía tenemos:

$$\underline{\nu} = 1/\lambda = \nu/c \quad ; \quad \underline{\nu} \text{ es el numero de onda} \quad (\text{Ec. 14})$$

$$\nu = \underline{\nu}c \quad (\text{Ec. 15})$$

$$\nu = c/\lambda \quad (\text{Ec. 16})$$

ν es la frecuencia

$$\text{De la ecuación } h\nu = A (h\nu - E_g)^{m/2} \quad (\text{Ec. 17})$$

En donde $\alpha = hv$ y m es la transición entre bandas.

Cuando las transiciones son directas, el valor de $m = 1$, por lo que:

$$\alpha = A (hv - E_g)^{1/2} \quad (\text{Ec. 18})$$

$$\alpha^2 = A^2 (hv - E_g) \quad (\text{Ec. 19})$$

$$\alpha^2/A^2 = hv - E_g \quad (\text{Ec. 20})$$

$$E_g = hv - \alpha^2/A^2 \quad (\text{Ec. 21})$$

$$\text{Como } \alpha = 0, \text{ se tiene que } E_g = hv \quad (\text{Ec. 22})$$

Relacionando la ecuación 10 con la 2, tenemos

$$E_g = hc \underline{\nu} = hc/\lambda \quad (\text{Ec. 23})$$

En donde:

$$h = 6.62618 \times 10^{-27} \text{ erg}\cdot\text{s}$$

$$c = 2.99792458 \times 10^{10} \text{ m/s}$$

λ es la longitud de onda de De Broglie. Se obtiene de los espectros de UV-vis de los compuestos Bi_2S_3 dada en cm^{-1} .

E_g es la brecha del material

$$E_g = hc/\lambda$$

Sustituyendo:

$$E_g = 1237.86 \text{ eV}\cdot\text{nm} / \lambda \text{ nm}$$

La aplicación de este método tiene una precisión de ± 0.01 eV.

La Figura 52 muestra el espectro UV-vis del trisulfuro de bismuto obtenido en agua constituida por partículas con un tamaño promedio de cristal de 77 nm así como los del compuesto obtenido en DMF con tamaños de cristal promedio de 9 y 7 nm. El sulfuro de bismuto con un tamaño promedio de cristal de 77 nm presenta un espectro óptico característico de la fase cristalina cuyo ancho de brecha fue de 1.28 eV. Las muestras obtenidas en DMF exhibieron un corrimiento hacia el azul de entre 0.06 y 0.11 eV (Tabla 14) con respecto a la muestra obtenida en agua, lo que podría atribuirse a la disminución del tamaño promedio de cristal. Los espectros de estas muestras obtenidas en DMF presentaron una segunda banda alrededor de 350 nm, lo que equivale a un valor de la brecha de energías prohibidas de 2.47 eV. Tomando en cuenta que las

muestras obtenidas en DMF son una mezcla de la misma fase con dos tamaños promedio de cristal, esta segunda banda puede atribuirse a la fase con tamaño promedio de cristal de 2 nm, lo que es consistente con los resultados observados por Mane⁹⁹ y colaboradores en películas delgadas del sulfuro con un tamaño promedio de cristal de 6.85 nm, el compuesto presentó una brecha de energías prohibidas de 2.06 eV. Por otro lado, Suarez¹⁰¹ y colaboradores encontraron que nanopartículas en dispersión coloidal de diámetro menor a los 5 nm tenían una $E_g = 2.48$ eV.

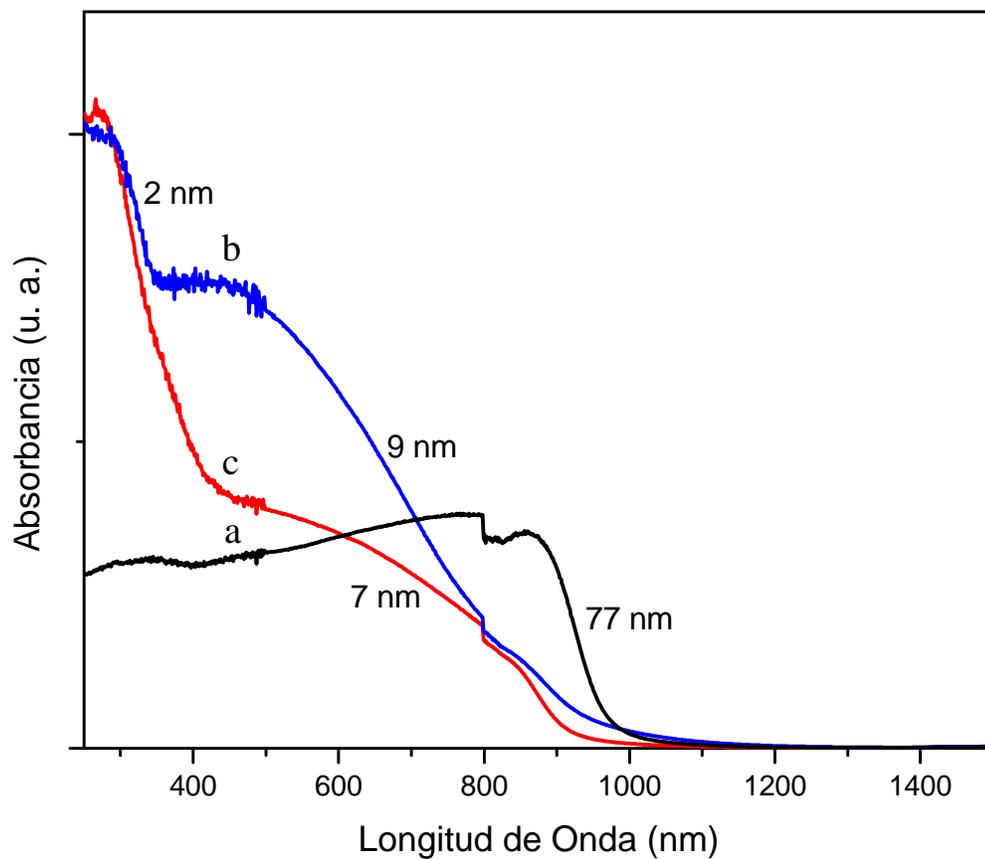


Figura 52 Espectros electrónicos obtenidos en Bi_2S_3 sólido sintetizado en (a) H_2O a 80°C ; (b) DMF a 80°C ; (c) DMF a 60°C .

Muestra	Tamaño promedio de cristal (nm)	Eg (eV)
Bi ₂ S ₃ en H ₂ O a 80° C	77	1.28
Bi ₂ S ₃ en DMF a 80° C	9	1.39
	2	2.47
Bi ₂ S ₃ en H ₂ O a 60° C	7	1.34
	2	2.69

Tabla 14 Efecto del tamaño promedio de cristal en las propiedades ópticas del Bi₂S₃.

Se observa que hay una diferencia en el valor de Eg de aproximadamente 0.2 eV entre la fase obtenida a 80 y a 60° C con tamaño de cristal promedio de 2 nm (Tabla 14), lo que podría ser consecuencia de la interacción del disolvente con las nanopartículas del sulfuro a diferente temperatura. Esto se refleja en el sólido aún cuando la DMF se haya removido ya que no se trata de un medio continuo como se simplifica regularmente.

Debido a que las mediciones fueron realizadas en los sólidos y no en dispersión coloidal, el efecto de corrimiento de la brecha de energías prohibidas hacia valores mayores no puede atribuirse directamente a un efecto de confinamiento cuántico de las partículas por la disminución del tamaño de partícula como Suarez¹⁰¹ lo propuso, sino a la disminución del tamaño promedio de cristal como Mane⁹⁹ observó, lo que es consecuencia a su vez de la disminución del tamaño de partícula. Esta disminución del tamaño promedio de cristal trae como consecuencia cambios en el ambiente de coordinación de los átomos de bismuto, como ya se analizó en las secciones 4.1.3.1 y 4.1.4, lo que podría estar relacionado con la diferencia en la respuesta óptica del Bi₂S₃ como lo sugirieron Mahmoud y Omar.¹³³

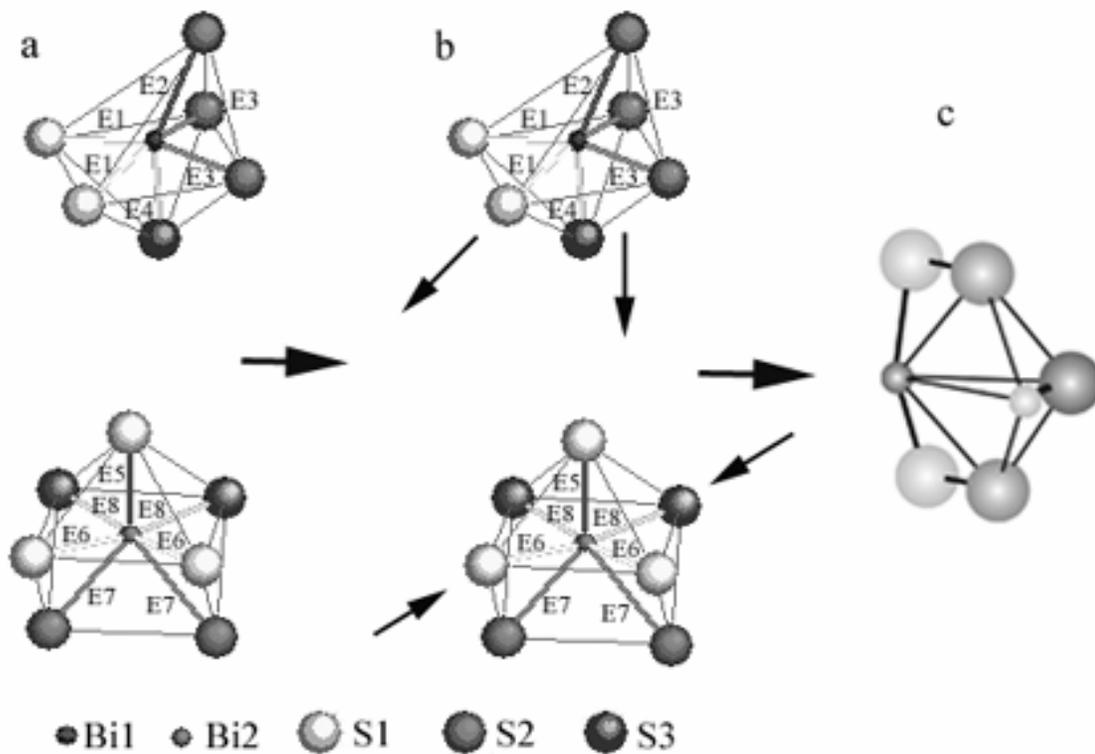


Figura 53 Deformación de los poliedros característicos de coordinación del Bi conforme el tamaño de cristal disminuye. (a) Poliedros característicos, un octaedro y una prisma trigonal, (b) cuando el tamaño de cristal disminuye a 7 nm el octaedro experimenta elongación en sus enlaces Bi-S, mientras que el prisma se contrae, (c) cuando el tamaño de cristal es de 2 nm, los poliedros característicos ya no se identifican y en su lugar se encuentran cúmulos constituidos por 2 átomos de Bi y 5 de S.

5. Conclusiones

- Se obtuvo Bi_2S_3 nanoestructurado por medio de una síntesis química en DMF que no requirió de condiciones extremas de temperatura, presión o pH.
- Se determinó por difracción de rayos X que la formación de Bi_2S_3 cristalino tiene como origen nanopartículas huecas, nanocapsulas, de tamaño promedio de 5 nm cuyas paredes están compuestas por cúmulos de Bi-S.
- Los cúmulos de Bi-S comparten dos de sus lados formando cadenas a lo largo del eje b , así como una estructura de doble capa perpendicular al eje a vía interacciones débiles Bi-Bi.
- La interacción entre capsulas induce el reacomodo de los átomos para dar partículas unidimensionales de Bi_2S_3 cristalino que crecen a lo largo del eje cristalográfico b .
- Se obtienen preferentemente partículas anisotrópicas con diámetros promedio de 20 nm y longitudes que van desde unos cientos de nanómetros hasta algunas micras.
- Las partículas unidimensionales de Bi_2S_3 forman estructuras de brócoli a 30 °C de manera espontanea sin necesitar de un molde químico o físico.
- La disminución del tamaño del cristal promedio del Bi_2S_3 por debajo de los 9 nm produce una deformación en los poliedros de coordinación característicos de la bismutinita.
- La respuesta óptica de las nanoestructuras de Bi_2S_3 presenta cambios con respecto al sulfuro macrocristalino: su brecha de energías prohibidas presentó un corrimiento hacia el azul, el cual se hizo más evidente cuando se tiene un

cristal isotrópico promedio del orden de 2 nm. El origen de este fenómeno podría estar relacionado con los cambios en el ambiente de coordinación que experimenta el bismuto al disminuir su tamaño promedio de cristal.

- La morfología del Bi_2S_3 se puede modular a temperaturas entre 60 y 80 °C con la presencia de una amina primaria de cadena larga para obtener diferentes nanoestructuras. Una baja relación molar $[\text{amina}]/[\text{Bi}]=0.5$ favorece la obtención de barras y fibras con diámetros menores a los 20 nm. A esta relación se obtienen también nanotubos aunque en bajas proporciones. Una alta relación molar $[\text{amina}]/[\text{Bi}]=2$ favorece la obtención de estructuras semicúbicas. El tamaño de los semicubos se puede controlar modificando la longitud de la cadena del agente químico. Con una cadena corta se obtienen estructuras más pequeñas que con una cadena de mayor longitud.
- El compuesto orgánico produce cambios a nivel estructural rompiendo la simetría de la celda unitaria.
- Se obtuvieron nanotubos de Bi_2S_3 con el uso de moldes de físicos de alúmina porosa. Los diámetros se pueden modificar según el tipo de molde que se use, así se produjeron tubos con diámetros entre los 50 y 300 nm.
- Las estructuras de alúmina porosa se caracterizaron por medio de dispersión de rayos X a bajos ángulos lo que constituye una técnica novedosa accesible y rápida.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. S-C Liufu, L-D Chen, Q. Yao, C-F Wang, *Appl. Phys. Lett.* **90**, (2007) 112106.
2. Q. Li, M. Shao, J. Wu, G. Yu, Y. Qian, *Inorganic Chemistry Communications* **5** (2002) 933-936.
3. H. Wang, J.J. Zhu, J.M. Zhu, H.Y. Chen, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 3848-3854.
4. L. M. Peter, *J. Electroanal. Chem.* **8** (1979) 47-58.
5. D. Robert, *Catalysis Today* **122** (2007) 20-26.
6. L. Zhou, K. Govender, D. S. Boyle, P. J. Dale, L. M. Peter, P. O'Brien *J. Mater. Chem.* **16** (2006) 3174-3176.
7. S. H. Pawar, P. N. Bhosale, M. D. Uplane, S. Tamhankar, *Thin Solid Films*, **110** (1983) 165-170.
8. K. Yao, X. Liang, Q. Chen, L. Peng, *Proceedings of the 1st IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems January 18-21, 2006, Zhuhai, China* 1509-1512.
9. P. Boudjouk, M. Remington, D. Grier, B. Jarabek, G. McCarthy, *Inorg. Chem.* **37** (1998) 3538-3541.
10. C. D. Lokhande, B.R. Sankapal, R.S. Mane, et al. *Applied Surface Science* **187** (2002) 108-115.
11. M.E. Rincón, H. Hu, G. Martínez, R. Suárez, J.G. Bañuelos, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **77** (2003) 239-254.
12. Q. X. Wang, F. Gao, S. X. Li, W. Weng, Z. S. Hu, *Chinese Chemical Letters* **19** (2008) 585-588.
13. X. Huang, Y. Yang, X. Dou, Y. Zhu, G. Li, *Journal of Alloys And Compounds* **461** (2008) 427-431.
14. C. Li, G. Shi, Y. Song, X. Zhang, S. Guang, H. Xu, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **69** (2008) 1829-1834.
15. Y. Bessekhoud, D. Robert, J. V. Weber, *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **163** (2004) 569-580.
16. L. M. Peter, K.G. Upul, D.J. Riley, J. P. Waggett, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 8378-

- 8381.
17. R. Brahim, Y. Bessekhoud, A. Bouguelia, M. Trari, *Catalysis Today* **122** (2007) 62-65.
 18. O. Rabin, J. M. Perez, J. Grima, G. Wojtkiewicz, R. Wessleder, *Nature Materials* **5** (2006) 118-122.
 19. Mineral Commodity Summaries, Industrial Minerals, Cooper Bulletin, U. S. Geological Survey Publications, Dirección General de Minas de la Secretaría de Economía e INEGI, 2005.
 20. X. Zhu, J. Ma, Y. Wang, J. Tao, B. Lin, Y. Ren, X. Jiang, J. Liu, *Ceramics International* **34** (2008) 249-251.
 21. H. Zhang, Y. Ji, X. Ma, J. Xu, D. Yang, *Nanotechnology* **14** (2003) 974-977.
 22. M.B. Sigman, B.A. Korgel. *Chem. Mater.* **17** (2005) 1655-1660.
 23. G. Xing, Z. Feng, G. Chen, W. Yao, X. Song, *Materials Letters* **57** (2003) 4555-4559.
 24. X. Cao, X. Lan, C. Zhao, W. Shen, D. Yao, W. Gao, *Journal of Crystal Growth* **306** (2007) 225-232.
 25. X.-H. Liao, J.-J. Zhu, H.-Y. Chen, *Materials Science and Engineering B* **85** (2001) 85-89.
 26. Y. Chen, H. Kou, J. Jiang, Y. Su, *Materials Chemistry and Physics* **82** (2003) 1-4.
 27. G. Shen, D. Chen, K. Tang, F. Li, Y. Qian, *Chem. Physics Letters* **370** (2003) 334-337.
 28. Z. Liu, D. Xu, J. Liang, W. Lin, W. Yu, Y. Qian, *Journal of Solid State Chemistry* **178** (2005) 950-955.
 29. R. Chen, M.H. So, C.-M. Che, H. Sun, *J. Mater. Chem.* **15** (2005) 4540-4545.
 30. J. M. Zhu, K. Yang, J.J. Zhu, G.B. Ma, X.H. Zhu, S.H. Zhou, Z.G. Liu, *Optical Materials* **23** (2003) 89-92.
 31. X. Yang, X. Wang, Z. Zhang, *Materials Chemistry and Physics* **95** (2006) 154-157.
 32. J. Lu, Q. Han, X. Yang, L. Lu, X. Wang, *Materials Letters* **61** (2007) 3425-3428.
 33. N. Taniguchi, Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo Part II, Japan Society of Precision Engineering (1974).
 34. R. Kelsall, I. Hamley, M. Geoghegan editores. *Nanoscale Science and Technology*. John Wiley & Sons, Ltd, England 2005, Cap I.
 35. G. Ali Mansori. *Principles of Nanotechnology*. World Scientific, USA 2005, Cap I.

36. Ch. Kittel. *Introducción a la Física del Estado Sólido*. 3ra. Edición. Reverté, 1998, Cap 8.
37. M. Haruta, *Catalysis Today* **36** (1997) 153-166.
38. M. Jalochowski, *Physical Review B* **38** (1988) 5272-5280.
39. A.G. Danese, F.G. Curti, R.A. Bartynski, *Physical Review B* **70** (2004) 165420-5280.
40. B. Sun, P. Zhang, S. Duan, X.-G. Zhao, Q.-K. Xue, *Physical Review B* **75** (2007) 245422.
41. C. Bouvy, F. Piret, W. Marine, B.L. Su, *Chemical Physics Letters* **443** (2007) 350-354.
42. H.-Y. Tang, C.-C. Lin, L.-S. Wang, W.-C. Yang, K.-H. Liao, F.-Y. Li, M.-Y. Liao, *Physical Review B* **77** (2008) 165420.
43. T.K. Jain, J. Richey, M. Strand, D.L. Leslie-Pelecky, C.A. Flask, V. Labhasetwar, *Biomaterials* **29** (2008) 4012-4021.
44. P.Ghosh, G. Han, M. De, C.K. Kim, V.M. Rotello, *Advanced Drug Delivery Reviews* **60** (2008) 1307-1315.
45. R. Gadiou, A. Didion, R.I. Gearba, D.A. Ivanov, I. Czekaj, R. Kotz, C. Vix-Guterl, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **69** (2008) 1808-1814.
46. S. B. Yoon, S. Kang, J.-S. Yu, *Current Applied Physics* **6** (2006) 1054-1058.
47. P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **11** (1999) 2813-2826.
48. W. Xia, J. Chang, *Journal of Controlled Release* **110** (2006) 522-530.
49. V.V. Hoang, T. Odagaki, *Physical Review B* **77** (2008) 125434.
50. Y. Yin, R. M. Rioux, C. K. Erdonmez, S. Hughes, G. A. Somorjai, A. P. Alivisatos, *Science* **304** (2004) 711-714.
51. L.R. Singh, R.S. Ningthoujam, V. Sudarsan, S.D. Singh, S.K. Kulshreshtha, *Journal of Luminiscence* **128** (2008) 1544-1550.
52. M. R. Shankar, B.C. Rao, S. Chandrasekar, W.D. Comoton, A.H. King, *Scripta Materialia* **58** (2008) 675-678.
53. P. Puech, A. Ghandour, A. Sapelkin, C. Tinguely, E. Flahaut, D.J. Dunstan, W. Bacsa, *Physical Review B* **78** (2008) 045413.
54. X.C. Song, Y.F. Zheng, Y. Zhao, H.Y. Yin, *Materials Letters* **60** (2006) 2346-2348.

55. J. Yuan, Y. Xu, A. Walther, S. Bolisetty, M. Schmacher, H. Schmalz, M. Ballauff, Müller, *Nature Materials* **7** (2008) 718-722.
56. L. Wang, Y. Song, L. Sun, C. Guo, Y. Sun, Z. Li, *Materials Letters* **62** (2008) 4124-4126.
57. Y. H. Leung, A.B. Djurasic, Z.T. Liu, D. Li, M.H. Xie, W.K. Chan, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **69** (2008) 353-357.
58. S.-M. Zhou, X.-H. Zhang, X.-M. Meng, X. Fan, K. Zou, S.-K. Wu, *Materials Letters* **58** (2004) 3578-3581.
59. X. He, L. Jiang, C. Fan, J. Lei, M. Zheng, *Chemical Physics* **334** (2007) 253-258.
60. H. Zhang, D. Yang, X. Ma, D. Que, *Journal of Crystal Growth* **289** (2006) 568-573.
61. X. Zou, G. Xiao, S. Huang, T. Chen, C.-L. Chien, *Journal of Applied Physics* **103** (2008) 07D710.
62. F. Tian, J. Chen, J. Zhu, *Journal of Applied Physics* **103** (2008) 013901.
63. G. Ma, Y. Ren, J. Guo, T. Xiao, F. Li, H. Cheng, Z. Zhou, K. Liao, *Applied Physics Letters* **92** (2008) 083105.
64. S. Yokota, K. Matsuyama, T. Kitaoka, H. Wariishi, *Applied Surface Science* **253** (2007) 5149-5154.
65. D.O. Banga, R. Vaidyanathan, L. Xuehai, J.L. Stickney, S. Cox, U. Happeck, *Electrochimica Acta* **53** (2008) 6988-6994.
66. J. Yang, G. Wang, H. Liu, J. Park, X. Gou, X. Cheng, *Journal of Crystal Growth* **310** (2008) 3645-3648.
67. B.S. Zhuchkov, V.P. Tolstoy, I.V. Murin, *Solid State Ionics* **101-103** (1997) 165-170.
68. Z. Zhang, X. Lu, J. Luo, Y. Liu, C. Zhang, *Diamond Related Materials* **16** (2007) 1905-1911.
69. Z. Sun, X. Chen, L. Wang, G. Zhang, B. Jing, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **326** (2008) 23-28.
70. Q.G. Zhang, B.Y. Cao, X. Zhang, *Physical Review B* **74** (2006) 134109.
71. D. Zanchet, H. Tolentino, M. C. Martins, O.L. Alves, D. Ugarte, *Chemical Physics Letters* **323** (2000) 167-172.
72. H. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **32** (1993) 41-53.

73. M. Schmidt, R. Kusche, W. Kronmüller, B. Issendorff, H. Haberland, *Physical Review Letters* **79**:1 (1997) 99-102.
74. A. N. Goldstein, C.M. Echer, A. P. Alivisatos, *Science* **256** (1992) 1425-1427.
75. S. K. Gupta, M. Talati, P. K. Jha, *Materials Science Forum* **570** (2008) 132-137.
76. T. Fukano, T. Motohiro, T. Ida, H. Hashizume, *Journal of Applied Physics* **97** (2005) 084314.
77. H. Falsing, B. Hvolbæk, I.S. Kristensen, T. Jiang, T. Bligaard, C.H. Christensen, J. K. Nørskov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 4835–4839.
78. A. Ceylan, K. Jastrzembski, S.I. Shah, *Metallurgical and Materials Transactions A* **37A**:7 (2006) 2033-2038.
79. R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.P. Semenova, *Materials Science and Engineering A* **463** (2007) 2-7.
80. R.K. Rakshit, R.C. Budhani, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** (2006) 1734-1738.
81. A.N. Ulyanov, G.M. Shin, S.C. Yu, S.I. Yoo, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **310** (2007) 2471-2473.
82. M.N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, *Physical Review Letters* **61** (1988) 2472-2475.
83. Z. Guo, S. Park, H.T. Hahn, S. Wei, M. Moldavan, A. Karki, D. Young, *Applied Physics Letters* **90** (2007) 053111.
84. X. Hu, T. Wang, S. Dong, *Journal of Colloid and Interface Science* **316** (2007) 947-953.
85. X. Ma, W. Shi, B. Li, *Semicond. Sci. Technol.* **21**(2006) 713-716.
86. Y. Wang, X. Li, G. Lu, G. Chen, Y. Chen, *Materials Letters* **62** (2008) 2359-2362.
87. P. Liu, Y. Ma, W. Cai, Z. Wang, J. Wang, L. Qi, D. Chen, *Nanotechnology* **18** (2007) 205704.
88. S. Kumar, G.-H. Kim, K. Sreenivas, R.P. Tandon, *J. Phys.: Condens Matter* **19** (2007) 472202.
89. H. Ahn, Y.-P. Ku, Y.-C. Wang, C.-H. Chuang, S. Gwo, C.-L. Pan, *Applied Physics Letters* **91** (2007) 132108.
90. M. Tan, V. Mahalingam, F. van Veggel, *Applied Physics Letters* **91** (2007) 093132.
91. Y. Li, F. Qian, J. Xiang, C. Lieger, *Materials Today* **9** (2006) 18-27.
92. J. Zhao, X. Chen, J. Xie, *Analytica Chimica Acta* **568** (2006) 161-170.

93. M. Kholer, W. Fritzsche. *Nanotechnology. An Introduction to Nanostructuring Techniques*. 2da. Edición. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim Alemania 2007.
94. Bismuth Institute, <http://www.bismuth.be>
95. Krebs H. *Fundamentals of Inorganic Crystal Chemistry*. McGraw-Hill, London 1968.
96. R. Wyckoff. *Crystal Structures*. 2a edición, vol. 2, Robert E. Krieger Publishing Company, USA 1982 p. 27.
97. A.A.J, Al-Douri, M.P. Madik, *Renewable Energy* **21** (2000) 411-416.
98. Y.Yu, C.H. Jin, R.H. Wang, Q. Chen, L.-M. Peng, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 18772-18776.
99. R. S. Mane, B. R. Sankapal, C. D. Lokhande, *Materials Research Bulletin* **35** (2000) 587-601.
100. W.-B. Zhao, J-J Zhu, Y. Zhao, H-Y Chen, *Materials Science and Engineering B* **110** (2004) 307-313.
101. R. Suarez, P.K. Nair, P. V. Kamat, *Langmuir* **14** (1998) 3236-3241.
102. B.F. Variano, D.M. Hwang, C.J. Sandroff, P. Wiltzius, T.W. Jing, N.P. Ong, *The Journal of Physical Chemistry* **91:26** (1987) 6455-6458.
103. B. Pejove, I. Grozdanov, *Materials Chemistry and Physics* **99** (2006) 39-49.
104. P.M. Sirimanne, K. Takahashi, N. Sonoyama, T. Sakata, *Solar Energy Materials Solar Cells* **73** (2002) 175-187.
105. D.J. Riley, J.P. Waggett, K.G.U. Wijayantha, *J. Mater. Chem.*, **14** (2004) 704-708.
106. G. Rodríguez Gattorno (2004) Tesis Doctoral, Posgrado en Ciencias Químicas, UNAM México.
107. D. Pan, S. Zhang, G. Li, Y. Chen, J. G. Hou, *International Journal of Nanoscience* **1:2** (2002) 187-193.
108. M. Shao, W. Zhang, Z. Wu, Y. Ni, *Journal of Crystal Growth* **265** (2004) 318-321.
109. Zhou, J. Li, Y. Ke, S. Lu, *Materials Letters* **57** (2003) 2602-2605.
110. S.-H. Yu, J. Yang, Y.-S. Wu, Z.-H. Han, Y. Xie, Y.T. Qian, *Materials Research Bulletin*, **33:11** (1998) 1661-1666.
111. W. Zhang, Z. Yang, X. Huang, S. Zhang, W. Yu, Y. Qian, Y. Jia, G. Zhou, L. Chen, *Solid State Communications* **119** (2001) 143-146.

112. Z. Liu, S. Peng, Q. Xie, Z. Hu, Y. Yang, S. Zhang, Y. Qian, *Adv. Mater.* **15**:11 (2003) 936-940.
113. X. Cao, L. Li, Y. Xie, *J. Colloid and Interface Science* **273** (2004) 175-180.
114. X.-H. Liao, H. Wang, J.-J. Zhu, H.-Y. Chen, *Materials Research Bulletin*, **36** (2001) 2339-2346.
115. X. Liu, J. Cui, L. Zhang, W. Yu, F. Guo, Y. Qian, *Nanotechnology* **16** (2005) 1771-1775.
116. D. Wang, M. Shao, D. Yu, W. Yu, Y. Qian, *Journal of Crystal Growth* **254** (2003) 487-491.
117. S. Yu, Y. Qian, L. Shu, Y. Xie, L. Yang, C. Wang, *Materials Letters* **35** (1998) 116-119.
118. S.-H. L. Shu, J. Yang, Z.-H. Han, Y.-T. Qian, Y.-H. Zhang, *J. Mater. Res.* **14**:11 (1999) 4157-4162.
119. S. Huaqiang, Z. Xiaodong, X. Fu, W. Debao, H. Zhengshui, *Materials Letters* **60** (2006) 1793-1795.
120. M. W. Shao, M.S. Mo, Y. Cui, G. Chen, Y.T. Qian, *Journal of Crystal Growth* **233** (2001) 799-802.
121. R. Malakooti, L. Cademartiri, Y. Akcaker, S. Petrov, A. Migliori, G. Ozin, *Adv. Mater.* **18** (2006) 2189-2194.
122. Y. Jiang, Y.-J. Zhu, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 4361-4364.
123. J. Lu, Q. Han, X. Yang, L. Lu, X. Wang, *Materials Letters* **61** (2007) 2883-2886.
124. O. Monteiro, H. Nogueira, T. Trindade, M. Montevalli, *Chem. Mater.* **13** (2001) 2103-2111.
125. Y.W. Koh, C.S. Lai, A.Y. Du, E.R.T. Tiekink, K.P. Loh, *Chem. Mater.* **15** (2003) 4544-4554.
126. R. He, X. Qian, J. Yin, Z. Zhu, *Journal of Crystal Growth* **252** (2003) 505-510.
127. C. An, S. Wang, Y. Liu, *Materials Letters* **61** (2007) 2284-2287.
128. J. Jiang, S-H. Yu, W-T. Yao, H. Ge, G-Z Zhang, *Chem. Mater.* **17** (2005), 6094-6100.
129. C. Ye, G. Meng, Z. Jiang, Y. Wang, G. Wang, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 15180-15181.
130. A. Alemi, M. Dolatyari, *Radiation Effects & Defects in Solids* **163**:2 (2008) 123-130.

131. R. N. Bhattacharya, P. Pramanik, *J. Electrochem. Soc.* **129**:2 (1982), 332-335.
132. S. Biswas, A. Mondal, D. Mukherjee, P. Pramanik, *J. Electrochem. Soc.* **133**:1 (1986), 48-52.
133. S. Mahmoud, A. H. Eid, H. Omar, *Fizika A* **6** (1997) 3, 111-120.
134. M. E. Rincón, J. Campos, R. Suárez, *J. of Physics and Chemistry of Solids* **60** (1999) 385-392.
135. C.D. Lokhande, A.U. Ubale, P.S. Patil, *Thin Solid Films* **302** (1997) 1-4.
136. S.C. Liufu, L.-D. Chen, Q. Yao, C.F. Wang, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 24054-24061.
137. S. Mahmoud, *Physica B* **301** (2001) 310-317.
138. S.-Y. Wang, Y.-W. Du, *Journal of Crystal Growth* **236** (2002) 627-634.
139. Y. Bessekhoud, M. Mohammedi, M. Trari, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **73** (2002) 339-350.
140. S. Mahmoud, F. Sharaf. *Fizika A* **5** (1996) 4, 205-213.
141. Y. Marcus. *The Properties of Solvents*. Wiley Series in Solution Chemistry, Vol. 4. John Wiley & Sons, England 1998.
142. G. Schultz, I. Hargittai, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 4966-4969.
143. X. Zhou, J. A. Krauser, D. R. Tate, A. S. VanBuren, J. A. Clark, P. R. Moody, R. Liu, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 16822-16827.
144. C. Reichardt. *Solvents and Solvents Effects in Organic Chemistry*. VCH, USA 1997.
145. D. R. Lide. *CRD Handbook of Chemistry and Physics*. 80th edición, USA 1999.
146. M. Calligaris, O. Carugo, *Coordination Chemistry Reviews*. **153** (1996) 83.
147. B. Garcia, R. Alcalde, J.M. Leal, J.S. Matos, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **931**(1997) 1115.
148. J. Catalán, C. Díaz, F. García-Blanco, *J. of Org. Chem.* **66** (2001) 5846.
149. F.G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.* **21** (1988) 456.
150. M. E. Mata-Zamora, J. M. Saniger, *Rev. Mex. Fis.* **51**:5 (2005) 502-509.
151. G. Will, *Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two-Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data*. Springer, Germany 2006.
152. J. Rodríguez-Carbajal, "FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern

- Matching Analysis” Abstracts of the Satellite Meeting on Power Diffraction of the XV Congress of the IUCr, p. 127, Toulouse, France (1990).
153. J. Rodríguez-Carbajal, FULLPROF Version February 2005/LLB - LCSIM, ILL (unpublished).
 154. M. Kara, K. Kurki-Suonio, *Acta Cryst. A* **37** (1981) 201-210.
 155. J. A. Dean *Lange's Handbook of Chemistry*. McGraw-Hill, USA 1992.
 156. Powder diffraction. File (PDF)-2, 1997; International Centre of Diffraction Data. <http://www.icdd.com/>, 12 Campus Boulevard, Newtown Square, PA 19073-3273.
 157. I. Kohatsu, B. J. Wuensch, *Acta Cryst. B* **27** (1971) 1245-1252.
 158. *International Tables for Crystallography*. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands 1989, Vol. A, p 58.
 159. E. Prince, *J. Appl. Cryst.* **14** (1981) 157.
 160. D. J. Shaw. *Introducción a la Química de Superficies y Coloides*. Alambra, España 1970 p 44.
 161. X. Bokhimi, E. Lima, J. Valente, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 22222-22227.
 162. X. Bokhimi, M. Vega-González, A. Morales, *TIP Rev. Esp. Cienc. Quim, Biol.* **9**:1 (2006) 12-18.
 163. H. Ikemoto, K. Deto, T. Miyanaga, e-*J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **3** (2005) 370.
 164. G. Shen, D. Chen, K. Tang, Y. Qian, *Nanotechnology* **15** (2004) 1530.
 165. G. Wilkinson, editor. *Comprehensive Coordination Chemistry* Vol. 1, Pergamon Books, Great Britain 1987, p. 73.
 166. Idem Vol. 2, p. 639.
 167. A.E. Martell, R.M. Smith. *Critical Stability Constants* Vol 5, Plenum Press, New York 1982.
 168. G. Zhou, M. Lu, Z. Yang, H. Zhang, Y. Zhou, S. Wang, S. Wang, A. Zhang, *Journal of Crystal Growth* **289** (2006) 255-259.
 169. X. Li, Y. Wu, Y. Li, *Inorganica Chimica Acta* **360** (2007) 241-245.
 170. S. Lei, K. Tang, Z. Fang, Y. Huang, H. Zheng, *Nanotechnology* **16** (2005) 2407-2411.
 171. Y. Zhang, G. Li, L. Zhang, *Chemistry Letters* **33**:3 (2004) 334-335.
 172. F. Krumeich, H.-J. Muhr, M. Niederberger, F. Bieri, B. Schnyder, R. Nesper, *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999), 8324-8331.

173. H.-J. Muhr, F. Krumeich, U.P. Schonholzer, F. Bieri, M. Niederberger, L.J. Gauckler, R. Nesper, *Adv. Mater.* **12**:3 (2000) 231-234.
174. X. Li, Y. Zhang, T. Li, Z. Zhang, *Chemistry Letters* **35**:5 (2006) 506-507.
175. L.F. Flores-Ortiz, M.A. Cortés-Jácome, C. Angeles-Chávez, J.A. Toledo-Antonio, *Solar Energy Materials Solar Cells* **90** (2006) 813-824.
176. E. Leontidis, T. Kyprianidou-Leodidou, W. Caseri, P. Robyr, F. Krumeich, K. Kyriacou, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 4133-4144.
177. X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, A.P. Alivisatos, *Nature*, **404**:2 (2000) 59-61.
178. D. J. Milliron, S. M. Hughes, Y. Cui, L. Manna, J. Li, L.-W. Wang, A.P. Alivisatos, *Nature*, **430**:8 (2004) 190-195.
179. Y. Wang, C. Ma, X. Sun, H. Li, *J. of Non-Crystalline Solids* **319** (2003) 109-116.
180. F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, P. Renaud, P. Fejes, *Science* **303** (2004) 821-822.
181. O. Masala, R. Seshadri, *Annu. Rev. Mater. Res.* **34** (2004) 41-81.
182. D. P. Singh, N. R. Neti, A.S. K. Sinha, O. N. Srivastava, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 1638-1645.
183. W. Yu-de, M. Chun-lai, S. Xiao-dan, L. Heng-de, *Applied Catalysis A: General* **246** (2003) 161-170.
184. W. Zhang, T. Pauly, T. Pinnavaia, *Chem. Mater.* **9** (1997) 2491-2498.
185. D. Khushalani, G. Ozin, A. Kuperman, *J. Mater. Chem.* **9** (1999) 1491-1500.
186. I. Diaz, J. Perez-Pariente, O. Terasaki, *J. Mater. Chem.* **14** (2004) 48-53.
187. D. Antonelli, M. Trudeau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38** (1999) 1471-1474.
188. C.N. Neeraj, R. Rao, *J. Mater. Chem.* **8** (1998) 1631-1634.
189. F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson, *Journal of the Electrochemistry Society*, **100**:9 (1953) 411-419.
190. G. E. Thompson, G. C. Wood, *Nature* **290**:19 (1981) 230-232.
191. G. E. Thompson, *Thin Solid Films* **297** (1997) 192-201.
192. H. Masuda, M. Satoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**:1B (1996) L 126-L 128.
193. S. Zhao, H. Roberge, A. Yelon, T. Veres, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 12352-12353.

194. X. Peng, A. Chen, *Nanotechnology* **15** (2004) 743-748.
195. Y. C. Sui, J. A. González-León, A. Bermúdez, J. M. Saniger, *Carbon* **39** (2001) 1709-1715.
196. Y. T. Pang, G. W. Meng, Q. Fang, L. D. Zhang, *Nanotechnology* **14** (2003) 20-24.
197. L. Li, Y. Xiao, Y. Yang, X. Huang, G. Li, L. Zhang, *Chemistry Letters* **34:7** (2005) 930-931.
198. M. Steinhart, J. H. Wendorff, R. B. Wehrspohn, *Chem. Phys. Chem.* **4** (2003) 1171-1176.
199. C. Jia, W. Liu, B. Zhang, C. Jin, L. Yao, W. Cai, X. Li, *Chemistry Letters* **34:1** (2005) 20-21.
200. G. Ji, S. Tang, B. Xu, B. Gu, Y. Du, *Chemical Physics Letters* **379** (2003) 484-489.
201. G. B. Ji, H. L. Su, S. L. Tang, Y. W. Du, B. L. Xu, *Chemistry Letters* **34:1** (2005) 86-87.
202. D. Routkevitch, T. Bigioni, M. Moskovits, J. Xu, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 14037-14047.
203. D. Xu, Y. Xu, D. Chen, G. Guo, L. Gui, Y. Tang, *Adv. Mater.* **12:7** (2000) 520-522.
204. X. Zhang, Y. Yuan, Y. Zhang, Q. Wei, G. Meng, L. Zhang, *Chemistry Letters* **34:7** (2005) 896-897.
205. P. Santiago, J.A. Ascencio, D. Mendoza, M. Pérez-Alvarez, A. Espinoza, C. Reza-Sangermán, P. Schabes-Retchkiman, G.A. Camacho-Bragado, M. Jose-Yacamán, *Appl. Phys. A* **78** (2004) 513-518.
206. W.-B. Zhao, J.-J. Zhu, J.-Z. Xu, H.-Y. Chen, *Inorganic Chemistry Communications* **7** (2004) 847-850.
207. X.S. Peng, G.W. Meng, J. Zhang, L.X. Zhao, X.F. Wang, Y.W. Wang, L.D. Zhang, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34** (2001) 3224-3228.
208. Z. L. Xiao, C. Y. Han, U. Welp, H. H. Wang, W. K. Kwok, G. A. Willing, J. M. Hiller, R. E. Cook, D. J. Miller, G. W. Crabtree, *Nano Lett.* **2:11** (2002) 1293-1297.
209. Z. Yuan, H. Huang, S. Fan, *Adv. Mater.* **14:4** (2002) 303-306.
210. Y. C. Sui, J. M. Saniger, *Materials Letters* **48** (2001) 127-136.
211. R.E. Benfield, J.C. Dore, D. Grandjean, M. Kröll, *Journal of Alloys and Compounds* **362** (2004) 48-55.

212. R.E. Benfield, D. Grandjean, J.C. Dore, H. Esfahanian, Z. Wu, M. Kröll, M. Geerkens, G. Schmid *Faraday Discuss.* **125** (2004) 327-342.
213. D. A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman. *Principios de Análisis Instrumental*. 5ta. edición, Mc Graw Hill, Madrid 2001.