



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

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

**TEMA DE TESIS**

“Síntesis de nanoestructuras de bismuto metálico y sulfuro de bismuto”

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRA EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. Selene Rubí Islas Sánchez



TUTORA: Dra. Silvia Elena Castillo Blum



Año Internacional de la  
**QUÍMICA**  
2011



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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:**

Presidente	Dr. Hugo Torrens Miquel
Secretario	Dra. María Elena Villafuerte Castrejón
Vocal	Dr. José Manuel Saniger Blesa
Vocal	Dr. David Díaz
Vocal	Dra. Patricia Santiago Jacinto

**Lugar donde se desarrolló el proyecto:**

Laboratorio 214, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear; División de Estudios de Posgrado,  
Facultad de Química; UNAM.

**Asesora:**

---

Dra. Silvia Elena Castillo Blum

**Sustentante:**

---

Q. Selene Rubí Islas Sánchez

## **Agradecimientos**

Agradezco profundamente a mi asesora la Dra. Silvia E. Castillo Blum por su apoyo incondicional y por su tiempo.

Agradezco al Consejo Nacional de la Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada durante la realización de mis estudios de Maestría, con número 235525.

Agradezco al Proyecto Unión Europea-CONACyT BisNano y al Proyecto CONACyT No. 132094 por el apoyo económico otorgado.

Agradezco a la Q. Cecilia Salcedo Luna por su apoyo en la caracterización por medio de difracción de rayos X por el método de polvos, a la Q. Maricela Gutiérrez Franco por su apoyo en espectroscopia IR, a la Dra. Norah Y. Barba Behrens por su apoyo en la medición de los espectros de absorción por reflectancia difusa.

Agradezco al Ing. Iván puente Lee por su apoyo en microscopía electrónica de transmisión y a la Dra. Patricia Santiago y a Luis Rendón por apoyo en HRTEM.

Agradezco a Dr. Vicente Garibay Febles por permitir el uso de la infraestructura del laboratorio UHR a través de la Red REPAMINA (Red Paramericana de microscopía y espectroscopía en Nanociencias).

A la B. Patricia Fierro por su apoyo técnico para la realización de esta tesis.

Dedico este trabajo a mis padres y a Alberto

“Un hombre no es otra cosa que lo que hace de sí mismo”.

J.P. Sartre

# Índice

Abreviaturas	
Introducción	3
<b>Capítulo 1. Antecedentes</b>	<b>5</b>
1.1 Materiales nanoestructurados	5
1.2 Propiedades de los materiales nanoestructurados	6
1.2.1 Relación superficie/volumen	7
1.3 Métodos de síntesis de materiales nanoestructurados	9
1.3.1 Métodos físicos	9
1.3.2 Métodos químicos	11
1.4 Estabilidad de sistemas coloidales	15
1.5 Disolvente	16
1.6 Agentes modificadores de superficie	19
1.7 Bismuto	21
1.7.1 Propiedades físicas y químicas	22
1.7.2 Síntesis de nanoestructuras de bismuto metálico	24
.....	
1.8 Sulfuro de bismuto	26
1.8.1 Síntesis de nanoestructuras de sulfuro de bismuto	27
<b>Capítulo 2. Planteamiento del problema y objetivos</b>	<b>29</b>
2.1 Planteamiento del problema	29
2.2 Objetivo general	31
2.2.1Objetivos particulares	31
<b>Capítulo 3. Metodología experimental</b>	<b>32</b>
3.1 Reactivos	32
3.2 Equipos	32
3.3 Síntesis de nanoestructuras de bismuto metálico	33
3.4 Síntesis de nanoestructuras de sulfuro de bismuto	34
<b>Capítulo 4. Resultados y discusión</b>	<b>36</b>
4.1 Experimentos previos	36
4.1.1 Caracterización por espectroscopía IR de las mezclas: Bi(OAc) <sub>3</sub> -AMS-Disolvente	40
4.1.2 Caracterización por difracción de rayos X por el método de polvos de las mezclas: Bi(OAc) <sub>3</sub> -AMS-Disolvente	44
4.1.3 Influencia de la presencia de NaOH	47
4.2 Caracterización de nanoestructuras de Bi <sup>0</sup>	48
4.2.1 Síntesis de nanoestructuras de Bi <sup>0</sup> en DMF con citratos como AMS	48
4.2.2 Caracterización por TEM de nanoestructuras de Bi <sup>0</sup> con citratos como AMS	50
4.2.3 Caracterización por difracción de rayos X por el método de polvos de Bi <sup>0</sup> en DMF con cimetidina como AMS	51
4.2.4 Caracterización por TEM de nanoestructuras de Bi <sup>0</sup> con cimetidina como AMS	51
4.2.5 Síntesis de nanoestructuras de Bi <sup>0</sup> en etilenglicol con cimetidina como AMS	52
4.2.6 Caracterización por TEM de nanoestructuras de Bi <sup>0</sup> con cimetidina como AMS	53

# Índice

4.2.7 Síntesis de nanoestructuras de Bi <sup>0</sup> en etilenglicol con NaOH	54
4.2.8 Caracterización por TEM de nanoestructuras de Bi <sup>0</sup> en etilenglicol con NaOH	54
4.3 Síntesis de nanoestructuras de sulfuro de bismuto	57
4.3.1 Caracterización por TEM de los productos obtenidos	63
4.4 Espectros de absorción en estado sólido obtenidos por reflectancia difusa	65
<b>Capítulo 5. Conclusiones</b>	<b>68</b>
Referencias	69

## Abreviaturas

<b>A</b>	Área superficial
<b>Å</b>	Angstrom $10^{-10}$ m
<b>AMS</b>	Agente modificador de la superficie
<b>DMF</b>	N, N' –dimetilformamida
<b>DMSO</b>	Dimetilsulfóxido
<b>E°</b>	Potencial estándar de reducción 25 °C
<b>EtOH</b>	Etanol
<b>EG</b>	Etilenglicol
<b>h</b>	Constante de Planck
<b>HMPA</b>	Hexametilfosforamida
<b>MBE</b>	<i>Molecular beam epitaxy</i> (Epitaxia de haces moleculares)
<b>HR-TEM</b>	<i>High Resolution transmission electron microscopy</i> (Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución)
<b>IR</b>	Infrarrojo
<b><math>\lambda</math></b>	Longitud de onda
<b>NaOH</b>	Hidróxido de sodio
<b>nm</b>	Nanómetro
<b>NPs</b>	Nanopartículas
<b><math>\nu</math></b>	Frecuencia
<b>OAc</b>	Ion acetato
<b><math>\Delta G_s</math></b>	Energía libre superficial
<b><math>\sigma_0</math></b>	Tensión superficial
<b>UV-Vis</b>	Ultravioleta-visible



## Introducción

En el presente trabajo se buscaron nuevos métodos de síntesis de nanoestructuras de bismuto metálico y sulfuro de bismuto, teniendo como objetivo el control sobre el tamaño y la forma de las nanoestructuras, a través de selección de las condiciones de reacción y el empleo de agentes modificadores de superficie.

México dispone de abundantes recursos minerales, es el tercer productor mundial de bismuto. Sin embargo, los esfuerzos para encontrar aplicaciones tecnológicas de este elemento y sus derivados son pocas, de tal forma que sólo se explota para su venta como materia prima. En las últimas décadas muchos grupos de investigación han buscado en la nanotecnología<sup>ϕ</sup>, aplicaciones para los materiales ya existentes, modificando sus propiedades al disminuir su tamaño.

Las características que se buscan en las nanoestructuras son: que presenten dimensiones promedio de unos pocos nanómetros y distribuciones de tamaños estrechas. Es muy importante la obtención de nanoestructuras con estas características para poder utilizar estos materiales en diversas aplicaciones.

El estudio de materiales con dimensiones nanométricas se inició a partir de 1850 con los trabajos de Faraday sobre dispersiones coloidales de oro, descubrió que sus variados colores dependían del tamaño de las partículas dispersas. Pero las nanoestructuras se utilizaban sin saberlo desde la antigua Roma donde los vidrieros fabricaban cristales que contenían nanopartículas de metales, los cuales provocaban un cambio en la coloración al hacer pasar un haz de luz por el material. En México el pigmento Azul de Maya que se empleó para dar color a los frescos de Bonampak, es un compuesto de una mezcla de arcillas que contienen en sus cavidades de tamaño nanométrico azul índigo, lo que le ha dado la propiedad de resistir el deterioro químico y natural. Pero el verdadero impulso a la investigación de los materiales nanoestructurados tiene poco tiempo.

---

<sup>ϕ</sup> La nanotecnología es el estudio, síntesis, manipulación, aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales, además de la explotación de fenómenos y propiedades de la materia a nanoescala.

## Introducción

La importancia de los materiales nanoestructurados, radica en que sus propiedades químicas y físicas difieren significativamente con respecto a los macrocristales de la misma composición química. La capacidad de modificar las propiedades de los materiales, ha dado nuevas perspectivas a la investigación de muchos compuestos, de los cuales creíamos conocer todas sus propiedades.

Para poder estudiar el comportamiento de los materiales de dimensiones nanométricas, debemos primero saber cómo sintetizar materiales con tales dimensiones y a pesar de que son muchos y muy variados los métodos de preparación de nanoestructuras, uno de los métodos que ofrece mayores ventajas es la síntesis química en disolución, que ha resultado ser un procedimiento sencillo, reproducible y económico.

Para lograr los objetivos planteados en este trabajo se utilizaron disolventes orgánicos polares cuyas características químicas y físicas permiten la estabilidad de las dispersiones coloidales. Se utilizaron varios ligantes como especies modificadoras de superficie para estabilizar las nanoestructuras. Para la caracterización de las nanoestructuras se usó básicamente espectroscopía de absorción electrónica en la región UV-visible, espectroscopía IR, microscopía de electrónica de transmisión y difracción de rayos X por el método de polvos.

Por todo lo anterior el presente trabajo se encuentra organizado de la siguiente manera:

En los antecedentes se abordan tópicos relacionados con las propiedades de las nanoestructuras y sus características más importantes, la respuesta óptica de las nanoestructuras metálicas, así como las propiedades de los disolventes usados.

## Introducción

En la parte experimental se han resumido las características comunes a la síntesis de las dispersiones coloidales. Aquí también se mencionan los reactivos de partida, así como las técnicas utilizadas para la caracterización de las nanoestructuras.

Con la finalidad de explicar de forma más clara la discusión de resultados, estos se discuten en conjunto, para todas las variables de reacción. Finalmente se exponen las conclusiones de este trabajo.

## 1.1 Materiales nanoestructurados

Se definen como materiales nanoestructurados a aquéllos cuyas dimensiones comprenden entre 1 y 100 nm en al menos una dirección, donde 1 nm es igual a  $1 \times 10^{-9}$  m. Para tener una idea más clara de las dimensiones de un nanómetro, un cabello en promedio mide 75 000 nm de espesor y el objeto más pequeño que podemos distinguir a simple vista es de unos 10 000 nm<sup>1</sup>.

Se pueden clasificar a los materiales nanoestructurados por el número de sus dimensiones que se encuentran dentro del intervalo de 1 a 100 nm, los sistemas que se encuentran confinados en las tres dimensiones se les llama materiales de dimensión cero en términos de semiconductores, ya que su estructura no permite el libre movimiento de los portadores de carga<sup>i</sup> en cualquier dimensión, ejemplos de éstas son: nanopartículas, puntos cuánticos y nanoporos. Sistemas confinados en dos dimensiones serían nanotubos, nanobarras y nanocintas, por último aquellos sistemas confinados en una sola de sus dimensiones serían nanodiscos y nanopelículas<sup>2</sup>.

Pero la definición anterior no hace una verdadera distinción entre moléculas y nanoestructuras, la importancia de estos nanomateriales no radica sólo en su tamaño, la principal característica de estos, es que sus propiedades físicas y químicas son diferentes a las de los macrocristales y moléculas con la misma composición. Y este cambio en las propiedades físicas se debe a que su tamaño es comparable con alguna longitud crítica de un fenómeno físico<sup>3</sup>. Por ejemplo, la conductividad eléctrica en un material es un fenómeno físico, que está determinado por la distancia que los electrones recorren entre colisiones con átomos vibrantes o con impurezas en el sólido, a esta distancia se le llama recorrido libre medio o longitud de dispersión y es su valor es específico para cada material con un orden de magnitud se encuentra en el intervalo de nanómetros. Cuando la dimensión de los materiales es menor que la longitud crítica de algún fenómeno, sus

---

<sup>i</sup> En semiconductores los portadores de carga son huecos o electrones, es común referirse a una carga en movimiento como portador de carga.

propiedades dependen de la dispersión en la superficie de la nanoestructura, cambiando así sus propiedades y por esta razón se busca controlar el tamaño de los materiales.

## 1.2 Propiedades de los materiales nanoestructurados

Los materiales nanoestructurados, se comportan de manera intermedia entre sistemas con estados electrónicos discretos (átomos y moléculas) y sistemas con estados electrónicos continuos (macrocristales)<sup>4</sup>.

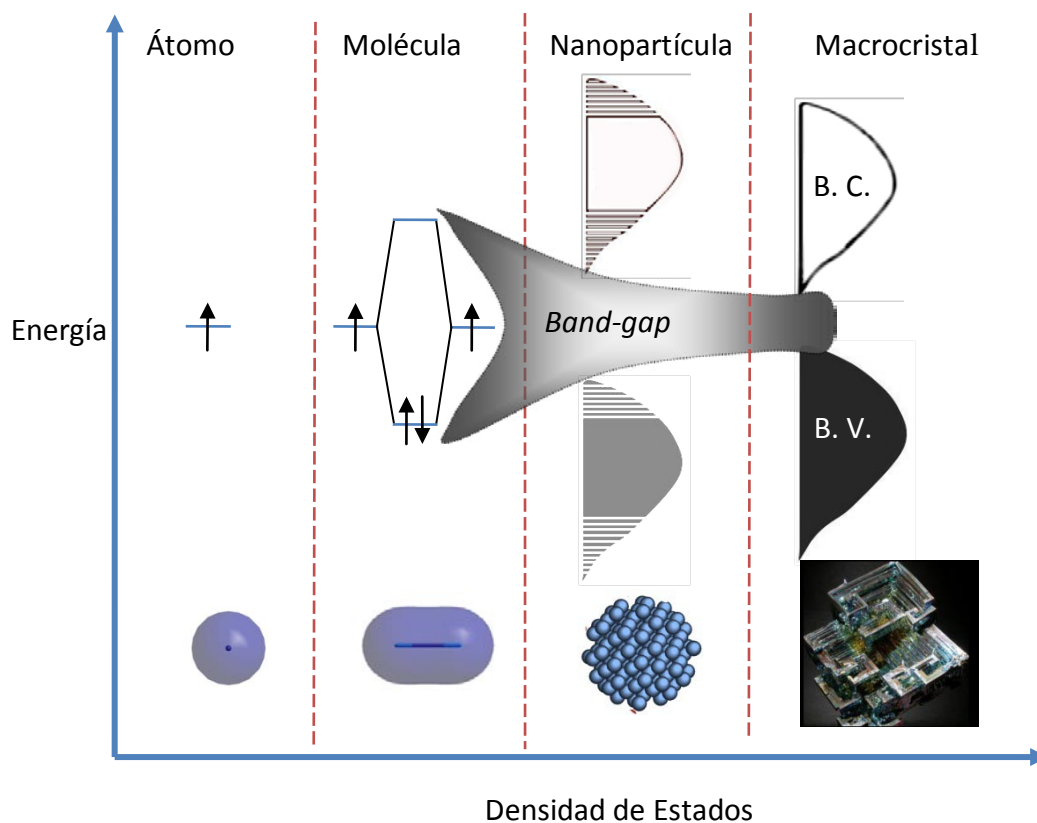


Figura 1. Representación de un átomo, una molécula, una nanopartícula y un macrocristal de acuerdo con la teoría de bandas.

Las propiedades de los materiales cambian en función del tamaño y forma, debido a que surgen fenómenos tales como el confinamiento cuántico, predominan los efectos interfaciales de la estructura y la presencia de procesos de transporte de tipo ondulatorio.

Las propiedades estructurales de las nanoestructuras cambian por el incremento del área superficial y el aumento de su energía libre superficial, lo que provoca cambios en el espaciado interatómico de su estructura. Sus propiedades mecánicas dependen de la cantidad de defectos, cuando el tamaño de las partículas es menor disminuye la capacidad de las nanoestructuras para soportar la cantidad de defectos<sup>5</sup>.

Las propiedades magnéticas dependen de la relación superficie/volumen la cual aumenta al disminuir el tamaño de las partículas, un gran número de átomos se encuentra en la superficie que es donde se presenta un ambiente local distinto, con un acoplamiento magnético diferente con los átomos vecinos. De esta manera surgen fenómenos en las nanoestructuras tales como supermagnetismo y magneto resistencia gigante<sup>6</sup>.

Se observan cambios en las propiedades ópticas de los semiconductores y metales nanoestructurados tales como el color, desplazamiento de máximos de absorción y emisión hacia regiones de mayor energía; la forma de las nanoestructuras y la reducción del tamaño mejoran las propiedades fotocatalíticas, de fotoconductividad, de fotoemisión y electroluminiscencia de los materiales.

Se dan cambios en las propiedades electrónicas de los sistemas nanoestructurados que se deben principalmente a los efectos mecánico cuánticos y a la deficiencia de centros dispersores. También cambian considerablemente sus puntos de fusión, sus propiedades catalíticas, reactividad química, potencial de ionización y solubilidad.

### 1.2.1 Relación superficie/volumen

Esta relación se incrementa con la disminución del tamaño de partícula, causando que un gran número de átomos se encuentre en la superficie, por lo que los fenómenos o propiedades de superficie se vuelven muy significativos.

Los átomos que se encuentran en la superficie exhiben valencias insaturadas, es decir, tienen incompletas sus esferas de coordinación, estos son sitios extremadamente reactivos capaces de interactuar con diversas especies químicas que modifican las propiedades del material. Esta gran superficie expuesta potencializa las propiedades catalíticas de las nanopartículas en comparación con los materiales macrocristalinos.

La gran energía superficial de los sistemas nanoestructurados y su tendencia a aglomerarse son el resultado de la necesidad del sistema por minimizar el exceso de energía libre superficial  $\Delta G_s$ .

$$\Delta G_s = 2\sigma_0 A$$

La energía libre superficial depende directamente del área superficial (A), ésta se define como el trabajo reversible realizado en la creación de una nueva superficie  $\sigma_0$  (tensión superficial) por unidad de área, al crear una nueva superficie es imposible mantener la configuración espacial de los átomos superficiales exactamente igual. Los átomos de la superficie se reorganizan de modo que la energía total del cristal sea reducida al mínimo; por medio de la deformación superficial que es el desplazamiento relativo de átomos superficiales de sus posiciones para la minimización de energía, y un esfuerzo superficial que es la fuerza ejercida en cualquier dirección sobre la superficie por los átomos superficiales.

El tamaño y la estabilidad de fase están íntimamente relacionados con el diámetro de partícula y la energía superficial, los factores que modifican la energía superficial pueden cambiar las transiciones de fase. Las fases de un sistema dependen de las condiciones de

presión, parámetros geométricos y composición del medio, las nanoestructuras pueden tener acomodos de átomos diferentes al cambiar el tamaño.

### 1.3 Métodos de síntesis de nanoestructuras metálicas

En general existen dos aproximaciones para la síntesis de nanoestructuras, una de ellas se basa en métodos físicos y litografía<sup>7</sup> llamada *top-down* (de arriba hacia abajo) que implica la fragmentación de objetos macroscópicos para obtener estructuras de tamaño nanométrico. El otro método es *bottom-up* (abajo hacia arriba), donde las unidades atómicas o moleculares se usan para ensamblar estructuras más complejas con dimensiones nanométricas.

#### 1.3.1 Métodos físicos

Los métodos físicos se llevan a cabo en fase gaseosa e involucran dispositivos caros, se requiere de una especialización en su manejo y su adquisición es costosa. Un ejemplo de estos métodos es la evaporación en gas inerte, en la que las nanopartículas se sintetizan evaporando un precursor del material, que puede ser un compuesto o un metal, el gas se mantiene a baja presión y posteriormente se condensa, para obtener el material nanoestructurado<sup>8</sup>.

Otro ejemplo, es el método de epitaxia\* por haces moleculares (*molecular beam epitaxia* o MBE, por sus siglas en inglés) esta técnica se emplea en la síntesis de metales, óxidos y metales superconductores, nanopelículas y es uno de los varios métodos que existen para el depósito de monocristales, fue creado por J. R. Arthur y Alfred Cho a finales de los años 60 en los laboratorios Bell<sup>9</sup>. La epitaxia por haces moleculares es una técnica habitual en el

---

\* Del griego ἐπί, *epí*, “sobre”; τάξις, *taxis*, “orden”. Crecimiento de la superficie de un cristal por capas de su misma materia y estructura



crecimiento de heteroestructuras de semiconductores por la gran perfección cristalina que alcanza.

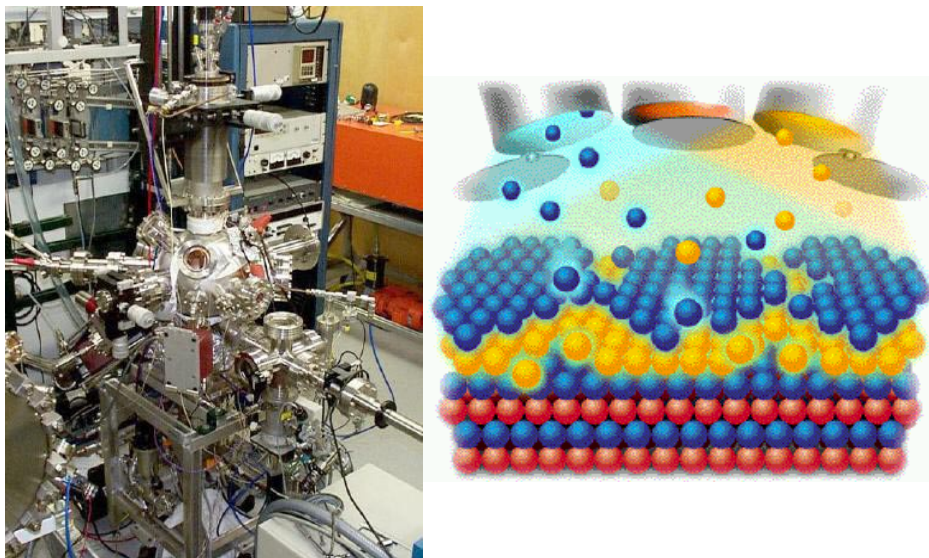


Figura 2. Equipo para la epitaxia por haces moleculares y esquema del depósito de monocapas sobre un sustrato.

Este método consiste en hacer incidir haces moleculares sobre un sustrato, en el que ocurren reacciones químicas y ocasiona que se depositen monocapas sucesivas, los requerimientos técnicos son elevados pues se exige un perfecto control de la temperatura y vacío en la cámara de crecimiento. La composición de las capas puede variar mediante la selección de las especies químicas de los haces y para producir los haces moleculares se utiliza un tipo de hornos llamados celdas de evaporación.

Cuando se usan pulsos de láser de alta potencia para producir los haces moleculares, el método se llama crecimiento por ablación láser<sup>1</sup>, con esta técnica se puede fabricar semiconductores, materiales superconductores, etc. En este método se genera un aerosol de nanocristales de una superficie de un sólido, la muestra alcanza temperaturas cercanas a 1300° K, después se lleva a cabo una expansión adiabática por la que disminuye su temperatura y las partículas sólidas formadas son transportadas por una corriente de gas hacia un colector de polvos. Por ser una técnica que mezcla la erosión física y la evaporación resulta muy lenta y se reserva para trabajos de investigación.

Existen otros métodos físicos como *sputtering* (chisporroteo)<sup>12</sup>, *spray pyrolysis* (aspersión pirolítica)<sup>1</sup>, depósito químico de vapor<sup>13</sup>, entre otros; en estos métodos se generan nanopartículas muy pequeñas y con una distribución muy estrecha de tamaños. Por esta razón las partículas sintetizadas por estos métodos se emplean para hacer estudios teóricos de las propiedades de las NPs y efectos cuánticos. No obstante, estos métodos, resultan ser muy costosos y no pueden utilizarse para producir nanopartículas en gran cantidad.

### 1.3.2 Métodos químicos

Los métodos químicos en disolución son ampliamente usados para la síntesis de nanopartículas metálicas, por ser muy versátiles ya que haciendo una selección juiciosa de los reactivos empleados y las condiciones de reacción, se pueden obtener distintos tipos de estructuras y tener un control del tamaño de las partículas.

En general, las variables de este método de síntesis son: un precursor del metal, un agente reductor, el medio en que se lleva a cabo la reacción y también es frecuente el uso de agentes modificadores de superficie (de aquí en adelante se nombrará como AMS). Además el tamaño y la forma de las nanoestructuras dependerán del mecanismo de formación de las dispersiones coloidales, que se lleva a cabo mediante el proceso de nucleación que tiene una alta energía de activación y el proceso de crecimiento que por el contrario tiene una baja energía de activación figura 3. Las velocidades relativas de estos procesos se pueden controlar modificando los parámetros de reacción tales como: la concentración de los reactivos, la temperatura, el pH, el poder reductor, la presión, etc.

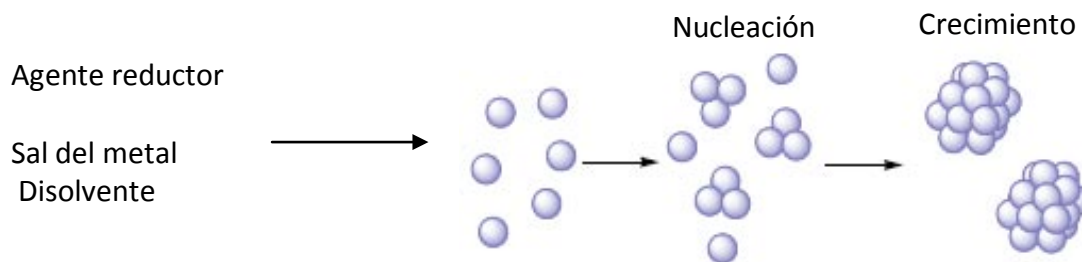
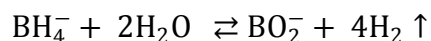


Figura 3. Esquema de proceso de formación de dispersión coloidal.

Las propiedades que se buscan en la sal del metal son: 1) que sea soluble en el disolvente que se emplea, ya que la separación entre iones o moléculas, retardará los procesos de crecimiento de las nanoestructuras una vez que inicie la reacción, 2) que el contraíón no interfiera en la reacción y en algunos casos éste puede funcionar como AMS, 3) que sea económica y estable en condiciones normales, a menos que tenga otras ventajas frente a este último punto, que compensen el costo de adquisición y manipulación, tales como que tenga una gran influencia en el control de la forma y tamaño de las nanoestructuras.

Para reducir la sal de partida, el  $\text{NaBH}_4$  es ampliamente utilizado por ser un reductor fuerte ( $E^\circ = -1.24 \text{ V}$ ), una de sus desventajas es su baja estabilidad en condiciones normales ya que es muy higroscópico y se hidroliza parcialmente con la humedad del ambiente. La reacción de hidrólisis del borohidruro de sodio es:



Bajo las condiciones apropiadas, la cantidad teórica de hidrógeno producida por mol de borohidruro de sodio es 2.37 L (el gas a condiciones estándar). A temperatura ambiente, solo un pequeño porcentaje de hidrógeno es liberado a una velocidad apreciable, desde el inicio de la reacción, la velocidad decrece rápidamente. Esto debido al aumento de pH de la solución que es causado por la formación del ion metaborato, una base fuerte.

La generación de hidrogeno inicial puede ser controlada, disolviendo el borohidruro en un solución básica fuerte con agua pura, por otro lado, la hidrólisis completa podría llevarse a cabo rápidamente por la adición de ácido a la solución.<sup>58</sup>

Además del borohidruro de sodio se han empleado otros agentes reductores como ácido ascórbico<sup>19</sup>, polioles<sup>28</sup>, trietilborohidruro de litio  $\text{Li}(\text{Et}_3\text{BH})$ <sup>34</sup>, hidracina<sup>20,21</sup>, entre otros<sup>22</sup>.

Las reacciones químicas en disolución permiten que las especies químicas entren en contacto, que tengan mayor libertad de movimiento y que al difundirse en el volumen total del disolvente, aumenten la probabilidad colisión entre ellas.

El disolvente debe actuar sobre la sal de partida solvatándola y venciendo las fuerzas intermoleculares que la mantienen unida. Los disolventes utilizados comúnmente en los métodos de síntesis químicos varían mucho, las propiedades importantes de estos son, su constante dieléctrica y momento dipolar que determinan su capacidad de solvatar, aislar y estabilizar cargas. La naturaleza del disolvente utilizado dependerá de la sal de partida empleada y de las condiciones particulares del método químico. Es más común el uso de disolventes próticos, en menor grado los apróticos polares y en casos muy específicos disolventes apróticos apolares, las propiedades de estos se describen en la tabla 1.

Tabla 1. Clasificación general de los disolventes

Tipo de disolvente	Características
<b>Próticos</b>	Poseen un grupo funcional capaz de ceder protones (OH, NH, SH). Capacidad de formar puentes de hidrógeno. Polares. Ejemplos: Agua, ácidos carboxílicos, alcoholes, aminas y tioles.
<b>Apróticos polares</b>	Carecen de grupos funcionales capaces de ceder protones. Constante dieléctrica grande. Ejemplo: DMSO, DMF, HMPA, nitrilos, cetonas y nitrocompuestos.
<b>Apróticos apolares</b>	Carecen de grupos funcionales capaces de ceder protones. Constante dieléctrica pequeña. Ejemplos: hidrocarburos, (alifáticos, aromáticos, halogenados), éteres, ésteres.

Los AMS se utilizan para controlar el tamaño y prevenir el crecimiento de las nanoestructuras, estos se adicionan durante la reducción de los iones metálicos para evitar su agregación y controlar el crecimiento. El mecanismo de estabilización es estérico con la interacción con los grupos funcionales del AMS, otro mecanismo por la encapsulación de las nanoestructuras por ejemplo cuando se usan dendrímeros o cuando se recubren las nanoestructuras con óxidos obteniendo nanoestructuras del tipo núcleo-coraza (*core-shell*).

Una desventaja del uso de AMS, es su difícil remoción o intercambio para su funcionalización, lo que implica la imposibilidad de realizar modificaciones superficiales posteriores de las nanoestructuras debido a la naturaleza química de la capa más externa. Su selección depende de la naturaleza de las superficies de las nanoestructuras, en general se utilizan moléculas orgánicas con grupos coordinantes como tioles, carboxilatos, fosfinas oxidadas o aminas, surfactantes, como por ejemplo CTAB bromuro de cetiltrimetilamonio, AOT bis(2-ethylhexil)sulfosuccinato de sodio, y polímeros como policrilatos, poliacrilamida, poli(etilenglicol) y PVP poli(vinilpirrolidona), etc.

Con base en la información anterior se han desarrollado métodos químicos buscando obtener nanoestructuras con una forma y tamaño determinadas, algunos de estos se describen a continuación.

Síntesis mediante el uso de micelas y micelas inversas<sup>23</sup>, también llamado método de microemulsión, consiste en que se formen entidades supramoleculares a partir de surfactantes que se pueden considerar como nano-reactores en los que se puede llevar a cabo la reacción de reducción de una sal del metal en presencia de un agente reductor.<sup>24,25,26</sup>

Síntesis por método de poliol donde se utiliza un alcohol con dos o más grupos hidroxilo que funciona como disolvente y agente reductor de la sal metálica, además de medio de

crecimiento para las partículas metálicas. Este método se emplea para sintetizar nanopartículas de Au, Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Pb, In, Ir, Ni, Pd, Rh, Ru, y Sn<sup>27</sup>. En este método el reductor se genera *in situ* continuamente al calentar el poliol, tiene la ventaja de que no hay cambios en la cinética de crecimiento de las nanoestructuras, porque el reductor se añade o se consume. Se ha estudiado la dependencia del poder reductor del poliol con la temperatura de reacción, a mayor temperatura se informa mayor conversión al metal. También se ha trabajado con mezcla de polioles para mejorar el control de la forma de las nanoestructuras<sup>17,28</sup> y el poder de solvatación de la sal del metal.

Otro método en fase líquida es el hidrotérmico<sup>20</sup> y el solvotérmico<sup>29</sup> (en el caso cuando se utiliza un disolvente diferente al agua como etilenglicol, glicerol, etilendiamina y DMF), donde se lleva a cabo la reducción a altas temperaturas y en reactores tipo Parr para soportar la presión del sistema de reacción.

Existe otro método llamado proceso sin disolvente en inglés *solventless*, también conocido como método de descomposición térmica, éste se emplea para la síntesis de nanoestructuras de sulfuros y metales, con una amplia gama de formas, tales como alambres, cintas, barras, discos, prismas y esferas. Existen tres pasos importantes en este método: 1) la preparación de una dispersión coloidal homogénea, 2) la separación del precursor de la disolución y 3) descomposición del precursor sin disolvente bajo condiciones bien establecidas. Las nanoestructuras son formadas en el tercer paso en el cual el crecimiento causado por la difusión moléculas/partículas es reducido en gran medida sin disolvente<sup>30</sup>.

Otro método es la activación mecanoquímica que se ha empleado los últimos años para sintetizar materiales a partir de reactivos en estado sólido, donde la síntesis requeriría de calentamiento para la formación de los productos deseados, o bien, para preparación de compuestos que en condiciones normales de presión y temperatura, son metaestables o no pueden ser obtenidos por métodos convencionales.

El tratamiento mecánico aporta energía a los reactivos en estado sólido, que puede acumularse como deformación plástica de los cristales, producción de defectos cristalinos y generación de superficies. Esto produce en los reactivos, regiones de especial reactividad química que facilitan el desarrollo de los procesos en fase sólida. Según el sistema y las condiciones de activación, este método de síntesis produce una reacción en fase sólida durante el tratamiento a temperatura ambiente o induce cambios estructurales significativos que pueden reducir la temperatura necesaria para llevar a cabo ciertas reacciones.

Durante los últimos años la activación mecanoquímica ha sido utilizada como una técnica para la preparación de aleaciones metálicas, compuestos intermetálicos, partículas compuestas, materiales nanoestructurados y materiales amorfos<sup>59</sup>.

## 1.4 Estabilidad de los sistemas coloidales

Una dispersión coloidal consiste en un sistema polifásico que consta de una fase dispersa en un medio continuo, donde la fase dispersa tiene un tamaño de partícula entre 1 nm y unos cuantos micrones. Los coloides se pueden clasificar dependiendo del estado de agregación de las fases que lo componen.

La estabilidad de un sistema coloidal está determinada por el balance entre las fuerzas de atracción y repulsión que se basa en las fuerzas de Van der Waals y las interacciones entre las dobles capas eléctricas o coulómbicas respectivamente. El movimiento browniano produce colisiones entre las partículas, si las fuerzas de atracción son mayores, las partículas se aglomeran después de una colisión, si son las fuerza de repulsión son las que predominan las partículas permanecen separadas después de la colisión.

Ostwald clasifica a las dispersiones coloidales basándose en la interacción entre la fase dispersa y el medio de dispersión, refiriéndose a sistemas de una fase sólida en una líquida, como dos categorías de coloides: liófilos y liófilos. Cuando existe una interacción

fuerte entre la fase dispersa y el medio de dispersión el coloide es liofílico. Esa fuerte interacción, partícula-disolvente, ocurre en la superficie, permitiendo disminuir parte del exceso de energía libre superficial (producto de las dimensiones reducidas del sólido), como resultado de la solvatación de la partícula. En el caso en que las interacciones partícula-medio sean débiles, la dispersión se clasifica como liofóbica. Estas dispersiones son termodinámicamente poco estables.

## 1.5 Disolventes

En esta tesis se empleó agua, etanol, etilenglicol y DMF como disolventes, algunas de sus propiedades físicas se muestran en la tabla 2, en la que se describen brevemente sus características generales.

Tabla 2. Comparación de las propiedades más importantes de los disolventes empleados

Propiedad/ disolvente	EtOH C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	H <sub>2</sub> O	EG C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	DMF C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ON
Peso molecular (g/mol)	46.07	18.02	62.07	73.1
Punto de fusión (°C)	-117	0	-12	-60
Punto de ebullición (°C)	78	100	198	153
Densidad	0.79	1	1.11	0.95
Índice de refracción	1.361	1.325	1.431	1.430
Momento dipolar (Debye)	1.7	1.85	2.2	3.8
Viscosidad cp	1.2	0.89	21	0.8
Constante dieléctrica	24.3	78.3	37.7	36.7
Presión de vapor mm Hg	22.26	17.25	0.04	3

El agua es una molécula polar ya que el oxígeno tiene una carga parcial negativa, mientras que los átomos de hidrógeno tienen una carga parcial positiva de lo que resulta un fuerte momento dipolar eléctrico. La interacción entre los diferentes dipolos eléctricos de una molécula causa una atracción en la red que explica el elevado índice de tensión superficial del agua. Se ha catalogado como el disolvente universal, y afecta a muchos tipos de sustancias distintas. Es miscible con muchos líquidos, como el etanol, formando un líquido



homogéneo. Por otra parte, los aceites son inmiscibles con el agua, y forman capas de variable densidad sobre la superficie del agua.

La DMF a temperatura ambiente es un líquido incoloro, es un disolvente aprótico polar. Es tóxica y debe manejarse con cuidado, posee propiedades químicas similares a las del DMSO. Una de las propiedades más importantes en comparación con el agua, es el hecho de que su momento dipolar es mayor que el del agua, lo que indica su gran capacidad de solvatación dada la facilidad con la que puede interactuar fuertemente con muchas moléculas o iones mediante interacciones tipo ion-dipolo o dipolo-dipolo inducido. Es un buen disolvente para diferentes materias plásticas, tales como el cloruro de polivinilo, las poliamidas y los uretanos, y para resinas naturales y derivados de la celulosa, y por otra parte, para una serie de sales inorgánicas. Forma compuestos con algunos ácidos de Lewis. El valor de la constante dieléctrica de DMF es la mitad de la del agua, siendo capaz de estabilizar las cargas tal y como lo hace el agua. Se descompone un poco a su punto de ebullición normal dando una pequeña cantidad de dimetilamina y monóxido de carbono. La descomposición es catalizada por ácidos o bases, por lo regular a temperatura ambiente su descomposición es apreciable si está en contacto por varias horas con KOH, NaOH o  $\text{CaH}_2$ .

El etilenglicol es un líquido transparente, incoloro, viscoso, tiene un sabor dulce y es tóxico (dosis letal para un adulto de 70 Kg es de 100 mL). Una vez que el etilenglicol se metaboliza a ácido oxálico, los riñones dejan de funcionar, causando la muerte. Su tratamiento consiste en infusiones intravenosas de etanol diluido. El etanol acapara la enzima ADH y la mayor parte de etilenglicol es excretado por los riñones antes de que pueda oxidarse a ácido oxálico.

El etilenglicol es poco volátil, combustible si es mezclado en proporciones equivalentes con ácido clorosulfónico y ácido sulfúrico en disolución o anhidro. Puede ser utilizado como un grupo protector de grupos carbonilo en síntesis orgánica. Se utiliza como

anticongelante en los circuitos de refrigeración de motores de combustión interna, como difusor de calor, para fabricar compuestos de poliéster y como disolvente en la industria de pinturas y plásticos. Su producto de oxidación es ácido oxálico, que es el compuesto que se encuentra en las hojas de ruibarbo y en muchas otras plantas. Reacciona con ácido nítrico formando el nitroglicol un aceite explosivo similar a la nitroglicerina, más volátil y menos viscoso. Con una base fuerte se forman los iones alcóxidos. El punto de ebullición del etilenglicol disminuye al mezclarse con agua, como lo muestra la figura 4.

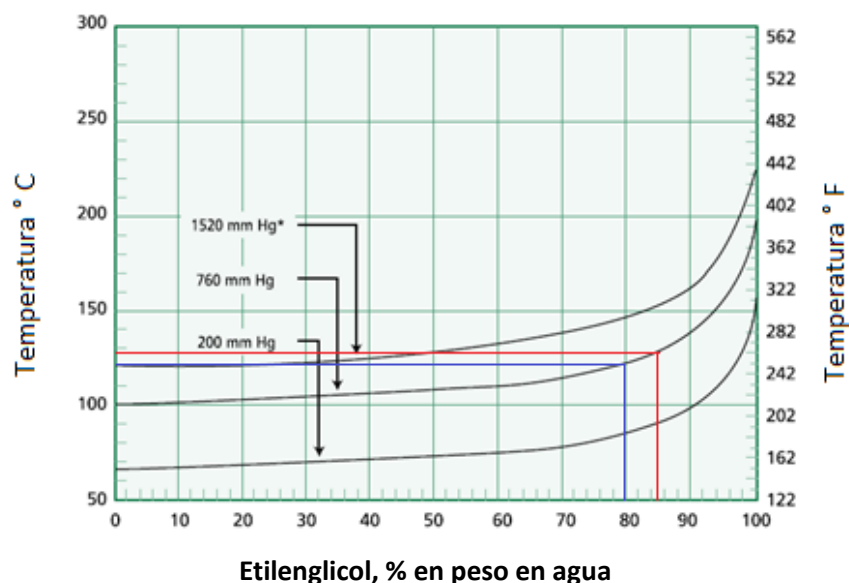


Figura 4. Punto de ebullición en función de las composiciones de disoluciones acuosas de etilenglicol a varias presiones.

#### Interacción etilenglicol- $\text{NaBH}_4$

El etilenglicol se emplea en la síntesis de metales como Ag ( $E^\circ=0.7996$  V), Pt ( $E^\circ=1.18$  V) y Ru ( $E^\circ=0.455$  V), por el método de polioles. Kim y colaboradores estudiaron la síntesis de platino a partir de la EG- $\text{NaBH}_4$  en una relación molar 10:1 donde se forma un complejo  $\text{Na}^+\text{B}^-(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$  que actúa como agente reductor y agente modificador de superficie, compararon con la síntesis directa en etilenglicol con  $\text{NaBH}_4$  en una concentración 0.2 M, confirmando que la reacción se lleva a cabo pero sin control ya que es tan rápida que no se forma el complejo EG- $\text{NaBH}_4$ <sup>65</sup>.

El etanol es un líquido incoloro, higroscópico, prático e inflamable. Se mezcla con agua en cualquier proporción y da una mezcla azeotrópica con H<sub>2</sub>O con un contenido de aproximadamente el 96 % de etanol. Disuelve una serie de disolventes orgánicos, como por ejemplo, éter dietílico, cloroformo, benceno e hidrocarburos saturados.

La elevada electronegatividad del oxígeno hace que el etanol sea un ácido débil (pKa 15.9). Aunque es demasiado débil, su fuerza ácida es suficiente para reaccionar con metales electropositivos, con la liberación de hidrógeno y formación de alcóxidos.


## 1.6 Agentes modificadores de superficie

El uso de agentes modificadores de superficies en síntesis de nanoestructuras es muy común, su función es estabilizar las nanoestructuras, ya que estas suelen tener carga superficial, por la presencia de imperfecciones en la superficie de la estructura reticular.

Se han utilizado una amplia gama de compuestos como agentes modificadores de superficie que muchas veces no sólo cumplen la función de estabilizar, sino que también se utilizan como moduladores del comportamiento físico y químico del material.

Para la elección de AMS, en el caso de la síntesis de nanopartículas de bismuto, se sabe que el Bi<sup>3+</sup> tiene afinidad por ligantes con átomos donadores como N, O y S. Por esta razón los AMS que se utilizaron son etilendiamina, oxalato de sodio, citrato de sodio, tioanisol y cimetidina<sup>40</sup>.

Tabla 3. Descripción de los AMS empleados

Sal	Masa molecular (g/mol)	Tipo de ligante	Estructura
Etilendiamina (C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> )	60.10	-bidentado por pares libres de los nitrógenos	

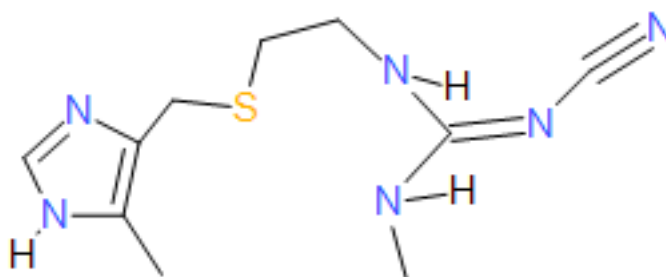


Figura 5. Estructura de la cimetidina N''-ciano-N-metil[2[[[5-metil-1H-imidazol-4-il]]-metil]tio]etil]-guanidina  $C_{10}H_{16}N_6S$ .

Contiene un heterociclo en su estructura, es un polvo cristalino de color blanco, pertenece al sistema cristalino monoclinico. Funde a 141-143 °C, sus solubilidad es de 0.005 g/mL en agua, 0.05 g/mL en etanol y 0.001 g/mL en cloroformo.

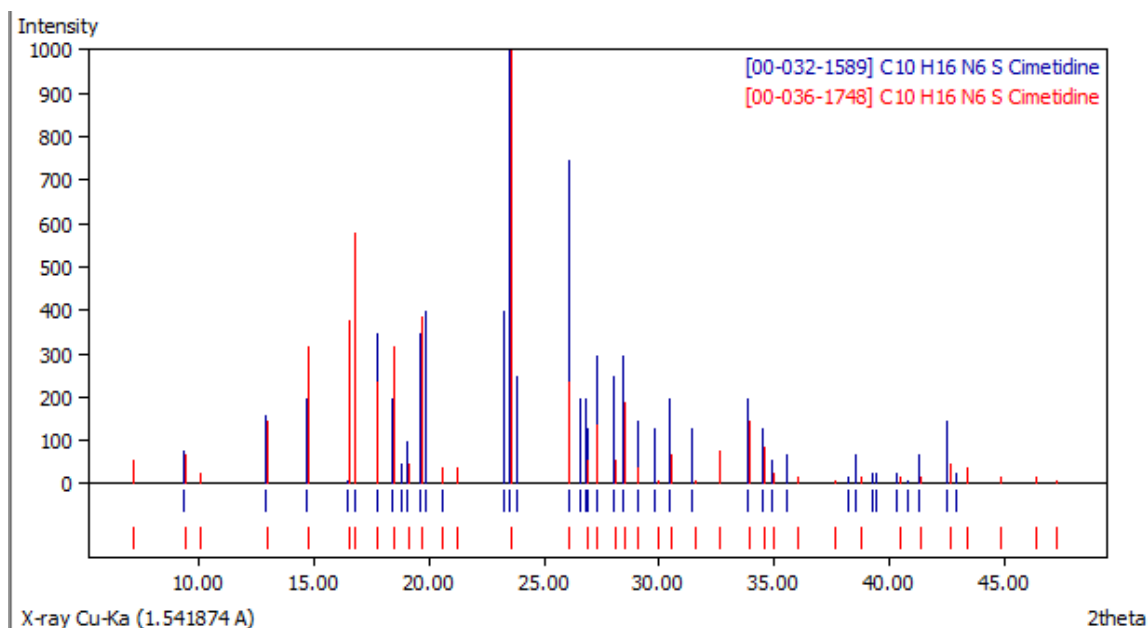


Figura 6. Patrón de difracción de rayos X por el método de polvos de cimetidina, tarjetas de difracción [000-032-1589] de 1979 y [000-036-1748] de 1984.

Es un agente quelante fuerte, puede actuar como un ligante monodentado a través del N del anillo imidazólico; como ligante bidentado formando anillos de cinco miembros a través del N del anillo imidazólico y el átomo de azufre. Presenta tautomería en el anillo imidazólico.

Tiene cuatro formas polimórficas que difieren en los puentes de hidrógeno y una de ellas presenta una molécula de H<sub>2</sub>O de cristalización, por esta razón presenta puntos de fusión diferentes y su espectro de IR cambia. El polimorfo con el que se trabajó es el A que tiene un banda de absorción en 3224 cm<sup>-1</sup> y 3143 cm<sup>-1</sup>, posee un puente de H intramolecular entre N del anillo imidazólico y el NH del grupo guanidino, formando un anillo de 10 miembros.

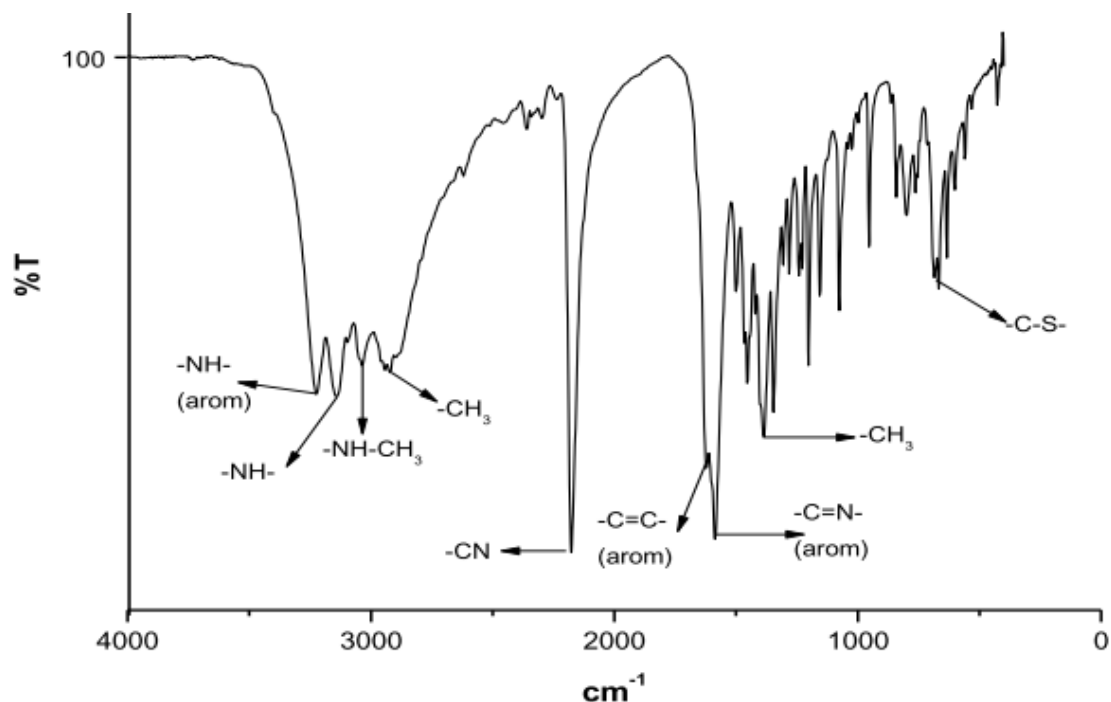


Figura 7. Espectro de IR de cimetidina polimorfo A.

El citrato de sodio, dihidratado, es la sal trisódica del ácido cítrico, y contiene dos moléculas de agua de cristalización. Se encuentra en la forma de cristales incoloros de diferentes tamaños. Es incoloro y tiene un sabor fresco y salino. Un gramo es soluble en 1.5 mL de agua a 25 °C y en 0.6 mL de agua hirviendo. Es insoluble en alcohol. La solución acuosa es ligeramente alcalina con un pH alrededor de 8.2. El citrato de sodio dihidratado se vuelve anhidro a 150 °C. El citrato de sodio se utiliza principalmente como acidulante, aromatizante y como conservador en los alimentos y bebidas, también se utiliza como un antioxidante, plastificante y constructor de detergente.

## 1.7 Bismuto

El bismuto pertenece al grupo 15 de la tabla periódica, que contiene el nitrógeno, fósforo, arsénico y antimonio, con 5 electrones en la capa de valencia, siendo el único de esta familia que carece de formas alotrópicas y la única variedad que posee características metálicas, tanto en propiedades físicas como químicas<sup>35</sup>.

El bismuto es vecino del plomo en la tabla periódica, está en la frontera con los semimetales, por lo que tiene propiedades de ambos. Exhibe muchas de las características del plomo, salvo que el bismuto es considerado no tóxico a pesar de su estado de metal pesado. Se le ha dado la clasificación de elemento “verde”, la cual es otorgada únicamente a aquellos elementos o compuestos no contaminantes o compatibles con el medio ambiente, por ello podría sustituir en casi todas sus aplicaciones masivas a semiconductores hechos a base de elementos tóxicos como el Cd o Se<sup>36</sup>.

Su abundancia en la corteza terrestre es similar a la de la plata, ocupando el 73° lugar. Existe en la naturaleza en su estado nativo y se presenta con frecuencia en forma de sulfuro, llamado bismutinita ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ), de óxido, que es la bismita u ocre de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), de carbonato, la bismutita o espato de bismuto,  $[\text{3}(\text{BiO})\text{CO}_3 \cdot \text{5Bi}(\text{OH})_3]$ , eulinita ( $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ ) y de sulfoteluro o tetradimita ( $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ )<sup>37</sup>.

México es el tercer mayor productor de bismuto a nivel mundial (figura 8). El bismuto es un metal menor, es decir, se trata de un subproducto del refinado de metales como plomo, cobre, estaño, wolframio, plata y oro, por tanto, no es extraído por su propio valor intrínseco<sup>38</sup>.

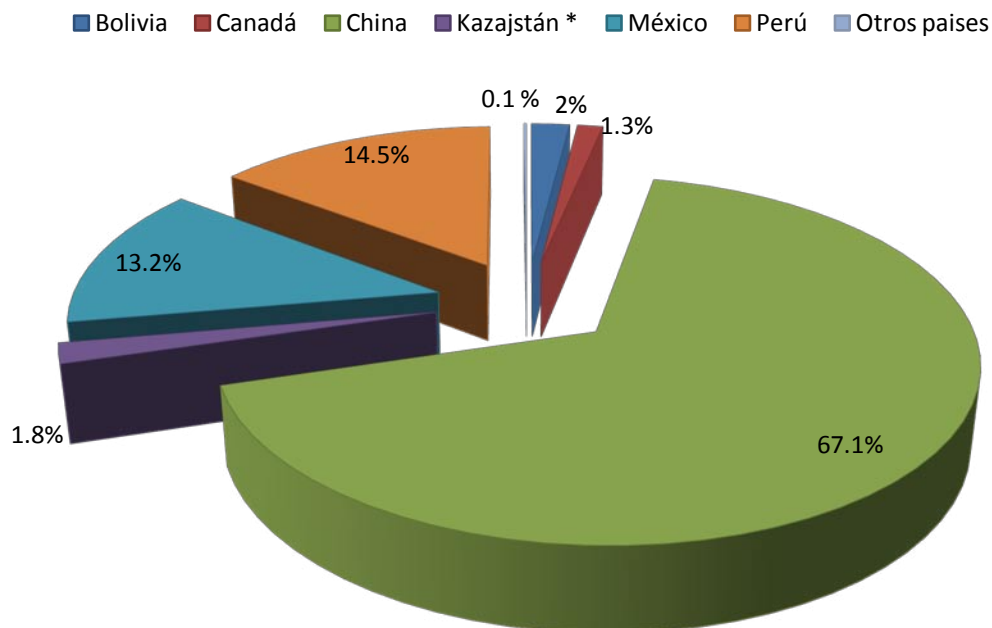


Figura 8. Producción mundial de bismuto 7600 toneladas en el 2010.

### 1.7.1 Propiedades físicas y químicas

El Bi es un metal blanco argentino con reflejos rojizos, de densidad  $9.8 \text{ g/cm}^3$ . Forma cristales romboédricos grandes. No obstante, sus propiedades metálicas están poco acentuadas; así, es frágil y se puede pulverizar fácilmente. Tiene una conductividad eléctrica menor que la de cualquier metal, excepto el mercurio, y ésta decrece bajo la acción de un campo magnético.

El metal presenta una alta resistividad térmica y presenta el efecto Hall<sup>♥</sup> más alto de todos los metales. Tiene un comportamiento electrónico altamente anisotrópico, masa efectiva pequeña y alta movilidad electrónica. De acuerdo con la teoría de bandas se sabe que existe un pequeño traslape entre la banda de valencia y la banda de conducción del bismuto (38 m eV a 5 K), propiedad que podemos relacionar con la conductividad<sup>39</sup>.

\* País euroasiático, su territorio se divide entre Asia Central y una pequeña porción de Europa. Formó parte de la Unión Soviética hasta 1991.

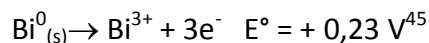
♥Efecto Hall: aumento de la resistencia eléctrica en un campo magnético.



Tiene una electronegatividad de 2.02 (Pauling). Es el más diamagnético de los metales (susceptibilidad magnética  $-16.6 \times 10^{-5}$ ). Su punto de fusión es relativamente bajo es de 271.4 °C.

En casi todos sus compuestos el bismuto está en forma trivalente. No obstante, en ocasiones puede ser pentavalente o monovalente. El bismutato de sodio y el pentafluoruro de bismuto son quizá los compuestos más importantes de  $\text{Bi}^{\text{V}}$ . El primero es un agente oxidante poderoso y el último un agente fluorante útil para compuestos orgánicos.

La configuración electrónica  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$ , presenta la inercia propia del par  $6s^2$ . El potencial normal correspondiente al par  $\text{Bi}^0/\text{Bi}^{3+}$  es:



Se puede clasificar como un reductor débil. No es atacado por los ácidos no oxidantes. Su disolvente es el  $\text{HNO}_3$ . Así, forma el  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

El catión  $\text{Bi}^{3+}$  se hidroliza fácilmente, dando  $\text{BiO}^+$  (ion bismutilo), del que derivan muchas sales básicas poco solubles. Con los álcalis da origen al  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ , único hidróxido del grupo que no es anfótero: es básico.

El número de coordinación que presenta el  $\text{Bi}^{\text{III}}$ :  $(\text{Xe})4f^{14}5d^{10}6s^2$  es variable va de 3 a 10 y presenta una geometría de coordinación irregular, tiene una alta afinidad por ligantes con C y N en disolución acuosa<sup>40</sup>.

### 1.7.2 Síntesis de nanoestructuras de bismuto metálico

Por sus propiedades electrónicas únicas, resultado de una superficie de Fermi altamente anisotrópica, un muy grande recorrido libre medio mayor que para la mayoría de los metales, baja concentración de portadores. El bismuto nanoestructurado exhibe mejoras significativas de la eficiencia termoelectrónica en comparación con el Bi macrocristalino. Además al disminuir su tamaño se induce efectos de confinamiento cuántico por ejemplo la transición de semimetal a semiconductor. Por estas razones muchos investigadores están interesados en buscar métodos de síntesis de bismuto metálico, a continuación se mencionan algunos ejemplos de métodos de síntesis nanoestructuras de bismuto metálico por métodos físicos.

En 1996 se informa la obtención de nanopartículas por MBE, sobre BaF<sub>2</sub> con espesores de 30, 50 y 500 nm; para este último su comportamiento ya es similar al del bismuto macrocristalino, mientras que para un espesor de 30 nm la película de bismuto tiene propiedades de semiconductor, por un aumento del *band-gap*<sup>10</sup>.

Onari y colaboradores informan la síntesis por ablación láser bajo atmósfera de argón, con tamaños de 3 a 10 nm, informan además que al reducir la presión de la corriente de gas el diámetro de las nanopartículas decrece<sup>11</sup>.

Para la síntesis de nanoestructuras de bismuto metálico por métodos químicos se han empleado sales de partida tales como Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>14,15</sup>, BiCl<sub>3</sub>, BiOClO<sub>4</sub><sup>16</sup>; 2-etilhexanoato de bismuto (Bi(C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), Bi(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>; NaBiO<sub>3</sub><sup>17</sup>, Bi(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>), entre otras.

Pero en general se puede emplear cualquier agente reductor con un valor de potencial redox menor a -0.4 V<sup>18</sup>, de acuerdo al diagrama de fases de bismuto de la figura 9, este valor es relativo ya que no se tienen datos termodinámicos en disoluciones no acuosas.

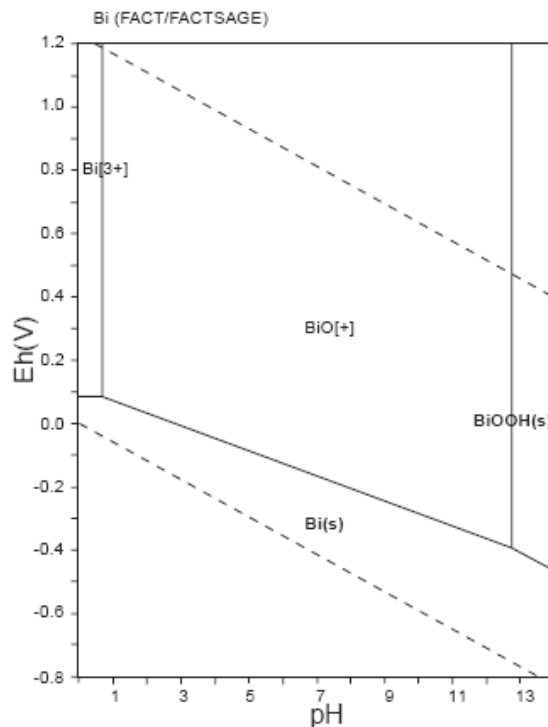


Figura 9. Digrama de Eh vs pH para las especies de Bi en agua.

Por el método sin disolvente Chen y colaboradores en 2007 informan la síntesis de nanopelículas de 0.6 nm de espesor y nanorrombos de 21.5 nm de diámetro dependiendo del tiempo de calentamiento, utilizando como precursor el dodecanotiolato de bismuto(III). En el 2010 Chen informa la síntesis de nanoesferas de 100 a 200 nm, de nanodiscos de 35 a 4000 nm y de mezclas de poliedros de 200 a 3000 nm, variando el tiempo de reacción de 0.5 h a 10 h, utilizando ahora PVP como agente modificador de superficie además del precursor tiolato<sup>31</sup>.

Wang y colaboradores sintetizan nanopartículas de bismuto a partir de la descomposición térmica de tris(bis(trimetilsilil)amida) de bismuto(III), en atmósfera de nitrógeno en THF, utilizando tris[bis(trimetilsilil)amida] de sodio y poli(1-hexadecena)<sub>0.67</sub>-co-(1-vinilpirrolidona)<sub>0.33</sub> como AMS, obtienen nanoestructuras de puntos cuánticos de bismuto de 3 a 115 nm, nanobarras y nanoplatos, calentando a temperaturas de 170 a 200 °C<sup>32,33</sup>. La termólisis de Bi[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> ocurre posiblemente a través de una ruptura homolítica del enlace Bi-N a  $\geq 100$  °C, resultando en la formación de Bi elemental. Yarema y

colaboradores utilizan el mismo precursor, pero utilizan hexadecilamina como disolvente y surfactante que se une débilmente a las NPs de bismuto, como AMS utilizan ácido oleico después de realizada la reacción para resuspender el producto y agregan  $\text{Li}(\text{Et}_3\text{BH})$  que aumenta la cantidad de producto obtenido<sup>34</sup>.

## 1.8 Sulfuro de bismuto

El sulfuro de bismuto se encuentra naturalmente como bismutinita que tiene un fase cristalina ortorrómbica, su estructura consiste en láminas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  que se extienden indefinidamente en el plano paralelo al eje cristalográfico  $c$  y aproximadamente diagonal a los ejes  $a$  y  $b$ . Es un semiconductor tipo  $n$  con un brecha de energías prohibidas ente 1.3 y 1.7 eV<sup>41</sup> valor que cambia dependiendo de la forma de síntesis del material.

Es un material muy atractivo por su potencial aplicación en termoelectrónica, dispositivos eléctricos, optoelectrónica y espectroscopia IR<sup>42</sup>. Su baja simetría favorece la existencia de transiciones electrónicas indirectas<sup>ψ</sup>, con una gran anisotropía de las propiedades ópticas.

Una de sus principales características es que puede absorber luz en un amplio intervalo de longitudes de onda, incluyendo la región del visible, por esta razón es posible emplearlo en la construcción de dispositivos para la conversión de luz solar, en arreglos de fotodiodos o fotovoltaicos<sup>61</sup>.

Otra aplicación relevante es como medio de contraste inyectable para imágenes de tomografía computarizada, las nanopartículas de sulfuro de bismuto se recubren con un polímero biocompatible mostrando una buena estabilidad a altas concentraciones, tiempos largos de circulación *in vivo*, una gran absorción de rayos X<sup>43</sup>.

---

<sup>ψ</sup>Transiciones electrónicas entre la banda de valencia y al banda de conducción asistidas por una transición fonónica; presentan poca intensidad y ocurren en un amplio intervalo de energías.

### 1.8.2 Métodos de preparación de sulfuro de bismuto

Las investigaciones se han enfocado al control de la morfología y el tamaño, para poder manipular sus propiedades, algunos ejemplos de diferentes métodos de síntesis se mencionan a continuación.

Se pueden sintetizar a través de la reacción directa entre vapor de bismuto y de azufre en un recipiente de cuarzo a altas temperaturas, por descomposición térmica de complejos organometálicos que contengan bismuto y azufre como ditiocarbomato de bismuto, etilxantato de bismuto, complejos de bi-tiourea y tiosulfato de bismuto, métodos en fase líquida asistidos con ultrasonido, por radiación con microondas, síntesis hidrotérmica o solvotérmica<sup>44</sup>.

Shi y colaboradores informan la síntesis de sulfuro de bismuto a partir de un complejo de oleato de bismuto en 1-octadeceno-ácido oleico y una solución acuosa de tioacetamida a 80° C y después de 10 minutos de reacción, obtienen un tamaño de partícula monodisperso de ~3 nm<sup>62</sup>. Describen la formación de los nanocristales figura 10.

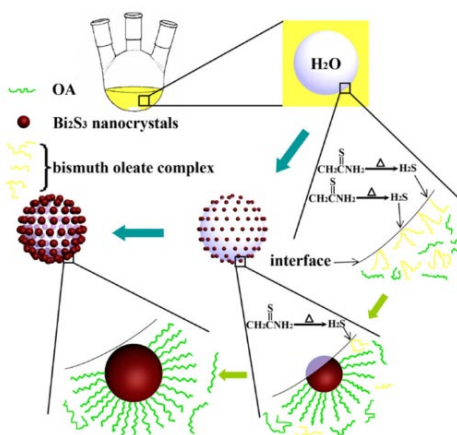


Figura 10. Esquema de formación de nanocristales de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

Chen y colaboradores describen un forma de controlar la forma de las nanoestructuras de sulfuro de bismuto, partiendo de  $\text{BiCl}_3$  y azufre elemental en alcohol bencílico, utilizando

PVP como agente modificador de superficie, la variación de la relación molar entre  $\text{BiCl}_3$  y PVP, produce nanoplatos, nanoflores y nanobarras. La reacción se lleva cabo en una autoclave<sup>63</sup>.

Xiao y colaboradores realizan la síntesis de sulfuro de bismuto en etilenglicol, utilizando como sal de partida  $\text{BiCl}_3$  y como fuente de azufre utilizan el péptido glutatión, la reacción se lleva a cabo en una autoclave a una temperatura de  $180^\circ\text{C}$  por 8 horas obtienen nanoflores<sup>64</sup>.

## 2. Plantamiento del problema

México es el tercer productor de bismuto a nivel mundial y sólo se explota como materia prima, por lo que es primordial buscar materiales con aplicaciones y métodos de síntesis, económicos, con objeto de darle un valor agregado.

La química del bismuto es muy diversa y poco estudiada, se conocen más de 20 compuestos de este elemento que se usan como medicamentos para diversos tipos de enfermedades. Además es considerado como elemento verde y se emplea para remplazar a Pb y Hg en casi todas sus aplicaciones masivas, como en pigmentos, soldaduras, aleaciones, etc.

En particular las nanopartículas de bismuto son buenos candidatos para sintetizar materiales nanométricos que son importantes dadas sus novedosas propiedades físicas, químicas y térmicas. Por ejemplo, se ha investigado la transición de semimetal a semiconductor de bismuto, que se puede lograr mediante el control de la forma y el tamaño de las nanoestructuras. Ésta es la base para el desarrollo de nuevos materiales con propiedades especiales. Cabe mencionar que la baja susceptibilidad magnética y muy baja conductividad térmica favorecen el uso del bismuto como material termoelectrónico, exhibiendo una mejora significativa en escala nanométrica.

Sus características físicas peculiares se extienden a una gran variedad de compuestos de bismuto, tal es el caso del sulfuro de bismuto que es un semiconductor no tóxico con la propiedad de absorber luz en un gran intervalo de longitudes de onda, incluyendo la región del visible. Por esta razón puede usarse para el desarrollo de dispositivos para la conversión de energía solar como arreglos de fotodiodos o fotovoltaicos.

Existen diversos métodos de síntesis de nanoestructuras, pero muchos de ellos tienen la desventaja de emplear equipos caros y sofisticados como los métodos físicos. En cambio, los métodos químicos en disolución, permiten tener mayor control sobre el tamaño y la

forma de las nanoestructuras, pero es necesario hacer una elección juiciosa de los reactivos y parámetros de síntesis.

Por esa razón en esta tesis se busca desarrollar un método de síntesis de bismuto metálico y sulfuro de bismuto en disolución, para evitar emplear condiciones de reacción especiales, tales como tratamiento previo de los reactivos, atmósfera inerte, altas presiones, síntesis de precursores, etc.



## 2.1 Objetivo general

Sintetizar bismuto y sulfuro de bismuto nanoestructurados, mediante métodos económicos y sencillos, buscando manipular su tamaño y forma.

## 2.2 Objetivos particulares

Sintetizar bismuto metálico y sulfuro de bismuto nanoestructurados por métodos químicos en disolución.

Utilizar medios de reacción orgánicos que permitan tener control sobre la forma y el tamaño de las nanoestructuras.

Estudiar las condiciones de concentración, temperatura y tiempos de reacción para obtener distintos tamaños y formas de nanopartículas.

Utilizar modificadores de superficie para estabilizar las nanopartículas, que se adhieran a la superficie de forma lábil para su posterior remoción.

Utilizar espectroscopía IR y espectroscopías electrónicas de absorción, en la región UV-visible, como guías fundamentales de caracterización, así como la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM), difracción de rayos X por el método de polvos, entre otros métodos instrumentales, para lograr una caracterización completa.

### 3. Metodología Experimental

La síntesis de nanoestructuras exige un especial cuidado en la limpieza del material empleado, ya que se trabaja con concentraciones bajas y cualquier impureza puede variar los resultados, por lo que el material de vidrio es lavado con una mezcla 1:1 de  $\text{HNO}_3$  concentrado y agua, detergente especial Alconox y agua desionizada.

Los disolventes se emplearon sin tratamiento previo y todas las síntesis se repitieron al menos tres veces para garantizar su reproducibilidad.

#### 3.1 Reactivos

Todos los reactivos se emplearon sin tratamiento previo.

Acetato de bismuto,  $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  (Strem chemicals, 99%)

Acetona,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (Aldrich, 99.5%)

Ácido nítrico,  $\text{H}_2\text{NO}_3$  (J. T. Barker, 65.5%)

Borohidruro de sodio,  $\text{NaBH}_4$  (Aldrich, 99%)

Cimetidina,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{S}$  (Laboratorio de Tecnología Farmacéutica de la Escuela Nacional de Ciencias Biológicas del IPN)

Citrato de sodio, dihidratado,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , (Aldrich, 99 %)

Etanol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (J.T. Baker, 99.7%)

Etilendiamina,  $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$  (Sigma-Aldrich, 98%)

Etilenglicol,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  (Sigma-Aldrich  $\geq 99\%$ )

DMF,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$  (J.T. Baker, 99.98%)

Hidróxido de sodio,  $\text{NaOH}$  (Sigma-Aldrich  $\geq 98\%$ )

Metanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$  (Aldrich, 99.8%)

Oxalato de sodio,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (Aldrich,  $\geq 99\%$ )

Tioanisol,  $C_6H_5SCH_3$  (Aldrich, 99 %)

### 3.2 Equipos

El agua desionizada (18 M $\Omega$ ) obtenida en un sistema desionizador Barnstead Easy-Pure.

Los espectros de absorción electrónica en disolución, fueron obtenidos en el espectrofotómetro *Hewlett Packard 8452 UV-visible*, empleando celdas de cuarzo de 1 cm y 1 mm de paso óptico. Los espectros de absorción electrónica en estado sólido por reflectancia difusa fueron obtenidos en el espectrofotómetro UV-Vis-NIR Varian Cary 5E en el intervalo de 4000 a 500  $cm^{-1}$ .

Los espectros de infrarrojo fueron medidos utilizando se un espectrofotómetro FTIR/FTFIR *Spectrum 400 Perkin Elmer* con un accesorio de reflectancia por ATR.

La observación de las nanopartículas por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución se realiza utilizando un microscopio de tipo JEOL 2010 operando a 200 KV con una resolución de 1.9 Å y en el microscopio electrónico de transmisión Tecnai G2 F30 operado a 300 KV con una resolución de 0.20 nm; la preparación de las muestras se realizó mediante el depósito de una gota de la muestra sobre una rejilla de cobre recubierta de carbón y colodión. El procesamiento de las imágenes de HR-TEM, se realizó con el *software Digital Micrograph 1*.

Los difractogramas fueron registrados en un difractómetro Siemens-D5000, equipado con un tubo de cobre empleando la radiación  $K_{\alpha}$  del cobre  $\lambda = 1.5406$  Å y un monocromador de grafito. Las condiciones del generador de rayos X fueron 20 mA y 40 kV. El intervalo  $2\theta$  fue de 3 a 80°, para todos los difractogramas, con una rapidez de barrido de 0.02°/s. Para la interpretación de los difractogramas se compararon con la base de datos del archivo de Patrones de Difracción (*Powder Diffraction File*, PDF) por medio del programa Match!

Identificación de Fases de Difracción de Polvos (Match! *Phase identification from Powder Diffraction*) que contiene la base de datos cristalográficos de la ICDD (*International Centre for Diffraction Data*). Todos los datos de identificación se obtuvieron de la base de datos ICDD, PDF (2), 2008 a continuación cuando se refiera a un tarjeta solo haré referencia al número.

### 3.4 Síntesis de nanoestructuras de bismuto metálico

De forma general el procedimiento de la síntesis química de bismuto metálico se lleva a cabo de la siguiente manera:

Se mide un volumen de 123.5 mL de disolvente y se le agrega 0.0965 g de  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ , se mezcla con el agente modificador de superficie y 0.2 g de NaOH, se pone en agitación vigorosa, a una temperatura de 60 °C por 15 min, para garantizar la dispersión de la sal. La concentración final de  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$  es de  $2 \times 10^{-3}$  M, de agente modificador de superficie es  $1 \times 10^{-2}$  M y para la NaOH es  $4 \times 10^{-2}$  M. Se suspende el calentamiento y se mantiene bajo agitación lenta una vez que la disolución se encuentra a temperatura ambiente, se agregan 1.5 mL de una disolución acuosa 1M  $\text{NaBH}_4$ . La disolución se vuelve negra en el momento en que se agrega el borohidruro.

Posteriormente el precipitado se aísla centrifugando y se lava con metanol, etanol y una mezcla acetona agua 1:1, y por último un lavado con acetona, esto se realiza para eliminar remanentes de  $\text{NaBH}_4$ , disolvente, agente modificador de superficie y residuos de acetato de bismuto. Finalmente el polvo negro es secado en una estufa al vacío a 60 °C por 12 horas.

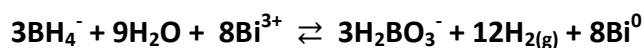
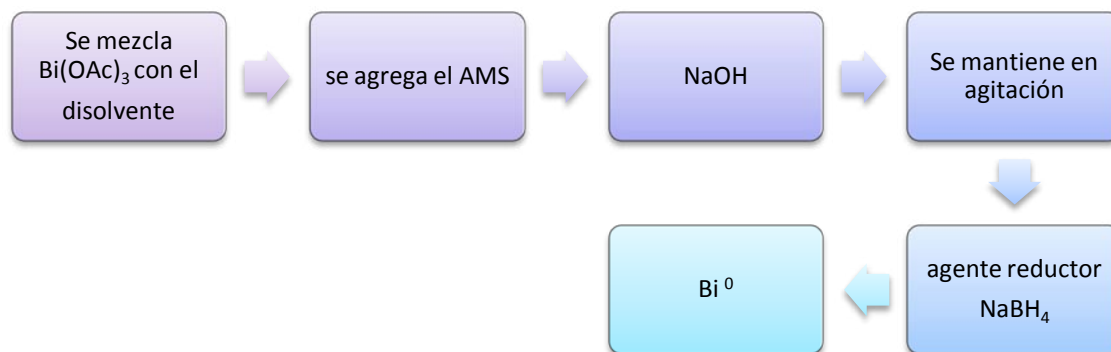
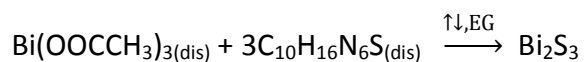


Diagrama general de la síntesis química de bismuto metálico en solución



En este método se varió el disolvente y el agente modificador de superficie.



### 3.3 Síntesis de nanoestructuras de sulfuro de bismuto

Se emplearon dos procedimientos para la síntesis de sulfuro de bismuto uno es empleando etilenglicol como disolvente y otro empleando una mezcla etilenglicol-agua desionizada (80:20 V/V), ambos se describen a continuación.

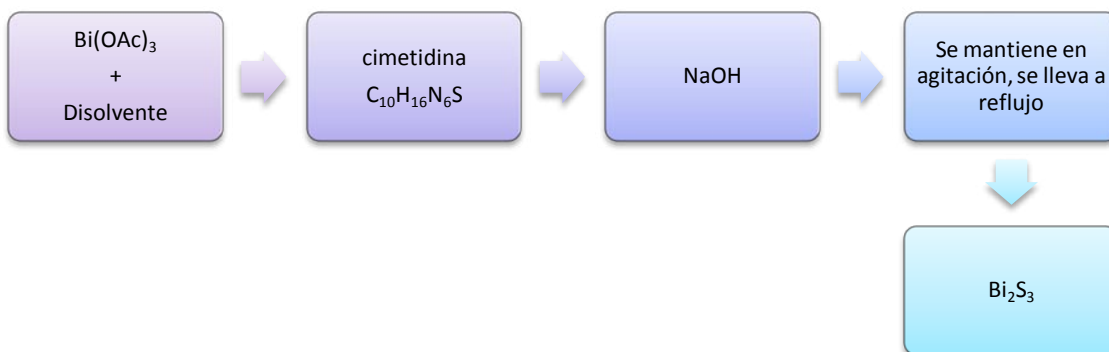
1.-Se miden 75 mL de etilenglicol y se colocan en un matraz, se agrega 0.0579 g de  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$  y 0.1892 g de cimetidina, se coloca en agitación y se monta el equipo para ponerlo a reflujo como se muestra en la figura 11. Se inicia el calentamiento hasta llegar a una temperatura de  $\sim 200$  °C.



Figura 11. Imagen del equipo de reflujo.

2.- Se prepara una mezcla 80:20 V/V etilenglicol-agua, para lo que se miden 60 mL de etilenglicol y 15 mL de agua, se coloca en un matraz y se mantienen en agitación hasta que se observe homogénea. Se adicionan a la mezcla 0.0579 g de  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ , 0.1892 g de cimetidina y 0.12 g de NaOH. Se monta el equipo para reflujo igual que para el caso anterior. La mezcla se pone en calentamiento hasta llegar a reflujo lo cual ocurre a  $\sim 130$  °C.

Diagrama general del procedimiento experimental





## 4. Resultados y discusión

### 4.1 Experimentos previos

Una parte fundamental del método de síntesis química de nanoestructuras en disolución, es partir de una dispersión coloidal y ésta se prepara disolviendo la sal de bismuto en el disolvente. Dado que no se encuentran en la literatura constantes de solubilidad para el acetato de bismuto en diferentes disolventes, se prepararon disoluciones  $5 \times 10^{-4}$  M de  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$  en 25 mL en etilenglicol (EG), dimetilformamida (DMF), etanol (EtOH) y  $\text{H}_2\text{O}$ . Con objeto evaluar su solubilidad cualitativamente.

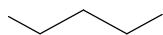




Tabla 4. Apariencia física de las disoluciones Bi(OAc)<sub>3</sub>-AMS-Disolvente

Disolvente	Agente modificador de superficie					
	Bi(OAc) <sub>3</sub>	oxalatos	citratos	cimetidina	tioanisol	etilendiamina
DMF	Dispersión blanca	Dispersión blanca	Dispersión blanca	Dispersión blanca	Dispersión blanca	Dispersión blanca
EtOH	Dispersión blanca con precipitado blanco	Dispersión blanca c/ muy poco precipitado blanco	Dispersión blanca	Dispersión blanca	Disolución Translúcida precipitado blanco	Disolución blanca
EG	Disolución translúcida	Disolución translúcida	Disolución translúcida	Disolución translúcida	Disolución translúcida	Disolución translúcida
H <sub>2</sub> O	Disolución translúcida blanca	Disolución translúcida precipitado blanco	Dispersión blanca	Disolución Translúcida precipitado blanco	Disolución translúcida poco blanco	Dispersión blanca

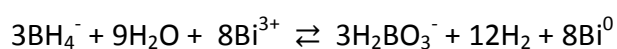
Otro factor que influye en la síntesis de las nanoestructuras es la relación molar entre la sal de partida y el agente modificador de superficie, por esta razón se preparan disoluciones con diferentes relaciones molares Bi(OAc)<sub>3</sub>-AMS de acuerdo a la tabla 5.

Tabla 5. Cantidades calculadas de AMS para preparar las disoluciones con las relaciones molares Bi(OAc)<sub>3</sub>:AMS 1:1, 1:5 y 1:10

Relación molar Bi(OAc) <sub>3</sub> :AMS	Agente modificador de superficie				
	oxalatos	citratos	cimetidina	tioanisol	etilendiamina
1:1	0.0016 g	0.0036 g	0.0031 g	1.4 µL	0.8 µL
1:5	0.0083g	0.0183 g	0.0157 g	7.3 µL	4.1 µL
1:10	0.0167 g	0.0367 g	0.0315 g	14.6 µL	8.3 µL

A estas disoluciones se les agregó 0.3 mL de una disolución 1 M de NaBH<sub>4</sub> para llevar a cabo la reducción del Bi<sup>3+</sup> a Bi<sup>0</sup> y determinar la influencia de la relación molar sobre el producto obtenido.

En medio acuoso ocurre la reacción redox de la siguiente forma:



pH >7

Semirreacciones<sup>45</sup>:

	$E^{\circ} / V$
⊙ $\text{Bi}^{3+} + 3e^{-} \rightleftharpoons \text{Bi}(s)$	+0.308
⊙ $\text{BiO}^{+} + 2\text{H}^{+} + 3e^{-} \rightleftharpoons \text{Bi}(s) + \text{H}_2\text{O}$	+0.320
⊙ $\text{H}_2\text{BO}_3^{-} + 5\text{H}_2\text{O} + 8e^{-} \rightleftharpoons \text{BH}_4^{-} + 8\text{OH}^{-}$	-1.240

El borohidruro es un agente reductor versátil, es insoluble en éter, y soluble en disolventes *glimes*<sup>⊗</sup>, metanol y agua, pero reacciona con estos dos últimos en ausencia de base y reacciona vigorosamente en disoluciones ácidas<sup>55</sup>. Tiene la desventaja de ser higroscópico. Pero esta desventaja se contrarresta con su alto poder reductor y se agrega en exceso lo cual garantiza la reducción de la sal de bismuto.

Para lograr dispersar el acetato de bismuto, que no es soluble en todos los disolventes. Las disoluciones se mantienen en agitación por períodos de 4 horas previamente a que se adicione el borohidruro de sodio y para el caso de las disoluciones en agua, además se les coloca en un baño sónico por tiempos de 15 minutos y la temperatura de la disolución aumenta a 60 °C.

Con base en las características físicas de las disoluciones obtenidas, podemos decir que el acetato de bismuto es soluble en etilenglicol, mientras que es parcialmente soluble en DMF>EtOH>H<sub>2</sub>O. Lo que puedo decir de forma cuantitativa, es que 0.0048 g de Bi(OAc)<sub>3</sub> que se disolvieron en 25 mL de etilenglicol, mientras que al tratar de disolver la misma cantidad en los otros disolventes permanece soluto sin disolver.

Una explicación al hecho de que el acetato de bismuto es más soluble en DMF y etilenglicol que en agua es que el enlace entre el ion acetato y el Bi<sup>3+</sup> es más covalente que iónico. Sin embargo, es importante señalar que la solubilidad es un proceso complejo donde intervienen muchos factores además de la covalencia de la sal.

---

<sup>⊗</sup> Glimes son compuestos que se obtienen de la conversión de hidroxilos terminales de glicoles a grupos éter como metilcarbitol, metilcelosolve, dimetil éter, etc.

No fue posible determinar la influencia en la solubilidad de la cantidad de AMS, pues no se distingue un cambio evidente en la cantidad de acetato de bismuto que no se dispersa.

Una vez que se agrega el agente reductor ( $\text{NaBH}_4$ ) la cantidad de producto obtenido se ve afectada, por el tipo de AMS, el disolvente y la relación molar  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ -AMS. En las siguientes tablas se muestran los resultados por disolvente, y se describe el aspecto del producto obtenido, un mes después de la síntesis. Esto indica que no todos los agentes modificadores estabilizan las NPs.

Tabla 6. Resultados de las reacciones en etilenglicol

Relación molar	oxalatos	citratos	cimetidina	tioanisol	etilendiamina
<b>1:1</b>	Mezcla de precipitado blanco y negro	Precipitado gris oscuro	Precipitado negro	Disolución transparente	Disolución transparente
<b>1:5</b>	Precipitado blanco	Precipitado blanco	Precipitado negro	Precipitado blanco	Precipitado negro
<b>1:10</b>	Precipitado blanco	Precipitado blanco	Precipitado negro	Poco precipitado negro	Precipitado negro

Tabla 7. Resultados de las reacciones en DMF

Relación molar	oxalatos	citratos	cimetidina	tioanisol	etilendiamina
<b>1:1</b>	Precipitado negro	Precipitado negro	Precipitado negro	Precipitado negro	Precipitado negro
<b>1:5</b>	Precipitado negro	Precipitado negro	Precipitado negro	Precipitado negro	Precipitado negro
<b>1:10</b>	Precipitado negro	Precipitado negro	Precipitado negro y gris	Precipitado negro	Precipitado negro

Tabla 8. Resultados de las reacciones en H<sub>2</sub>O

Relación molar	oxalatos	citratos	cimetidina	tioanisol	etilendiamina
1:1	Precipitado blanco	Precipitado gris	Precipitado blanco	Precipitado negro y blanco	Precipitado negro con poco precipitado blanco
1:5	Precipitado gris	Precipitado gris	Precipitado blanco	Precipitado negro y blanco	Precipitado negro y blanco
1:10	Precipitado negro	Precipitado gris	Precipitado gris obscuro	Poco precipitado negro	Precipitado negro

Tabla 9. Resultados de las reacciones en etanol

Relación molar	oxalatos	citratos	cimetidina	tioanisol	etilendiamina
1:1	Precipitado negro	Precipitado gris	Precipitado negro	Precipitado gris obscuro	Precipitado negro
1:5	Precipitado gris	Precipitado gris claro	Precipitado negro	Precipitado gris obscuro	Precipitado negro
1:10	Precipitado negro y blanco	Gran cantidad de precipitado blanco con gris	Precipitado negro	Precipitado gris obscuro	Precipitado negro

En base a los experimentos realizados, se concluye que en DMF y etilenglicol se obtienen mejores resultados que con agua y etanol. Cuando se empleó cimetidina y citrato de sodio como AMS en general se obtuvo casi en todos los experimentos un precipitado negro y la mayor cantidad de éste se obtiene con la relación molar Bi(OAc)<sub>3</sub>-AMS 1:5.

Se sabe que la relación molar entre la sal de partida y el AMS es determinante en la forma y el tamaño de nanoestructuras que se obtienen, lo que se encontró para los AMS utilizados en esta tesis, fue que la relación 1:5 permite mantener estable el producto obtenido. Además en una relación 1:1 no se logra obtener el producto deseado en la mayoría de los casos y en exceso se obtienen una mezcla.

#### 4.1.1 Caracterización por espectroscopía IR de las mezclas Bi(OAc)<sub>3</sub>-AMS-Disolvente

Para realizar el análisis por espectroscopía IR y difracción de rayos X por el método de polvos, las mezclas de acetato de bismuto y AMS se prepararon con una concentración  $2 \times 10^{-2}$  M de Bi(OAc)<sub>3</sub> y  $1 \times 10^{-3}$  M de AMS, y así obtener suficiente cantidad de muestra para realizar la caracterización por las técnicas ya mencionadas. Por medio de estas técnicas se busca determinar si el AMS desplaza a los acetatos, coordinándose al Bi<sup>3+</sup>.

Tabla 10. Frecuencias en el infrarrojo de acetato de bismuto (III) (cm<sup>-1</sup>).

	$\nu$ -CH	$\nu_{asim}$ -COO <sup>-</sup>	$\nu_{sim}$ -COO <sup>-</sup>	$\delta_{asim}$ -CH <sub>3</sub>	$\rho$ -CH <sub>3</sub>	$\nu$ -C-C	$\delta$ -OCO	$\pi$ -COO <sup>-</sup> o $\pi$ -CH
cm <sup>-1</sup>	3006, 2931	1518	1392	1344	1042, 1011	955, 939	677, 638,	611

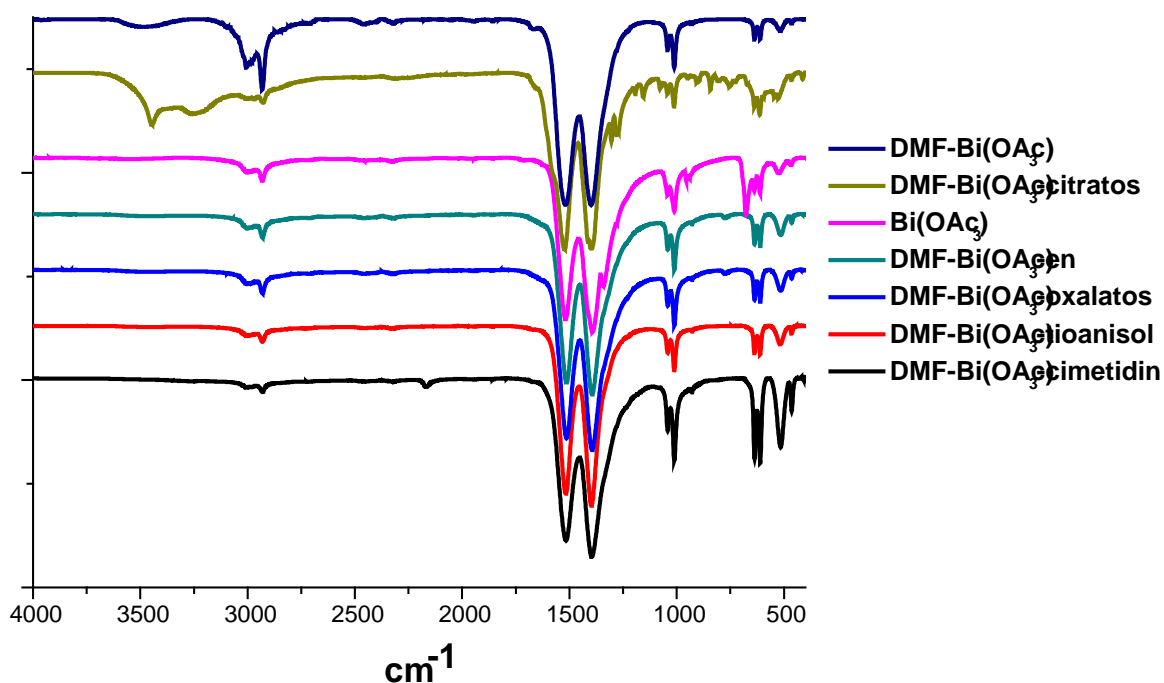


Figura 13. Espectros de infrarrojo para las mezclas de Bi(OAc)<sub>3</sub>-AMS en DMF.

En los espectros de IR de los precipitados obtenidos de la mezclas  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ -AMS-disolvente, se observan las mismas vibraciones que en el  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$  (figura 13), ningún AMS desplaza a los iones acetato de la sal de partida. A excepción de las muestras donde se utiliza citrato de sodio como AMS en cuyos espectros se observan algunas bandas características del citrato de sodio, sin embargo, las bandas con mayor intensidad son las asignadas al acetato de bismuto. Esto se ilustra claramente en la figura 14 donde se grafican los espectros de las muestras: 1)  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ -citrato de sodio en DMF, 2)  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ -citrato de sodio en EtOH, 3)  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$  y 4) citrato de sodio.

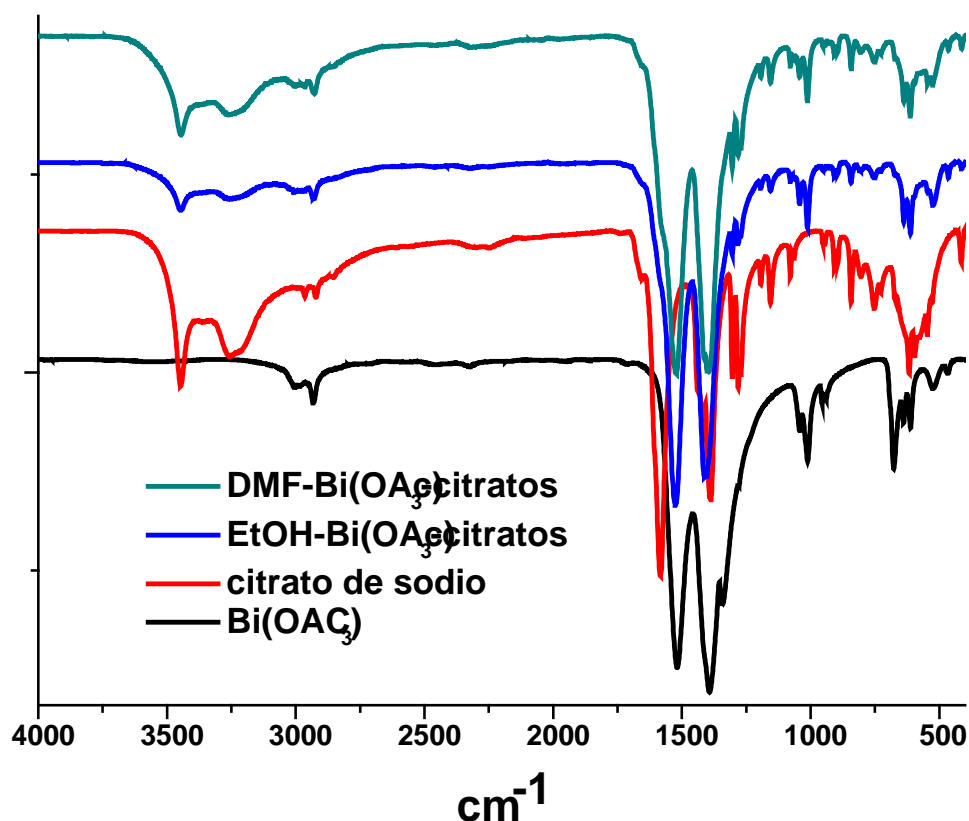


Figura 14. Espectros de infrarrojo de  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ , citrato de sodio, mezcla EtOH- $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ -citratos y DMF- $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ -citratos.

Los espectros de infrarrojo de los complejos de ácidos carboxílicos han sido estudiados extensivamente. La frecuencia de estiramiento antisimétrico  $\text{COO}^-$  es más sensible al cambio del metal, la relación entre esta frecuencia y algunas propiedades físicas de los

metales ha sido discutida por varios investigadores. Algunos atribuyen la frecuencia de estiramiento  $\text{COO}^-$  al radio del átomo metálico o a la electronegatividad del metal, otros dicen que puede ser, una función complicada de la masa, radio y electronegatividad del metal<sup>46</sup>.

A pesar que el bismuto tiene gran afinidad por ligantes donadores que contienen N y O, prefiere coordinarse a ligantes que contienen grupos tioles como en la cisteína y el glutatión<sup>47</sup>. Pero la cimetidina actúa como ligante monodentado coordinándose al metal por el nitrógeno del anillo imidazólico y como ligante bidentado uniéndose al metal además por el S del tioéter. Pero bajo las condiciones experimentales en las que se realizaron estas mezclas no hay sustitución de los acetatos por otros ligantes, en el acetato de bismuto (III).

#### **4.1.2 Caracterización por difracción de rayos X por el método de polvos de las mezclas: $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ -AMS-Disolvente**

Se analizaron por difracción de rayos X por el método de polvos, los productos obtenidos de las mezclas de  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ -AMS-Disolvente, y los resultados fueron consistentes con los obtenidos por espectroscopía IR. En las muestras se observa la presencia acetato de bismuto y no la presencia de los agentes modificadores de superficie, más que en el caso de citratos y oxalatos.

En la figura 15 se muestran los difractogramas correspondientes a los blancos en DMF, el de color azul marino representa al producto obtenido de la mezcla DMF- $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ , el rojo es para la mezcla 1:1 de  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ -citrato de sodio en DMF y el verde corresponde a la mezcla 1:1  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ -oxalato de sodio, donde la concentración de  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$  es de  $2 \times 10^{-2}$  M. Para encontrar las fases se utilizó el programa Match! versión 1.7b, vale la pena mencionar que aunque los tres difractogramas presentan las reflexiones en las mismas posiciones de  $2\theta$ , no existe una tarjeta que coincida con todas las reflexiones del difractograma de

rayos X obtenido por el método de polvos, por ejemplo en la figura 13 se muestra la comparación con el PDF # 00- 048-1075 que es para el acetato de bismuto.

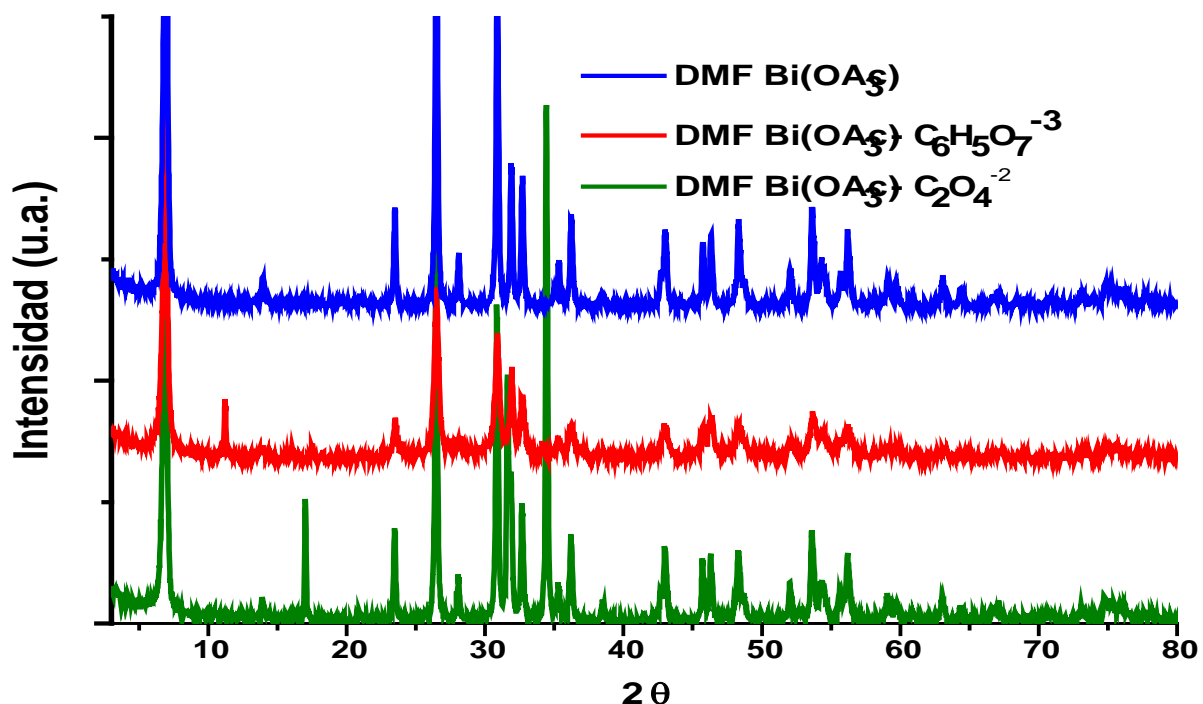


Figura 15. Difractogramas de blancos preparados en DMF.

Si se compara el difractograma de la muestra DMF-Bi(OAc)<sub>3</sub> con el PDF # 00-009-0788 del óxido de acetato de bismuto, coinciden las reflexiones como se muestra en la figura 16 a). La referencia de este PDF es un estudio de difracción de rayos X por el método de polvos del año de 1955 hecho por Bengt Aurivillius<sup>⊗</sup>, quien informa una serie de compuestos de composición RCOO OBi en disolución acuosa<sup>48</sup>, donde se forma lo que se tiene en realidad es una mezcla del óxido de bismuto y sales de . Del Bi(OAc)<sub>3</sub> existe poca información en la literatura, pero se sabe que es soluble en ácido acético y acetato de etilo, mientras que en agua se descompone en ácido acético y óxido de bismuto. En base a estos datos, se puede concluir que al disolver el acetato de bismuto en DMF se obtuvo una mezcla de CH<sub>3</sub>COOBiO y Bi(OAc)<sub>3</sub>.

<sup>⊗</sup> Químico sueco (1918-1994), estudió la oxidación de metales y desarrolló la cristalografía en los 60's en Suecia.



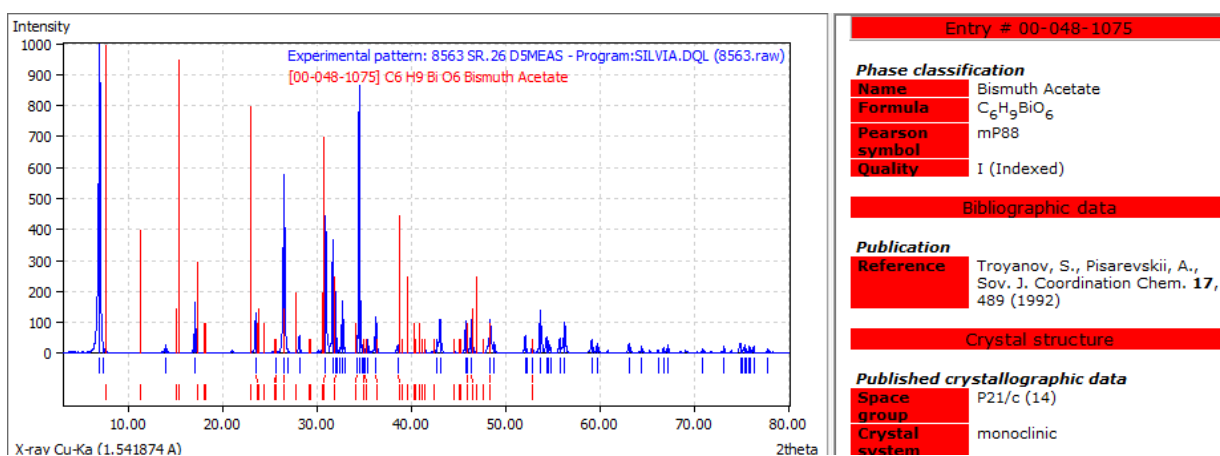
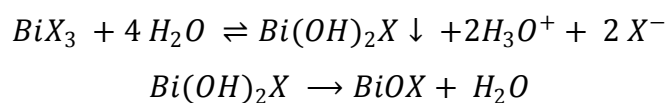


Figura 16. Comparación del difractograma de la muestra DMF-Bi(OAc)<sub>3</sub> con el PDF # 00-048-1075 utilizando el programa Match! versión 1.7b.

Además el Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> forma sales con los ácidos, como este óxido no es fuertemente básico, las sales normales se hidrolizan fácilmente para formar sales básicas insolubles (hidroxisales y oxisales). La disociación del ácido correspondiente disuelve el precipitado e invierte la reacción. Las ecuaciones de formación de oxihaluros de bismuto (haluro de bismutilo) pueden escribirse así<sup>35</sup>:



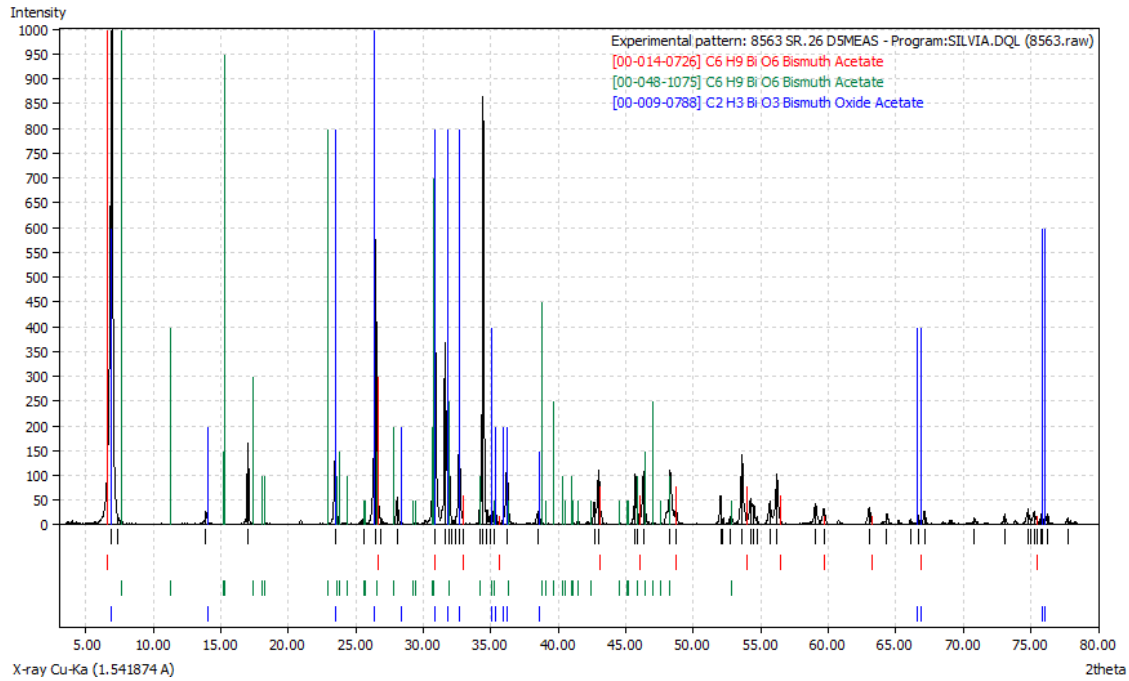


Figura 17. Comparación de la muestra DMF-Bi(OAc)<sub>3</sub> con los PDF # 00-09-0788 , PDF # 00-048-1075 y PDF # 00-014-0726 utilizando el programa Match! versión 1.7b.

Se obtuvo además el difractograma de Bi(OAc)<sub>3</sub> (fig. 15), la muestra se molió para colocarse en el portamuestras ya que son cristales en forma de aguja sensibles a la humedad. No se tuvo algún cuidado especial con respecto a este último punto.

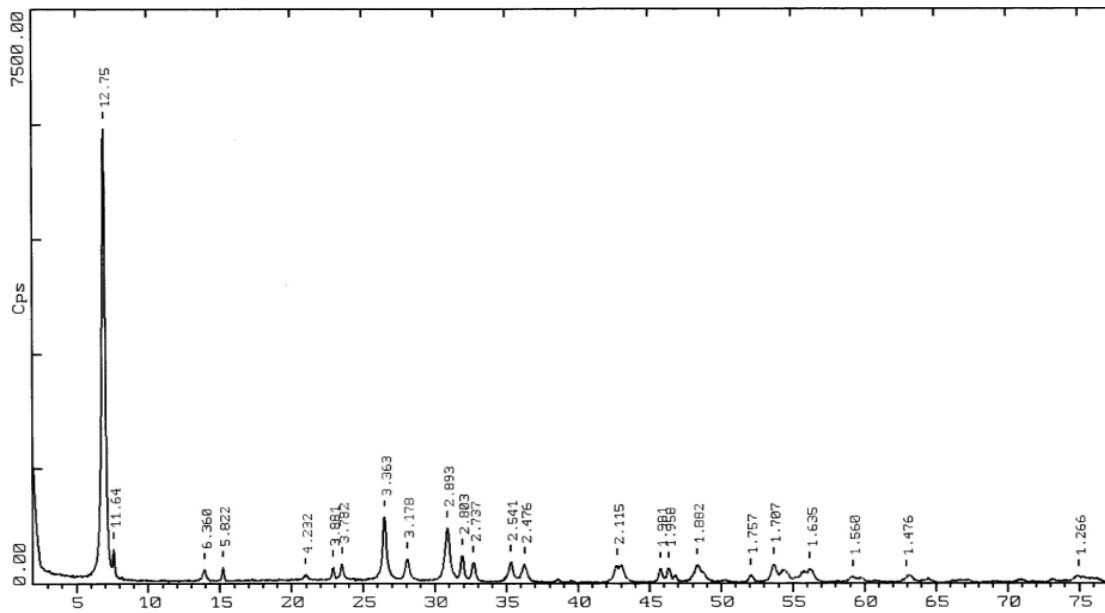


Figura 18. Difractograma obtenido para Bi(OAc)<sub>3</sub>.

### 4.1.3 Influencia de la presencia de NaOH

Se investigó la influencia de NaOH en la síntesis, para esto se realizaron 2 experimentos descritos a continuación:

- 1) Se pesaron 0.0581 g  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$  los cuales se agregaron a un matraz que contenía 75 mL de etilenglicol, con el fin de obtener una concentración final de  $\text{Bi}^{3+}$  de  $2 \times 10^{-3}$  M. Se agregó adicionalmente  $\sim 0.24$  g de NaOH para que está estuviera en exceso. Después la disolución se agitó durante 20 min a una temperatura de 60 °C. Y después se agregó 0.8 mL de  $\text{NaBH}_4$  1 M.
- 2) Se pesaron 0.0581 g  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$  los cuales se agregaron a un matraz que contenía 75 mL de etilenglicol, con el fin de obtener una concentración final de  $\text{Bi}^{3+}$  de  $2 \times 10^{-3}$  M. Después la disolución se agito durante 20 min a una temperatura de 60 °C. Y después se agrego 0.8 mL de  $\text{NaBH}_4$  1 M.

Al realizar estos experimentos se observó que la presencia de NaOH, contribuía significativamente a la disolución de  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$  en etilenglicol, además de que en ausencia de ésta, la coloración negra característica de la producción de bismuto cero desaparecía con el paso del tiempo figura 19.

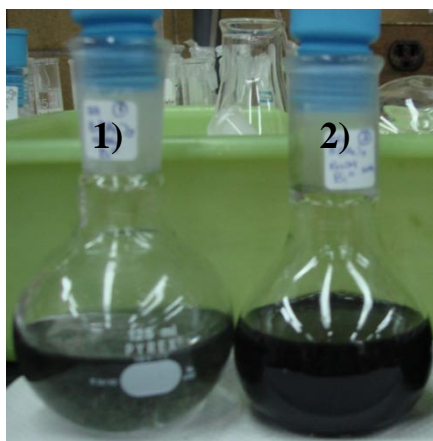


Figura 19. Fotografía de los experimento 1)  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ -Etilenglicol- $\text{NaBH}_4$  y 2)  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ -NaOH-Etilenglicol- $\text{NaBH}_4$ .

La NaOH se ha utilizado como agente mineralizador<sup>48</sup>, es decir una especie que dirija el crecimiento preferencial del cristal en una dirección, esto se debe a que los OH se unen a una superficie de la partícula<sup>49</sup>. En el caso de  $\text{Bi}^{3+}$  puede estar ayudando a formar sales complejos hidroxio, los cuales no precipitan por estar a concentraciones bajas.

## 4.2 Caracterización de los productos obtenidos a partir del método síntesis química en disolución

En base a los experimentos previos se llevaron a cabo varios métodos de síntesis de bismuto metálico utilizando como disolvente DMF y etilenglicol, cimetidina y citrato de sodio como agentes modificadores de superficie y  $\text{NaBH}_4$  como reductor.

### 4.2.1 Síntesis de nanoestructuras de Bi en DMF con citratos como AMS.

De la síntesis  $\text{Bi}^0$  en DMF con  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en una relación 1:1 y 1:5 con  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$  descrita en la parte experimental se obtuvieron los difractogramas de la figura 20.

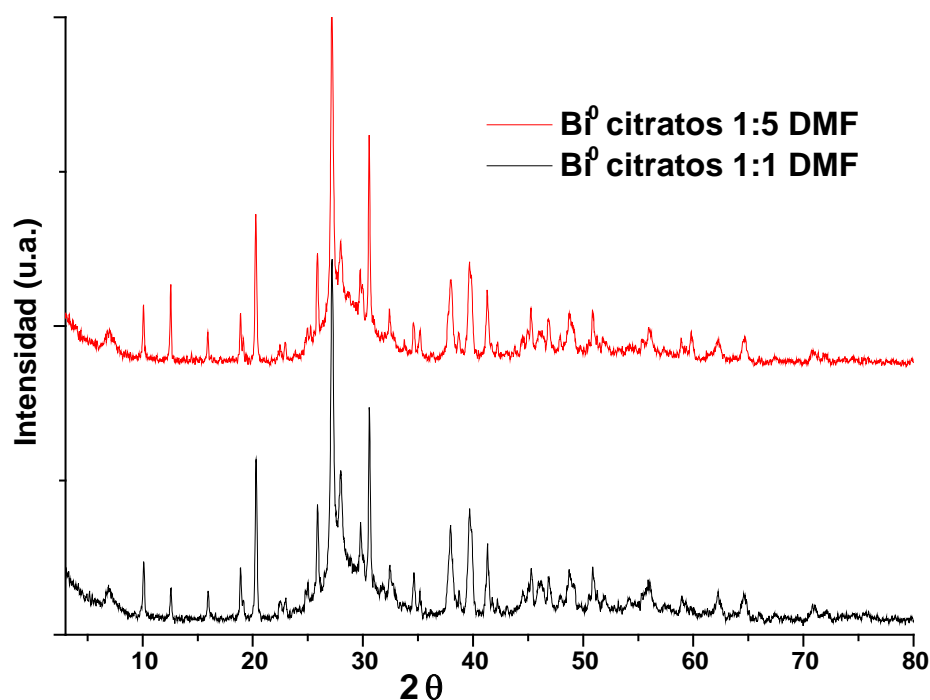


Figura 20. Los Difractogramas de nanoestructuras de bismuto metálico sintetizado en DMF, con citrato de sodio dihidratado como AMS.

Al identificar las fases con el programa Match!, se identificó que la muestra contiene borato de sodio hidratado ( $\text{NaB}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) conocido como tincalconita PDF # 00-07-0277, bismuto metálico PDF # 00-044-1246 (fig. 18) y óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) PDF # 00-01-078-1973. La tincalconita es soluble en agua, por lo que se puede eliminar lavando con agua, pero  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  es insoluble en agua.

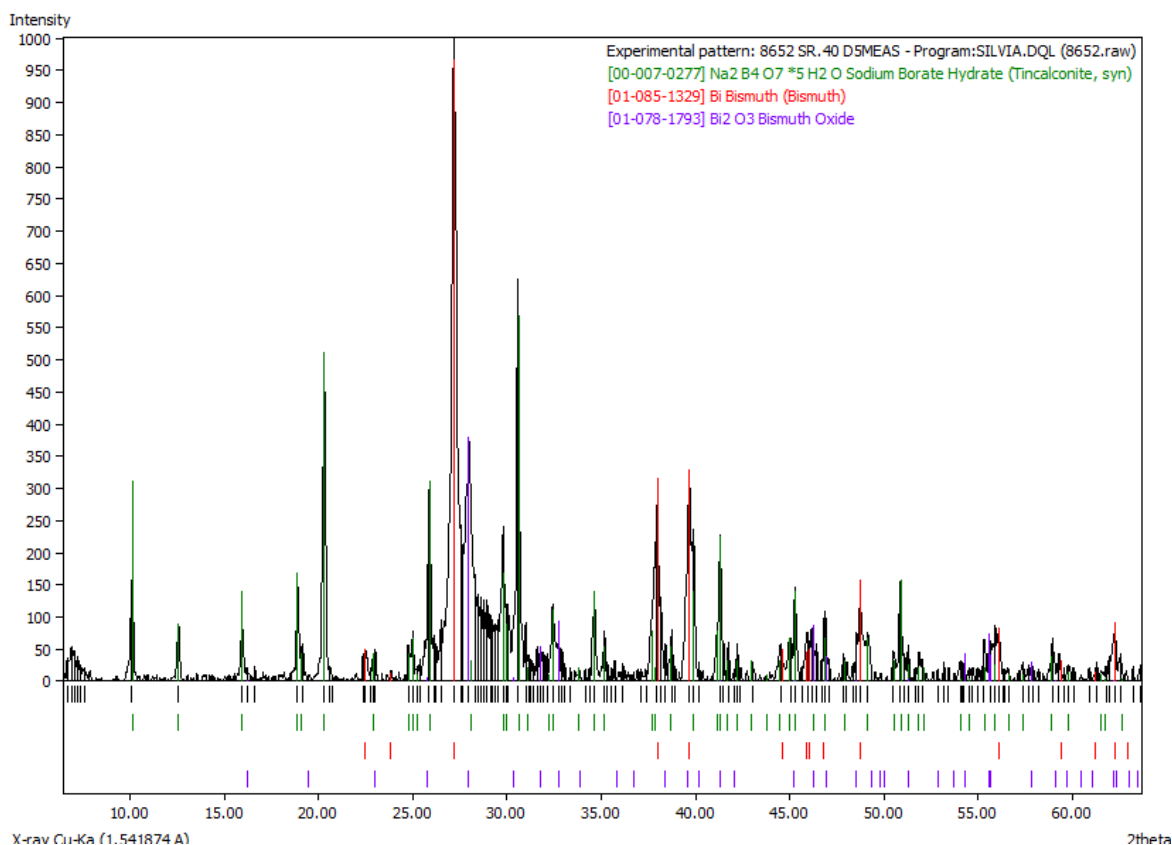


Figura 21. Identificación de fases con el programa Match! versión 1.7b, de la muestra  $\text{Bi}^0$  con citratos como AMS, sintetizada en DMF.

El tamaño de partícula se determinó por medio de la ecuación Debye-Scherrer, de las reflexiones indizadas como 104 y 110, éstas son seleccionadas porque no haya otras reflexiones que interfieran o contribuyan a su intensidad. Se obtuvo un tamaño promedio de 22.8 nm para la muestra con una concentración 1:5 de citratos y 25.1 nm concentración 1:1 de citratos. Esto indica que no hay una gran influencia de la concentración de AMS sobre el tamaño de partícula.

#### 4.2.2 Caracterización por TEM para la nanoestructuras de Bi<sup>0</sup> en DMF con citratos como AMS

En la figura 22 se muestran las micrografías de la muestra de Bi<sup>0</sup> sintetizada en DMF con citrato como AMS; no hay un control en la forma ni tamaño de las nanoestructuras, y se observan distintos tipos de estructuras, no fue posible tomar el patrón de difracción de electrones por las condiciones del equipo de microscopía electrónica de transmisión, para determinar las fases presentes en la muestra si después de lavar la muestra nuevamente se presenta los subproductos.

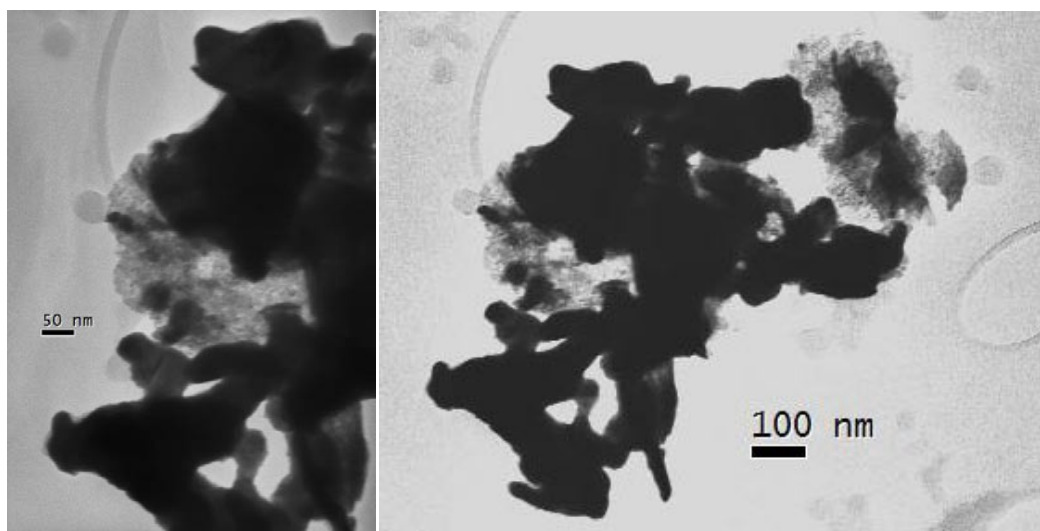


Figura 22. Micrografías de muestra Bi<sup>0</sup> sintetizada en DMF con citrato de sodio.

#### 4.2.3 Caracterización por difracción de rayos X por el método de polvos para la muestra de Bi<sup>0</sup> en DMF con cimetidina como AMS

El difractograma (figura 23) de la muestra de nanopartículas de bismuto sintetizadas en etilenglicol presenta las reflexiones correspondientes a las de bismuto metálico de

acuerdo a la tarjeta de polvos PDF # 00-044-1246. Se determinó el diámetro de partícula de 25.7 nm por medio de la ecuación de Debye-Scherrer.

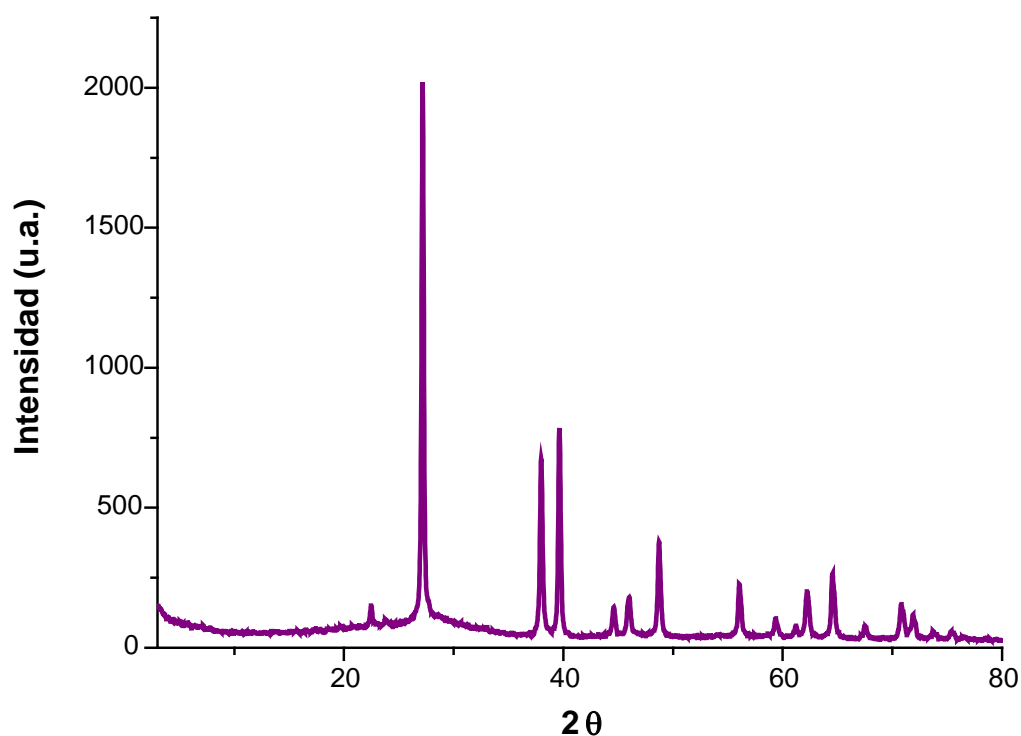


Figura 23. Difractograma bismuto metálico sintetizado en DMF, con cimetidina como AMS.

#### 4.2.4 Caracterización por TEM para la muestra de Bi<sup>0</sup> en DMF con cimetidina como AMS

En la figura 24 se muestra las micrografías de la muestra de Bi<sup>0</sup>, se aprecia que existe un mayor control de la forma de las nanoestructuras, pero no del tamaño. Además, en las micrografías se observa que las nanoestructuras podrían estar formadas por nanocristales, tratándose así de nanoestructuras consolidadas, ya que en todas las micrografías se aprecian nanocristales aún más pequeños. Esto se aprecia mejor en la imagen c) de la figura 25. Con un número mayor de micrografías de la muestra se puede validar esta hipótesis.

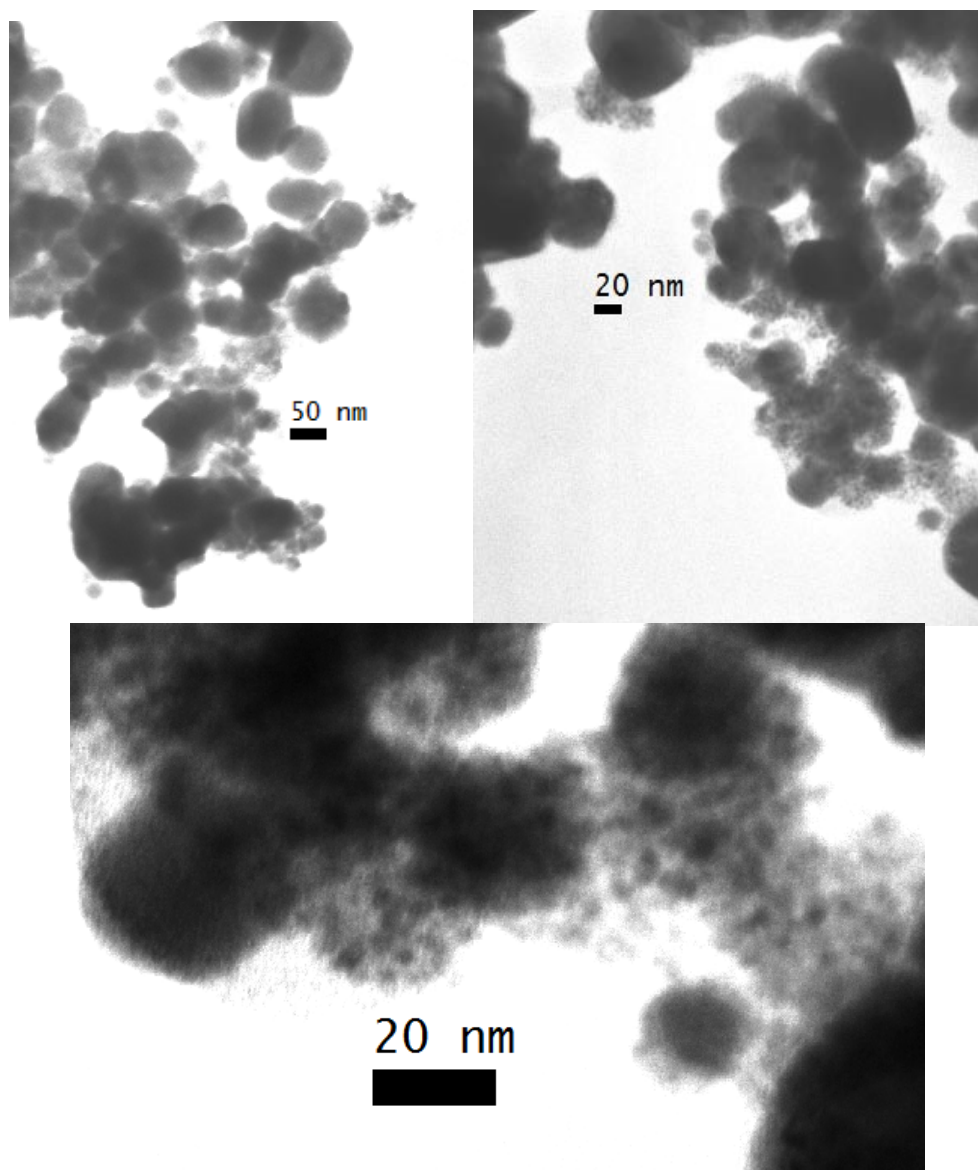


Figura 26. Micrografías de  $\text{Bi}^0$  sintetizado en DMF con cimetidina como AMS, sintetizadas a temperatura ambiente, por reducción de  $\text{Bi}^{3+}$  con  $\text{NaBH}_4$ .

#### 4.2.5 Síntesis de nanoestructuras de $\text{Bi}^0$ en etilenglicol con cimetidina como AMS

De la síntesis de  $\text{Bi}^0$  en etilenglicol, partiendo de la reducción de  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$  con  $\text{NaBH}_4$ , con cimetidina con una relación molar 1:5 con respecto a la sal de partida,  $\text{NaOH}$  1:20 a temperatura ambiente se obtiene sólo la fase de bismuto metálico con un sistema



cristalino romboédrico (PDF # 00-044-1246), el tamaño promedio de partícula determinado mediante la ecuación de Debye-Scherrer fue de  $67.5 \pm 9.9$  nm.

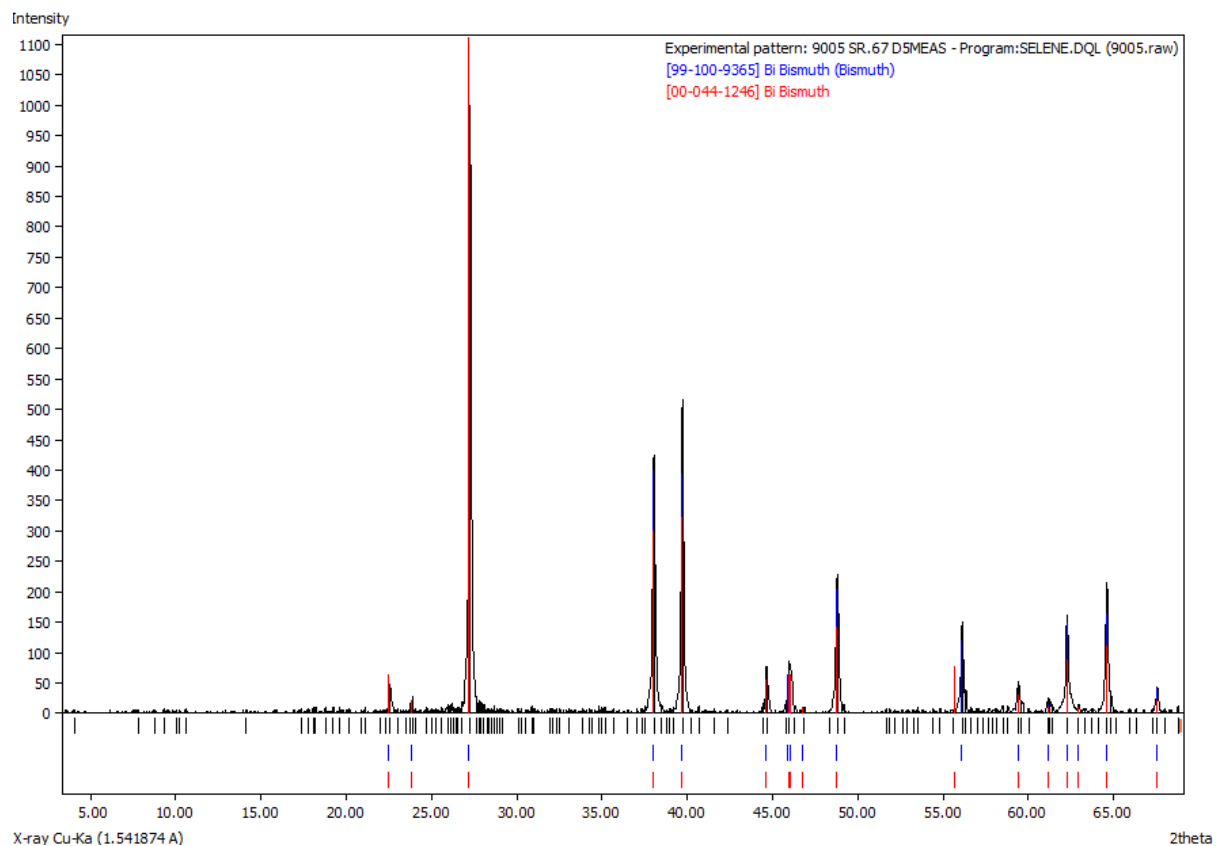


Figura 27. Difractograma muestra de Bi<sup>0</sup> sintetizado a partir de Bi(OAc)<sub>3</sub> y cimetidina 1:5 como AMS en etilenglicol con NaOH 1:20 y se reduce el Bi<sup>3+</sup> con NaBH<sub>4</sub> a temperatura ambiente.

#### 4.2.6 Caracterización por TEM para la muestra de Bi<sup>0</sup> en etilenglicol con cimetidina como AMS

Las micrografías de la figura 28 son de la muestra de Bi<sup>0</sup> sintetizada en etilenglicol con cimetidina como AMS, se aprecia que existe un mayor control de la forma de las nanoestructuras, pero no del tamaño. Además, se observa que las nanoestructuras se aglomeran y podrían estar formadas por nanocristales, tratándose de nanoestructuras consolidadas.

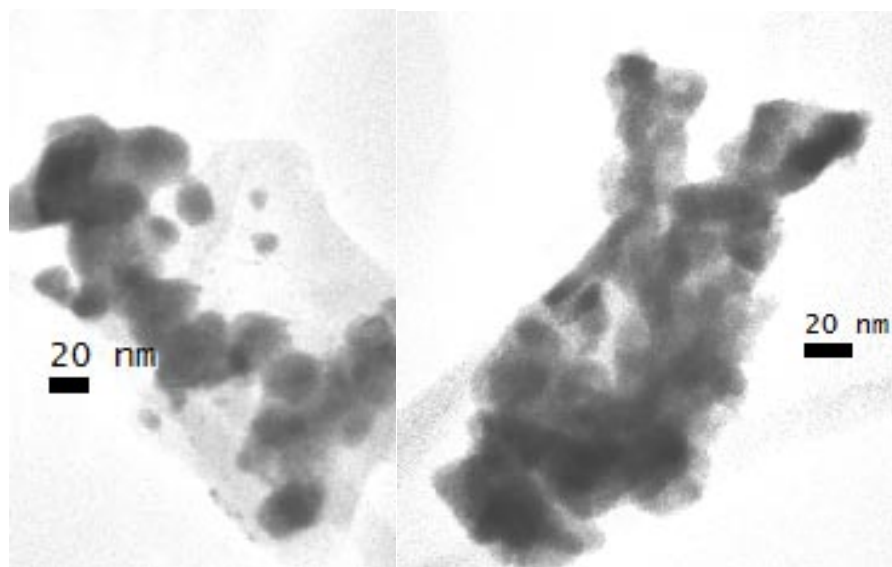


Figura 28. Micrografías de  $\text{Bi}^0$  sintetizado en DMF con cimetidina como AMS, sintetizadas a temperatura ambiente, por reducción de  $\text{Bi}^{3+}$  con  $\text{NaBH}_4$ .

#### 4.2.7 Síntesis de nanoestructuras de $\text{Bi}^0$ en etilenglicol con NaOH

De la síntesis de  $\text{Bi}^0$  en etilenglicol, partiendo de la reducción de  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$  con  $\text{NaBH}_4$ , con NaOH 1:20 a temperatura ambiente se obtiene sólo la fase de bismuto metálico con un sistema cristalino romboédrico (PDF # 00-044-1246), el tamaño promedio de partícula determinado mediante la ecuación de Debye-Scherrer fue de  $33.5 \pm 7.3$  nm.

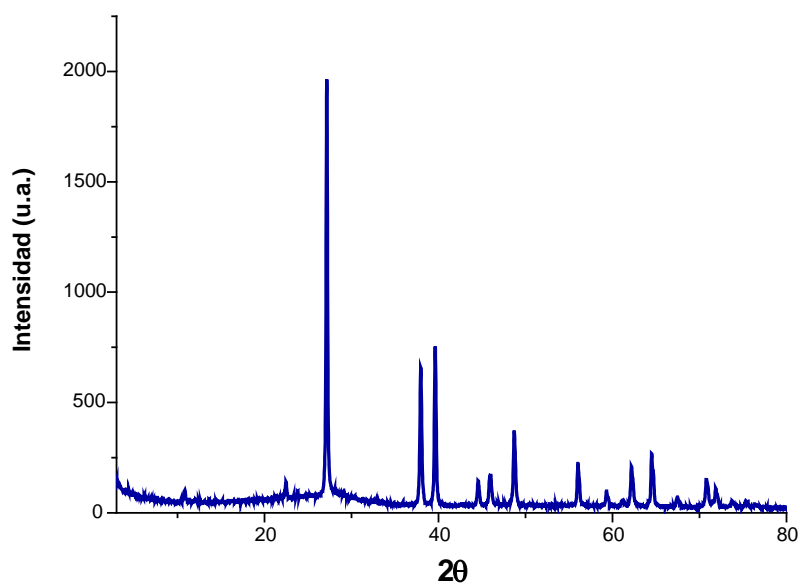


Figura 29. Difractogramas de nanopartículas de  $\text{Bi}^0$  obtenidas a partir de  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ -NaOH en etilenglicol.

#### 4.2.8 Caracterización por TEM para la muestra de $\text{Bi}^0$ en etilenglicol con NaOH

En la figura 30 se muestran las micrografías de la muestra de  $\text{Bi}^0$  sintetizada en etilenglicol con NaOH, se aprecia que existe un mayor control de la forma de las nanoestructuras y del tamaño. Al realizar el tratamiento de las micrografías, obteniéndose la transformada de Fourier rápida (FFT), con la que se calcularon las distancias interplanares y se asignaron los planos a través del procesamiento de la imagen (figura 32), los cuales corresponden a la fase de bismuto metálico romboédrico (PDF # 00-044-1246). La estadística de la distribución de tamaños de las nanoestructuras se presenta en la figura 31, donde se obtiene un tamaño promedio de  $21.5 \text{ nm} \pm 11.4$ .

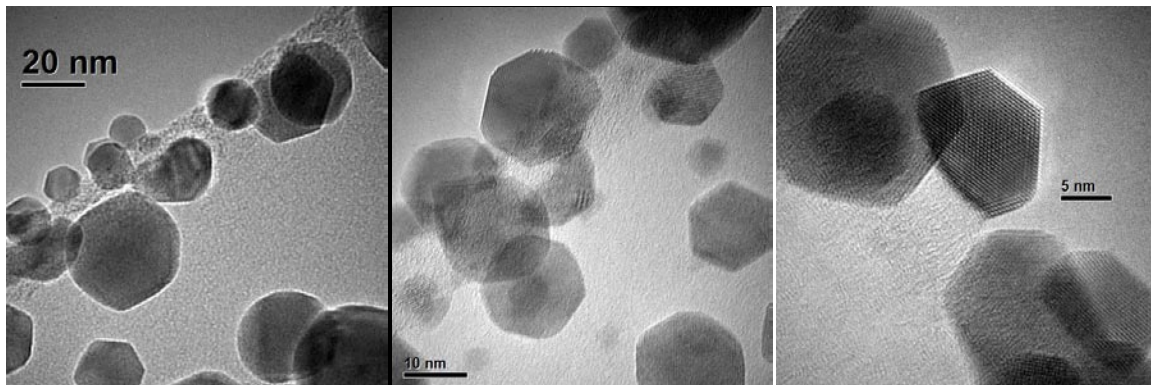


Figura 30. Micrografías obtenida por HR-TEM de  $\text{Bi}^0$  sintetizado en etilenglicol con NaOH 1:20 a temperatura ambiente, por reducción de  $\text{Bi}^{3+}$  con  $\text{NaBH}_4$ .

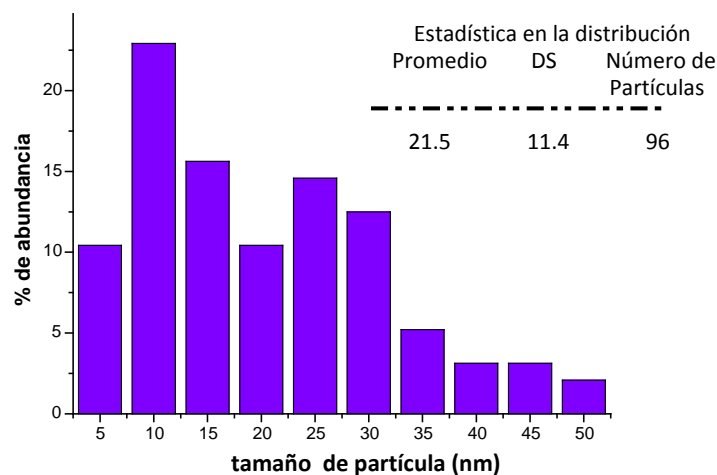


Figura 31. Estadística de la distribución de tamaños de partícula determinada a través de las micrografías obtenidas por HR-TEM de  $\text{Bi}^0$  sintetizado en etilenglicol con NaOH 1:20 a temperatura ambiente, por reducción de  $\text{Bi}^{3+}$  con  $\text{NaBH}_4$ .

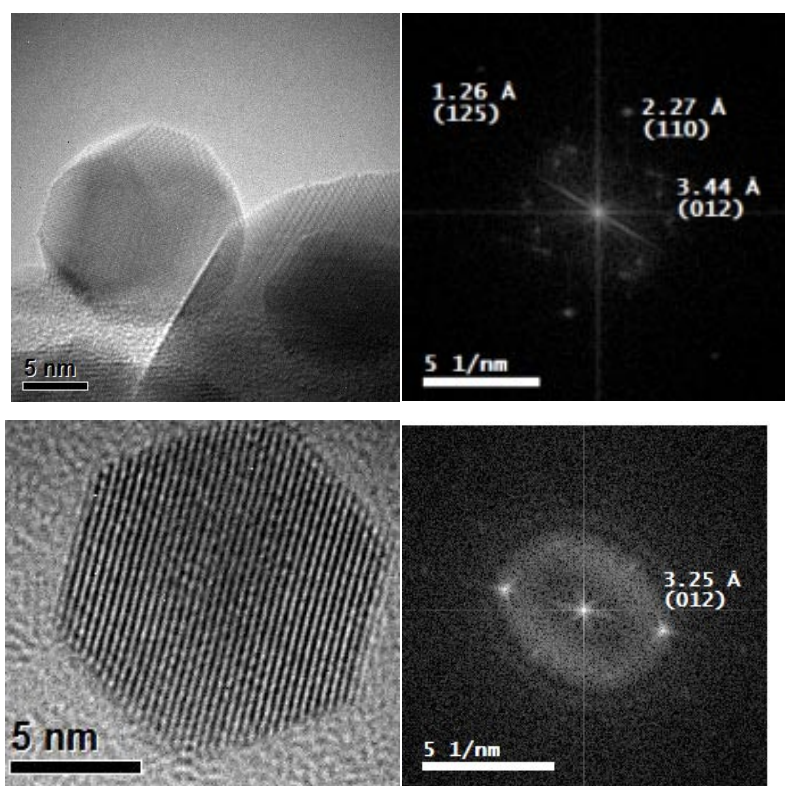


Figura 32. Micrografías de  $\text{Bi}^0$  obtenidas por HR-TEM, y transformada de Fourier rápida obtenía del procesamiento de la imagen, para determinar la distancia interplanares y asignar los planos.

En las micrografías se observa claramente que las nanoestructuras de bismuto metálico presentan forma de hexágonos, esta forma de nanoestructuras ya se ha informado antes, destacan las investigaciones realizadas por Wang y colaboradores en 2008 quienes obtuvieron nanopuntos con un diámetro promedio de 3 -30 nm y nanoplatos hexagonales de 50-100 nm, ellos controlan la forma y tamaño de las nanoestructuras; llevan a cabo la síntesis en atmósfera inerte, utilizando como disolvente THF seco, con tiempos de reacción de 15-26 horas y temperaturas de 170-210 °C. Además de variar las cantidades de los reactivos  $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ ,  $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  y  $\text{poli}(1\text{-hexadecena})_{0.67}\text{-co-}(1\text{-vinilpirrolidona})_{0.33}$  como polímero surfactante<sup>32</sup>. En 2010 Wang informa la síntesis de puntos cuánticos cambiando  $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  por  $\text{BiCl}_3$ , con un mayor control en la dispersión de tamaño<sup>33</sup>.

En comparación con el método empleado en esta tesis, en primer lugar el etilenglicol tiene la ventaja que gracias a sus propiedades como alta viscosidad, un valor de constante dieléctrica alto y ser un disolvente aprótico, permite estabilizar el acetato de bismuto por sus interacciones intermoleculares. Además, existe una reacción entre  $\text{NaBH}_4$  y etilenglicol que genera hidrógeno molecular<sup>51</sup>, lo que ayuda a que se tenga un ambiente reductor, para favorecer la conversión de  $\text{Bi}^{3+}$  a  $\text{Bi}^0$ .

No se realizó tratamiento previo de los reactivos y ni de los disolventes empleados, además que la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente. Y en cuestión de segundos una vez que se agrega el borohidruro se obtiene el bismuto metálico.

### 4.3 Síntesis de nanoestructuras de sulfuro de bismuto

La síntesis de nanoestructuras de sulfuro de bismuto partiendo de acetato de bismuto y cimetidina como fuente de azufre, es posible debido a la gran afinidad del bismuto por el azufre. Se ha reportado la síntesis de nanoestructuras de sulfuro de bismuto, partiendo de precursores organometálicos de bismuto que contienen azufre en su estructura, estos se calientan, para que a través de su descomposición se obtenga sulfuro de bismuto nanoestructurado, en su mayoría los productos obtenidos por estos métodos, son inestables a la luz y además deben ser almacenados bajo atmósfera inerte<sup>52,53</sup>.

Kim y colaboradores sintetizaron sulfuro de bismuto utilizando nitrato de bismuto y como fuente de azufre 2-mercaptoetanol en glicerol, llevando la mezcla de reacción a temperaturas entre 110-150 °C durante 7 horas, obteniendo así nanoalambres de 50 nm de diámetro y longitudes de hasta 2  $\mu\text{m}$ <sup>54</sup>. De acuerdo a investigaciones confirman la afinidad del bismuto por el azufre, al utilizar como fuente de azufre distintos tipos de moléculas.

En esta tesis la síntesis de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  se lleva a cabo utilizando cimetidina como fuente de azufre, la reacción se realizó en etilenglicol calentando a reflujo por 2 horas. En la figura

33 se observa los cambios graduales de color de la mezcla de reacción. Se llevaron a cabo 3 reacciones para confirmar la influencia del pH en la reacción: 1)  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ -cimetidina, 2)  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ -cimetidina-NaOH y 3)  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ -cimetidina- $\text{HNO}_3$ .

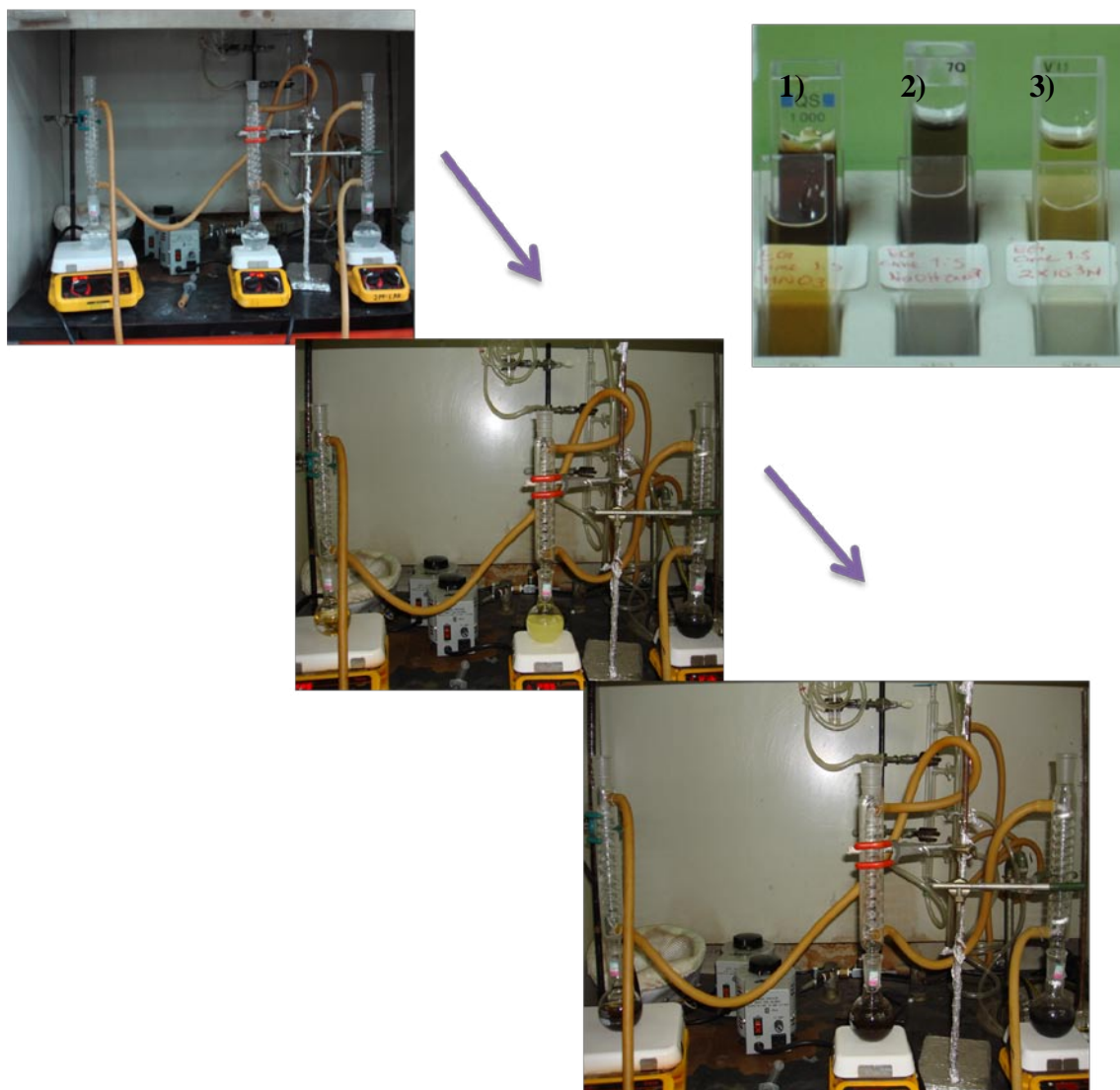


Figura 33. Imagen del sistema de reflujo en el que se llevó a cabo la reacción y el cambio gradual de la coloración de la mezcla de reacción, fotografía de los productos obtenidos a partir de la mezclas 1)  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ -cimetidina, 2)  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ -cimetidina-NaOH y 3)  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ -cimetidina- $\text{HNO}_3$  en celdas de 1cm y 1mm para apreciar la coloración.

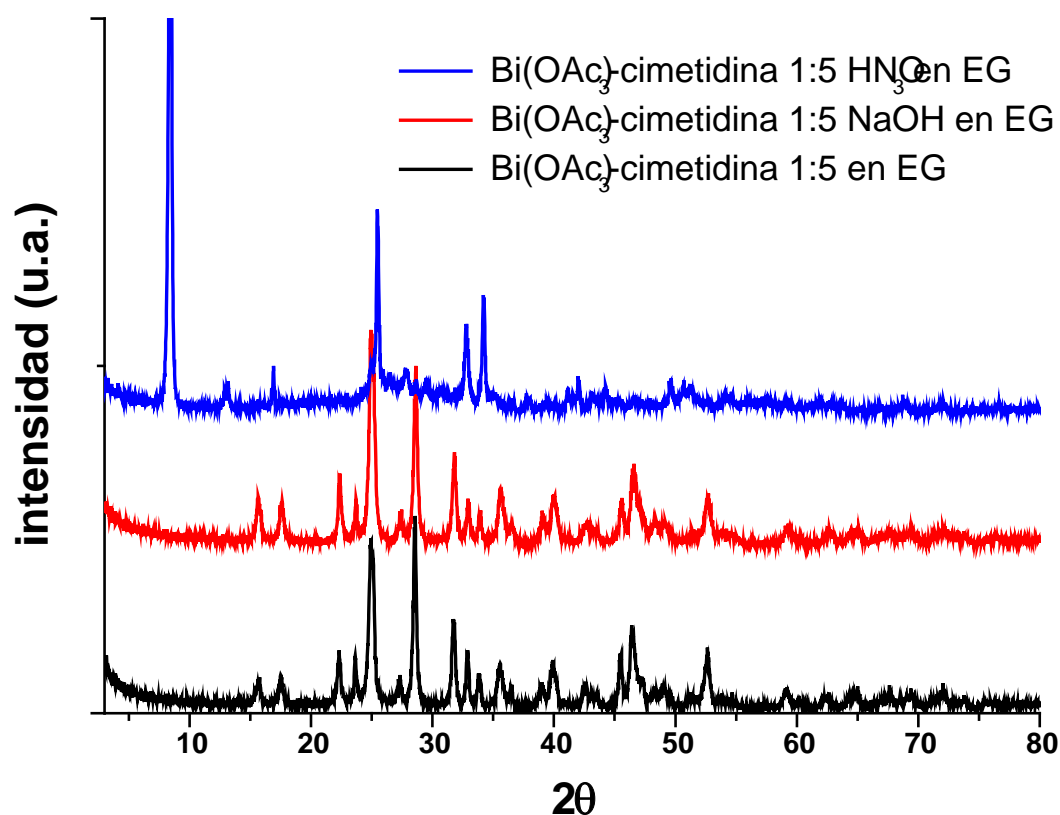


Figura 34. Difractogramas de muestra sintetizadas a partir de Bi(OAc)<sub>3</sub>, cimetidina en etilenglicol a reflujo.

Al hacer el análisis del difractograma obtenido de la muestra Bi(OAc)<sub>3</sub>-cimetidina con HNO<sub>3</sub>, con el programa Match! se observó que no hay un PDF que coincida con la muestra obtenida, no obstante podemos saber que está presente un grupo nitro en la muestra. Se puede producir nitroglicol que es un éster de nitrato, que se obtiene de la reacción de etilenglicol con ácido nítrico concentrado, la reacción se favorece por estar a reflujo. En el difractograma no se observa la presencia de bismuto metálico. Se puede tener la fase de sulfuro de bismuto, pero las reflexiones se traslapan con otras y no es posible ratificar su identificación.

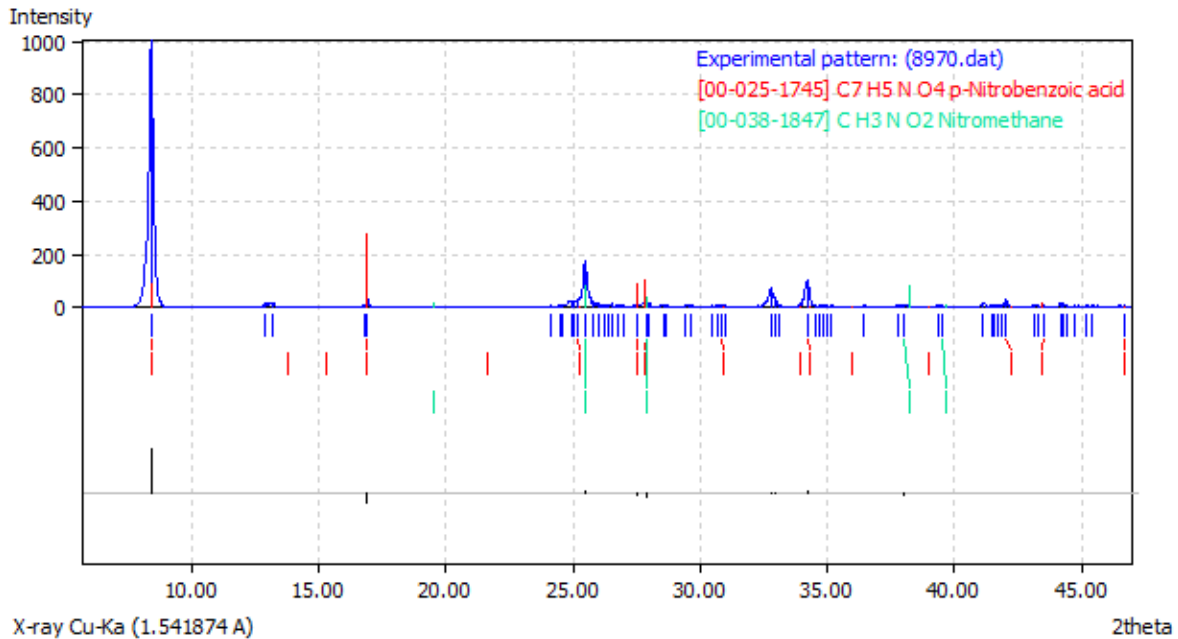


Figura 35. Comparación del difractograma de la muestra de  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ -cimetidina- $\text{HNO}_3$ -etilenglicol ( $\uparrow\downarrow$ ) con nitrometano PDF # 00-038-1847.

Los difractogramas de las muestras obtenidas de  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ -cimetidina y  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ -cimetidina- $\text{NaOH}$  son muy parecidos, la fase que se obtiene es sulfuro de bismuto esto se debe a la presencia de cimetidina. La reacción se realiza a la temperatura de ebullición del etilenglicol, lo que promueve que la cimetidina se descomponga, y dado que el bismuto tiene una gran afinidad por el azufre el producto obtenido es sulfuro de bismuto.

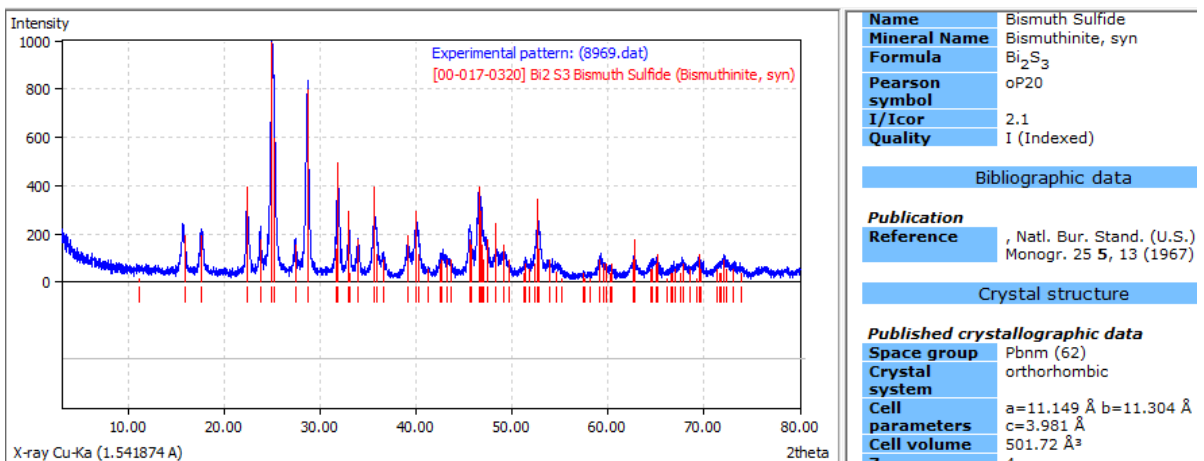


Figura 36. Comparación de la muestra a partir de  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ -cimetidina-etilenglicol ( $\uparrow\downarrow$ ) con el PDF # 00-017-0320 con el programa Matchversión 1.7b.



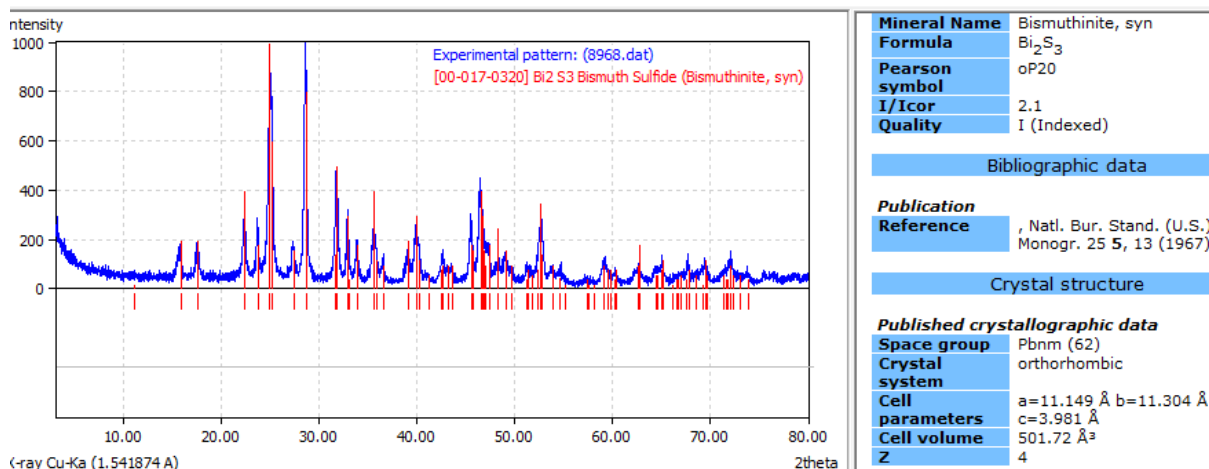


Figura 37. Comparación de la muestra Bi(OAc)<sub>3</sub>-cimetidina- NaOH-etilenglicol (↑↓) con el PDF # 00-017-0320 con el programa Matchj versión 1.7b.

El tamaño de partícula se determinó a partir de los difractogramas utilizando la ecuación de Debye-Scherrer, el tamaño de partícula promedio para la muestra Bi(OAc)<sub>3</sub>-cimetidina-etilenglicol (↑↓) es de  $37.4 \pm 8.1$  nm y para la muestra Bi(OAc)<sub>3</sub>-cimetidina-NaOH-etilenglicol (↑↓) es  $36 \pm 12$  nm. No hay gran diferencia entre estos dos valores y los espectros son muy parecidos, por lo que concluimos que no hay influencia al agregar NaOH a la disolución, esto se puede verificar por HRTEM para saber si la morfología de las nanoestructuras de sulfuro es diferente. Lo importante es que el sulfuro de bismuto se obtiene puro y este método de síntesis no ha sido informado en la literatura. La ventaja que ofrece este método en comparación con los existentes, son las condiciones de reacción que se realiza a condiciones ambientales, los reactivos son estables y no requieren tratamientos previos.

Se buscó modificar la temperatura a la cual se sintetizan las nanoestructuras, ya que se necesita llegar a una temperatura de 200 °C para que la reacción se encuentre a reflujo. Tomando en cuenta que el punto de ebullición del sistema etilenglicol-agua, depende de las proporciones de disolvente que se utilice para hacer la mezcla, de acuerdo con la gráfica 33. Y de acuerdo a la información en la grafica, la mezcla 80% de etilenglicol y 20% de agua tiene un punto de ebullición de 120 °C, mientras que para una mezcla 85-15% es de 128 °C, estos datos son para una atmósfera de presión y los porcentajes son en peso.

Se llevaron a cabo 2 experimentos cambiando las proporciones de etilenglicol-agua, tomando en cuenta que la densidad del agua es  $1 \text{ g/ cm}^3$  y la del etilenglicol es  $1.1 \text{ g/ cm}^3$  se prepararon en dos mezclas etilenglicol-agua una de 80:20 % V/V y otra de 85:15 % V/V, 60 mL de cada una, se les agregó  $\text{Bi(OAc)}_3$  para tener una concentración final de  $2 \times 10^{-3} \text{ M}$  y NaOH con relación molar con respecto al acetato de bismuto de 1:20, también cimetidina con una concentración final de  $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ .

Los difractogramas de las muestras obtenidas se presentan en la figura 38. Al realizar el tratamiento de los difractogramas con el programa Match! se observa la presencia de distintas fases tales como  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , no se obtiene la fase de bismuto metálico. Las variables en este experimento fueron el tiempo de reacción y la relación de la mezcla etilenglicol-agua, si la mezcla se calienta durante mucho tiempo el AMS se descompone y se obtienen muchos subproductos como óxidos y sulfatos. La presencia de agua en la reacción favorece la formación de subproductos que no se eliminan de la muestra con los lavados.

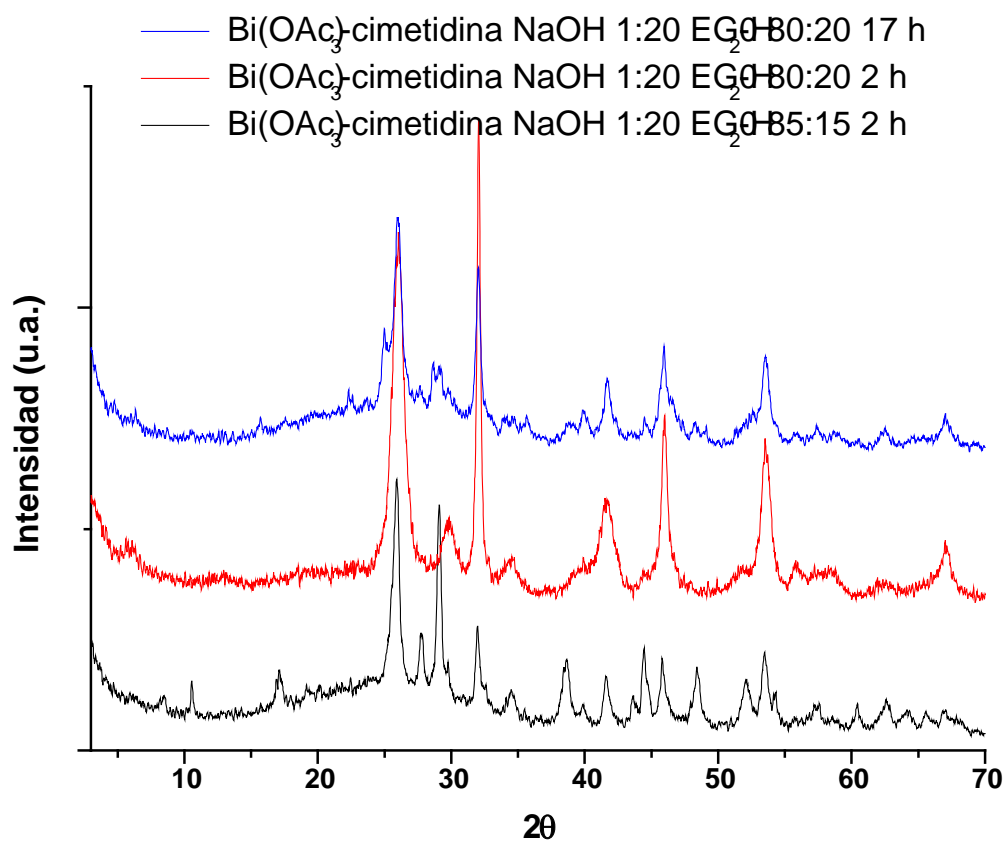


Figura 38. Difractogramas de las muestras preparadas variando medio y tiempo de reacción.

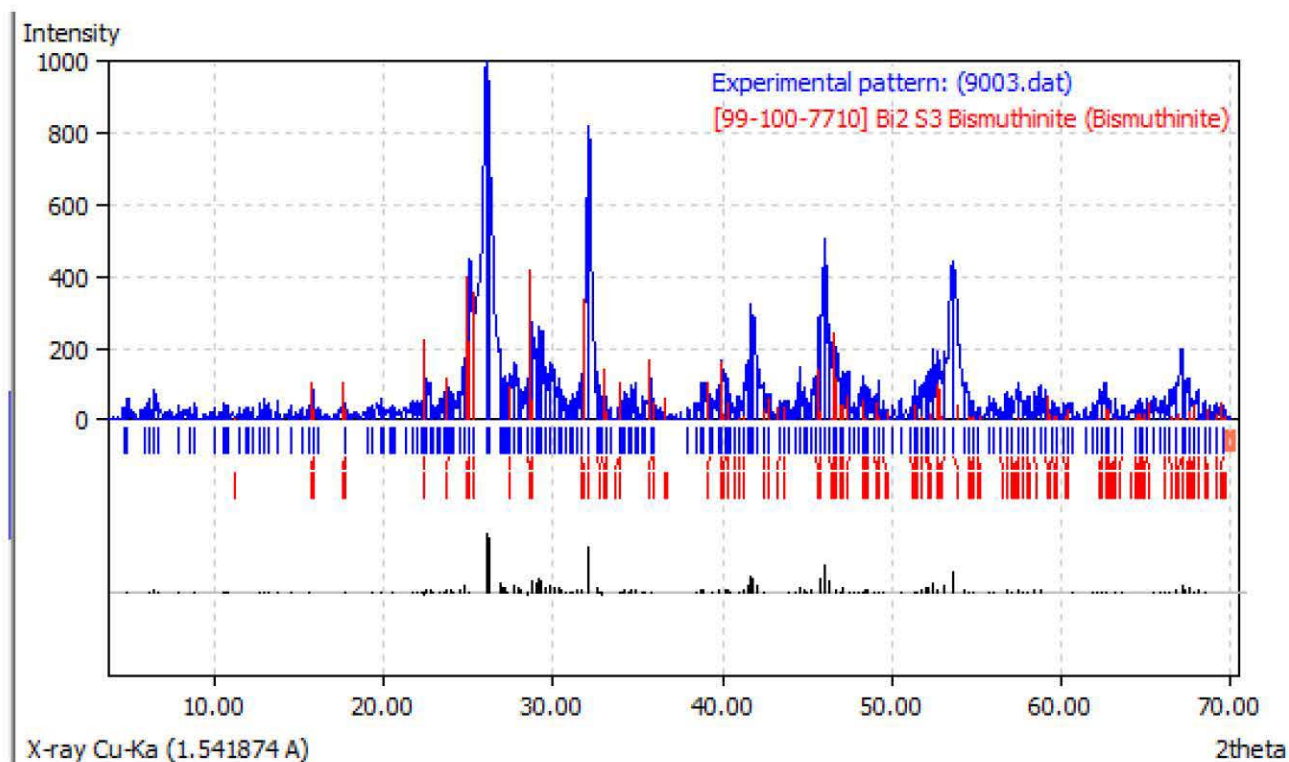
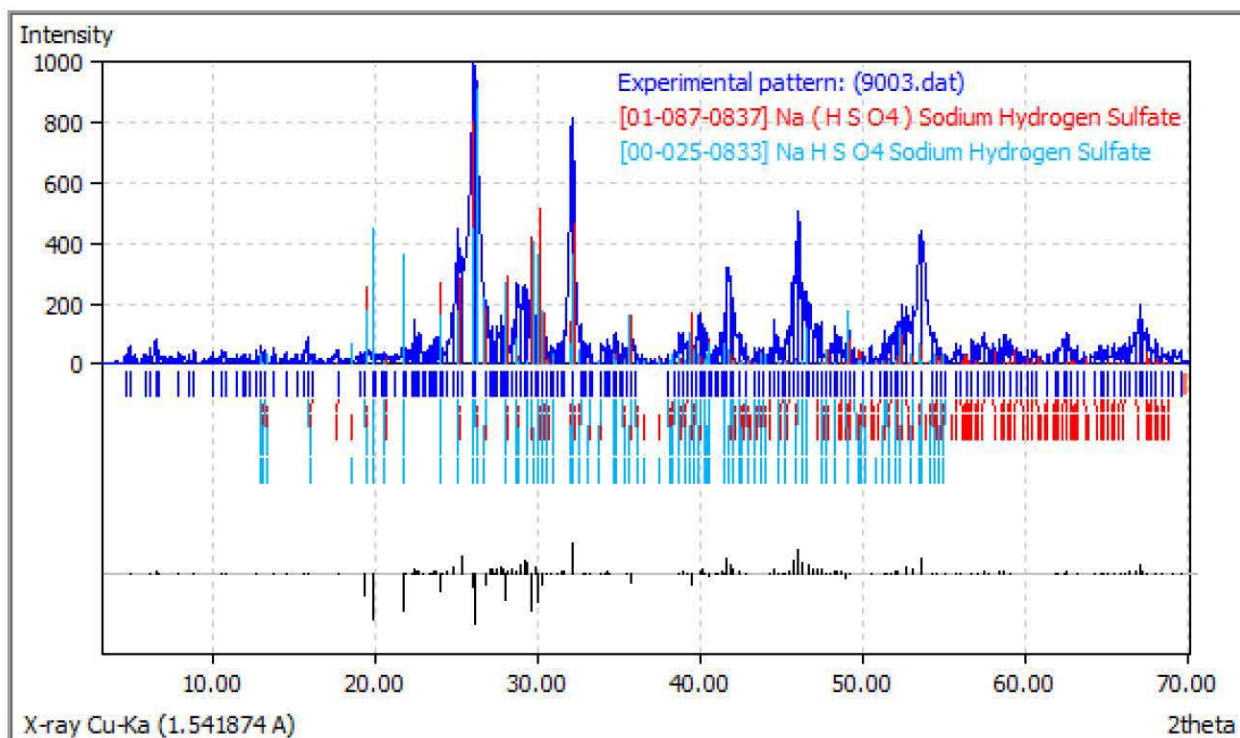


Figura 39. Comparación de las muestras sintetizadas  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ -cimetidina etilenglicol- $\text{H}_2\text{O}$  (↑↓) con el programa Matchi versión 1.7b.

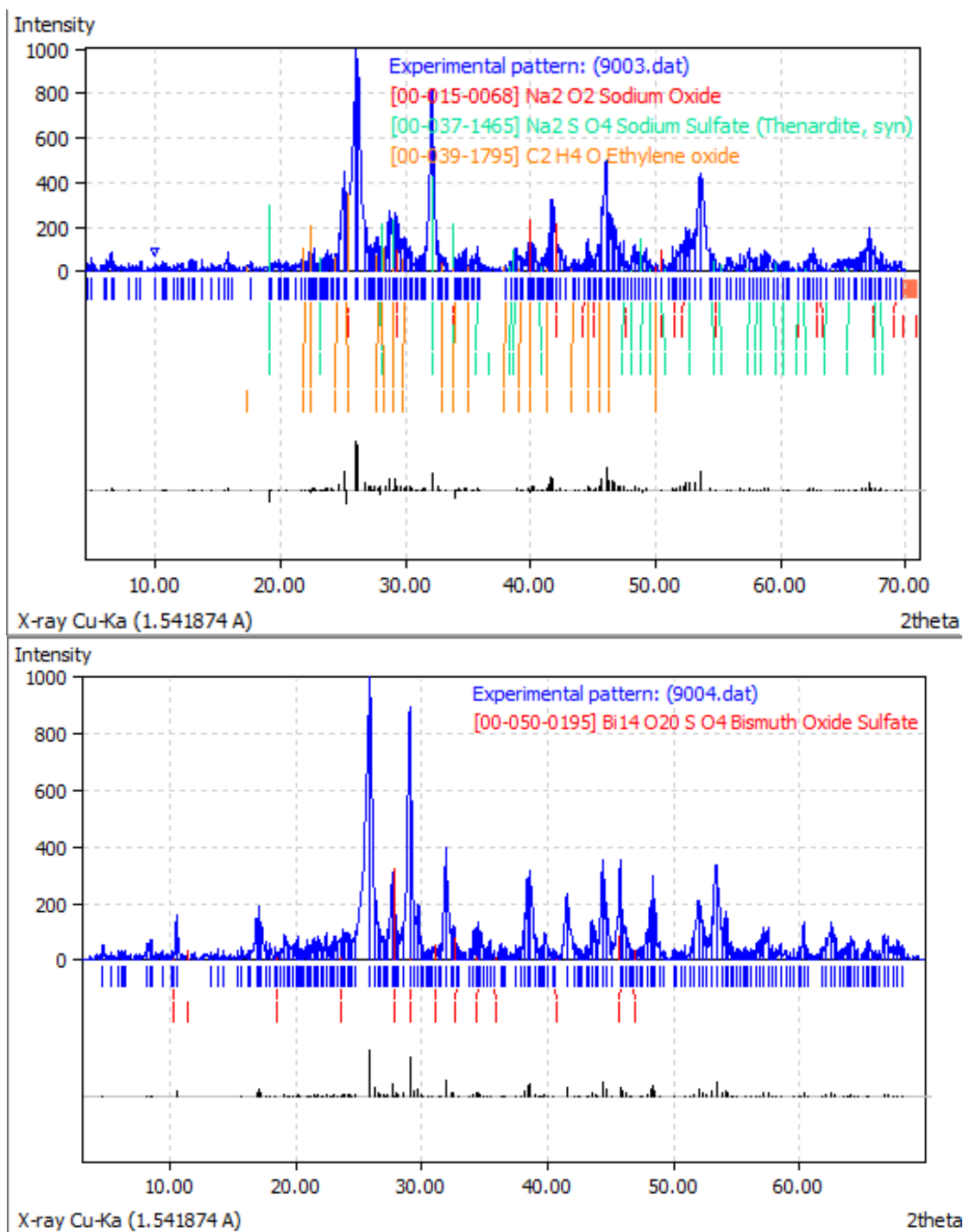


Figura 40. Comparación de las muestras sintetizadas Bi(OAc)<sub>3</sub>-cimetidina etilenglicol-H<sub>2</sub>O (↑↓) con el programa Matchi versión 1.7b.

#### 4.3.1 Caracterización por TEM de las nanoestructuras de $\text{Bi}_2\text{S}_3$

Las micrografías obtenidas de la muestras de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  se muestran en la figura 41. Este fue obtenido a partir de  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$  con cimetidina como AMS y fuente de azufre, en etilenglicol a reflujo por 2 horas, donde podemos observar que el tamaño de partícula y la forma son homogéneos y no se aglomeran las nanoestructuras.

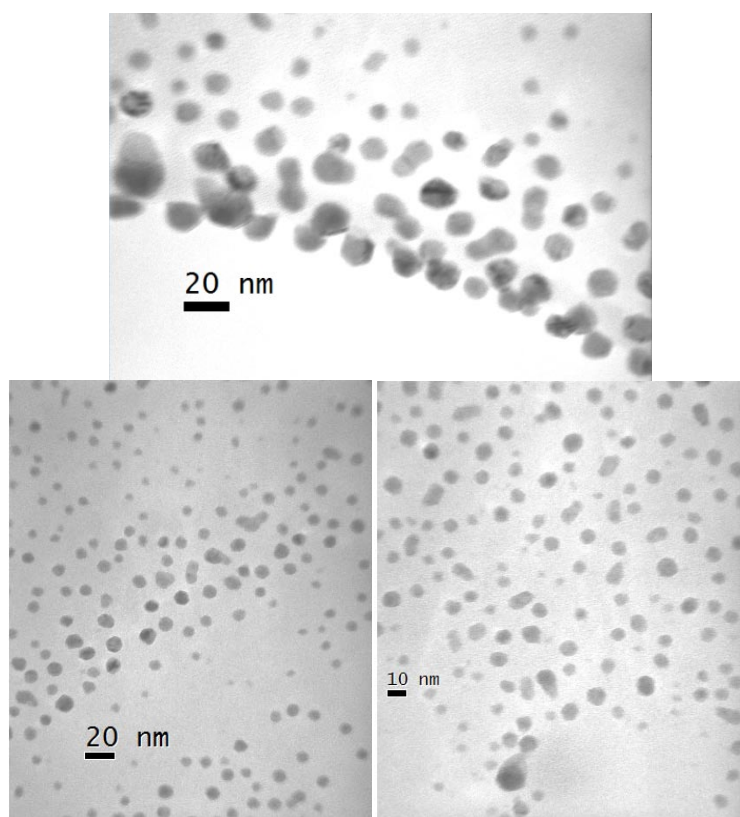


Figura 41. Micrografías obtenias por TEM de la muestra  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  con cimetidina como AMS y sin presencia NaOH.

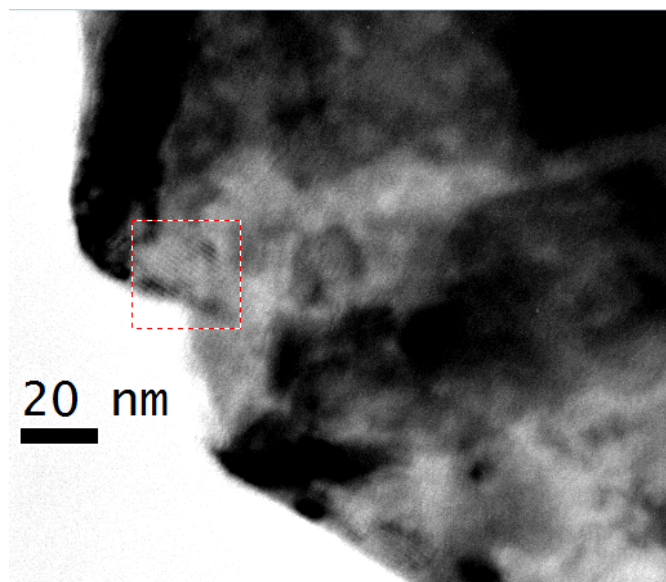


Figura 42. Micrografía obtenida por TEM de la muestra Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

En la figura 42 se observa la influencia del hidróxido en la estructura de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ya que se forma una nanoestructura consolidada, se pueden apreciar nanocristales conformándose, la presencia de NaOH lleva al crecimiento de la nanoestructura en forma de láminas con las orillas más definidas, lo que se observa en la figura 43.

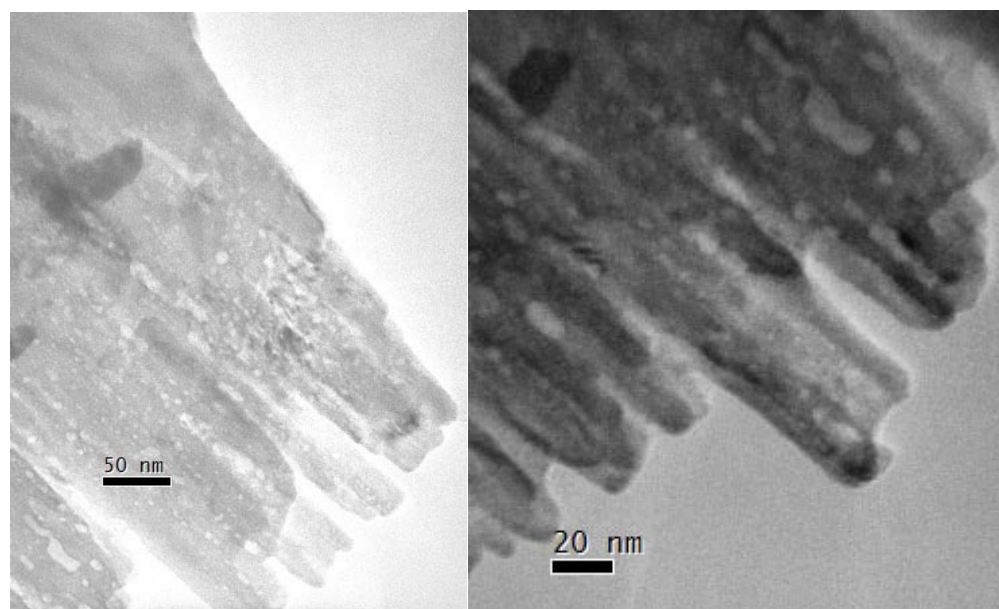


Figura 43. Micrografía obtenida por TEM de la muestra Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

#### 4.4 Espectros de absorción en estado sólido obtenidos por reflectancia difusa

Un espectro de absorción muestra las longitudes de onda que son absorbidas por la molécula en estudio al pasar de niveles de menor a mayor energía. Las bandas observadas en el espectro dan información sobre las diferencias energéticas entre los estados de una molécula.

Una forma de determinar el efecto de la disminución del tamaño en las propiedades ópticas del sulfuro de bismuto, es a través del estudio de su espectro de absorción, ya que se puede determinar el valor de la brecha de energías prohibidas con la relación de Tauc.

La ecuación  $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{m/2}$  donde m es la transición de las bandas, para las transiciones directas m= 1 por lo tanto:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}$$

Este modelo es usado para transiciones directas y asumiendo que las bandas son parabólicas, donde  $h\nu$  es la energía de fotón,  $\alpha$  el coeficiente de absorción,  $E_g$  el *band gap* o brecha de energías prohibidas y A es una constante. Para determinación del *band gap* de los espectros de absorción, se graficó  $(\alpha h\nu)^2$  en función de la energía del fotón  $h\nu$ , donde se interpola una línea en la zona recta de la curva y la extrapolación de esta línea a  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ , nos da el valor del ancho de energía de la banda prohibida.

En la figura 44 se muestran los espectros de absorción de UV-visible para cimetidina,  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  obtenido en etilenglicol con cimetidina como fuente de azufre y AMS, se presentan todos los reactivos antes mencionados para determinar si la muestra presenta absorción por sí misma.



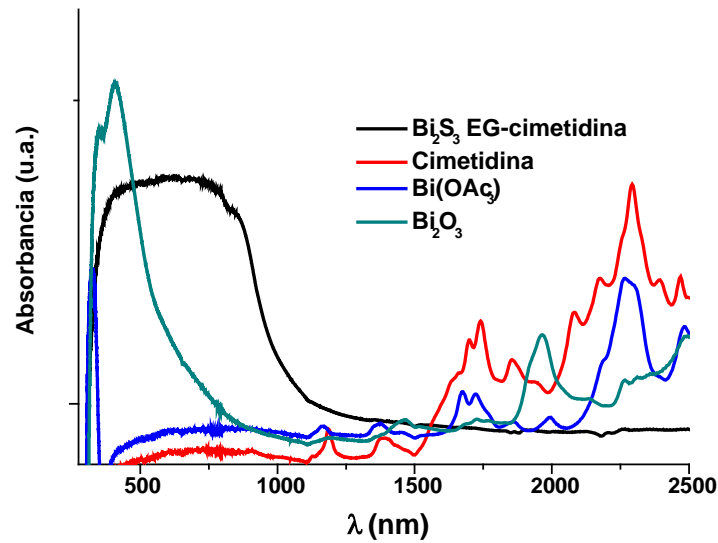


Figura 44. Espectros de absorción de UV-visible para cimetidina,  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

En la figura 45 se grafica el cuadrado de la absorbancia por la energía de la luz incidente en función de la misma energía considerando el modelo de transiciones directas, después se selecciona la parte de la gráfica que cumple con la relación de Tauc y se determina la ecuación de la recta y los valores se presentan en la tabla 11. De donde se obtuvo un valor de band gap de 1.3 eV para  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

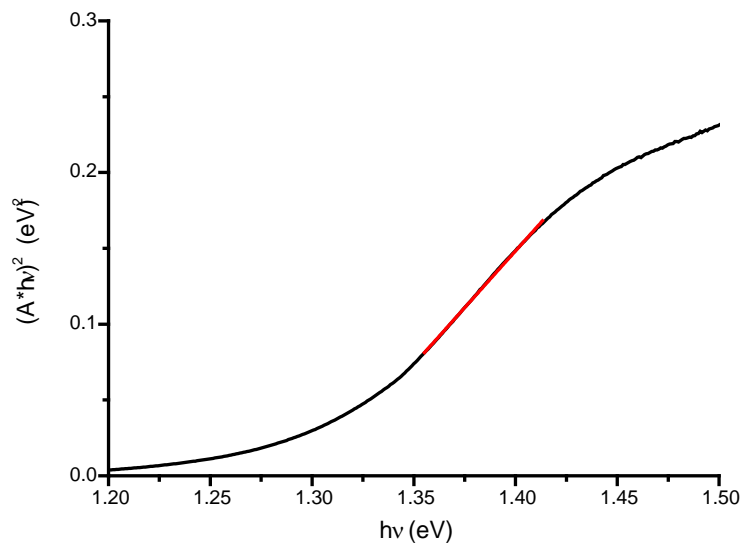


Figura 45. Gráfica  $(A * h\nu)^2$  contra la energía del fotón  $h\nu$  para  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  para el cual se obtuvo un band gap de 1.3 eV.

Tabla 11. Valores de regresión lineal

Ecuación	$y = a + bx$		
$R^2$	0.9994		
Número de puntos	67		
		valor	Error estándar
$(A * hv)^2$	Ordenada al origen	-1.94906	0.00585
$(A * hv)^2$	pendiente	1.49812	0.00422

En la literatura se ha informado un valor de *band gap* para el  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  de 1.25 a 1.7 eV dependiendo del método de síntesis empleado<sup>57</sup>, y para el macrocristal un valor de 1.3 eV. Lo que confirma nuevamente la formación de sulfuro de bismuto, los efectos sobre el *band gap* se reportan a distintos tamaños de nanoestructuras y dependen de varios factores, como el método que se emplea para calcularlo.

## 5. Conclusiones

Se sintetizó bismuto metálico por medio de la reducción de acetato de bismuto con borohidruro de sodio en etilenglicol y DMF, a temperatura y presión ambiental, utilizando disolventes orgánicos y sin tratamiento previo.

Se sintetizó sulfuro de bismuto con cimetidina como fuente de azufre, en una reacción a reflujo en etilenglicol. Obteniendo la fase de sulfuro de bismuto ortorrómbico pura.

Se calculó el *band gap* del sulfuro de bismuto partir del espectro de absorción de UV-visible en estado sólido con un valor de 1.3 eV con la relación de Tauc para una transición directa.

Se determinó que la presencia de NaOH favorece la solubilidad de la sal de bismuto y evita que el proceso de reducción de este metal sea reversible cuando la reacción se efectúa en etilenglicol.

## Referencias

1. Takeuchi, N.; "Nanociencia y nanotecnología. La construcción de un mundo mejor átomo por átomo." 1<sup>ra</sup> Ed., Fondo de cultura económica, México 2009, pág. 4, 66.
2. Tang, Z.; Kotov, N. A.; "One-Dimensional Assemblies of Nanoparticles: Preparation, Properties and Promise" *Advanced Materials* 17, 8(2005): 951-962.
3. Poole, C. P.; Owens, F. J.; "Introducción a la Nanotecnología" 1<sup>ra</sup> ed., Ed. Reverté, Barcelona 2007, pág. 81.
4. Rodríguez Gattorno, G.; Tesis Doctoral "Síntesis, caracterización y aplicación de nanocristales de materiales semiconductores y metálicos, obtenidos a partir de dispersiones coloidales" Facultad de Química, UNAM, 2004.
5. Kesall, R.; Hamley, I.; Geoghegan, M.; "Nanoscale Science and Technology." John Wiley & Sons. Londres 2005, cap. 1.
6. Wang, J.; Cao, G.; Li, Y.; "Giant Positive Magnetoresistance in Non-magnetic Bismuth Nanoparticles." *Materials Research Bulletin* 38(2003): 1645-1651.
7. Rogach, A. L.; Talapin, D. V.; Shevchenko, E. V.; Kornowsky, A.; Haase, M.; Weller, H.; "Organization of Matter on Different Size Scales: Monodisperse Nanocrystals and Their Superstructures." *Advanced functional Materials* 12(2002):653-664.
8. Atkins, P.; Overton, T.; Rourke, J.; Weller, M.; Armstrong, F.; "Química Inorgánica" , 4ta. Ed.; Mac GrawHill, China 2008; págs. 643-677.
9. [http://es.wikipedia.org/wiki/Crecimiento\\_epitaxial\\_por\\_haces\\_moleculares](http://es.wikipedia.org/wiki/Crecimiento_epitaxial_por_haces_moleculares),  
<http://valbuena.fis.ucm.es/expint/html/dc/dc01/mbe.html> páginas visitadas el 8 de noviembre del 2011.
10. Lu, M.; Zieve, R. J.; van Hulst, A.; Jaeger, H. M.; Rosenbaum, T. F.; Radelaar, S.; "Low-Temperature Electrical-transport Properties of Single-crystal Bismuth Films Under Pressure." *Physical Review B* 53, 3 (1996): 1609-1615.
11. Onari, S., Miura, M.; Matsuishi, K.; "Raman Spectroscopic Studies on Bismuth Nanoparticles Prepared by Laser Ablation Technique." *Applied Surface Science* 197-198 (2002): 615-618.
12. Kaatz, F. H.; Chow, G. M.; Eldestein, A. S.; "Narrowing Sputtered Nanoparticles Size Distributions." *Journal of Materials Research*, 8,5 (1993): 995.
13. Be'er, A.; Kofman, R.; Phillipprecitado, F.; Lereah, Y.; "Quantitative Experimental Studies of Spontaneous Rotations of Bismuth Nanoparticles." *Physical Review B* 74, 22 (2006): 1-5.
14. Chen, X.; Chen, S.; Huang, W.; Zheng, J.; Li, Z.; "Facile Preparation of Bi Nanoparticles by Novel Cathodic Dispersion of Bulk Bismuth Electrodes." *Electrochimica Acta* 54, 28 (2009): 7370-7373.
15. Zhou, B.; Ren, T.; Zhu, J. J.; "A Rapid Preparation of Bismuth Nanowires via a Microwave-Assisted Polyol Method." *International Journal of Modern Physics B* 19, 15, 16 y 17 (2005): 2829-2834.

16. Gutiérrez, M.; Henglein, A.; "Nanometer-Sized Bi Particles in Aqueous Solution: Absorption Spectrum and Some Chemical Properties." *The Journal of Physical Chemistry* 100, 18 (1996): 7656-7661.
17. Wang, J.; Wang, X.; Peng, Q.; Li, Y.; "Synthesis and Characterization of Bismuth Single-Crystalline Nanowires and Nanospheres." *Inorganic chemistry* 43, 23 (2004): 7552-6.
18. <http://www.gsj.jp/GDB/openfile/files/no0419/openfile419e.pdf> página visitada el 4 de agosto del 2011.
19. Fu, R.; Xu, S.; Lu, Y. N.; Zhu, J. J.; "Synthesis and Characterization of Triangular Bismuth Nanoplates." *Crystal Growth & Design* 5, 4 (2005): 1379-1385.
20. Li, Y., Wang, J.; Deng, Z.; Wu, Y.; Sun, X.; Yu, D.; Yang, P.; "Bismuth Nanotubes: a Rational Low-temperature Synthetic Route." *Journal of the American Chemical Society* 123, 40 (2001): 9904-5.
21. Ma, D.; Zhao, J.; Li, Y.; Su, X.; Hou, S.; Zhao, Y.; Hao, X.; Li, L.; "Organic Molecule Directed Synthesis of Bismuth Nanostructures with Varied Shapes in Aqueous Solution and Their Optical Characterization." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 368, 1-3(2010): 105-111.
22. Wang, Q.; Jiang, C.; Cao, D.; Chen, Q.; "Growth of Dendritic Bismuth Microspheres by Solution-phase Process." *Materials Letters* 61, 14-15 (2007): 3037-3040.
23. Uskoković, V.; MihaDrofenik, M.; "Reverse Micelles: Inert Nano-reactors or Physico-Chemically Active Guides of the Caprecipitadoed Reactions." *Advances in Colloid and Interface Science* 133, 1 (2007): 23-34.
24. Fang, J.; Stokes, K. L.; Wiemann, J. A.; Zhou, W. L.; Dai, J.; Chen, F.; O'Connor, C. J.; "Microemulsion-processed Bismuth Nanoparticles.", *Materials Science and Engineering B* 83 (2001): 254-257.
25. Fang, J.; Stokes; K. L.; Wienmann, J.; Zhou, W., "Nanocrystalline bismuth synthesized via an in situ polymerization-microemulsion process", *Materials Letter*, 42(2000): 113-120.
26. Foos, E. E., Stroud, R. M.; Berry, A. D.; Snow, A. W.; Armistead. J. P.; "Synthesis of Nanocrystalline Bismuth in Reverse Micelles." *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000): 7114-7115
27. Willey, B.; Sun, Y.; Xia, Y.; "Synthesis of Silver Nanostructures with Controlled Shapes and Properties." *Accounts of Chemical Research* 40, 10(2007):1067-1076.
28. Goia, C.; Matijević, E.; Goia, D. V.; "Preparation of Colloidal Bismuth Particles in Polyols." *Journal of Materials Research* 20, 6 (2011): 1507-1514.
29. Wu, J., Qin, F.; Lu, Z.; Yang, H. J.; Chen, R.; "Solvothermal Synthesis of Uniform Bismuth Nanospheres using poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) as a Reducing Agent." *Nanoscale research letters* 6, 1 (2011): 66.
30. Chen, Jing, Wu, L. M.; Chen, L.; "Syntheses and Characterizations of Bismuth Nanofilms and Nanorhombuses by the Structure-controlling Solventless Method." *Inorganic chemistry* 46, 2 (2007): 586-91.
31. Wang, Y., Chen, J.; Chen, L.; Chen, Y. B.; Wu, L. M.; "Shape-Controlled Solventless Syntheses of Nano Bi Disks and Spheres." *Crystal Growth & Design*, 10, 4 (2010): 1578-1584.

32. Wang, F.; Tang, R.; Yu, H.; Gibbons, P. C.; Buhro, W. E. "Size- and Shape-Controlled Synthesis of Bismuth Nanoparticles." *Chemistry of Materials* 20, 11 (2008): 3656-3662.
33. Wang, F.; Buhro W. E.; "An Easy Shortcut Synthesis of Size-controlled Bismuth Nanoparticles and Their use in the SLS Growth of High-quality Colloidal Cadmium Selenide Quantum Wires." *Small* 6, 4 (2010): 573-81.
34. Yarema, M., Kovalenko, M. V.; Hesser, G.; Talapin, D. V.; Heiss, W.; "Highly Monodisperse Bismuth Nanoparticles and Their Three-dimensional Superlattices." *Journal of the American Chemical Society*, 132, 43 (2010): 15158-9.
35. Kirk, Raymond Eller; Othmer, Donald Frederick; *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3<sup>o</sup> Ed., J. Wiley & Sons, New York 1979, págs. 1978-1984.
36. Rohr, Otto; "Bismuth- the Ecologically Green Metal for Modern Lubricating Engineering", *Industrial Lubrication On Tribology* 54, 4 (2000): 153-164.
37. <http://www.uam.es/docencia/elementos/spV21/sinmarcos/elementos/bi.html> página visitada 4 de agosto del 2011.
38. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2011/mcs2011.pdf> Mineral Commodity Summaries 2011, página visitada 4 de agosto del 2011.
39. Fang, J.; Stokes, K. L.; Zhou, W. L.; Wang, W.; Lin, W., "Self-assembled Bismuth Nanocrystallites", *Chemical Communications* (2001): 1872-1873.
40. Salder, J. P.; Li, H.; Sun, H.; "Coordination Chemistry of Metals in Medicine: Target Sites Bismuth", *Coordination Chemistry Reviews* 185-186 (1999): 689-709.
41. Riley, D. J.; Waggett, J. P.; Upul Wijayantha, K. G.; "Colloidal Bismuth Sulfide Nanoparticles: a Photoelectrochemical Study of the Relationship between Bandgap and Particle Size." *Journal of Materials Chemistry* 14, 4 (2004): 704-708.
42. Salavati-Niasari, M.; Ghanbari, D.; Davar, F.; "Synthesis of Different Morphologies of Bismuth Sulfide Nanostructures via Hydrothermal Process in the Presence of Thioglycolic acid." *Journal of Alloys and Compounds* 488, 1 (2009): 442-447.
43. Rabin, O.; Perez, J. M.; Grimm, J.; Wojtkiewicz, G.; Weissleder, R.; "An X-ray Computed Tomography Imaging Agent Based on long-circulating Bismuth Sulphide Nanoparticles." *Nature materials* 5, 2 (2006): 118-22.
44. Chen, Y.; Kou, H.; Jiang, J.; Su, Y. "Morphologies of Nanostructured Bismuth Sulfide Prepared by Different Synthesis Routes." *Materials Chemistry and Physics* 82, 1 (2003): 1-4.
45. Lide, David R.; "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 75<sup>o</sup> ed., New York, CRC Press, págs. 1913-1995.
46. Nakamoto, K.; "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 4<sup>ta</sup> ed., 1986 New York, J. Wiley, pág. 90, 197-201.
47. Yang, N.; Sun, H.; "Biocoordination Chemistry of Bismuth: Recent Advances." *Coordination Chemistry Reviews* 251, 17-20 (2007): 2354-2366.
48. Zhu, G.; Lui, P.; "Low-temperature urea-assisted Hydrothermal Synthesis of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Nanostructures with Different Morphologies." *Crystal Research and Technology* 44, 7 (2009): 713-720.

49. Aurivillius, B.; "X-Ray Studies of Bismuth oxide acetate  $\text{CH}_3\text{COO}\cdot\text{OBI}$  and Related Compounds", *Acta Chemica Scandinavica* 9 (1955):1213-1218.
50. Zhou, B.; Ren, T.; Zhu, J. J.; "A Rapid Preparation of Bismuth Nanowires via a Microwave-Assisted Polyol Method." *International Journal of Modern Physics B* 19, 15, 16 & 17 (2005): 2829-2834.
51. Kim, P.; Joo, J. B.; Kim, W.; Kim, J.; Song, I. K.; Yi, J.; "NaBH<sub>4</sub>-assisted Ethylene glycol Reduction for Preparation of Carbon-supercapacitor Pt Catalyst for Methanol Electro-oxidation." *Journal of Power Sources* 160, 2 (2006): 987-990.
52. Boudjouk, P.; Remington, M. P.; Grier, D. G.; Jarabek, B. R.; McCarthy, G. J.; "Tris(benzylthiolato)bismuth. Efficient Precursor to Phase-Pure Polycrystalline Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>." *Inorganic Chemistry* 37, 14 (1998): 3538-3541.
53. Birjukovs, P., Petkov, N.; Xu, J.; Svirskis, J.; Boland, J. J.; Holmes, J. D.; Erts, D.; "Electrical Characterization of Bismuth Sulfide Nanowire Arrays by Conductive Atomic Force Microscopy." *The Journal of Physical Chemistry C* 112, 49 (2008): 19680-19685.
54. Kim, Jin H., Park, H.; Hsu, C. H.; Xu, J.; "Facile Synthesis of Bismuth Sulfide Nanostructures and Morphology Tuning by a Biomolecule." *The Journal of Physical Chemistry C* 114, 21 (2010): 9634-9639.
55. Gautsche, Carl D.; Pasto, Daniel J.; "Fundamentos de Química Orgánica", 1ra. ed.; Reverte, Barcelona 1978, págs. 296-297.
56. Carotenuto, G., Hison, C. L.; Capezzuto, F.; Palomba, M.; Perlo, P.; and Pellegrino Conte, P.; "Synthesis and Thermoelectric Characterization of Bismuth Nanoparticles." *Journal of Nanoparticle Research* 11, 7 (2008): 1729-1738.
57. Yu, X.; Cao, C.; "Photoresponse and Field-Emission Properties of Bismuth Sulfide Nanoflowers." *Crystal Growth & Design* 8, 11 (2008): 3951-3955.
58. Schlesinger, H. I., Brown, H. C.; Finholt, A. E.; Gilbreath, R.; Hoekstra, H. R.; Hyde, E. K.; "Sodium Borohydride, Its Hydrolysis and its Use as a Reducing Agent and in the Generation of Hydrogen Sodium Borohydride, Its Hydrolysis and its Use as a Reducing Agent and in the", *Journal of the American Chemical Society* 75, 1 (1953): 215-219
59. Matamoros Contreras, J.; Tesis de licenciatura "Obtención de nanopartículas de ZnO y ZnO dopadas con cationes divalentes de la primera serie de transición (Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), y Cu(II))" Facultad de Química UNAM, 2009.
60. <http://www.gsj.jp/GDB/openfile/files/no0419/openfile419e.pdf>  
Atlas of Eh-pH diagrams Intercomparison of thermodynamic databases Geological Survey of Japan Open File Report No.419 Mayo 2005. Página visitada el 7 de diciembre del 2011.
61. Suarez, R.; Nair, P. K.; Kamat, K. V.; "Photoelectrochemical Behavior of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Nanoclusters and Nanostructured Thin Films." *Langmuir* 14, 12 (1998): 3236-3241.
62. Shi, L.; Gu, D.; Li, W.; Han, L.; Wei, H.; Tu, B.; Che, R.; "Synthesis of monodispersed ultrafine Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanocrystals." *Journal of Alloys and Compounds* 509, 38 (2011): 9382-9386.
63. Chen, Z., Cao, M.; "Synthesis, characterization, and hydrophobic properties of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> hierarchical nanostructures." *Materials Research Bulletin* 46, 4 (2011): 555-562.

- 
64. Xiao, Yujiang, Huaqiang Cao, Kaiyu Liu, Sichun Zhang, and Victoria Chernow. "The synthesis of superhydrophobic Bi(2)S(3) complex nanostructures." *Nanotechnology* 21, 14 (2010): 145601.
  65. Kim, P., Joo, J. B.; Kim, W.; Kim, J.; Song, I. K.; Yi, J.; "NaBH<sub>4</sub>-assisted ethylene glycol reduction for preparation of carbon-supported Pt catalyst for methanol electro-oxidation." *Journal of Power Sources* 160, 2 (2006): 987-990.
  66. Yang, J., Deivaraj, T. C.; Too, H-P; Lee, J. Y.; "Acetate stabilization of metal nanoparticles and its role in the preparation of metal nanoparticles in ethylene glycol." *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 20, 10 (2004): 4241-5.
  - 67.