



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
ENERGÍA - SOLAR FOTOVOLTAICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE  
NANOPARTÍCULAS DE  $CuFeS_2$  Y  $FeS_2$  PARA SU  
APLICACIÓN EN DISPOSITIVOS DE  
APROVECHAMIENTO DE ENERGÍA SOLAR Y  
REMEDIACIÓN AMBIENTAL

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:

I.E. MARTHA VIRIDIANA MORALES GALLARDO

TUTOR PRINCIPAL:

DRA. NINI ROSE MATHEWS  
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES, UNAM

MÉXICO, D. F. AGOSTO 2017



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. Arturo Fernández Madrigal

Secretario: Dr. Xavier Mathew

1<sup>er.</sup> Vocal: Dra. Nini Rose Mathews

2<sup>do.</sup> Vocal: Dr. Jesús Muñoz Soria

3<sup>er.</sup> Vocal: Dra. Mou Pal

Lugar donde se realizó la tesis:

Instituto de Energías Renovables, UNAM  
Temixco Morelos

## **TUTOR DE TESIS**

DRA. NINI ROSE MATHEWS  
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES, UNAM

---

**FIRMA**

*Desocupado lector, sin juramento me podrás creer que quisiera que este libro [...] fuera el más hermoso, el más gallardo y más discreto que pudiera imaginarse.*  
- Miguel de Cervantes, *Don Quijote de la Mancha*.

---



# Agradecimientos

---

Agradezco al Instituto de Energías Renovables, por permitirme realizar este trabajo en sus instalaciones, por cobijarme en horas de sueño. A los doctores Xavier Mathew y Nini Rose Mathews por el apoyo y las asesorías recibidas, agradezco también a los miembros del jurado, al Dra. Mou Pal, por la ayuda obtenida de los proyectos PRODEP DSA / 103.5 / 15/7449, PROFOCIE-2015 y VIEP 2016 para el apoyo financiero en la adquisición de algunas configuraciones experimentales, al Dr. Jesús Muñoz Soria y al Dr. Arturo Fernández.

Agradezco también a la Mtra. María Luisa Ramón García por el análisis de XRD. Al Ingeniero Rogelio Morán Elvira por su apoyo en las mediciones de SEM/EDS, al Dr. Arturo Martínez Ayala por todas las asesorías recibidas y la gran ayuda que me proporciono para la realización de las síntesis, a el Mtro. Eulises Regalado por la realización de espectroscopia Raman. Por la valiosa ayuda en L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X del Dr. Guillermo Barrios del Valle.

A mis compañeros y amigos de laboratorio quienes me han apoyado a lo largo de esta investigación, por la buenas horas de platicas, trabajos, risas y también molestias: Marielita, Oscar Flores, Yuri, Jorge, Edgar, Rocio, Ruby, Tenoch, Carlos, Maykel, Carinne, Juan Cristobal y Gildardo. A mis amigos del posgrado con quienes he pasado buenas horas placenteras en Temixco: Aldo, Juan Carlos, Julio, Alejandro, Efrain, Camilo, Odin, Jesús, Joel, Gerardo, Leonardo, Marseyi, Delmer.

Agradecida con las secretarias Norma Elia Becerril, por su amistad y ayuda en los tramites de titulación y a Patricia Arzate, por su valioso apoyo en mi estancia en Morelos.

Agradezco los proyectos CeMIE-Sol 207450/28 PAPIIT IN107815 y CONACYT 238869 por el apoyo financiero recibido para el desarrollo de nanomateriales. Este trabajo tiene aplicación colateral en el proyecto PAPIIT IN 113214.

Y a todos mis amigos del pasillo, que tal vez no he recordado al escribir esta líneas, gracias por su aprecio y cariño.



# Dedicatorias

---

*A mi Dios, quien me concede la vida a pesar de mi frágil condición humana, por darme siempre un motivo para seguir adelante, te agradezco infinitamente el regalo que hoy me das: ¡el ser mamá!*

*A mis padres, Elodia Gallardo Dmgz y Sabdiel Morales Cordova. Por su dedicación y creer en mí, en apoyarme en mis metas. Por ti madre hoy soy lo que soy. Gracias por el amor tan maravilloso que me dan. ¡Los amo!*

*A mis hermanos, Luis Enrique y Juan Carlos, por su apoyo y amor, por preocuparse por mi bienestar, los adoro sin ustedes nada sería igual. ¡Los amo!*

*A mis cuñadas, Adriana y Luz de María, por darme el título de tía, por regalarme a mis sobrinos más maravillosos a los que amo tanto.*

*A mis niños, Karlita, Luisito y Thiago y a mi pequeñ@ angelit@, que viene en camino.*

*A mis queridos suegros, Bartoleme Gómez y Cecilia Coronel, por todo el apoyo recibido durante la redacción de esta tesis, por el cariño que recibimos de ustedes y por cuidar de mí y de la pequeña Angelita.*

*Y sobre todo dedico este esfuerzo a las personas de mi vida, a mi gran amor Ángel Manuel y Angela Maya, quienes le dan luz a mi vida.*

*A mi Ángel, por el amor tan grande que me das, por darme el regalo más hermoso, mi hija, tan bella y sabia que me has dado.*

*A ti, mi bella princesa, que has llegado a cambiar mi vida por completo, tu que eres el fruto de un gran amor, siempre viviré para ti, para hacerte feliz, para poner siempre en tu bello rostro una hermosa sonrisa. ¡Te amo más que a mi vida hija hermosa!*



# Resumen

---

En el presente trabajo, las nanopartículas de  $CuFeS_2$  y  $FeS_2$ , fueron sintetizadas por los métodos solvotermal e hidrotermal, respectivamente. Las ventajas de nuestros procesos fueron de alto rendimiento, simplicidad y reproducibilidad. Los materiales fueron estudiados a detalle utilizando diferentes herramientas experimentales como XRD, SEM, HRTEM, EDXS, XPS, Raman y reflectancia UV-Vis. Los patrones de XRD y Raman revelaron buena cristalinidad para las nanopartículas de  $FeS_2$ . El análisis SEM mostró las morfologías tipo varillas para las nanopartículas de  $FeS_2$  los cuales parecían crecer radialmente desde el centro dando una apariencia de flor. Para las nanopartículas de  $CuFeS_2$  mostró una apariencia de nano-obleas. A partir de las imágenes de TEM, la longitud y diámetro aproximados de las nano-varillas de  $FeS_2$  fueron de 275 y 15 nm, respectivamente. El material de  $FeS_2$  mostró una excelente actividad fotocatalítica que se evaluó a partir de la degradación del azul de metileno.

**Palabras clave:** nanopartículas, fotocatalisis, hidrotermal, solvotermal,  $CuFeS_2$  y  $FeS_2$ .



# Abstract

---

In the present work, the nanoparticles of  $CuFeS_2$  and  $FeS_2$ , were synthesized by the solvothermal and hydrothermal methods, respectively. The Advantages of our processes were high performance, simplicity and reproducibility. The materials were studied in detail using different experimental tools such as XRD, SEM, HRTEM, EDXS, XPS, Raman and UV-Vis reflectance. The XRD and Raman patterns revealed good crystallinity for the  $FeS_2$  nanoparticles. The SEM analysis showed the rod-like morphologies for the  $FeS_2$  nanoparticles which appeared to grow radially from the center giving a flower appearance. For nanoparticles  $CuFeS_2$  showed an appearance of nano-wafers. From the TEM images, the approximate length and diameter of the  $FeS_2$  nano-rods were 275 and 15 nm, respectively. The  $FeS_2$  material showed excellent photocatalytic activity which was evaluated from the degradation of methylene blue.

**Keywords:** nanoparticles, photocatalysis, hydrothermal, solvothermal,  $CuFeS_2$  and  $FeS_2$ .



# Contenido

---

<b>Resumen</b>	<b>VII</b>
<b>Abstract</b>	<b>IX</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>XIII</b>
<b>Lista de Tablas</b>	<b>XV</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Justificación . . . . .	5
1.2. Objetivos . . . . .	5
1.2.1. Objetivo General . . . . .	5
1.2.2. Objetivos Particulares . . . . .	5
<b>2. Conceptos Fundamentales</b>	<b>7</b>
2.1. Semiconductores . . . . .	7
2.1.1. Clasificación . . . . .	7
2.1.2. Banda prohibida en semiconductores . . . . .	10
2.1.3. Nivel de Fermi . . . . .	11
2.2. La nanotecnología . . . . .	11
2.2.1. Clasificación de las nanoestructuras . . . . .	12
2.2.2. Agrupación de los nanomateriales . . . . .	12
2.2.3. Aplicaciones de los nanomateriales . . . . .	15
2.3. Nanopartículas . . . . .	16
2.3.1. Nanoestructuras y sus dimensiones: clasificación . . . . .	16
2.3.2. Reducción del tamaño de un solido volumetrico . . . . .	17
2.3.3. Relación entre la superficie y el volumen en sistemas nanoestructurados	18
2.3.4. Métodos de obtención de nanopartículas . . . . .	19
2.4. Aplicaciones de las nanopartículas en aprovechamiento solar y remediación ambiental . . . . .	20
2.4.1. Catálisis . . . . .	20
2.4.2. Dispositivos fotovoltaicos . . . . .	21

---

<b>3. Metodología Experimental</b>	<b>23</b>
3.1. Objetivo del experimento . . . . .	23
3.2. Hipotesis . . . . .	23
3.3. Tecnicas de caracterización . . . . .	23
3.3.1. Difracción de rayos X (XRD) . . . . .	23
3.3.2. Espectroscopia Raman . . . . .	25
3.3.3. Espectroscopia Uv-Vis . . . . .	26
3.3.4. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) . . . . .	27
3.3.5. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución . . . . .	28
3.3.6. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) . . . . .	29
3.4. Desarrollo Experimental . . . . .	30
3.4.1. Materiales y reactivos . . . . .	30
3.4.2. Síntesis y obtención de nanopartículas de $FeS_2$ por método hidrotermal	31
3.4.3. Fotocatálisis: Nanopartículas de $FeS_2$ . . . . .	32
3.4.4. Síntesis y obtención de nanopartículas de $CuFeS_2$ por método solvo- termal . . . . .	32
3.4.5. Tratamiento térmico de las nanopartículas de $CuFeS_2$ . . . . .	33
<b>4. Resultados</b>	<b>35</b>
4.1. Caracterización de las nanopartículas de $FeS_2$ . . . . .	35
4.1.1. Estudios morfológicos y estructurales . . . . .	35
4.1.2. Propiedades Ópticas . . . . .	42
4.1.3. Actividad fotocatalítica de las nanopartículas de $FeS_2$ . . . . .	42
4.2. Caracterización de las nanopartículas de $CuFeS_2$ . . . . .	45
4.2.1. Difracción de Rayos X (XRD) . . . . .	45
4.2.2. Espectroscopia Raman . . . . .	47
4.2.3. Análisis SEM y EDS . . . . .	48
<b>5. Conclusiones</b>	<b>51</b>
<b>A. Artículo</b>	<b>53</b>
<b>Referencias</b>	<b>61</b>

---

# Lista de Figuras

---

2.1.	Clasificación de los materiales de acuerdo a la sobreposición de las bandas de valencia y de conducción(Commons n.d.). . . . .	8
2.2.	Conductividad y resistividad para diferentes materiales. . . . .	8
2.3.	Clasificación de semiconductores según sus propiedades. . . . .	10
2.4.	Estructura de Bandas para diferentes semiconductores, (a) para un semiconductor tipo intrínseco, (b) un semiconductor extrínseco tipo N y (c) para un semiconductor extrínseco tipo P. . . . .	11
2.5.	Clasificación de los nanoobjetos según la norma ISO/TS27687. Elaboración propia. . . . .	12
2.6.	Agrupación de los nanomateriales. Elaboración propia. . . . .	13
2.7.	Materiales nanoreforzados. . . . .	13
2.8.	Nanopartículas nanoestructuradas en su superficie. (Proskurin 2011-04-28) . . . . .	14
2.9.	Materiales nanoestructurados más desarrollados . . . . .	14
2.10.	Nanotubos de Carbono de pared sencilla y multiple. . . . .	15
2.11.	Nanopartículas formadas por el mismo número de átomos con distinta estructura morfológica: a) icosaédrica y b) cuboctaédrica. . . . .	17
2.12.	Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de diferentes materiales nanoestructurados. (A) Nanopartícula (nanoestructura 0D), (B) Nanotubo (nanoestructura 1D) y (C) Nanoporos (nanoestructura 3D). . . . .	17
2.13.	Aumento de la relación superficie-volumen de las nanopartículas. . . . .	19
3.1.	Ley de Bragg . . . . .	24
3.2.	Diagrama de los niveles energéticos para la dispersión Raman; (a) Dispersion Raman Stokes (b) Dispersion Raman anti-stokes. . . . .	25
3.3.	Medición de la absorbancia en Uv-Vis. . . . .	26
3.4.	Principio de funcionamiento HRTEM. . . . .	28
3.5.	Autoclave y Reactor para síntesis hidrotermal y solvotermal. . . . .	31
3.6.	Nanopartículas de $FeS_2$ . . . . .	32
4.1.	Ptrones de XRD de las nanopartículas de $FeS_2$ por el método hidrotermal. . . . .	36
4.2.	(a) Grafica de Nelson-Riley para las nanopartículas de $FeS_2$ y (b) El diagrama de Williamson Hall de $FeS_2$ , el cual, proporciona una estimación sobre la deformación y el tamaño del cristal de las nanopartículas de $FeS_2$ . . . . .	38

4.3. Espectro Raman de las nanopartículas de $FeS_2$ sintetizados por el método hidrotermal. . . . .	39
4.4. (a) Imágenes de SEM de las nanopartículas de $FeS_2$ (b) Espectro EDS de las nanopartículas de $FeS_2$ . . . . .	40
4.5. Imágenes de TEM de las nanopartículas de $FeS_2$ (a) Imagen de baja magnificación que muestran la morfología de las nanopartículas de $FeS_2$ tipo varillas. La inserción de la figura 4a muestra imágenes amplificadas de algunas varillas, (b) Imagen de alta resolución que muestran los planos en la red; La figura 4b muestra los respectivos patrones de transformación rápida de Fourier que confirman la fase pirita de $FeS_2$ . . . . .	40
4.6. Espectro XPS de alta resolución de los orbitales S2p y Fe $2p_{3/2}$ de las nanopartículas de $FeS_2$ . . . . .	42
4.7. (a) Espectro de reflectancia difusa UV-vis de las nanopartículas de $FeS_2$ se muestran la capacidad de absorción de las mismas, en las regiones visible e infrarrojo cercano del espectro. (b) Corresponde a la gráfica de Tauc de los polvos de $FeS_2$ usando la relación Kubelka-Munk para estimar el valor del band gap de energía directa. En la inserción de la figura b se muestra el espectro de absorción de reflectancia difusa de las nanopartículas de $FeS_2$ . . . . .	43
4.8. (a) Espectro de absorción del MB a diferentes intervalos de tiempo en presencia del catalizador $FeS_2$ y bajo radiación UV (b) Fotodegradación del Azul de Metileno (MB) bajo irradiación UV (c) En ausencia (fotólisis) y (d) presencia del catalizador $FeS_2$ (fotocatálisis). . . . .	44
4.9. Reacción de descomposición de los radicales hidroxilos en $H_2O$ y $CO_2$ . . . . .	45
4.10. Gráfica de $\ln(C/C_0)$ vs $t$ en el que se muestra la cinética de fotodegradación de MB en presencia de catalizador $FeS_2$ . . . . .	45
4.11. Patrones de XDR de las nanopartículas de $CuFeS_2$ sintetizadas por el método solvotermal, (a) con tratamiento térmico de $300^\circ C$ y (b) tratada a $320^\circ C$ bajo una atmósfera de nitrógeno durante 3 horas. . . . .	46
4.12. Diagrama de Williamson Hall de las nanopartículas de $CuFeS_2$ que proporciona una estimación sobre la deformación y el tamaño de cristal de las nanopartículas de $CuFeS_2$ . . . . .	47
4.13. Espectro Raman de las nanopartículas de $CuFeS_2$ sintetizadas por el método solvothermal. . . . .	48
4.14. (a) Imagen SEM y (b) EDS de las nanopartículas de $CuFeS_2$ sintetizadas por el método solvothermal. . . . .	49

# Lista de Tablas

---

3.1. Reactivos utilizados en las síntesis de $FeS_2$ y $CuFeS_2$ . . . . .	30
4.1. Parámetros estructurales de las nanopartículas de $FeS_2$ . . . . .	37
4.2. Parametros XPS de Fe y las especies de azufre en la superficie de las nanopartículas. . . . .	41
4.3. Parámetros estructurales de las nanopartículas de $CuFeS_2$ . . . . .	47



---

# Capítulo 1

## Introducción

---

En los últimos años se ha hablado de “nanociencia y nanotecnología”, la primera hace referencia al estudio de procesos o cambios que se generan en estructuras sumamente pequeñas, las cuales se conocen como nanoestructuras. Y la segunda, es la encargada de estudiar, diseñar y fabricar materiales a escalas nanométricas (de 1 a 100 nm), para aplicaciones industriales, medicas etc.

De manera más práctica podemos definir a la nanotecnología como la habilidad de manipular la materia átomo por átomo (Takeuchi 2012). Estos conceptos, involucran la fabricación, manipulación, y caracterización de los nanomateriales, para analizar sus propiedades ya que a estas escalas los nanomateriales adquieren propiedades totalmente diferentes que cuando se encuentran como un sólido volumétrico (bulk). Estos materiales son una nueva generación de materiales para los cuales pueden ser cerámicos, metales, semiconductores, polímeros o combinaciones de estos. Si bien el interés por estos materiales son muy recientes, la realidad es que existían desde hace mucho tiempo atrás. Las más pequeñas formas de vida como las bacterias en su interior están constituidas por nanopartículas, los egipcios usaban nanopartículas de oro como soluciones coloides medicinales para preservar la juventud, los chinos los empleaba como colorantes orgánicos para pigmentos en porcelana. Un ejemplo que atrae gran interés es la Copa de Lycurgus, el cual fue creado por los romanos, en el siglo IV d.C, el cual si se ilumina desde el interior se ve roja y verde si se hace desde el exterior.

No se sabe con precisión cuando fue que la humanidad empezó a utilizar estos materiales, pero un punto de partida muy importante fue cuando Michael Faraday realizó su estudio de las síntesis y propiedades de suspensiones coloides de oro (Faraday 1857), en el cual descubrió que los colores de dicha suspensión dependían del tamaño de las nanopartículas de oro. Sin embargo, no fue hasta 1908 cuando Gustavo Mie realiza por primera vez la explicación contundente sobre la variación de los colores en las suspensiones coloidales de oro y su relación con el tamaño de la partícula (Mie 1908).

Posteriormente en 1959 es Richard Feynman quien presentó en la conferencia de *American Physical Society* una charla titulada “*There is plenty of room at the bottom*” donde vislumbró la posibilidad de manipular los materiales a escalas nanométricas. Puesto que propuso fabricar materiales en el cual se podrían reordenar sus átomos.

Desde este hecho tan importante se han logrado avances en el conocimiento de los nanomateriales, como es el degradar contaminantes con gran rapidez (catálisis), los biomarcadores, mejores eficiencias de conversión de la luz solar a electricidad así como también mayores

porcentajes de almacenamiento de energía.

En las últimas décadas se ha visto un gran interés por los nanomateriales y esto se debe a que existen grandes cambios de las propiedades de un mismo material cuando se encuentra en bulto que cuando se reduce a escalas nanométricas. Por ello el estudio minucioso de las propiedades de los nanomateriales es fundamental para su diseño, síntesis y aplicación.

Bajo este contexto, los nanomateriales poseen propiedades que difieren cuando estos se encuentran en volúmenes, esto es provocado por la relación que existe con el tamaño y la morfología del material, lo cual nos ha llevado a realizar grandes estudios en este campo permitiendo así un amplio conocimiento del tema, y que nos ayude a realizar estudios en donde se pueda manipular fácilmente las propiedades de los nanomateriales.

Para la obtención de dichos materiales se realizan síntesis de nanopartículas tanto físicas como químicas. Dentro de las síntesis físicas encontramos los métodos como condensación en fase gaseosa (Hahn 1997), Epitaxia en fase vapor (VPE, Vapor Phase Epitaxy) (Stringfellow 1999), crecimiento Vapor-Líquido-Sólido (VLS, Vapor-Liquid-Solid growth) (Wagner & Ellis 1964), Evaporación térmica (Shen et al. 2006), electrolisis (Izaki 1999), pirólisis (Patil 1999), síntesis por plasmas (Vizireanu et al. 2010) entre otros.

En cuanto a los métodos químicos existen: síntesis hidrotermales y solvotermales (Li et al. 2016), hidrólisis controlada (Marques et al. 2006), inyección caliente (Hot Injection) (de Mello Donegá et al. 2005), sulfurización (Malaquias et al. 2011), sol-gel (Feng et al. 2005), etc.

De los métodos más prometedores para sintetizar calcogenuros, son las síntesis hidrotermales y solvotermales, ya que son muy sencillas y fáciles de realizar a temperaturas ambiente o muy bajas.

Estos procesos se pueden definir como la realización de numerosas reacciones químicas que se llevan a cabo en solventes contenidos en recipientes sellados, los cuales pueden ser llevados a condiciones óptimas, es decir a presiones y temperaturas necesarias para la obtención del material.

El proceso puede ser hidrotermal o solvotermal dependiendo del solvente utilizado; se le llama proceso hidrotermal cuando el solvente utilizado es agua, los cuales también se pueden realizar a condiciones ambientales. Y es un proceso solvotermal cuando el solvente usado son compuestos orgánicos.

En particular los calcogenuros binarios y ternarios como  $FeS$ ,  $FeS_2$  y  $Cu_2SnS_3$ ,  $Cu_2ZnSn$  y  $CuSbS_2$  se han obtenido con muy buenos resultados con aplicaciones muy versátiles. De la familia de los calcogenuros los que más han llamado la atención son el sulfuro de cobre-hierro  $CuFeS_2$  y el sulfuro de hierro mejor conocido como pirita ( $FeS_2$ ), por su abundancia en la naturaleza y su baja toxicidad han tomado gran importancia para su estudio y aplicación como la fotocatalisis (Morales-Gallardo et al. 2016), fotovoltaicas (Macpherson & Stoldt 2012), fotodetectores (Richardson et al. 2013), reacción de hidrógeno (Lee & Kang 2013), puntos cuánticos (Bhattacharyya & Pandey 2016a), dispositivos optoelectrónicos, sensores químicos-biológicos, espintrónicos, etc.

El  $CuFeS_2$  es el mineral más abundante de todos los minerales de cobre, es muy utilizado en la industria de la metalurgia para la extracción de cobre (Greenwood & Earnshaw 2012). En áreas de energías renovables, se han reportado estudios de puntos cuánticos (Bhattacharyya

---

& Pandey 2016b) En cuanto al  $FeS_2$  es un sulfuro muy utilizado en la industria en pigmentos de pintura (Atkins & Jones 2007), en la composición de fertilizantes (Brown 2009) y (Morales & Del Carmen 2011) y cosméticos (García-Lobato et al. 2009).

También una área con muchas aplicaciones son los materiales solares, como la producción de hidrogeno (Guo et al. 2015), en celdas solares sensibilizadas mediante tintes (Kilic et al. 2016), electrocatalizador para la evolución de hidrógeno con alto rendimiento (Zhao et al. 2017), etc..

Para lograr que los nanomateriales tengan las propiedades optimas para su utilización hay que tomar en cuenta muchos factores que tienen un rol muy importante en las propiedades finales del material como el estudio de las propiedades físicas y químicas de estos compuestos permiten un mayor conocimiento de la cristalinidad, crecimiento, cambios de fases y de las propiedades ópticas, eléctricas y morfológicas. A pesar de que existen muchos estudios en cuanto a la obtención de nanopartículas de  $FeS_2$  y  $CuFeS_2$ , siguen existiendo grandes retos para la mejora del material para su escala industrial, el crecimiento de las nanopartículas y su morfología han sido motivos de obstáculos para lograr materiales totalmente puros. Para ello las técnicas de caracterización son de gran utilidad, pues aportan información muy importante sobre esta relación que existe entre el crecimiento de nanopartículas y su forma, gracias a estas propiedades se pueden definir que tipos de aplicaciones son posibles para estos nanomateriales.

Para obtener nanomateriales con dimensiones nanométricas y con una morfología adecuada implica un gran reto para su elaboración ya que se pretende que las formas de obtención se han las optimas y adecuadas. Es decir, que al momento de sintetizarlas sean de manera sencilla, manejables y que no generen residuos altamente contaminantes.

Es por ello que en el presente trabajo se realizan dos formas de para obtener nanopartículas de  $CuFeS_2$  y de  $FeS_2$ , sin comprometer la integridad del ambiente, por estos motivos se ha utilizado los métodos hidrotermal y solvotermal para la sintetización de las nanopartículas mencionadas, respectivamente. En el cual se han estudiado y analizado las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y catalíticas de ambos materiales.

Los procesos hidrotermales y solvotermales se pueden definir como la realización de numerosas reacciones químicas que se llevan acabo en solventes contenidos en recipientes sellados, los cuales son llevados a condiciones óptimas, es decir, a presiones y temperaturas necesarias para la obtención del nanomaterial.

De manera general, se ha dividido en dos partes el contenido de esta tesis, en la primera parte consta de la elaboración de la síntesis de las nanopartículas de  $FeS_2$  usando el método hidrotermal, tomando como reactivos precursores,  $FeSO_4$  y  $Na_2SO_3$  en un medio acuoso. Los productos obtenidos mediante la síntesis fueron estudiados, analizados y caracterizados. Así también se estudio su aplicación como catalizador en la degradación de contaminantes orgánicos, es decir, para la remediación ambiental.

En la segunda parte de la tesis, se sintetizaron nanopartículas  $CuFeS_2$ , mediante el método solvotermal, usando como solvente etilendiamina para controlar el pH de la solución, así como reactivos precursores el  $FeCl_3$ ,  $CuCl$  y  $S$  elemental.

Una vez establecida la ruta de obtención de las nanopartículas, los productos obtenidos fueron estudiados y caracterizados, para su aplicación en películas delgadas en dispositivos de aprovechamiento de energía solar.

Como se ha mencionado con anterioridad, se evaluaron las propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y electrónicas, según sea el caso para cada material, utilizando las siguientes técnicas: microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy), espectroscopia de dispersión de energía (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy), difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión de baja resolución (TEM, Transmission Electron Microscopy), espectroscopia de reflectancia UV-Vis, espectroscopia Raman.

Además de analizar la degradación de azul de metileno por las nanopartículas de  $FeS_2$  para su aplicación como fotocatalizador, y el estudio de las nanopartículas de  $CuFeS_2$  depositados por el método “Doctor Blanding” para su aplicación preliminar como capa absorbidora en películas delgadas.

Por todo lo anterior el contenido de esta tesis se encuentra de la siguiente forma:

- En el capítulo 1 se abordará un breve resumen sobre la historia del desarrollo de la nanotecnología y los nanomateriales hasta nuestra actualidad, así como también las investigaciones realizadas sobre las formas de obtener nanopartículas de  $FeS_2$  y  $CuFeS_2$  y sus aplicaciones más potenciales. También se abordan, de manera general, los métodos y técnicas utilizadas para el análisis de los productos obtenidos.
  - En el capítulo 2 se abordan conceptos fundamentales sobre los semiconductores, su clasificación y sus características, así como las técnicas de elaboración para obtener nanopartículas de  $FeS_2$  y  $CuFeS_2$ , se describen también las clasificaciones de las nanoestructuras, agrupación y sus aplicaciones de los nanomateriales. Se presenta una pequeña introducción de los materiales  $FeS_2$  y  $CuFeS_2$ , los cuales se abordan de manera separada, para la elaboración de nanopartículas, así como la estructura cristalina que posee cada una. Las propiedades que caracterizan a cada material (valores eléctricos y ópticos que definen al material), los defectos que puedan presentar. Cabe destacar que se hace un resumen breve sobre los resultados satisfactorios que se han tenido hasta ahora para su aprovechamiento y su viabilidad como materiales que poseen aplicaciones en remediación ambiental y en dispositivos fotovoltaicos.
  - En el capítulo 3 se detalla los principios fundamentales y el funcionamiento de las técnicas de caracterización son SEM, EDS, TEM, UV-Vis, XRD, Raman, etc. Se presentan también, las condiciones experimentales de las síntesis para cada material estudiado, así como los reactivos seleccionados para la obtención de las nanopartículas de  $FeS_2$  y  $CuFeS_2$ , se explica también de manera detallada los equipos utilizados para llevar a cabo las síntesis hidrotermales y solvotermales. Así como también, se explica, de manera detallada, el estudio realizado de oxidación avanzada de las nanopartículas de  $FeS_2$  y los tratamientos térmicos realizados a las nanopartículas de  $CuFeS_2$ .
  - En el capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos de los estudios morfológicos,
-

estructurales, ópticos y fotocatalíticos de caracterización realizados a las nanopartículas  $FeS_2$  y  $CuFeS_2$ , de forma de gráficas, tablas o diagramas.

- Y finalmente en el capítulo 5 se representan las conclusiones de los resultados obtenidos de la presente investigación.

## 1.1. Justificación

El mundo se está viendo afectado por toda la contaminación ambiental y muy pocas personas y empresas se ven envueltas para solucionar los problemas que generan un impacto importante en nuestros ecosistemas. Por ejemplo la contaminación de suelos y aguas con sustancias químicas como los colorantes textiles que resultan perjudiciales para la salud poniendo en peligro los ecosistemas y toda la vida humana. Esta necesidad por preservar el medio ambiente ha llevado a la búsqueda de nuevos métodos para la eliminación de los compuestos químicos que alteran la estabilidad de los recursos de la naturaleza.

La contaminación del agua es un hecho de gran importancia ya que los contaminantes pueden acumularse y transportarse tanto en aguas superficiales como en las que se encuentran subterráneas.

La presente investigación se enfocará en estudio y análisis de las caracterizaciones estructurales, ópticas, morfológicas y fotocatalíticas de las nanopartículas de sulfuro de hierro en su fase pura piritita  $FeS_2$  y calcopiritita  $CuFeS_2$ , sintetizados mediante los procesos hidrotérmico y solvotérmico. Las NPs de  $FeS_2$  y  $CuFeS_2$  fueron desarrolladas para su aplicación en la fotodegradación de aguas contaminadas con un colorante orgánico y para su aprovechamiento en recolección solar, respectivamente.

## 1.2. Objetivos

### 1.2.1. Objetivo General

Como objetivo general del presente trabajo fue obtener nanopartículas de sulfuro de hierro ( $FeS_2$ ) y sulfuro de cobre-hierro ( $CuFeS_2$ ), para su estudio de las propiedades ópticas, físicas y químicas, para aplicaciones, para el caso de  $FeS_2$ , como fotocatalizador para la remediación de aguas contaminadas y para las nanopartículas de  $CuFeS_2$ , el estudio de su aplicación como material absorbente en películas delgadas para dispositivos fotovoltaicos.

### 1.2.2. Objetivos Particulares

- Síntesis de las nanopartículas de  $FeS_2$  y  $CuFeS_2$  mediante los métodos hidrotérmico y solvotérmico, respectivamente.
  - Estudio de las caracterizaciones morfológicas, estructurales y ópticas de las nanopartículas de  $FeS_2$  y  $CuFeS_2$ .
-

- Analizar la actividad fotocatalítica de las nanopartículas de  $FeS_2$  para estudiar su aplicación como fotocatalizador para la remediación de aguas contaminadas por compuestos orgánicos.
  - Estudiar el desempeño de las nanopartículas de  $CuFeS_2$  en su aplicación como material absorbente.
-

---

## Capítulo 2

# Conceptos Fundamentales

---

## 2.1. Semiconductores

### 2.1.1. Clasificación

Los semiconductores los podemos clasificar en dos formas, la primera es con base a sus propiedades eléctricas, ya sean aislantes, conductores o semiconductores y la segunda por sus propiedades extrínsecas e intrínsecas. A continuación se definirá cada una de las formas de clasificación.

#### Por sus propiedades eléctricas

Por las propiedades eléctricas del material podemos encontrar los siguientes tipos:

- *Conductores:* Este tipo de materiales son aquellos sólidos que poseen una extensa población de electrones libres en la banda de conducción. La banda de valencia y la banda de conducción se encuentran a una distancia muy cercana lo cual permite el fácil traslado de los electrones de una banda a otra. Como ejemplos de materiales conductores podemos encontrar a los metales, como el cobre, hierro o el acero.
- *Aislantes:* A diferencia de los conductores, los aislantes no cuentan con una excesiva población de electrones libres en la banda de conducción, además las bandas de valencia y de conducción se encuentran muy lejos una de otra, por lo cual no permiten el flujo de electrones entre ellas. Como ejemplo podemos mencionar la madera, el corcho, etc.
- *Semiconductores:* Los semiconductores son materiales que no poseen electrones libres en la banda de conducción, pero cuentan con algunos electrones en la banda de valencia, en este tipo de material las bandas se encuentran a una distancia considerablemente cercanas lo cual a condiciones externas, es decir, cuando este se ve influenciado por un campo eléctrico o iluminación es capaz de movilizar a los electrones que se encuentran en la banda de valencia hacia la banda de conducción. Como ejemplos podríamos mencionar el silicio, el dióxido de titanio, sulfuro de hierro, etc.

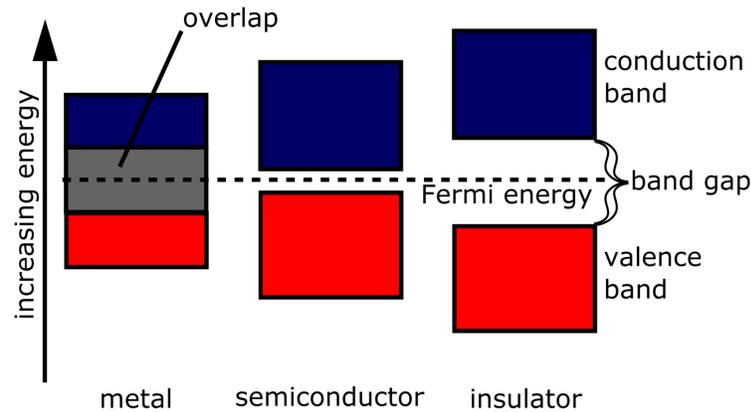


Figura 2.1: Clasificación de los materiales de acuerdo a la sobreposición de las bandas de valencia y de conducción(Comons n.d.).

Podemos definir a un semiconductor como un material que posee propiedades eléctricas entre un aislante y un conductor, dichas propiedades dependen mucho de las condiciones en que se encuentre, su resistividad eléctrica se encuentran entre  $10^{-9}$  y  $10^5 \Omega cm$ . (Pal 2008)

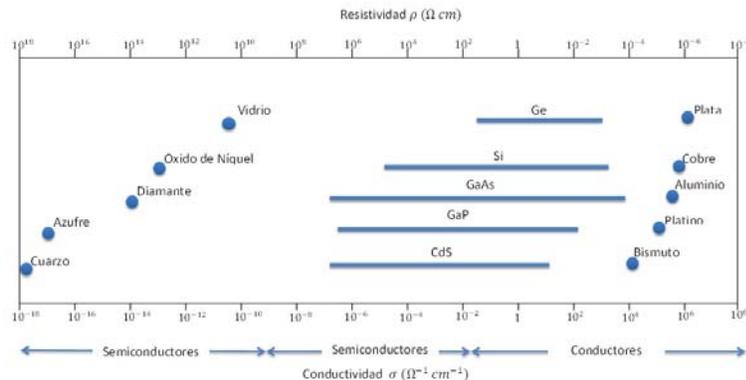


Figura 2.2: Conductividad y resistividad para diferentes materiales.

Para comprender mejor como se comportan los semiconductores son con los niveles energéticos o bien la llamada teoría de banda. Estos semiconductores tienen estructuras de bandas, que a temperatura de 0K, la banda de valencia se encuentra parcialmente llena y la banda de conducción está completamente vacía ambas bandas se encuentran separadas por una región denominada zona prohibida que no son más que niveles energéticos no permitidos. A esta temperatura de 0K, el semiconductor se comporta como un aislante, pero cuando se ve influenciado por condiciones en las que su temperatura sean altas, algunos electrones que se encuentren en la banda de valencia pueden adquirir la energía necesaria para “cruzar” la zona prohibida y llegar a la banda de conducción, dejando así un hueco en donde anteriormente se

encontraba el electrón. Estos huecos que se encuentran en la banda de valencia van aumentando conforme aumenta la temperatura del semiconductor y por lo tanto la conductividad eléctrica también lo hace.

### Por sus propiedades extrínsecas e intrínsecas

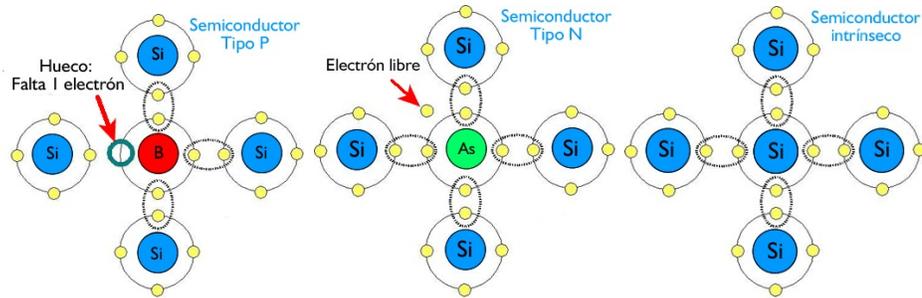
Los semiconductores también se pueden clasificar de acuerdo a sus propiedades extrínsecas e intrínsecas:

- *Semiconductores intrínsecos*: es un semiconductor donde las concentraciones de portadores de electrones y huecos son iguales, es decir, la misma cantidad de electrones existentes en la banda de conducción, es la misma cantidad de huecos que existen en la banda de valencia. A estos semiconductores se les puede considerar como materiales puros, además que su conductividad esta ligada al aumento de la temperatura.
- *Semiconductores extrínsecos*: este es un tipo de semiconductor donde las concentraciones de portadores, huecos y electrones, no son de la misma cantidad. Es decir, que el numero de electrones que se encuentran en la banda de conducción es diferente al numero de huecos que existen en la banda de valencia, esto ocurre por introducción de otros átomos con un número mayor o menor de electrones en su capa de valencia al semiconductor intrínseco, a este proceso se le denomina impurificación o dopamiento del material. Aquí la conductividad eléctrica esta ligada a las concentraciones de los portadores impurificantes y no depende de la temperatura.

Dependiendo de grado de impurezas (de átomos dopantes) se pueden encontrar dos tipos de semiconductores extrínsecos: *tipo p* y *tipo n*

- *Semiconductor extrínseco tipo n*: Este tipo de semiconductor se caracteriza por tener mayor número de electrones en la banda de conducción que el número de huecos existentes en la banda de valencia. Podemos elaborar este tipo de material introduciéndole átomos pentavalentes, es decir, átomos que tienen en su capa de valencia 5 electrones como el Arsénico o el Antimonio. Por ejemplo si tuviéramos una estructura con átomos de silicio, en cual introducimos un átomo de Arsénico, al formar esta estructura cristalina el quinto electrón no estará ligado a ningún enlace covalente, este electrón queda libre por lo que se separa del átomo y puede moverse hacia la banda de conducción, el hueco que ocupaba dicho electrón queda ionizado, es decir, cargado positivamente. En conclusión podemos decir que los materiales impurificantes contribuyen al exceso de electrones libres por lo cual aumenta la conductividad.
  - *Semiconductor extrínseco tipo p*: Este semiconductor posee menor número de electrones en la banda de conducción que el numero de hueco que están la banda de valencia. Este material se puede obtener introduciéndole átomos con tres electrones de valencia como
-

el caso del Boro, siguiendo con el ejemplo del silicio cuando formamos el cristal con el Boro, los tres electrones forman enlaces con los átomos de silicio, pero queda un hueco libre y este puede ser ocupado por otros electrones que a su vez dejan otro hueco libre en la banda de valencia, ese hueco proveniente del material impurificante quedara cargado negativamente; estos tipos de materiales como el Indio, Galio o el Boro contribuyen al exceso de huecos.



(a) Adición de impurezas de Boro en un cristal de Silicio. (b) Adición de impurezas de Arsénico en una estructura de Silicio. (c) Enlaces totalmente ocupados en un átomo de Silicio.

Figura 2.3: Clasificación de semiconductores según sus propiedades.

En la práctica es más conveniente controlar la concentración de portadores en el semiconductor ya sea *tipo p* o *tipo n*, de esta manera se pueden modificar la conductividad del material, para ellos es que se realiza el proceso de impurificación o dopamiento, que no es más que la acción de introducir átomos de otro elemento a una estructura cristalina como el Si. Así estos átomos formarán enlaces con los átomos del Si, favoreciendo la aparición de hueco o electrones. Para materiales extrínsecos *tipo n*, se suelen dopar con elementos del grupo V de la tabla periódica, aquí los portadores mayoritarios son los electrones. Y para materiales extrínsecos *tipo p*, son dopados con elementos del grupo III de la tabla periódica, aquí los portadores mayoritarios son los huecos los cuales tienen carga positiva.

### 2.1.2. Banda prohibida en semiconductores

Como se mencionó anteriormente, la teoría de bandas describe una zona entre la banda de valencia y la banda de conducción, a esta zona se le puede llamar de diferentes maneras ya sea como *ancho de banda*, *brecha de energía* (*band gap*) o *zona prohibida*, a esta brecha de energía representa la energía mínima necesaria para que un electrón que se encuentra en la banda de valencia pueda ser liberado y así poder «saltar» hacia la banda de conducción, la energía aproximada para liberar a un electrón en los semiconductores es de  $3.5eV$ , ya que es la energía necesaria para no permanecer en la brecha de energía, ya que en esta zona existen niveles o estados energéticos donde los electrones no pueden permanecer. El tamaño de dicha banda es lo que permite visualizar las diferencias entre un aislante, semiconductor y un conductor como ya se ha mencionado.

### 2.1.3. Nivel de Fermi

El nivel de Fermi ( $E_F$ ) es la energía expresada en probabilidad de 1/2 que un electrón ocupe estados permitidos dentro de la banda prohibida. Para cada tipo de semiconductor existe una posición de  $E_F$ , como vemos a continuación:

- En semiconductores intrínsecos el nivel de Fermi se encuentra posicionado exactamente a la mitad, es decir a un 1/2 de la banda prohibida.
- Para un semiconductor extrínseco tipo N,  $E_F$  se localiza justo debajo de la banda de conducción, esto es debido a que los electrones que lograron saltar de la banda de valencia no tuvieron la energía necesaria  $E_g$  para llegar a la banda de conducción.
- En el caso de un semiconductor extrínseco tipo P, el nivel de Fermi se encuentra desplazado ligeramente hacia arriba de la banda valencia.

En la figura 2.4 podemos observar la variación de la posición de  $E_F$  según sea el semiconductor.

En donde:

$E_{vac}$  : Vacío

$E_c$  : Banda de conducción

$E_v$ : Banda de valencia

$E_F$ : Nivel de la energía de Fermi

$E_g$ : Band gap o banda prohibida

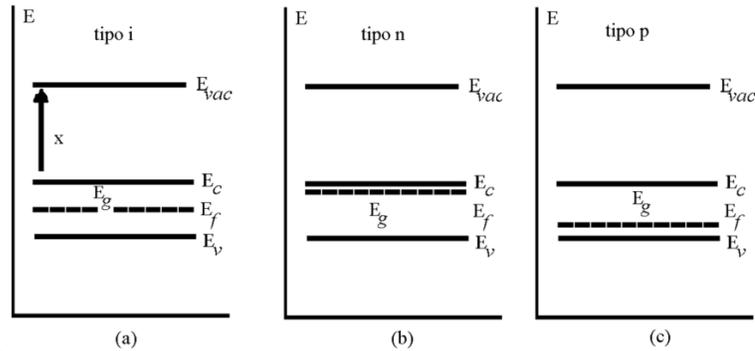


Figura 2.4: Estructura de Bandas para diferentes semiconductores, (a) para un semiconductor tipo intrínseco, (b) un semiconductor extrínseco tipo N y (c) para un semiconductor extrínseco tipo P.

## 2.2. La nanotecnología

La nanotecnología se ha vuelto cada día más cotidiana de manera que no nos percatamos de su utilización en nuestras vidas, cuando usamos prendas de ropa que son resistentes a las

suciedades y manchas, cuando vamos a la playa y usamos bronceadores o bloqueadores, las pelotas de pin-pon o de tenis que rebotan más, todas estas cosas tienen algo en común: la nanotecnología.

Cuando usamos materiales de manera en que se altere su forma natural, es decir, cuando se manipula la materia para que reduzca su tamaño a escalas nanométricas, estos átomos y moléculas que han modificado drásticamente su tamaño permiten la creación de nuevas propiedades físicas y químicas que dan como resultado materiales con propiedades únicas.

“La nanotecnología es el estudio, diseño, creación, «síntesis», manipulación y aplicación de materiales y sistemas funcionales a través del control de la materia a nanoescala de su explotación y de sus propiedades” (Jimeno 2013)

### 2.2.1. Clasificación de las nanoestructuras

La nanotecnología se puede clasificar de la siguiente manera:

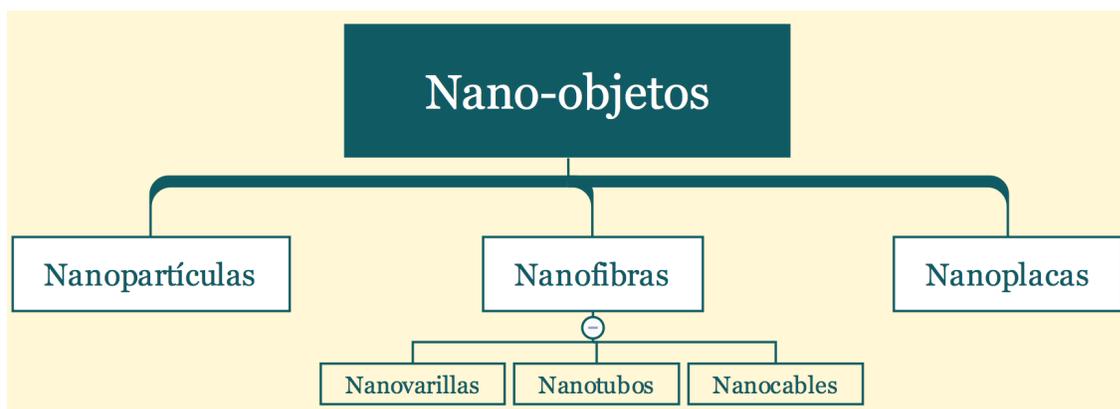


Figura 2.5: Clasificación de los nanoobjetos según la norma ISO/TS27687. Elaboración propia.

Los nanoobjetos pueden ser polvos, suspensiones o gel, los cuales son usados para desarrollar materiales llamados como «nanomateriales», estos nanomateriales son compuestos por algún tipo de nanoobjeto, los cuales tienen propiedades mejoradas en dimensiones nanométricas. (ISO 2008)

### 2.2.2. Agrupación de los nanomateriales

Podemos encontrar a estos nanomateriales agrupados en tres categorías:

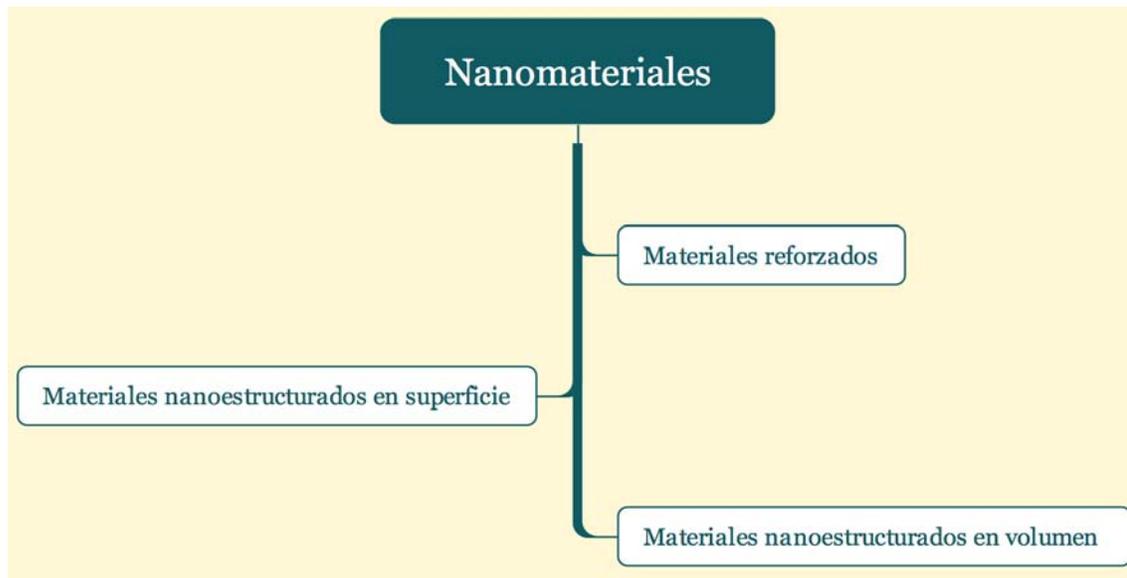


Figura 2.6: Agrupación de los nanomateriales. Elaboración propia.

**Los nanomateriales reforzados**, los podemos encontrar en la microelectrónica en el pulido de discos duros, en las tintas para impresoras, en la plata que se usa en la industria textil, el dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) que es usado como componente principal en los protectores solares (Florez González et al. 2014). Estos tipos de materiales son elaborados incorporando nanopartículas en una matriz orgánica (Ramos 2010) con la finalidad de modificar sus propiedades mecánicas, magnéticas, térmicas, etc. (Dávila et al. 2011)

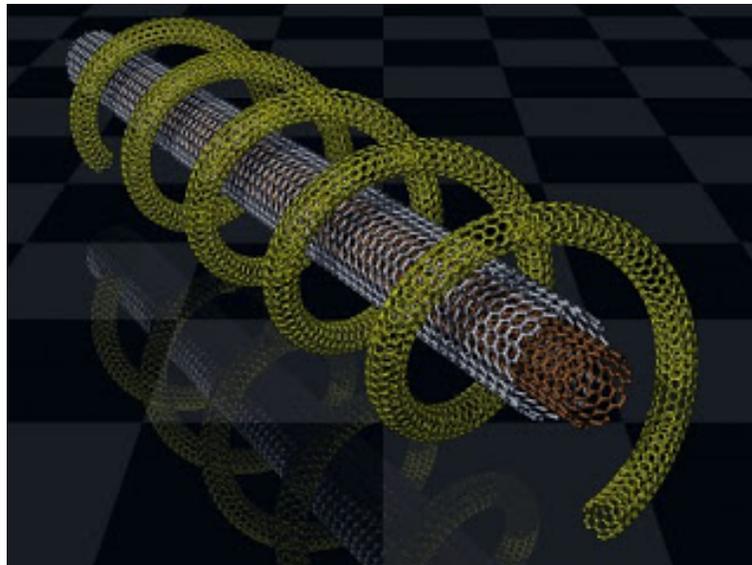


Figura 2.7: Materiales nanoreforzados.

**Los nanoestructurados en la superficie**, como su nombre lo indica, estos materiales permiten dotar a su superficie de con nuevas propiedades, como ser más resistentes a la abrasión, a la hidrofilia, o tener más adherencia o dureza, estos materiales son más demandados en donde se requieren funciones de auto-limpieza(Nanogate 2017).

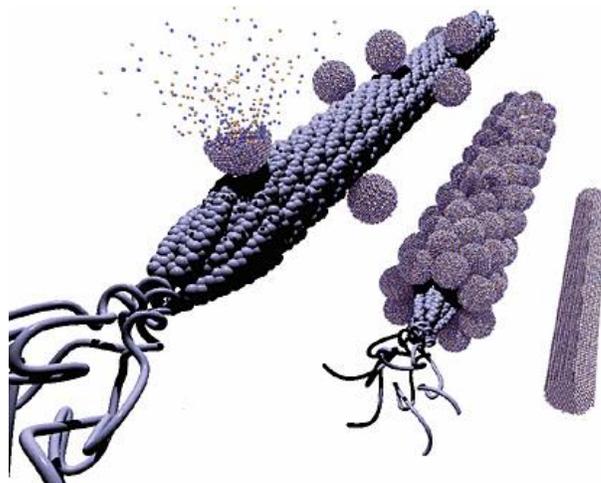
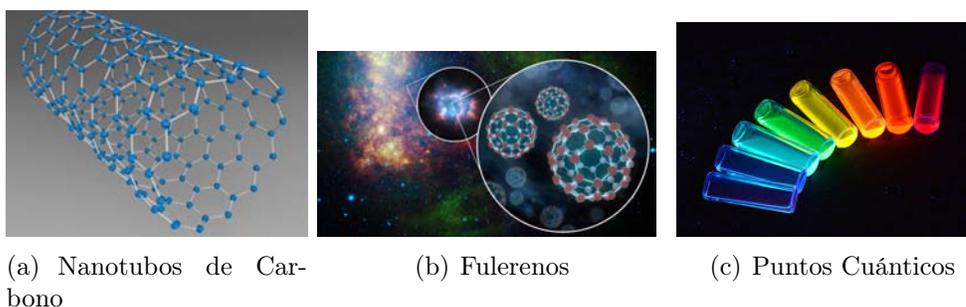


Figura 2.8: Nanopartículas nanoestructuradas en su superficie. (Proskurin 2011-04-28)

Estos materiales se fabrican a partir de nanopartículas que son cubiertas de nanocapas en la su superficie hasta formar revestimientos bien definidos.

**Los nanomateriales nanoestructurados en volumen**, en escalas nanométricas tienen estructuras porosas que les confiere propiedades físicas particulares. De los materiales más desarrollados podemos encontrar a los nanotubos, las nanocapsulas, nanocables, fulerenos y puntos cuánticos.



(a) Nanotubos de Carbono

(b) Fulerenos

(c) Puntos Cuánticos

Figura 2.9: Materiales nanoestructurados más desarrollados

Existen nanotubos de Carbono los cuales son compuestos por laminas de grafeno y los podemos encontrar en dos formas, de pared sencilla y de pared múltiple. Los primeros están compuestos de por una capa de átomos de forma cilíndrica. Los segundos están constituidos

por múltiples tubos concéntricos. Sus aplicaciones más novedosas son en la nooelectrónica, en sensores, en rellenos de polímeros, cerámica, etc.

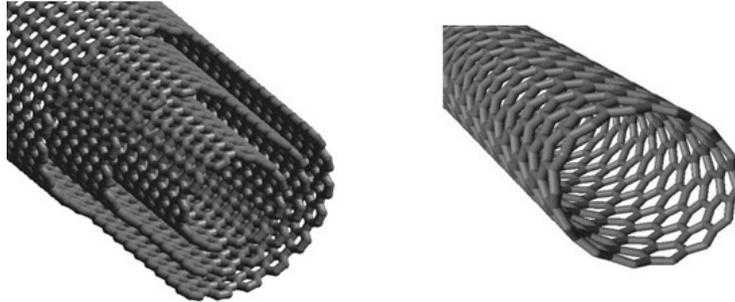


Figura 2.10: Nanotubos de Carbono de pared sencilla y multiple.

### 2.2.3. Aplicaciones de los nanomateriales

Algunas aplicaciones que pueden tener los nanomateriales son:

- **La industria automovilística, aeronáutica y espacial**, con materiales más resistentes y ligeros, las pinturas que ahora se desarrollan para los autos son más brillantes, resistentes a la corrosión y a las ralladuras (Vicente 2013) (Gohardani et al. 2014). Se utiliza, también, la nanotecnología en los sensores en los autos para la optimización del rendimiento de los motores; en los aviones para detectar hielo en las aletas (Cortez Yujra 2010), los neumáticos son reforzados con nanopartículas de sílice para mayor durabilidad y reciclaje (Bellas García 2012).
- **En electrónica y comunicación**, se pueden encontrar memorias de muy alta calidad, pantallas táctiles delgadas con muy alta flexibilidad, tecnología inalámbrica (Adaauto & Rodríguez 2012).
- **Aplicaciones militares, para mejoramiento de armamentista**, sistemas informáticos para misiles, detectores de agentes químicos y biológicos (Altmann 2004), entre muchas aplicaciones más (Dai 2006).
- **Dentro del mundo de los cosméticos**, también se puede encontrar la nanotecnología, en cremas faciales elaborados con nanopartículas para protección solar (Mu & Sprando 2010), en pastas dentales que son más abrasivas en cuanto al blanqueamiento de la piel; en los maquillajes para acabados más definidos, el color rojo en los labiales para su mayor durabilidad y adherencia (Nohynek et al. 2007).
- **En medicina y biotecnología**, en la utilización de fármacos, es decir, en medicamentos de liberación inteligente (Alonso & Martín n.d.), son aquellos que están destinados a un órgano específico (LA RED n.d.), terapias contra el cáncer usando nanopartículas, los cuales son menos agresivos y más efectivos (UGR n.d.).

- **En en área de biomedica**, aparatos y dispositivos de diagnóstico miniaturizados, en recubrimientos de tejidos e implantes mejorando la biocompatibilidad y la bioactividad, en terapia genética (Mah et al. 2000), que es la nanotransportación por transferencia de genes, también en la microcirugía y medicina reparadora como los nanoimplantes y prótesis (Pantarotto et al. 2003).
- **Energía y materiales solares**, en mejoramiento de baterías de mayor eficiencia (Soundharrajan et al. 2017) (Cao et al. 2016), celdas solares flexibles (Xu et al. 2017), fotosíntesis artificial con el uso de nanopartículas de manganeso los cuales son fundamentales para este proceso (Marsh 2017-03-07), fotoremediación de aguas contaminadas (Candal et al. 2001) (Morales-Gallardo et al. 2016), materiales de aislamiento térmico (Sole 2007), pigmentos, inhibidores de corrosión (Benítez et al. 2014), un campo muy desarrollado actualmente son los materiales solares para su aplicación en celdas fotovoltaicas en busca de mejores rendimientos, como las nanopartículas de  $CuFeS_2$  y  $FeS_2$  que prometen grandes resultados como parte de una celda solar y de remediación de aguas contaminadas. Dentro de esta área se pueden encontrar diferentes tipos de estudios realizados en los últimos años, como son: rendimiento fotovoltaico para nanopartículas (Dong et al. 2017), eliminación de contaminantes industriales (Kaur et al. 2016), en el mejoramiento de baterías Li-ion (Du et al. 2017).

## 2.3. Nanopartículas

Las nanopartículas son aglomeraciones de átomos de un sólo compuesto o de varios, dichos compuestos pueden tener diferentes nanómetros de diámetros. Como ya se ha mencionado con anterioridad, todas las propiedades fisicoquímicas de las nanopartículas dependen de su tamaño y morfología.

En la figura 2.11 se puede entender claramente el concepto, se tienen dos nanopartículas formadas con el mismo material y número de átomos, solo difieren en el acomodamiento de estos, es por ello que las propiedades del material cambian según sea su morfología, esto determina las aplicaciones importantes que tendrán los nanomateriales.

### 2.3.1. Nanoestructuras y sus dimensiones: clasificación

En función del tamaño de los nanomateriales pueden clasificarse 4 categorías:

- 0D- Dimensión cero: Se trata de nanomateriales en donde sus portadores se encuentran confinados en las tres dimensiones  $x.y$  y  $z$ .
  - 1D- Sistema unidimensional: Los electrones se encuentran confinados en dos direcciones del material y extendidos en una, para este caso los electrones solo pueden moverse en la dirección extendida.
-

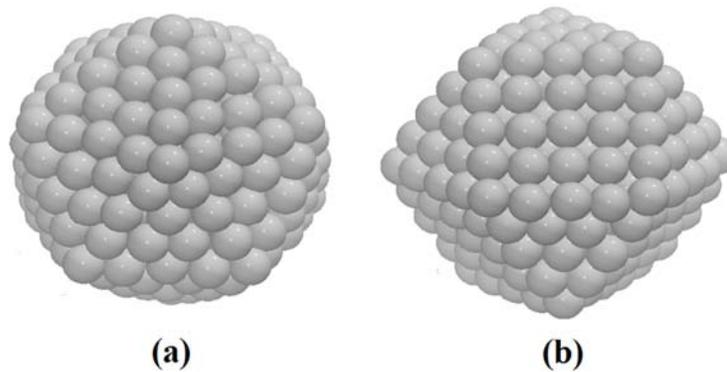


Figura 2.11: Nanopartículas formadas por el mismo número de átomos con distinta estructura morfológica: a) icosaédrica y b) cuboctaédrica.

- 2D-Sistema bidimensional: los nanomateriales solo utilizan un dimensión, los portadores están confinados hacia una sola dirección. Es decir, el material se encuentra extendido en el plano  $xy$ , pero su grosor esta en la dirección  $z$ , lo cual hace permite el movimiento limitado.
- 3D-Sistema Tridimensional: Cuando un material se encuentra extendido completamente en las tres direcciones  $x, y, z$ , esto ocasiona que los portadores se encuentren deslocalizados y por lo tanto no hay enlazamiento con sus átomos vecinos.

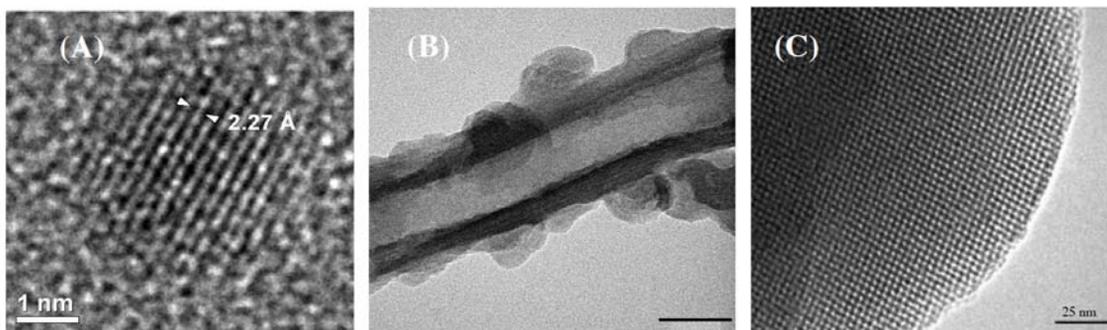


Figura 2.12: Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de diferentes matriales nanoestructurados. (A) Nanopartícula (nanoestructura 0D), (B) Nanotubo (nanoestructura 1D) y (C) Nanoporos (nanoestructura 3D).

### 2.3.2. Reducción del tamaño de un solido volumetrico

La estructura molecular de los materiales determina en gran medida sus propiedades. Cuando las partículas que la forman tienen escalas de nanómetros, surgen fenómenos poco

usuales y potencialmente muy útiles (López 2003).

El efecto de esta disminución en el tamaño del sólido se refleja en lo siguiente (Ando et al. 1982, López 2003):

- Catálisis el cual permite optimizar la actividad y selectividad de las nanopartículas.
- Alta capacidad de área superficial
- Incremento de la energía libre de superficie
- Aumento de las fuerzas de atracción de Van Der Waals
- Reducción de puntos de fusión
- Variación del momento magnético con el tamaño de la partícula
- Aumento de la solubilidad y mayor capacidad de absorción
- Mayor resistencia a la corrosión

Las propiedades físico-químicas de un nanomaterial están determinadas por los tipos de interacciones que se pueden llevar a cabo entre los electrones y electrones e iones; al disminuir el espacio donde estos se mueven, es muy probable que aparezcan nuevos efectos debido a su propio confinamiento.

### 2.3.3. Relación entre la superficie y el volumen en sistemas nanoestructurados

Un comportamiento muy interesante en los sistemas nanoestructurados es la relación existente entre la superficie del nanomaterial y el volumen del mismo.

Debido al confinamiento espacial que sufren, cuando disminuyen su tamaño a escalas nanométricas, los niveles energéticos donde pueden permanecer los electrones son modificados, provocando una proporción existente entre la superficie a volumen sufra un aumento muy notable.

Es precisamente por esta relación que las nanopartículas presentan propiedades nuevas que no se observan en el material en bulto.

El área superficial está relacionada con la velocidad de disolución de un sólido y con otros fenómenos como la actividad de un catalizador, las propiedades eléctricas de materiales en polvo, la dispersión de la luz, la opacidad, las propiedades de sinterización, etc.

En la figura 2.13 se puede notar el cambio que sufren los nanomateriales, aunque el volumen es el mismo en el cubo grande y en los cubos pequeños, se puede apreciar el aumento del área superficial de los cubos más pequeños.

---

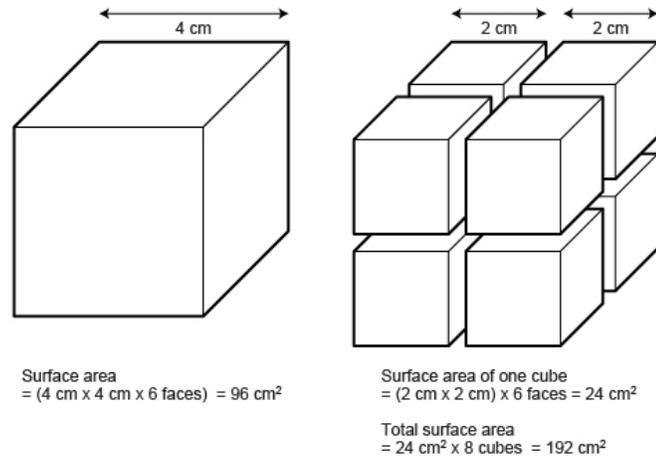


Figura 2.13: Aumento de la relación superficie-volumen de las nanopartículas.

### 2.3.4. Métodos de obtención de nanopartículas

Para la obtención de las nanopartículas existen dos formas: los métodos físicos y los químicos.

Los primeros tienen como fin obtener nanopartículas a partir de materiales sólidos mediante procesos mecánicos como el pulido y el corte; por el contrario los métodos químicos permite obtener partículas con tamaños nanométricos a partir de átomos y moléculas.

#### Métodos Físicos

También llamados métodos "top-down", son métodos que consisten en la subdivisión de los materiales en bulto para la obtención de las nanopartículas. Presentan como desventajas los defectos en su estructura superficial, tamaños de grano mayores de los 10 nm, son más utilizados en la industria optoelectrónica y electrónica.

#### Métodos químicos

También se les conoce como métodos "bottom-up", son métodos químicos donde se obtienen nanopartículas a partir de átomos por átomos, estos tipos de métodos son más eficaces que los físicos, ya que se obtienen nanopartículas más uniformes y pequeñas. Dentro de las rutas químicas las más usadas son las: Hot injection, deposito químico, síntesis coloidales, hidrotermales y solvotermiales.

- **Síntesis Coloidal:** las nanopartículas se encuentran sumergidas en una solución dispersante, los productos obtenidos generalmente tienen altas energías superficiales, es uno de los métodos más desarrollados con nanopartículas de CdSe.

- **Síntesis mediante Hot injection:** Método de inyección caliente, el cual se basa en la separación temporal de nucleación y crecimiento de las nanopartículas. Permiten un control morfológico más estricto y unas reacciones químicas más eficientes.
- **Síntesis hidrotermales y solvotermales:** Ambos métodos poseen muchas ventajas tales como producir grandes cantidades de nanomateriales, costos de producción relativamente bajos, producir nanopartículas altamente cristalinos, las dimensiones de los nanocristales pueden ser controladas, se requiere bajas temperaturas para llevar a cabo la síntesis, así como también mayor control de morfologías, tamaños y transformaciones de fases.  
También hay factores que pueden afectar la formación y el crecimiento de las nanopartículas durante se lleva a cabo el proceso de síntesis ya sea hidrotermal o solvotermal, tales como, los precursores que participan en la reacción, tiempo de reacción y el tipo de solvente a utilizar.

## 2.4. Aplicaciones de las nanopartículas en aprovechamiento solar y remediación ambiental

### 2.4.1. Catálisis

La catálisis es el cambio de velocidad de una reacción química debido a la contribución de una sustancia denominada catalizador que permite la aceleración de la reacción sin consumirse dicho catalizador (Levine 2004).

Se pueden encontrar diferentes tipos de catalizadores, pueden ser enzimas, sólidos catalíticamente activos como las alúminas, grafito, zeolitas, nanopartículas, etc. De manera más general, los catalizadores se agrupan según la forma en como actúan como: **catálisis homogénea** en el cual el catalizador se encuentra en la misma fase de los reactivos y productos y la **catálisis heterogénea**, el catalizador y el sustrato son diferentes materiales, es decir, son de diferentes fases (Rothenberg 2015).

En este trabajo nos centraremos únicamente en la catálisis heterogénea como una solución a los problemas medioambientales de contaminación del agua. Dicho proceso es un fenómeno que relaciona la interfaces de los reactivos que participan, estos reactivos se propagan y se alojan en la superficie del catalizador ahí son adsorbidos mediante la formación de enlaces químicos. Los catalizadores más efectivos son los sólidos, gracias a su superficie la cual determina la maximización de la superficie catalítica, gracias a los avances actuales, se investigan el uso de las nanopartículas como catalizadores, debido a su elevada relación área/volumen como hemos ya mencionado en los apartados anteriores.

---

### Procesos de Oxidación Avanzada

Son procesos que pueden producir cambios fundamentales en la estructura química de los contaminantes. Estos procesos involucran un alto potencial energético para eliminar contaminantes orgánicos, principalmente los radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) quienes son los encargados de eliminar dichos componentes de manera no selectiva, gracias a su alta capacidad reactiva. Dentro de los procesos de oxidación avanzada se encuentra la foto catálisis heterogénea, la se basa en excitar un semiconductor con propiedades de sólido-catalítico, de banda ancha como el  $\text{FeS}_2$ , con fotones de energía o con la absorción directa o indirecta de la energía radiante UV, dicha energía debe ser igual o mayor al gap del semiconductor, al incidir dicha energía se liberan pares foto-generados, es decir, pares electrón-hueco ( $e^-/h^+$ ), estos pares reaccionan con las moléculas adsorbidas en la superficie dando lugar a que ocurra la eliminación de la materia orgánica contaminante a través de las transferencias de los huecos ( $h^+$ ) o de la oxidación indirecta mediante los radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) foto-generados.

Las aplicaciones de este tipos de procesos con luz solar les proporciona sostenibilidad al proceso, además que lo vuelve especialmente interesante por ser muy económicos en cuanto a recursos energéticos se refiere.

#### 2.4.2. Dispositivos fotovoltaicos

Las nanopartículas son excelentes candidatos para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos. Aunado a su elevada relación área/volumen, alta absorción y bajo costo en relación con su fabricación y procesamiento.

Las nanopartículas ofrecen altas probabilidades de producir celdas solares de altas eficiencias de conversión y bajos costos de producción; comparadas con las celdas solares a base de silicio, las celdas elaboradas con nanopartículas no tienen procedimientos tan costosos de fabricación.



# Metodología Experimental

---

## 3.1. Objetivo del experimento

El objetivo de esta tesis es sintetizar y obtener las nanopartículas de  $FeS_2$  y  $CuFeS_2$  por los métodos hidrotermales y solvotermiales, respectivamente, con una cristalinidad idónea para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos y remediación ambiental.

## 3.2. Hipotesis

Los materiales  $FeS_2$  y  $CuFeS_2$ , son calcogenuros que por su baja toxicidad son candidatos para su sintetización en forma de nanopartículas de manera sencilla y práctica.

## 3.3. Tecnicas de caracterización

En este apartado se describen las distintas técnicas y equipos empleados para la caracterización de las nanopartículas sintetizadas. Las técnicas instrumentales de análisis, ha permitido obtener mayor información sobre los fenómenos que ocurren a escala nanométrica. Los métodos de caracterización juegan un papel importante en la interpretación de los datos obtenidos mediante los procesos de síntesis de nanopartículas ya que permiten determinar si se están obteniendo los resultados deseados en cuanto a forma, composición y distribución de tamaños de grano.

### 3.3.1. Difracción de rayos X (XRD)

El análisis mediante la difracción de rayos X, son utilizados para el estudio de las propiedades estructurales de las nanopartículas. Fueron descubiertos por Von Laue en 1912. La difracción de los rayos X es un fenómeno de interferencias constructivas, que consiste en la incidencia de un haz de rayos X sobre un material sólido. Para que se realice este proceso se debe cumplir conforme a la ley de Bragg (ver figura 3.3.1), y los átomos del material sólido deben tener una disposición ordenada dentro de su estructura. La ley de Bragg relaciona la longitud de onda de los rayos X con la distancia interatómica y el ángulo de incidencia del

haz sobre la muestra (Dávila et al. 2011).

De acuerdo con la ecuación 3.1, se establece que la distancia interatómica debe ser múltiplo exacto de la longitud de onda de los rayos X.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

Donde:  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente,  $d$  es la distancia interplanar y  $\theta$  es al ángulo de incidencia.

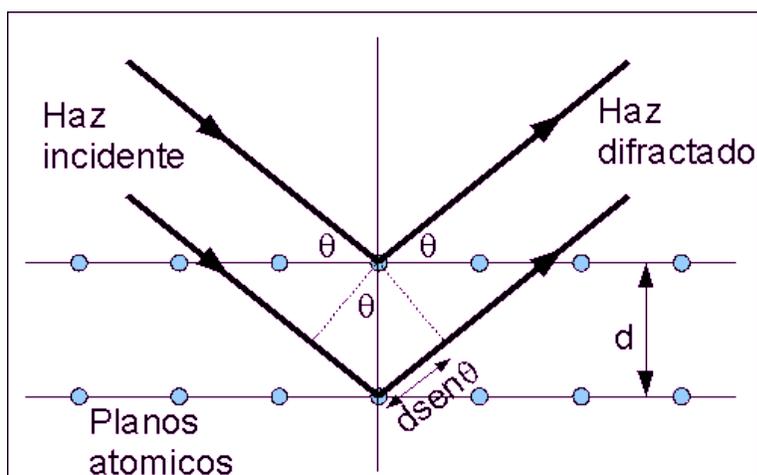


Figura 3.1: Ley de Bragg

Esta información que es recogida por el haz de luz, se les llama difractograma, el cual es una serie de picos de difracción que corresponden a la distribución de los átomos y de la estructura cristalina.

Por otro lado, la difracción de rayos X permite estimar el tamaño del cristal sintetizado. Cuando el tamaño de cristal es muy pequeño (orden nanométrico) los picos de un difractograma se ensanchan, y a medida que el cristal aumenta de tamaño se produce un estrechamiento paulatino de los picos del difractograma. La ecuación de Scherrer permite estimar las dimensiones del de cristal de acuerdo a la ecuación 3.2 (Faraldos & Goberna 2011):

$$d = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (3.2)$$

Donde  $k$  es el factor de forma adimensional, generalmente tiene un valor de 0.9,  $\beta$  es la anchura a media altura (FWHM) del pico seleccionado,  $\lambda$  corresponde a la longitud de onda de la fuente de rayos X, que para el Cu corresponde a 1.5406 Å.

La difracción de rayos X permite la identificación de fases cristalinas de la muestra, el análisis cualitativo y cuantitativo de muestras cristalinas, esta técnica permite determinar la cristalinidad y el parámetro de red de nanopartículas, nanocables (Cao 2004), así como

también la estequiometría de las nanopartículas sintetizadas, con lo cual es posible determinar si se han obtenido los resultados esperados de la síntesis y si ha existido alguna contaminación en la muestra.

### 3.3.2. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica analítica no destructiva y esta basada en la dispersión inelástica de la luz con la materia. Las interacciones de los fotones generan perturbaciones en el material llamados fonones, también conocidos como modos Stokes, estas perturbaciones son debidas a las vibraciones atómicas, es decir a las vibraciones de los fonones con el cristal estudiado (Raman & Krishnan 1928).

A la destrucción de de fonones o la colección de fotones con la misma energía se le llama modos Anti-Stokes, debido a que a temperatura ambiente el nivel de mínima excitación se encuentra totalmente poblado con estados mayoritarios, por ello la probabilidad de que se formen fonones es mayor que la destrucción de los mismos. Por esta misma razón los modos Stokes son mas intensos que los modos Anti-Stokes.

Se puede describir al proceso de dispersión Raman de la forma siguiente: si aun estado inicial se le incide un un fotón con energía  $\hbar\omega_i$ , este estado puede emitir o absorber energía provocada por la excitación del material (fonón). Microscópicamente sucede que las interacciones de un fotón incidente con energía ( $\hbar\omega_i$ ), excita al sistema desde un estado inicial a un estado electrónico, dicho fotón interactúa con la red cristalina para emitir (stokes) o absorber (anti-stokes) fonones, cambiando su estado a estado secundario, en donde finalmente se recombina emitiendo un fotón de frecuencia distinta al absorbido como se observa en la figura 4.1.1 (Hayes & Loudon 2012).

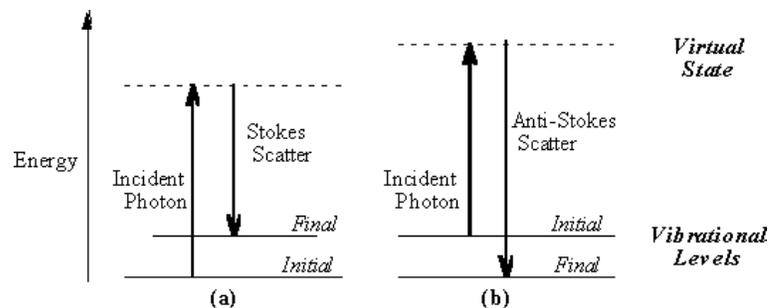


Figura 3.2: Diagrama de los niveles energéticos para la dispersión Raman; (a) Dispersion Raman Stokes (b) Dispersion Raman anti-stokes.

La estructura cristalina y la composición química del material son determinadas por la relación variada de intensidades de la diversas dispersiones Stokes presentes en el espectro Raman, por lo cual genera un patrón único para cada fase del material estudiado. Este hecho hace de la espectroscopia Raman sea una de las técnicas más confiables para diferenciar estructuras y compuestos que analizadas con otras técnicas no se pueden notar fácilmente

por la similitud de composición y por la tener estructuras cristalinas parecidas. Por ello cuando se tienen mezclas de material con diferentes fases, la dispersión Raman permite la fácil identificación de dichas fases.

### 3.3.3. Espectroscopia Uv-Vis

La espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Vis) estudia las interacciones ente la muestra y la radiación en el rango UV-Vis. Esta técnica permite observar la transición de los electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción a través de la absorción de energía que corresponde a esta región del espectro electromagnético.

Esta absorción de energía ultravioleta o visible es provocada por las excitaciones de los electrones enlazantes. Estos espectros se presentan como una gráfica de la absorbancia frente a la longitud de onda de la radiación incidente expresada en nanometros.

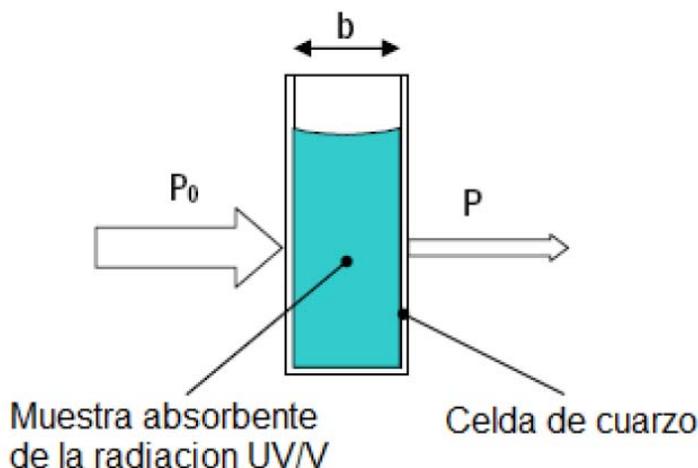


Figura 3.3: Medición de la absorbancia en Uv-Vis.

Ahora bien, los espectros de UV-Vis para medición en polvo se miden la reflectancia difusa ( $R$ ), definida como la fracción de la radiación incidente que es reflejada en todas direcciones por la muestra. En las mediciones de reflectancia difusa se utiliza una esfera integradora (esfera hueca recubierta en su interior de un material altamente reflectante) el cual dirige al detector la luz reflejada por la muestra. Los espectros se obtienen generalmente como porcentaje de  $R$  normalizado a una muestra de referencia que no absorba luz en el rango de longitudes de onda utilizado  $BaSO_4$ .

Por otro lado, a partir de los espectros Uv-Visible se puede estimar cuantitativamente la energía del band-gap de un material semiconductor. Para ello, se emplea la "Teoría de Kubelka-Munk" la cual se utiliza para describir las propiedades ópticas de los materiales que no son homogéneos. Esta teoría fue presentada por primera vez por Paul Kubelka y Franz Munk, en el cual trataban de explicar el cambio de color de un sustrato al aplicarle una capa de pintura

con una composición y espesor específico, así como también conseguir el espesor necesario para que un sustrato de viera opaco (Yang et al. 2004).

### Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS)

La espectroscopia de reflectancia difusa (DRS por sus siglas en inglés), fue realizada con las muestras de polvo para investigar las propiedades ópticas y para la estimación del *band gap* de las nanopartículas de  $FeS_2$ , mediante la transformación de la ecuación de Kubelka-Munk el espectro de reflectancia se convirtió en el coeficiente de absorción equivalente a ( $F(R_\alpha)$ ) usando la relación siguiente:

$$F(R_\alpha) = \frac{(1 - R_\alpha)^2}{2R_\alpha} \quad (3.3)$$

Donde:  $R_\alpha$  es la reflectancia de una muestra infinita con respecto a la referencia para cada longitud de onda, el *band gap* de  $FeS_2$  fue calculado de  $F(R_\alpha)$  usando la siguiente relación asociada con la transición directa:

$$F(R_\alpha)hv = A(hv - E_g)^{1/2} \quad (3.4)$$

Donde  $hv$  es la energía del foton,  $A$  es la constante de probabilidad y  $E_g$  es el banda gap.

#### 3.3.4. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés), es de las técnicas más empleadas para el análisis de la morfología y la composición química de una muestra. Funciona enviando un haz colimado de electrones sobre la muestra, este haz barre toda la superficie del material el cual proyecta una imagen topográfica de la muestra estudiada.

Cuando el haz de electrones se encuentra en contacto con la superficie del material, una parte de estos electrones son reflejados, el cual genera electrones secundarios que son recogidos por un detector. El resultado es una imagen de la superficie del material a alta resolución. Este haz de electrones tiene una longitud de onda aproximado de  $0.5 \text{ \AA}$  por lo que permite ver objetos de orden nanométrico (Gago et al. 2009). Los electrones incidentes deben ser acelerados a voltajes muy altos, además que el sistema debe trabajar a presiones muy bajas, es decir, a alto vacío, para evitar que los electrones se desvíen de su trayectoria a causa de átomos o moléculas que no pertenecen a la muestra estudiada.

#### Espectroscopia de Energía Dispersiva por Rayos X (EDS)

Para el análisis de la composición química del material, se utiliza un detector de energía dispersiva (EDS por sus siglas en inglés), cuando el haz de electrones incide sobre la muestra (que es emitido por el microscopio electrónico), se generan rayos X causados por las transiciones de los electrones, los cuales son colectados por el detector de energía dispersiva, este

detector es capaz de construir perfiles de intensidades que nos permiten saber que elementos componen a la muestra, así como el porcentaje de concentración.

### 3.3.5. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución

La técnica mediante la microscopía electrónica de transmisión, es una herramienta primaria para el análisis cuantitativo de nanomateriales, mediante este proceso es posible conocer la estructura y el tamaño promedio del cristal estudiado, además de ser muy eficiente y confiable para determinar la cristalinidad y los defectos estructurales (Santiago et al. 2005). Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de electrones sobre la muestra de altas energías, los cuales atraviesan fácilmente al sustrato sin desviarse de su trayectoria prefijada (ver figura 3.3.5). Estos electrones realizan un mapeo que dan como resultado una imagen al ser detectados.

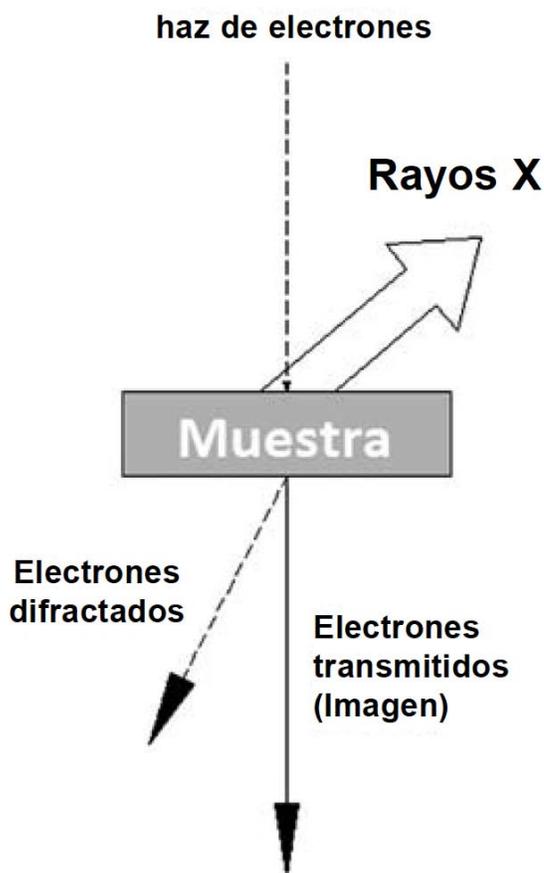


Figura 3.4: Principio de funcionamiento HRTEM.

La técnica de HRTEM presenta grandes ventajas para la caracterización de muestras, como son: su alta capacidad para analizar muestras de hasta  $0.5 \mu\text{m}$  de espesor, además de que las muestras no se ve afectada con las interacciones del haz de electrones.

### 3.3.6. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La espectroscopia electrónica para análisis químico es el método de caracterización de superficies más ampliamente utilizado hoy en día. Esta técnica proporciona extensa información y flexibilidad para ser utilizada en una gran variedad de muestras, ya que nos permite analizarlas de manera cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes en la muestra. Es decir, detalla como se encuentra el entorno molecular y los estados de oxidación.

Si la muestra es analizada en su superficie a una profundidad de 10 nm se pueden conocer los siguientes datos de una muestra:

- Se pueden identificar todos los elementos presentes en la muestra
- Se puede determinar la composición elemental de la superficie
- Proporciona información acerca de los estados de oxidación, átomos enlazantes y de orbitales moleculares

Los componentes primarios de un instrumento XPS son el sistema de vacío, la fuente de rayos X, un analizador de energía del electrón y un sistema de datos. La parte central del equipo lo constituye la cámara principal de vacío en la que la muestra es analizada. La realización del experimento en condiciones de vacío se debe a los fotoelectrones han de viajar desde la muestra hasta el detector sin colisionar con ninguna partícula de fase gaseosa, a algunos componentes tales como la fuente de rayos X requieren condiciones de vacío para mantener la operatividad, la composición superficial de la muestra ha de permanecer invariable durante el experimento (Granados 2008).

Las muestras son introducidas en una primera cámara donde se procede a vaciar la atmósfera existente hasta alcanzar el ultra-alto vacío. La colocación de la muestra en el interior de la cámara se realiza mediante una barra unida a un portamuestras. Dentro de la cámara principal, la muestra puede ser orientada en distintas posiciones y se puede elegir la zona de la superficie a trabajar (Surface Science Western 2017).

La fuente de rayos X más utilizadas son las que emplean ánodos de Al o Mg, otros ánodos son Si, Zr, Ag, Ti, Cr. La radiación X es monocromatizada antes de llegar a la muestra mediante el uso de un cristal de cuarzo. Esto permite aprovechar el rango de energía en que la intensidad de la radiación X es máxima, evitar los picos satélites de fluorescencia de rayos X, e impedir que electrones de alta energía provoquen golpes de calor a la muestra y la degraden (Granados 2008).

El área de muestra que puede ser irradiada por los rayos X varía entre zonas circulares de unos pocos centímetros de diámetro hasta unas 50 micras. Esta focalización depende de la geometría de la fuente y del tipo de cañón de electrones utilizado para estimular la emisión de rayos X.

La utilización de un monocromador disminuye la intensidad de rayos X que alcanzan a la muestra. Esta disminución en el flujo energético es compensada en el sistema analizador,

---

constituido por lentes eficaces de captación de radiación, un analizador de energía y un sistema detector multicanal.

### 3.4. Desarrollo Experimental

El desarrollo de las síntesis de los materiales  $FeS_2$  y  $CuFeS_2$ , investigadas en esta tesis, presentan algunas similitudes, como son:

- El reactor de teflón utilizado son del mismo material con una capacidad de 100 ml.
- El autoclave utilizado es el mismo para ambas síntesis.
- Las síntesis de ambos materiales fueron realizadas más de una vez para confirmar la reproducibilidad.
- Todos los reactivos usados fueron de grado analítico sin purificaciones futuras.

#### 3.4.1. Materiales y reactivos

Los reactivos y solventes utilizados para sintetizar las nanopartículas de  $FeS_2$  y  $CuFeS_2$ , por los métodos hidrotermal y solvotermal fueron los siguientes:

NPs de $FeS_2$			NPs de $CuFeS_2$		
Reactivo	Formula	Marca	Reactivo	Formula	Marca
Sulfato de Hierro	$FeSO_4$	J.T Baker	Cloruro de Hierro (III) anhidrido	$FeCl_3$	Sigma Aldrich, 99%
Tiosulfato de Sodio	$Na_2S_2O_3$	J.T. Baker	Cloruro de Cobre	$CuCl$	Sigma Aldrich, 99%
Agua desionizada	-	-	Etilendiamina	$C_2H_8N_2$	Sigma Aldrich, 99%
-	-	-	Azufre precipitado	S	Fermont
-	-	-	Agua desionizada (18M $\Omega$ )	-	
-	-	-	Alcohol etílico	$CH_3CH_2OH$	J.T Baker, anhidrido

Tabla 3.1: Reactivos utilizados en las síntesis de  $FeS_2$  y  $CuFeS_2$ .

Los materiales utilizado para realizar las síntesis fueron los siguientes:

- Reactor de teflón, con capacidad de 100 ml.
- Autoclave de acero inoxidable también de 100 ml (ver figura 3.3.5)



Figura 3.5: Autoclave y Reactor para síntesis hidrotermal y solvotermal.

### 3.4.2. Síntesis y obtención de nanopartículas de $FeS_2$ por método hidrotermal

Las nanopartículas de  $FeS_2$ , fueron sintetizadas al preparar una solución en donde se mezcló 0.92 g de  $FeSO_4$  y 3.2 g de  $Na_2S_2O_3$ , antes de añadir a la solución los reactivos fueron diluidos cada uno en 40 ml de agua desionizada. Posteriormente los reactivos fueron añadidos en un autoclave de acero inoxidable revestido con Teflón y se agitó durante 5 min para obtener una mezcla homogénea. Finalmente la mezcla fue sellada y mantenida a  $180^\circ C$  durante dos horas bajo a agitación constante.

Los productos obtenidos de esta síntesis fueron polvos negros, los cuales fueron separados por centrifugación a 4500 rpm durante 10 min y lavados repetidamente con agua desionizada caliente ( $90-100^\circ C$ ) para eliminar productos que no reaccionaron. Por último, la muestra fue secada a  $80^\circ C$  en una parrilla de calentamiento por una hora. En cada síntesis la cantidad de polvos obtenidos fueron de aproximadamente de 1 g de nanopartículas  $FeS_2$ .

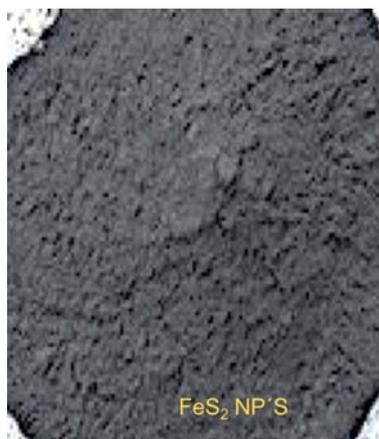


Figura 3.6: Nanopartículas de  $FeS_2$ .

### 3.4.3. Fotocatálisis: Nanopartículas de $FeS_2$

La actividad fotocatalítica de las nanopartículas de  $FeS_2$ , fueron evaluadas siguiendo la degradación del colorante orgánico, azul de metileno (MB, Methylene Blue), durante su descomposición catalítica. El reactivo utilizado fue de grado analítico, ( $C_{16}H_{18}ClN_3S_3H_2O$ , Sigma Aldrich). El MB es un colorante catiónico orgánico soluble en agua potencialmente tóxico. El experimento fotocatalítico se llevó a cabo en un reactor de vidrio de doble pared elaborado en nuestro laboratorio.

La temperatura durante la reacción de degradación se mantuvo a  $25 \pm 2^\circ$  C mediante la circulación de agua. La solución experimental se preparó dispersando 15 mg de polvo de  $FeS_2$  en 50 ml de solución de MB (15 mg /l). Antes de la irradiación, la dispersión se agitó continuamente en oscuridad durante 1 h para asegurar el equilibrio de adsorción/desorción. Después de este periodo de estabilización, la mezcla se irradió con una lámpara LED de 10 W (modelo HH-10WB1GB33 M) con emisión central a  $\lambda = 360$  nm.

Se recogieron muestras de la mezcla a intervalos regulares y se centrifugaron para separar el catalizador. Se midió la absorción de la solución transparente antes y después de la iluminación. Las concentraciones de azul de metileno en función del tiempo de irradiación se estimaron a partir de los cambios en la intensidad del máximo de absorción a una longitud de onda de 664 nm.

### 3.4.4. Síntesis y obtención de nanopartículas de $CuFeS_2$ por método solvotermal

El proceso de síntesis fue el siguiente:

Las NPs de  $CuFeS_2$  fueron sintetizadas al preparar una solución, en donde se mezcló 8 mM de  $CuCl$  y 8 mM  $FeCl_3$  en 20 ml en Etilendiamina (E) y se agitó constantemente hasta obtener una solución homogénea. En una segunda solución, se añadió 20 mM de Azufre con 10 ml de E y se sonificó por 15 minutos, posteriormente se mezcló ambas soluciones en un

vaso de precipitado, la cual se sonificó durante 30 minutos, después, la solución obtenida fue trasferida a un autoclave de acero inoxidable revestido con Teflón y se llevó la solución a calentamiento de 180°C durante 24 horas. Al termino del tiempo de reacción de la síntesis, se dejó enfriar la solución a temperatura ambiente. Posteriormente, se sacó la solución del reactor y se eliminaron las aguas residuales añadiendo alcohol etílico para luego centrifugar la solución a 4500 rpm durante 10 minutos. Y finalmente se repitió en paso anterior (las veces necesarias), hasta eliminar los residuos de E y otros reactivos presentes en la síntesis. Las NPs obtenidas fueron secadas a baño María a 80°C.

#### 3.4.5. Tratamiento térmico de las nanopartículas de $CuFeS_2$

Generalmente los productos obtenidos de las síntesis hidrotermales y solvotermiales no requieren de un tratamiento térmico para mejorar la cristalinidad, pero hay ocasiones en que las materiales usados no reaccionan correctamente, por el cual se opta por esta opción para mejorar la cristalinidad de la muestra, ya sea para que las fases de impurezas que aun están presentes se eliminen o simplemente para aumentar la intensidad de los picos de la fase que busca sintetizar.

Los polvos de  $CuFeS_2$  que se obtuvieron fueron tratados térmicamente en un horno tubular a 280 y 300°C en ambiente de nitrógeno durante 3 horas, con una rampa de temperatura de 5°C/min.

Las nanopartículas de  $FeS_2$ , no fue necesario tratarlas térmicamente ya que se obtuvieron con muy buena cristalinidad de la síntesis.



---

## Capítulo 4

# Resultados

---

El objetivo de esta investigación es dar a conocer los datos, gráficas y valores para demostrar la buena obtención de los materiales estudiados mediante los métodos utilizados para las nanopartículas de  $FeS_2$  y  $CuFeS_2$ , para su correlación con sus parámetros de crecimiento.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de los análisis de los datos de caracterización arrojados por las diferentes técnicas que se mencionaron en el apartado 3.3.

### 4.1. Caracterización de las nanopartículas de $FeS_2$

#### 4.1.1. Estudios morfológicos y estructurales

El análisis estructural se realizó utilizando espectros de difracción de rayos X (XRD) registrados en un difractómetro de rayos X de la marca Rigaku con radiación monocromatizada  $CuK_\alpha$  ( $K_\alpha = 1.54056 \text{ \AA}$ ). La velocidad de exploración de  $2\theta$  fue 1.2 s/paso con un tamaño de paso de  $0.02^\circ$ . El espectro de Raman se registró a temperatura ambiente usando un espectrómetro (Horiba Jobin Yvon HR800) equipado con un microscopio Olympus BX41 y un detector acoplado a carga refrigerado termoeléctricamente. La fuente de excitación fue el láser He-Ne de longitud de onda de excitación de 632.8 nm. Se estudió también, la morfología y composición de las muestras con un microscopio electrónico de barrido (FESEM, Hitachi S-5500) equipado con espectroscopia de dispersión de energía (EDS) mediante rayos X.

Las imágenes TEM se obtuvieron con un microscopio JEOL (JEM 2200FS), operando a una aceleración de 300 kV con aberración esférica de la sonda corregida. La naturaleza química de las nanopartículas de  $FeS_2$  fueron determinadas usando el espectrómetro de rayos XPS, (THERMOVG SCALAB 250), además de estar equipado con espectrómetro con una fuente de rayos X Al  $K_\alpha$  (1486.6 eV) y un analizador hemisférico. Los picos experimentales encontrados fueron deconvolucionados usando las funciones Gaussian-Lorentzian y se realizó un ajuste no lineal en los algoritmos. Se utilizó una relación de área de 1:2 a un voltaje de 13 eV para ajustar a los picos de  $Fe2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$ . Las energías de unión (Binding Energies, BE) de todos los picos fueron reproducibles dentro del rango de  $\pm 0,2 eV$ , se encontró un pico de Carbono (1s) a 284.6 eV, el cual corresponde al carbon adventicio utilizado como referencia en la medición.

Las propiedades ópticas del polvo se evaluaron a partir del espectro de reflectancia difusa (DR) UV-Vis obtenido en un espectrofotómetro Varian Cary 100 UV-Vis equipado con accesorio de reflectancia difusa DRA-CA-30I y MgO como referencia.

### Difracción de Rayos X

La pureza de fase y la cristalinidad de las muestras de  $FeS_2$  sintetizadas se analizaron por difracción de rayos X (XRD). La Figura 4.1 muestra el patrón XRD de las nanopartículas de  $FeS_2$  preparadas por el método hidrotérmal; todos los patrones de difracción coinciden bien con los datos informados de la fase cúbica de pirita pura de  $FeS_2$  (PDF cúbico # 42-1340) y no se observaron picos de impurezas. La naturaleza bien definida de los picos indican una buena cristalinidad de las muestras.

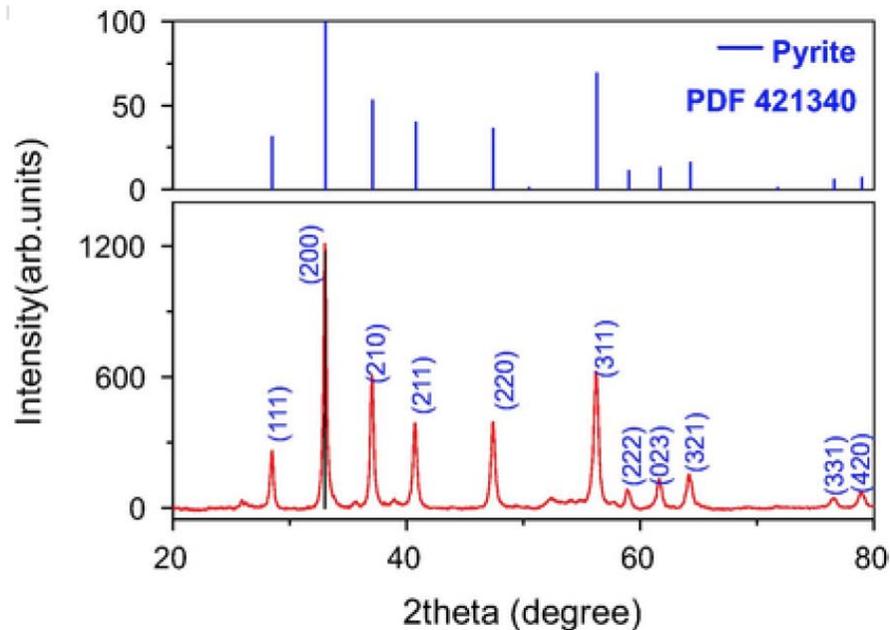


Figura 4.1: Patrones de XRD de las nanopartículas de  $FeS_2$  por el método hidrotérmal.

El parámetro de red fue calculado con diferentes planos usando la ecuación siguiente:

$$a = d(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (4.1)$$

Donde:  $d$  es la distancia interplanar y  $(hkl)$  son los índices de Miller. Los valores de la constante de la red se encuentran ligeramente diferentes para cada plano (ver Tabla 4.1).

$hkl$	$d$ (Å)	$2\theta$	Tamaño de cristal (nm)		Parámetro de red (Å)		Stress
			Scherrer	Williamson-Hall	Para cada plano	Nelson-Riley	$\varepsilon$
(2 0 0)	2.71	33.02	33		5.421		
(3 1 1)	1.64	56.2	20	44	5.424	5.419	$1.9x10^{-3}$
(2 1 0)	2.43	37.04	32		5.422		

Tabla 4.1: Parámetros estructurales de las nanopartículas de  $FeS_2$ .

Los valores correctos del parámetro de red fueron estimados nuevamente con la grafica de Nelson-Riley. Para ello los parámetros de red (a) de los diferentes planos se grafican contra la siguiente ecuación:

$$f(\theta) = \frac{1}{2} \left[ \frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta} \right] \quad (4.2)$$

Así, los valores correctos de  $\langle a \rangle$  son obtenidos mediante la extrapolación de la función a cero (ver figura 4.1.1). El valor estimado es de 5.427 Å, el cual se aproxima al valor reportado en bulto por la literatura ( PDF cúbica # 421340;  $a = 5.417$  Å).

El tamaño de cristal y el stress fueron calculados por el método de Williamson and Hall, el cual relaciona el tamaño del cristal con el ensanchamiento inducido por las deformación mediante la ecuación:

$$\beta \cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin\theta \quad (4.3)$$

Donde  $\beta$  es el FWHM en radianes,  $D$  es el tamaño del cristal en nm,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X y  $\varepsilon$  el stress. El tamaño de grano ( $D$ ) y la deformación ( $\varepsilon$ ) están determinados por la intersección de la pendiente de la gráfica de  $\beta \cos\theta$  frente a  $\sin\theta$ . El tamaño de los nanocristales ( $D$ ) de  $FeS_2$  fue de 44 nm y se encontró que la deformación ( $\varepsilon$ ) es de  $1.9x10^{-3}$ .

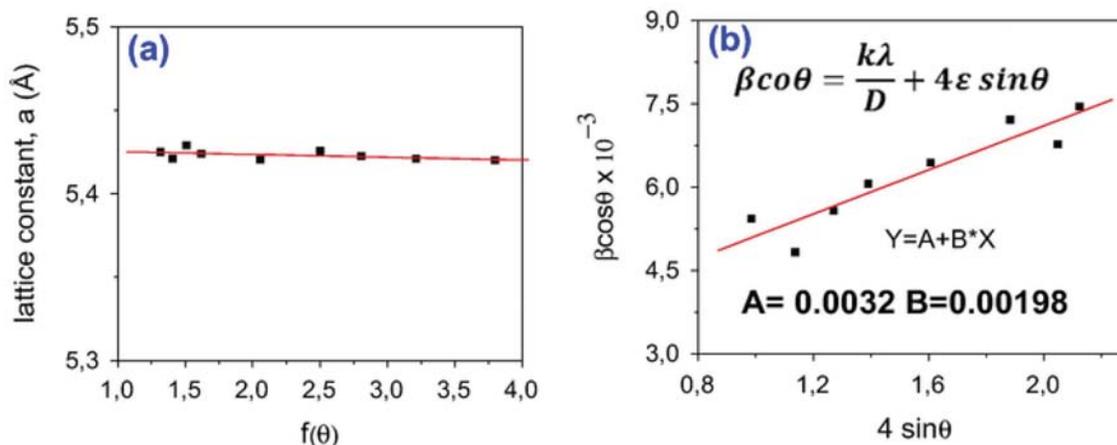


Figura 4.2: (a) Grafica de Nelson-Riley para las nanopartículas de  $FeS_2$  y (b) El diagrama de Williamson Hall de  $FeS_2$ , el cual, proporciona una estimación sobre la deformación y el tamaño del cristal de las nanopartículas de  $FeS_2$ .

## Espectroscopia Raman

La pureza de fase de las muestras de  $FeS_2$ , fueron confirmadas mediante la espectroscopia Raman; Como se ha mencionado anteriormente, esta tecnica es capaz de detectar impurezas de bajo nivel. El  $FeS_2$  cristaliza en una estructura cúbica y pertenece al grupo espacial  $Pa\bar{3}$ , se conocen 6 modos vibracionales reportados en la literatura.

Los modos vibracionales conocidos son:  $\Gamma = A_g + E_g + 3T_g + 2A_u + 2E_u + 6T_u$ . Siendo  $A_g + E_g + 3T_g$  los modos vibracionales más activos en las mediciones de Raman (Kment et al. 2014). En la figura 4.3 se muestra el espectro de Raman de las nanopartículas de  $FeS_2$ , las cuales fueron medidas en un intervalo de onda de 100 a 800  $cm^{-1}$ . Las posiciones de los tres modos de Raman observados en el espectro coinciden con las bandas características de la pirita cúbica. El modo a 340  $cm^{-1}$  corresponde a los desplazamientos de los átomos de azufre perpendiculares a los enlaces S-S ( $E_g$ ) (Kment et al. 2014), mientras que el modo a 377  $cm^{-1}$  es debido a las vibraciones de estiramiento de los enlaces S-S ( $A_g$ ) de la fase pirita (Sun et al. 2013) (Kleppe & Jephcoat 2004). La banda de vibración más débil a 426  $cm^{-1}$  se puede atribuir al modo de simetría  $T_g$  de estiramiento. Los picos de Raman de la impureza más común en la síntesis de las nanopartículas de  $FeS_2$ , marcasita, en 386  $cm^{-1}$ , y 323  $cm^{-1}$  no aparecen en el espectro medido, por lo cual confirman la pureza del material (Sun et al. 2013).

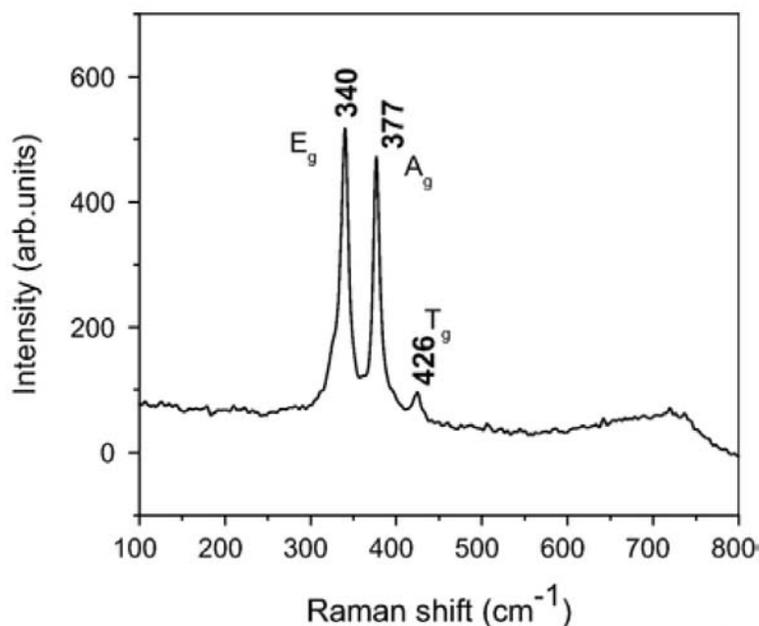


Figura 4.3: Espectro Raman de las nanopartículas de  $FeS_2$  sintetizados por el método hidrotermal.

#### Análisis de SEM y EDS

En la figura se muestran las imágenes de las nanopartículas de  $FeS_2$ , La Fig. 4a muestra las imágenes de SEM de  $FeS_2$  como estructuras de varilla, donde un manojo de varillas parecen estar ensambladas y dispuestas radialmente desde el centro dando una apariencia de flor. La inserción de la figura 4a representa la micrografía SEM de ampliación baja de la misma muestra que muestra aglomeraciones de las partículas en forma esférica.

La composición química se ha investigado utilizando espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDX). El espectro de EDX dado en la figura 4b muestra los picos de emisión característicos de Fe y S. El análisis cuantitativo indica que la relación de porcentaje atómico de Fe a S es de 33.2: 66.8. Este resultado muestra que la estequiometría de las nanopartículas de  $FeS_2$  sintetizado es muy próxima a la ideal de 1: 2.

#### Análisis de TEM

La naturaleza cristalina y la forma de las nanopartículas se han investigado más a fondo mediante el análisis HRTEM. La forma de las nanopartículas mostradas en la imagen TEM (Fig. 4.5) muestran las nanopartículas están constituido por estructuras de tipo barra de longitud aproximada 275 nm y diámetro 15 nm. La imagen HRTEM (figura 4.5b) revela la naturaleza cristalina de las partículas de  $FeS_2$ . La imagen de Transformación Rápida de Fourier correspondiente se muestra en el recuadro de la figura 4.5b que muestra la periodicidad

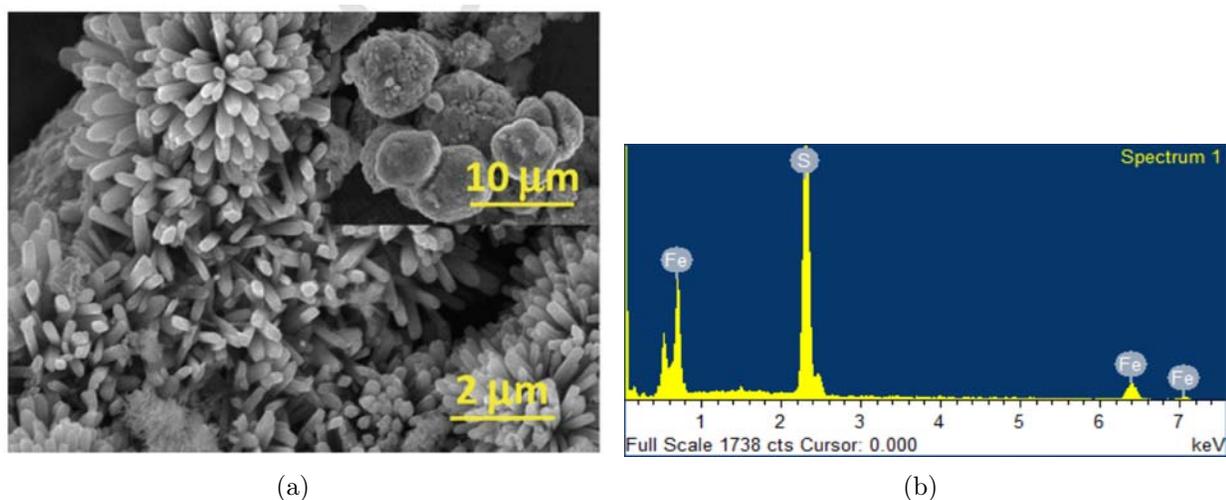


Figura 4.4: (a) Imágenes de SEM de las nanopartículas de  $FeS_2$  (b) Espectro EDS de las nanopartículas de  $FeS_2$ .

de diferentes valores de espaciado  $d$ .

Los planos FFT pueden ser indexados como planos de difracción (2 1 1), (2 0 0), (3 1 1) y (2 1 0) de  $FeS_2$  de pirita (JCPDS # PDF 42-1340).

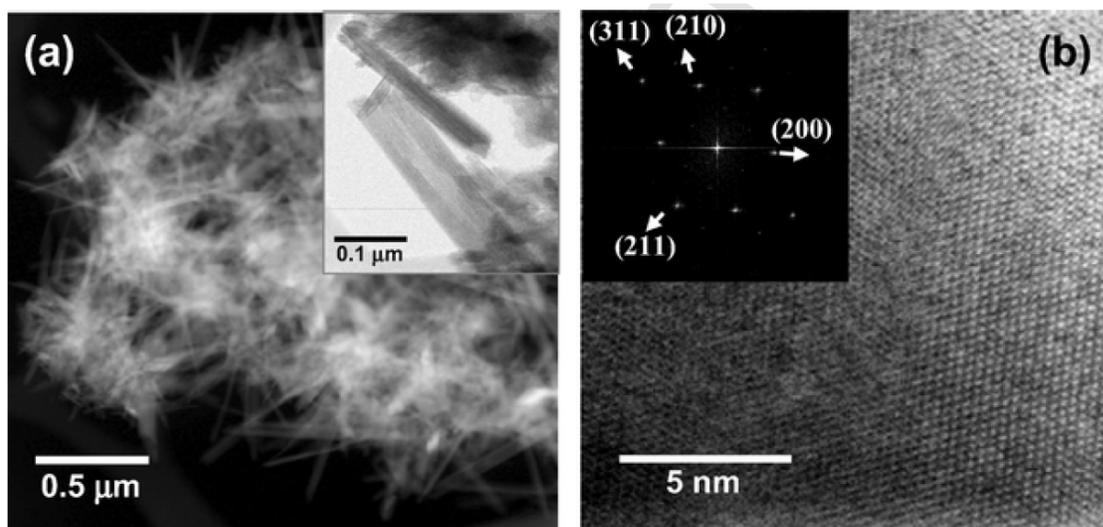


Figura 4.5: Imágenes de TEM de las nanopartículas de  $FeS_2$  (a) Imagen de baja magnificación que muestran la morfología de las nanopartículas de  $FeS_2$  tipo varillas. La inserción de la figura 4a muestra imágenes amplificadas de algunas varillas, (b) Imagen de alta resolución que muestran los planos en la red; La figura 4b muestra los respectivos patrones de transformación rápida de Fourier que confirman la fase pirita de  $FeS_2$ .

Especies	Energía de unión (eV)	Asignación
Fe $2p_{3/2}$	707.5	$FeS_2$ (Pirita)
Fe $2p_{3/2}$	709.5	$FeO(Fe^{2+})$
Fe $2p_{3/2}$	711.7	$Fe - OoFe - S (Fe^{3+})$
Fe $2p_{3/2}$	714.0	$Fe_2(SO_4)_3$
S $2p_{3/2}$	162.3	$S_2^{2-}$ en $FeS_2$ (Pirita)
S $2p_{3/2}$	163.4	$S_n$ o $S_n^{2-}$
S $2p_{3/2}$	168.5	$(SO_4)^{2-}$ en $Fe_2(SO_4)_3S$

Tabla 4.2: Parametros XPS de Fe y las especies de azufre en la superficie de las nanopartículas.

### Análisis de XPS

El espectro XPS del Fe  $2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$  del orbital spin se muestran en la figura 4.6; como se puede observar, fueron necesarios 4 picos para ajustar la señal del pico  $FeS_2 2p_{3/2}$ ; la energía de unión para cada uno esta presentada en la tabla 4.2. El pico a 707.5 eV se atribuye a los átomos de Fe en el sulfuro de hierro ( $FeS_2$ ), según las referencias (Ennaoui et al. 1986), (Eggleston et al. 1996). El segundo pico a 709.6 eV corresponde a  $Fe^{2+}$  del FeO (Mills & Sullivan 1983). El pico a 711.7 eV puede ser asignado a  $Fe^{3+}$  en los entornos  $Fe^{3+} - - - S$  o  $Fe^{3+} - - - O$  como resultados de las oxidaciones de las superficies intermedias (Eggleston et al. 1996). Finalmente el pico a 714.0 eV es atribuido a los átomos de Fe en las fases  $FeSO_4$  o  $Fe_2(SO_4)_3$ . En el espectro se pueden observar especies de Sulfato de hierro, el cual fue utilizado para sintetizar las nanopartículas de  $FeS_2$  por el método hidrotermal. Además, se ha demostrado que especies de  $Fe_2(SO_4)_3$  se producen en la superficie de la pirita mineral cuando es expuesta al agua (Cai et al. 2009).

La señal S 2p presentada en la Fig. 4.6b mostró un pico alrededor de 168 eV, característico de especies de sulfato, que confirman la presencia de las fases  $FeSO_4$  o  $Fe_2(SO_4)_3$ . Estos productos no fueron identificados por el análisis XRD, ya sea por su muy bajo grado de cristalización o estaban presentes como una capa muy delgada sobre los cristales de pirita.

La señal S 2p muestra unos picos en dos regiones: una alrededor de 162-164 eV correspondiente a los iones sulfuro, mientras que la segunda alrededor de 167-170 eV corresponde a los sulfatos. La descomposición de la señal S 2p confirma que la muestra está compuesta por dos especies de iones diferentes, la primera con una señal  $2p_{3/2}$  a 162.3 eV correspondiente a iones  $S_2^{2-}$  sobre disulfuro de pirita, mientras que la segunda con una secuencia  $2p_{3/2}$  a 163.4 eV se ha asignado al Sn o  $Sn^{2-}$ , que ya ha sido detectado en las superficies de pirita oxidada (Toniazzo et al. 1999).

La segunda región fue ajustado como una sola pareja de picos correspondientes a 168.5 y 169.7 eV que son asignados a los orbitales  $2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$  de los átomos de azufre del  $SO_4^{2-}$  del ambiente (ver tabla 4.2).

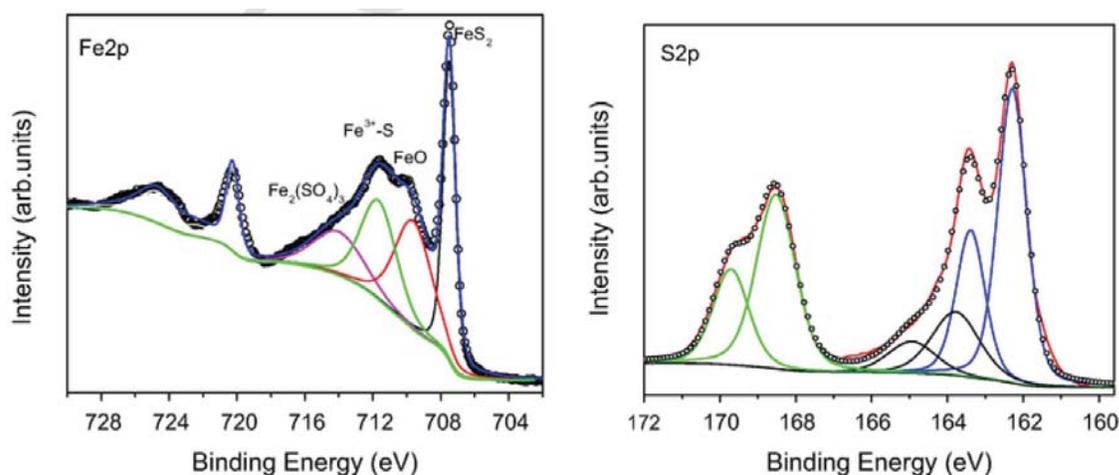


Figura 4.6: Espectro XPS de alta resolución de los orbitales S2p y Fe  $2p_{3/2}$  de las nanopartículas de  $FeS_2$

### 4.1.2. Propiedades Ópticas

#### Espectroscopia de Reflectancia Difusa

La espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) se realizó con una muestra de polvo de  $FeS_2$  para investigar sus propiedades ópticas y para estimar la brecha de energía de las nanopartículas de  $FeS_2$ . Como se puede ver en la figura 4.7a, la absorción de  $FeS_2$  inicio alrededor de 950 nm seguido de una amplia cobertura de la región espectral visible. Mediante una transformación de Kubelka-Munk, el espectro de reflectancia se convirtió en coeficiente de absorción equivalente ( $F(R_\infty)$ ) utilizando la relación 3.3 del apartado 3.3.3.

La figura 4.7b muestra la gráfica  $F[R_\infty]hv$  versus  $hv$ ; el espectro de absorción de las nanopartículas de  $FeS_2$  también se muestra en la inserción de la misma figura. Como se puede observar el borde de absorción se encuentra en la región cercana a IR alrededor de 1055 nm que esta en azul, un poco desplazado en comparación con lo reportado para el  $FeS_2$  en bulto, con un borde de absorción cerca de 1240 nm. La intersección entre el ajuste lineal de la gráfica y el eje de energía del fotón da el valor de  $E_g$  de  $FeS_2$  como 1.24 eV, que es más alto en comparación con los valores reportados de  $FeS_2$  en bulto. El valor tan alto estimado para el band gap del  $FeS_2$ , puede ser asociado a su morfología en forma de barras. Una observación similar fue reportada por (Shi et al. 2015). para los nanotubos de  $FeS_2$ .

### 4.1.3. Actividad fotocatalítica de las nanopartículas de $FeS_2$

#### Degradación Fotocatalítica vs Tiempo

La actividad fotocatalítica de las nanopartículas de  $FeS_2$  fue estudió mediante el seguimiento de la descomposición de la solución de MB. La figura 4.8a muestra los espectros de absorción de MB en diferentes intervalos de tiempo en presencia de catalizador de  $FeS_2$ , bajo

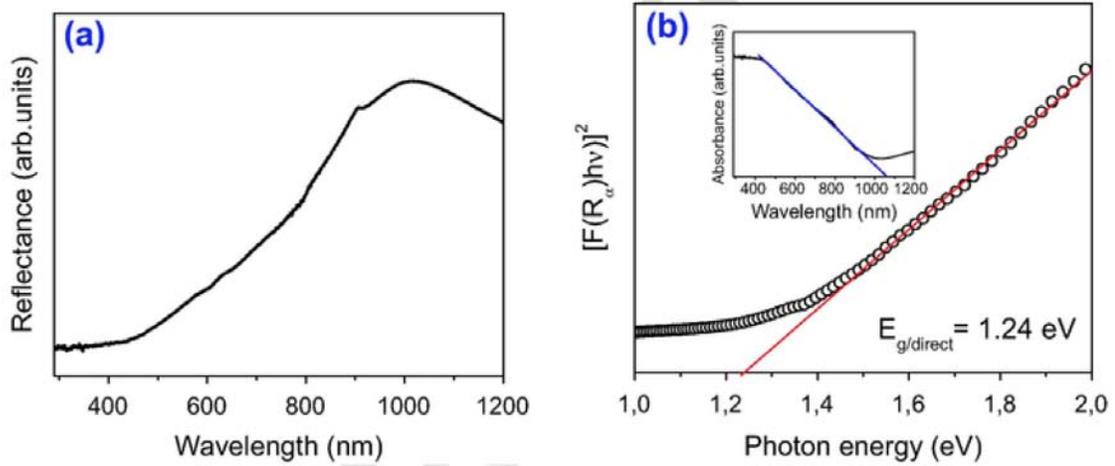


Figura 4.7: (a) Espectro de reflectancia difusa UV-vis de las nanopartículas de  $FeS_2$  se muestran la capacidad de absorción de las mismas, en las regiones visible e infrarrojo cercano del espectro. (b) Corresponde a la gráfica de Tauc de los polvos de  $FeS_2$  usando la relación Kubelka-Munk para estimar el valor del band gap de energía directa. En la inserción de la figura b se muestra el espectro de absorción de reflectancia difusa de las nanopartículas de  $FeS_2$

una fuente de excitación de 365 nm. Existe una disminución sistemática en la intensidad de la banda característica de MB a 664 nm que indica claramente la fotodegradación del colorante. La Fig. 4.8b muestra la degradación de MB en función de la irradiación con luz UV en presencia y ausencia de las nanopartículas de  $FeS_2$ . Antes de la irradiación, el polvo de  $FeS_2$  se agitó continuamente con solución de MB en oscuridad durante 40 minutos para asegurar el equilibrio de adsorción/desorción. En esta etapa se encontró que la concentración de MB disminuyó ligeramente, sin embargo, una vez que la superficie catalítica y la molécula del colorante alcanzaron el equilibrio ( $\sim 20$ -40 min), la concentración permaneció casi inalterada. El proceso de degradación de MB se inició después de encender la irradiación ultravioleta, como lo demuestra la fuerte disminución de su concentración (Fig. 4.8b-c).

Vale la pena señalar que casi no hay cambio en la concentración de MB en ausencia de nanorods (nanovarillas)  $FeS_2$  de pirita (Fig. 4.8b-d). El porcentaje de degradación de la solución de MB que indica la eficacia fotocatalítica de  $FeS_2$  se determinó usando la ecuación siguiente:

$$D(\%) = \left( \frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100 \quad (4.4)$$

Donde:  $D(\%)$  es el porcentaje de degradación,  $C$  y  $C_0$  son concentraciones del MB;  $C_0$  es degradación inicial y  $C$  es la concentración después de un tiempo ( $t$ ) de iluminación.

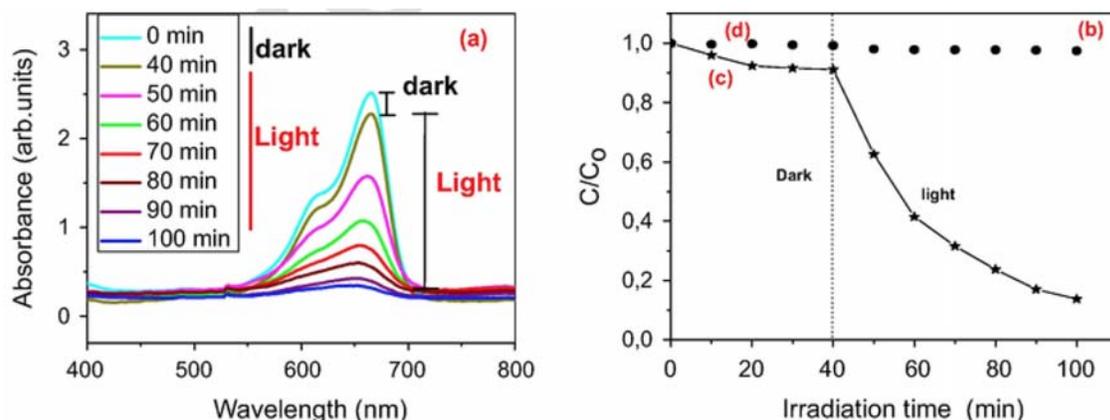


Figura 4.8: (a) Espectro de absorción del MB a diferentes intervalos de tiempo en presencia del catalizador  $FeS_2$  y bajo radiación UV (b) Fotodegradación del Azul de Metileno (MB) bajo irradiación UV (c) En ausencia (fotólisis) y (d) presencia del catalizador  $FeS_2$  (fotocatálisis).

Bajo una exposición UV durante aproximadamente 60 min, se degradó casi el 95 % de MB, lo que indica la excelente capacidad fotocatalítica de las partículas de  $FeS_2$  sintetizadas. La cinética de la degradación fotocatalítica de MB se describe bien mediante la ecuación de pseudo primer orden:

$$\ln(C/C_0) = kt \quad (4.5)$$

Donde  $k$  es la constante de velocidad,  $C_0$  es la concentración inicial y  $C$  es la concentración del colorante después de la irradiación a diferentes intervalos de tiempo. La gráfica  $\ln(C/C_0)$  vs tiempo de irradiación se muestra en la 4.10. Este gráfico muestra un coeficiente de regresión lineal ( $R^2$ ) de 0.991; un valor de  $R^2$  cercano a 1 es una indicación de cinética de pseudo-primer orden. Las constantes de velocidad ( $K$ ) y  $t_{1/2}$  (semivida) estimadas a partir del gráfico fueron  $3.8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  y 30 min, respectivamente. El alto valor de  $k$  y un valor bajo de  $t_{1/2}$  obtenido para los nanorods de  $FeS_2$  demuestran su excelente actividad fotocatalítica.

### Mecanismo de fotodegradación

El mecanismo de descomposición del colorante orgánico mediante fotocatalisis es bien conocido (Houas et al. 2001, Jiang et al. 2007, Kant et al. 2014). Cuando los nanorods de  $FeS_2$  son irradiados con luz de energía adecuada, se producen pares de electrones y huecos ( $e^-/h^+$ ). Estos pares ( $e^-/h^+$ ) se mueven a la superficie de los nanorods y participan en una serie de reacciones de oxidación-reducción. Los electrones excitados de la banda de conducción reducen el oxígeno disuelto en  $O_2^-$  mientras que los huecos de la banda de conducción oxidan a las moléculas de  $H_2O$  en radicales hidroxilo ( $^{\circ}OH$ ). Los radicales  $^{\circ}OH$  son fuertes

agentes oxidantes y descomponen casi todos los colorantes orgánicos en  $H_2O$  y  $CO_2$ .

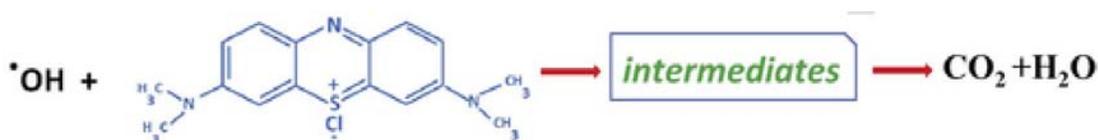


Figura 4.9: Reacción de descomposición de los radicales hidroxilos en  $H_2O$  y  $CO_2$ .

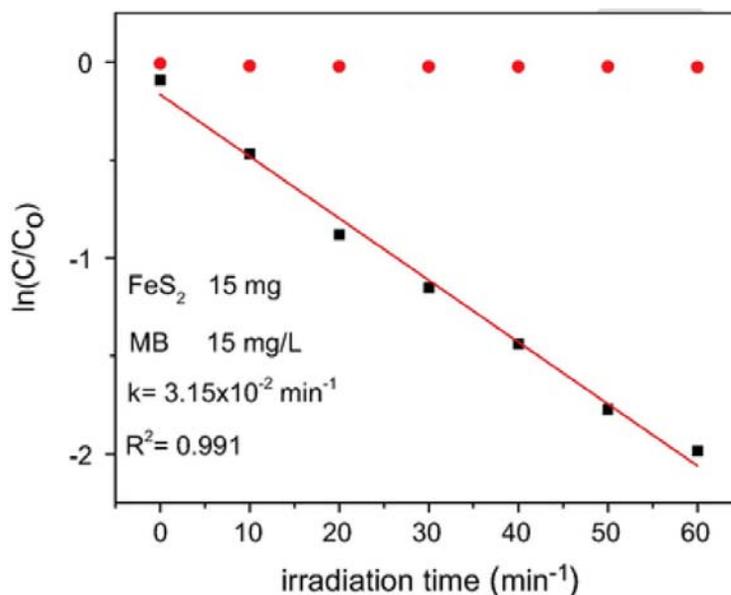


Figura 4.10: Gráfica de  $\ln(C/C_0)$  vs  $t$  en el que se muestra la cinética de fotodegradación de MB en presencia de catalizador  $FeS_2$ .

## 4.2. Caracterización de las nanopartículas de $CuFeS_2$

### 4.2.1. Difracción de Rayos X (XRD)

La estructura de los productos sintetizados fueron caracterizados por los patrones de XRD, los cuales fueron comparados con los patrones de la base de datos PDF-33-0491, todos los picos indicaron una estructura tetragonal. La figura tal muestra los patrones de XRD de las nanopartículas de  $CuFeS_2$  a diferentes tratamientos térmicos (T.T), la figura 4.11a

muestra una mayor cristalinidad de los polvos de  $CuFeS_2$ , los cuales fueron tratados a  $300^\circ C$  con un ambiente de nitrógeno durante 3 horas, en el cual se puede observar bien los picos característicos de la calcopirita. La figura 4.11b esta tratada a  $320^\circ C$  en donde se puede notar la presencia de impurezas como son  $Cu_8S_6$  y  $CuFe_2S_3$  los cuales se deben a que las fases de calcopirita se estaban desintegrando para formar otras.

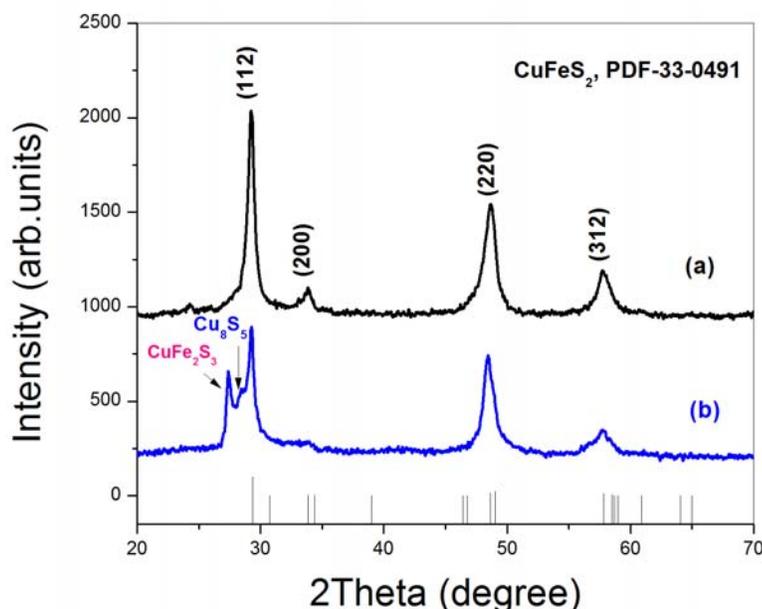


Figura 4.11: Patrones de XDR de las nanopartículas de  $CuFeS_2$  sintetizadas por el método solvotermal, (a) con tratamiento térmico de  $300^\circ C$  y (b) tratada a  $320^\circ C$  bajo una atmósfera de nitrógeno durante 3 horas.

El parámetro de red fue calculado con diferentes planos usando la ecuación siguiente (tomando en cuenta que  $a = b \neq c$ ):

$$\frac{1}{d} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.8)$$

Donde:  $d$  es la distancia interplanar y  $(hkl)$  son los índices de Miller. Los valores de la constante de la red se encuentran ligeramente diferentes para cada plano (ver Tabla 4.2).

<i>hkl</i>	d (nm)	$2\theta$	Tamaño de cristal (nm)		Parámetro de red (nm)		Stress
			Scherrer	Williamson-Hall	a	c	$\varepsilon$
(1 1 2)	0.3038	29.35	14.2283				
(2 0 0)	0.2644	33.86	14.5679	13	0.5288	1.0406	$1.9 \times 10^{-3}$
(3 1 2)	0.1592	57.85	11.7661				

Tabla 4.3: Parámetros estructurales de las nanopartículas de  $CuFeS_2$

El tamaño de cristal y el stress fueron calculados por el método de Williamson and Hall, el cual relaciona el tamaño del cristal con el ensanchamiento inducido por las deformación mediante la ecuación 4.3 del apartado 4.1.1. Se estimó que el tamaño de las nanopartículas (D) de  $CuFeS_2$  fue de 13 nm y se encontró que la deformación ( $\varepsilon$ ) es de ( $1.9 \times 10^{-3}$ ).

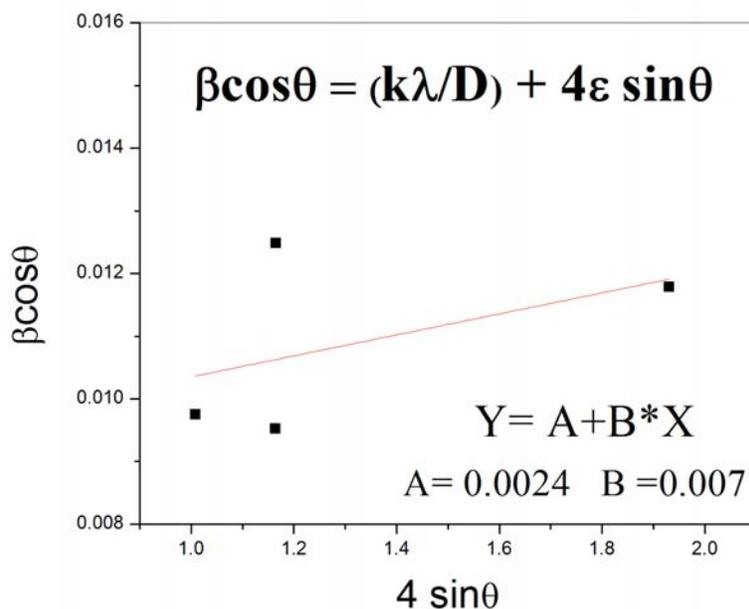


Figura 4.12: Diagrama de Williamson Hall de las nanopartículas de  $CuFeS_2$  que proporciona una estimación sobre la deformación y el tamaño de cristal de las nanopartículas de  $CuFeS_2$ .

#### 4.2.2. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman proporciona información más sensible sobre la formación de fases sólidas secundarias en comparación con XRD. Los espectros Raman de  $CuFeS_2$  (Figura 4.13) muestran cuatro desplazamientos de Raman a 216.0, 276-280  $cm^{-1}$ , (modos  $A_1$ ),

386-394.9 (modos  $B_2$ ) y 472.2-473.4 (modos E), de conformidad con el informe anterior (Aup-Ngoen et al. 2013). Se observó una diferencia de los picos Raman, causada por el desplazamiento sistemático hacia abajo de los picos por la Etilendiamina (E) usada como solvente para la síntesis de las nanopartículas de  $CuFeS_2$ . Las posiciones bajas y las intensidades relativas de los picos Raman podrían variar ligeramente de un espectro a otro debido a la orientación de la red cristalina y las propiedades ópticas, incluida la presencia de impurezas locales por defectos dentro (Aup-Ngoen et al. 2013, Breier et al. 2009).

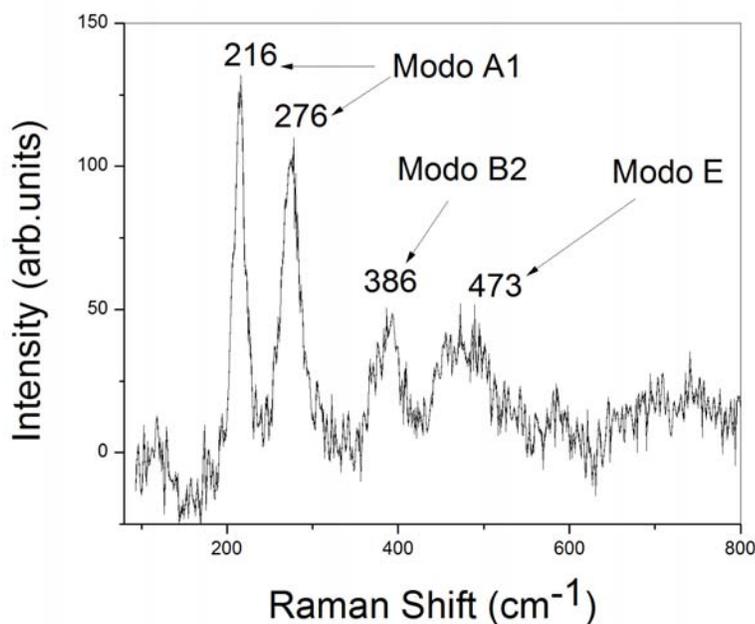


Figura 4.13: Espectro Raman de las nanopartículas de  $CuFeS_2$  sintetizadas por el método solvothermal.

### 4.2.3. Análisis SEM y EDS

La Figura 4.14a muestra la imagen SEM de las nanopartículas de  $CuFeS_2$ . La imagen reveló que las nanopartículas de  $CuFeS_2$  presentan cristales uniformes de tipo obleas con un espesor de 87 nm, como se muestra en la micrografía SEM de la figura 4.14a. Dicha figura muestra la apariencia de las nanopartículas de  $CuFeS_2$ . La composición de las nanopartículas  $CuFeS_2$  se determinó mediante EDS. La Figura 4.14b muestra el análisis EDS, en el cual se observa los picos de emisión característicos de Cu, Fe y S, el análisis cuantitativo indica una relación de porcentaje atómico es Cu: Fe: S: =1: 0.92: 2.04, que está cerca de la estequiometría de  $CuFeS_2$ .

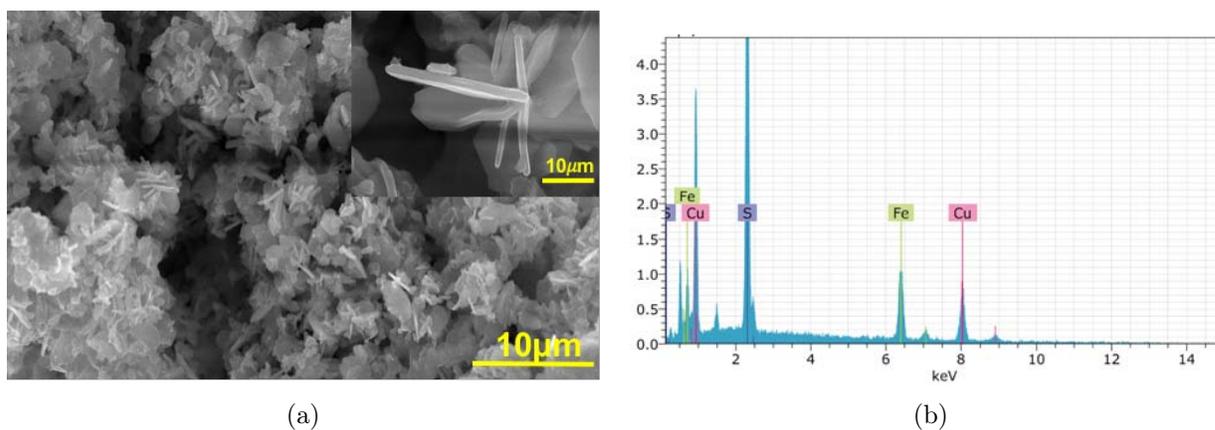


Figura 4.14: (a) Imagen SEM y (b) EDS de las nanopartículas de  $CuFeS_2$  sintetizadas por el método solvotermal.



---

## Capítulo 5

# Conclusiones

---

Con los análisis de los resultados obtenidos se puede concluir que los objetivos planteados al inicio de este trabajo de investigación se han cumplido en gran medida, puesto que las nanopartículas de  $FeS_2$  se han sintetizado satisfactoriamente permitiendo la publicación de la investigación en un artículo, de lo cual se puede concluir lo siguiente:

- Las nanopartículas de  $FeS_2$  fueron desarrollados por el método hidrotermal, el cual permitió una síntesis muy fácil y muy práctica, usando  $FeSO_4$  como fuente de Fe y  $Na_2S_2O_3$  como fuente de S.
- Las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de la muestra en polvo han sido investigadas a fondo.
- La difracción de rayos X y el análisis de Raman indicaron que las nanopartículas de  $FeS_2$  sintetizadas eran una fase de pirita pura de estructura cúbica con una constante de red de 5.418 Å. Sin embargo, el análisis XPS mostró la presencia de trazas de óxidos y sulfatos de Fe.
- El análisis morfológico por SEM reveló que las nanopartículas son de forma de varilla que se aglomeran en forma esférica. La forma de varilla y la estructura cristalina del material se confirmaron además mediante análisis TEM.
- El manojito de nanorods de  $FeS_2$  demostró una excelente actividad fotocatalítica contra el azul de metileno bajo luz UV. La tasa de degradación se caracterizó por una reacción de pseudo-primer orden basada en un alto coeficiente de correlación ( $R^2 > 0.99$ ). Casi 95% de la degradación de MB se logró en un tiempo de iluminación de 60 min mostrando el potencial de los nanocristales de  $FeS_2$  sintetizados en la foto-degradación de contaminantes orgánicos.

Para el caso de las nanopartículas de  $CuFeS_2$ :

- El patrón XRD de las nanopartículas  $CuFeS_2$  todas las reflexiones pueden ser indexadas a la fase calcopirita  $CuFeS_2$ .
- Se estudió la influencia de la temperatura y el tiempo de reacción sobre la formación de  $CuFeS_2$ . Se encontró que una temperatura de reacción adecuada para la formación de las nanopartículas de  $CuFeS_2$  son de 180°C.

- Para obtener una buena cristalinidad de las nanopartículas de  $CuFeS_2$ , fue necesario darles un tratamiento térmico, se encontró que la temperatura adecuada es de  $300^\circ\text{C}$ .
- Después del tratamiento térmico, las constantes de la red fueron calculadas mediante la ecuación 4.8. Se obtuvieron los datos de 5.288 para el valor de a y para b , de 10.406 Å que están cerca de los valores reportados en la literatura (PDF, 37-0471).
- Sin embargo, en los patrones de XRD no se detectaron fases de impurezas tales como  $Cu_2S$  y  $FeS$ , pero en los análisis de Raman se observaron algunos picos referentes a impurezas del material.
- La naturaleza ampliada de estos picos de difracción indica que los tamaños de grano de la muestra están a escala nanométrica.
- El análisis elemental indica las buenas relaciones estequiométricas entre Cu, Fe y S.

### Trabajo a Futuro

- Se recomienda mejorar las ruta de obtención de las nanopartículas de  $CuFeS_2$ , cambiando el solvente utilizado.
  - Investigar mas a fondo a que temperaturas de tratamiento térmico es posible obtener nanopartículas de  $CuFeS_2$  de manera que se mejoren las cristalinidad de las nanopartículas o bien establecer las condiciones de temperatura de reacción para que los tratamientos térmicos no sean necesarios.
  - Realizar mayores pruebas de caracterización como son XPS, TEM, para tener mayores datos sobre la naturaleza química de las nanopartículas de  $CuFeS_2$ , así como de la estructura de la red.
  - Investigar las caracterizaciones ópticas del material  $CuFeS_2$ , para obtener una estimación del calculo del banda gap.
-

---

Apéndice A  
**Artículo**

---



## Research paper

# Synthesis of pyrite FeS<sub>2</sub> nanorods by simple hydrothermal method and its photocatalytic activity



M.V. Morales-Gallardo<sup>a</sup>, A.M. Ayala<sup>a</sup>, Mou Pal<sup>b</sup>, M.A. Cortes Jacome<sup>c</sup>, J.A. Toledo Antonio<sup>c</sup>, N.R. Mathews<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México, Temixco, Morelos 62580, Mexico

<sup>b</sup> Instituto de Física, BUAP, Av. San Claudio y Blvd. 18 Sur Col. San Manuel, Ciudad Universitaria, C.P. 72570 Puebla, Mexico

<sup>c</sup> Programa de Ingeniería Molecular, Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central LázaroCárdenas 152, 07730 México D.F., Mexico

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 4 June 2016

In final form 22 July 2016

Available online 2 August 2016

## Keywords:

Pyrite FeS<sub>2</sub>

Hydrothermal synthesis

Nanorods

Photocatalysis

## ABSTRACT

In this work, FeS<sub>2</sub> nanorods were synthesized by hydrothermal method. The advantages of our process were the high yield, simplicity and reproducibility. The material was studied in detail using different experimental tools such as XRD, SEM, HRTEM, EDXS, XPS, Raman, and UV–vis reflectance. XRD pattern and Raman data revealed good crystalline quality for the as synthesized pyrite FeS<sub>2</sub>. SEM analysis displayed the rod-like morphologies of FeS<sub>2</sub> which seemed to grow radially from a center giving a flower-like appearance. From TEM images the approximate length and diameter of nano-rods were determined as 275 and 15 nm respectively. The material showed excellent photocatalytic activity which was assessed from the degradation of the methylene blue.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The development of semiconductor nanocrystals (NCs) has gained considerable attention in recent years due to the fact that their properties strongly depend on the size of the particle. By varying the size of the nanoparticles (NP's) it is possible to tune the band gap of the material which makes it unique with characteristics intermediate between those of molecules and bulk semiconductors. The binary chalcogenide semiconductor NP's of CuS, ZnS, CdSe, SnS, PbS, PbSe, FeS<sub>2</sub>, etc. have been investigated for its industrial application because of their wide range of semiconducting properties and unique structural properties [1–7]. The interest of the semiconducting nanomaterials can also be related to the prospect of developing homogeneous NP ink and fabricating thin films by low cost method such as printing. The advances in the colloidal chemistry have helped in controlling the size and shape of the NP's, which in turn has an important role in the formation of films with the aforementioned materials.

FeS<sub>2</sub> has a special place among these chalcogenide semiconductors because of its nontoxicity and the earth abundance. Among the actually existing earth abundant inorganic photovoltaic materials the cost of extraction of FeS<sub>2</sub> is among the lowest [8,9]. Its excellent optical property such as suitable band gap ( $E_g$  direct: 1.03 eV;  $E_g$  indirect: 0.95 eV), high absorption coefficient

( $10^5 \text{ cm}^{-1}$  for  $h\nu > 1.3 \text{ eV}$ ) [10,11] and appropriate minority carrier diffusion length (100–1000 nm) makes it competitive in many photoelectric devices [12,13]. Some of the important applications reported for FeS<sub>2</sub> include photovoltaics [14], photodetectors [15], hydrogen evolution reaction [16,13], and photocatalysis [17]. Most of these applications are closely related with the phase purity of material where the presence of orthorhombic marcasite FeS<sub>2</sub> with smaller band gap (0.34 eV) is detrimental for the overall device performance.

Several methods have been developed to synthesize phase-pure pyrite FeS<sub>2</sub> NP's; however, the presence of marcasite phase is still a challenge. Among the different techniques which are frequently reported in the literature, a few are mentioned here: sulfidation reaction where FeS<sub>2</sub> is obtained in the form of nanorods, nanobelts, and nanoplates [18], hot injection synthesis of FeS<sub>2</sub> nanocubes by controlling the precursor concentration [19], solvothermal or hydrothermal methods [19–22], and chemical reaction under microwave irradiation [23]. Among the various methods hydrothermal process has advantages such as simplicity, low cost, and involve moderate synthesis conditions.

In this paper we report the synthesis of FeS<sub>2</sub> nanocrystals (FeS<sub>2</sub> NCs) via simple hydrothermal process using commonly used precursors such as FeSO<sub>4</sub> and Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. In our method of synthesis no toxic solvents were used. The structural, morphological, optical and photocatalytic properties of the material have been thoroughly investigated. The characterization results showed that the FeS<sub>2</sub> NCs obtained was phase pure and stoichiometric. More importantly,

\* Corresponding author.

E-mail address: [nrm@ier.unam.mx](mailto:nrm@ier.unam.mx) (N.R. Mathews).

these NCs showed excellent photodegradation of organic dye such as methylene blue.

## 2. Experimental

### 2.1. Synthesis

FeS<sub>2</sub> NCs were synthesized by a simple hydrothermal method. All the chemicals used were of analytical grade without further purification. The precursor solution was prepared as follows, 0.92 g of FeSO<sub>4</sub> and 3.2 g of Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> were mixed separately, each in 40 ml of deionized water. These reactants were then added into a Teflon lined stainless steel autoclave and stirred for 5 min to obtain homogeneous mixture. Finally, the mixture was sealed and maintained at 180 °C for 2 h under constant agitation. The resulting black precipitate was separated by centrifugation, washed repeatedly with hot deionized water (90–100 °C) and dried at 80 °C. In each synthesis we obtained approximately 1 g of FeS<sub>2</sub> NCs.

### 2.2. Characterization techniques

Structural analysis was carried out using X-ray diffraction (XRD) spectra recorded on a Rigaku X-ray diffractometer with monochromatized CuK $\alpha$  radiation ( $K\alpha = 1.54056 \text{ \AA}$ ). The  $2\theta$  scanning rate was 1.2 s/step with a step size of 0.02°. The Raman spectrum was recorded at room temperature using a spectrometer (Horiba Jobin Yvon HR800) equipped with an Olympus BX41 microscope and a thermoelectrically cooled charge-coupled detector. The excitation source was He-Ne laser of excitation wavelength 632.8 nm. The morphology and composition of the samples were studied with a scanning electron microscope (FESEM, Hitachi S-5500) equipped with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The TEM images were obtained with a JEOL (JEM 2200FS) microscope, operating at 300 kV accelerating voltage with probe spherical aberration corrected. Chemical nature of the NCs was determined using X-ray photoelectron spectrometer THERMOVG SCALAB 250 spectrometer equipped with Al K $\alpha$  X-ray source (1486.6 eV) and a hemispherical analyzer. Experimental peaks were deconvoluted using Gaussian-Lorentzian functions and a nonlinear squares fitting algorithm and a Shirley background subtraction was applied. An area ratio of 1:2 and a splitting of 13 eV were used to fit the Fe 2p<sub>3/2</sub> and 2p<sub>1/2</sub> peaks. Binding energies (BE) of all the peaks were reproducible within  $\pm 0.2 \text{ eV}$  and C 1s peak at 284.6 eV corresponding to adventitious carbon was used as reference. The optical properties of the powder was evaluated from UV–Vis diffuse reflectance (DR) spectrum obtained in a Varian Cary 100 UV–Vis spectrophotometer equipped with DRA-CA-30I diffuse reflectance accessory and MgO as the reference.

### 2.3. Photocatalysis

The photocatalytic activity of FeS<sub>2</sub> powder was evaluated by following the degradation of methylene blue (MB) during its catalytic decomposition. The MB (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O Sigma Aldrich) is a potentially toxic water soluble organic cationic dye. Photocatalytic experiment was carried out in a homemade double-walled glass reactor. The temperature during the degradation reaction was maintained at  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  by the circulation of water. The experimental solution was prepared by dispersing 15 mg of FeS<sub>2</sub> powder into 50 mL of MB solution (15 mg/L). Before irradiation, the dispersion was stirred continuously in dark for 1 h to ensure adsorption/desorption equilibrium. After this stabilization period the mixture was irradiated with a 10 W LED lamp (model HH-10WB1GB33 M) with central emission at  $\lambda = 360 \text{ nm}$ . Samples were collected from the

mixture at regular intervals and centrifuged to separate the catalyst. The absorption of the clear solution before and after illumination was measured. The concentrations of methylene blue as a function of irradiation time were estimated from the changes in the intensity of the absorption maximum at a wavelength of 664 nm.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Structural and morphological studies

#### 3.1.1. X-ray diffraction

The phase purity and crystallinity of the synthesized FeS<sub>2</sub> samples were analyzed by X-ray powder diffraction (XRD). Fig. 1 shows the XRD pattern of the FeS<sub>2</sub> nanoparticles prepared by hydrothermal method; all the diffraction patterns match well with the reported data of the pure cubic pyrite phase of FeS<sub>2</sub> (cubic PDF# 42-1340) and no obvious impurity peaks were observed. The sharp well defined nature of the peaks indicate good crystallinity of the samples.

The lattice constant was calculated from different planes using the equation  $a = d(h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}}$  where  $d$  is the interplanar distance and  $(hkl)$  are miller indices. The lattice constant values are found to be slightly different for each plane (Table 1). The corrected values of lattice constants are estimated from the Nelson–Riley plots. For this the lattice parameters ( $a$ ) calculated from the different planes are plotted against  $f(\theta) = \frac{1}{2} \left[ \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right]$ , the corrected value of ‘ $a$ ’ is obtained by extrapolating the function to zero (Fig. 2). The estimated value is 5.427 Å which is close to the reported value of the bulk [cubic PDF# 421340;  $a = 5.417 \text{ \AA}$ ].

The crystalline size and the strain was estimated by Williamson and Hall method which relates the crystallite size and strain-induced broadening by the equation

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (1)$$

where  $\beta$  is FWHM in radians,  $D$  is crystalline size in nm,  $\lambda$  wavelength of the X ray and  $\varepsilon$  is the strain. The intercept and the slope of the plot of  $\beta \cos \theta$  vs.  $\sin \theta$  give the average crystallite ( $D$ ) size and strain ( $\varepsilon$ ) respectively. For FeS<sub>2</sub> NCs the estimated crystal size was 44 nm and the strain ( $\varepsilon$ ) was found to be  $(1.9 \times 10^{-3})$ .

#### 3.1.2. Raman spectroscopy

The phase purity of the FeS<sub>2</sub> samples was further confirmed by Raman spectroscopy; with this technique even low level impurities can be detected. FeS<sub>2</sub> pyrite crystallizes in cubic structure and belongs to Pa3 space group. Six modes of vibrations are reported

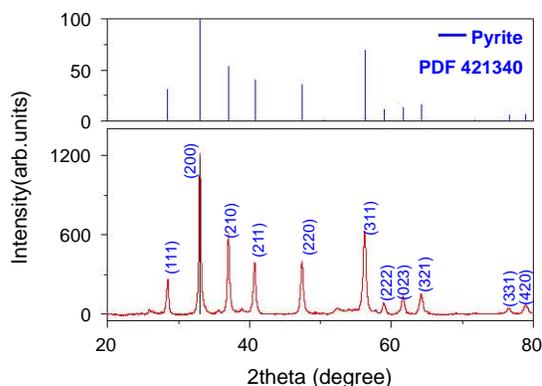
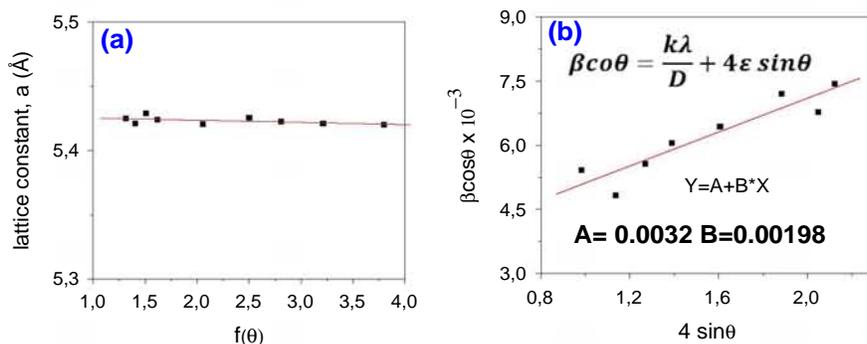


Fig. 1. XRD pattern of FeS<sub>2</sub> NCs synthesized by hydrothermal method.

**Table 1**  
Structural parameters of FeS<sub>2</sub> nanocrystals.

hkl	d (Å)	2theta (°)	Crystal size		Lattice parameters		Strain ε
			Sheerer (nm)	Williamson	From each plane Å	Nelson Riley ε	
(2 0 0)	2.71	33.02	33		5.421		
(3 1 1)	1.64	56.2	20	44	5.424	5.419	1.9 × 10 <sup>-3</sup>
(2 1 0)	2.43	37.04	32		5.422		

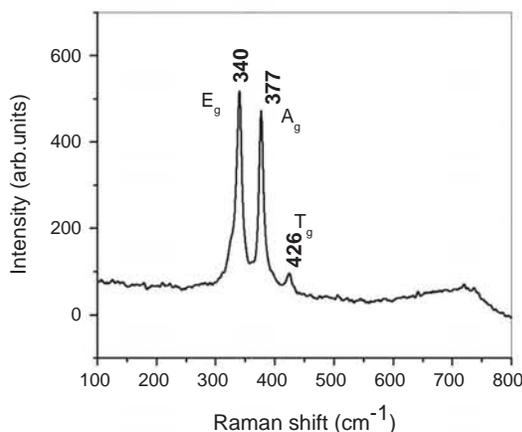


**Fig. 2.** (a) Nelson–Riley plot for FeS<sub>2</sub> NCs and (b) The Williamson Hall plot of FeS<sub>2</sub> NCs providing an estimation about strain and crystalline size of FeS<sub>2</sub> nanocrystals.

for FeS<sub>2</sub> pyrite,  $\Gamma = A_g + E_g + 3T_g + 2A_u + 2E_u + 6T_u$ . Among these the vibrations  $A_g + E_g + 3T_g$  are Raman active [24]. Fig. 3 shows the Raman spectrum of FeS<sub>2</sub> nanoparticles recorded in the wave number range from 100 to 800 cm<sup>-1</sup>. The positions of the three Raman bands observed in the spectrum coincide well with the characteristic bands of pyrite. The mode at 340 cm<sup>-1</sup> corresponds to the displacement of sulfur atoms perpendicular to the S–S bond ( $E_g$ ) while the mode at 377 cm<sup>-1</sup> is due to the in-phase S–S stretching vibration ( $A_g$ ) of pyrite FeS<sub>2</sub> [24–26]. The weak band at 426 cm<sup>-1</sup> can be attributed to the stretching  $T_g$  symmetry mode. The Raman peaks reported for marcasite appear at 386 cm<sup>-1</sup> and 323 cm<sup>-1</sup> [25]. Absence of these peaks in the Raman spectrum confirms the phase purity of the material.

### 3.1.3. SEM analysis

Fig. 4a shows the SEM images of FeS<sub>2</sub> NCs as rod like structures where a bunch of rods appear to be assembled together and were arranged radially from the center giving a flower-like appearance. The inset of Fig. 4a represents the low magnification SEM micrograph of the same sample which shows agglomerations of the particles in spherical forms.



**Fig. 3.** Raman spectra of FeS<sub>2</sub> pyrite crystals synthesized by hydrothermal route.

The chemical composition has been investigated using energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The EDX spectrum given in Fig. 4b shows the characteristic emission peaks of Fe and S. The quantitative analysis indicates that the atomic percentage ratio of Fe to S is 33.2: 66.8. This result shows that the stoichiometry of as-synthesized FeS<sub>2</sub> NCs is very close to the ideal one of 1:2.

### 3.1.4. TEM analysis

The crystalline nature and the shape of the NCs have been further investigated by HRTEM analysis. The shape of the nanoparticles displayed in the TEM image (Fig. 5a) suggests that the FeS<sub>2</sub> NCs are constituted by rod like structures of approximate length 275 nm and diameter 15 nm. The HRTEM image (Fig. 5b) reveals the crystalline nature of the FeS<sub>2</sub> particles. The corresponding fast Fourier transformation image is shown in the inset of Fig 5b which shows the periodicity of different d- spacing values. The FFT planes can be indexed as (2 1 1), (2 0 0), (3 1 1) and (2 1 0) diffraction planes of pyrite FeS<sub>2</sub> (JCPDS# PDF 42-1340).

### 3.1.5. XPS analysis

XPS spectra of the Fe 2p<sub>3/2</sub> and 2p<sub>1/2</sub> split of spin orbital are plotted in Fig. 6; as can be seen four peaks were necessary to fit the Fe 2p<sub>3/2</sub> peak signal; the binding energy (B.E.) of each one are presented in Table 2. The peak at 707.5 eV is unequivocally attributed to Fe atoms in pyrite disulfide FeS<sub>2</sub>, according to Refs. [27,28]. The second peak at 709.6 eV corresponds to Fe<sup>2+</sup> in FeO [29]. The peak at 711.7 eV can be assigned to Fe<sup>3+</sup>-S or Fe<sup>3+</sup>-O environments resulting from surface oxidation intermediates [28]. Finally, the peak at 714.0 eV is attributed to Fe atoms in FeSO<sub>4</sub> or Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> phases [30]; it is not surprising to see iron sulfate species in spectrum, since it is the precursor used to synthesize the pyrite sample under hydrothermal conditions. Additionally, it has been demonstrated that Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> species are produced on the surface of pyrite mineral when it is exposed to water [30]. The S 2p signal presented in Fig. 6b showed peak around 168 eV, characteristic of sulfate species, which confirm the presence of FeSO<sub>4</sub> or Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> phases. These products were not identified by XRD analysis, either because of their very low degree of crystallization or they were present as very thin layer on the surface of pyrite crystals.

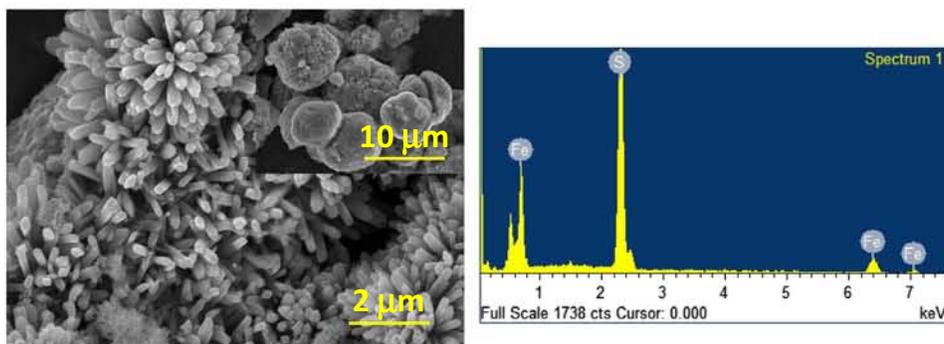


Fig. 4. (a) SEM images of FeS<sub>2</sub> nanoparticles (b) EDX spectrum of FeS<sub>2</sub> nanoparticles.

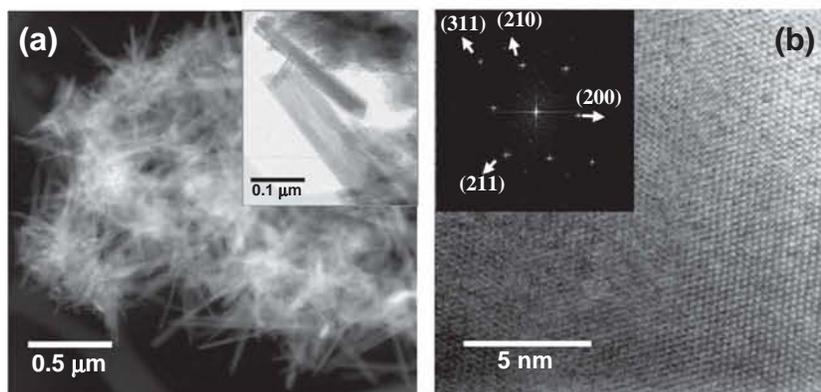


Fig. 5. TEM images of the FeS<sub>2</sub> crystals (a) low magnification image showing rod like morphology of FeS<sub>2</sub> NC's. Inset of Fig. 5a shows magnified images of some rods, (b) the HRTEM image showing lattice planes; inset of Fig. 5b shows the respective fast Fourier transform patterns confirming the pyrite FeS<sub>2</sub>.

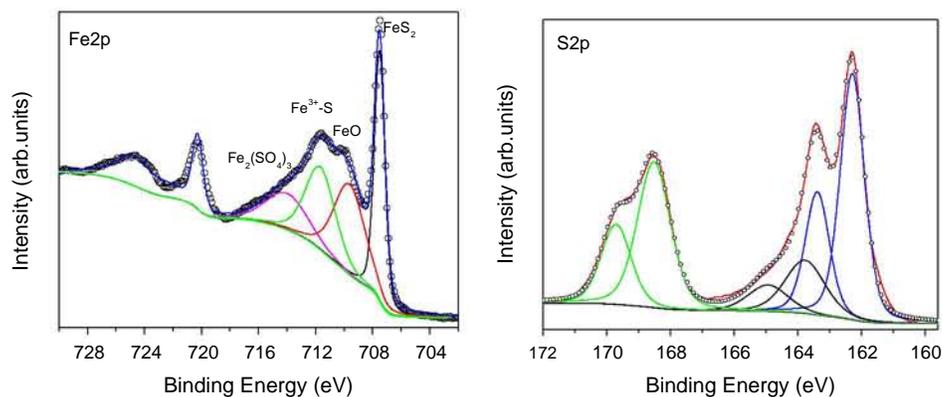


Fig. 6. High-resolution S 2p and Fe 2p<sub>3/2</sub> XPS spectra of pyrite FeS<sub>2</sub> NCs.

**Table 2**  
XPS parameters of Fe and sulfur species on the surface synthesized pyrite.

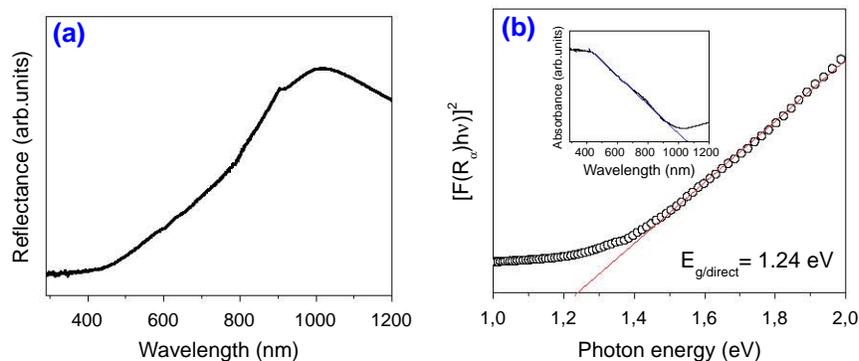
Species	Binding energy (eV)	Assignment
Fe 2p <sub>3/2</sub>	707.5	FeS <sub>2</sub> (Pyrite)
Fe 2p <sub>3/2</sub>	709.5	FeO (Fe <sup>2+</sup> )
Fe 2p <sub>3/2</sub>	711.7	Fe-O or Fe-S (Fe <sup>3+</sup> )
Fe 2p <sub>3/2</sub>	714.0	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
S 2p <sub>3/2</sub>	162.3	S <sub>2</sub> <sup>2-</sup> in FeS <sub>2</sub> (pyrite)
S 2p <sub>3/2</sub>	163.4	S <sub>n</sub> or S <sub>n</sub> <sup>2-</sup>
S 2p <sub>3/2</sub>	168.5	(SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup> in Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>

The S 2p signal shows peaks two regions: one around 162–164 eV corresponding to the sulfide ions whereas the second around 167–170 eV correspond to the sulfates. The decomposition

of the S 2p signal shows that the sample is composed by two different S ions species, the first one with a 2p<sub>3/2</sub> signal at 162.3 eV correspond to S<sub>2</sub><sup>2-</sup> ions on pyrite disulfide, whereas the second one with a 2p<sub>3/2</sub> signal at 163.4 eV has been assigned to S<sub>n</sub> or S<sub>n</sub><sup>2-</sup> which has been already detected in the surfaces of oxidized pyrite [31]. The second region was fitted with just one doublet at 168.5 and 169.7 eV corresponding to 2p<sub>3/2</sub> and 2p<sub>1/2</sub> orbitals of S atoms in SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> environment (Table 2).

### 3.2. Optical properties

Diffuse reflectance spectroscopy (DRS) was performed with the powder sample to investigate their optical properties and to



**Fig. 7.** (a) UV-vis diffuse reflectance spectra of FeS<sub>2</sub> NC's showing their absorption capacity in the visible and near IR spectral region. (b) The corresponding Tauc plot of FeS<sub>2</sub> powder sample using Kubelka-Munk relation to estimate the value of direct band gap energy. Inset of Fig. 7b shows the UV-vis diffuse reflectance absorption spectrum of FeS<sub>2</sub> nanorods.

estimate the band gap of FeS<sub>2</sub> NC's. As can be seen in Fig. 7a, the onset absorption of FeS<sub>2</sub> is around 950 nm followed by a wide coverage of visible spectral region. By a Kubelka-Munk transformation the reflectance spectrum was converted into equivalent absorption coefficient ( $F(R_\infty)$ ) using the relation:

$$F(R_\infty) = (1 - R_\infty)^2 / 2R_\infty \quad (2)$$

where  $R_\infty$  is the reflectance of an infinitely sample with respect to reference at each wavelength. The band gap of FeS<sub>2</sub> was calculated from  $F(R_\infty)$  using the following relation associated with direct transition:

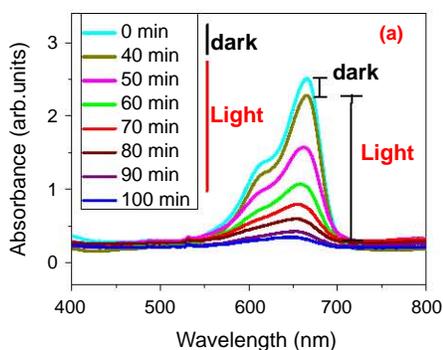
$$F(R_\infty)hv = A(hv - E_g)^{1/2} \quad (3)$$

where  $hv$  is the photon energy,  $A$  is proportionality constant and  $E_g$  is the band gap. Fig. 7b shows the  $[F(R_\infty)hv]^2$  versus  $hv$  plot; the absorption spectrum of FeS<sub>2</sub> nanorods is also displayed as the inset. As can be seen the absorption edge lies in the near IR region at around 1055 nm which is blue shifted compared to bulk FeS<sub>2</sub> with an absorption edge close to 1240 nm [10,11]. The intersection between the linear fit of the plot and the photon energy axis gives the direct  $E_g$  value of FeS<sub>2</sub> as 1.24 eV which is higher compared to the reported values of bulk FeS<sub>2</sub>. The estimated higher band gap can be associated with the rod shaped morphology of synthesized FeS<sub>2</sub>. A similar observation was reported by Shi et al. for FeS<sub>2</sub> nanotubes [32].

### 3.3. Photocatalytic activity

#### 3.3.1. Photocatalytic degradation vs. time

The photocatalytic activity of pyrite FeS<sub>2</sub> NC's was studied by monitoring the decomposition of MB solution. Fig. 8a shows the



absorption spectra of MB at different time intervals in the presence of FeS<sub>2</sub> catalyst under 365 nm excitation source. There is a systematic decrease in the intensity of the characteristic band of MB at 664 nm indicating clearly the photo-degradation of the dye.

Fig. 8b shows the degradation of MB as a function of UV light irradiation in the presence and absence of FeS<sub>2</sub> NC's. Before irradiation, FeS<sub>2</sub> powder was stirred continuously with MB solution in dark for 40 min to ensure adsorption/desorption equilibrium. At this stage the concentration of MB was found to decrease slightly, however, once the catalytic surface and dye molecule reached equilibrium (~20–40 min) the concentration remained almost unaltered. The degradation process of MB was initiated after turning on the ultraviolet irradiation as evidenced by the sharp decrease in its concentration (Fig. 8b-c). It is worth to note that there is almost no change in the concentration of MB in the absence of pyrite FeS<sub>2</sub> nanorods (Fig. 8b-d).

The degradation% of MB solution indicating the photocatalytic efficiency of FeS<sub>2</sub> was determined using the equation,

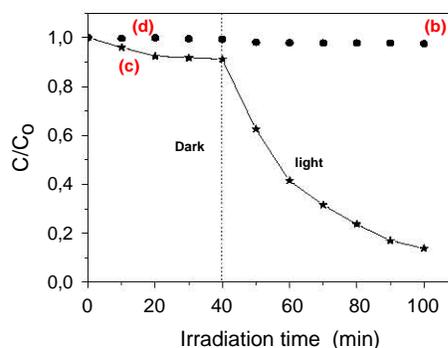
$$\text{Degradation}\% = \left( \frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100 \quad (4)$$

where both  $C$  and  $C_0$  represents the concentrations of MB;  $C_0$  the initial and  $C$  after an illumination time ( $t$ ). Under UV exposure for about 60 min, almost 95% of MB was degraded indicating the excellent photocatalytic capability of FeS<sub>2</sub> particles synthesized

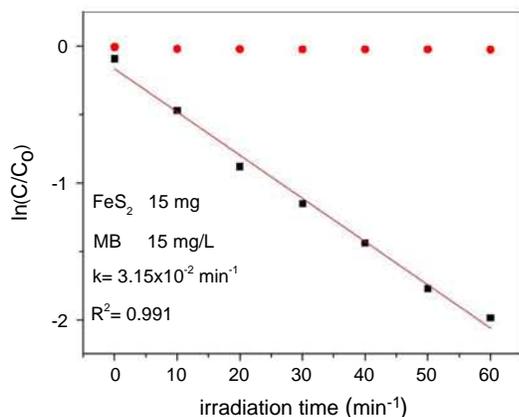
The kinetics of photocatalytic degradation of MB is well described by the pseudo-first-order equation:

$$\ln(C/C_0) = kt \quad (5)$$

where  $K$  is the rate constant,  $C_0$  is the initial concentration and  $C$  is the concentration of the dye after irradiation at different time



**Fig. 8.** (a) MB absorption spectra at different time intervals in the presence of FeS<sub>2</sub> catalyst and under UV irradiation Fig. 8. (b) Photocatalytic degradation of methylene blue (MB) under UV light irradiation (c) in the absence (photolysis) and (d) in presence of FeS<sub>2</sub> catalyst (photocatalysis).

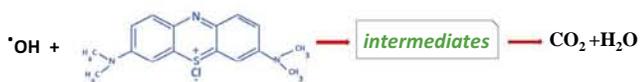
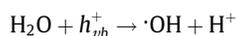
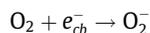


**Fig. 9.** Plot of  $\ln(C/C_0)$  vs  $t$  showing the kinetics of photo-degradation of MB in the presence of  $\text{FeS}_2$  catalyst.

intervals. The plot of  $\ln(C/C_0)$  with irradiation time is displayed in Fig. 9. This graph shows a linear regression coefficient ( $R^2$ ) of 0.991; a value of  $R^2$  close to 1 is an indication of pseudo-first-order kinetics. The rate constants ( $K$ ) and  $t_{1/2}$  (half-life) estimated from the plot were  $3.8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  and 30 min respectively. The high value of  $k$  and a low value of  $t_{1/2}$  obtained for the  $\text{FeS}_2$  nanorods demonstrate its excellent photocatalytic activity.

### 3.3.2. Mechanism of photodegradation

The mechanism of decomposition of the organic dye by photocatalyst is well known [33–35]. When the  $\text{FeS}_2$  nanorods are irradiated with light of suitable energy electron-hole ( $e^-/h^+$ ) pairs are produced. These  $e^-/h^+$  pairs move to the surface of the nanorods and participate in a series of oxidation - reduction reactions. The excited electrons from the conduction band reduce the dissolved oxygen into  $\text{O}_2^-$  while the holes from the conduction band oxidize the  $\text{H}_2\text{O}$  molecules to hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}$ ). The  $\cdot\text{OH}$  radicals are strong oxidizing agents and decompose almost all organic dyes into  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$ .



## 4. Conclusion

In summary,  $\text{FeS}_2$  NCs were developed by a facile hydrothermal method using  $\text{FeSO}_4$  as Fe source and  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  as S source. The structural, morphological and optical properties of the powder sample have been thoroughly investigated. X-ray diffraction and Raman analysis indicated that the synthesized  $\text{FeS}_2$  NCs were pure pyrite phase of cubic structure with a lattice constant of 5.418 Å. However, the XPS analysis showed the presence of traces of oxides and sulfates of Fe. The morphological analysis by SEM revealed that the NCs are rod shaped which become agglomerated into spherical form. The rod shape and the crystalline structure of the material was further confirmed by TEM analysis. The bunch of pyrite  $\text{FeS}_2$

nanorods demonstrated excellent photocatalytic activity against methylene blue under UV light. The degradation rate was characterized by a pseudo-first-order reaction based on a high correlation coefficient ( $R^2 > 0.99$ ). Almost 95% of MB degradation was achieved in an illumination time of 60 min showing the potential of the synthesized  $\text{FeS}_2$  nanocrystals in the photo degradation of organic pollutants.

## Acknowledgments

The authors wish to thank Maria Luisa Ramón for the XRD analysis and G.C. Segura for general assistance in the laboratory. Authors also acknowledge the projects CeMIE-Sol 207450/28 PAPIIT IN107815 and CONACYT 238869 for the financial support received for development of nanomateriales. M. Pal acknowledges the projects PRODEP DSA/103.5/15/7449, PROFOCIE-2015 and VIEP 2016 for the financial support in acquiring some experimental setup. This work has collateral application in project PAPIIT IN 113214.

## References

- [1] M.S. Faber, M.A. Lukowski, Qi Ding, N.S. Kaiser, S. Jin, *Phys. Chem. C* 118 (2014) 21347.
- [2] K.A. Ann Mary, N.V. Unnikrishnan, R. Philip, *Mater. Res. Bull.* 70 (2015) 321.
- [3] Nandipha L. Botha, P.A. Ajibade, *Mater. Sci. Semicon. Proc.* 43 (2016) 149.
- [4] C. Prastani, M. Nanu, D. Nanu, R.E.I. Schropp, J.K. Rath, *Chem. Phys. Lett.* 612 (2014) 306.
- [5] A. Christine, A. Silva, E.S. Freitas Neto, S.W. da Silva, P.C. Morais, N.O. Dantas, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 1904.
- [6] H. Dang, V. Singh, S. Rajaputra, S. Guduru, J. Chen, B. Nadimpally Sol, *Energy Mater. Sol. Cells* 126 (2014) 184.
- [7] J. Ho Yu, J. Joo, H. Min Park, Sung-Il Baik, Y. Woon Kim, S.C. Kim, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (15) (2005) 5662.
- [8] B. Yuan, W. Luan, Shan-tung Tu, *Mater. Lett.* 142 (2015) 160.
- [9] C. Wadia, A.P. Alivisatos, D.M. Kammen, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 2072.
- [10] Y. Bai, J. Yeom, M. Yang, S-Ho Cha, K. Sun, N.A. Kotov, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 2567.
- [11] B. Yuan, W. Luan, Shan-Tung Tu, J. Wu, *New J. Chem.* 39 (2015) 3571.
- [12] G. Smestad, A. Ennaoui, S. Fiechter, H. Tributsch, W.K. Hofmann, M. Birkholz, *Sol. Energy Mater.* 20 (1990) 149.
- [13] C. Guo, X. Tong, X-yun Guo, *Mater. Lett.* 161 (2015) 220.
- [14] H.A. Macpherson, C.R. Stoldt, *ACS Nano* 6 (2012) 8940.
- [15] B.J. Richardson, L. Zhu, Q. Yu, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 116 (2013) 252.
- [16] G. Lee, M. Kang, *Chem. Phys. Lett.* 13 (2013) 1482.
- [17] S. Liu, M. Li, S. Li, H. Li, L. Yan, *Appl. Surf. Sci.* 268 (2013) 213.
- [18] M. Caban-Acevedo, D. Liang, K.S. Chew, J.P. De Grave, N.S. Kaiser, S. Jin, *ACS Nano* 7 (2013) 1731.
- [19] Y. Bi, Y.B. Yuan, C.L. Exstrom, S.A. Darveau, J.S. Huang, *Nano Lett.* 11 (2011) 4953.
- [20] Wei Li, M. Doblinger, A. Vaneski, A.L. Rogach, F. Jackel, J. Feldmann, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 17946.
- [21] X-yun Guo, Congxiu Guo, Xili Tong, Xiang-yun Guo, *Mater. Lett.* 161 (2015) 220.
- [22] W.L. Liu, X.H. Rui, H.T. Tan, C. Xu, Q.-Y. Yan, H.H. Hng, *RSC Adv.* 4 (2014) 48770.
- [23] E.J. Kim, B. Batchelor, *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 1553.
- [24] S. Kment, H. Kmentova, A. Sarkar, R.J. Soukup, N.J. Ianno, D. Sekora, J. Olejnicek, P. Ksirova, J. Krysa, Z. Remes, Z. Hubicka, *J. Alloy Compd.* 607 (2014) 169.
- [25] K. Sun, Z. Su, Jia Yang, Z. Han, F. Liu, Y. Lai, J. Li, Y. Liu, *Thin Solid Films* 542 (2013) 123.
- [26] A.K. Kleppe, A.P. Jephcoat, *Miner. Mag.* 68 (2004) 433.
- [27] A. Ennaoui, S. Fiechter, W. Jaegermann, H. Tributsch, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 97.
- [28] C.M. Eggleston, J-Jacques Ehrhardt, W. Stumm, *Am. Miner.* 81 (1996) 1036.
- [29] P. Mills, J.L. Sullivan, *J. Phys. D Appl. Phys.* 16 (1983) 723.
- [30] Y. Cai, Y. Pan, J. Xue, Q. Sun, G. Su, X. Li, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 8750.
- [31] V. Toniazco, C. Mustin, J.M. Portal, B. Humbert, R. Benoit, R. Erre, *Appl. Surf. Sci.* 143 (1999) 229.
- [32] X. Shi, A. Tian, X. Xue, H. Yang, Q. Xu, *Mater. Lett.* 141 (2015) 104.
- [33] W. Jiang, Y. Wang, L. Gu, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007) 4191.
- [34] S. Kant, D. Pathania, P. Singh, P. Dhiman, A. Kumar, *Appl. Catal. B: Environ.* 147 (2014) 340.
- [35] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.-M. Herrmann, *Appl. Catal. B: Environ.* 31 (2001) 145.



# Referencias

---

- Adauto, C. A. Y. & Rodríguez, E. (2012), 'Fabricación y caracterización de vidrios impurificados con nanopartículas de pbse por ablación láser'.
- Alonso, C. D. & Martín, R. F. (n.d.), 'Testigos de las tecnologías de la biología molecular y celular'.
- Altmann, J. (2004), 'Military uses of nanotechnology: perspectives and concerns', *Security Dialogue* **35**(1), 61–79.
- Ando, T., Fowler, A. B. & Stern, F. (1982), 'Electronic properties of two-dimensional systems', *Reviews of Modern Physics* **54**(2), 437.
- Atkins, P. & Jones, L. (2007), *Chemical principles: The quest for insight*, Macmillan.
- Aup-Ngoen, K., Thongtem, T., Thongtem, S. & Phuruangrat, A. (2013), 'Cyclic microwave-assisted synthesis of cufes 2 nanoparticles using biomolecules as sources of sulfur and complexing agent', *Materials Letters* **101**, 9–12.
- Bellas García, R. M. (2012), 'Formulación y caracterización de materiales compuestos integrados por una matriz de caucho estireno-butadieno (sbr) reforzada con nanoarcilla'.
- Benítez, L. P. T., Castellar, P. J. M., Percy, E. D. A. & Bravo, M. J. B. (2014), 'Uso de extractos de plantas como inhibidores de corrosión', *Informador técnico* **78**(2), 155–164.
- Bhattacharyya, B. & Pandey, A. (2016a), 'Cufes2 quantum dots and highly luminescent cufes2 based core/shell structures: Synthesis, tunability, and photophysics', *Journal of the American Chemical Society* **138**(32), 10207–10213.
- Bhattacharyya, B. & Pandey, A. (2016b), 'Cufes2 quantum dots and highly luminescent cufes2 based core/shell structures: Synthesis, tunability, and photophysics', *Journal of the American Chemical Society* **138**(32), 10207–10213. PMID: 27447297.  
**URL:** <http://dx.doi.org/10.1021/jacs.6b04981>
- Breier, J. A., German, C. R. & White, S. N. (2009), 'Mineral phase analysis of deep-sea hydrothermal particulates by a raman spectroscopy expert algorithm: Toward autonomous in situ experimentation and exploration', *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **10**(5).

- Brown, T. L. (2009), *Chemistry: the central science*, Pearson Education.
- Cai, Y., Pan, Y., Xue, J., Sun, Q., Su, G. & Li, X. (2009), ‘Comparative xps study between experimentally and naturally weathered pyrites’, *Applied Surface Science* **255**(21), 8750–8760.
- Candal, R. J., Rodríguez, J., Colón, G., Gelover, S., Santos, E. V., González, A. J. & Blesa, M. A. (2001), ‘Materiales para fotocátalisis y electrofotocátalisis’, *Red CYTED VIII-G*.
- Cao, F., Pan, G., Chen, J., Zhang, Y. & Xia, X. (2016), ‘Synthesis of pyrite/carbon shells on cobalt nanowires forming core/branch arrays as high-performance cathode for lithium ion batteries’, *Journal of Power Sources* **303**, 35 – 40.  
**URL:** <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S03787775315304833>
- Cao, G. (2004), *Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties and applications*, World Scientific.
- Commons, W. (n.d.), ‘Band gap comparison’. Accedido 17-05-2017.  
**URL:** <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/0/0b/Band-gap-comparison.svg/2000px-Band-gap-comparison.svg.png>
- Cortez Yujra, G. V. (2010), ‘Nanotecnología en la aviación: Reducción de efectos contaminantes en el medio ambiente en la industria de la aeronáutica y la aviación’, *Revista de Información, Tecnología y Sociedad* p. 66.
- Dai, L. (2006), *Carbon nanotechnology: recent developments in chemistry, physics, materials science and device applications*, Elsevier.
- Dávila, J. L., Galeas, S., Guerrero, V. H., Pontón, P., Rosas, N. M., Sotomayor, V. & Valdívieso, C. (2011), ‘Nuevos materiales: aplicaciones estructurales e industriales’.
- de Mello Donegá, C., Liljeroth, P. & Vanmaekelbergh, D. (2005), ‘Physicochemical evaluation of the hot-injection method, a synthesis route for monodisperse nanocrystals’, *Small* **1**(12), 1152–1162.
- Dong, Y., Jiao, Y., Jiang, B. & Tian, C. (2017), ‘Commercial zno and its hybrid with ag nanoparticles: Photocatalytic performance and relationship with structure’, *Chemical Physics Letters* **679**, 137–145.
- Du, Y., Wu, S., Huang, M. & Tian, X. (2017), ‘Reduced graphene oxide-wrapped pyrite as anode materials for li-ion batteries with enhanced long-term performance under harsh operational environments’, *Chemical Engineering Journal* **326**, 257–264.
- Eggleston, C. M., Ehrhardt, J.-J. & Stumm, W. (1996), ‘Surface structural controls on pyrite oxidation kinetics: An xps-ups, stm, and modeling study’, *American Mineralogist* **81**(9-10), 1036–1056.
-

- Ennaoui, A., Fiechter, S., Jaegermann, W. & Tributsch, H. (1986), ‘Photoelectrochemistry of highly quantum efficient single-crystalline n-fes<sub>2</sub> (pyrite)’, *Journal of the Electrochemical Society* **133**(1), 97–106.
- Faraday, M. (1857), ‘On the color of colloidal gold’, *Phil. Trans. R. Soc. London* **147**, 145–181.
- Faraldos, M. & Goberna, C. (2011), *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, Editorial CSIC Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- Feng, W., Mu-Sen, L., Yu-Peng, L. & Yong-Xin, Q. (2005), ‘A simple sol–gel technique for preparing hydroxyapatite nanopowders’, *Materials Letters* **59**(8), 916–919.
- Florez González, T. et al. (2014), Elaboración de materiales compuestos poliméricos reforzados con nanoparticulas de dióxido de titanio para aplicaciones industriales, PhD thesis, Universidad Pontificia Bolivariana.
- Gago, J. M., LLORENTE, C., JUNQUERA, E. & DOMINGO, P. (2009), ‘Nanociencia y nanotecnología: Entre la ciencia ficción del presente y la tecnología del futuro’, *Publicación de la Fundación Española para la Ciencia y la Tecnología* [<http://www.fecyt.es>].
- García-Lobato, M., Martínez, A. I. & Ruiz-Moreno, R. (2009), ‘Desarrollo de los óxidos de hierro en la nanotecnología’, *Razón y Palabra* **14**(68).
- Gohardani, O., Elola, M. C. & Elizetxea, C. (2014), ‘Potential and prospective implementation of carbon nanotubes on next generation aircraft and space vehicles: a review of current and expected applications in aerospace sciences’, *Progress in Aerospace Sciences* **70**, 42–68.
- Granados, L. S. (2008), *Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)*, Universidad de Córdoba.
- Greenwood, N. N. & Earnshaw, A. (2012), *Chemistry of the Elements*, Elsevier.
- Guo, C., Tong, X. & Guo, X.-y. (2015), ‘Solvothetmal synthesis of fes<sub>2</sub> nanoparticles for photoelectrochemical hydrogen generation in neutral water’, *Materials Letters* **161**, 220–223.
- Hahn, H. (1997), ‘Gas phase synthesis of nanocrystalline materials’, *Nanostructured Materials* **9**(1-8), 3–12.
- Hayes, W. & Loudon, R. (2012), *Scattering of light by crystals*, Courier Corporation.
- Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C. & Herrmann, J.-M. (2001), ‘Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water’, *Applied Catalysis B: Environmental* **31**(2), 145–157.
- ISO, T. (2008), ‘27687 nanotechnologies–terminology and definitions for nano-objects–nanoparticle, nanofibre and nanoplate’, *Accessed from the website: [http://www.iso.org/iso/iso\\_catalogue/catalogue\\_tc/catalogue\\_detail.htm](http://www.iso.org/iso/iso_catalogue/catalogue_tc/catalogue_detail.htm)*.
-

- Izaki, M. (1999), 'Preparation of transparent and conductive zinc oxide films by optimization of the two-step electrolysis technique', *Journal of The Electrochemical Society* **146**(12), 4517–4521.
- Jiang, W., Wang, Y. & Gu, L. (2007), 'Influence of tio 2 film on photo-catalytic property of enamels', *Journal of Non-Crystalline Solids* **353**(44), 4191–4194.
- Jimeno, S. G. (2013), Nanopartículas magnéticas para aplicaciones biomédicas, PhD thesis, Universitat de Barcelona.
- Kant, S., Pathania, D., Singh, P., Dhiman, P. & Kumar, A. (2014), 'Removal of malachite green and methylene blue by fe 0.01 ni 0.01 zn 0.98 o/polyacrylamide nanocomposite using coupled adsorption and photocatalysis', *Applied Catalysis B: Environmental* **147**, 340–352.
- Kaur, G., Singh, B., Singh, P., Kaur, M., Buttar, K. K., Singh, K., Thakur, A., Bala, R., Kumar, M. & Kumar, A. (2016), 'Preferentially grown nanostructured iron disulfide (fes 2) for removal of industrial pollutants', *RSC Advances* **6**(101), 99120–99128.
- Kilic, B., Turkdogan, S., Ozer, O. C., Asgin, M., Bayrakli, O., Surucu, G., Astam, A. & Ekinci, D. (2016), 'Produce of graphene/iron pyrite (fes 2) thin films counter electrode for dye-sensitized solar cell', *Materials Letters* **185**, 584–587.
- Kleppe, A. & Jephcoat, A. (2004), 'High-pressure raman spectroscopic studies of fes2 pyrite', *Mineralogical Magazine* **68**(3), 433–441.
- Kment, S., Kmentova, H., Sarkar, A., Soukup, R., Ianno, N., Sekora, D., Olejnicek, J., Ksirova, P., Krysa, J., Remes, Z. et al. (2014), 'Epoxy catalyzed sol-gel method for pinhole-free pyrite fes 2 thin films', *Journal of Alloys and Compounds* **607**, 169–176.
- LA RED, D. A. (n.d.), 'Diseñan micro y nanopartículas para mejorar los tratamientos de alzhéimer y párkinson'.
- Lee, G. & Kang, M. (2013), 'Physicochemical properties of core/shell structured pyrite fes 2/anatase tio 2 composites and their photocatalytic hydrogen production performances', *Current Applied Physics* **13**(7), 1482–1489.
- Levine, I. N. (2004), 'Fisicoquímica, 5 a edición, volumen 1, 485-489'.
- Li, J., Wu, Q. & Wu, J. (2016), 'Synthesis of nanoparticles via solvothermal and hydrothermal methods', *Handbook of Nanoparticles* pp. 295–328.
- López, D. M. (2003), 'Nanomateriales: nuevas propiedades'.
- Macpherson, H. A. & Stoldt, C. R. (2012), 'Iron pyrite nanocubes: size and shape considerations for photovoltaic application', *Acs Nano* **6**(10), 8940–8949.
- Mah, C., Zolotukhin, I., Fraites, T., Dobson, J., Batich, C. & Byrne, B. (2000), 'Microsphere-mediated delivery of recombinant aav vectors in vitro and in vivo', *Mol Ther* **1**, S239.
-

- Malaquias, J., Fernandes, P., Salomé, P. & Da Cunha, A. (2011), ‘Assessment of the potential of tin sulphide thin films prepared by sulphurization of metallic precursors as cell absorbers’, *Thin Solid Films* **519**(21), 7416–7420.
- Marques, P. A., Trindade, T. & Neto, C. P. (2006), ‘Titanium dioxide/cellulose nanocomposites prepared by a controlled hydrolysis method’, *Composites Science and Technology* **66**(7), 1038–1044.
- Marsh, V. (2017-03-07), ‘Un nuevo material permite la fotosíntesis artificial de forma económica’.  
**URL:** [http://www.tendencias21.net/Un-nuevo-material-permite-la-fotosintesis-artificial-de-forma-economica\\_a1429.html](http://www.tendencias21.net/Un-nuevo-material-permite-la-fotosintesis-artificial-de-forma-economica_a1429.html)
- Mie, G. (1908), ‘Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen’, *Annalen der physik* **330**(3), 377–445.
- Mills, P. & Sullivan, J. (1983), ‘A study of the core level electrons in iron and its three oxides by means of x-ray photoelectron spectroscopy’, *Journal of Physics D: Applied Physics* **16**(5), 723.
- Morales-Gallardo, M., Ayala, A., Pal, M., Jacome, M. C., Antonio, J. T. & Mathews, N. (2016), ‘Synthesis of pyrite  $\text{FeS}_2$  nanorods by simple hydrothermal method and its photocatalytic activity’, *Chemical Physics Letters* **660**, 93 – 98.  
**URL:** <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000926141630536X>
- Morales, I. M. & Del Carmen, M. (2011), USO DE  $\text{FeS}_2$  EN LA ESTABILIZACIÓN QUÍMICA DEL CROMO EN ESCORIAS SIDERÚRGICAS, PhD thesis, Instituto Politécnico Nacional.
- Mu, L. & Sprando, R. L. (2010), ‘Application of nanotechnology in cosmetics’, *Pharmaceutical research* **27**(8), 1746–1749.
- Nanogate (2017), ‘Technology development’, url<https://www.nanogate.de/en/nanogate-technology/technology-development>. Accedido 18-05-2017.
- Nohynek, G. J., Lademann, J., Ribaud, C. & Roberts, M. S. (2007), ‘Grey goo on the skin? nanotechnology, cosmetic and sunscreen safety’, *Critical reviews in toxicology* **37**(3), 251–277.
- Pal, M. (2008), Síntesis controlada de nanopartículas de dióxido de titanio para aplicaciones optoelectronicas, PhD thesis, Universidad Nacional Autónoma del Estado de Morelos.
- Pantarotto, D., Partidos, C. D., Hoebeke, J., Brown, F., Kramer, E., Briand, J.-P., Müller, S., Prato, M. & Bianco, A. (2003), ‘Immunization with peptide-functionalized carbon nanotubes enhances virus-specific neutralizing antibody responses’, *Chemistry & biology* **10**(10), 961–966.
-

- Patil, P. S. (1999), ‘Versatility of chemical spray pyrolysis technique’, *Materials Chemistry and physics* **59**(3), 185–198.
- Proskurin, V. (2011-04-28), ‘Nanobot virus’.
- Raman, C. V. & Krishnan, K. S. (1928), ‘A new type of secondary radiation’, *Nature* **121**(3048), 501–502.
- Ramos, R. T. (2010), ‘Materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibra de vidrio’, *Artículos Técnicos: Técnicas constructivas. Colegio de Ingenieros Técnicos de Obras Públicas e Ingenieros Civiles, Madrid, Espanha* .
- Richardson, B. J., Zhu, L. & Yu, Q. (2013), ‘Inverted hybrid solar cells based on pyrite  $\text{FeS}_2$  nanocrystals in  $\text{p3ht}:\text{Pcbm}$  with enhanced photocurrent and air-stability’, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **116**, 252–261.
- Rothenberg, G. (2015), *Catalysis: concepts and green applications*, John Wiley & Sons.
- Santiago, P., Rendón, L., Germán, C. & Pal, U. (2005), ‘Haadf imaging: An effective technique for the study of nonhomogeneous nanostructures’, *Journal of nanoscience and nanotechnology* **5**(7), 1172–1176.
- Shen, G., Bando, Y., Liu, B., Golberg, D. & Lee, C.-J. (2006), ‘Characterization and field-emission properties of vertically aligned  $\text{ZnO}$  nanonails and nanopencils fabricated by a modified thermal-evaporation process’, *Advanced Functional Materials* **16**(3), 410–416.
- Shi, X., Tian, A., Xue, X., Yang, H. & Xu, Q. (2015), ‘Synthesis of  $\text{FeS}_2$  (pyrite) nanotube through sulfuration of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanotube’, *Materials Letters* **141**, 104–106.
- Sole, J. (2007), ‘Aislamiento térmico en la edificación’, *Limitación de la demanda energética DB HE1 e iniciación a la calificación energética. Tarragona: Colegio Aparelladors i Arquitectes Tècnics de Tarragona* .
- Soundharajan, V., Sambandam, B., Song, J., Kim, S., Jo, J., Duong, P. T., Kim, S., Mathew, V. & Kim, J. (2017), ‘Metal organic framework-combustion: A one-pot strategy to  $\text{NiO}$  nanoparticles with excellent anode properties for lithium ion batteries’, *Journal of Energy Chemistry* .  
**URL:** <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2095495617301584>
- Stringfellow, G. B. (1999), *Organometallic vapor-phase epitaxy: theory and practice*, Academic Press.
- Sun, K., Su, Z., Yang, J., Han, Z., Liu, F., Lai, Y., Li, J. & Liu, Y. (2013), ‘Fabrication of pyrite  $\text{FeS}_2$  thin films by sulfurizing oxide precursor films deposited via successive ionic layer adsorption and reaction method’, *Thin Solid Films* **542**, 123–128.
-

- Surface Science Western, T. U. O. W. O. (2017), ‘X-ray photoelectron spectroscopy (xps)’, url<http://www.surfacesciencewestern.com/analytical-services/x-ray-photoelectron-spectroscopy-xps/>. Accedido 24-10-2017.
- Takeuchi, N. (2012), *Nanociencia y nanotecnología: La construcción de un nuevo mundo átomo por átomo*, Fondo de Cultura Económica.
- Toniazzo, V., Mustin, C., Portal, J., Humbert, B., Benoit, R. & Erre, R. (1999), ‘Elemental sulfur at the pyrite surfaces: speciation and quantification’, *Applied Surface Science* **143**(1), 229–237.
- UGR, O. W. (n.d.), ‘Científicos de la universidad de granada preparan nanoesferas biodegradables para el transporte de fármacos a células tu’.
- Vicente, J. L. M. (2013), ‘Estudio del comportamiento de materiales compuestos reforzados con fibra utilizados para el revestimiento de vehículos ferroviarios’, *Vía Libre Técnica-Investigación ferroviaria* **6**, 7–21.
- Vizireanu, S., Stoica, S., Luculescu, C., Nistor, L., Mitu, B. & Dinescu, G. (2010), ‘Plasma techniques for nanostructured carbon materials synthesis. a case study: carbon nanowall growth by low pressure expanding rf plasma’, *Plasma Sources Science and Technology* **19**(3), 034016.
- Wagner, R. & Ellis, W. (1964), ‘Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth’, *Applied Physics Letters* **4**(5), 89–90.
- Xu, M., Feng, J., Fan, Z.-J., Ou, X.-L., Zhang, Z.-Y., Wang, H.-Y. & Sun, H.-B. (2017), ‘Flexible perovskite solar cells with ultrathin au anode and vapour-deposited perovskite film’, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **169**, 8 – 12.  
**URL:** <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024817302088>
- Yang, L., Kruse, B. & Miklavcic, S. J. (2004), ‘Revised kubelka–munk theory. ii. unified framework for homogeneous and inhomogeneous optical media’, *JOSA A* **21**(10), 1942–1952.
- Zhao, X., Ma, X., Lu, Q., Li, Q., Han, C., Xing, Z. & Yang, X. (2017), ‘Fes2-doped mos2 nanoflower with the dominant 1t-mos2 phase as an excellent electrocatalyst for high-performance hydrogen evolution’, *Electrochimica Acta* **249**, 72–78.
-